

# 生分解性機能を持つポリ-L-乳酸フィルムの微細構造

## Microstructure of Poly(L-lactic acid) Films as Biodegradable Polymers

日大・理工 伊掛 浩輝, 森野 淳史, 小出 優一郎, 室賀 嘉夫  
東北大・金研 高橋 弘紀, 渡辺 和雄

H. Ikake<sup>1</sup>, A. Morino<sup>1</sup>, Y. Koide<sup>1</sup>, Y. Muroga<sup>1</sup>, K. Takahashi<sup>2</sup>, K. Watanabe<sup>2</sup>

<sup>1</sup> College of Science and Technology, Nihon University

<sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University

### 1. はじめに

植物などに由来する再生可能な資源であるバイオマスを原料としたポリ乳酸(PLA)は、微生物により容易に分解されることから、環境へのダメージを低減できる材料として注目を集めている[1]。とりわけ、ポリ-L-乳酸(PLLA)は、生分解性高分子であるとともに結晶性高分子であることから、この PLLA 結晶を効果的に活用することで、PLA に補強効果を付与することができるようになり、種々の工業分野への応用や、さらには、PLLA は生体組織への適合性も優れているので医工学分野への応用も大いに期待できる。しかしながら、PLLA を実用材料として供する場合、温度や湿度といった PLLA を取り巻く外部環境により加水分解反応が進行するなど、PLLA の品質面に大きなダメージを与え、十分な力学強度を長期間保持することは難しい。そこで、我々は、この課題点を、PLLA 成型時の熱処理によって、PLLA マトリックス内部に結晶化を促し、この結晶を利用することで先の問題点を克服しようと検討している。

本報告では、前年に引き続き、PLLA の高結晶性に着目し、PLLA フィルムに磁場照射することで、PLLA 結晶の配向化を促し、工業分野や医工学分野で使用に耐えうるだけの力学強度を有する緻密な PLLA 構造体を作製することを目的としている。

平成 23 年度では、PLLA 分子鎖の効果的な結晶化と配向化を促すために、PLLA 結晶の融解条件について着目し、PLLA 結晶の融解と熱処理プロセスについて条件の最適化を検討した。

### 2. 実験

#### 2-1. ポリ-L-乳酸の合成

はじめに、昨年度に引き続き、本実験で使用する PLLA を合成した[2]。原料には、酢酸エチルで再結晶法により精製した L-ラクチドを用い、減圧下で開環重合することで PLLA を得た。溶媒にはジフェニルエーテルを、そして触媒には塩化スズ(II)を用いた。その際、反応中の水分を除くためにモレキュラーシーブを充填したソックスレー抽出器を併用し、溶媒を還流させながら、反応温度 130°C で 20 時間合成反応を行った。合成した PLLA は、メタノールを用いて沈殿精製を行い、未反応モノマーを分別し、白色で繊維状の PLLA ポリマーを得た。さらに、これをアセトンに 24 時間浸すことで低分子量の PLLA を溶解、除去し分子量分布を狭めた。なお、本実験

で用いた PLLA の粘度平均分子量  $M_v$  は  $1.95 \times 10^4$ 、旋光度測定の結果から光学純度は 94%であった。

#### 2-2. ポリ-L-乳酸キャストフィルムの作製

合成した PLLA 0.8g をキャスト溶媒であるクロロホルム 80mL に溶解し、この溶液をシランカップリング処理したガラスシャーレに展開して、暗所室温下で静置し、溶媒を除去することで乳白色の PLLA フィルムを得た。その後、30°C の真空乾燥器で残留する溶媒を除去し、160°C の真空乾燥器で 1 時間熱処理することで、PLLA フィルムのモルフォロジーの均質化を図った。なお、物性測定には、160°C で 1 時間熱処理をしたフィルムを使用した。

### 3. 結果および考察

#### 3-1. PLLA 結晶融解プロセスの評価

Fig.1 に PLLA フィルムの熱処理プロセスを示す。尚、熱処理プロセスは前年度のプロセスに準拠した。熱処理プロセスのスタート (①) は、室温(25°C)とし、いずれの場合も昇温速度を 3°C/min(一定)として加熱した (②)。次に、プロセス③において、トップ温度  $T$ (=160, 165, 170, 175°C)で 60 分間等温保持することで PLLA 結晶を融解させ、その後、1°C/min(一定)の割合で冷却し、140°C で 60 分間保持 (④) し、再び PLLA 結晶化を促した。さらに、その後、再び 1°C/min の割合で徐冷することで、PLLA 結晶の成長を促し結晶化度を高めた。なお、③のトップ温度  $T$  は、PLLA 結晶の一部が融解せず残留した状態から融解が進んだ状態までの領域をカバーした温度とし、 $T=160 \sim 175^\circ\text{C}$  とした。すなわち、③で残留する結晶が磁場環境化で配向することで、PLLA 結晶配向を制御する造核剤として機能させるよう試みた。

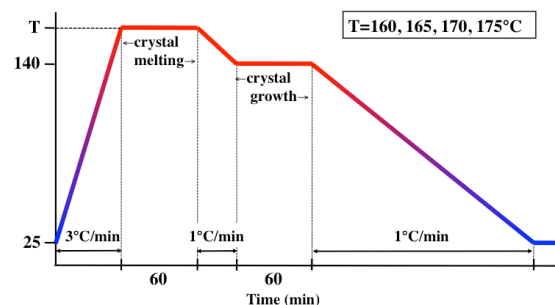


Fig.1 Heating process for PLLA films.

次に、熱処理後の PLLA の結晶化度  $X_c$  を、示差走査熱量測定により求めた。なお  $X_c$  は、試料の融解エンタルピーと PLLA の完全結晶の融解エンタルピー 93J/g[3]との比として定義した。段階③の温度  $T$  を高くすると PLLA の融点( $T_m=175^\circ\text{C}$ )に近づくため、 $X_c$  は、 $T=160^\circ\text{C}$  と PLLA の  $T_m$  以下の時では、 $X_c=83\%$  と高い結晶化度を示すが、 $T_m$  である  $T=175^\circ\text{C}$  の時では、 $X_c=67\%$  と  $T$  の増加に伴い結晶化度が減少した。

次に、これらの温度で作製した PLLA フィルムの過剰散乱強度  $I(q)$  の  $q$  に対する X 線小角散乱曲線を Fig.2 に示す。ここで、 $q$  は、散乱波数ベクトルの大きさを表し、 $q=4\pi\sin(\theta/2)/\lambda$  ( $\lambda=0.154\text{nm}$ ,  $\theta$  は散乱角)で定義される。 $q=0.2\sim 0.3\text{nm}^{-1}$  付近にブロードな散乱ピークが観測され、熱処理温度とともに小角側にシフトした。これらのピークトップの  $q(q_{max})$  から、長周期  $L(=2\pi/q_{max})$  を算出し、さらに、 $L$  と  $X_c$  より PLLA 長周期中の結晶厚みを求めた。 $X_c$  と結晶厚みについては、 $160^\circ\text{C}$  で熱処理したフィルムが  $17.2\text{nm}$  と最も大きく、温度  $T$  が高くなるとともに、PLLA 融点に近くなるために、結晶厚み減少し、 $175^\circ\text{C}$  では  $14.7\text{nm}$  まで低下するが、逆に、長周期  $L$  は増加した。このことは PLLA 結晶が融解するが、一部、結晶が残留し、この微結晶がマトリックス広範囲に分散しているためであると考えられる。

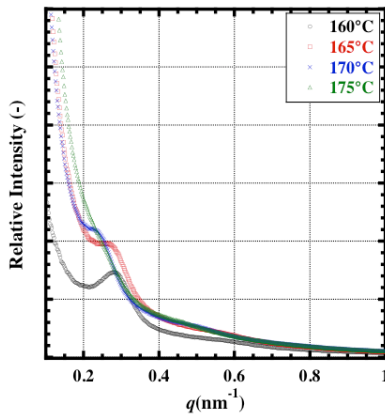


Fig.2 SAXS profiles for PLLA films.

### 3-2. PLLA 結晶配向フィルムの評価

平成 23 年度は、配向試料作製時の磁束密度を  $10\text{T}$ (一定)とし、磁場照射は、Fig.1 に示す熱処理プロセスの開始時から終了時まで連続して照射した。

前年度同様に、磁場照射した PLLA フィルムの X 線広角回折(WAXD)測定を行ったところ、いずれの PLLA フィルムにおいても  $\alpha$  晶固有の(110), (200), (203)面に由来する回折ピーク[4]が見られたことから、PLLA マトリックス内部で PLLA 結晶が形成していることがわかった。そこで、試料ステージを  $30^\circ$  刻みで  $360^\circ$  まで回転をさせて、PLLA 結晶の(110)面と(200)面に起因する  $16.7^\circ$ における X 線回折強度の方位角依存性を調べたところ、磁場未照射のフィルムでは観測されなかったが、磁場照射することで、

方位角に対して強度が周期的に変化する傾向がわかった。そして、この方位角依存性は、段階③のいずれのトップ温度に対しても見られ、角度  $0, 180, 360^\circ$ では強度が低くなり、これに対して、 $90, 270^\circ$ では強度が高くなる傾向が見られた。しかしながら、これらの強度の差、すなわち、方位角に対する回折強度の振幅については、トップ温度  $T=160\sim 170^\circ\text{C}$  では振幅が深くなるが、 $T=175^\circ\text{C}$  では、逆に振幅が浅くなる傾向が見られた。つまり、PLLA の  $T_m$  より低い温度では、PLLA 残留結晶が多く、また、比較的結晶サイズが大きいことから、磁場のエネルギーだけでは、PLLA 結晶配向させるまでには至らないが、逆に、 $T_m$  より高くなると PLLA 結晶の融解が進み、結晶核の減少と残留結晶の大きさもより微細化するため配向化が進まないものと考えられる。この結果、 $170^\circ\text{C}$  の時が最適であることがわかった。

以上の結果から、磁場照射による PLLA 結晶の配向制御が可能であることがわかったが、PLLA 結晶の配向化を促すには、段階③の PLLA 結晶の融解に伴う残留結晶の大きさに依存することがわかった。

これらの結果を受け、平成 24 年度では、段階③の PLLA 結晶の融解と結晶サイズとの関係について検討する予定である。また、結晶状態をより明瞭にするため、PLLA 分子量についても改善し、定量的評価に繋げたいと考えている。

### 4. まとめ

PLLA 結晶の融解プロセスにおいて、残留結晶サイズが大きい場合では、磁場のエネルギーだけでは配向が進まず、これに対して、融解が進み結晶サイズが微細化しても配向が進まないことがわかった。したがって、平成 23 年度では、段階③の融解条件をコントロールすることで PLLA 結晶の配向化を制御できることが示唆され、結晶サイズと配向度との定量的評価をすることが重要であることが示された。

### 謝辞

本研究は、日本大学学術研究戦略プロジェクトの一環として実施された。また、示差走査熱量計測定は本学短期大学部応用化学科、X 線小角散乱測定は高エネルギー加速器研究機構、X 線広角回折測定は本学理工学研究所材料創造研究センターのご協力により研究を遂行することができた。

### 参考文献

- [1] 木村良晴, 他: 高分子先端材料 One Point 5, 天然素材プラスチック; 望月政嗣, 他: バイオプラスチックの高機能化・再資源化技術.
- [2] 平成 22 年度東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同研究報告書.
- [3] E. W. Fischer, H. J. Sterzel, G. Wegner, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **251**, 980 (1973).
- [4] P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong, Y. Inoue, *Macromolecules*, **41**, 4296 (2008).