

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, 小出 優一郎, 室賀 嘉夫
東北大・金研 高橋 弘紀, 渡辺 和雄

H. Ikake¹, Y. Koide¹, Y. Muroga¹, K. Takahashi², K. Watanabe²

¹ College of Science and Technology, Nihon University

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

とうもろこしデンプンなどの再生可能な資源であるバイオマスを原料とするポリ乳酸 (PLA) は、微生物により容易に分解されるので、環境負荷を低減することができる材料として期待されている[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半結晶性高分子でもあることから、PLLA 結晶を効果的に利用することで、材料に補強効果を持たせることが可能で、種々の工業分野への応用、さらには、PLLA は生体組織とも適合性が優れていることから医工学分野への応用展開も大いに期待できる。しかしながら、実際に材料として PLLA を供する場合、PLLA の加水分解反応など温度や湿度といった外部環境に大きく影響を受けるため、十分な力学強度を持続的に得ることは難しい。この課題点を我々は、PLLA を成膜する際の熱養生によって、PLLA マトリックス内部の結晶化を促し、先の問題点を克服しようと検討していたが、約 150°C 以上の加温下に長時間 PLLA を曝すと、PLLA のラセミ化が起り、PLLA マトリックスの一部がランダムに D 体に転位するため、かえって PLLA の結晶化度が低下し、材料性能が損なわれてしまうことがわかった。

そこで、本研究では、PLLA が高分子の中でも高い結晶性を有することに着目し、本法において、PLLA のガラス転移温度 (60°C) 以上の温度雰囲気下で磁場照射することで、PLLA 結晶の結晶配向を促し緻密な構造体を作ること、工業分野や医工学分野で用いることができる力学強度を持つ PLLA を創製することを目指している。

平成 22 年度では、PLLA 分子鎖の磁場応答性と熱ゆらぎとの観点から、効果的な結晶配向を促すために PLLA 結晶の融解プロセスについて示差走査熱量 (DSC) 測定より検討した。また、磁束密度を 13T 一定として PLLA 結晶配向フィルムを調製した。

2. 実験

2-1. ポリ-L-乳酸の合成

はじめに、本実験で使用する PLLA を合成した。原料には、酢酸エチルによって再結晶化することで精製した L-ラクチドを用い、減圧下における開環重合法によって 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 20 時間合成反応を行った。合成温度は PLLA のラセミ化を防ぐために 130°C とした [2]。合成した PLLA は、メタノールに投じることで未反応モノマーを除去し、白色の 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 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 の粘度平均分子量は 2.87×10^4 、旋光度測定の結果から光学純度は 95.6% 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 のキャストフィルムを作製するにあたり、キャスト溶媒にクロロホルムを用い、この溶液を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 時間熱養生することで PLLA 結晶の安定化を図るとともに均質なフィルムを得た。なお、物性測定には、160°C で 1 時間熱養生を行ったフィルムを用いて実施した。

3. 結果および考察

3-1. PLLA 結晶融解プロセスの評価

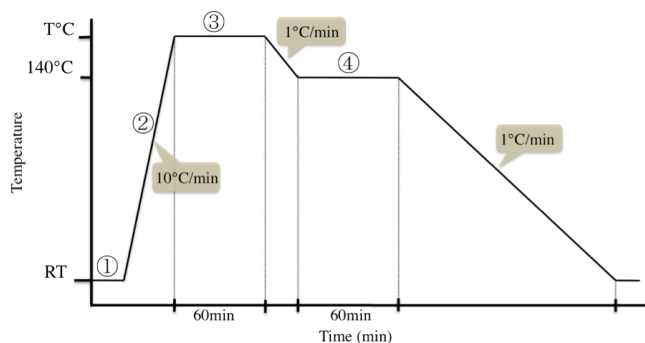


Fig.1 Heat treatment process for PLLA films.

Fig.1 に PLLA フィルムの結晶融解プロセスを示す。本融解プロセスのスタート (①) は、室温 (25°C) とし、いずれの場合においても昇温レートを毎分 10°C (一定) として加温した (②)。次に、プロセス ③において、各々の融解温度において 60 分間等温保持することで PLLA 結晶を融解させ、その後、毎分 1°C (一定) の割合で徐冷し、140°C で 60 分間保持する (④) ことで再び PLLA 結晶の成長を促した[3]。

さらに、続けて毎分1°Cの割合で冷却し、PLLAの結晶化度を高めた。なお、③の結晶融解温度条件は、PLLA結晶を融解させながらも、一部結晶を残す必要があり、温度設定には160~185°Cについて検討した。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.2にPLLAフィルムのDSC測定結果を示す。

結晶融解プロセスの段階③において、PLLA融点($T_m = 175^\circ\text{C}$)以下の熱処理では、PLLA結晶の融解がほとんど起こらないために50~160°C近傍までのDSC挙動は平坦な軌跡を描いている。これに対して、 T_m 以上である180と185°Cでは、双方とも100°C付近にPLLAの再結晶化に伴う発熱ピークが観測され、さらに昇温を続けることで、他の温度と同様に結晶融解に伴う吸熱ピークが観測される。しかしながら、この吸熱ピークのスタート温度は、 T_m 以下の熱処理の場合と比べて低い温度から開始し、ピーク温度については、他の温度とあまり差異がないことから、結晶形態の多様化、すなわち、元来のPLLA結晶が保持されている部分と結晶が溶融した部分とが混在し、このため、溶融した部分が再結晶化し幅広いピークとして観測されたと考えられる。そこで、本報告では、この結果に基づき、磁場を照射する際の温度設定として、段階③における温度を180°CとしてPLLA結晶の配向制御を試みた。

3-2. PLLA 結晶配向フィルムの評価

平成22年度は、配向試料作製時の磁束密度については13T(一定)として試行し、照射範囲は、3-1に示す結晶融解プロセスのスタート時からプロセスを経て室温に戻るエンドまで照射し続けることにした。段階③の温度条件は180°C(一定)とした。

Fig.3に磁場照射したPLLAフィルムの結晶配向構造を調べるために行ったX線広角回折(WAXS)測定の結果を示す。本プロセスで熱処理したPLLAフィ

ルムにおいても α 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、結晶構造が保たれることがわかった。また、その際に試料ステージを90°ごとに360°まで回転をさせると、90°周期で約16.8と19.2°に現れる回折ピーク強度が変動することがわかった。そこで、PLLAフィルムの試料ステージの回転角度依存性についてFig.4に示す。段階③において、13Tの磁場照射および180°Cでの熱処理を行ったフィルム、と180°Cの熱処理のみを行ったフィルムを比較した結果、磁場照射を行ったPLLAフィルムでは、方位角において強度が周期的に変化していることがわかる。また、この方位角度0, 180, 360°では強度が低くなる傾向が読み取れ、これに対して、90, 270°では強度が高くなる傾向が示された。このことから、PLLA結晶は磁場

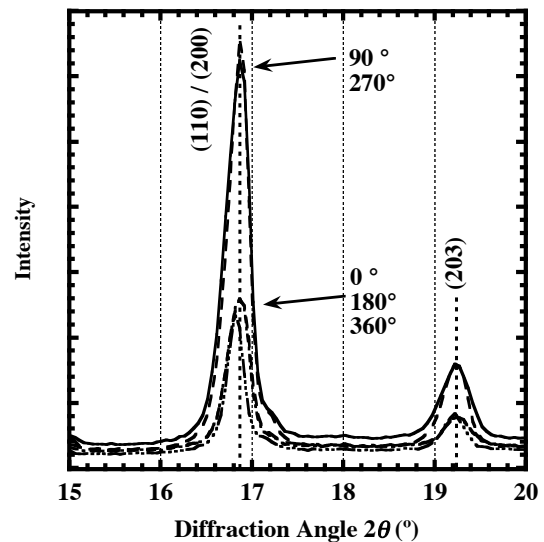


Fig.3 WAXS patterns of orientated PLLA film.

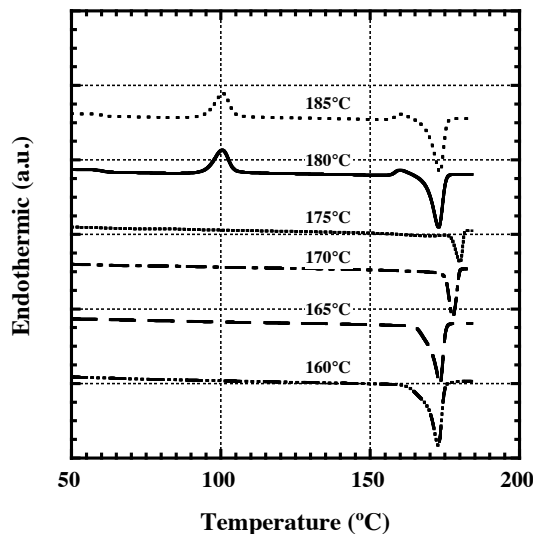


Fig.2 DSC curves of quenched PLLA films.

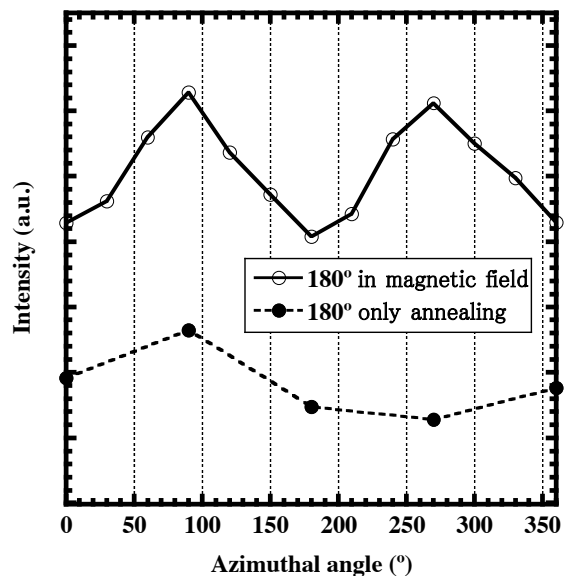


Fig.4 Diffraction intensity distributions along the azimuthal angle for orientated film at 180°C and only annealing film at 180°C.

照射を受けることで、一定の結晶方向性を持つ、すなわち結晶配向していることが認められた。

以上の結果から、PLLA 結晶の磁場照射による配向制御が可能であることがわかった。

この結果を受け、平成 23 年度では、段階③の熱処理条件を検討し、PLLA フィルムの結晶融解プロセスと結晶化度との関係について整理する予定である。また、結晶配向の程度、すなわち配向度を WAXS 測定、並びに高エネルギー加速器研究機構、放射光科学実験施設(PF)、酵素回折計 BL-10C の 2 次元検出器を用いた放射光小角散乱測定 (PF 共同利用実験課題 2011G070; 代表：伊掛) として本申請課題が採択されている) から求め、定量的評価につなげていきたいと考えている。

4. まとめ

本結晶融解プロセスにおいて、磁場照射を用いることで PLLA 結晶の配向制御が可能であることがわかった。また、平成 22 年度において、温度プロセス③の条件をコントロールすることで結晶化度を制御できる可能性が示唆され、結晶融解プロセスと PLLA 結晶の配向度との関係について続いて検討していく予定である。

謝辞

本研究は、日本大学学術研究戦略プロジェクト(N. プロジェクト; 代表 日大理工 大月)の一環として実施している。また、示差走査熱量計測定および 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協力により実施することができた。

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] M. Hirata, Y. Kimura, *Polymer*, **49**(11), 2656 (2008).
- [3] H. Tsuji, Y. Ikada, *Polymer*, **36**(14), 2709 (1995).
- [4] P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong, Y. Inoue, *Macromolecules*, **41**, 4296 (2008).