

ポリ(L-ラクチドco-ε-カプロラクトン)の合成と性質

(材料設計) 増岡啓介

1. 緒言

合成高分子であるプラスチック廃棄物は埋め立てても分解しない。また焼却すれば有害物質が発生するなど深刻な問題を含んでいる。このような問題を改善するためにポリ L-ラクチド(PLLA)やポリ ε-カプロラクトン(PCL)のような、地中の微生物により二酸化炭素と水に分解される生分解性ポリマーが実用化されるようになってきた。PLLA は生分解性、生体適合性を持ち高融点であるが、固くてもろいという欠点を持っている。一方 PCL は生分解性、生体適合性、屈曲性を持つが、低融点のため利用範囲も限られている。L-ラクチドと ε-カプロラクトンを共重合することにより、お互いの欠点を補うような性質を持った共重合体が合成できることが期待される。

本研究では、L-ラクチドと ε-カプロラクトンから種々の共重合体を合成し、共重合体の組成と熱的性質、機械的性質、及び酵素分解性との関連を検討した。

2. 実験

<合成> 所定のモル比の L-ラクチドと ε-カプロラクトン、及び触媒として 2-メチルヘキサン酸スズ(Sn)を用いて窒素気流下、常圧、155℃で2時間加熱しさらに1時間真空で加熱し共重合体を合成した。

<フィルムの調製> 合成した共重合体を融点より 20℃高い温度でメルトプレスして 3×3 cm、厚さ 150~250 μm のフィルムを作製した。

<キャラクタリゼーション> ¹H-NMR、GPC、DSC、引張試験、溶液粘度測定を行った。

<酵素分解実験> 種々の分解酵素を用いて、pH7.2 のリン酸緩衝溶液中 37℃で所定時間フィルムを分解させ、重量損失により分解性を評価した。

Table 1 Thermal properties of copolymers.

Polymer code	T _g (°C)	T _m (°C)	H _m (J/g)
PLLA100	54	165.4	61.3
PLLA/PCL(90/10)	44	135.9	44.3
PLLA/PCL(80/20)	40	115.6	11.2
PLLA/PCL(70/30)	30	105.2	3.5
PLLA/PCL(50/50)	-4	- ^{a)}	-
PLLA/PCL(30/70)	-25	-	-
PLLA/PCL(20/80)	-41	33.7	4.7
PLLA/PCL(10/90)	-56	42.0	61.4
PCL100	-72	53.1	87.1

^{a)} Not detected

3. 結果及び考察

GPC により測定したポリマーの数平均分子量は 9,000 ~ 35,000 であった。またインヘレント粘度は 0.35 ~ 0.90 (dl/g)で、数平均分子量の増加とともに高くなった。次にこれらの共重合体の化学構造を ¹H-NMR によって同定し、目的の生成物が得られたことを確認した。

Table 1 にメルトクレンチした試料の DSC の測定結果を示す。DSC 曲線にはガラス転移温度(T_g)と融解温度(T_m)が観察された。Fig.1 に T_m と共重合体の組成の関係を示す。T_m は、式(1)で表される Flory の融点降下式に従って低下しており、ランダム共重合体が生成していることが推定される。また相対的な結晶性を示す

融解熱(H_m)も共重合によって低下しており、共重合成分が微結晶の成長を阻害することが推定される。

Fig.2 に T_g と共重合体組成の関係を示す。 T_g は式(2)で表される Woods の式に従って PCL 成分の増加とともに単調に低下した。

$$1/T_m - 1/T_m^0 = -(R / H_m) \ln X_a \quad (1)$$

T_m : 共重合体の融点(K)、 T_m^0 : 単独重合体の融点(K)

R : ガス定数(8.315 J/mol)、 X_a : コモノマーのモル分率

H_m : 単独重合体の融解熱(PLLA は $H_m=8660$ J/mol¹)、PCL は $H_m=13200$ J/mol²)

$$T_g = (w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}) / (w_1 + k w_2) \quad (2)$$

T_{g1} : PLLA100 の T_g (), T_{g2} : PCL100 の T_g (), k : 定数

w_1 : PLLA 重量パーセント、 w_2 : PCL の重量パーセント

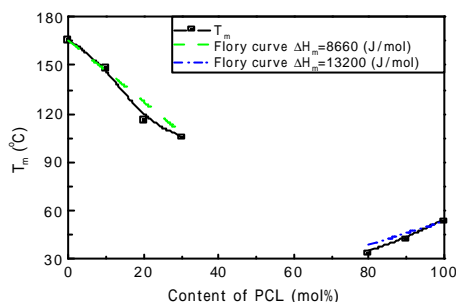


Fig.1. T_m versus copolymer composition.

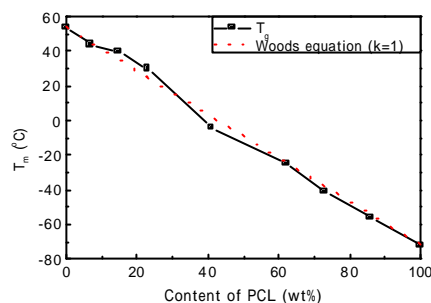


Fig.2. T_g versus copolymer composition

Fig.3 に酵素に *Ps.cepacia lipase* を用いて、共重合体フィルムを 24 時間分解させた後の重量損失と共重合体組成の関係を示す。重量損失は PCL 成分の増加に伴い徐々に増加し、PCL100、PLLA/PCL(90/10)では顕著に増大する。このことから *Ps.cepacia lipase* は PLLA 成分に対する活性は小さいが、PCL 成分を非常によく分解することがわかる。Fig.4 に酵素に *Proteinase K* を用いて共重合体フィルムを 120 時間分解させた後の重量損失と共重合体組成の関係を示す。*Proteinase K* では PCL 成分の増加にともない重量損失は増加し、PLLA/PCL(30/70)、PLLA/PCL(20/80)で最大を示し、PLLA/PCL(10/90)、PCL100 ではほとんど分解しない。このことから *Proteinase K* による分解では、共重合によるポリマーの結晶性の低下が分解性を高めていることが推定される。なお共重合体フィルムの引張試験は現在検討中である。

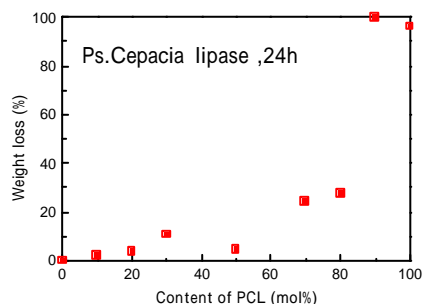


Fig.3. Weight loss versus copolymer composition degraded in a buffer solution with *Ps.Cepacia lipase* at 37°C

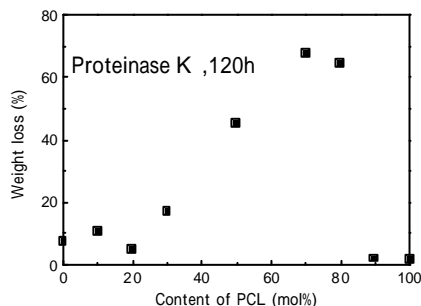


Fig.4. Weight loss versus copolymer composition degraded in a buffer solution with *Proteinase K* at 37°C

参考文献

- 1) F.B.Khambutler et al., *J. Polym. Sci., Poly Phys.Ed.*, **14**, 1391 (1976)
- 2) E.W.Fischer et al., *Colloid. Polym. Sci.* **251** (1973)