

卒業論文要旨
ポリ L-乳酸の光架橋による高性能化

(材料設計) 稲木 邦仁

1. 緒言

ポリ L-乳酸(PLLA)は、再生可能な資源から合成され生分解性を有し、加水分解による生成物は生体に無害である。また、比較的優れた熱的及び機械的性質を有しており、環境分野のみならず医療分野への応用を目指して数多くの研究が行われており、一部実用化もされている。しかし、PLLA の利用範囲を広げるためにはさらなる性質、性能の向上が求められている。

本研究では、PLLA の高性能化を目的として、分子量の異なる PLLA の両末端に -OH 基を有するオリゴマーとシンナモイル基を含む鎖延長剤から感光性 PLLA を合成し、その熱的性質、機械的性質、及び生分解性に及ぼす PLLA オリゴマーの分子量の影響を検討した。さらに、感光性 PLLA フィルムを光架橋させ、フィルムの性質に及ぼす光架橋の影響を検討した。

2. 実験

2-1. 合成

感光性 PLLA (ICA/PLLA) の合成経路を Scheme 1 に示す。重合は、等モルの PLLA ジオールと ICA ジクロリドをジフェニルエーテル中、窒素気流下で攪拌しながら 180 °C で 2 時間加熱して行った。

2-2. キャラクターリゼーション

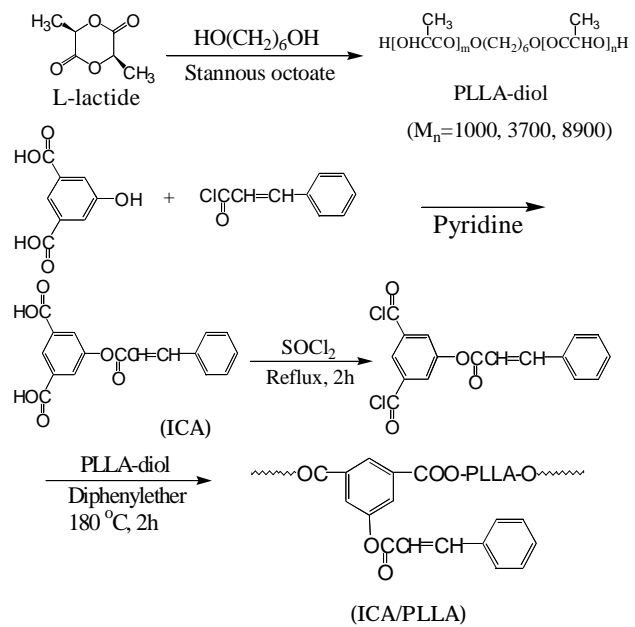
核磁気共鳴スペクトル (¹H-NMR)、ゲルろ過クロマトグラフィー (GPC)、示差走査熱量分析 (DSC)、紫外・可視スペクトル (UV-vis)、熱機械分析 (TMA)、熱重量測定 (TG) を行った。

2-3. 光架橋

パイレックスフィルターを通した高圧水銀ランプ (>280 nm) を用いて所定時間、室温において光照射して行った。

2-5. 酵素分解

プロティナーゼ K 2 mg (54 unit) を含むリン酸緩衝溶液 (pH7.2, 10 ml)



Scheme 1. Synthesis of macrodiols and photosensitive PLLA.

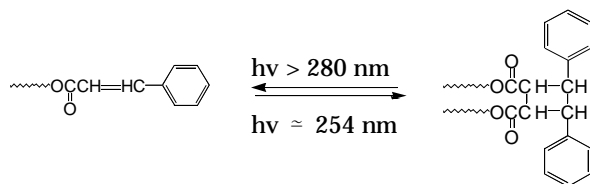


Figure 1. Photoreversible reaction of cinnamate.

中にメルトプレスフィルムを浸漬させ、37 °Cにおいて所定時間振とうさせ重量損失によって酵素分解性を測定した。

3. 結果と考察

マクロジオール及び感光性 PLLA の合成結果を Table 1 に示す。M_n=1000 の PLLA ジオールからは高分子量のポリマーは得られなかった。

> 280 nm の光を照射させた時の ICA/PLLA-3700 の吸光度の変化を Fig. 2 に示す。照射時間の増加に伴い 286 nm 付近のシナモイル基の吸光度が減少した。

このことから、光二量化反応によってシクロブタン環が形成されたことが示唆された。

また、メルトプレスしたフィルムに > 280 nm の光を所定時間照射してゲルを調製した。ICA/PLLA-3700 は 40 分の照射でほぼ 100% のゲル収率を示したが、ICA/PLLA-8900 では 3 時間照射後もゲルはほとんど得られなかった。これは高分子鎖中のシナモイル基の濃度が低いことが原因であると推定される。

メルトプレスした ICA/PLLA-3700 のフィルムの DSC 測定を架橋前後において行った。融点やガラス転移温度に変化はほとんど見られなかったが、融解熱は 13.2 J/g に低下し、架橋によって PLLA 成分の結晶化が阻害されることが示唆された。

酵素分解の結果を Fig. 3 に示す。ICA/PLLA フィルムは PLLA ホモポリマーフィルムと比べて分解速度が低下し、PLLA マクロジオールの分子量が大きいほうが分解速度は速かった。また、架橋後のフィルムは、5 日間の分解では重量損失がほとんど観察されなかった。

これらの ICA/PLLA における熱機械分析及び熱重量測定は測定中である。

Table 1. Yields and molecular weights of PLLA macrodiols and photosensitive PLLA.

Macrodiol and polyester code	Yields (%)	M _n ^a (gmol ⁻¹)	M _w ^a (gmol ⁻¹)	M _w /M _n
PLLA-1,000	60	1,000	1,848	1.83
ICA/PLLA-1,000	62	1,800	5,500	3.1
PLLA-3,700	82	3,700	6,900	1.86
ICA/PLLA-3,700	86	30,500	42,000	1.38
PLLA-8,900	71	8,900	17,100	1.93
ICA/PLLA-8,900	76	32,100	59,400	1.85

^a Determined via GPC with poly(ethylene oxide) standards.

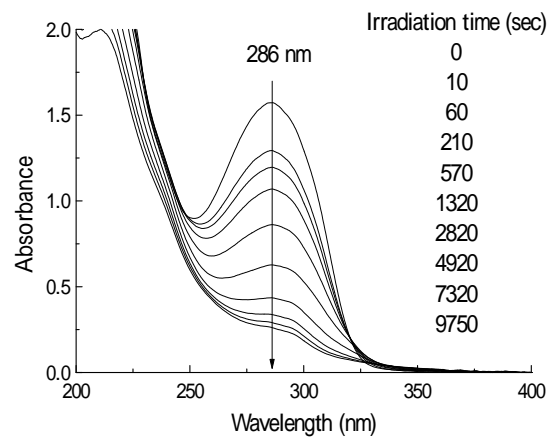


Figure 2. Changes in absorption spectra of ICA/PLLA-3700.

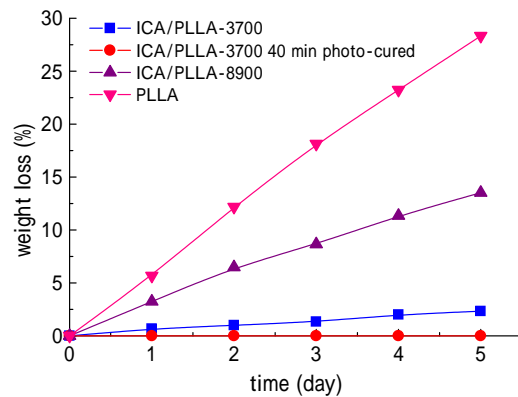


Figure 3. Weight loss of PLLA, ICA/PLLA-8900, 3700 and 40 min photo-cured ICA/PLLA-3700.