

ポリ-L-乳酸 / ポリ酢酸ビニルブレンドフィルムの調製と性質

(材料設計) 玉木 美乃里

1. 緒言

「腐らない、さびない」合成高分子材料は、埋蔵量の限られた化石燃料を消費して合成され、またその廃棄物は土中に埋めても分解しないため、処分に広大な土地を要する。その上、焼却処理をすれば二酸化炭素を排出し、地球の温暖化を誘起することや、ダイオキシンのような有害物質を発生するという深刻な問題を抱えている。このような背景のもと、環境循環型高分子材料という考え方が提唱された。つまり、化石燃料を使用せず、地球上の二酸化炭素を植物に固定化させ、これを高分子材料の原料として使用するというものである。その際、使用済み材料は、焼却または環境下分解(生分解)により水と二酸化炭素に分解されるが、発生した二酸化炭素は再び植物により吸収されるため、二酸化炭素の増加にはつながらない。このような循環型材料の1つとして注目されているのが、ポリ-L-乳酸(PLLA)である。PLLAは、デンプンを発酵させてできるL-乳酸の重合体で、生分解性および生体適合性をもつため、食品の梱包や、外科縫合、骨固定、薬物輸送システムなど広い分野で利用されつつあるが、強くて固い反面、脆いという欠点がある。

本研究は、この PLLA に、無毒・無臭で軟化しやすく、接着剤やチューインガムのベースとして用いられるポリ酢酸ビニル(PVAc)をブレンドすることにより、PLLA の脆さを改善しようとするものである。分子量の異なる 2 種類の PVAc を、それぞれ PLLA と様々な組成においてブレンドし、そのブレンド組成が、フィルムの熱的性質および機械的性質、ならびに酵素分解性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

<試料>

PLLA ($M_w = 182,000$, $M_w/M_n = 1.94$)

PVAc ($M_w = 260,000$, $M_w/M_n = 2.83$) (L-PVAc)

PVAc ($M_w = 580,000$, $M_w/M_n = 2.07$) (H-PVAc)

<フィルムの調製>

所定の割合の PLLA と PVAc をクロロホルム溶媒に溶解させ、これをヘキサン中に投入し、ブレンドポリマーを析出させた。ろ別・洗浄後、室温にて真空乾燥させた。このブレンドポリマーを約 200°C でメルトプレスして、 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 、厚さ 0.15 ~ 0.25 mm のフィルムを作製した。

<キャラクターゼーション>

示差走査熱量分析(DSC)および引張試験を行った。

<酵素分解性試験>

Proteinase K を用いて、pH 7.2 のリン酸緩衝液(10 ml)中 37°C 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。

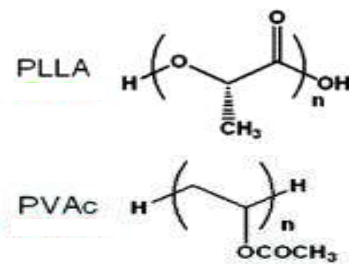


Figure 1. Chemical structures of PLLA and PVAc.

3. 結果と考察

Table 1 に、溶融急冷 PLLA/L-PVAc ブレンドフィルムの DSC の測定結果を示す。DSC 曲線には、1 個のガラス転移温度(T_g)と、PLLA に起因する冷結晶化温度(T_{cc})および融解温度(T_m)が観察された。 T_{cc} は PVAc 成分の増加とともに上昇し、 T_m はブレンド組成に依存せずほぼ一定であった。また PLLA の融解熱(ΔH_m)は、PVAc 成分の増加に伴い顕著に低下し、PVAc 成分が PLLA 成分の結

晶化を阻害することが推定される。一方、 T_g は PVAc 成分の増加とともに単調に低下し、この系が全組成において相溶することが判明した。また、 T_g の実測値は、FOX の式から計算した値とよく一致した。なお、PLLA/H-PVAc の系でも、上記の結果とほぼ同様の傾向を示した。

次に、PLLA/L-PVAc のブレンド組成が機械的性質に及ぼす影響を、室温(22°C)と 35°C(Figure 2)で検討した。室温では、PVAc 成分の増加に伴い破断強度がわずかに低下し、破断伸度はほとんど変化しなかった。一方、35°Cでは、破断強度は PVAc 含量 50 wt.%以上から急激に低下し、また、破断伸度は、PVAc 成分の増加とともに徐々に増加し、PVAc 含量 50 wt.%以上では急激に増加した。これは、PVAc の T_g が 35°C付近であることが原因であると

考えられる。なお、PLLA/H-PVAc の系においてもほぼ同様の変化が観察された。

*Proteinase K*を用いて、ブレンドフィルムの酵素分解試験を行ったところ、分解 1 週間後の重量損失は、PLLA 100 で 37%であったのに対し、PLLA 90 では 1%、さらに、PLLA 70 以下のフィルムではほとんどみられなかった。PVAc のブレンドにより重量損失が顕著に低下したことを受け、フィルム表面の状態を比較するため、各フィルムで H_2O および CH_2I_2 との接触角(θ)を測定し、表面自由エネルギー(γ_s)を求めた(Table 2)。PVAc 成分の増加に伴い接触角は低下し、表面自由エネルギーは増加した。酵素分解性と表面特性との関係については、現在検討中である。

Table 1. Thermal properties of melt-quenched samples of PLLA / L-PVAc blends.

Film code	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	$\Delta H_m(PLLA)^a$ (J/g)
PLLA 100	54.3	113.3	167.4	41.3	41.3
PLLA 90	54.9	125.8	164.6	36.3	40.3
PLLA 70	48.7	132.5	164.7	16.9	24.1
PLLA 50	47.5	137.0	164.7	8.7	17.4
PLLA 40	46.1	138.8	164.9	6.7	16.8
PLLA 30	43.9	-	162.9	2.0	6.7
PLLA 10	38.3	-	-	-	-
PLLA 0	38.6	-	-	-	-

a) Per gram of PLLA

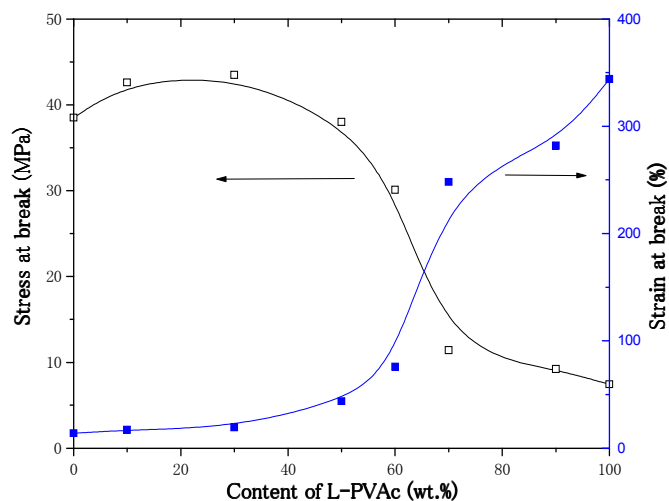


Figure 2. Stress and strain at break of PLLA / L-PVAc blend films at 35°C against content of PVAc.

Table 2. Contact angle and surface free energy of PLLA / L-PVAc blend films.

Film code	θ_{H_2O} (°)	$\theta_{CH_2I_2}$ (°)	γ_s (dyn/cm)
PLLA 100	91.2	70.0	24.1
PLLA 90	88.9	62.9	27.9
PLLA 70	84.7	57.2	31.4
PLLA 50	76.6	55.5	34.4
PLLA 0	89.9	60.6	28.8