

ラクトン類を共重合したポリ-L-ラクチドの合成と性質

(材料設計) 牧川かほり

1. 緒言

今日、合成高分子であるポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリ塩化ビニル(PVC)など多くのプラスチックは、安価で加工しやすく物理的特性も優れているため多くの分野で利用されている。これらの処理方法には焼却、埋め立て、リサイクルなどがあるが、埋め立てても分解しない、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。一方ポリ ϵ -カプロラクトンやポリ δ -バレロラクトンなどのポリエステルは、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-ラクチドと環構造の異なるラクトン類(γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン)から種々の組成の共重合体を合成し、共重合体の組成が熱的性質、機械的性質、及び酵素分解性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

本研究で用いたモノマーの化学構造式を Fig. 1 に示す。

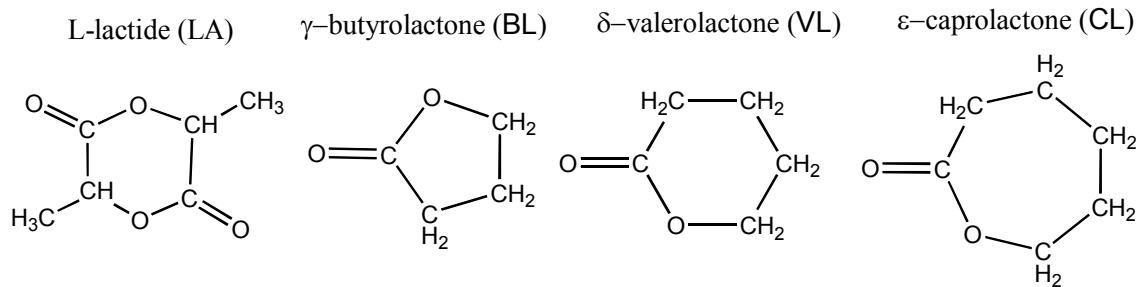


Fig. 1 Chemical structures of monomers.

・合成 所定のモル比の L-ラクチドとラクトン類、及び触媒として 2-メチルヘキサン酸スズ(II)を用いて窒素気流下、常圧、155 °C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。組成比から PLLA100、PLLA/PVL(90/10)、PVL100 というように名づけた。

・フィルムの調製 合成した共重合体を融点より 20 °C高い温度でメルトプレスして3×3 cm、厚さ 150~300 μm のフィルムを作製した。

・キャラクタリゼーション 溶液粘度測定、ゲルろ過クロマトグラフィー(GPC)、示差走査熱量分析(DSC)、引張試験を行った。

・酵素分解実験 分解酵素としてプロテナーゼ Kを用いて、pH 7.0 のリン酸緩衝溶液中 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。

3. 結果及び考察

γ -ブチロラクトンは安定な環構造を反映し、PLLA に共重合することが困難であった。

GPC により測定した得られたポリマーの数平均分子量は 9,000~45,000 であった。

メルトクレンチした試料の DSC 曲線にはガラス転移温度と融解温度が観察された。Fig. 2 に T_m と共重合体の組成の関係を示す。 T_m は Flory の融点降下式(1)に従って低下した。このことから、ランダム共重合体が生成していることが推定される。相対的な結晶性を示す融解熱 (ΔH_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。また PVL の方が PCL とくらべて、結晶化の阻害の程度が大きかった。Fig. 3 に T_g と共重合体組成の関係を示す。 T_g は Woods の式(2) (PCL は $k=1$ 、PVL は $k=3$)に従って、共重合成分の増加とともに低下した。

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

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

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

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

w_1 : PLLA の重量パーセント, w_2 : ラクトン類の重量パーセント, ΔH_m : 単独重合体の融解熱

(PLLA は $\Delta H_m=8660 \text{ J/mol}^1$ 、PCL は $\Delta H_m=13200 \text{ J/mol}^2$)

Fig. 4 に PLLA/PCL および PLLA/PVL 共重合体フィルムを 120 時間酵素分解させた後の重量損失と共重合体組成の関係を示す。PCL 共重合体では、PCL 成分の増加にともない重量損失は増加し、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。一方、PVL 共重合体では、PLLA100 よりも重量損失は増加しているが、PVL 成分の増加とともに減少している。

引張試験では、PLLA100 や PVL100 と比べて、PCL100 の伸度は顕著に増加した。また、PLLA や PCL や PVL を共重合することによって伸度が増加する傾向が観察された。

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)

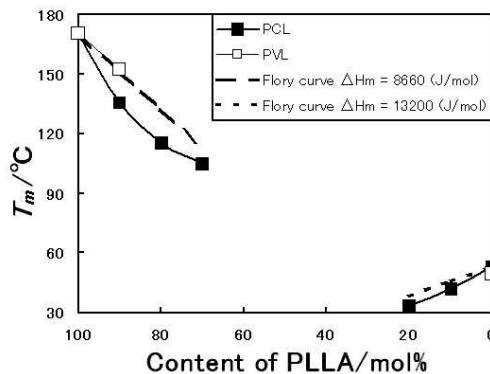


Fig.2 T_m versus copolymer composition.

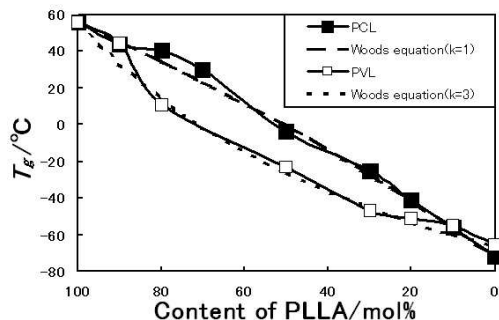


Fig.3. T_g versus copolymer composition.

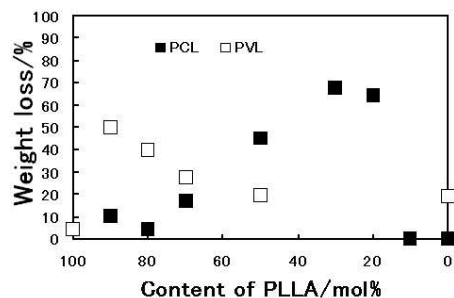


Fig.3 Weight loss versus copolymer composition degraded in a buffer solution with Proteinase K at 37°C, 120h