ポリ L 乳酸へのオリゴマー D 乳酸の添加が 構造と物性に及ぼす効果

福井大学 工学研究科 石原 崇史・小形 信男・篠川 貴行・徳永 雄次・荻原 隆・中根 幸治

Structure and Physical Properties of Poly(L-lactic acid)/Oligomeric(D-lactic acid) Blends

*Takashi Ishihara, Nobuo Ogata, Takayuki Shinokawa,
Yuji Tokunaga, Takashi Ogihara, and Koji Nakane*

Department of Materials Science and Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan

Abstract: D-lactic acid was synthesized from D-lactic acid methyl ester. Oligomeric (D-lactic acid) (ODLA) was prepared by dehydration condensation of D-lactic acid under high temperature and reduced pressure. Blend films of poly (L-lactic acid) (PLLA) and oligomeric (D-lactic acid) (ODLA) were obtained by cast method from their chloroform solutions. Properties of the blends were studied by polarizing microscopy, wide-angle X-ray diffraction (WAXD), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic viscoelasticity measurement and tensile test. WAXD and DSC results showed that the stereocomplex crystal was formed in the blends and the melting temperature was higher than that of PLLA crystal. It was found from the results of DSC and dynamic viscoelasticity measurements that the formation of stereocomplex crystal disturbed the mobility of PLLA chain in the amorphous region of the blends. Furthermore, it was found that the mechanical properties of the PLLA film were hardly influenced by the addition of ODLA.

(Received 11 December, 2005 ; Accepted 11 May, 2006)

1. 緒 言

ポリエチレン、ポリスチレンなどの汎用性高分子材料は石油を原料としているため安価に生産でき、加工性や物理特性も良いことから大量に使用されている。しかし、これらの材料はほとんど使い捨てられ、環境破壊や資源の枯渇を引き起こしている。これを防ぐためには化石資源を用いるのではなく、生物や植物由来原料から生産でき、使用後に再生可能である生分解性高分子材料が好ましい。生分解性高分子の中でもポリ L 乳酸(PLLA)は再生可能な資源であり、物理特性が良く、コストも低いため汎用性高分子材料の代替材料として注目されている。また、種々の物理的特性を持つ環境適応材料が求められている中、ポリ乳酸(PLA)のブレンド材料に対する関心が集まっている。このため、PLLA と澱粉のブレンドに関する研究[1]、ポリ乳酸ステレオコンプレックス結晶に関する、熱分解挙動[2]、熱処理挙動[3]、繊維形成挙動[4] についての研究が報告されている。

PLLA にその光学異性体であるポリ D 乳酸(PDLA)を添加することでステレオコンプレックス結晶を形成し、融点が約 50℃ 高くなるなど高付加価値をもつ生分解性高分子材料が作製できることが報告されている[5-8]。しかし、

高分子量の PLA を作製するには乳酸をいったんオリゴマーにし、触媒を用いて 2 量体ラクチドにした後、さらに別の触媒を用いて開環重合しなければならず手間がかかる。それに対しオリゴマー乳酸は、乳酸を単に 180℃ 程度に加熱するだけで得られるという報告がある[9]。PLLA にオリゴマー D 乳酸(以下 ODLA)を添加した場合にもステレオコンプレックス結晶を形成するという報告はあるが[8]、ODLA の添加量が PLLA の物性に及ぼす影響についての詳細な報告はない。比較的容易に作製できる ODLA を PLLA に添加した場合でも十分な物性が得られれば PDLA を添加せずとも工業的用途や医療用途において、十分に使用できることが考えられ、それはコストの削減にもつながる。そこで本研究では、分子量の異なる 2 種類の ODLA を作製し、PLLA への ODLA 添加がその構造と物性に及ぼす効果を偏光顕微鏡観察、広角 X 線回折、DSC 測定、動的粘弾性測定、および引張り試験により検討する。

2. 実 験

2.1 試料の作製

PLLA はトヨタ自動車提供物を用いた ($M_w=1.97 \times 10^5$,

$M_w/M_n=1.7$). 東京化成工業製の(R)-(+)-乳酸メチル 25g をテトラヒドロフラン(THF) 230ml に溶解し, NaOH 13.2g を蒸留水 70ml に溶解し, 両者を混合後アイスバス中で 3 日間攪拌して(R)-(+)-乳酸メチルを加水分解し, さらに混合液中の NaOH を HCl で中和・ろ過して得た(R)-(+)-乳酸を蒸留して水を取り除き, オイルバス中で攪拌しながら(i) 180°C, 15kPa, 10h および, (ii) 180°C, 2kPa, 10h の 2 通りの条件で脱水縮重合をすることにより ODLA を作製した. それらの分子量を東ソー高速 GPC 装置(HLC-8220GPC)により測定した. その際の測定条件は, 溶媒: クロロホルム, 流速: 0.5ml/min, 測定溶液注入量: 20 μ l, カラム温度: 40°C である. その結果, (i) の重合条件では $M_w=1200$ ($M_w/M_n=1.35$, 以下, この試料を(i)と略す), (ii) の重合条件では $M_w=2500$ ($M_w/M_n=1.7$, 以下, この試料を(ii)と略す)の分子量を持つ試料が得られた. 作製した ODLA と PLLA をブレンド比(W_{ODLA})=0, 10, 25(wt%)の重量分率で混合し, 混合物 1g をクロロホルム 20ml に溶解した. 完全に溶解したらシャーレにキャストし, 0°C で 2 日間乾燥させた. 得られたフィルムを真空デシケーターにて 1 週間以上保存してから各測定に用いた. フィルムの厚さは 0.15~0.20mm 程度であった.

2.2 測定

偏光顕微鏡観察は OLYMPUS 社製の AX70 を使用した. キャストフィルムを細かく刻み, TOYO SEISAKUSHO 社製のホットプレート TP-35 に置かれたスライドガラス上にフィルムを置き, アルミ箔をホットプレートに被せたまま室温から 240°C まで昇温し, フィルムを融解させ, ホットプレートの電源を切り, 徐冷して結晶化させたものを試料とした. 自然冷却のため, 温度により冷却速度

は異なるが, およそ 1~3.5°C/min の冷却速度であった.

広角 X 線回折測定は RIGAKU 社製の RINT-2100 を使用した. 縦 30mm 横 5mm にカットしたフィルムを約 1mm の厚さまで重ねたものを試料とした. 測定条件は, フィルター: Ni, X 線源: CuK α 線, 出力: 40kV, 20mA, 走査範囲: 2~40°, ステップ幅: 0.02° とした. ODLA 単体の試料は, 低分子量であるためフィルムにすることができず, RINT-2100 では測定できなかったため, 粉末 X 線装置(マックスサイエンス社製, M3X)を使用した. 測定条件は, X 線源: CuK α 線, 出力: 40kV, 20mA, 走査範囲: 2~40°, ステップ幅: 0.02° である.

熱特性は島津製作所社製の DSC-60 を使用して解析した. 試料をアルミニウムパンに詰め, 窒素雰囲気下で昇温速度 10°C/min とし 30°C から 250°C まで測定した.

動的粘弾性測定には Rheometric scientific 社製の RSA II を使用した. ゲージ長 22.4mm, ひずみ 0.1%, 周波数 1.0 Hz, 昇温速度 10°C/min とし, 窒素雰囲気中で -50°C から 230°C の温度範囲で測定した.

引張り測定は東洋ボードウィン社製の Tensilon UTM-II を使用して行った. チャック間距離 10mm, 引張速度 10 mm/min とし室温で測定した. 測定は各試料に対して 10 回行い, その平均値と標準誤差を計算した.

3. 結果と考察

3.1 偏光顕微鏡観察

図 1 は, キャスト試料を融解後に徐冷して得られたブレンド物の偏光顕微鏡写真である. これらの写真から, ブレンド比によらず球晶が形成されていることがわかる.

Fig. 1 Polarizing microscope photographs of blends.

(a) PLLA, ODLA($M_w=1200$) and PLLA/ODLA blend films.

(b) PLLA, ODLA($M_w=2500$) and PLLA/ODLA blend films.

Fig. 2 X-ray diffraction curves of the films.

(a) PLLA, ODLA($M_w=1200$) and PLLA/ODLA blend films.

(b) PLLA, ODLA($M_w=2500$) and PLLA/ODLA blend films.

Fig. 3 DSC curves of the films.

Table 1 Melting enthalpies of homocrystals (ΔH_H) and stereocomplex crystals (ΔH_S) overall crystallinities for PLLA and PLLA/ODLA blends calculated using $\Delta H_H^0 = 106\text{J/g}$ and $\Delta H_S^0 = 142\text{J/g}$ [10]

ODLA (wt%)	ΔH_H (J/g)	ΔH_S (J/g)	X_C (%)
0	14.74		13.91
10 ($M_w=1200$)	16.20	10.52	22.69
10 ($M_w=2500$)	14.13	13.93	23.14
25 ($M_w=1200$)	1.29	35.27	26.06
25 ($M_w=2500$)		41.4	29.15
100 ($M_w=1200$)	37.25		35.14
100 ($M_w=2500$)	39.60		37.36

また、昇温下(昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$)でブレンド物の球晶を観察した結果、PLLA ホモ結晶の融点である 170°C 以上でかつ後述するステレオコンプレックス結晶の融点以下においても結晶の存在による透過光が観察された。この事実より、球晶内にステレオコンプレックス結晶が存在することが考えられた。ただし、球晶内の PLLA ホモ結晶とステレオコンプレックス結晶のパッキング状態は現在不明である。

3.2 広角 X 線回折測定

図 2 の (a), (b) は、それぞれ (i) および (ii) のブレンドフィルムの広角 X 線回折パターンである。ODLA の分子量の違いによる回折ピークへの影響は見られない。ODLA 単体の場合には $2\theta=17^\circ$, 19° 付近に回折ピークが見られる。PLLA 単体の場合は、フィルムが非晶であるので回折ピークは見られないが ODLA を添加した $W_{ODLA}=10, 25$ (wt%) の場合には $2\theta=12^\circ$, 21° , 24° 付近に新たな回折ピークが

Fig. 4 Dynamic viscoelasticity curves of PLLA and PLLA/ODLA blends

Fig. 5 Mechanical properties of PLLA and PLLA/ODLA blends

出現した。これらの値は、Tsuiji ら[9]の示したステレオコンプレックス結晶のピークを示す 2θ の値とほぼ一致するため、ブレンドフィルム内にステレオコンプレックス結晶が形成されていることがわかる。また、ODLA 添加量が 10wt% から 25wt% に増加すると PLLA、ODLA に由来する回折ピークが小さくなり、ステレオコンプレックス結晶に由来する回折ピークが大きくなっていることがわ

かる。このことから、ODLA の添加量が増加するにつれ、ステレオコンプレックス結晶の形成量が増加していることが明らかとなった。

3.3 DSC 測定

図 3 の (a) および (b) は、それぞれ (i) および (ii) のブレンド比が熱特性に及ぼす影響を示す。PLLA のみの場合には 70~85°C 付近に PLLA の結晶化に由来する発熱ピークが

みられる。ODLA 添加試料にはこのピークが見られないことより、ODLA は結晶化の核剤として作用していることがわかる。また、PLLA のみの場合、170°C 付近に PLLA 結晶の融解ピークが見られ、(i) 100(wt%) の場合には 110°C 付近に、(ii) 100(wt%) の場合には 130°C 付近に ODLA 結晶の融解ピークが見られる。Tsuiji らの報告[8]の中で、同じ分子量を持つ PLLA ($M_w=3.6 \times 10^5$) と PDLA ($M_w=3.6 \times 10^5$) の融点が約 180°C であることが示されている。この結果から、PLLA 結晶の融点が ODLA 結晶のそれより高いのは、融点に分子量依存性があるためだと考えられ、このことは図(a)と図(b)の ODLA 結晶の融点を比較してもわかる。PLLA に ODLA を添加したブレンドフィルムについては、(i)ブレンドフィルムでは 195°C 付近に、(ii)ブレンドフィルムでは 200°C 付近に新たな吸熱ピークが見られる。広角 X 線回折測定により、ブレンドフィルムにステレオコンプレックス結晶の回折ピークが見られたことから、これらの吸熱ピークがステレオコンプレックス結晶の融解ピークであると考えられる。 $M_w=1200$ の ODLA を添加した場合には、PLLA 結晶の融点よりも約 25°C 高い融点を持つステレオコンプレックス結晶が形成され(図(a)参照)、 $M_w=2500$ の ODLA を添加した場合には、融点が約 30°C 高いステレオコンプレックス結晶が形成されている(図(b)参照)。 $M_w=1200$ の ODLA を添加した場合よりも $M_w=2500$ のそれを添加した場合の方がステレオコンプレックス結晶の融点が高いことから、添加した ODLA の分子量がステレオコンプレックス結晶の融点に影響を与えていることがわかる。Tsuiji ら[5-8]により、高分子量 PDLA を添加した場合には融点が約 50°C 上昇すると報告されているが、本研究の結果から $M_w=1000$, 2000 程度の ODLA を添加した場合でも 25°C~30°C 融点を上昇させ得ることがわかる。ブレンド比が $W_{ODLA}=25$ (wt%) に近づくとつれて、PLLA ホモ結晶の融解ピークが低温側にシフトし、ピーク強度が弱くなり、25wt%ではピークはほとんど見られなくなっている。これらの理由として、溶媒中での結晶化において、PLLA 分子と ODLA 分子の強い相互作用のため、まず、ステレオ結晶が形成され、結晶化に関与できなかった ODLA 鎖が、ホモ PLLA 結晶の核剤として働くのではなく、むしろこの結晶化を阻害し、発達した PLLA 結晶を生成できなかったと考えられる。なお、溶媒結晶化における結晶化に関与しない ODLA の分率については今後の課題である。

表 1 は、ホモ結晶が大きさ無限大の場合の融解熱量 ΔH_f^0 [10]とステレオコンプレックス結晶のそれである ΔH_S^{00} [10]をもとに計算された重量分率結晶化度 X_c を示す。この値は ODLA の添加量の増加に伴って大きくなる傾向があるが、熱処理された場合に比較して小さい(熱処理によって X_c が 61% の場合がある)。このことは、すべての ODLA 分子がステレオコンプレックス結晶に内在するのではないことを意味する。

3.4 動的粘弾性測定

図 4 の(a), (b)は、それぞれフィルムの貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' を表した図である。貯蔵弾性率についてはいずれのブレンド比においても 40°C 付近から減少がみられる。しかし、PLLA と (i) $W_{ODLA}=10$ wt% では貯蔵弾性率が減少したのち、増加していることがわかる。これは昇温することにより非晶 PLLA が結晶化したことが原因である。損失弾性率のピーク温度をガラス転移温度 T_g とすると、この値は ODLA ブレンド比が増加するにつれて増加傾向が見られる。このことから、ODLA 添加は非晶鎖を可塑化するのではなく、ステレオコンプレックス結晶を形成していない ODLA が非晶 PLLA 鎖の運動を拘束するため T_g が増加したものと考えられる。この考えとブレンド物の DSC 曲線に ODLA 結晶の融解ピークが見られないこと(図 3 参照)を合わせて考えると、ブレンドフィルムの非晶領域は PLLA 分子鎖およびステレオ結晶に組み込まれなかった ODLA 分子鎖で構成されているとする考えは妥当性があると判断する。

3.5 引張測定

図 5 の(a) (b) (c) (d)はそれぞれ ODLA/PLLA フィルムの S-S curve, 初期弾性率, 引張強度, 破断伸度のグラフである。(a)より、降伏応力はブレンド比が増加するにつれて、増加傾向が見られるが、これは、ほとんど非晶である PLLA に ODLA を添加することでステレオコンプレックス結晶が形成されたためであると考えられ、ODLA 分子量による違いは見られない。(b)の初期弾性率についても、ブレンド比、分子量による著しい違いは見られない。(c)の引張強度は PLLA フィルムよりもブレンドフィルムの方が大きくなり、(i)を添加した場合よりも(ii)を添加した場合の方が大きい。これは、ステレオコンプレックス結晶形成および ODLA 分子量が影響したためと考えられる。(d)の破断伸度については、脆性が大きくすぐに破断してしまった(i) $W_{ODLA}=25$ (wt%) フィルムを除いて、ブレンド比が増加するにつれて若干の減少傾向がみられるが、大きな違いはないことがわかる。Tsuiji らの報告[11]によると、 $M_w=1.0 \times 10^5$ の PLLA : PDLA = 1 : 1 ブレンドフィルムは非ブレンドフィルムよりもヤング率が 2 倍大きく、 $M_w=1.0 \times 10^6$ のブレンドフィルムでは破断伸度が 2 倍大きく、 $M_w=1.0-2.5 \times 10^5$ のブレンドフィルムについても引張強度が 2 倍大きくなると報告されているが、 $M_w=2000$ 程度の ODLA を添加した場合には力学特性は大きくは変化しないことがわかる。

4. 結 論

溶媒キャスト法により PLLA に低分子量 ODLA をブレンドしたフィルムを作製し、このフィルムについて次の結論を得た。添加した ODLA は、全てステレオコンプレックス結晶に取り込まれるのではなく非晶状態でも存在する可能性がある。ODLA の添加により、ブレンドフィル

ムのヤング率はほとんど変化せず、降伏応力、引張強度が若干増加し、破断伸度は若干減少し、脆性の大きかった $W_{ODLA}=25\text{wt}\%$ ($M_w=1200$) のブレンドフィルムを除いて、 $W_{ODLA}=10\text{wt}\%$ と $25\text{wt}\%$ の力学特性の値に大きな違いはないことがわかった。また、 $W_{ODLA}=25\text{wt}\%$ ($M_w=1200$) を除いて、添加した ODLA 分子量 ($M_w=1200\sim 2500$) による力学特性の違いもないことがわかった。ステレオコンプレックス結晶の融点は $M_w=1200$ の場合 195°C 、 $M_w=2500$ の場合 200°C と添加する ODLA の分子量に依存することがわかった。以上より、ODLA ($M_w=1200\sim 2500$) を PLLA に添加した場合、PLLA フィルムよりも若干強度が増加し、融点が $25\sim 30^\circ\text{C}$ 向上した PLLA/ODLA ブレンドフィルムを作製出来ることがわかった。

文 献

1. H. F. Liang, C.T.Chen, S. C. Chen, A. R. Kulkarni, Y. L. Chiu, M.C.Chen, and H.W.Sung, *Biomaterials*, **27**, 2051 (2006).
2. Z. Hong, P. Zhang, C. He, X. Qiu, A. Liu, L. Chen, X. Chen, and X.Jing, *Biomaterials*, **26**, 6296 (2005).
3. J. R. Sarasua, N. L.Rodriguez, A. López Arraiza, and E. Meaurio, *Macromolecules*, **8**, 8362 (2005).
4. M. Takasaki, H.Ito, and T.Kikutani, *J.Macromol. Sci.Phys.*, **B42**, 403 (2003).
5. Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, and S. H. Hyon, *Macromolecules*, **20**, 904 (1987).
6. H. Tsuji, F. Horii, S. H. Hyon, and Y.Ikada, *Macromolecules*, **24**, 2719 (1991).
7. H. Tsuji, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **24**, 5651 (1991).
8. H. Tsuji, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **24**, 5657 (1991).
9. H. Tsuji, and Y. Ikada, “Poly(lactic acid) - Iryo-seizai-kankyonotameni-”, Koubunshikankoukai, p107 (1997).
10. J. R. Sarasua, A. López Arraiza, P. Balerdi, and I. J .Maiza, *J.Mater. Sci*, **40**, 1855 (2005).
11. H. Tsuji, and Y. Ikada, *Polymer*, **40**, 6699 (1999).