

L-ラクチド／トリメチレンカーボネート共重合体の熱的特性

堤 主計* 高橋 絵莉子* 近藤 匠*

Thermal Properties of Copolymer of L-lactide with Trimethylene Carbonate

Chikara TSUTSUMI*, Eriko TAKAHASHI*, Takumi KONDOU*

Poly(L-lactide) [poly(L-LA)] is a biocompatible and biodegradable semicrystalline polymer obtained from starch in high yield. However, poly(L-LA) is found to be too hard and too brittle for widely usable biodegradable materials. The physical properties can be improved by copolymerization of L-LA with other cyclic compounds such as lactones or cyclic carbonates. In this work, synthetic random copolymer of L-LA with trimethylene carbonate (TMC) [poly(L-LA-*ran*-TMC)] was determined melting point (T_m), heat of fusion (ΔH_m), and glass transition point (T_g) by DSC measurement, and physical properties were evaluated. In each measurement, a 5 mg copolymer was heated at a rate of 10 °C/min from -20 °C to 200 °C under a nitrogen gas atmosphere. The T_m and ΔH_m values were determined during the first heating of the sample while the T_g was obtained from the second heating. T_g of poly(L-LA-*ran*-TMC) was proportionality relation to the L-LA content regardless of the molecular weight of copolymer. On the other hands, the relation between a L-LA content and T_m changed with molecular weights, and T_m of the random copolymer turned out that the molecular weight has also influenced in addition to the L-LA content.

1. 緒言

プラスチックは柔軟性があり加工しやすく、耐薬品性がある。さらに、非常に優れた安定性・持久性を持っていることから広範囲な場面で使われる身近な材料として利用されてきた^[1]。しかし、プラスチックの利点である優れた安定性・持久性が環境に影響を与えている。プラスチックは極めて安定な物質であるため、普通の自然環境ではほとんど変化せず自然環境下に散逸した場合はいつまでもそこに残留する^[2]。石油などの化石資源を原料としたプラスチックの大量生産・大量消費・大量破棄社会は、結果として貴重な石油資源の枯渇と廃棄物処理という二つの大きな問題を引き起こした。

そこで、近年注目されているのが、生分解性プラスチックである。ISO（国際標準化機構）では「バクテリア、カビおよび藻類など自然の微生物により低分子化合物に分解するプラスチック〔高分子化合物およびその配合物〕」としている。限りある化石資源を原料とせず、再生可能な植物資源を原料とする結晶性の熱可塑性プラスチックであり、自然環境中あるいはコンポスト中で最終的に二酸化炭素と水にまで分解され

る。ここで発生した二酸化炭素は、再生可能な植物資源の光合成の炭素源として取り込まれる。分解過程における産物は次の過程における原料として再利用されるため、基本的に廃棄物処理問題は発生せず、カーボンニュートラルとなる。

生分解性プラスチックの中でもポリ乳酸は自然界に存在する乳酸を基本構成単位とする樹脂で生体適合性や加水分解性を有していることから手術用縫合糸や骨接合材などの医療材料あるいは徐放性医薬用キャリアーとして研究^{[3][4]}や実用化が進んでいる^[6]。一方、ポリ乳酸は硬くてもろいといった欠点があり、これを改質するためにL-ラクチド（L-LA）と共重合させるモノマーとしてラクトンや環状カーボネートなどの環状化合物を用い共重合体を合成してきた^{[7][10]}。ポリ乳酸をより優れたエラストマーに改質するために環状カーボネートであるトリメチレンカーボネート（TMC）をポリ乳酸の主鎖にランダムに配列させた共重合体を合成した。本研究では、改質の1つの評価として、共重合体の融点（ T_m ）、融解熱（ ΔH_m ）、ガラス転移点（ T_g ）をDSC測定により求め、熱的特性を評価した。また、共重合体の分子量が熱的特性に及ぼす影響についても検討した。

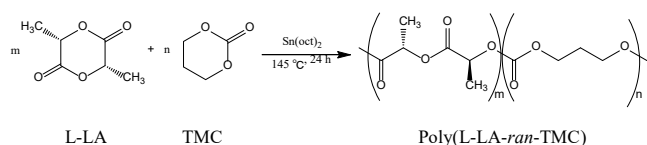
令和4年9月2日受付 (Received Sep. 2, 2022)

*新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

2. 実験

2-1 L-LA/TMC ランダム共重合体

L-LA/TMC ランダム共重合体の合成はオクチル酸スズ ($\text{Sn}(\text{oct})_2$) (SIGMA-ALDRICH 製) を触媒として、溶媒量、重合温度、L-LA/TMC 仕込比について、検討してきた (Scheme 1) [11]。この検討過程で得られた共重合体を本研究のサンプルとして用いた。従って、DSC 測定に用いた共重合体の L-LA/TMC 組成比は 96/4~70/30 の範囲とする。また、共重合体の分子量が T_m などの熱的特性に及ぼす影響について検討するため、できるだけ分子量を広範囲とし、 $4.0 \times 10^4 \sim 10.0 \times 10^4$ のものを用いた。DSC 測定では合成したサンプルをフィルムに成形したものを用いた。



Scheme 1 Ring-opening random copolymerization of L-LA and TMC with $\text{Sn}(\text{oct})_2$.

2-2 フィルムの作製

300 ml の三角フラスコに富士フィルム和光純薬(株)製の硫酸ナトリウム 40 g とクロロホルム (株) トクヤマ) 160 ml を入れ、マグネットを入れラップで覆い、スターラーで 15 分間攪拌し、攪拌後濾過した。サンプル瓶にそれぞれ 1.2 g ずつ合成したポリマーを入れ、それぞれのサンプル瓶に先ほど乾燥させたクロロホルムを 20 ml 入れた。ポリマー溶解後、テフロンシャーレ ($\phi 100$) に全量を流し込み、キムワイブを被せてドラフト内で 1 日静置し溶媒を除去した。得られたフィルムをプラスチック離型剤で内面を軽くスプレーしたステンレス板 ($150 \times 200 \times 1$ mm) 2 枚で挟み、小型熱プレス機 (冷却機能付) により所定の温度で $100 \pm 5 \mu\text{m}$ のフィルム厚になるようにプレス成型した。

2-3 高分子の諸物性の測定

L-LA/TMC 組成比は 400 MHz (Bruker AVANCE III HD 400) の核磁気共鳴装置を用い、 ^1H NMR 測定により求めた。測定では、*d*-クロロホルム (富士フィルム和光純薬(株)) に溶解させたサンプルを 5 mm ϕ の NMR 用チューブに分注し測定した。TMS 信号を 0 ppm の基準値とし、各シグナルのケミカルシフトと積分値から定性と定量の分析を行った。

分子量 M_n と分子量分布 M_w/M_n は、(株)日立製作所 GPC (D-2520) を用いて示差屈折計 (RI) 検出器により、カラム温度 40 °C で測定した。溶離液は HPLC 用クロロホルム (富士フィルム和光純薬(株)) とし、流速 1 ml/min とした。分離用カラムとガードカラムはそれぞれ Shodex 製の K-804L と K-G を用いた。 M_n は標準ポリスチレンで作成した検量線から求めた。熱的特性 (T_m , ΔH_m , T_g) は、(株)リガクの示差走査熱量計

Thermo Plus 2 / DSC8230 (以下、DSC) を用いて測定した。まず、成型したフィルム 5.3 mg をアルミパンに入れ測定サンプルを作製した。DSC の感熱板の左側にアルミナ標準サンプル、右側に測定サンプルを置き、液体窒素充填容器をかぶせて窒素ガスを流し、50 ml/min で 3 分ガス置換を行った。その後、ガスを止め、1st ヒーティングとして昇温速度 10 °C/min で 200 °C まで加熱した。測定後、融点 (T_m)、融解熱 (ΔH_m) を決定した。2nd ヒーティングでは、液体窒素充填容器に液体窒素を入れて必要な温度まで冷却し、再び 200 °C まで同じ昇温速度で加熱した。測定後、解析により T_g の値を決定した。

3. 結果および考察

3-1 L-LA/TMC ランダム共重合体の熱的特性

本実験で使用した L-LA と TMC とのランダム共重合体の一部の物性値を Table 1 に示す。一番左の列は共重合体の L-LA と TMC の組成比を示しており、順に、分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n)、ガラス転移点 (T_g)、融点 (T_m)、融解熱 (ΔH_m) を示す。DSC 測定のために使用した L-LA/TMC 共重合体は、表中に記載していないものも含め分子量約 4 万~10 万のものを用いた。 T_g は一般的にモノマーの組成比に依存することから、本実験でも分子量に関係なく組成比と相関性があることを確認することにした。また、 T_m や ΔH_m についても組成比との関係を調べた。

Table 1 Random copolymer of L-LA and TMC synthesized with $\text{Sn}(\text{oct})_2$.

Comp. ^{a)}	$M_n/10^4$ ^{b)}	M_w/M_n ^{b)}	T_g ^{c)}	T_m ^{c)}	ΔH_m ^{c)}
[mol/mol]	[g/mol]		[°C]	[°C]	[J/g]
96/4	8.39	1.67	57.5	167.6	37.9
93/7	8.73	1.68	55.3	158.8	33.4
90/10	8.50	1.72	52.4	139.3	24.0
88/12	7.12	1.61	53.9	156.3	29.3
85/15	9.46	1.65	49.6	140.0	20.1
84/16	7.83	1.66	48.8	139.6	19.8
82/18	7.22	1.64	46.9	126.7	23.3
80/20	7.73	1.80	45.1	105.7	16.9
70/30	6.73	1.72	35.7	n.d.	n.d.

a) Determined by ^1H NMR. b) Determined by GPC. c) Determined by DSC. Comp.: L-LA/TMC composition. n.d.: not detected.

組成比の異なる L-LA/TMC ランダム共重合体の 1st ヒーティングにおける DSC 測定曲線を Fig. 1 に示す。共重合体の測定結果のほかに参考として L-LA あるいは TMC の単独重合体の結果も示した。L-LA 単独重合体 (100/0 と表記) は 177 °C 付近に吸熱ピークが得られており、このピークの熱量は 42.0 J/g と高い値であった。組成比 93/7 の共重合体は、158 °C 付近に T_m を持つ非常にシャープな DSC 曲線が得られており、

その熱量は TMC 含量が 7 mol%程度の増加にもかかわらず、100/0 よりも明らかな減少を確認することができた。82/18の結果では、そのピーク面積の縮小は顕著となり、70/30では T_m の存在しない非晶性ポリマーであることが確認できた。また、TMC 含量の増加にともない T_m は明らかに低下した。TMC 含有量が増加するにともないピーク高は縮小するとともにピークの半値幅は拡大傾向となり、80/20では結晶領域の縮小とその領域の大きさにバラツキが生じていることがわかった。

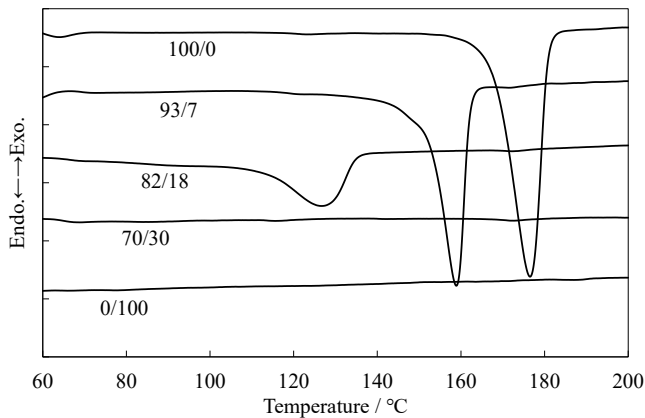


Fig. 1 DSC thermograms of poly(L-LA-ran-TMC) specimens obtained during first heating.

次に、同サンプルの 2nd ヒーティングの結果を Fig. 2 に示す。100/0 のサンプルは 59.9°C に T_g が検出されており、共重合体の T_g は 50 °C 付近前後に確認することができる。また、0/100 のサンプルは、約 -16 °C に T_g が検出されていることから、L-LA 含量の低下にともない共重合体の T_g は L-LA/TMC 組成比に依存して減少していることがわかる。組成比 100/0 や 93/7 のサンプルは T_m のほかに、100 °C 付近と 120 °C 付近に結晶化に起因するピークが検出されており、これは 1st ヒーティング後の冷却によって非晶領域が多く形成されたため、再加熱によりその領域が結晶化したため、このような結晶化ピークが検出されたと考えられる。

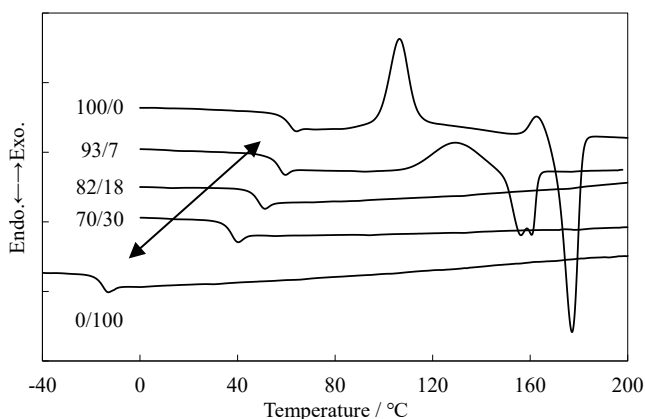


Fig. 2 DSC thermograms of poly(L-LA-ran-TMC) specimens obtained during second heating.

T_m と L-LA 含有量の関係を調査するために、これら値をプロットした。この関係を Fig. 3 に示す。縦軸は T_m を、横軸は L-LA 含有量を表す。L-LA 含有量が 88%以下では分子量によって T_m に若干差がみられるが、右上がりの傾向となっていることがわかった。また、分子量が 60000~70000 の共重合体においては、L-LA 含量と T_m は比例関係になっていることがわかった。L-LA 含量の低下にともない、 T_m に多少バラツキがみられたものの、L-LA 含有量が 88%以上では組成比と T_m は分子量に関係なく、ほぼ比例関係であることがわかった。分子量が 60000 よりも小さいもの、あるいは 70000 より大きいものは、サンプル数が少ないため詳細な評価ができなかったため、今後は L-LA 含有量を広範囲に調査していく。

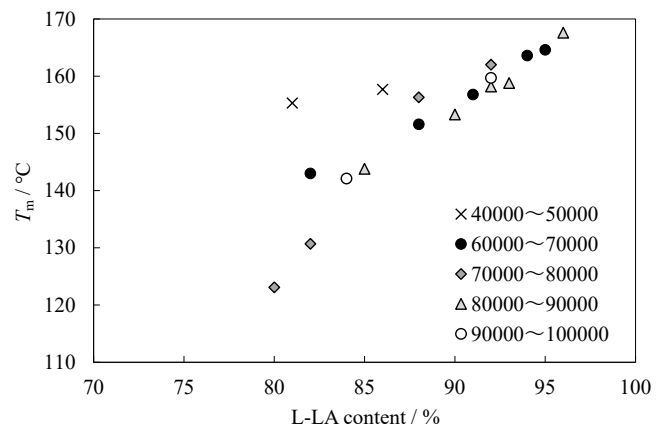


Fig. 3 Relationship between L-LA content and T_m for poly(L-LA-ran-TMC) films.

次に、L-LA 含有量と ΔH_m の関係を Fig. 4 に示す。縦軸に ΔH_m を、横軸に L-LA 含有量を表す。プロットの拡散はみられるものの全体の傾向として右上がりの関係であることがわかる。分子量ごとにみても、分子量が 60000~90000 の範囲にある共重合体は、L-LA 含有量の増加にともない ΔH_m の分散が少ない上昇傾向となっており、L-LA 含有量と ΔH_m は L-LA 含有量 90%以上で比例関係になっていることがわかった。ところが、L-LA 含有量が 90%以下ではバラツキが大きくなっていた。 ΔH_m は合成後の冷却によって値が変わりやすい傾向であることから、 ΔH_m の小さいサンプルにおいては冷却方法が結晶化に与える影響が大きいと考えられ、今後検討していく。

L-LA 含有量と T_g の関係を Fig. 5 に示す。縦軸に T_g を、横軸に L-LA 含有量を示しており、分子量に関係なく比較的直線的な比例関係になることがわかった。分子量が 60000 以上では全体的に値のバラツキが少なく、 T_g は L-LA 含有量に依存することが確認できた。分子量が 60000 より小さいサンプルについては、値にバラツキがみられ、相関性が低くなる傾向がみられた。 T_g はポリマーの非晶領域が流動化する温度で、構造がガラス状態からゴム状態へと変化する時の温度を示し、ポリマーは非晶領域が多く存在することから L-LA 含有量や

分子量の影響を受けにくく高い相関性が得られたものと考えられる。ただし、分子量が60000より小さいサンプルについては、相関性が低くなった理由を今後検討していく。

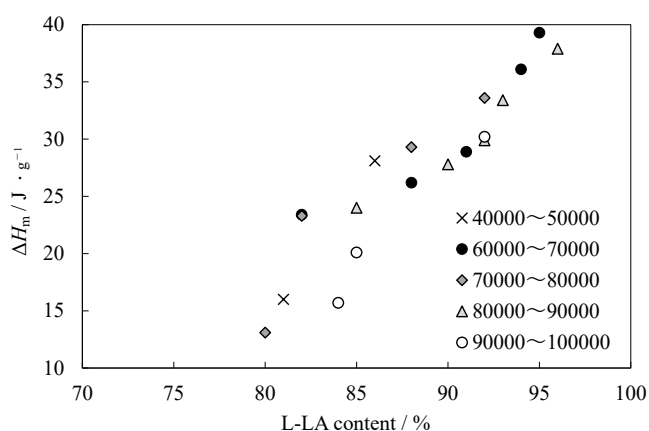


Fig. 4 Relationship between L-LA content and ΔH_m for poly(L-LA-ran-TMC) films.

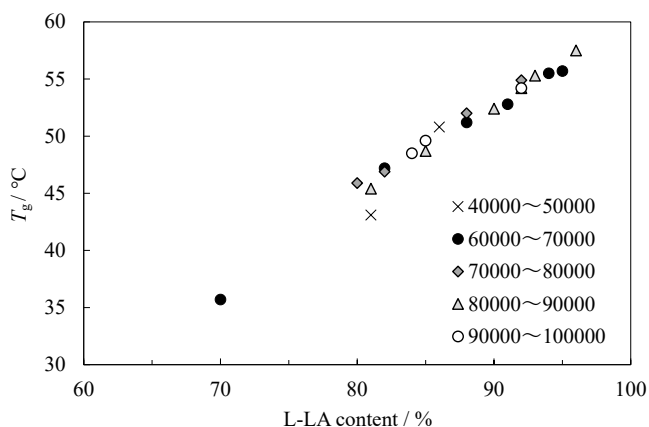


Fig. 5 Relationship between L-LA content and T_g for poly(L-LA-ran-TMC) films.

4. 結論

L-LA と TMC のランダム共重合体の DSC 測定において、1st ヒーティングでは L-LA 含有量 80%以上で融点を示す吸熱ピークが検出され、結晶性ポリマーであることが確認できた。TMC 含有量の増加にともない融点は低下し、それを示すピークの高さは小さくなるとともにピークの半値幅は拡大傾向となった。2nd ヒーティングの結果から、DSC 曲線は L-LA 含有量の低下にともない共重合体の T_g の低下を示していた。

DSC 曲線の結果から明らかとなった傾向を詳細に検討するために各熱的特性値と L-LA 含有量の関係をプロットした。L-LA 含有量と T_m との関係において、分子量ごとに直線関係は異なっており、ランダム共重合体の T_m は L-LA 含有量の他に分子量も影響していることが確認できた。L-LA 含有量が 90%以上では分子量に関係なくプロットの拡散は小さかったが、それ以下では分子量により拡散が大きくなった。結晶性

の大きさを表す ΔH_m も T_m と同じ傾向が見られた。また、L-LA 含有量が 80%以下では ΔH_m の存在しない非晶性ポリマーであることが確認できた。 T_g は T_m や ΔH_m と L-LA 含有量に対して同様の傾向がみられたが、L-LA 含有量の領域や分子量に関係なくプロットの拡散が小さく比例関係であり、 T_g は L-LA 含量に依存していることがわかった。

参考文献

- [1] 土肥義治, 生分解性プラスチックのおはなし, 財団法人日本規格協会 (2001)
- [2] 望月政嗣, 生分解性ポリマーのはなし, 日刊工業新聞社 (1995)
- [3] S. Kumbham, M. Paul, H. Bhatt, B. Ghosh, S. Biswas, *J. Mol. Liq.*, **320** (2020) 114389
- [4] S. Stein, T. Auel, W. Kempin, M. Bogdahn, W. Weitschies, A. Seidlitz, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **127**, 270–278 (2018)
- [5] X. Xu, X. Chen, A. Liu, Z. Hong, X. Jing, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3187–3196 (2007)
- [6] 生分解性プラスチック研究会, 入門生分解性プラスチックの技術, オーム社 (2006)
- [7] C. Tsutsumi, S. Manabe, S. Nakayama, Y. Nakayama, T. Shiono, *Sci. Rep.*, **9** (1), 1-14 (2019)
- [8] C. Tsutsumi, J. Sakafuji, M. Okada, K. Oro, K. Hata, *J. Mat. Sci.*, **44** (13), 3533-3541 (2009)
- [9] C. Tsutsumi, T. Hara, K. Oro, K. Hata, Y. Nakayama, T. Shiono, *Green Chem.*, **14** (4), 1211-1219 (2012)
- [10] C. Tsutsumi, N. Fukukawa, J. Sakafuji, K. Oro, K. Hata, Y. Nakayama, T. Shiono, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 1431-1441 (2011)
- [11] 堤主計, 近藤匠, 三宅芹奈, 新居浜工業高等専門学校紀要 第 58 巻 1-4 (2022)