

ステレオコンプレックスポリ乳酸/シリカナノハイブリッドフィルムの 作製と微細構造

Preparation and Microstructure of Stereocomplex Poly(lactide)/Silica Nanohybrid Films

伊掛浩輝^{1*}, 大澤雄貴², 小出優一郎², 高田昌子³, 室賀嘉夫¹, 栗田公夫¹, 清水繁¹

¹日大理工, 〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

²日大院理工, 〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

³日大短大, 〒274-8501 千葉県船橋市習志野台 7-24-1

Hiroki Ikake^{1*}, Yuki Osawa², Yuichiro Koide², Masako Takada³,
Yoshio Muroga¹, Kimio Kurita¹, and Shigeru Shimizu¹

¹Coll. Sci. Tech., Nihon Univ., 1-8-14 Kandasurugadai, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-8308, Japan

²Grad. Sci. Tech., Nihon Univ., 1-8-14 Kandasurugadai, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-8308, Japan

³Jr. Coll., Nihon Univ., 7-24-1 Narashinodai, Funabashi, Chiba, 274-8501, Japan

1 はじめに

近年、植物や廃材などの微生物発酵により得られる再生可能な資源を用いたバイオベースポリマーの開発が進められている^[1]。その中でも、デンプンなど多様なバイオマスを出発源とするポリ乳酸(PLA)は、化学的、物理的にも優れた特性を有していることから、最も関心の高いバイオベースポリマーの一つである。PLAの高機能、高性能化を図る上で、ポリ-L-乳酸(PLLA)とポリ-D-乳酸(PDLA)からステレオコンプレックスポリ乳酸(sc-PLA)^[2]を作製する手法が知られている。sc-PLAは緻密な結晶構造を形成するために、耐熱性や弾性率に優れた特徴を示す高分子である。本研究では、sc-PLAの高度利用を目指し、より耐熱性に優れかつ高温域でも靱性を持つsc-PLAの創出を試みた。本法では、シランカップリング剤を用いてsc-PLAの改質を行い、その後、シリカ(SiO₂)とハイブリッド化し、3次元ネットワーク構造を有するsc-PLA/SiO₂ハイブリッドフィルムの作製を行った。得られたハイブリッドフィルムの熱的性質及び微細構造について検討したので報告する。

2 実験

[1]PLAの末端修飾とステレオコンプレックス化

PLLA及びPDLAはラクチドの開環重合^[3]により得た。得られたPLLA及びPDLAの粘度平均分子量は 4.2×10^4 と 4.3×10^4 、光学純度は98.3と94.0%であった。PLLA, PDLA両末端に以下の方法でトリエトキシシラン(TEOS)基を導入した。PLLAまたはPDLAのテトラヒドロフラン溶液に、シランカップリング剤である3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTEOS)^[4]を入れ、反応温度60°C、窒素雰囲気下で5時間反応させ、PLLA及びPDLA鎖のカルボキシル末端にTES基を導入したET-PLLA(I), ET-PDLA(I)を得た。次に、ヒドロキシル末端には、上述の条件で、3-イソシアネートプロピルトリエトキ

シラン(IPTEOS)^[5]を用い、TES基を導入したET-PLLA(II), ET-PDLA(II)を得た。ET-PLA合成に際して、PLA末端基の反応性を考慮して、PLA(1mol)に対して、APTEOS, IPTEOSとも10倍当量となるように加えた。得られたET-PLLA(II)またはET-PDLA(II)を、各々の濃度が1%となるようにクロロホルムに溶解した後、等量混合し、2時間攪拌し、シャーレに展開しフィルムを作製した。これらのフィルムを180°Cで2時間熱処理したものを測定試料として使用した。

[2]ハイブリッドの物性評価

(1)熱重量分析(TGA)測定: セイコーインスツル製TG/DTA-6200を使用した。シリカ複合量を調べる際には、昇温速度10°C/min, 200mL/minの乾燥空気気流中で、熱分解開始温度を調べる際には、昇温速度20°C/min, 200mL/minの窒素気流中で測定した。
(2)示差走査熱量計(DSC)測定: セイコーインスツル製DSC-6100を使用し、昇温速度10°C/min, 50mL/min窒素気流中で測定した。
(3)動的粘弾性(DVA)測定: セイコーインスツル製DMS-6100で、温度範囲0~300°C, 昇温速度5°C/min, 周波数10Hz, 200mL/min窒素気流中で測定した。
(4)X線広角回折(WAXD)測定: 日本大学理工学部理工学研究所材料創造研究センターPANalytical製X'Pert PRO MPDを使用した。印加電圧, 電流は45kV, 40mA, ステップサイズ0.1°, スキャンスピード毎秒0.02°, 走査範囲3~60°, 室温で測定した。
(5)X線小角散乱(SAXS)測定: 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設BL-10C酵素回折計を用いた。カメラ長2m, 室温で測定した。散乱強度は透過率補正を行い、過剰散乱強度 $I(q)$ として求め、散乱波数ベクトル $q [= (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)]$ の関数として表した。 λ はX線の波長で0.1488nm, θ は散乱角である。

3 結果および考察

3.1 ハイブリッドフィルムの熱的性質

Fig.1 に示す TGA 測定から、ハイブリッドフィルム中に複合されるシリカ複合量を調べた。いずれのハイブリッドにおいても、sc 結晶を形成することで耐熱性が付与され、280°C 近傍まで安定した TGA 挙動を示す。その後、300 ~ 400°C の温度範囲で、高分子主鎖の熱分解と燃焼に由来する顕著な減少があり、約 600°C に至るまでの広い温度範囲で緩やかな重量%の減少がある。燃焼を終えた 600°C 以上の残存重量では、いずれのハイブリッドにおいてもシリカ複合量に応じた残渣量(7.7, 16.6, 19.2wt%)が示され、TGA 曲線は一定となった。

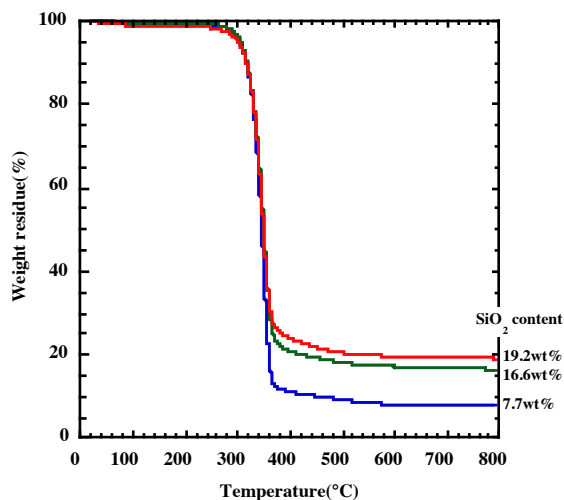


Fig. 1 TGA curves of sc-PLA/SiO₂ hybrid films. (Heating rate 10°C/min, Air 200mL/min).

次に、TGA 曲線の重量減少開始部分から、ハイブリッドの熱分解開始温度について検討した(Fig.2)。簡便な方法として、初期重量に対して 5wt%重量減少した温度を熱分解開始温度(T_5)^[6]として定義し評価した。sc-PLA 単体では、 T_5 は 298°C であるが、シリカ複合量とともに開始温度が上昇し、16.6wt% 以上シリカを複合すると、 T_5 は 338°C となり、sc-PLA に対して 40°C 程熱分解温度が上昇することがわかった。sc-PLA の耐熱性の良さは知られるところであるが、シリカとハイブリッド化することで、sc-PLA にさらに耐熱性が付与できることが示された。

ハイブリッドフィルムの耐久性の指標となる熱分解反応における活性化エネルギー(E_a)を小澤法^{[7], [8]}から求めた(Fig.3)。PLLA 単体では、 $T_5=292^\circ\text{C}$ 、 $E_a=101\text{kJ/mol}$ と最も低い値を示すが、これをハイブリッド化し、シリカを 14.4wt% 複合した場合は、 $T_5=337^\circ\text{C}$ 、 $E_a=145\text{kJ/mol}$ と、複合効果によって熱分解が抑制されるが、シリカ複合相当の増加であった。しかし、シリカ量が 16.6wt% とほぼ同量であるが、sc-PLA/SiO₂ ハイブリッドでは、シリカによる複合効果に加えて sc 化することで E_a は 177kJ/mol まで増加し、比較試料の中で最も高い値を示した。

PLLA 単体および PLLA のハイブリッド化よりも、sc 化によってより安定な構造が内部で形成されるものと考えられる。

これらの結果から、ハイブリッド化した場合でも、PLLA と PLLA とで sc 構造が形成され、高温領域でも耐熱性が保持できたと推察される。さらに、複合シリカが PLA マトリックス中に単に分散するだけではなく、シランカップリング処理したことによって、TES 基とシリカとが共有結合するためにより高温領域でも耐熱性の維持に繋がったと考えている。

Fig.4 に示す sc-PLA 及び sc-PLA/SiO₂ ハイブリッドフィルムの DSC 測定から、sc-PLA では、約 230 ~ 240°C 付近に sc 結晶の融解に伴う吸熱ピーク^[9]が観測された。また、約 210 ~ 230°C 付近にもブロードなピークがあるが、これは sc-PLA を形成する際に生じるメゾ結晶に由来する吸熱ピークと推察している。

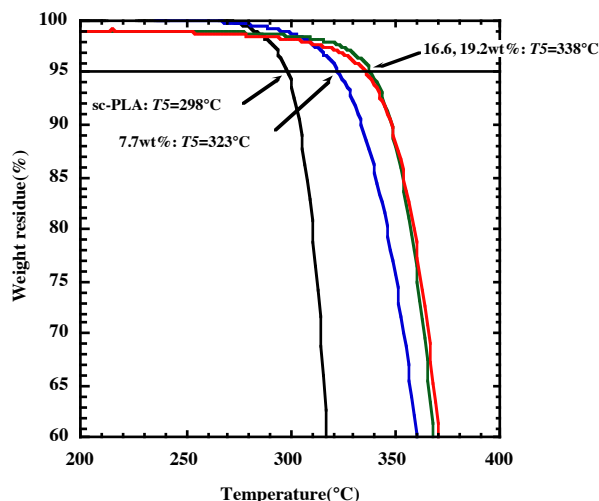


Fig. 2 TGA curves of sc-PLA and sc-PLA/SiO₂ hybrid films. (Heating rate 20°C/min, N₂ 200mL/min).

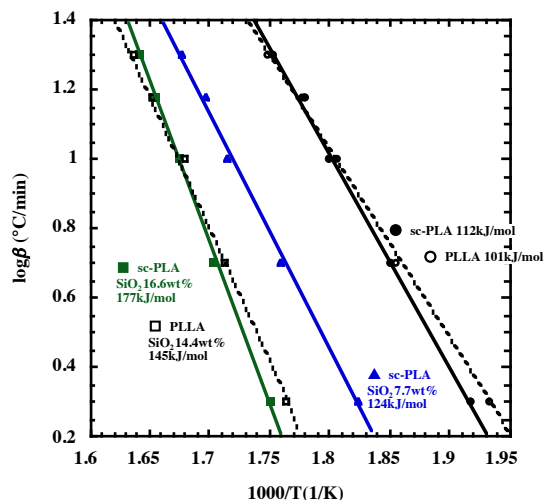


Fig. 3 Logarithmic heating rate $\log\beta$ vs inverted temperature $1/T$ for PLLA, PLLA/SiO₂, sc-PLA, and sc-PLA/SiO₂ hybrid films.

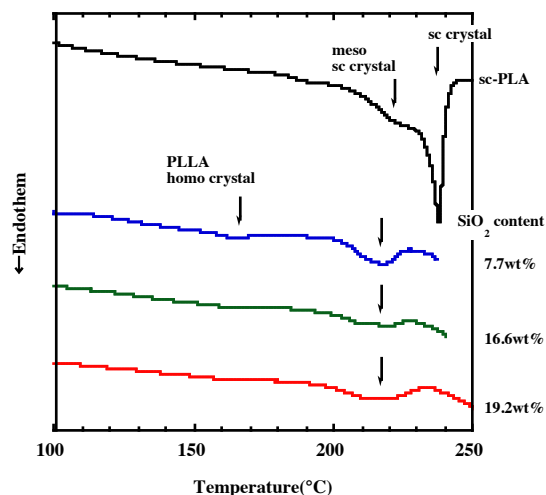


Fig. 4 DSC curves of sc-PLA and sc-PLA/SiO₂ hybrid films.

しかし、PLLA 単体からなる結晶融解挙動は見られなかった。そこで、この融解ピークから、次式により結晶化度 X_c を算出した。

$$X_c = \frac{\Delta H_e}{\Delta H_m^0}$$

ここで、 ΔH_e は実測の融解エンタルピーで sc-PLA では約 102mJ/mg であった。また、 ΔH_m^0 は sc-PLA 完全結晶の融解エンタルピーで $\Delta H_m^0 = 155 \text{mJ/mg}$ ^[9] とした。これらの値から X_c は大凡 65.8% であることがわかる。これにシリカを複合することで、いずれの組成においても、sc-PLA で観測された約 230 ~ 240°C 付近の sc 結晶に基づく吸熱ピークが見られず、200 ~ 230°C 付近にブロードな吸熱ピークが観測されるようになった。また、シリカを 7.7wt% 複合したハイブリッドでは、160 ~ 170°C 付近にも微弱であるが吸熱ピークが観測され、これは PLLA に由来する home 結晶の融解に伴う吸熱ピークと考えている。sc-PLA 単体に比べて、いずれのピークもブロードで微弱なため X_c の算出には至らなかったが、両末端にシリカが導入されたことで、ハイブリッド内部での sc の結晶化が抑制され、また、これに伴い、微細な結晶が形成されたのではないかと推察している。

Fig.5 に sc-PLA 及び sc-PLA/SiO₂ ハイブリッドの温度依存性における DVA 曲線を示すが、sc-PLA 単体では、220°C 付近から sc 結晶が融解するために貯蔵弾性率 E' が急激に低下する。シリカを 7.7wt% 複合したハイブリッドでは、DSC 挙動で述べた通り、sc 結晶の他に、PLLA の home 結晶や微細な結晶が含まれるために、これらを反映して複雑な DVA 挙動を示すが、いずれの温度領域においても低い E' 値を示した。また、13.6wt% シリカを複合した場合は、DVA 曲線の乱れは少ないが、ハイブリッド内部で sc 結晶が形成しづらいため、sc-PLA 単体よりも低温度で流動域が発現する。これらに対して、16.6wt% 以上複合した場合は、200°C 以上の温度領域でゴム状プラトーを示し、sc 結晶の融点よりも

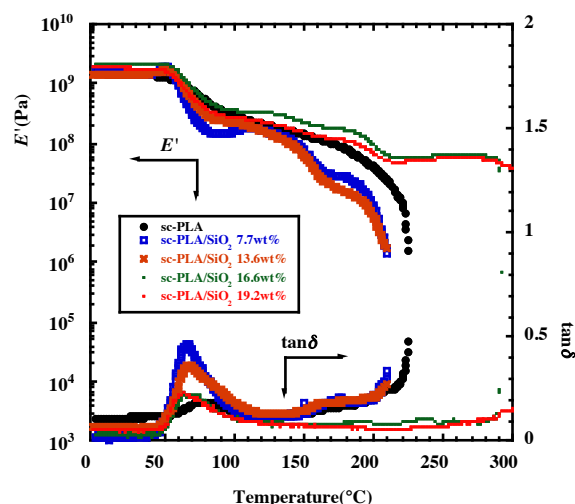


Fig. 5 Dynamic viscoelastic properties of sc-PLA and sc-PLA/SiO₂ hybrid films.

高い 300°C 付近まで高い弾性率を保持することがわかった。複合したシリカ量が多く、このため、ハイブリッド内部でシリカを介して 3 次元網目構造が形成したためであると考えている。

次に、損失正接 $\tan\delta$ ピークを見ると、sc-PLA 単体の場合は、フィルム内部で sc 結晶が形成されるため、約 80°C にピークが観測されるが、ハイブリッド化することで、sc 結晶の形成の抑制、並びに PLLA の homo 結晶や微細な結晶が含まれることから、PLA マトリックスの補強にはあまり繋がらず、ピーク位置も約 70°C 付近まで低温側にシフトし、ピーク高さも sc-PLA 単体よりも高い値を示した。シリカ複合量を増やすことで、ピーク位置はほぼ変わらずに約 70°C 付近であったが、複合したシリカによる補強効果によってピーク高さが低くなっているものと窺える。このため、高温域でも熱的安定性が向上したものと考えられる。

3.2 ハイブリッドフィルムの微細構造

Fig.6 に sc-PLA/SiO₂ ハイブリッド及び sc-PLA フィルムの WAXD 測定結果を示す。sc-PLA 単体の WAXD パターンから、回折角 θ で約 12, 21, 24° 付近にそれぞれ sc 結晶を特徴付ける (110), (300)/(030), (220) 面に基づく回折ピーク^[9] が観測された。これに、シリカを複合することで、これらのピークがややブロード化していることが見て取れる。また、シリカ量が多くなるとともに、これらのピーク強度が減少していることがわかる。しかしながら、複合量が多くなった場合でも、シリカに基づく回折ピークが全く観測されていないことから、ハイブリッド内部のシリカは無定型であると考えられる。これらのことから、複合したシリカは無定型であり、複合量の増加に伴って、sc 結晶の形成を妨げているものと推察される。一方で、PLLA または PDLA の homo 結晶に由来するような明瞭な回折ピークも観測されていないことから、PLA マトリックスは理想鎖に近い

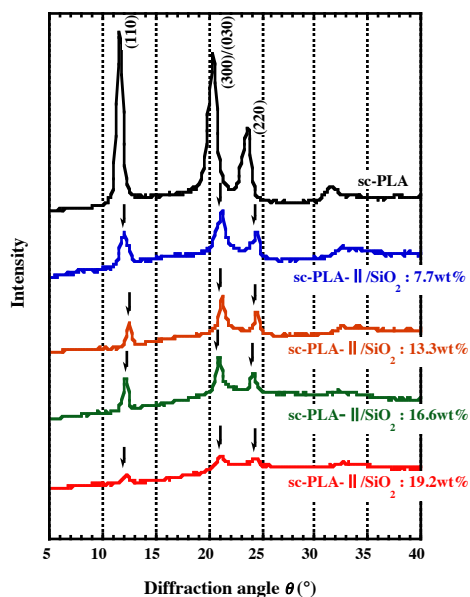


Fig. 6 WAXD patterns of sc-PLA and sc-PLA/SiO₂ hybrid films.

挙動を示すが、PLLA と PDLA が隣接した部位においては、完全な sc 結晶の形成よりもメゾ構造的な sc 結晶の形成が生じているものと推察する。

次に、sc-PLA/シリカハイブリッド、sc-PLA フィルムの SAXS プロファイルを Fig.7 に示す。いずれのフィルムにおいても SAXS 挙動に熱揺らぎによる散乱が見られたので、これを Ruland の経験則^[10]に従い除去した。

sc-PLA 単体では、 $q=0.3\text{nm}^{-1}$ 付近に sc 結晶の長周期構造に基づくと判断されるブロードな SAXS ピークが観測されるが、シリカを複合することによって、いずれの複合量においても、sc 結晶に関係づけられる SAXS ピークは不明瞭となり判別が難しくなっている。シリカを複合することで、シリカの電子密度が PLA に対して大きいため、Fig.7 に示されるように、ほぼすべての q レンジにおいて、相対的であるが sc-PLA に比べて $I(q)$ が高くなる傾向が示される。内部構造を明らかにするために、広角側の広い (Porod) 領域において、フラクタル挙動から推察した同領域でのフラクタル挙動は、以下の式に従うことが知られている^{[11],[12]}。

$$I(q) \propto q^{-D}$$

ここで、 D はフラクタル次元である。 D の値は、シリカを複合することで、増加する傾向が見られる。シリカが 7.7wt% 複合したハイブリッドでは $D=3.2$ 程度となり、さらに複合した 19.2wt% では約 4 となった。このことから、複合したシリカは、高度に分岐した 3 次元構造を形成するとともに、シリカ表面は滑らかな状態であることが窺える。また、 $D=4$ となったことから、シリカは PLA マトリックス中にランダムに分散している、すなわち、シリカとマトリックスの境界面がシャープな二相系としてハイブリッド化していることが示唆される。

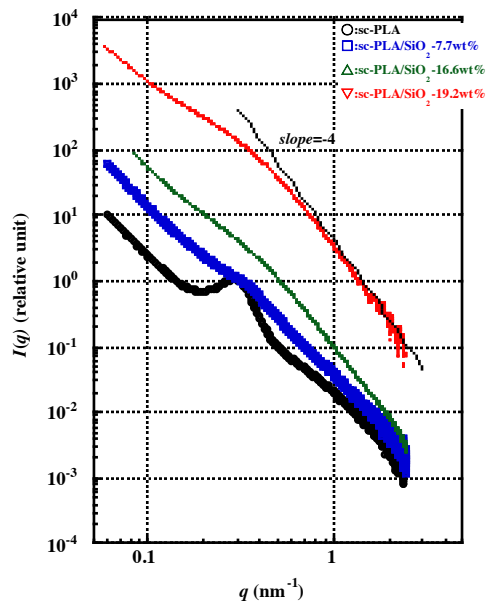


Fig. 7 Thermal fluctuation corrected SAXS profiles of sc-PLA and sc-PLA/SiO₂ hybrid films.

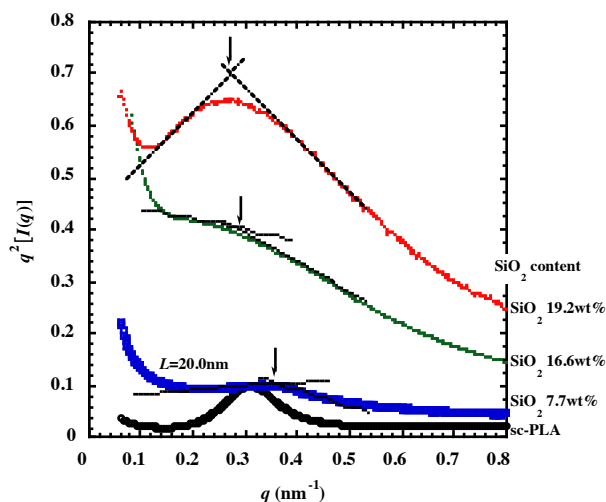


Fig. 8 Lorentz-corrected SAXS profiles with subtraction of the thermal fluctuations for sc-PLA and sc-PLA/SiO₂ hybrid films.

次に、Lorentz 補正を行う。横軸を散乱波数ベクトル q 、縦軸に q の 2 乗と散乱強度 $I(q)$ の積との関係を図示した (Fig.8)。先の sc-PLA 単体では、 $q=0.31\text{nm}^{-1}$ 近傍に顕著に SAXS ピークの極大 (q_{max}) が観測される。この q_{max} に対して、簡便な近似ではあるが、以下の式に示す Bragg の近似式に従い、sc 結晶間の干渉間距離 (L) を算出したところ、大凡であるが、 $L=20.0\text{nm}$ となることがわかった。

$$L = \frac{2\pi}{q_{\text{max}}}$$

しかし、シリカを複合した場合となると、Fig.8 においても sc 結晶に由来する干渉ピークを見ることはできないが、新たに Fig.8 中の矢印 (↓) で示すようなシリカ間の干渉に由来するショルダーもしくは

ピークが観測されるようになった。図示するように、直線(破線)の交点より得られる q_{\max} の値は、シリカ複合量に応じて、小角(低 q 値)にシフトしており、また、ショルダーから明瞭なピークに変化していることがわかる。このことから、複合されるシリカは、ハイブリッド内部でランダム分散しているが、複合量に応じてシリカドメインサイズも大きくなっていることが推察される。そこで、Fig.7 の SAXS データから、詳細な微細構造解析を試みた。一定の電子密度を持つ 2 相がランダムに分布しているような系を考えた場合、散乱強度 $I(q)$ は、次式で表すことができる。

$$I(q) = I_e(q) \langle \eta^2 \rangle V \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr$$

ここで、 $I_e(q)$ は 1 個の電子による散乱強度、 $\langle \eta^2 \rangle$ は電子密度の揺らぎの 2 乗平均、 V は照射体積、 $\gamma(r)$ は電子密度相関関数である。距離 r が 0 から ∞ まで変化する際、 $r \rightarrow 0$ のとき、 $\sin qr / qr \rightarrow 1$ 、 $\gamma(0) \rightarrow 1$ であるので、逆フーリエ変換によって $\gamma(r)$ が得られる。

$$\gamma(r) = \int_0^\infty \frac{q^2 I(q) \sin(qr)}{I_e(q) qr} dq / \int_0^\infty \frac{q^2 I(q)}{I_e(q)} dq$$

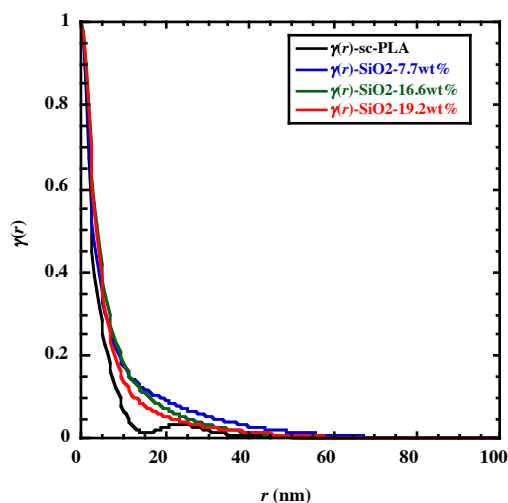


Fig. 9 Three-dimensional correlation function $\gamma(r)$ of sc-PLA and sc-PLA/SiO₂ hybrid films.

Fig.9 は、シリカ複合量の異なるハイブリッドおよび sc-PLA 単体について、 $\gamma(r)$ と距離 r との関係について図示した。sc-PLA 単体では、 $r=23\text{nm}$ 付近にブロードなピークが見られるが、これは、これまで述べてきた通り、sc 結晶の長周期構造に相当する長さである。しかし、シリカを複合したハイブリッドでは、いずれの複合量においても明瞭な変化を見ることができなかった。この原因としては、複合されるシリカが、ハイブリッド内部にランダムに分散していることと、PLLA と PDLA からなる sc 結晶およびメゾ結晶からの様々な散乱挙動が含まれるために、クリアな相関として現れなかったと推察している。

4 まとめ

L 及び D-ラクチドの開環重合によって得た PLLA と PDLA を、2 種類のシランカップリング剤で両末端に TES 基を導入した ET-PLLA(II) と ET-PDLA(II) を合成した。これらを用いて、ゾル-ゲル法により PLLA/SiO₂ と PDLA/SiO₂ を調製し、クロロホルム溶媒で sc-PLA/SiO₂ ハイブリッドフィルムを作製した。

sc-PLA/SiO₂ ハイブリッドの耐熱性は、sc-PLA よりも熱分解温度が 40°C 程上昇した。同程度シリカを複合した PLLA/SiO₂ ハイブリッドよりも熱的安定性が向上した。ハイブリッド中の sc 結晶の融解挙動から、PLA の homo 結晶に由来するような融解挙動は見られなかったが、ハイブリッド内部では、sc 結晶も形成するが、sc メゾ結晶も含まれていることが示唆された。動的粘弾性挙動では、シリカ複合量の少ない場合では、sc-PLA 単体よりも低温度で流動域を迎える。シリカ量が多いハイブリッドでは、200°C 以上の高温域でゴム弾性挙動を示し、sc 結晶の融点以上でも高い弾性率を示した。シリカを複合することで、sc 結晶の形成が抑制されるが、シリカが架橋点となり、ハイブリッド化することで、sc-PLA 単体よりも優れた熱的特性を示すことがわかった。また、併せて PLA の熱分解反応も抑制されることが明らかとなった。

謝辞

本研究は、日本大学学術研究戦略プロジェクトの一環として実施された。また、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設 (BL-10C) における共同利用実験 (課題番号 2011G070 および 2013G118, 研究代表 日大理工 伊掛浩輝) として実施された。物質構造科学研究所五十嵐教之准教授、清水伸隆准教授、並びにスタッフ皆様に改めてここに深く謝意を表す。

参考文献

- [1] Y. Kimura, *Polym. J.*, **41**, 797 - 807 (2009).
- [2] H. Tsuji, *Macromol. Biosci.*, **5**, 569 - 597 (2005).
- [3] Y. Koide, H. Ikake, Y. Muroga, S. Shimizu, *Polym. J.*, **45**, 645 - 650 (2013).
- [4] H. Wang, M. Fang, T. Shi, L. Zhai, C. Tang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 679 - 683 (2006).
- [5] A. Helminen, H. Korhonen, J. V. Seppälä, *Polymer*, **42**, 3345 - 3353 (2001).
- [6] 神戸博太郎, 小澤丈夫編, “新版熱分解”, 株式会社講談社, (1992), 194 - 207.
- [7] T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 - 1886 (1965).
- [8] 小澤, *Netsu Sokutei*, **31**, 125 - 132 (2004).
- [9] D. Sawai, Y. Tsugane, M. Tamada, T. Kanamoto, M. Sungil, S. H. Hyon, *J. Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys.*, **45**, 2632 - 2639 (2007).
- [10] W. Ruland, *Colloid & Polym. Sci.*, **255**, 417 - 427 (1977).
- [11] D. W. Schaefer, *Science*, **243**, 1023 - 1027 (1989).
- [12] D. W. Schaefer and K. D. Keefer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, 1 - 14 (1984).