

N-27

## ポリ乳酸ステレオコンプレックス/シリカハイブリッドフィルムの調製と物性

## Preparation and Physical Properties of Poly(lactic acid) Stereocomplex/Silica Hybrid Films

○遠山康平<sup>1</sup>, 大澤雄貴<sup>2</sup>, 小出優一郎<sup>3</sup>, 伊掛浩輝<sup>4</sup>, 高田昌子<sup>5</sup>, 室賀嘉夫<sup>4</sup>, 栗田公夫<sup>4</sup>, 清水繁<sup>4</sup>  
\*Kohei Toyama<sup>1</sup>, Yuki Ohsawa<sup>2</sup>, Yuichiro Koide<sup>2</sup>, Hiroki Ikake<sup>3</sup>, Masako Takada<sup>4</sup>, Yoshio Muroga<sup>3</sup>, Kimio Kurita<sup>3</sup>, Shigeru Shimizu<sup>3</sup>

Abstract: Stereocomplex (sc-PLA/SiO<sub>2</sub>) was prepared with poly(L-lactic acid) (PLLA) and poly(D-lactic acid) (PDLA), both of which were hybridized with SiO<sub>2</sub>, in order to improve the mechanical properties and thermal stability of stereo-complex (sc-PLA) of PLLA and PDLA. It was clarified that the thermal-decomposition behavior and the morphology of sc-PLA/SiO<sub>2</sub> remarkably differ from those of sc-PLA.

## 1. 緒言

ポリ乳酸(PLA)は、植物などの再生可能な資源から生成されるバイオマスプラスチックとして注目されており、汎用プラスチックに代替するプラスチック材料であるが、ポリ-L-乳酸(PLLA)とポリ-D-乳酸(PDLA)を混合し、ステレオコンプレックス(sc)晶を形成させると、更に、PLAの力学特性や耐熱性などの物性が改善されることが知られている<sup>[1]</sup>。一方、PLAの末端基を修飾するとsc-PLAの熱分解温度が向上することが明らかにされている<sup>[2]</sup>が、末端基の修飾がsc化にどのような影響を与えるかについては明らかになっていない。これを調べるために、本研究では、PLAのヒドロキシル末端基、又はカルボキシル末端基にシリカを修飾させてsc-PLA/SiO<sub>2</sub>ハイブリッドフィルムを作製し、得られたフィルムの熱分解温度や融解挙動について比較検討を行った。

## 2. 実験

2.1. sc-PLA/SiO<sub>2</sub>の調製

PLLA及びPDLAは既報<sup>[3]</sup>に従い合成した。ここでPLLA及びPDLAの粘度平均分子量はそれぞれ $4.2 \times 10^4$ と $4.3 \times 10^4$ 、光学純度は94.6と90.0%であった。PLA/シリカハイブリッド(PLLA/シリカ及びPDLA/シリカ)の調製は次のように行った。両者の調製法は同じであるのでここではPLLA/シリカの調製のみを記述する。PLLAと3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン(IPTEOS)を反応させ、PLLA鎖のヒドロキシル末端にトリエトキシシリル基を導入したET-PLLA(ET-PLLA(L))を得た。また、カルボキシル末端に3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTEOS)を反応させ、トリエトキシシリル基を導入したET-PLLA(ET-PLLA(R))を得た。この時、トリエトキシシリル化を完結するべく、IPTEOS/PLLA及びAPTEOS/PLLAのモル比はいずれも10.0とした。次にET-PLLA(L)、ET-PLLA(R)のそれぞれに所定量のテトラエトキシシラン(TEOS)と酸触媒である1M塩酸を加えゾル-ゲル反応を行った。反応終了後、これらをヘキサンで精製し、PLLA/シリカ粉末を得た。このようにして得たPLLA/シリカ及びPDLA/シリカのクロロホルム溶液を等量混合し、室温で2時間攪拌しシャーレに展開して24時間静置することでsc-PLAフィルムを得た。ここで得たヒドロキシル末端基修飾のハイブリッドフィルムをsc-PLA(L)/SiO<sub>2</sub>、カルボキシル末端基修飾のものをsc-PLA(R)/SiO<sub>2</sub>とする。なお、物性測定には、これらのフィルムを180°Cで2時間熱処理したものを使用した。

## 2.2. 物性測定

熱重量分析(TGA)測定はセイコーインスツル社製TG/DTA6200を使用し、無機残渣量を調べる際は昇温速度を5°C/minとし、30~800°Cの温度範囲で、200ml/minの乾燥空気中で行った。また、熱分解温度を測定する際は昇温速度を20°C/minとし、30~600°Cの温度範囲で、200ml/minの窒素気流中で行った。

示差走査熱量(DSC)測定はセイコーインスツル社製DSC6100を使用し、昇温速度を10°C/minとし、25~310°Cの温度範囲で行った。

X線広角回折(WAXD)測定はPANalytical社製全自動多目的X線回折装置X'Pert PRO MPDを用い、スキャンスピードは0.01[°/s]、測定範囲は3~40°で行った。

## 3. 結果と考察

乾燥空気中でハイブリッドフィルムのTGA測定を行い、800°Cにおける無機残渣量を求めた。SiO<sub>2</sub>の仕込み量10.0wt%に対して、sc-PLA(L)/SiO<sub>2</sub>においては3.3wt%、sc-PLA(R)/SiO<sub>2</sub>においては3.6wt%であった。無機残渣量と仕込み量の不一

1: 日大理工・学部・応化 2: 日大理工・院(前)・応化 3: 日大理工・院(後) 4: 日大理工・教員・応化 5: 日大短大・教員・応化

致については未反応の TEOS が精製した際に取り除かれたためだと考えられる。Fig. 1 に窒素気流中における TGA 測定の結果を示す。ハイブリッドフィルムの熱分解温度を 10wt% の重量減少とされる温度(T10)により見積もったところ、sc-PLA では 304°C であったのに対し、sc-PLA(R)/SiO<sub>2</sub>、sc-PLA(L)/SiO<sub>2</sub> ではそれぞれ 316、346°C であった。sc-PLA の T10 と比較すると、sc-PLA(R)/SiO<sub>2</sub> および sc-PLA(L)/SiO<sub>2</sub> のそれは、それぞれ約 12°C および約 42°C 高くなっている。これは、シリカが複合されることにより、熱分解温度が上昇することを示唆している。

シリカを導入することにより結晶のサイズや分散状態などのモルフォロジーに影響を及ぼすのではないかと考え、DSC により結晶化度と融解過程を確認した。Fig. 2 に DSC 測定の結果を示す。全てのフィルムで 200°C 以上の高い領域でステレオコンプレックス化に由来する融解挙動が観測された<sup>[1]</sup>。それらの融解エンタルピーから結晶化度を算出したところ、sc-PLA では 79.4% であったのに対し、末端修飾のみの ET-sc-PLA(R)、ET-sc-PLA(L) では 40.3、36.9% であった。これは末端を修飾されたことで結晶の形成が阻害され、結晶化度が低下したためだと考えられる。さらにシリカを導入した sc-PLA(R)/SiO<sub>2</sub>、sc-PLA(L)/SiO<sub>2</sub> では 38.6、38.9% となり、末端修飾させた後のシリカの導入では結晶化度に大きな影響はみられなかった。また、sc-PLA と ET-sc-PLA(L) および sc-PLA(L)/SiO<sub>2</sub> の融解挙動を比較すると共に 235°C にピークトップが観測されたのに対し、ET-sc-PLA(R)、sc-PLA(R)/SiO<sub>2</sub> ではピークトップは 225°C に観測され、低温側になだらかな融解挙動が観測された。これらのピーク温度や融解パターンから、修飾する末端によってモルフォロジーに変化が生じていることが示唆される。

Fig. 3 の WAXD の結果より、どのフィルムにも 12、21、24° 付近にステレオコンプレックス晶に由来する回折ピークのみが観測された<sup>[1]</sup>。しかし、ET-sc-PLA(L) と sc-PLA(L)/SiO<sub>2</sub> では sc-PLA と同じ回折角にピークが観測されるのに対して、ET-sc-PLA(R) と sc-PLA(R)/SiO<sub>2</sub> では全体的にやや広角側へシフトした回折ピークが観測されたことから、シリカが複合されたことによってステレオコンプレックス晶間の間隔が歪められたと考えられる。これらの結果は DSC の融解挙動ともよく一致する。

#### 4. 結言

sc-PLA にシリカを複合することにより熱分解温度が上昇した。また、ヒドロキシル末端修飾とカルボキシ末端修飾では、形成される結晶のモルフォロジーに変化が生じており、両者の熱分解温度に違いがみられた。

#### 参考文献

- [1] H. Tsuji, *Macromol. Biosci.*, **5**, 569-597 (2005).  
 [2] Tran H. Thi, M. Matsusaki, H. Hirano, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.*, **49**, 3152-3162 (2011).  
 [3] 小出, 奈良, 伊掛, 室賀, 清水, *Polym. Prepr. Jpn.*, **59**, No.1, 1089 (2010).

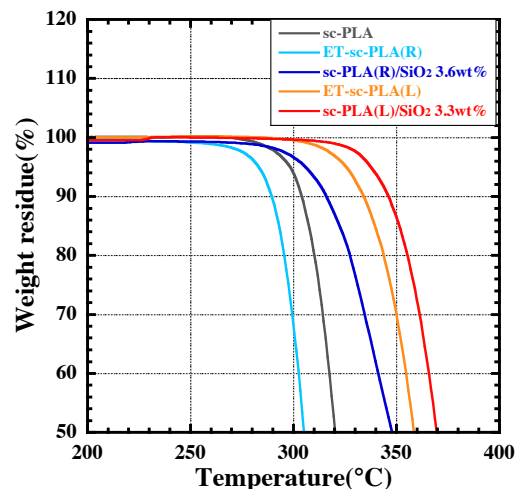


Fig. 1 TGA curves of sc-PLA, ET-sc-PLA and sc-PLA/SiO<sub>2</sub> hybrid films.

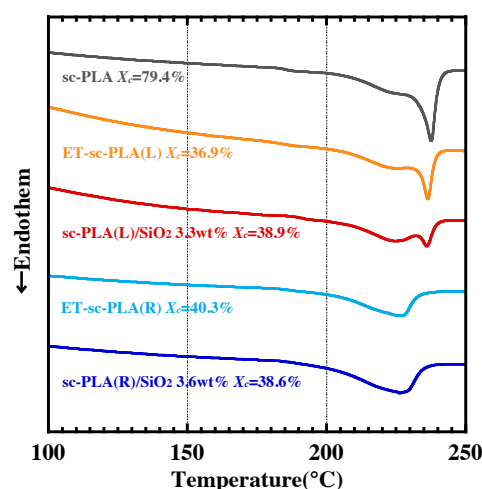


Fig. 2 DSC curves of sc-PLA, ET-sc-PLA and sc-PLA/SiO<sub>2</sub> hybrid films.

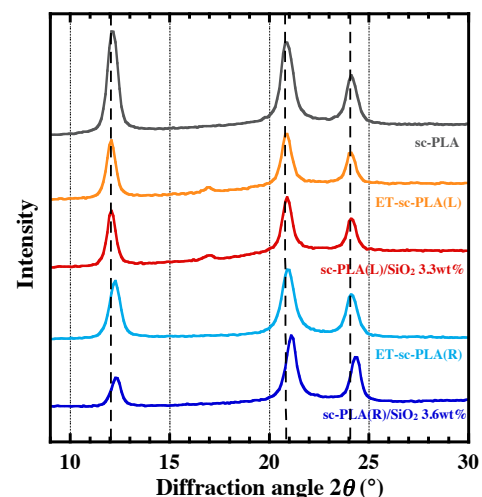


Fig. 3 WAXD patterns of sc-PLA, ET-sc-PLA and sc-PLA/SiO<sub>2</sub> hybrid films.