

ポリ乳酸の多孔質化・複合化による機能性材料の開発

田中 孝明*・谷口 正之

生分解性プラスチックの代表であるポリ乳酸は、食品容器やゴミ袋などの日用品から、自動車部品や電子機器の筐体などの耐久消費財の部品にまで幅広く使用されるようになりつつある^{1,2)}。ポリ乳酸は、そのモノマーである乳酸が農産副産物などの低利用バイオマスから発酵生産が可能のため、化石資源に依存しないバイオマスプラスチックとしても注目されている（図1）。

本稿では、ポリ乳酸の幅広い用途開発のための材料の高性能化と我々の取り組んでいる多孔質化・複合化を用いた機能性材料の開発について解説する。

ポリ乳酸材料の高性能化

ポリ乳酸は、1970年代から生体吸収性を利用した医療用材料としての応用研究が進められてきたが³⁾、プラスチックごみ問題、炭酸ガス排出削減対策から、環境に優しい材料として注目されるようになってきた（表1）。主として後者の理由により、生産技術の進歩によって価格が低下している。しかし、現在においてもなお、ポリ乳酸は汎用プラスチックと比較して高価であり、生分解性の特性を生かしつつも、高性能・高機能な材料の開発が必要である。

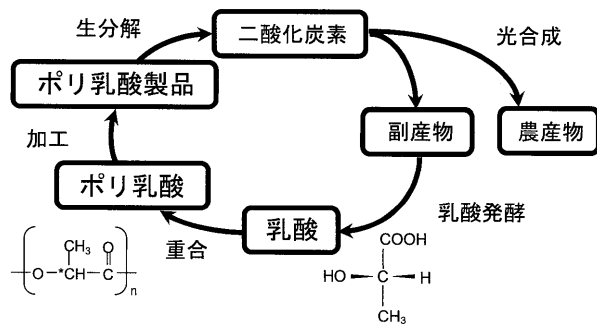


図1. ポリ乳酸と産業・環境との関わり

表1. ポリ乳酸・乳酸共重合体製品

医療用途	環境用途
手術糸	食器・トレー
骨固定材料	ゴミ袋
再生医療用材料 (足場材料, GTR)	農業用マルチフィルム
DDS 用材料	自動車部品
	電子機器筐体

ポリ乳酸単独では機械特性、耐熱性、加工特性などが不足する場合には、植物繊維や無機化合物と複合化することにより、これらの性質を向上させて使用される。たとえば、30%のケナフ繊維とポリ乳酸のコンポジット材料では、結晶化速度は2倍から3倍に増加（半結晶化時間の減少）し、引張弾性率、貯蔵弾性率が30%程度向上することが知られている⁴⁾。また、ポリ乳酸と層状珪酸塩の一種（トリメチルオクタデシルアンモニウムイオンにより修飾したモンモリロナイト）とのナノコンポジット化材料では、結晶化速度が15-20倍に増加し⁵⁾、引張弾性率、破断応力、荷重たわみ温度、酸素に対するバリア性が向上することが報告されている⁶⁾。結晶化速度の向上により、射出成形時の冷却時間の短縮化が可能となる。

ポリ乳酸材料の多孔質化

機能性の賦与は材料の用途の拡大に役立つ。ポリ乳酸を含む生分解性プラスチックへの機能性の賦与には、多孔質化、微粒子化、生体関連物質との複合化、ゲルとの複合化などの方法が使われている。ポリ乳酸を含む高分子材料の多孔質化は、材料の軽量化、内表面の拡大、分離機能の付与を目的として行われる。

多孔質化の方法としては、塩などの溶解性の微粒子を用いたポロジェン法（ポリ乳酸と微粒子を混合して固化した後に微粒子を溶出する）⁷⁾、ガスの発泡を利用した発泡法⁸⁾、高分子溶液の物理化学的な変化を用いる相分離法がある⁹⁻¹¹⁾。発泡法では主として閉鎖的な（クローズセルの）多孔質材料が作製され、材料の軽量化や力学的な緩衝性の向上に用いられる⁷⁾。我々は相分離法を用いて多孔質ポリ乳酸材料を開発している。相分離法ではミクロな貫通孔の作製が可能であり、溶媒の種類や濃度、温度を変化させることにより、多孔質体の空隙率や孔径を制御できる。

相分離法には大きく分けて、非溶媒誘起相分離法⁹⁾と熱誘起相分離法^{10,11)}とがある。非溶媒誘起相分離法は、高分子溶液をフィルム上にキャストし、高分子を溶解しない溶媒（非溶媒：水、メタノールなど）に接触させることにより、相分離と高分子の固化を行う方法である。それに対し、熱誘起相分離法では、高温で高分子を有機溶媒に溶解し、溶液を型に入れた後、冷却することにより相分離と固化を行う（図2）。用いた有機溶媒を除去することにより多孔質体が作製できる。いずれの方法でも、相分離の条件により固-液型相分離または液-液型相分離

* 著者紹介 新潟大学工学部機能材料工学科、超域研究機構（准教授） E-mail: tctanaka@eng.niigata-u.ac.jp

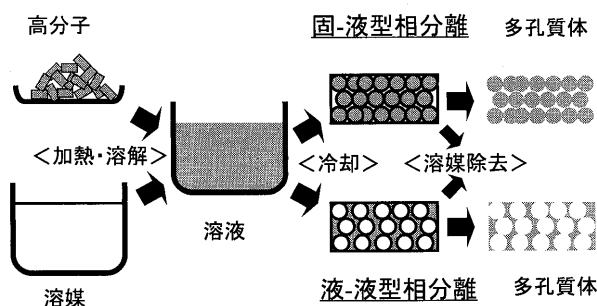
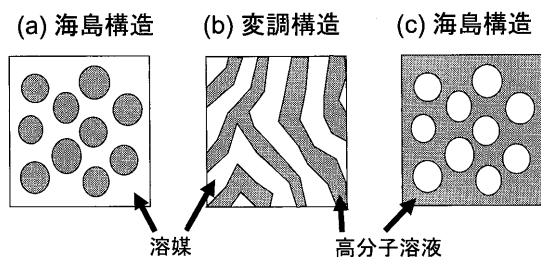


図2. 熱誘起相分離法を用いた多孔質化



低い ← 溶液中の高分子濃度 → 高い

図3. 液-液型相分離により得られる構造

が起こる。

固-液型相分離で多孔質体を作製すると、粒子の結合した構造が生じる¹⁰⁾。液-液型相分離では、溶液中の高分子濃度により次の3種類の構造が生じる(図3)¹¹⁾。高分子濃度が低いときには、溶媒の中に高分子溶液の液滴が生じ、海島構造が生じる。高分子濃度が高いときには、高分子溶液の中に溶媒の液滴が生じて、同じく海島構造となる。中間の濃度で急冷すると網目状の変調構造が生じる。溶媒を除去すると(a)の場合は微粒子が、(b)と(c)の場合は多孔質体を作製できる。

多孔質体の孔径は冷却速度によって制御することが可能である。液滴の直径は時間の約0.3乗に比例して増加することが知られている。急冷すると短時間で構造が固定されるために孔径が小さくなり、徐々に冷却すると液滴が大きく成長するため、大きな孔を作製できる(図4)。

図5は液-液型熱誘起相分離法で作製したポリ乳酸多孔質材料の断面写真である。溶媒には含水1,4-ジオキサンを用いた。5-10 μmの孔を有する多孔質となっていた。この多孔質材料を分離膜として用いると酵母懸濁液のろ過が可能であった¹²⁾。また、酸化酵素ラッカーゼを生産する白色腐朽菌 *Trametes versicolor* の膜面液体培養用の多孔質膜としても利用可能であった¹³⁾。

ポリ乳酸と他の生分解性プラスチックとの複合化

多孔質構造の制御のために、ポリ乳酸とポリカプロラクトンの2種類の生分解性プラスチックを組み合わせ

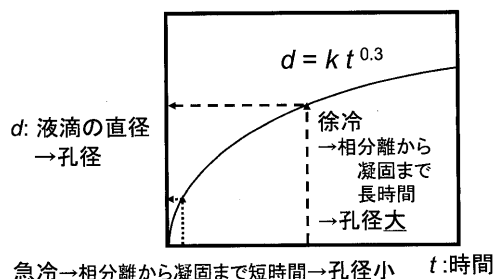


図4. 温度変化による孔径制御

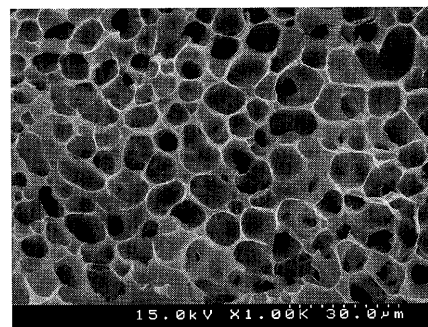


図5. ポリ乳酸製多孔質膜断面

た、ポリマーブレンドを用いた多孔質膜の開発を行った。ポリカプロラクトンなどの化石資源由来の生分解性プラスチックはバイオマスプラスチックが安価になるまでの代替材料として有効と考えられる¹⁴⁾。また、ポリ乳酸などのバイオマスプラスチックと複合化することにより、高機能な材料が開発される可能性がある。

ポリカプロラクトン単独のろ過膜はろ過抵抗が低かったが、孔が大きく酵母菌体を保持することができなかった。ポリ乳酸膜は酵母を保持できたが、ポリカプロラクトン膜と比較するとろ過抵抗が大きく、ろ過を行うには高い圧力をかける必要があった。そこで2種類の生分解性プラスチックをブレンドすることにより、酵母の保持が可能で、ろ過抵抗の低いろ過膜の開発を目指した。

まず、1対1でブレンドして多孔質膜を作製したところ、図6aの写真のように3層に剥離してしまった。そこで、ブレンド比を変えて検討したところ、4対1のブレンド比の場合、一体化した膜が作製され、ろ過抵抗も低く、酵母の保持も可能な膜を作製することができた(図6b)¹⁵⁾。

図7に作製した多孔質膜を用いた酵母菌体懸濁液のろ過実験の結果を示す。ポリマーブレンド膜を用いるとポリ乳酸の場合と比較して低い過圧力で短時間でろ過ができた。

ろ過実験の結果の解析とろ過終了後のろ過膜断面の観察により、ポリ乳酸膜は表面阻止型のスクリーンフィルターであり、ポリマーブレンド膜はフィルター内で粒子を捕捉するデプスフィルターであることが分かった。ス

特 集

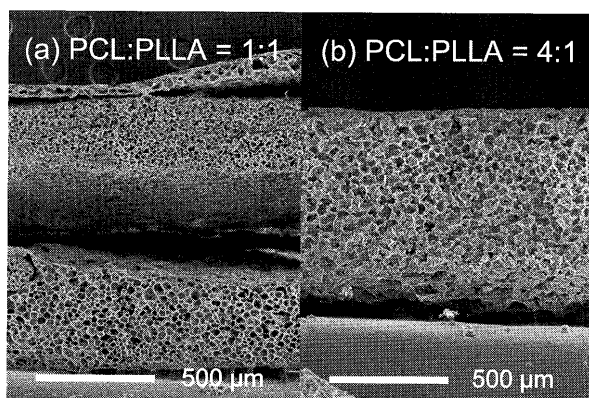


図6. ポリ乳酸-ポリカプロラクトン-ポリマーブレンド膜

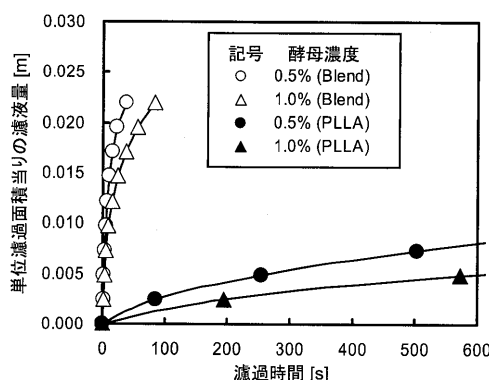


図7. ポリ乳酸-ポリカプロラクトン-ポリマーブレンド (Blend) 膜とポリ乳酸 (PLLA) 膜を用いた酵母懸濁液のろ過。ろ過圧力 (膜間圧力差): Blend膜, 2.2 kPa; PLLA膜, 150 kPa.

クリーンフィルターではろ過膜の表面に密集して目詰まりするため、ろ過抵抗が大きく増加し、ろ過速度が著しく低下した。デブスフィルターでは、粒子が分散されて目詰まりするため、ろ過速度が高くなった。膜は目詰まりするが、生分解性プラスチック製ろ過膜は目詰まり後にコンポスト化処理装置で分解可能なため、工場からの廃棄物を削減できると考えられる。

ポリ乳酸多孔質材料とゲルとの複合化

生分解性プラスチックは、生体吸収性を利用した医療への応用も検討されている。たとえば、再生医療では「細胞の足場」や目的の形状に組織を再生するための生分解性の多孔質膜が開発されている。

我々はポリ乳酸多孔質材料の薬物送達システム DDS への応用について研究している。手術後の感染防止のために、ゲンタマイシンなどの抗生物質を徐放する材料を開発している。薬物の徐放にはゲル高分子を用いるが、ゲル単独では強度が低いため、生分解性プラスチック多孔質体を用いて強度の調節を行うことを目指している (図8)¹⁶⁾。ポリ乳酸を含む生分解性プラスチック多孔質体のみでは急速に放出量が低下したが、2%のアルギン

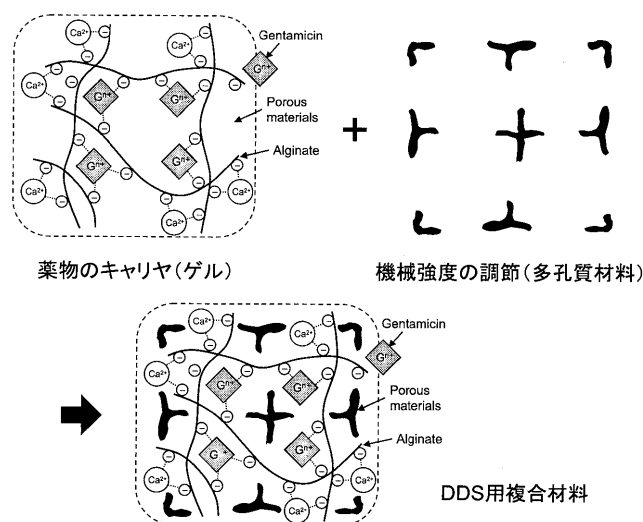


図8. 生分解性プラスチック多孔質体を用いたDDS用複合材料

酸カルシウムゲルを複合化すると、ゲンタマイシンを6日間徐放することができた。また多孔質材料により、複合材料の弾性率が向上することも示された。

以上のようにポリ乳酸 (乳酸共重合体や生分解性ポリマーブレンドも含む) は多孔質化・複合化することにより、バイオプロセスや医療に有効な機能性材料が開発可能である。新規機能性材料の開発により、ポリ乳酸系生分解性プラスチックの応用がますます広がることが期待される。

本稿で紹介した我々の研究¹²⁻¹⁶⁾の実施には、科学研究費補助金基盤研究 (C)、科学技術振興機構シーズ発掘試験、ならびに新潟大学プロジェクト推進経費のご支援をいただいた。

文 献

- 1) Gross, G. A. *et al.*: *Science*, **297**, 803 (2002).
- 2) Lunt, J.: *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 145 (1998).
- 3) 筏 義人 (編): 生分解性高分子, p.3, 高分子刊行会 (1994).
- 4) Pan, P. *et al.*: *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 1511 (2007).
- 5) Day, M. *et al.*: *J. Therm. Anal. Calor.*, **86**, 623 (2006).
- 6) Ray, S. S. *et al.*: *Polymer*, **44**, 857 (2003).
- 7) Mikos, A. G. *et al.*: *Polymer*, **35**, 1068 (1994).
- 8) Gibson, L. J. *et al.*: *Cellular Solids*, 2nd ed., p.4, Cambridge University Press (1997).
- 9) Mulder, M.: *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed., p. 77, Kluwer Academic Publishers (1996).
- 10) Lloyd, D. R. *et al.*: *J. Membr. Sci.*, **52**, 239 (1990).
- 11) Lloyd, D. R. *et al.*: *J. Membr. Sci.*, **64**, 1 (1991).
- 12) Tanaka, T. *et al.*: *J. Membr. Sci.*, **238**, 65 (2004).
- 13) Tanaka, T. *et al.*: *Biochem. Eng. J.*, **33**, 188 (2007).
- 14) Tanaka, T. *et al.*: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **39**, 144 (2006).
- 15) Tanaka, T. *et al.*: *Desalination*, **193**, 367 (2006).
- 16) Tanaka, T. *et al.*: *IUMACRO-07*, W-60, New York (2007).