

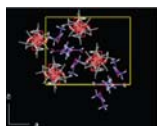
環境親和性高分子ゲルの結晶形による構造・物性の制御

松田研究室

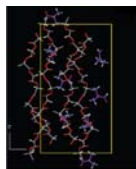
ポリ乳酸と溶媒の複合体結晶

ポリ乳酸の性質

- 低環境負荷で製造できる。
- 生体親和性が高い。
- 複雑な結晶挙動を持つ。
 α , β , γ , α' , α'' , ステレオコンプレックス(sc) ...



- 丸林ら (Macromolecules 2012, 45, 1384.) はポリ(L-乳酸) (PLLA) のフィルムをある種の溶媒を曝すと溶媒と複合体を形成して ϵ -結晶を形成得ることを報告。
N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、 γ -ブチロラクトン、1,3-ジオキソラン、シクロペンタノン、テトラヒドロフラン



複合体結晶によるポリ乳酸のゲル化

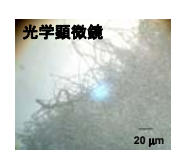
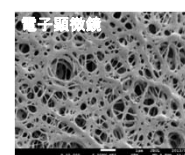
- ポリ乳酸を ϵ -結晶を誘起する溶媒に加熱・溶解後、冷却するとゲル化した。が、 α -結晶を誘起する溶媒では容易にゲル化しない。

Danielら (Macromolecules 2002, 35, 2243.) はシンジオタクチックポリスチレンが1,2-ジクロロエタンや1-クロロプロパンを包接してゲル化することを報告



- ① PLLA (分子量70万、光学純度98.4%) を ϵ -結晶を誘起する溶媒 (主にDMF) に (加熱) 溶解
 - ② (冷凍庫で) 静置
 - ③ 容易にゲル化
- α -結晶を誘起する溶媒中
● 容易にゲル化しない

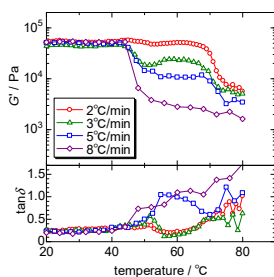
ゲルの構造観察



100 nmオーダーの繊維が骨格となつて網目状構造を維持して溶媒の流動を抑える

DMFゲルの耐熱性

DMFゲルを異なる速度で加熱しながら貯蔵弾性率 (G' 変形しにくさを示す物性値) を測定



昇温速度が遅いと40 付近でゲルが流動

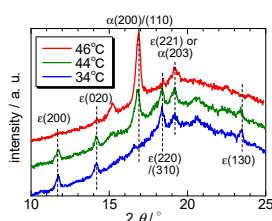
← ϵ -結晶がより高温まで溶けない α -結晶に変化する前に溶けて流動してしまう。

- 昇温速度が遅ければ高温でも流動しにくいポリ乳酸ゲルになる

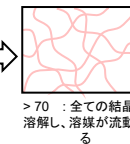
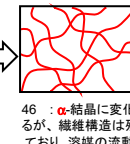
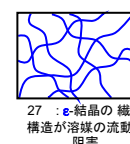
ϵ -結晶: ゲル化に有利だが低融点 (耐熱性が低い)
 α -結晶: ゲル化には不利だが高融点 (耐熱性が高い)
高温では ϵ -結晶が α -結晶に変化する

DMFゲルのX線回折パターン

十分に遅い加熱速度でDMFゲルのX線回折パターンを測定



低温では ϵ -結晶による回折ピークが観測され、昇温によって α -結晶による回折が混在するようになり、最終的に α -結晶のピークだけになる (加熱途中で一旦結晶が全て融解してなくなることはなく、結晶による繊維構造を維持したまま結晶の種類が変わる)

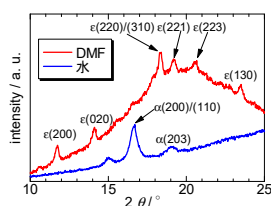


一旦 ϵ -結晶でゲル化したら、その後は α -結晶に変わってもゲル状態を維持する。

DMFゲルの溶媒を水に交換

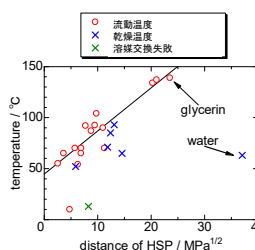


- ① DMFでゲル化
- ② ゲルを水に浸漬
- ③ ハイドロゲル (溶媒が水のゲル) を作製



- 溶媒交換によってゲルは ϵ -結晶のピークから α -結晶のピークに変化
- DMFゲルの加熱時の挙動と類似

ゲルの溶媒交換と流動温度



- ① PLLAでDMFをゲル化
 - ② 1-プロパノールに浸漬して α -結晶化 (X線回折で確認)
 - ③ 種々の溶媒に浸漬して溶媒交換 (赤外分光で確認)
 - ④ 貯蔵弾性率を測って流動温度を決定
- 概ねPLLAと親和性が低い溶媒に交換すると高温までゲル状態を保持 (低沸点で乾燥してしまうゲルを除く)

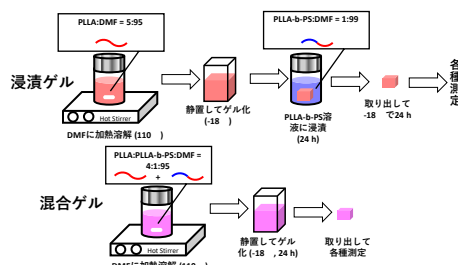
DMFでゲルを作製した後、多くの溶媒に交換可能であり、交換後の流動温度も予想できることを示した。

※ distance of HSP: ハンセン溶解性パラメーターの距離 (大きい程ポリ乳酸と溶媒の親和性が低く、ポリ乳酸を溶かしにくい溶媒であることを示す)

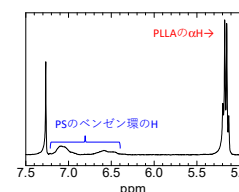
ナノファイバー中での高分子構造構築

一旦、 ϵ -結晶によるナノファイバー構造を構築すれば、その後他の結晶形になってもゲル状態を保てる。

- 一旦、ナノファイバー構造を構築した後に再度ポリ乳酸の溶液に浸漬することでナノファイバー中での高分子構造の構築を目指す。
- ポリ乳酸の単独重合体では浸漬させる溶液のゲル化を阻止するために40 以上で加熱する必要があるため、室温でDMFに溶解するポリ乳酸とポリスチレンのブロック共重合体 (PLLA-b-PS) を使用した。(40 のDMFにゲルを浸漬させると溶解してしまうため)

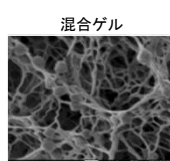
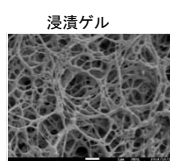


浸漬ゲル中のPSの確認



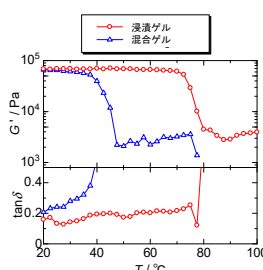
- ゲルを乾燥後に $CDCl_3$ に再溶解させてNMR測定したところ、PLLA-b-PSは20 wt% (5 wt%のPLLAのゲル網目に1 wt%のPLLA-b-PS溶液を浸漬)
- ゲル網目にPLLA-b-PSが概ね浸漬した。

浸漬ゲル、混合ゲルの電子顕微鏡観察



- ナノファイバー構造に加えて、球状構造が見られた。
← PLLA-b-PSを少なくすると球状構造は減少したのでPSブロックに起因。
- 浸漬ゲルではナノファイバー構造が多く残っているが混合ゲルでは崩れて網目が粗くなっている部分がある。

浸漬ゲル、混合ゲルの耐熱性



- 浸漬ゲルでは流動温度が上昇したが混合ゲルではPLLAだけのゲルとほぼ同じ温度だった。
- 浸漬ゲルではPLLAのナノファイバー構造を維持しつつ、PLLA-b-PSの会合体がナノファイバーを補強した。