

日本包装学会 第33回年次大会 学生ベストポスター賞のご紹介

受賞テーマ：

Poly(D, L-lactide-co-glycolide) 膜の組成比と気体透過特性との関係

受賞者：

明治大学 理工学部 小野寺 壮真様

【小野寺壮真様の受賞へのお言葉】

この度は、日本包装学会第33回年次大会において学生ベストポスター賞に選出していただき、大変光栄に感じております。発表を聞いてくださった皆様、誠にありがとうございました。

当研究室では、「地球にやさしいプラスチックの創製」を目的として日々新たな高分子材料の研究に励んでおります。私は、高分子化学への興味と「環境問題の解決に貢献できる研究がしたい」との思いから当研究室を志望し、特にプラスチック包装容器と海洋汚染の問題について学んできました。

近年は環境への配慮から、自然に優しいプラスチックの研究が盛んになっており、生分解性を有するポリ乳酸などの利用も積極的に行われています。しかし、これらの物質は管理されたコンポスト条件でしか素早く分解せず、海洋へ流出してしまうとゴミとして長期間残存します。そこで、海洋にプラスチックゴミが流出してしまった際のリスク低減のひとつとして、海洋中で安全に分解するプラスチックが求められると考え、この研究に取り組んできました。

研究に対する苦勞という点では、本大会でどうしたら分かりやすく研究内容を伝えられるかということに苦勞しました。私は学会発表の経験がなかったため、ポスターにどこまでの情報を盛り込んでよいか分からず、最初にポスターを作成した際は文字だらけの非常に見づらいポスターを作成してしまいました。しかし指導教員の永井先生から、「たとえどんなに良い研究でも見てもらわねば意味がない、ポスター発表では人の目を引く工夫も大切だよ」とアドバイスをいただき、研究室の仲間と試行錯誤を重ねながらなんとか発表までこぎつけることができました。最後に、本研究を遂行するにあたりご指導いただきました永井先生をはじめ、研究室の皆様、研究に関わっていただいたすべての方々に深く感謝申し上げます。



受賞式
包装学会副会長：宮田先生（左）
受賞者：小野寺様（右）

明治大学理工学部 永井研究室リンク先

<https://www.isc.meiji.ac.jp/~nagailab/index.html>

★次頁に要旨集を掲載しています。

Poly(D, L-lactide-co-glycolide)膜の 組成比と気体透過特性との関係

○ (学) 小野寺 壯真 (正) 永井 一清
明治大学 理工学部

<緒言>

プラスチックはその利便性の高さから私たちの生活に欠かせない材料であるが、海洋に流出した廃棄物が生態系に悪影響を及ぼすことが問題視されている。プラスチックの生産量は年々増加傾向にあり、不法投棄や自然災害によるプラスチックごみの流出を完全に防ぐことは困難であるため、技術的な解決策が求められる。そこで本研究では、海洋分解性を持つ poly(D, L-lactide-co-glycolide) (PLGA) に着目した。PLGA は海洋中で微生物の存在が無くとも、加水分解によってモノマーまで分解されることが報告されている。モノマーである乳酸とグリコール酸は自然界に広く存在し、分解生成物が環境へ与える負荷が小さいと考えられる。PLGA を海洋プラスチックごみの大部分を占める包装材料に応用することで、海洋汚染問題の解決に寄与することが期待される。高分子材料を包装材料へ応用する際には、内容物を酸化などの劣化から防ぐためのガスバリア性が重要となるが、PLGA 膜の気体透過性については未だ報告例がない。また、PLGA は共重合体であることから、モノマーである乳酸とグリコール酸の組成比が膜の気体透過性に及ぼす影響を明らかにする必要がある。そこで本研究では、乳酸のホモポリマーである PLA を比較物質として、組成比の異なる 2 種類の PLGA 膜について気体透過量測定を行い、PLGA 膜のガスバリア性を解明する。

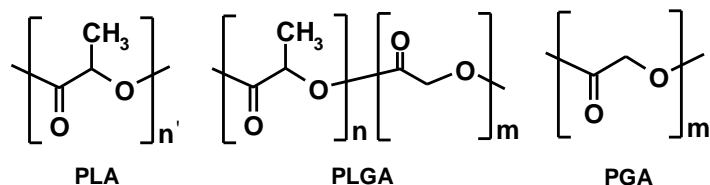


Fig. 1 Chemical structures of PLA, PLGA and PGA.

<実験>

本研究では Sigma-Aldrich 合同会社より購入した PLGA をそのまま使用した。乳酸とグリコール酸の共重合比 (モル比) は 85/15 (PLGA85/15)、50/50 (PLGA50/50) であった。PLGA の製膜は、溶媒として dichloromethane を用いた溶剤キャスト法により行い、膜厚が 20 μm から 40 μm の膜を実験に供した。気体透過量測定は差圧法にて行い、測定温度 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 、供給気体圧力 $76 \pm 1 \text{ cmHg}$ の条件下で、水素、二酸化炭素、酸素、窒素及びメタンの 5 種類の純気体に対して測定を行った。PLA のデータは当研究室から報告した値を用い、気体透過係数は結晶化度が 0% で完全に非晶な膜と比較した[1]。

<結果・考察>

FT-IR 及び NMR 測定の結果から、製膜前後で一次構造の変化は見られなかった。また、示差走査熱量測定ではガラス転移を示す吸熱ピークが観察された。1st heating scan の結果から算出した各組成のガラス転移点 (T_g) を Table 1 に示す。Table 1 より、本実験に供した PLGA 膜はガラス状態であった。いずれの組成についてもガラス転移は単一の吸熱ピークを示したことから、実験に供した PLGA は

ランダムコポリマーであることが示唆された。広角 X 線回折 (WAXD) 測定では、PLGA85/15 では $2\theta = 15^\circ$ 付近をピークトップ、PLGA50/50 では $2\theta = 20^\circ$ 付近をピークトップとした、非晶領域を示すブロードなピークが観察された。WAXD 測定から非晶領域のピークトップにおける d -spacing (高分子鎖間隙) を算出したところ、PLA は 5.99 \AA 、PLGA85/15 は 5.47 \AA 、PLGA50/50 は 4.65 \AA であり、glycolide 部の増加に伴い、 d -spacing が減少した。さらに、偏光顕微鏡による膜表面の観察において偏光が見られなかったことから、本実験に供した PLGA 膜は非晶であった。そこで、組成比の違いが高分子鎖の凝集性に与える影響に着目し、Fedros の原子団寄与法から各組成の凝集エネルギー密度 (CED) を算出した。また、非多孔膜における膜内での気体分子の拡散は膜内の自由体積の大きさや分布に影響されることから、van Krevelen による原子団寄与法より、自由体積分率 (FFV) を算出した。各試料の膜密度、 CED 及び FFV の値を Table 1 に示す。

Table 1 T_g , Membrane density, CED and FFV of PLA, PLGA and PGA membranes

Polymer	T_g ($^\circ\text{C}$)	Membrane density (g/cm^3)	CED (MPa)	FFV
PLA	60.3 ± 2.1	1.257 ± 0.001	517.6	0.191
PLGA85/15	51.1	1.290 ± 0.001	534.1	0.182
PLGA50/50	49.4	1.360 ± 0.001	580.1	0.170
PGA	38.8	1.599 ± 0.001	672.7	0.089

Table 1 より、PLGA では glycolide 部の割合が増加するほど高分子鎖の凝集性が高まり、膜内の FFV も低下したと推察した。この結果は、 d -spacing が減少する傾向と一致し、PLGA 膜は glycolide 部の増加に伴い、密な構造をとることが明らかとなった。

Fig. 2 に、縦軸に PLA 膜及び PLGA 膜の気体透過係数、横軸に気体の動的分子径をとったグラフを示す。Fig. 2 より、PLGA 膜の気体透過係数は、水素、二酸化炭素、酸素、窒素、メタンの順に小さくなり、PLA 膜と同様に動的分子径の増加に伴って減少する傾向を示した。また、いずれの気体においても、glycolide 部の増加に伴い気体透過係数が減少した。これは、高分子鎖が密な構造をとることで、膜内で気体分子の拡散が抑制されたためだと推察した。

<結言>

PLGA 膜は PLA 膜と比較して高いガスバリア性を有し、glycolide 部の増加に伴ってガスバリア性が向上した。PLGA 膜は glycolide 部の割合が大きいほど密な構造を取り、これによって膜内で気体分子の拡散が抑制されることで気体透過係数が減少したと推察した。

<参考文献>

[1] H. Sawada, Y. Takahashi, S. Miyata, S. Kanehashi, S. Sato, and K. Nagai, Gas Transport Properties and Crystalline Structures of Poly(lactic acid) Membranes, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 35, 241-246 (2010).

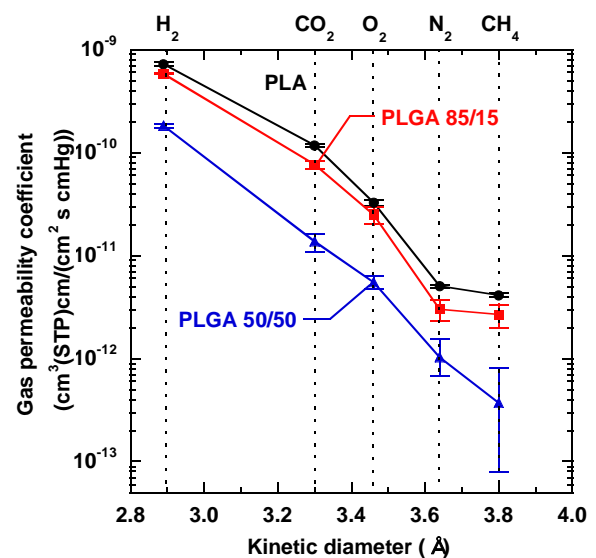


Fig. 2 Relationship between gas permeability coefficient and Kinetic diameter of H₂, CO₂, O₂, N₂, CH₄ at 30°C.