

# 結晶自己組織化を用いたポリ乳酸生分解性構造化微粒子の創製\*

岩 田 昇 子 \*\*  
関 口 博 史 \*\*  
中 野 涼 子 \*\*  
八 尾 滋 \*\*

## Creation of Structural Poly Lactic Acid Particle by Using Crystalline Self-assembly Force

Shoko IWATA\*\*, Hiroshi SEKIGUCHI\*\*, Ryoko NAKANO\*\* and Shigeru YAO\*\*

Crystallization is the simple, the most structural and regularity force among polymer self-assembly force. The porous particle of polyamide 6 had been created by using this force. On the other hand, thinking about the usage of polymer particles, it is impossible to recover the used particles and they are released to the environment as they are. So we are required to select the material that has less load to the environment. In this time, we selected Poly lactic acid that was made from biomass. By using crystalline self-assembly force, we had created structural card-house like particles.

**Key Words** : Crystalline Polymer, Spherical particle, Structural particle, Self-assembly force, Poly lactic acid

### 1. はじめに

1990年からプラスチック廃棄による環境汚染が深刻な社会問題となっている。また一方では、化石資源の枯渇の問題もあり、これらを解決することを目的に、日本では2000年から、3R政策<sup>1)</sup>、容器包装リサイクル法<sup>2)</sup>が施行されている。この結果、プラスチックの回収量は年々増加しており、新たなリサイクル手法の検討も、行われている<sup>3)~8)</sup>。

このように消費者のレベルで回収が可能なプラスチック製品に対しては、これら施策は非常に有効に機能して

いる。しかしながら他方、化粧品や歯磨き粉に含まれるプラスチック微粒子は、粒子が排水フィルターが目より細かいため、回収がほぼ不可能であり、環境中にそのままの形で排出されている。つまり、これまで微粒子は3R政策などの環境対策の施策で対応できない、グレーゾーンとされていた。

しかし、2012年にアメリカ合衆国における環境団体5Gyresの調査により、エリー湖でマイクロビーズとみられる微細プラスチックが大量に見つかり、場所によっては60万粒/km<sup>2</sup>に相当する汚染度であったことが報告された<sup>9)</sup>。同団体の調査では、マイクロビーズは粒子の表面に殺虫剤などの化学物質が吸着しやすく、これを食した魚は、体内に有害物質を蓄積する可能性があることが警告されている。これを受け、2014年2月頃から、

\* 平成27年5月21日受付

\*\* 化学システム工学科

Table 1 に示すように、ニューヨーク州 (NY 州)、イリノイ州 (IL 州)、カリフォルニア州 (CA 州) で 5mm 以下のマイクロビーズの化粧品やパソコン製品への使用禁止に関する法案が提出されている<sup>10)</sup>。

この動きを受け、日本でも環境省が海上浮遊プラスチックごみに関する調査行っており、国内でも同様の法案が提出される可能性がある<sup>11)</sup>。従って、高分子の微粒子を作製する際には、環境に与える負荷がなるべく少ないバイオマス素材を選ぶことが求められる。このようにバイオマス高分子を原料に用いることは環境的にメリットがあるが、またそれ以上に生分解性高分子を微粒子化できれば、環境負荷の軽減効果がさらに大きいと考えられる。さらに生体への利用を考慮した場合、皮膚との親和性などの派生効果も期待することができる。

他方、高分子微粒子の分野では、従来から生産されてきた真球状の形状ではなく、光の散乱能や吸着能に特性を持つ異形もしくは多孔粒子に注目が集まっている。その中でも、結晶の自己組織化力を用いることで、真球状の粒子ではなく、壁のついたような構造性を持つ微粒子を作製する試みが、ポリアミド6 (宇部興産)、またはポリアミド11 (八尾研究室) でなされてきた<sup>12), 13)</sup>。この自己組織化力を用いる粒子の作製法は、簡便かつ構造化や規則性に富んだものと期待できる。

今回、我々は以上のことを鑑み、生分解性高分子である

ポリ乳酸 (PLA) を原料として、結晶性高分子の自己組織化力を利用した、構造化微粒子の調製を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1 試料

今回試料としては、(株)武蔵野化学のL体であるポリ乳酸 (PLL10529: 射出グレード) を使用した。Fig.1 にはL体ポリ乳酸の化学構造式を示す。

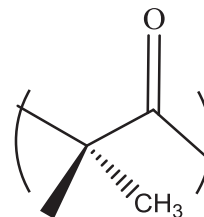


Fig.1 Chemical Structure of L Poly lactic acid.

ポリ乳酸は、トウモロコシやサトウキビに含まれる澱粉をグルコースに戻し、乳酸に変換し重合することによって得られる最もよく知られた生分解性を持つバイオマス由来のプラスチックである<sup>14)</sup>。

Table1 Bill about micro beads.

	規制対象 (概要)	法案状況	発効
NY 州	5mm 以下のマイクロビーズを使用する化粧品	2014/2/11 (法案提出) 2014/5/5 (下院通過) 2014/8 [上院審議中]	2016/1/1(製造禁止) 2016/1/1(販売禁止)
IL 州	5mm 未満の生分解不可能なプラスチックが意図的に加えられたものをいい、洗い流せるクレンジング、または角質除去用途に使用されるもの	2014/1/28 (法案提出) 2014/4/8 (上院通過) 2014/5/22 (下院通過) 2014/6/9 (州知事署名) ⇒法案成立へ	2017/12/31 (製造禁止) 2018/12/31 (販売禁止)
CA 州	50~500μ の生分解不可能なプラスチック	2014/2/13 (法案提出) 2014/5/23 (下院通過) 2014/8/21 (上院不通過) 2014/8/21 (修正承諾)	2019/1/1 (製造禁止) 2020/1/1 (販売禁止)

## 2-2 微粒子の作製

結晶性高分子を溶液から結晶化する場合、希薄溶液系でゆっくり結晶化させると単結晶ができ、濃厚溶液系で急速に貧溶媒化すると凝集沈殿がおこることが一般によく知られている。一方、準希薄系で若干品溶媒を添加し、平衡状態をわずかに相分離域にずらし、比較的ゆっくりと結晶化を行わせると、球晶構造のような、ある程度微結晶が集合した、異形の結晶性微粒子が得られることが八尾らにより示されている<sup>12)</sup>。

今回はこの手法に準じ、まず結晶化に適した溶媒と濃度の選定、さらに貧溶媒の添加量のスクリーニングを行った。またこの実験の結果を踏まえ、結晶性微粒子の創製を行った。

## 2-3 微粒子特性の評価

作成した微粒子の形状的な特性は、走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM6060) を用いて観察した。

また比表面積はガス吸着装置 (Tristar3000 V6.08A) を使用し、窒素吸着により測定を行った。

## 3. 結果と考察

### 3-1 最適濃度の検討

まず、ポリ乳酸の良溶媒としてクロロホルム、ジメチ

ルケトン、メチルエチルケトンを選択し、その溶解性を調べた。これら3種類の溶媒を各18gずつ量り取り、それぞれ蓋付きのサンプル瓶に入れ、その中にポリ乳酸を2gずつ加え、マグネチックスターラーで1日攪拌した。結果、クロロホルムだけがポリ乳酸を全て溶かしていたことから、本実験の溶媒としてクロロホルムを選択した。

一方貧溶媒としては、今回はエタノールで検討を行った。結晶性自己組織化を生じる濃度範囲を探索するため、以下の手順で実験を行った。

- ① 溶媒としてクロロホルムを用い、2wt%~5wt%のポリ乳酸溶液を作成した。これを母液として、5wt%刻みでエタノールを添加し、沈殿が生じる母液濃度範囲及びエタノール濃度範囲を定める。
- ② ①で求めた濃度範囲の母液を作成し、エタノールを0.1wt%刻みで添加し、攪拌・静置し、沈殿の生成を確認する。更に沈殿した微粒子を乾燥させSEM画像観察する。
- ③ 形状が比較的安定する粒子が作成されたエタノール濃度範囲で、再現性の確認を行い、粒子形成の沈殿条件を決定する。

Fig.2にはこのようにして行った、スクリーニング実験の手順を示す。

Fig.3には、この時得られた沈殿を乾燥させたシャー

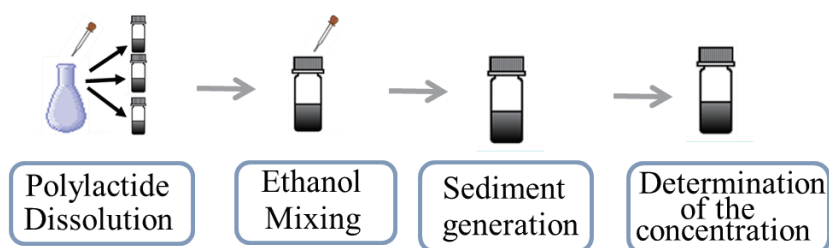


Fig.2 Schematic diagram of the experiment.

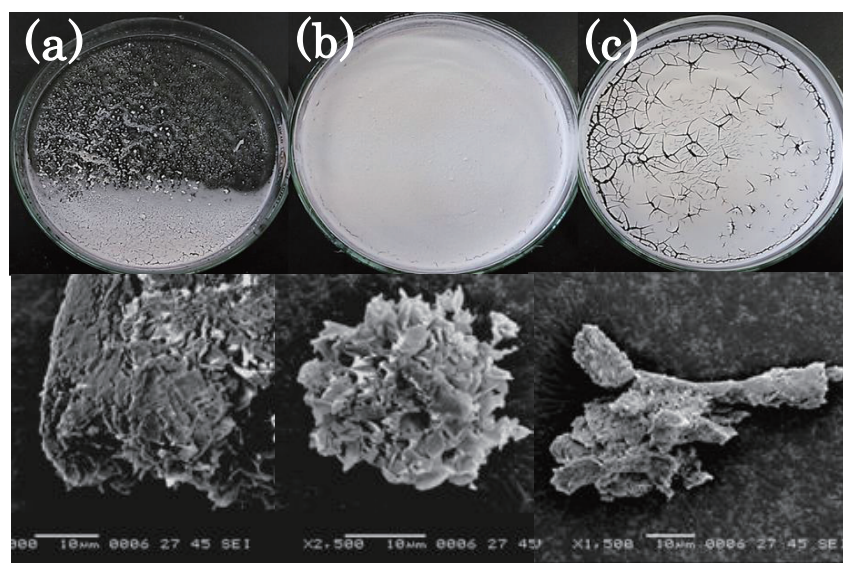


Fig.3 Comparison of the particle by the condition.

の様子(上段)と、個々の粒子のSEM写真(下段)を示す。(a)は2.5wt%のポリ乳酸-クロロホルム溶媒10gに対して、エタノールを5.0g、(b)はエタノールを5.5g、(c)はエタノールを6.0g添加した結果である。図から明らかなように、エタノール量がわずかに異なるだけで生成する結晶化沈殿の様相が全く異なることが判る。下段のSEM画像からも、(a)では結晶性自己組織化による壁のある部分も見られるが、全体的に激しく凝集していることがわかる。また手触りは、基本的にサラサラしているが、少しだまが残る状態であった。一方、(b)では得られた粒子表面に結晶化自己組織化による壁ができており、また粒子が個々に独立して存在していた。この粒子の手触りは非常にサラサラしていた。(c)では結晶化自己組織化による壁が見えず、乾燥したシャーレから粒子が剥がれにくいほど固まっておき、手触りはパリパリしていた。

これらの結果から、ポリ乳酸-クロロホルム溶液濃度は2wt%~3wt%が適当であり、またエタノールは、この母液に対して、約半分の量を添加することにより、凝集沈殿ではなく、結晶化自己組織化による沈殿が生じることが明らかとなった。

### 3-2 結晶自己組織化力を用いたポリ乳酸微粒子の作製

前項の結果を踏まえ、ポリ乳酸-クロロホルム溶液濃度を0.1wt%刻みで調整し、エタノール添加量もまた0.1g単位で刻み、結晶性自己組織化による微粒子作成実験を行った。その結果、2.7wt%のポリ乳酸-クロロホルム溶媒10gに対して5.5gのエタノールを添加した場合に、トランプハウス構造を持つ微粒子が安定して得られることを見出した。

以下に構造化微粒子作成手段を示す。

- ① ポリ乳酸-クロロホルム溶液の2.7wt%の溶液をつくる。

- ② ①にエタノール量が35.5wt%になるようにエタノールを添加する。この際若干の沈澱が生じるが、これを激しく振り混ぜ、再度完全溶解する。
- ③ 上記溶液を数時間から1日放置し、結晶を生成させる。
- ④ 作製した結晶をシャーレに移し乾燥させる。

この微粒子の形成過程では、貧溶媒の添加により一時的に大きな凝集体が生じる。しかしこの凝集体は攪拌により再溶解を起こす。この操作により、わずかに結晶化が生じる濃度域での結晶化自己組織化が起こると考えることができる。

Fig.4には作製したポリ乳酸微粒子のSEM画像を示す。図から、投影面積円相当直径が約5~10 $\mu$ mのトランプハウス構造を持つ微粒子が形成されていることが確認できた。

この微粒子の比表面積を、窒素吸着法により測定した。この結果、BET吸着等温式による比表面積は24.96 m<sup>2</sup>/g、Pore size=8.35nmという値が得られた。仮に直径5 $\mu$ mの真球を想定した場合、比表面積は0.6 m<sup>2</sup>/gとなるため、今回作成したカードハウス構造をした微粒子は、真球状の粒子よりも約40倍大きい比表面積を持つこととなる。

また今回得られた微粒子は非常に肌触りがよく、皮膚によくなじむ感触を示した。高表面積であることから光学的にも特徴を持つと思われる、今後化粧品などの用途に有意に適用が可能であると考えられる。

## 4. まとめ

実質上回収不可能と考えられるプラスチック製微粒子の環境負荷への影響を考慮し、生分解性高分子であるポリ乳酸を用いた微粒子の作成を試みた。またさらに付加価値の付与をめざし、真球状微粒子ではなく、ポリ乳酸

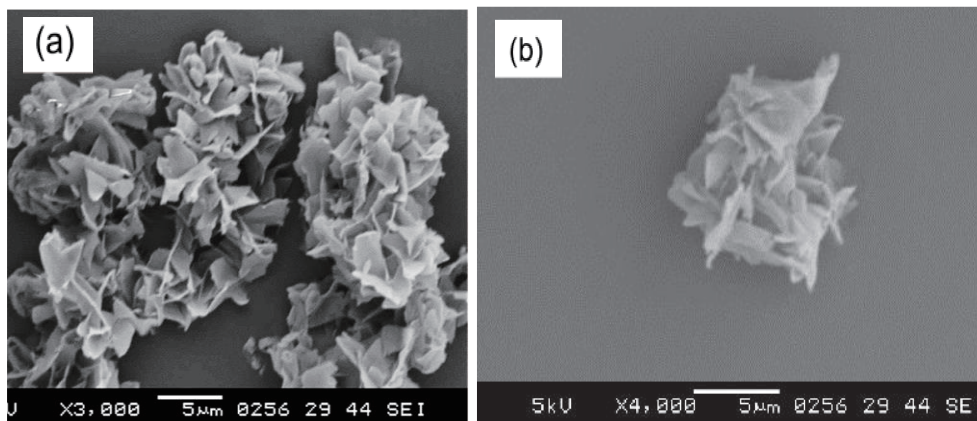


Fig.4 SEM image of Polylactide particles (a) 3000 times, (b)4000times.



の結晶化自己組織化を利用した構造化微粒子の作成を行った。

この結晶化自己組織化による粒子生成方法を検討するために、本研究では良溶媒種、溶液濃度、および添加貧溶媒量の検討を実施した。このスクリーニング実験の結果をもとに、さらに詳細に条件探索を行った結果、2.7wt%のポリ乳酸 - クロロホルム 10g に 5.5g のエタノールを添加することで、構造特性を持つ微粒子が安定して得られることを見出した。

得られた微粒子はカードハウス状の構造を持ち、比表面積は真球状の粒子の約 40 倍以上であった。また、手触り感が非常によく、光学的にも特徴を持つことから、化粧品用途として有益であると考えられる。

なお、本研究の成果は「ポリ乳酸微粒子の製造法及びポリ乳酸微粒子」として特許出願 (特願 2013-199978) を行った。また、2014 年 1 月 28 日の化学工業日報に研究内容が掲載された。

## 参考文献

- 1) たとえば「循環型社会形成推進基本法」など
- 2) 正式には「容器包装に係る分別収集及び再商品化の促進等に関する法律」
- 3) Shigeru Yao, Aya Tominaga, Youhei Fujikawa, Hiroshi Sekiguchi, and Eiichi Takatori, Nihon Reorogi Gakkaishi(J. Soc. Rheol, Japan), 41(3), 173-178 (2013).
- 4) 富永亜矢, 関口博史, 中野涼子, 八尾滋, 高取永一 高分子論文集, 70(12), 712-721(2013).
- 5) 高取永一, 志村尚俊, 八尾滋, 進藤善夫 日本レオロジー学会, 42(1), 39-43(2014).
- 6) 高取永一, 志村尚俊, 八尾滋, 進藤善夫 日本レオロジー学会, 42(1), 45-49(2014).
- 7) 八尾滋, 富永亜矢, 関口博史, 高取永一 日本レオロジー学会誌, 42(1), 61-64(2014).
- 8) Aya Tominaga, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, Shigeru Yao, Eiichi Takatori, PPS CONFERENCES PROCEEDINGS PPS-30, S14-556, 2015
- 9) 5Gyres HP (<http://www.5gyres.org/>)
- 10) 日本経済新聞 HP ([http://www.nikkei.com/article/DGXNASFK0600D\\_W4A300C1000000/](http://www.nikkei.com/article/DGXNASFK0600D_W4A300C1000000/)), (2014.3.6)
- 11) [https://www.env.go.jp/water/marine\\_litter/model/kentou/region/fukui04/ref03.pdf](https://www.env.go.jp/water/marine_litter/model/kentou/region/fukui04/ref03.pdf)
- 12) Y. Asano K. Nakayama, S. Yao, J.Appl.Polym.Sci. 90/9, 2428-2432, (2003)
- 13) 八尾 滋, 井上由梨香, 河野美咲, 特開 2015-010203 (2015)
- 14) 常盤 豊, 楽 隆生, 環境技術, 34, 399-405 (2005)