

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：33924

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656148

研究課題名（和文）ポリ乳酸系ナノコンポジットからの3次元連結ナノ多孔体の創製

研究課題名（英文）Fabrication of porous 3-D structure from poly(L-lactide)-based nano-composites.

研究代表者

岡本 正巳 (OKAMOTO MASAMI)

豊田工業大学・工学部・准教授

研究者番号：60288553

研究成果の概要（和文）：

高度に分子設計されたポリマー/クレイ系ナノ複合材料（コンポジット）を創製し、続いてこれを用いて超臨界CO₂を利用した新規ナノコンポジット超微細発泡体（ナノセルラー）を創製した。3次元オープン構造ナノ多孔体の創製のため、ポリ乳酸の分子鎖を室温付近にて容易に加水分解する酵素触媒である、Proteinase-Kの水溶液を用いて表面からの加水分解反応を利用した。分解前のナノセル構造と、加水分解条件、そして得られた3次元オープン構造との相関関係を解析して新規な3次元オープン構造ナノ多孔体の創製条件を提案することができた。

研究成果の概要（英文）：

In order to prepare the porous three-dimensional (3-D) structure in biodegradable polyester materials we have conducted the enzymatic degradation of a poly(L-lactide) (PLLA)-based nano-composite foam having nanocellular structure, using proteinase-K as a degrading agent at 37 ° C. The surface and cross sectional morphologies of the foam recovered after enzymatic hydrolysis for different intervals were investigated by using scanning electron microscope. The nanocellular took up large amount of water, which led to the swelling of the foam due to the large surface area inside the nanocellular structure, and facilitated the enzymatic degradation of matrix PLLA as compared with the bulk (pre-foamed) sample. Consequently, we have successfully prepared a porous 3-D structure as a remaining scaffold in the core part of the nano-composite foam, reflecting the spherulite of the crystallized PLLA. To understand the effect of the foam structure on the enzymatic degradation and porous structure development, we have examined the enzymatic degradation of a poly(L-lactide) (PLLA)-based nano-composite foam having different cell density (microcellular and nanocellular), using proteinase-K as a degrading agent at 37 ° C. The surface and cross sectional morphologies of the foam recovered after enzymatic hydrolysis for different intervals were investigated by using scanning electron microscopic and mercury porosimetric analyses. The fabrication of porous three-dimensional structure for tissue engineering scaffolds and the degradation performance in nano-composite foams were demonstrated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	0	1,500,000
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
総計	3,100,000	480,000	3,580,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、複合材料・物性

キーワード：ナノコンポジット、ポリ乳酸、3次元連結ナノ多孔体、再生医療

1. 研究開始当初の背景

材料科学研究の究極の目標の一つに多機能材料の開発が挙げられる。これらの材料はそれを構成する物質の特性が2つ以上同時に強化された結果、2つ以上の従来の材料を一度に代替できることが可能となる。例えば航空機の翼や胴体に使用可能な軽量かつ高剛性、そして導電性・高耐火性を兼ね備えた多機能複合材料である。世界規模で急速な発展を遂げたポリマー/クレイ系ナノ複合材料もこの多機能複合材料としてこれまでに技術発展してきた。

地球温暖化や石油資源の枯渇が懸念されている現在、再生可能な資源由来の材料開発に注目が集められている。その中で、ポリ乳酸(以下 PLLA)と層状ケイ酸塩から成る PLLA ナノコンポジット(以下 PLLACN)は、耐熱性や耐衝撃性などで良好な物性を持つことから注目されている(Okamoto M, "Biodegradable Polymer/ Layered Silicate Nanocomposites :A Review" Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications, S. K. Mallapragada Ed, 153-197 (2006)).

これまで我々は、PLLACNの発泡成形により直径 200nmのセルを持つ発泡体を作製し、構造解析や発泡による物性への影響について研究してきた(Ema Y, Ikeya M, Okamoto M, Polymer, 47 5350 (2006)). その結果、クローズセル構造の発泡体は発泡処理前(以下 Bulk)と比べ力学的特性が顕著に向上することがわかった。さらに、このクローズセル構造をオープンセル構造へと変化させることで、再生医療分野等への応用が考えられる。本研究では触媒を用いてPLLACN発泡体を酵素分解することにより、3次元の多孔体構造の創製を試みる。

2. 研究の目的

本研究では、高度に分子設計されたポリマー/クレイ系ナノ複合材料(コンポジット)を創製し、続いてこれを用いて超臨界CO₂を利用した新規ナノコンポジット超微細発泡体(ナノセルラー)を創製する。更に、この独立したナノセル構造をオープン構造に変化させることで、再生医療の足場やドラッグデリバリーを目指したナノ構造材料の創製が期待される。これまでにない全く新しい3次元オープン構造ナノ多孔体を創製することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) 試料：高分子マトリックスとして PLLA(D=1.4%, M_w=133,000g/mol)を、フィラーにはNa⁺イオンとalkylammoniumイオンを交換し、有機変性処理したモンモリロナイト(以下ODA)を用い、二軸押出機にて210°C

で熔融混練によりPLLACNを作製した。また、比較としてフィラーを含有しないneatPLLAを用いた。

(2) フィルム作製方法：5wt%の ODA フィラーを含む PLLACN5 ペレットを 190°Cにて 1.5 MPa で 3min プレス成形した後に急冷し、0.18 mm および 0.88mm の厚みのシートを得た。そして 100°Cにて熱処理を行い、時間を変化させ様々な結晶化度のサンプルを調製した。

(3) 発泡成形：100°Cで 10h熱処理した厚み 0.88mmのPLLACN5 シートを、超臨界CO₂を充填させたオートクレーブ中にて 100°C~120°C, 圧力 28MPaの条件下で 4h, CO₂含浸を行った。その後、急減圧することで発泡体を得た。

(4) 酵素分解方法：試験片を 25mm×10mm とし、酵素溶液中に浸漬させた。酵素溶液はトリス塩酸緩衝溶液 5mL(pH=8.0, 0.10M)中に分解酵素であるプロテナーゼ K が 0.2mg/mL の割合で加えられている。試験温度は 37°Cとし、溶液は 24 時間ごとに取り替えた。

(5) 測定：酵素分解直後、および乾燥後のサンプル重量を測定し、重量減少量、水分吸収率の評価を行った。温度変調型示差走査熱量測定(TMDSC)の結果より結晶化度を算出し、走査型電子顕微鏡(SEM)にて分解前後の構造観察を行った。

4. 研究成果

Fig.1に、Bulkの neatPLLA および PLLACN5 の分解時間に対する単位面積あたりの重量減少量を示す。neatPLLA と PLLACN5 の間に顕著な分解速度の差は見られず、ナノコンポジット化による酵素分解への影響はない。また、結晶化度が高くなると分解速度は遅くなる傾向にあった。このことから、酵素分解は結晶領域よりも非晶領域で速やかに起こること、分解速度は試料の表面積が同じならば結晶化度によって一義的に決まることが考えられる。

Fig.2に PLLACN5 の発泡体および非発泡体の重量減少量と水分吸収率の時間変化を示す。酵素分解による重量減少速度は、発泡体の方が明らかに大きくなった。この原因として、発泡に伴う構造変化による水分吸収量の増加が考えられる。発泡体は Bulk に比べ高い水分吸収率を有し、酵素水溶液が試料内部にまで浸透するため分解速度が増加すると推察される。

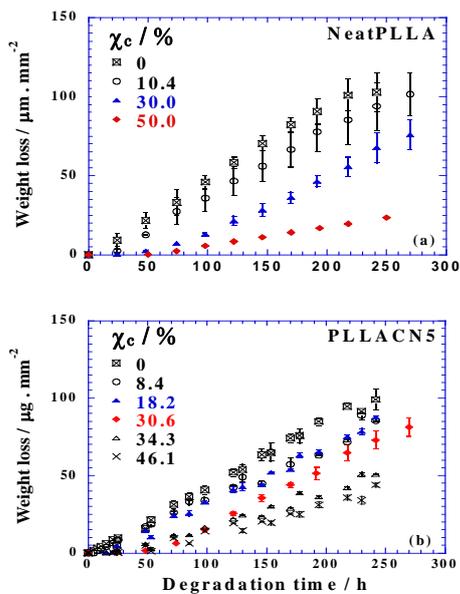


Fig. 1. Weightloss of (a) neat PLLA films and (b) PLLACN5 films.

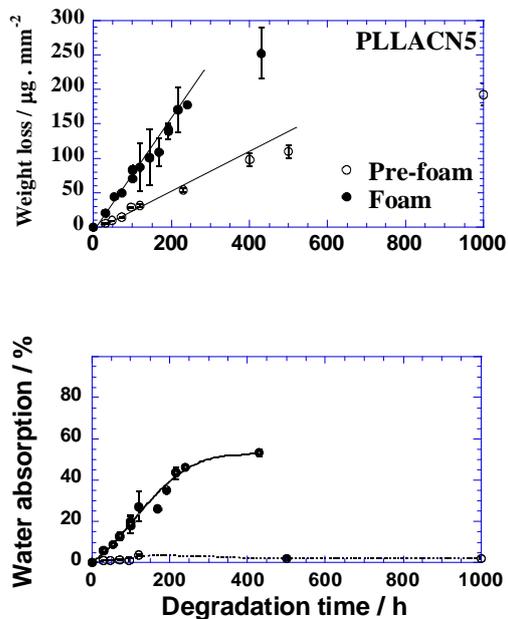


Fig. 2. Weight loss and water absorption of nanocomposites during enzymatic degradation.

Fig.3 には、酵素分解前後の発泡体断面のSEM観察結果を示す。分解後、独立していたセル同士が繋がり球晶の骨組み構造が現れた。これは酵素分解によってPLLACN中の非晶領域が選択的に分解された結果、発泡前の結晶化段階で形成されていた球晶構造が浮き彫りになったためと考えられる。この球晶の骨組みのサイズは、結晶化温度 100°Cアニールした場合、直径 10µmの球晶が形成される³⁾という報告とよく一致している。

この結果から、酵素触媒を用いることで PLLACN 中の非晶領域が選択的に加水分解されることが確認できた。さらにクローズセル構造の発泡体を分解することで、多孔性3次元構造の創製ができることが確認できた。

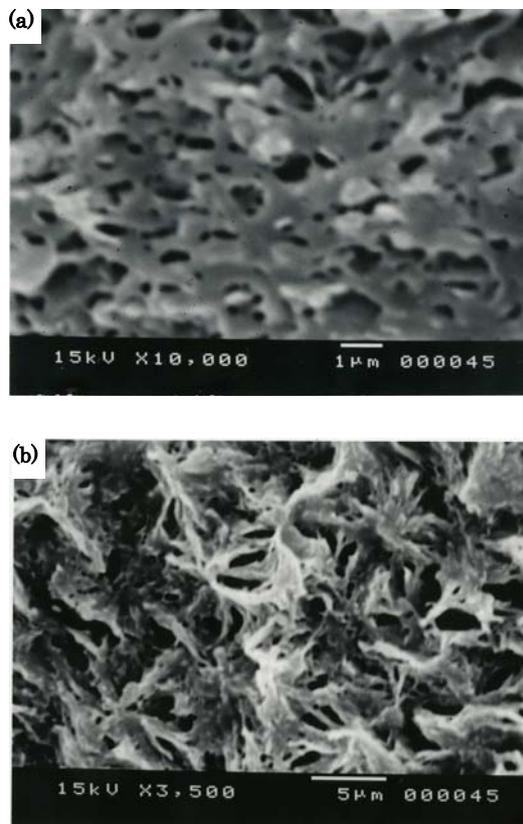


Fig. 3. SEM images of cross section of nanocomposite foam (a) before degradation and (b) after degradation for 240 h.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Reika Sakai, Baiju John, Masami Okamoto, Jukka V. Seppälä, Jayasheelan Vaithilingam, Husnah Hussein, Ruth Goodridge, “Fabrication of Polylactide based Biodegradable Thermoset Scaffolds for Tissue Engineering Applications”, *Macromolecular Materials and Engineering*, 10.1002/mame.201100436 (2012), 査読あり
- ② Masami Okamoto, “Fabrication of Porous 3-D Structure from Poly(L-lactide)-based Nano-composite Foams”, *Proceeding of IMRC2010* (2010), 査読あり

〔学会発表〕（計 1 件）

- ① Masami Okamoto, “Fabrication of Porous 3-D Structure from Poly(L-lactide)-based Nano-composite Foams”, International Materials Research Congress 2010 (IMRC2010), 2010年8月17日, メキシコ, カンクン

〔図書〕（計 1 件）

- ① 岡本正巳, (株)大阪ケミカル・マーケティング・センター, “新しいプラスチックの成形技術と材料”, 2010, 114-134

〔その他〕

研究内容又は研究成果に関する web ページ :
<http://www.toyota-ti.ac.jp/Lab/Zairyo/5z50/okamoto.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者

岡本 正巳 (OKAMOTO MASAMI)

豊田工業大学・工学部・准教授

研究者番号 : 60288553