

## ポリ(L-ラクチド)の特性解析

### 著者

Victoria Fuchs, Jasmin Preis  
Agilent Technologies, Inc.

### 概要

ポリ乳酸 (PLA) は非結晶から半結晶のバイオベースポリマーで、生分解性があるため、充填剤や医療などの分野で使用されています。結晶化度が比較的高いサンプルには、可溶化のため、ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) などのフッ素系の溶媒が必要です。このアプリケーションノートでは、Agilent PFG カラムと HFIP 移動相を使った PLA の GPC/SEC 特性解析を説明します。

## はじめに

PLA (ポリ乳酸) はバイオベースで生分解性と熱可塑性を持つ半結晶の脂肪族ポリエステルで、トウモロコシのでんぷんやサトウキビなどの再生可能な資源に由来します。PLA は 100 年以上前から知られていましたが、その生分解性から、近年になってようやく、商業的に注目されるようになりました。

PLA の繰り返し単位である乳酸は L-ラクチドと R-ラクチドの 2 つのエナンチオマーの形態で存在します。ポリ (L-ラクチド) (PLLA) とポリ (R-ラクチド) は 2 つのエナンチオマーのどちらか 1 つにより構成されます。PLA の立体化学組成は PLA の結晶化度に影響を与え、ひいてはさまざまな溶媒の溶解度にも影響します。純粋な PLLA の結晶化度は約 37 %、ガラス転移温度は 50 °C から 80 °C の間で、溶解温度は 173 °C から 178 °C の間です。大半の熱可塑性プラスチックと同様、PLLA もファイバーやフィルムに加工することができます<sup>1</sup>。

PLA は処理中に分解の影響を受けるだけでなく、加水分解にも影響されます。モル質量は材料の特性に影響するため、特に医療用途では、モル質量を制御するための効果的なメソッドが何よりも重要です。

示差屈折率 (RI) 検出器と多角度光散乱 (MALLS) 検出器を使った検出は屈折率増分 (dn/dc) に基づくもので、使用した溶媒にも影響されます。トリクロロメタン (TCM) は通常、ほとんどのポリ乳酸サンプルに適した溶媒です。しかし、TCM の dn/dc は比較的低いため、RI または MALLS 検出器を使用する場合、特に GPC/SEC 多角度光散乱で低分子質量のサンプルを分析するときに、妥当な S/N 比を達成するには高い濃度が必要になります。テトラヒドロフラン (THF) では、

## 実験方法

表 1. 機器およびサンプル条件

	条件
ポンプ	イソクラティックポンプ 流量：1 mL/min 移動相：ヘキサフルオロイソプロパノール、0.05 M トリフルオロ酢酸カリウム
注入システム	オートサンブラ 注入量：50 $\mu$ L
カラム	PFG 7 $\mu$ m プレカラム、8 $\times$ 50 mm (p/n PFA080507) PFG 7 $\mu$ m リニア XL、8 $\times$ 300 mm (p/n PFA083007LXL) PFG 7 $\mu$ m リニア XL、8 $\times$ 300 mm (p/n PFA083007LXL)
温度	23 °C
サンプル濃度	1 mg/mL
キャリブレーション	Agilent キャリブレーションキット ポリ (L-ラクチド) 高分子 (p/n PSS-PLAKITH)
検出器	示差屈折率 (RI) 検出器
ソフトウェア	Agilent WinGPC

dn/dc が高く、妥当な S/N 比を簡単に得られます。ただし、立体化学組成によっては、必ずしも、すべての PLA サンプルが THF に溶解するわけではありません。このため、結晶化度にかかわらず、高い RI と溶解度をもたらす GPC/SEC メソッドに関心が集まります。

HFIP やテトラフルオロエタノール (TFE) などのフッ素系の溶媒は、通常、あらゆる (架橋結合されていない) ポリ乳酸サンプルを溶解し、PLA に対して妥当な dn/dc を提供して、GPC/SEC 多角度光散乱分析を可能にします。内径の小さな (4.6 mm) マイクロポアカラムを使用し、溶媒の消費量を減らしたとしても、フッ素系の溶媒はコストがかかります。

## 結果と考察

分布域の狭いさまざまなポリ (L-ラクチド) サンプルを、直列に接続された 2 本の PFG 7  $\mu$ m リニア XL カラムを使って HFIP で分析しました。PFG カラムは修飾シリカ粒子をベースにしているため、ポリマーベースの粒子よりもフッ素系の溶媒に対して堅牢で、顕著な圧力安定性を示します。

図 1 は、RI 検出器のクロマトグラムの重ね表示を示しています。濃度 1 mg/mL で注入量が 20  $\mu$ L であるにもかかわらず、すべてのサンプルで良好な S/N 比を得られました。

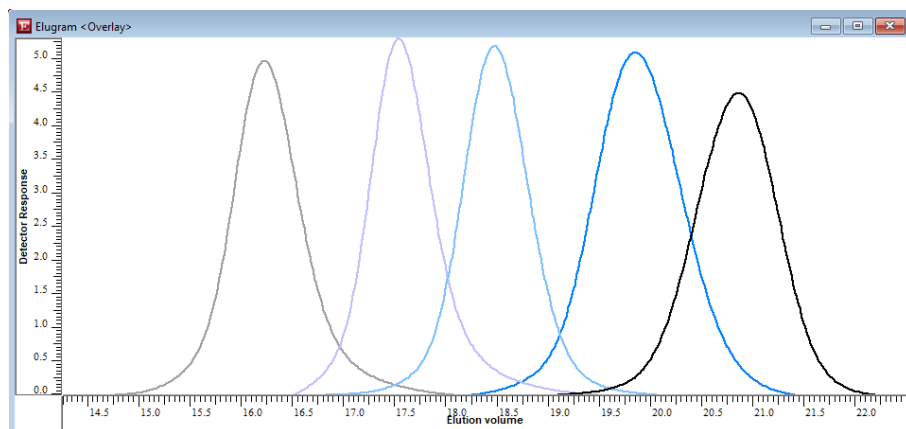


図 1. 5 種類のポリ (L-ラクチド) サンプルの RI トレースの重ね表示

図 2 は対応する分子量分布 (MWD) を重ね表示したものです。分布域の狭いポリ (L-ラクチド) 標準物質 (p/n PSS-PLAKITH) を使った従来型のキャリブレーションが使用されています。この分析のセットアップは、モル質量範囲全体にわたるポリ乳酸サンプルの分析に使用できます。

## 結論

PFG カラムを使用して、HFIP などのフッ素系の溶媒の中でポリ乳酸を適切に特性解析できます。PLA にフッ素系の溶媒を使用すると、 $dn/dc$  値が高くなり、RI と MALLS 検出器を使ったときに、妥当な S/N 比を得られるという利点があります。また、通常、ポリ乳酸サンプルは溶解可能です。

## 参考文献

1. Polymer Data Handbook; Oxford University Press, Inc., **1999**.

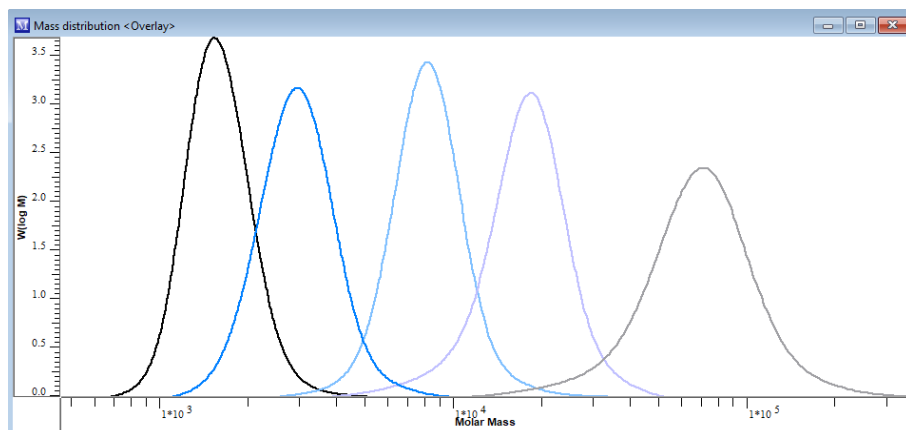


図 2. 分子量分布の比較 (ポリ (L-ラクチド) 高分子量キャリブレーションキット [p/n PSS-PLAKITH] を使ったキャリブレーションに基づく)

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンター

**0120-477-111**

**email\_japan@agilent.com**

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE43920775

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2020, 2023

Printed in Japan, February 17, 2023

5994-5694JAJP