

# ポリ乳酸 / 酸化チタンコンポジットの生分解特性

福田徳生\*1、高須恭夫\*1、高橋勤子\*1

## Biodegradability of Poly(L-lactide) / Titanium Dioxide Composites

Norio FUKUDA, Yasuo TAKASU and Isoko TAKAHASHI

Research and Development Division, AITEC\*1

ポリ(L-乳酸)(PLLA)の酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)とのコンポジットを調製し、その生分解性を評価した。PLLAを粒径 0.3-0.5μmの親水性アナターゼ型TiO<sub>2</sub>とコンポジット化することにより、生分解性が促進されることが明らかとなった。一方、PLLAを疎水性ルチル型TiO<sub>2</sub>とコンポジット化することにより、生分解性は抑制されることが明らかとなった。なお 20wt%以下の配合割合であれば、顕著な引張特性の低下は認められなかった。これらの結果は、コンポジット化する酸化チタンの種類により、PLLAフィルムの引張特性をほぼ維持しながら、生分解性を制御できることを示している。

### 1. はじめに

近年、石油の枯渇化・廃棄物問題など環境問題対策の見地から、生物資源の利用を高めようという動きが活発になっており、トウモロコシやサツマイモなどの植物から作られるグリーンプラスチックが注目を集めている。中でも、ポリ乳酸(PLA)は、物性面及びコスト面からみて将来の生産増が最も期待されているグリーンプラスチックであり、企業の注目度も高い<sup>1)</sup>。PLAは自然界の微生物により、最終的に水と二酸化炭素にまで生分解されるが、幅広い分野で応用するためには、使用目的に応じて、生分解性を制御することが望まれる。例えば、生分解性を促進したPLAは、速やかに分解してほしい育苗ポットや回収処理が問題となっている短時間使用の切符・チケットなどに、一方、生分解性を抑制したPLAは、汎用プラスチック代替品としてオフィス用品や各種容器類などに使用可能である。

本研究では、ポリ(L-乳酸)(PLLA)の様々な酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)とのコンポジットフィルムを調製し、TiO<sub>2</sub>の形状、表面処理法、粒径、配合比などがコンポジット

の生分解性に及ぼす影響について検討した。また熱的性質、引張特性について調べた結果も併せて報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 コンポジットの調製

PLLA((株)島津製作所製 LACTY™5000)/ジクロロメタン溶液(0.05g/ml)に、一定割合のTiO<sub>2</sub>を添加し、超音波処理 キャスティング 180 熱プレス 2-3分以内の急冷、という手順によりコンポジットフィルムを得た。本研究で使用したTiO<sub>2</sub>の基本物性を表1に示す。

#### 2.2 生分解試験

酵素による生分解試験は、1cm四方に切り取ったフィルムを *Tritirachium album*由来プロテナーゼK(1mg)含有Tris-HClバッファー(pH8.6) 5ml中に浸し、37℃で一定時間、振とうすることにより行った。試験前後の重量より、単位表面積当たりの重量減少量を、以下の式により算出した<sup>2)</sup>。

表1 供試酸化チタン試料

種類	結晶形	表面処理	親疎水性	粒径 (μm)	粒子形
TTO-55(N)	ルチル	なし	親水性	0.03-0.05	球状
TTO-55(A)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	親水性	0.03-0.05	球状
TTO-55(C)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ステアリン酸	疎水性	0.03-0.05	球状
TTO-S-2		ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ステアリン酸	疎水性	0.01-0.02(短軸),0.05-0.1(長軸)	紡錘形状
TTO-M-2		ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ステアリン酸	疎水性	0.03-0.05(短軸),0.1-0.25(長軸)	紡錘形状
TTO-D-2		ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ステアリン酸	疎水性	0.04-0.07(短軸),0.2-0.3(長軸)	紡錘形状
KA-10C	アナターゼ	なし	親水性	0.3-0.5	粉状
KA-20		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	親水性	0.3-0.5	粉状

\*1 基盤技術部

フィルム全体の重量減少( $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ )

$$= (W_b - W_a) / S_b$$

W<sub>b</sub>: 生分解前のフィルム重量( $\mu\text{g}$ )

W<sub>a</sub>: 生分解後のフィルム重量( $\mu\text{g}$ )

S<sub>b</sub>: 生分解前のフィルム表面積( $\text{mm}^2$ )

PLLAの重量減少( $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ )

$$= (\text{フィルム全体の重量減少}) \cdot X_{\text{PLLA}} / (V_{\text{PLLA}})^{2/3}$$

$$X_{\text{PLLA}} = W_{\text{PLLA}} / (W_{\text{TiO}_2} + W_{\text{PLLA}})$$

V<sub>PLLA</sub>

$$= (W_{\text{PLLA}} / \rho_{\text{PLLA}}) / (W_{\text{TiO}_2} / \rho_{\text{TiO}_2} + W_{\text{PLLA}} / \rho_{\text{PLLA}})$$

W<sub>PLLA</sub>: 生分解前のPLLA重量( $\mu\text{g}$ )

W<sub>TiO<sub>2</sub></sub>: 生分解前のTiO<sub>2</sub>重量( $\mu\text{g}$ )

$\rho_{\text{PLLA}}$ : ポリ乳酸の密度 ( $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ )

$\rho_{\text{TiO}_2}$ : TiO<sub>2</sub>の密度 (アナターゼ  $4.2\text{g}/\text{cm}^3$ , ルチル  $3.9\text{g}/\text{cm}^3$ )

なおPLLAの重量減少は、コンポジットフィルムから脱離するPLLAとTiO<sub>2</sub>の比率が、元のフィルム中の表面積当たりのPLLAとTiO<sub>2</sub>の比率と同じであるという仮定の下で算出した。

コンポストによる生分解試験は、家庭用コンポスターを用いて、そば殻・米ぬかを主体としたコンポスト中に  $20 \times 1.1 \times 80\text{mm}$  の試料を静置し、1日2回攪拌しながら(攪拌時試料は取り出す) 40~60で行った。

### 2.3 物性試験など

熱的性質は、示差走査熱量計DSC-60((株)島津製作所製)により検討した。重量平均分子量(M<sub>w</sub>)及び数平均分子量(M<sub>n</sub>)は、TSK Gel GMHXL(東ソー(株)製)2本を装着したHLC-8020 GPCシステム(東ソー(株)製)を用いて測定した(溶離液: クロロホルム、標準物質: ポリスチレン)。

フィルムの表面及び破断面の観察は、走査電子顕微鏡(日立製作所製 FE-SEM S-4500)により行った。

引張試験は、JIS K 7113に基づいて、試験速度  $5\text{mm}/\text{min}$ で行った。

## 3 . 実験結果及び考察

### 3.1 PLLAコンポジットフィルム中PLLAの分子量及び熱的性質

調製したPLLAコンポジットフィルム中のPLLAの分子量を表2に示す。20wt%の疎水性ルチル型TiO<sub>2</sub>(TTO-55(C)及びTTO-D-2)とのコンポジットにおいて、PLLAの分子量低下がある程度認められたものの、いずれのコンポジットにおいてもPLLAの分子量の著しい低下及び分散度(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)の増加は認められなかった。このことは、本フィルムを調製する過程において、熱などによるPLLAの顕著な劣化は無いことを示唆する。

表2 調製したフィルム中のPLLAの分子量

	TiO <sub>2</sub> 濃度 (wt%)	M <sub>w</sub> / 10 <sup>5</sup> (g/mol)	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>
無添加	0	1.8	1.7
TTO-55(A)	20	1.6	1.9
TTO-55(C)	20	1.4	1.8
TTO-D-2	5	1.7	1.9
	20	1.3	1.8
KA-10C	5	1.6	1.9
	20	1.7	1.7

表3は、調製したPLLAコンポジットフィルム中のPLLAの融点(T<sub>m</sub>)、結晶化温度(T<sub>c</sub>)、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)、結晶化度( $\rho_c$ )を示す。本フィルムは、熱プレス後急冷することにより調製しているため、結晶化度0%となっていることが確認できる。これは、以後述べる物性における結晶化度・結晶構造の影響が無いことを意味している。いずれのTiO<sub>2</sub>とコンポジット化した場合も、無添加PLLAと比べて、融点及びガラス転移点の5%以上の変化は認められなかった。結晶化温度は、疎水性ルチル型TiO<sub>2</sub>(TTO-55(C)及びTTO-D-2)とのコンポジット化により低下した。なお30wt%の配合割合により、97から80-82にまで低下した。これは、疎水性TiO<sub>2</sub>がPLLA結晶の核化を促進する働きがあることを示唆する。

表3 フィルム中のPLLAの熱的性質

	TiO <sub>2</sub> 濃度 (wt%)	T <sub>m</sub> ( $^{\circ}\text{C}$ )	T <sub>c</sub> ( $^{\circ}\text{C}$ )	T <sub>g</sub> ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\rho_c$ (%)
無添加	0	172	97	57	0
TTO-55(A)	2	172	96	57	0
	5	172	93	56	0
	10	171	93	56	0
	20	172	91	57	0
	30	172	90	56	0
TTO-55(C)	2	172	95	57	0
	5	172	95	57	0
	10	172	92	57	0
	20	172	83	58	0
	30	171	80	56	0
TTO-D-2	2	171	95	58	0
	5	171	93	58	0
	10	171	92	57	0
	20	171	85	58	0
	30	171	82	59	0
KA-10C	2	172	98	57	0
	5	172	97	55	0
	10	172	97	55	0
	20	172	98	55	0
	30	171	98	54	0

### 3.2 PLLAコンポジットフィルムの生分解性

酵素プロテナーゼK存在下での分解によるフィルム重量の経時変化を図1に示す。いずれのフィルムも、誘導期がなく、0~4.5時間において時間に比例して重

重量減少量が増加した。この0~4.5時間における重量減少速度は、粒径0.3-0.5 $\mu\text{m}$ の親水性アナターゼ型 $\text{TiO}_2$ 、KA-10C(20wt%)とのコンポジット化により高くなった。一方、ステアリン酸処理した疎水性ルチル型 $\text{TiO}_2$ 、TTO-D-2(20wt%)とのコンポジット化により、重量減少速度が著しく抑制された。なおいずれのフィルムも4.5~24時間における重量減少速度は、徐々に遅くなった。これは、溶液中での酵素の失活によるものと考えられる。酵素非存在下での重量減少はいずれのフィルムにおいても全く認められなかった。これから、酵素プロテナーゼKによりPLLAが生分解していることを確認できる。

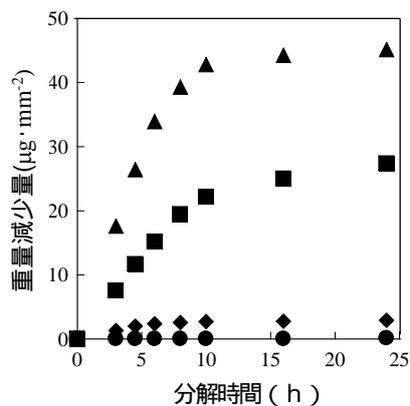


図1 フィルムの酵素分解による重量減少  
 : 無添加 PLLA : 20wt% KA10C  
 : 20wt% TTO-D-2 : 酵素なし (コントロール)

様々な $\text{TiO}_2$ を20wt%の配合比で添加したPLLAコンポジットフィルムの酵素による分解結果を表4に示す。重量減少速度は、0~4.5時間における単位時間当たり単位表面積当たり重量減少量とした。粒径0.3-0.5 $\mu\text{m}$ の親水性アナターゼ型 $\text{TiO}_2$ (KA10C, KA20)とコンポジット化することにより、重量減少速度がフィルム全体において2~2.5倍、またPLLA換算で1.6~2倍促進されることがわかった。また今回検討した全ての疎水性 $\text{TiO}_2$ (TTO-55(C), TTO-S-2, TTO-M-2, TTO-D-2)によって、生分解性の抑制が認められた。これは、 $\text{TiO}_2$ が疎水処理されているので、親水性である酵素のPLLAへの接触が阻害されたためであると考えられる。

PLLAコンポジットフィルムの酵素分解速度の $\text{TiO}_2$ 濃度依存性を調べた結果を図2に示す。興味深いことに、コンポジット化する $\text{TiO}_2$ の種類により分解挙動の濃度依存性が全く異なることがわかった。粒径0.03-0.05 $\mu\text{m}$ の親水性アナターゼ型 $\text{TiO}_2$ であるTTO-55(A)は、2~40wt%の配合割合において重量減少速度の顕著な変化を誘導しなかった。疎水性ルチル型 $\text{TiO}_2$ であるTTO55(C)及びTTO-D-2をコンポジット化した場合、配合割合を増大させると、生分解速度は

表4 フィルムの酵素分解による重量減少速度

	フィルム全体における重量減少速度 ( $\mu\text{g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	PLLAの重量減少速度 ( $\mu\text{g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )
無添加	2.50	2.50
TTO-55(N)	3.11	2.61
TTO-55(A)	3.13	2.63
TTO-55(C)	1.43	1.20
TTO-S-2	0.56	0.47
TTO-M-2	0.49	0.41
TTO-D-2	0.45	0.37
KA-10C	5.87	4.93
KA-20	4.96	4.17

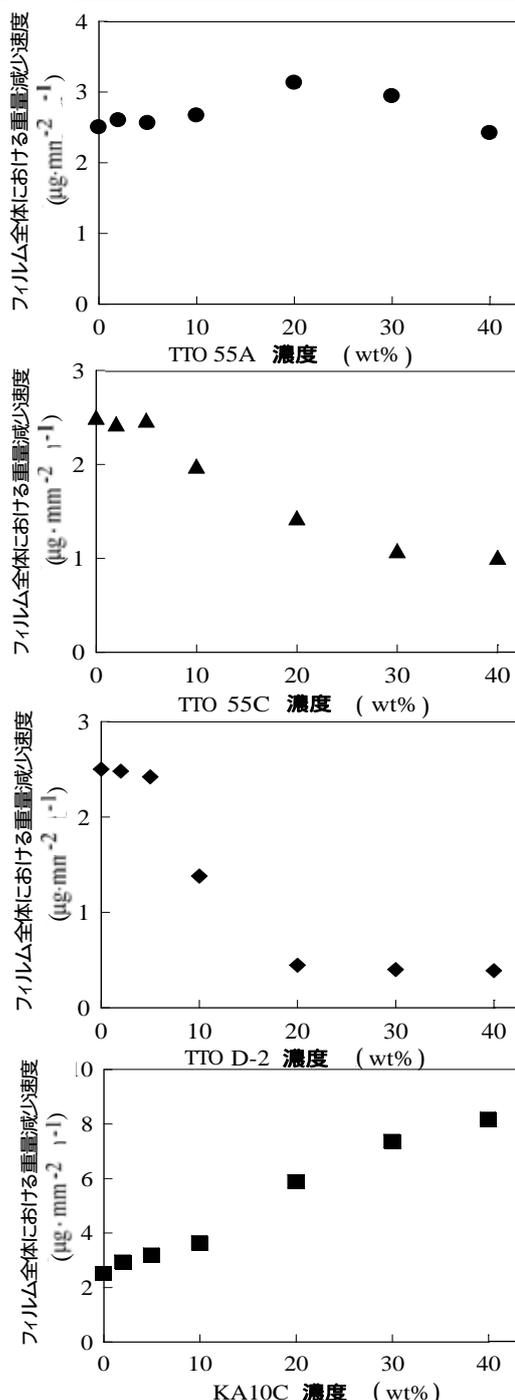
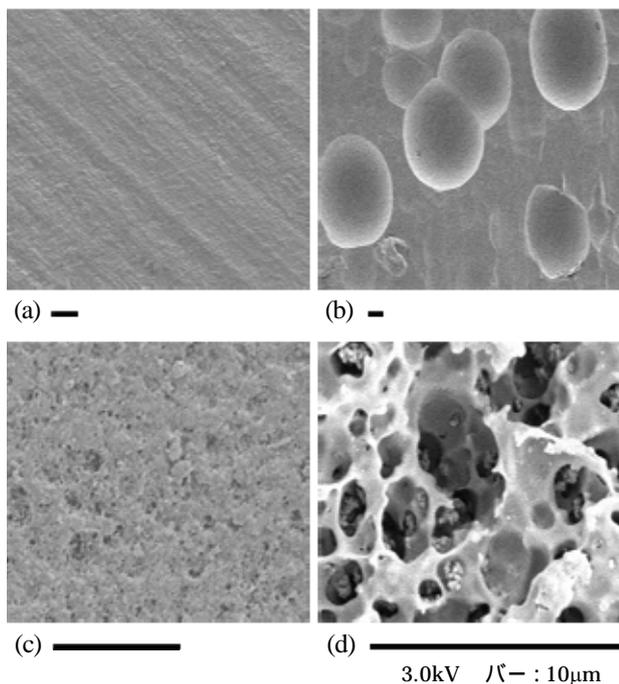


図2 フィルムの重量減少速度の $\text{TiO}_2$ 濃度依存性

より遅くなった。これに対して、粒径 0.3-0.5 $\mu\text{m}$ の親水性アナターゼ型TiO<sub>2</sub>であるKA-10Cをコンポジット化した場合には、配合割合を高くするにつれて、生分解速度はより速くなった。これらの結果は、コンポジット化するTiO<sub>2</sub>の種類と濃度を適宜選択することによって、PLLAフィルムの生分解性を制御できることを示している。

疎水性の TTO-D-2 (20wt%) 及び親水性の KA-10C (20wt%) とコンポジット化した PLLA フィルムの酵素分解 (48 時間) 前後の表面の SEM 観察結果を、無添加の PLLA 表面の観察結果と共に、**図 3** に示す。いずれのフィルムも酵素分解前は、**図 3 (a)** に示すように滑らかであった。無添加の PLLA フィルムには、酵素分解により、直径 30-100 $\mu\text{m}$  のクレーターのような孔が形成された (**図 3 (b)**)。TTO-D-2 とコンポジット化したフィルムは、酵素分解しても表面に粒子のみが抜け出たような非常に小さい孔が認められるものの幾分滑らかな表面であった (**図 3 (c)**)。一方、KA-10C とコンポジット化したフィルムを酵素分解すると、数 $\mu\text{m}$  の大きな空隙が多数認められた (**図 3 (d)**)。なおこれらの観察結果は、これまで示してきた酵素分解速度の結果を支持している。



**図 3** 酵素分解前後のフィルム表面の SEM 観察  
 (a) 分解前 KA-10C 含有 PLLA コンポジット  
 (b) 分解後無添加 PLLA  
 (c) 分解後 TTO-D-2 含有 PLLA コンポジット  
 (d) 分解後 KA-10C 含有 PLLA コンポジット

疎水性の TTO-D-2 (20wt%) 及び親水性の KA-10C (20wt%) とコンポジット化した PLLA のシートを 30

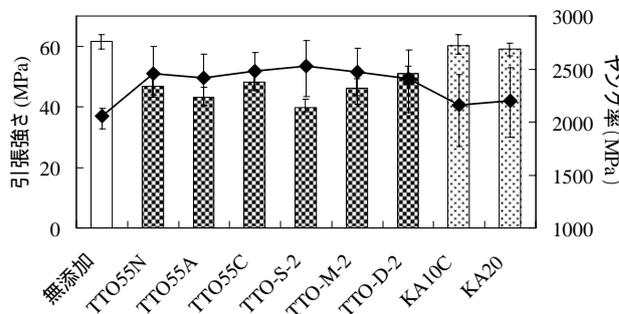
日間コンポスト中で分解した場合の重量減少量を測定した結果を**表 5** に示す。酵素分解した場合と同様、疎水性の TTO-D-2 とのコンポジット化により分解速度は無添加の PLLA フィルムと比べ抑制され、逆に親水性の KA-10C とのコンポジット化により分解は促進された。

**表 5** フィルムのコンポスト分解による重量減少量

	試験前重量	重量減少	
	(mg)	量 (mg)	率 (%)
無添加 PLLA	2267	116	5.1
20wt% TTO-D-2	2452	79	3.2
20wt% KA-10C	2491	180	7.2

### 3.3 PLLAコンポジットフィルムの引張特性

20wt%の配合割合で様々なTiO<sub>2</sub>をコンポジット化した PLLA フィルムの引張破断強度・ヤング率の測定結果を**図 4** に示す。粒径 0.3-0.5 $\mu\text{m}$ のアナターゼ型TiO<sub>2</sub>をコンポジットした場合、無添加の PLLA に匹敵する引張破断強度が認められた。ルチル型TiO<sub>2</sub>をコンポジットした場合の引張破断強度の低下度合いも 22-35% であり、顕著な低下ではなかった。ヤング率は、ルチル型TiO<sub>2</sub>をコンポジットした場合、増加した。



**図 4** フィルムの引張特性  
 (引張破断強度: 棒グラフ、ヤング率: 折れ線グラフ)  
 ■:ルチル型、□:アナターゼ型

## 4. 結び

TiO<sub>2</sub>とのコンポジット化により、PLLAの生分解性を制御可能であることが見出された。環境に配慮した材料である PLLA の用途を拡大するためには、生分解性を制御することが望まれており、本コンポジット化が PLLA の用途拡大に有効であることが示唆される。

## 文献

- 1) 辻 秀人、筏 義人：ポリ乳酸、高分子刊行会
- 2) 福田徳生ほか：Polym. Degrad. Stab., **78**, 119-127 (2002)