

ポリ-L-乳酸/サーモトロピックコポリエステルブレンドフィルムの調製と酵素分解

(材料設計) 山崎 明子

(緒言) プラスチック廃棄物の焼却処理はダイオキシンの発生と関連して深刻な問題である。また日本では、大量生産・消費・廃棄社会から資源を有効に使う循環型社会への転換が進んできている。このような背景のもと、自然循環型でリサイクルが可能な地球環境を考えたエコロジー素材として、微生物のはたらきにより二酸化炭素と水に分解されるプラスチックの開発が続けられ、ポリカプロラクトン(PCL),ポリブチレンサクシネート(PBS),ポリ乳酸(PLA),ポリヒドロキシ酪酸(PHB)などの脂肪族ポリエステルが実用化されるようになってきた。その中でポリ-L-乳酸(PLLA: poly-L-lactic acid)は、デンプンを発酵させてできるL-乳酸の重合体で、生分解性プラスチックの素材として関心が高い。しかし、PLLAをエンジニアリングプラスチックとして利用するためにはさらに優れた熱的・機械的性質が要求される。そこで、本研究では、ポリ-L-乳酸(PLLA)に、優れた耐熱性・強度を有する生分解性の液晶ポリマーをブレンドし、そのブレンドフィルムの性質ならびに生分解性に及ぼす液晶ポリマーの組成の影響を検討した。

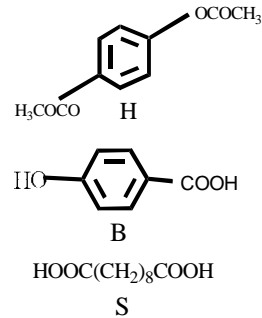


Fig.1 Chemical structures of monomers

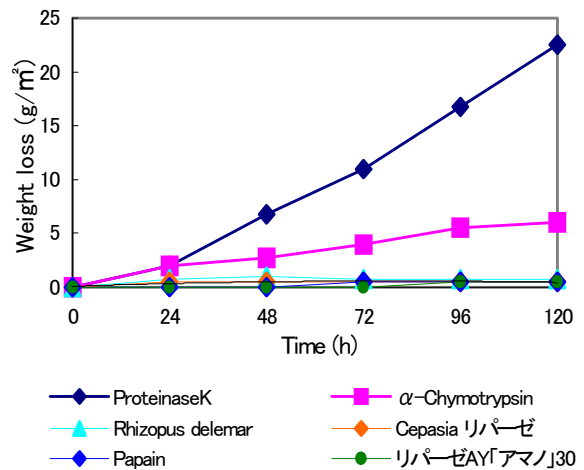


Fig2 Weight loss of PLLA100 film against degradation time in a buffer solution with various enzymes at 37°C.

(実験) 試料: ポリ-L-乳酸(島津製作所 Mn=213000, Mw/Mn=1.62)。液晶ポリマー(HBS) 図1にHBSの合成に用いたモノマーの化学構造式を示す。HBSは等モルの1,4-ジアセトキシベンゼン(H), p-アセトキシ安息香酸(B),セパシン酸(S)から溶融重合法によって合成した。(η_{inh} =0.76 dl/g)¹⁾

フィルムの調製: 所定の割合の PLLA と HBS をクロロホルム/トリフルオロ酢酸(70/30 by vol.)の混合溶媒に溶解させ、これをメタノール中に投入し、ブレンドポリマーを析出させた。ろ別・洗浄後、80 で真空乾燥した。このブレンドポリマーを約 220 でメルトプレスして、5 × 5cm, 厚さ 0.09 ~ 0.15mm のフィルムを作製した。

キャラクタリゼーション: GPC、粘度測定、DSC、密度測定、引張試験を行った。

酵素分解性試験: 種々の分解酵素を用いて、pH7.2 のリン酸緩衝液(10ml)中 37 で所定時間フィルムを分解させ、重量損失により分解性を評価した。

(結果及び考察)ブレンドフィルムは、すべて均一で乳白色であった。Table 2 にブレンドフィルムの DSC 測定の結果を示す。融解温度(Tm)はブレンド組成にほとんど依存していないことからこの系は非相容性であると考えられる。融解熱(Hm)は HBS が増加するにともない次第に低下した。ガラス転移温度(Tg)は HBS 含量の増加にともない、徐々に低下する傾向が観察され、ブレンドフィルムの無定形領域が部分的に相容していることが示唆される。

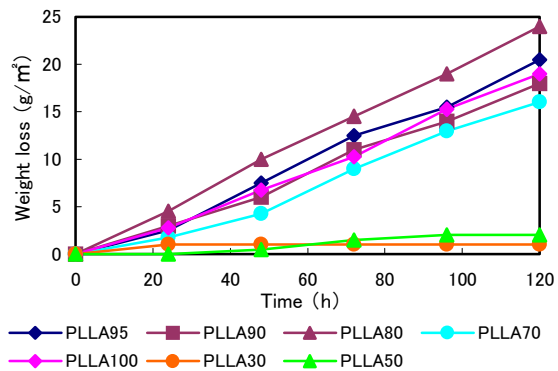


Fig.3 Weight loss of blend films against degradation time in a buffer solution with proteinaseK at 37°C

Rh.delemar を用いて HBS の分解実験を行ったところ、分解 24 日で溶液粘度が 0.76 から 0.51dl/g に低下し、この酵素によって分解することが判明した。Fig.2 に PLLA100 のフィルムを 6 種類の酵素を用いて分解した結果を示す。これから *Proteinas K* が PLLA100 を最も速く分解することが判明し、以後のブレンドフィルムの分解は *Proteinas K* を用いて行った。Fig.3 にブレンドフィルムの分解結果を示す。PLLA90 と 95 は PLLA100 とほぼ同等の速度で分解し PLLA80 の分解速度は PLLA100 よりも速くなった。PLLA70 では PLLA100 よりも分解速度が低下し、HBS の含量が 50wt%を超えると分解速度は急激に低下した。Table.3 にブレンドフィルムの引張試験の結果を示す。PLLA90 を除き、HBS をブレンドすることで強度が低下する傾向が観察された。これはこのブレンドフィルムが非相容性系であることに起因するものと考えられる。

Table 2 Thermal properties of melt-quenched samples of PLLA/HBS blends.

Film code	Tg (°C)	T _c (°C)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	Xc(PLLA) ^b (%)
PLLA100	58.3	123.1	173.8	42.0	51.9
PLLA95	57.7	111.3	176.1	35.5	46.2
PLLA90	57.6	110.0	176.4	33.6	46.0
PLLA80	57.6	109.4	176.4	32.5	50.0
PLLA70	57.1	105.7	175.3	30.0	52.9
PLLA50	56.3	101.5	174.6	20.2	50.0
PLLA30	55.7	103.3	174.5	12.7	52.2
PLLA10	53.4	100.6	174.9	2.4	29.6
PLLA0	40.0 ^{a)}	-	163.0	5.0	

^{a)}Measured by TMA

^{b)}Normalized crystallinity of PLLA estimated by dividing the observed heat of fusion by theoretical value(81.0J/g) for pure PLLA.

参考文献

1) M . Nagata, *High Perform. Polym.* **13** (2001) S265

Table 3 Mechanical properties of blend films.

Polymer Code	Polymer strength (Mpa)	Elongation (%)
PLLA100	47	5
PLLA95	31	2
PLLA90	71	3
PLLA80	32	3
PLLA70	28	3