

令和元年6月14日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05593

研究課題名(和文) セルフアセンブリスマートスキン層を持つ生分解性ポリマーの研究

研究課題名(英文) Study on self-assembled smart surface structure of biodegradable polymer

研究代表者

中山 敦好 (Nakayama, Atsuyoshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・生命工学領域・主任研究員

研究者番号：10357676

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ポリアミド4及びポリ(3-ヒドロキシブチラート)、コポリ(L-乳酸/e-カプロラク톤)などの生分解性ポリマーに光触媒を担持したコンポジットフィルムを作成した。フィルムは光触媒が濃度勾配を持つ傾斜材料であり、生分解能に差が表れた。露光下での土壌表面及び埋設状態では照度2000-4000lxで明確な光スイッチング能が発現された。光触媒濃度は1wt%から5wt%において良好な生分解結果が得られた。海水中においても樹脂によって効果的なスイッチング能が確認できたが、これは各種生分解菌の自然光に対する耐光性の違いで説明できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、海洋プラスチック問題の解決のため、生分解性材料に注目が集まっているが、海洋において生分解性材料が容易に生分解されると海洋資材としての普及が進まない。本成果は海洋表層での自然光に暴露される状態では光触媒による抗菌効果による生分解抑制が働き、海洋に沈んだ光が十分に当たらない条件下では生分解が進行するというスイッチング機能を有する新材料の開発につながるもので、今後の生分解性プラスチックの海洋用途に道を開く成果といえる。

研究成果の概要(英文)：Various composite films of polyamide 4, poly(3-hydroxybutyrate), and poly(l-lactide-co-e-caprolactone)s with a photocatalyst were prepared and studied. These films prepared by solvent-cast method had a concentration gradient structure of titanium oxide. The structure found to effect on antibacterial activity on the film surface. Obvious photo-switching functionality as for soil biodegradation was observed between 2000 and 4000 lx under illumination, and with the concentration of the photo catalyst from 1 to 5%. Marine biodegradation results were dependent on the kind of resin. The results can be explained by the difference of light resistance of biodegradation-microorganisms.

研究分野：高分子化学

キーワード：生分解 光触媒 ポリエステル 海洋 海水 酸化チタン ポリアミド4

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

生分解性材料に関心が集まったのは1980年代以降の海洋をはじめとするプラスチック廃棄物による環境汚染が深刻化した時期からであり、各種生分解性高分子が研究され、上市された。しかしながら、これらは微生物分解が「常時」進行するため、使用中も強度の劣化が進み、材料としての信頼性は乏しく、農業用マルチなどの低位の用途しか見出せず、普及が進んでいない。そうした中、我々はポリアミド4が、「ポリアミド」であるにもかかわらず自然環境中や生体内など、種々の環境下にて生分解されることを見出し^{1,2)}、その生分解性制御がポリマー末端への長鎖アルキル基の導入により実現できることを見つけた³⁾。この知見をもとに分担研究者である山野を中心にH25-H27年度科研費基盤研究Cにて、長鎖アルキル鎖を持つ各種生分解性高分子の表面物性とタンパクや微生物の吸着性について調べている。一連の検討の結果、長鎖アルキル鎖を持つ各種生分解性高分子は一定の条件下にて、表面に疎水基を集積させることがわかった。

一方で、我々は生分解性高分子の抗菌化について取り組み、酸化チタンなどの光触媒を含有させることで高分子表面の抗菌が、光の有無でスイッチングできることを見出した。高分子表面の抗菌性の制御はすなわち、生分解菌の吸着の阻害であり、生分解性の抑制につながる。これまで生分解性高分子に光触媒を混合する系は数多く研究されてきたが、その方向性は生分解性高分子への光分解性の付与であり、分解促進を意味した。我々のもくろむ、光触媒存在下で生分解を抑制するような現象は今まで報告はない。この現象は光の波長域、吸収効率を制御することにより、光分解のような強力な酸化力ではなく、抗菌性を発現する程度の弱い酸化力が生じ、これを活用することで可能となる。本提案課題では上述した二つの研究成果、長鎖アルキル鎖を持つ生分解性抑制効果と光触媒による生分解性のスイッチング技術とを組み合わせることで、リンゴや柿のように、栽培・生育する過程では外皮は生分解せずに中身を保護し、収穫後に急速に生分解されていくような、スマートな生分解性高分子を開発し、環境に優しい社会の実現に貢献することを目指す。

2. 研究の目的

生分解性材料は外部からの微生物等の作用により生分解が進行し、使用中でも刻々と劣化してしまう。そこで、使用中は生分解せず、使用後に分解が始まるような生分解性高分子を実用化することを目的として、果物の表皮のように、内部を難分解の表層で保護し、外部刺激により生分解が進行するような高分子系を構築する。その際、複数の異なる種類の高分子の積層ではなく、単一高分子のセルフアセンブリによりスキン層を構築するような分子設計を行う。

3. 研究の方法

我々はすでに末端長鎖アルキル基を持つ生分解性材料の生分解性抑制効果について明らかにした。また、光触媒含有生分解性材料の生分解挙動に関しても基本的な知見を得ている。しかしながら、これら2つの技術の組み合わせにおいて、バルク樹脂中での光触媒の分布、酸化力の発現、生分解挙動については不明である。そこで、光触媒の種類、担持方法の検討、表面分析を行うことにより、光酸化力の制御を行い、屋内・野外での太陽光暴露条件下での生分解挙動について明らかにする。

4. 研究成果

生分解性ポリマーは微生物作用により資化される環境低負荷な材料として農業用資材などとして用いられている。しかしながら、生分解性材料は外部からの作用により生分解が刻々と進行し劣化するため、使用中においても生分解、物性低下が起こる。そのため、材料としての信頼性に乏しく、結果として一部の農業用資材やニッチ分野でしか利用されていない。環境低負荷材料分野において生分解性材料は必要とされているが、広範囲にわたった普及を図るには、使用後にはじめて生分解が始まる、といったスイッチング機能が重要である。この機能の付与には生分解のきっかけとなるトリガーが必要であり、そうした外部因子としては、水分、温度、酸素、pHなどが挙げられるが、廃棄時のトリガーとして機能させることが難しい。そうした中で、「光」は、使用中は室内光、太陽光の露光下にあることが多く、使用後は、とくに生分解性材料は、土壌中や廃棄物集積場などで光に当たらないことから、「光」は生分解のトリガーとして期待される。そうしたことから、光触媒の活用について検討した。光触媒/生分解性複合材料は、すでに多くの研究がなされ、報告されているが、その目的は光分解生分解性材料の開発にあり、「分解」の促進のためであった。発表者らは光酸化力を抗菌力として利用することで、今までの考え方と正反対に、光を生分解の抑制に活用することを検討した。

生分解性ポリマーとして、良好な生分解性を持つコポリ(カプロラクトン/乳酸)、(CL/L)やポリアミド4を主として用いた。コポリマーはテトラフェニルズを存在下、130にて開環重合し、CL含率80%及び90%、Mn 47000~48000、Mw 83000~91000のランダムポリマーを得た。ポリアミド4はサトウキビなどのバイオマスから発酵により生産されるグルタミン酸を微生物プロセスにより脱炭酸し、 γ -アミノ酪酸に変換した後、脱水、加熱により環化してモノマーである2-ピロリドンに変換できる、バイオマス化が容易な材料であり、ナイロン。すなわちエンジニアリングプラスチックであるにもかかわらず、良好な生分解性を示す材料として主とし

て海洋をはじめとする分野での展開が期待される材料で、2-ピロリドンに金属ナトリウム 3mol%、適当な酸塩化物 1.5mol%を加え、50℃にてバルク重合させ、再沈殿法で精製して合成した。

光触媒は昭和電工製ルミレッシュ(Cu/TiO₂)を用いた。複合化は超音波処理により均一化したクロロホルム溶液もしくはトリフルオロエタノール溶液からキャスト法でコンポジットフィルムを作成した。生分解性はリパーゼ加水分解及び土壤分解試験、活性汚泥より単離したポリアミド4分解菌などにより行い、重量減少、消費酸素量の定量などで行った。にて評価した。土壤分解試験は土壤を入れた育苗ポットを用い、表面に試料フィルムを並べ、室内、窓際にて、初期の土壤水分率を保持して試験を行い、一定期間ごとに重量測定した。

コポリエステルの酸化チタン担持キャストフィルム(膜厚 50-100 μm)の土壤中での生分解では、太陽光を遮断した場合、光触媒の含有率に関わりなく、一定速度で生分解・重量減少し、一ヶ月で半減した。土壤内部に埋設した場合も多少のばらつきは出たが、いずれの試料も土壤表面に並べた場合よりもさらに速く生分解が進行した。それに対し、土壤表面にフィルム試料を並べて、太陽光暴露で生分解させた場合(平均照度 2200 lx)、酸化チタンの含有率によって生分解に差が生じ、樹脂のみの場合は速やかに生分解されたが、0.5wt%以上の含有で重量減少は大きく抑制された。また、リパーゼ加水分解試験をリン酸バッファー中、光照射インキュベータ内で行ったところ(照度 8000 lx, 蛍光灯)、光照射の有無により明確な差異が認められ、0.5wt%の場合、約 20%加水分解が抑制された。さらに、光触媒含有フィルムの抗菌性を大腸菌にて調べたところ、0.3wt%以上の含有で大きな抗菌活性が認められた。別途、土壤から単離したポリエステル分解菌でも同様の結果が得られた。以上のことから、可視域にまで吸収帯を持つ改質酸化チタンを含む生分解性樹脂では、露光により生分解の抑制現象が現れるが、その原因として、太陽光暴露により発現する弱い酸化力が抗菌性、酵素活性阻害をもたらすためであると考えられる。

一方、ポリアミド4の場合、蛍光灯を光源とする光照射の前後で分子量は変化しなかった。また、光触媒を高濃度に添加しても同様の結果となったことから、本光触媒による光劣化は小さいといえる。フィルムをポリアミド4分解菌を含む培地中に浸すと、暗所では速やかな生分解が進行するが、光照射下では明らかに生分解が抑制された。光触媒含有ポリアミド4の表面を観察するとキャスト時の下面の方が光触媒粒子は多く分布しており、フィルムの裏、表が区別された。キャストの下層の方が光触媒が多く分布しており、PETフィルムに貼り付けて生分解試験を行ったところ、光触媒粒子の分布が多い面を露わにした方が生分解の抑制効果は大きく、フィルム表面での抗菌力が働いていることが示唆された。

抗菌性に関して、光触媒担持量を固定し、照度と照射時間を変化させた場合の抗菌効果について調べた。測定条件は、光触媒担持量を 0.5%と 1%に固定し、それぞれについて照度と照射時間をパラメータとして実験を行った。抗菌性は、フィルム密着法により、光照射下でフィルムと大腸菌 *Escherichia coli* NBRC3972(初期生菌数: 4.5×10⁵~6.5×10⁵)を接触させ、光照射後の生菌数を測定し、抗菌活性値を計算して評価を行った。照度と照射時間を変化させたところ、酸化チタン濃度 0.5%の場合、照度 2,000 lx、2 時間照射では抗菌活性値は 0 であったが、高照度及び照射時間が増加するに従い抗菌活性値も増加し、照度 3,000 lx、6 時間照射では 2.1 となり、2 桁以上生菌数が減少した。同様に酸化チタン濃度 1%のフィルムでは、抗菌活性値が 0.7 から 3.0 に増加した。このことから、光触媒担持量を変化させるだけでなく、照度と照射時間を変化させることによっても抗菌性を制御できると考えられる。

単離したポリアミド4分解菌に対する抗菌性の評価では、光触媒担持量による効果については、1000 lx、1 時間照射で酸化チタン濃度が 0.1 wt%の場合に比べて 1 wt%では、100 倍、光触媒担持なしの 1000 倍の抗菌性能を示した。さらに、照度の上昇や照射時間の増加に従って抗菌活性値も増加した。この結果から、コンポジットフィルムにおける抗菌性の発現により、分解菌による生分解性の抑制が期待できると共に、光触媒担持量等を変化させることで生分解性の制御も可能であると考えられる。また、本コンポジットフィルムのポリアミド4分解菌に対する抗菌活性値は、同一条件での大腸菌や黄色ぶどう球菌に対する場合よりも高い値を示していたことから、ポリアミド4分解菌は酸化チタンに対する感受性が大腸菌等に比べて高いと考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)(その他、印刷中 1 件、査読中 1 件)

1) "Biodegradation of a poly(epsilon-caprolactone-co-L-lactide) visible-light-sensitive TiO₂ composite with an on/off biodegradation function", H. Ando, N. Kawasaki, N. Yamano, K. Uegaki, A. Nakayama, *Polymer Degradation and Stability*, 114, 65-71 (2015).

2) "Biodegradation in seawater of aliphatic polyesters", A. Nakayama, N. Kawasaki, N. Yamano, *Polymer Degradation and Stability*, in press.

3) "Biodegradation control of a polyamide 4-visible-light-sensitive TiO₂ composite by a fluorescent light irradiation", A. Masui, S. Igawa, N. Kawasaki, N. Yamano, A. Nakayama, *Polymer Degradation and Stability*, submitted.

〔学会発表〕(計 9 件)

1. Biodegradation of Aliphatic Polyesters in Seawater, BEPS 2018 25th Anniversary Meeting, A. Nakayama, N. Kawasaki, N. Yamano, New York, US, 2018.
2. 光制御型生分解性ポリマーの開発、中山敦好、川崎典起、山野尚子、安藤仁、上垣浩一、第7回 JACI/GSC シンポジウム、2018/6/15.
3. 生分解性を制御したポリアミド4の抗菌活性、増井昭彦、井川聡、中山敦好、川崎典起、山野尚子、第7回 JACI/GSC シンポジウム、2018/6/15.
4. 酸化チタンをコンポジットしたポリアミド4の生分解性、中山敦好、川崎典起、山野尚子、増井昭彦、高分子年次大会、2018/5/25.
5. 生分解性を制御したポリアミド4の抗菌活性、増井昭彦、井川聡、中山敦好、山野尚子、高分子年次大会、2018/5/25.
6. Biodegradation of Aliphatic Polyesters in Sea Water, The 6th International Conference on Bio-based Polymers (ICBP2017), A. Nakayama, N. Kawasaki, N. Yamano, Taiwan, 2017.
7. 光触媒によるポリアミド4の生分解制御、中山敦好、川崎典起、山野尚子、上垣浩一、高分子年次大会、2017/5/30.
8. 光応答型生分解性材料の開発、中山敦好、川崎典起、山野尚子、安藤仁、上垣浩一、LS-BT 合同研究発表会、2016/2/4.
9. 光制御型生分解性ポリマーの開発、中山敦好、川崎典起、山野尚子、安藤仁、上垣浩一、高分子学会討論会、2015/9/14.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：山野尚子

ローマ字氏名：Naoko Yamano

所属研究機関名：国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名：バイオメディカル研究部門

職名：主任研究員

研究者番号(8桁)：20358279

研究分担者氏名：川崎典起

ローマ字氏名：Norioki Kawasaki

所属研究機関名：国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名：バイオメディカル研究部門

職名：主任研究員

研究者番号(8桁)：70344158

研究分担者氏名：増井昭彦

ローマ字氏名：Akihiko Masui

所属研究機関名：地方独立行政法人大阪産業技術研究所

部局名：その他部局

職名：主任研究員

研究者番号（8桁）：10359383

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。