

令和 2 年 5 月 26 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K00607

研究課題名(和文) 脂肪族ポリエステルが生分解性・化学構造相関解明

研究課題名(英文) Study of relationship between biodegradability and chemical structure of aliphatic polyester

研究代表者

橘 熊野 (Tachibana, Yuya)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：60504024

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：これまで、多くの研究者が脂肪族ポリエステルは生分解性を有しているとして扱ってきた。その一方で、脂肪族ポリエステルの中には生分解性が観測されないものも存在するという事実もあった。本研究では、脂肪族ポリエステルの系統的な合成と詳細な生分解性評価を行った。その結果、直鎖脂肪族ポリエステルの生分解性は脂肪族鎖長に依存すること、脂環式ポリエステルの生分解性は結合様式に依存することを明らかにした。以上のことから、新規生分解性ポリエステルを分子設計する上で必要となる「生分解性と一次構造(化学構造)相関」一端を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子への生分解性の付与は、今後の持続的社會構築にとって不可欠な技術である。現在まで、様々な生分解性高分子が開発され商業生産が行われているが、化学構造的に限定されており、物性が既存高分子全てを代替するに至っていない。そのため、必要とされている様々な物性を有する生分解性高分子の開発には、「生分解性と化学構造の相関」に関する基礎的知見が必要となる。本研究によってその一端が明らかになり、新たな生分解性高分子の分子設計への貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Many researchers have considered that all aliphatic polyesters have environmental biodegradability. On the other hand, some researchers reported some of aliphatic polyesters did not degrade in natural environment. In this research project, we systematically synthesized aliphatic polyesters and carefully evaluated the biodegradability of them. We found that the biodegradability of linear aliphatic polyesters depended on the length of methylene chain and that of alicyclic polyesters depend on the linkage on the cyclic structure. Definitely, we revealed the relationship between biodegradability and chemical structure to design novel biodegradable polymer.

研究分野：環境材料

キーワード：生分解性 環境分解性 酵素分解性 脂肪族ポリエステル 脂環式ポリエステル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

環境中の微生物により水と二酸化炭素に分解可能な生分解性高分子は環境汚染対策の材料として注目を集めており、ポリヒドロキシアルカノエート (PHA)、ポリ乳酸 (PLA)、ポリカプロラクトン (PCL)、ポリブチレンサクシネート (PBS) などの脂肪族ポリエステルが生分解性高分子として製品化されている。これら市販高分子の生分解性については詳細な解析が進んでいるが、市販されていない高分子の生分解性については未解明なところが多く、現在のところ直鎖脂肪族ポリエステルに限定しても「生分解性と高分子の一次構造 (化学構造) 相関性」に関する統一的な知見は無い。

脂肪族ポリエステルである PHA 類において、側鎖の脂肪族鎖長が異なるポリエステルが微生物合成され、易生分解性を有している。一方、主鎖構造の脂肪族鎖を長くした場合は生分解性が大きく変化する。例えば、ポリヒドロキシブタン酸 (PHB) と PLA は化学的には主鎖の脂肪族鎖が一つ異なるだけであるが、分解酵素も環境分解性も異なる。これは、基質となるポリエステルを認識する酵素が PHB では「本来」PHB を分解する PHB デポリメラーゼであるのに対し、PLA では基質としての構造が「偶然一致」したためにプロテアーゼで分解されることに由来する。ジカルボン酸とジオールからなるポリエステルでは、市販されている PBS の生分解性は詳細に検討されているが、脂肪族鎖長の違いと生分解性相関を詳細に評価した研究はこれまで行われていない。一方で、直鎖脂肪族ポリエステルにおいて、脂肪族鎖が長くなると最終的にはポリエチレンと同等の物性になることが報告されている。すなわち、脂肪族鎖が 100 程度のポリエステルは汎用プラスチックであるポリエチレンと同等の物性を有しながら生分解性を有することになる。しかしながら、この理論が正しく無いことは高分子量のポリエチレンが生分解性を有していないことから明らかである。さらには、シクロヘキサン環など脂環式構造と生分解性との相関関係に関する検討もほとんど行われていない。

2. 研究の目的

脂肪族ポリエステルの「生分解性とその一次構造 (化学構造) 相関性」を詳細に解析すれば、どのような脂肪族鎖ユニットを持ったポリエステルを設計すれば、生分解性を有しつつ任意の物性を有する材料を創生する際の明確な指針になると期待できる。

本研究課題の目標として、「脂肪族ポリエステルが生分解性を示す限界脂肪族鎖長」と「脂環式化合物における生分解性許容構造」を明らかにすることで、「生分解性と高分子の一次構造 (化学構造) 相関性」に関する系統的な知見を得て、生分解性高分子を新たに設計する指針を示すことである。そのためにはまず、下記に示す項目を順次実施する。

1. ジカルボン酸から合成した直鎖脂肪族ポリエステルの生分解性評価をし、脂肪族鎖長による分解性の違いと生分解性を示す限界脂肪族鎖長を明らかにする。
2. 官能基を導入した脂環式ポリエステルの合成とその生分解性評価することで、脂環式ポリエステルにおける生分解性許容構造を明らかにする。

3. 研究の方法

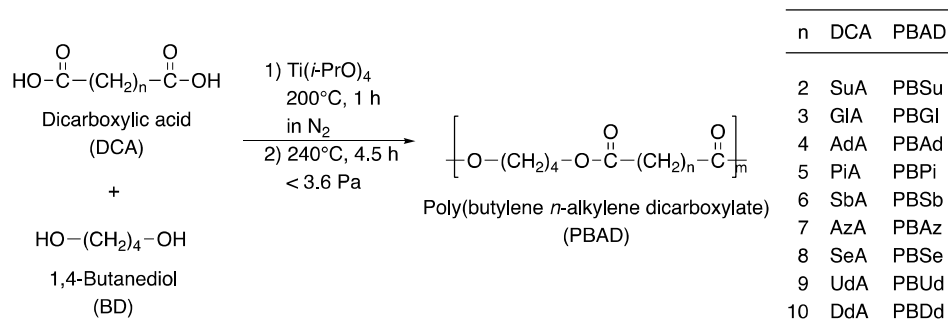
研究目的を達成するには、脂肪族ポリエステルを系統的に合成することが必要となる。ジオールとジカルボン酸からなる直鎖脂肪族ジカルボン酸では、双方の脂肪族鎖の長さの調整が必要であるが、ジオールを延ばした場合は合成が困難になる。そこで、ジオールとして1,4-ブタンジオール(BD)に固定し、ジカルボン酸の脂肪族鎖を逐次延長することで系統的に直鎖脂肪族ポリエステルを合成する。また、脂環式ポリエステルでは、脂環式骨格をジオールもしくはジカルボン酸に導入するか、ヒドロキシ基もしくはカルボキシ基をどの位置に導入するか、それぞれの光学異性体をどのように扱うかという検討項目が存在する。

本研究では入手可能な脂環式ジオールとジカルボン酸を用い、その相手としてコハク酸(SA)とBDを用いた脂環式ポリエステルを合成する。これら合成した直鎖脂肪族・脂環式ポリエステルの生分解性評価のために、酵素分解性と微生物による代謝性を評価した。

4. 研究成果

直鎖脂肪族ポリエステルの生分解性評価

BDと脂肪族鎖長が異なるジカルボン酸(DCA)から直鎖脂肪族ポリエステル(PBAD)の重合は、触媒としてチタンテトライソプロポキシドを加え、減圧下の脱水縮合で実施した(Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of poly(butylene *n*-alkylene dicarboxylate) (PBAD)

各ポリエステルの環境分解性は、

1. 日本各地の土壌を用いたクリアゾーン法(微生物分布割合の評価)
 2. 単離微生物を用いた分解性評価(酵素分解性評価)
 3. 微生物化学的酸素要求量(BOD)生分解試験(微生物代謝能評価)
- で行なった。

生菌数に対する分解菌の比率から、PBADの分解菌は日本全国に分布しており、PBSuおよびPBD_dの分解菌分布は限定的である事がわかった。また、単離微生物による分解性でも同様に、PBD_dの分解は限定的であるとともに、いずれのPBADもクチナーゼ様酵素で分解されていることが示唆された。BOD生分解試験から、いずれのPBD_dの加水分解生成物は易分解性であったのに対し、PBADの分解性は脂肪族鎖長に依存していた。以上のことから、直鎖脂肪族ポリエステルにおいては、脂肪族鎖長が長くなりすぎると酵素加水分解性が低下し、環境分解性が低下す

ることが明らかになっており、生分解性高分子の分子設計において、長鎖の脂肪族は適さないことを示唆している。

1. Baba, T.; Tachibana, Y.; Suda, S.; Kasuya, K.; *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *138*, 18-26.

脂環式ポリエステルの生分解性評価

酵素加水分解を受けて、代謝されるである加水分解産物として、シクロヘキサンジカルボン酸として *cis*-12CHC、*trans*-12CHC、*cis*-14CHC、*trans*-14CHC を、オキサビシクロシクロヘキソジカルボン酸として *cis*-12OBC を、シクロヘキサンジメタノールとして *trans*-14CHMO、*cis/trans* 混合物である *mix*-14CHMO を、シクロヘキサンジオールとして *cis*-12CHO、*cis/trans* 混合物である *mix*-12CHO、*cis/trans* 混合物である *mix*-13CHO を評価対象とした (Figure 1)。微生物による代謝分解性を BOD 生分解試験によって評価した。その結果、シクロヘキサン環含有モノマーのうち *cis*-12CHC、*cis*-14CHC、*trans*-14CHC、*cis*-12OBC、*trans*-14CHMO、*mix*-14CHMO、*cis*-12CHO、*mix*-12CHO、*mix*-13CHO が BOD 生分解性を示し、これらのモノマーが環境中の微生物によって代謝分解可能であることを示している。

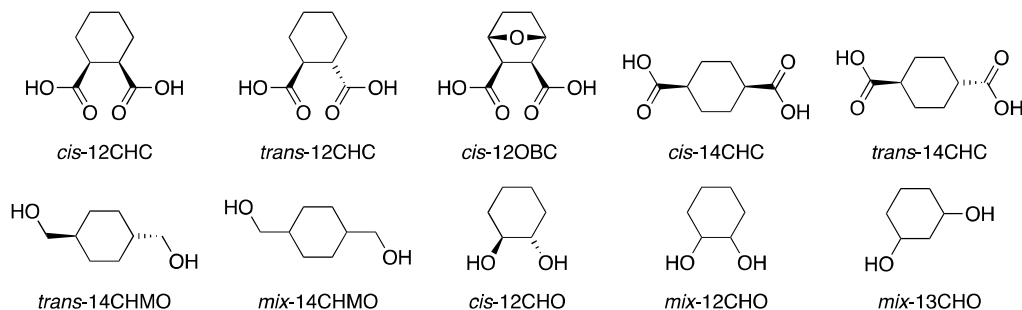


Figure 1. Chemical Structure of monomers composed of cyclohexane ring

シクロヘキサンジカルボン酸と BD から PBCH を、シクロヘキサンジメタノールと SA から PCHMS を、シクロヘキサンジオールとコハク酸から PCHS をそれぞれ合成した。各ポリエステルの微生物による代謝分解性評価の結果、PBCHO のみが BOD 生分解性を示し、その他のポリエステルは微生物による代謝分解が進行しなかった。次に、単離微生物による分解性評価を行った。その結果、PCHS では複数の微生物によって大きなクリアゾーンを形成し、その他のポリエステルに対しては、数種類の微生物のみが小さなクリアゾーンを形成した。このことは、シクロヘキサン環含有ポリエステルは、偏在的に存在する微生物によって加水分解され、代謝分解される潜在的な生分解性高分子であることを示している。特に、シクロヘキサンジオールは全て BOD 生分解性を示すとともに、そのポリエステルである PCHS は様々な微生物産生菌体外酵素によって良好な生分解性を示した。以上のことから、脂環式ポリエステルはその結合様式によって、易分解性を示すことが明らかとなり、生分解性高分子の分子設計において、脂環式骨格も利用可能であることを示している。

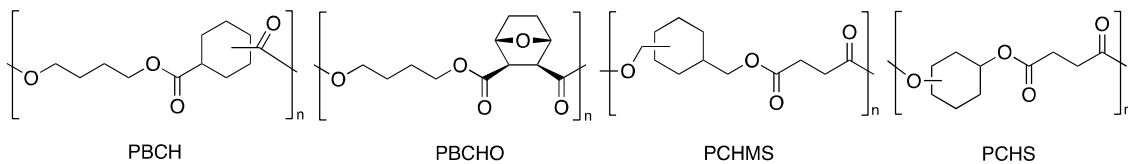


Figure 2. Chemical Structure of polymers composed of cyclohexane ring

1. Yuya Tachibana, Masayuki Yamahata, Hirofumi Ichihara, Ken-ichi Kasuya, Biodegradability of polyesters comprising a bio-based monomer derived from furfural, *Polym. Degrad. Stab*, **2017**, *146*, 121-125.
2. Yuya Tachibana, Masaru Sakata, Masayuki Yamahata, Ken-ichi kasuya, Biodegradability of alicyclic polyester, *Polymer Preprints, Japan*, **2019**, *68*, 3S01.
3. Yuya Tachibana, Masaru Sakata, Ken-ichi kasuya, Biodegradability of alicyclic polyester, *in preparation*

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yuya Tachibana, Masayuki Yamahata, Hirofumi Ichihara, Ken-ichi Kasuya	4. 巻 146
2. 論文標題 Biodegradability of polyesters comprising a bio-based monomer derived from furfural	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 121-125
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymdegradstab.2017.10.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takuro Baba, Yuya Tachibana, Shota Suda, Ken-ichi Kasuya	4. 巻 138
2. 論文標題 Evaluation of Environmental Degradability Based on the Number of Methylene Units in Poly(butylene n-alkylenedionate)	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 18-26
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymdegradstab.2017.02.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yuya Tachibana, Takuro Baba, Shota Suda, Kohei Kageyama, Ken-ichi Kasuya
2. 発表標題 Evaluation of biodegradability and biodegradation control by reductive stimuli of polyesters
3. 学会等名 The Spring 2019 ACS National Meeting（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂田大, 橘熊野, 粕谷健一
2. 発表標題 2官能性シクロヘキサン環を主鎖に有するポリエステルの合成と生分解性評価
3. 学会等名 平成30年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坂田大, 橘熊野, 山畑雅之, 粕谷健一
2. 発表標題 脂環式骨格を有するポリエステルが生分解性
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橘 熊野、馬場琢朗、須田将太、影山航平、粕谷健一
2. 発表標題 ジカルボン酸とジオールからなる脂肪族ポリエステルの生分解性・化学構造相関解明
3. 学会等名 平成29年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuya Tachibana, Takuro Baba, Shota Suda, Kohei Kageyama, and Ken-ichi Kasuya
2. 発表標題 Evaluation of Environmental Degradability of Poly(butylene n-alkylenedionate) and Control of Environmental Biodegradation under Reductive Condition
3. 学会等名 JSPS-Core-to-Core Program : Japan-South-East Asia Collaboration Hub of Bioplastics Study, Kick-off Symposium (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 影山航平・馬場琢朗・須田将太・橘熊野・粕谷健一
2. 発表標題 長鎖アルカン二酸類と 1,4-ブタンジオールを構成成分とする脂肪族ポリエステルの生分解性評価
3. 学会等名 日本化学会 第97春季年会 (2017)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 影山航平・馬場琢朗・須田将太・橘熊野・粕谷健一
2. 発表標題 、 -アルカン二酸類と1,4-ブタンジオールを構成成分とする脂肪族ポリエステル12種の生分解性評価
3. 学会等名 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 影山航平・馬場琢朗・須田将太・橘熊野・粕谷健一
2. 発表標題 長鎖ジカルボン酸からなる脂肪族ポリエステルの生分解限界鎖長
3. 学会等名 高分子学会 第32回群馬・栃木地区講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 橘熊野・坂田 大・山畑 雅之・粕谷健一
2. 発表標題 脂環式骨格を有するポリエステルの生分解性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

群馬大学 大学情報データベース
<https://univ-db.media.gunma-u.ac.jp/public/main.php?pid=profile&rid=38b5cc9e0afe1cbf10a82e24754c77ca>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	粕谷 健一 (KASUYA Ken-ichi) (60301751)	群馬大学・大学院理工学府・教授 (12301)	