芳香族含有ポリエステルが生分解

Biodegradation of Aromatic/Aliphatic Polyesters

近 田 英 一・木 村 良 晴

1. はじめに

生分解性ポリマーは自然界や生体の作用で分解 (biodegradation) して、炭酸ガスや水などの地球物質に無機化 (assimilation) される有機材料であり、環境に適した理想的な材料として開発されてきた¹⁻⁵⁾。生分解性ポリマーに対する過去 10 数年にわたるスクリーニングテストの結果、ポリ-L-乳酸 (PLLA)、ポリヒドロキシ酪酸 (PHB)、およびポリコハク酸ブチレン (PBS) の 3 種の脂肪族ポリエステルが実用性を有する生分解性ポリマーとして生産されるようになった。このような脂肪族ポリエステルは強靱な成形素材になり難いことが Carothers によって予見されていたが⁶⁾、炭素数 4 以下の ω -ヒドロキシ酸を単位とする 1 成分型ポリエステル、さらには炭素数の少ないジカルボン酸とジオールの縮合体である 2 成分型脂肪族ポリエステルは比較的高い融点と優れた力学的諸物性を有することが示されたのである。これらはどれも主鎖の結合まわりの回転運動が制限されてヘリックスを形成するためにこのような性質が出てきたものである。しかしながら、いずれも加工、物性、性能面で多くの問題点を抱えているうえ、生分解性の制御も十分ではないため、テレフタレート単位の導入による改質が行われている。本稿では、PBS およびその誘導体において、どのような分子材料設計が行われているか、またそれに伴う生分解、特にリパーゼによる酵素分解性の変化について概括したい。

2. 「生分解性ポリマー」から「グリーンポリマー」へ

生分解性ポリマーとして開発されてきたポリマーが「グリーンポリマー」とよばれるようになったのは、それらが再生可能な生物資源から得られる持続性素材であり、自然の物質循環サイクルに適合するからである。ポリマーの生分解は、(1) 主鎖の分解によるオリゴマー化もしくはモノ

マー化の過程 (分解過程) と (2) 分解で生じたオリゴマー/モノマーが無機化される過程 (代謝過程) という二つの反応過程を経て進行する。後者の代謝過程を円滑に進めるには、オリゴマー/モノマー生成物が生体の利用しやすい代謝生成物であることが望ましく、この条件を逆にたどって分子設計すると、「代謝生成物を分解可能な結合でつなぎ合わせたもの」が生分解性ポリマーとなる。この分子設計の基本方針は、まさに再生可能な生物資源を利用する「グリーンサステナブルケミストリー (GSC)」の手法と軌を一にしている。ここでとり上げる PBS は石油化学原料から得られるコハク酸ジメチル (DMS) とブタンジオール (BD) の重縮合によって化学合成されるポリマーであり、グリーンポリマーの範疇に入れることはできない。しかしながら、DMS と BD はいずれも C4 成分の誘導体であり、デンプン等の再生可能生物資源から発酵合成により、製造のグリーン化を図ることが可能であり、現在検討が進められている。

3. PBS 誘導体

PBS 単独ポリマーの融点は 120 前後であり、実用上からもやや低いと思われていたが、高重合体の開発が行なわれてみると、結構強い素材となることが分かってきた¹⁾。一般の重縮合法では PBS の分子量を上昇させることが困難であり、ジイソシアネートで鎖延長して 200,000 程度の分子量にしたものが最もよく用いられている。その代表例がピオノーレ (Bionolle[®]、昭和高分子) である。ピオノーレには、PBS の他にアジピン酸をモノマーとして含む poly (butylene succinate/adipate) (PBSA) を鎖延長したものがある。また、PBS に少量の L-乳酸成分を共縮合した poly (butylene succinate-co-L-lactate) (PBSL)、カプロラクトン共縮合した poly (butylene succinate-co-hydroxycaproate)

MASAKAZU KONDA
京都工芸繊維大学 地域共同研究センター 研究協力推進員 工学博士
〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町
Tel : 075-724-7804 Fax : 075-712-3956
E-mail : mkonda@corc.kit.ac.jp
専門 高分子化学、計算化学

YOSHIHARU KIMURA
京都工芸繊維大学 繊維学部 高分子学科/地域共同研究センター 教授/センター長 工学博士
〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町
Tel : 075-724-7804 Fax : 075-712-3956
E-mail : ykimura@ipc.kit.ac.jp
専門 高分子合成、材料化学、医用高分子

スキーム 1 PBS 誘導体の化学構造

(PBSCL)、カーボネート単位を導入した poly(butylene succinate/carbonate) (PBSC) などの誘導体も開発されている。スキーム 1 にこれらの構造をまとめて示してある。

PBS 誘導体は結晶化速度が比較的速く、成形しやすい樹脂である。また、ガラス転移点が $30 \sim 40$ と低いため、PLLA や PHB/HV と異なり柔軟なフィルムを形成する。PBS の単独重合体は結晶性が高いため、酵素加水分解性に劣るが、PBSL、PBSCL、PBSC などの繊維やフィルムはビオノーレと同様高い酵素分解性を示す。図 1 は、PBSL 繊維を *Pseudomonas cepacia* 由来のリパーゼ (Lipase PS[®]) の作用により酵素加水分解したときの繊維形態の変化を示したものである⁷⁾。この酵素分解においては、優先的に *exo* 型機構、すなわち PBS のカルボキシル末端から加水分解が進む。スキーム 2 に酵素によるポリマー末端の取り込みのモデル図を示す。この機構は、従って、ポリマーの結晶化による末端基の局在場所が分解性に大きな影響を与える。

PBS 系においてはジオール成分やジカルボン酸成分を

変えることにより、種々の性質を制御できる⁸⁾。例えば、スキーム 1 に示すように、PBS や poly(butylene adipate) (PBA) poly(ethylene adipate) (PEA) にテレフタレート単位を導入した poly(butylene succinate/terephthalate) (PBST)、poly(butylene adipate/terephthalate) (PBAT)、poly(ethylene adipate/terephthalate) (PEAT) は、ランダム共重合体のときテレフタレート単位が 40 unit mol% 以下の場合、生分解性を保持したままフィルム特性を上昇させることできるという。さらに、¹⁴C で放射ラベルされた PBST をコンポスト化条件において生分解したところ、¹⁴C を含む炭酸ガスの発生が確認され、テレフタレート単位が炭酸ガスにまで生分解されることが明らかにされた⁹⁾。このような報告に基づいて、芳香族含有ポリエステルも生分解性ポリマーとして実用化されるようになった。PBAT をベースとしたイーストマンケミカル社 (米) の EasterBio[®]、BASF 社 (独) の Ecoflex[®]、また、PEAT をベースにしたデュポン社 (米) の Biomax[®] はその例である。

図1 酵素溶液に浸漬したPBSL繊維の形態変化
(a)未処理、(b)3日間浸漬後、(c)7日間浸漬後

4. 芳香族含有ポリエステルの酵素分解機構

筆者らは、Lipase PS[®]によるPBSTの酵素分解性について詳細に調べた¹⁰⁾。その結果、ポリマー中に含まれるコハク酸単位が多くなるほど、分解性が增大すること、また、分解生成物のLC・MASSによる解析から(図2)、コハク酸(S)、1,4-ブタンジオール(B)、テレフタル酸(T)の他、コハク酸またはテレフタル酸単位を含むオリゴエステルが生成することを確認した。後者としては、 $M_w = 310$ のエステルが最も多く存在し、続いて362、410、582の順となった。モノエステルSB(190)よりもトリエステルSBSB(410)が

スキーム2 PBS 酵素分解のモデル図

図2 PBST/PBAT 分解生成物のLC・MASS スペクトル
エリア強度 PBST; X=S, PBAT; X=A

多く生成していることより、このリパーゼによる加水分解はendo型機構で進行し、コハク酸単位を中心に開裂した後、テレフタル酸単位の加水分解が進行していく。その様子をスキーム3に示した。この結果は、PBS単独重合体の加水分解機構と異なっており、加水分解速度の違いに関連して興味深い。

図2には、同じ酵素を用いたPBAT(Ecoflex[®])の分解生成物の解析結果をも示している。PBSTよりもPBATの方が酵素分解を受けやすいが、ほぼ同じような分解物の分布が見られる。ただ、PBSTではBTとSBSBXが多いのに対して、PBATではBTBの生成が多くなっており、アジピン酸単位の加水分解がテレフタル酸単位に比べてより優先されていることが分かる。

5. 脂肪族ポリエステル/芳香族含有ポリエステル複合繊維

PLLA、PHB、PBSの分解は徐々に進むため、それらの材料寿命と化合物寿命を予測することは困難である。我々は、生分解性ポリマーの材料・化合物寿命を一致させるために、より加水分解を受けやすいポリグリコール酸(PGA)と複合化して、「時限分解」性を付与することを検討している¹¹⁾。すなわち、PGAを芯に、[R]-PHB、PBSを鞘に有する芯鞘型複合繊維を作製し、その水中における迅速な

スキーム3 PBSTの酵素分解メカニズム

分解特性から、目的とする時限分解が可能であることを確認した。

さらに、生分解性ポリマーである PLLA、PBS を鞘部に、汎用のポリエステルである poly(ethylene terephthalate) (PET)、poly(butylene terephthalate) (PBT) を芯部に有する複合繊維を作製し、編組後、酵素もしくはアルカリ加水分解することにより減量加工ができることを明らかにした¹²⁻¹⁶⁾。表1にPBT・PBSL、表2にPBT・PLLA 複合繊維の構成比と繊維特性をまとめて示す。延伸倍率は糸切れの発生しない最高の倍率としたが、熔融延伸倍率の低い繊維ほど延伸倍率は大きくなった。複合繊維の見かけの弾性率および強度はPBTの構成比が大きくなるにつれて大きくなった。ノズル内で両ポリマーが熔融状態で接触するとき、PETとPBSLの相溶性は高く、非常に強い接着界面を形成するのに対して、相溶性の低いPBTとPLLAの接着力は弱い。一方、PETをコアに用いた場合は紡糸温度が高く、PBSL、PLLAともエステル交換反応を生じて強い接着を生ずることがわかった。いずれの場合も繊維強度は

図3 酵素溶液に浸漬したPBSL/PBT編布の顕微鏡写真 (a)未処理、(b)4日間浸漬後

400 MPaを越えており、衣料用の繊維として十分に使用可能なレベルである。

表1のSample No. 5(PBSL/PBT = 32/68)の延伸繊維を用いて編組を行ない、織布、編布を作った。両者を25%アルカリ溶液に、また編布は酵素溶液(Lipase PS[®])にも浸漬して鞘部のPBSLを分解除去した。編布の顕微鏡写真を図3に示す。酵素処理後では網目が大きくなり繊維密度が低下している様子がうかがえる。これに伴って、風合いも著しく向上した。同様にPBT・PLLA繊維をProteinase K[®]で処理すると、特有の表面分解パターンが示された。

PETやPBTのアルカリ減量系はアパレル素材として広く使用されているが、加水分解により発生する分解残渣が大量に蓄積し、その処理負担は大きい。脂肪族ポリエステル/芳香族ポリエステル複合繊維の表面減量による加工では、生ずる残渣が環境中で容易に分解されるため、脂肪族ポリエステルの利用技術として重要な位置を占めるものと

表1 PBT-PBSL 複合繊維の構成比と繊維特性

Run No.	Filament type	Extruding ratio PBT/PBSL	Fiber composition ^{b)} PBT/PBSL	Melt draw ratio (times)	Diameter (μm)	Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation (%)
1	Mono	60/40 ^{a)}	64/36	20	70	550	2.3	70
2			70/30	30	65	600	2.4	55
3			83/17	54	50	850	3.0	65
4	Multi	55/45 ^{a)}	60/40	15	55	480	2.0	55
5			68/32	25	45	600	2.3	45
6			74/26	40	35	750	2.8	35

a) Spinning and drawing conditions.

b) Determined by the cross sectional area of the two polymers in concentric circle of the core-sheath fibers.

表2 PBT-PLLA 複合繊維の構成比と繊維特性

Run No.	Polymer ratio ^{a)} PBT/PLLA	Melt draw ratio (times)	Diameter (μm)	Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation (%)
1	18/82	18	65	370	2.2	65
2	35/65	48	40	720	3.3	47
3	80/20	15	85	470	2.4	70
4	88/12	30	55	600	3.7	55

a) Determined by the cross sectional area of the two polymers in concentric circle of the core-sheath fibers.

思われる。この複合繊維素材はアパレル素材となるだけでなく、表面組織の異なるポリエステル繊維として人工血管等の新医用材料用途にも応用できるものと考えられる。

6. 芳香族含有ポリエステルの生分解

PET や PBT などの芳香族を含むポリエステルは生分解をしないと考えられてきた。しかしながら、PBS にテレフタレート単位を導入した PBST が完全生分解されるという事実は、通常の PET 自体が生分解される可能性を示唆するものである。

京都工芸繊維大学の小田耕平教授らは、多くの土壌サンプルのスクリーニングテストを行い、PET が微生物によって分解されることを見出すとともに、複数の PET 分解微生物が広範に分布していることを確認した¹⁷⁾。そして、数種類の PET 分解微生物を単離することに成功した。また、延伸配向された繊維からなるポリエステル布に対しても生分解が生じて表面減量が進行し、織布の風合いが大きく改善されることも確認されている。この事実は、バイオ処理によって、ポリエステル布の風合いや染色性の改善が可能なことを物語っている。現在のところ、分解の機構や分解酵素の有無については明らかになっていないが、その解明とともに PET 廃棄物の分解処理、バイオケミカルリサイクルに新たな局面が出てくるだけでなく、PET と上述の生分解性ポリマーとの併用によりさまざまな応用展開が考えられる。もちろん、ポリエステル繊維のバイオ加工という夢の実現にも近づけることは疑いない。

参考文献

- 1) 生分解性プラスチック研究会編、「生分解性プラスチックハンドブック」、エヌ・ティー・エス(1995)
- 2) 筏 義人編著、「生分解性高分子の基礎と応用」、アイピーシー(1999)
- 3) 筏 義人編、「ポリ乳酸 - 医療・製剤・環境のために - 」、高分子刊行会(1997)
- 4) A. Steinbüchel, Ed., *Biopolymers*, 1-10, Wiley-VCH, Weinheim(2001)
- 5) A. J. Dom, J. Kost and D. M. Wiseman, Ed., *Handbook of Biodegradable Polymers*, Harwood Academic, London (1997)
- 6) W. H. Carothers, G. L. Dorough and F. J. V. Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 761(1932)
- 7) I. Taniguchi, S. Nakano, T. Nakamura, A. El. Salmawy, M. Miyamoto and Y. Kimura, *Macromol. Biosci.*, 2, 447 (2003)
- 8) U. Witt, M. Yamamoto, U. Seeliger, R. J. Müller and V. Warzelhan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 1438(1999)
- 9) A. W. White, B. G. Pearcy, A. S. Jones, R. M. Gardner and C. M. Buchanan, *5th An. Meet. Bio/Environm. Degr. Polym. Soc.*, Nashville, TN(1996)
- 10) N. Honda, I. Taniguchi, M. Miyamoto and Y. Kimura, *Macromol. Biosci.*, 3, 189(2003)
- 11) M. A. Amalina and Y. Kimura, *Fiber Prep., Jpn.*, 56, 57 (2001)
- 12) A. El-Salmawy, H. Yamane, M. Miyamoto and Y. Kimura, *Sen'i Gakkaishi*, 55(3), 12(1999)
- 13) A. El-Salmawy, M. Miyamoto and Y. Kimura, *Textile Res. J.*, 70, 1011(2000)
- 14) A. El-Salmawy and Y. Kimura, *Sen'i Gakkaishi*, 56, 241 (2000)
- 15) A. El-Salmawy and Y. Kimura, *Textile Res. J.*, 71, 145 (2001)
- 16) S. Nakano, A. El-Salmawy, T. Nakamura and Y. Kimura, *Sen'i Gakkaishi*, 58, 209(2002)
- 17) 小田耕平、伊藤祐介、山中 徹、平賀和三、木村良晴、*農化大会(福岡)*(1999)

日皮協「研修会」

主 催：日本産業皮膚衛生協会 日 時：平成15年10月23日(木) 13:00～

場 所：リーガロイヤルホテル京都 京都市下京区堀川塩小路 TEL: 075-341-2311

内容及び参加申込の詳細については下記にお問い合わせ下さい。

日本産業皮膚衛生協会 京都市下京区西七条南西野町 60

TEL: 075-312-5575 FAX: 075-314-7735 E-mail info@jsch.or.jp URL http://www.jsch.or.jp