バイオベースプラスチックのナノ構造制御と高機能化

High Performance Bio-Based Plastics with Regulated Nanostructure

井 上 義 夫

1. はじめに

バイオベースプラスチックは、原料が再生可能生物有機資源であることから持続型高分子材料であり、また自然環境下で生分解可能なことから環境共生型高分子材料でもある。バイオベースプラスチックの多くは優れた生体適合性を持ち、医用高分子材料として利用可能である。バイオベースプラスチックはこのような特徴を持つことから種々の用途での実用化が期待されている。しかし、バイオベースプラスチックはバイオベースであることに起因する幾つかの物性上の欠点を持つことから、広範な用途で使用するためには物性の改善が必要である。本稿では、バイオベースプラスチックのナノレベルの構造制御による物性改善と高機能化について解説する。

2. バイオベースプラスチック

代表的なバイオベースプラスチックはポリ(乳酸)(PLLA)、

ポリ(コハク酸ブチレン)(PBS)、

ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)[P(3HB)]

などの脂肪族ポリエステルである。PLLA と PBS はバイオ原料・糖質の発酵により得られる単量体を化学重合することにより合成され、また P(3HB) は微生物によりバイオ原料から直接発酵合成される。

これらの脂肪族ポリエステルは結晶性高分子であるが、結晶化が遅いこと、機械的性質と熱的性質が劣ること、耐水・耐湿性が低いこと、鎖末端基以外の修飾可能な官能基を持たないことなどが欠点となっている。高分子材料の物

性改善のために一般的に行なわれることは、

- (1) 共重合
- (2) ブレンド
- (3) 固体形態制御

などである。

3. バイオベース共重合体

バイオベース共重合体の構造と性質、さらには生分解性は、構成する単量体単位の化学構造と高分子鎖中の単量体単位の配列(一次構造)、すなわちナノ構造に依存して変化する。ここでは代表的な微生物産生共重合ポリエステルである 3-ヒドロキシ酪酸/3-ヒドロキシ吉草酸共重合ポリエステル、P(3HB-co-3HV)、

の例を紹介する。ポリエステル生産菌の種類と炭素源化合物を変えることにより 3HV 単位組成 0 モル%の P(3HB) から 100 モル%の P(3HV) まで 3HV 単位組成が異なる一連の P(3HB-co-3HV) を合成することが可能である¹⁾。P(3HB-co-3HV) の構造、物性、生分解性は 3HV 単位組成に依存して大きく変化する²⁾。P(3HB-co-3HV) は 3HV 単位組成が低い領域で P(3HB) 型結晶を、3HV 単位組成が高い領域では P(3HV) 型結晶を形成する。結晶化度は 3HV 単位組成の増加に伴って先ず低下し、最低値に達した後、上昇する。微生物産の他の種類の共重合ポリエステルは中間組成領域で結晶化度約 0%、すなわちほとんど非晶質となる³⁾のに対して、P(3HB-co-3HV) は例外的に中間組成領域でも 50% に近い高い結晶化度を維持している。これは、P(3HB-co-3HV) では 3HB 単位と 3HV 単位の共結晶化が起こるためである。固体高分解能¹³C NMR、X 線回折などを用いた解析によれば、3HB 単位組成の高い共重合体は 3HV 単位を結晶成分として含む P(3HB) 型結晶構造を、3HV 単位組成の高い共重合体は 3HB 単位を結晶成分として含む P(3HV) 型結晶構造を形成する⁴⁻⁷⁾。

P(3HB) 分解菌由来の P(3HB) 分解酵素による生分解の速度は、3HB 単位組成の高い側において、3HV 単位の組成の増加とともに大きくなる。この変化は結晶化度の低下に対応している。分解速度は、3HV 単位の組成の増加とともに最大に達した後、急速に低下する。これらの結果は分解速度が単量体の化学構造、結晶形態さらには結晶化度

YOSHIO INOUE

東京工業大学大学院 生命理工学研究科
生体分子機能工学専攻 教授 工学博士
〒226-8501 横浜市緑区長津田町 4259
番地 B55

Tel : 045-924-5794 Fax : 045-924-5827

E-mail : inoue.y.af@m.titech.ac.jp

〈専門〉高分子構造、高分子物性

や(3HB)分解酵素の3HB基質特異性にも依存することを示している。

次に化学合成系のバイオベース共重合体のナノレベルの構造制御による物性改善の例としてポリエステルアイオノマーを紹介する。アイオノマーとしてポリエチレンやポリスチレンのアイオノマーが良く知られている。これらのプラスチックでは、側鎖への少量のイオン基の導入により物性の著しい向上が得られている。1,4-ブタンジオールとコハク酸を、ジメチル5-スルホイソフタル酸ナトリウム塩またはスルホン化フマル酸ジメチルの存在下で重縮合することにより、高分子鎖内にスルホン酸基を持つPBSアイマノマーPBSiが合成される⁸⁻¹¹⁾。これらPBSiの昇温下での動的溶融粘度の測定によれば、PBSiの溶融粘度は、イオン性単位の組成(1~5モル%程度)に強く依存し、イオン性単位組成の増加とともに先ず上昇し、次いで低下した。粘度の最初の上昇は高分子鎖間のイオン基の会合・凝集に対応し、その後の粘度の低下は高分子鎖間よりも高分子鎖内の会合が優勢になることに対応している。イオン基会合・凝集体形成は原子間力顕微鏡により確認され、イオン性単位の組成が3モル%のPBSiが形成する凝集体のサイズは約40-50 nmと見積もられている⁸⁾。

イオン基会合・凝集体の形成とそのサイズはイオン性単位の組成に強く依存するほか、温度、対カチオン(K^+ 、 Na^+)などにも依存する¹¹⁾。この数十ナノメートル規模のイオン凝集構造の形成はPBSの物性に大きな影響を及ぼす。イオン凝集は物理架橋であり、これにより高分子鎖のセグメント運動性が制限されるため、PBSiのガラス転移温度はPBSよりも高くなる。イオン凝集体は結晶核となり得るので、適量のイオン凝集体の存在はPBSの結晶化を促進し、生成する球晶の数を増加させ、そのサイズを低下させ、さらにはPBSの機械的性質を改善する。しかし、イオン凝集体の過度の存在は結晶化を抑制する^{8,10,11)}。PBSiの生分解の目安となる化学的加水分解反応はイオン性単位の組成とイオン凝集状態に依存し、イオン性単位の組成が増加すると加水分解速度は大きくなった¹¹⁾。イオン凝集、すなわち物理架橋、の形成によるナノサイズの構造制御によりPBSの物理的性質と分解性を制御できることが分かる。

4. バイオベースポリマーブレンド

一般の高分子材料の場合と同様に、バイオベースプラスチック材料の場合にも物性と機能の制御・改善を目的として様々なポリマーブレンドが研究・開発されている^{1,12,13)}。

一般の高分子材料の場合とは異なるバイオベースポリマーブレンド開発の目的の一つに、ブレンドによる生分解性・生体適合性の制御がある。例えば、微生物産生P(3HB)と化学合成ポリ(3-ヒドロキシプロピオン酸)[P(3HP)]の単純ブレンドのP(3HB)分解酵素による生分解速度(pH7.5の緩衝液中、37℃)は、P(3HP)組成に依存してほぼ直線的に増加したことから、ブレンド組成を変えることにより分解速度を制御できることが分かった¹⁴⁾。P(3HB)とP(3HP)

は全ブレンド組成範囲にわたり非相溶である。P(3HB)分解酵素による基質ポリエステルの分解は、酵素が先ず基質ポリエステルの表面に吸着し、次いでポリエステルを分解するという2-ステップ機構により進行する^{15,16)}。基質表面に吸着したP(3HB)分解酵素分子の基質接着面の断面積は酵素1分子当たり $17 \pm 8 \text{ nm}^2$ と見積もられている¹⁵⁾。これらの結果は、ナノサイズレベルのブレンド相分離構造を制御することにより生分解速度を調節できることを示している¹⁷⁾。

ポリマーブレンドの性質はブレンド系が相溶系であるか非相溶系であるかに大きく依存する。バイオベースプラスチックの中心的材料であるポリエステルの場合には、エステルカルボニル酸素と水素結合を形成可能な水素供与基を持つポリマーはポリエステルと相溶ブレンドを形成する可能性が高い。分子間水素結合相互作用により相溶化する多数のブレンド系が報告されている¹⁸⁾。例えば、アタクチック-P(3HB)[aP(3HB)]とポリ(4-ビニルフェノール)(PVPh)から成る二成分ブレンド系は、エステルカルボニル酸素とフェノールヒドロキシル基が強い分子間水素結合を形成し、全ブレンド組成範囲において相溶である¹⁹⁾。aP(3HB)/PVPhブレンド系の興味深い機能は、ブレンドフィルムを、水/空気界面に置くと拡張(フィルム厚さが低下)し、水中に置くと収縮(フィルム厚さが増加)すること、この拡張と収縮は自発的、可逆的に繰り返し起こることである。種々のポリエステル/PVPhブレンド系について同様の現象を検討した結果、ブレンド系が可逆的拡張-収縮現象を示すためには、ブレンド系が非晶質で、しかも相溶であること、ガラス転移温度が拡張-収縮実験温度以下にあることなどナノレベルの相構造制御が重要であることが分かった^{20,21)}。

5. 組成/機能傾斜高分子複合材料

バイオベースプラスチック材料の重要な応用分野の一つに医用材料がある。医用材料としての高分子材料には、しばしば生分解性、生体適合性、生物活性など様々な機能を同時に持つことが要求される。単独の材料により複数の機能要求を同時に満たすことは容易ではない。組成傾斜高分子複合材料はこのような要求にこたえられる可能性を持つ。組成傾斜高分子複合材料は、例えばフィルムの片方の表面は純粋なA材料、他方の表面はB材料のみからなり、中間域の組成はA材料100%の面からB材料100%の面まで連続的に変化し、従ってA,B材料の界面が存在しない材料である。A,B材料が異なる機能を持つ場合には、組成傾斜材料は機能傾斜材料でもある。組成傾斜高分子複合材料は高分子ブレンド材料の一つであるといえるが、両者の間には明確な相違がある。それは、例えばA,B組成傾斜高分子複合材料では材料の一領域、例えばフィルム表面にA,B固有の性質が100%保持されるが、単純A/B均一ブレンドではA,Bそれぞれに固有の材料特性が弱められ、あるいは失われることである。

組成傾斜を発生させる方法は種々あるが、主なる方法は溶媒拡散法、溶融相互拡散法、温度勾配(Bridgman)法などである。溶媒拡散法により P(3HB)/ポリ(ビニルアルコール)(PVA)系²²⁾、P(3HB)/ポリ(エチレンオキシド)(PEO)系²³⁾、キトサン/PVA系²⁴⁾、キチン・キトサン/ポリカプロラクトン(PCL)系²⁵⁾、キトサン/PEO系²⁶⁾など、溶融相互拡散法により PBS/PEO系²⁷⁾の、温度勾配法により PCL/PEO系^{28,29)}の組成傾斜高分子複合材料が作製された。溶融相互拡散法により調製した PBS/PEO 系組成傾斜高分子複合材料では、組成傾斜の生成とともに球晶サイズの傾斜も生成している²⁷⁾。成分重合体が相溶系であると、組成が連続的に変化する理想的な組成傾斜構造の発生が容易になるが、成分重合体が非相溶であっても相溶化剤を用いることにより理想に近い組成傾斜構造を発生させることが可能である³⁰⁾。

5. 物理架橋

上述したように、バイオベースの脂肪族ポリエステル材料の欠点は機械的性質が劣ることである。高分子材料の機械的性質を改善する方法として架橋の導入がある。架橋には共有結合形成による化学架橋と、分子間の物理的相互作用を介した物理架橋がある。化学架橋は、その形成が非可逆的で、強く、安定であるのに対して、物理架橋は弱く、周囲環境の影響を受け易いが、その形成は可逆的である。バイオベースプラスチック材料の一つの大きな特徴である生分解性は化学架橋の導入により損なわれるが、物理架橋は可逆的であることから生分解性への影響は小さいと考えられる。前述の分子間水素結合やアイオノマーのイオン凝集は物理架橋に分類される。

フラーレンは炭素原子のみからなる、直径約 1nm のサッカーボール状分子である。フラーレンが高い反応性を持つことから、種々のフラーレン-含有重合体が合成されている。両鎖末端にフラーレン基を持つ生分解性ポリエステル³¹⁾、側鎖にフラーレン基を持つフラーレン-グラフト化生分解性ポリエステル³²⁾、フラーレン基を芯とする星型生分解性ポリエステル³³⁾などが合成されている。重合体鎖に導入されたフラーレン基は高い極性を持ち、凝集傾向が強いために重合体の性質に大きな影響を及ぼす。

フラーレン C₆₀ にて両鎖末端をキャップしたポリエチレンオキシド(FPEOF)をブレンドすることによるポリ(L-乳酸)(PLLA)の機械的性質の改善が検討された^{34,35)}。FPEOF と PLLA は非晶状態において部分相溶である。10wt%程度までの組成の FPEOF を含む FPEOF/PLLA ブレンドを溶融混合後、90℃ にて数時間熱処理、または室温まで徐冷すると相分離が起こり、FPEOF と PLLA は分別結晶化する。一方、FPEOF/PLLA ブレンドを溶融混合後、室温にてエージング処理すると相分離と PLLA の結晶化が抑制される。フィルムの引張試験によれば、90℃ にて熱処理したフィルム試料の破壊点伸びは、PLLA が 4% 程度と小さいのに対して FPEOF/PLLA ブレンド(ブレンド中の

FPEOF 組成 12wt%)では 35% 程度にまで上昇した。室温にてエージング処理したフィルムの破壊点伸びは、PLLA、PEO(6wt%)/PLLA ブレンドともに 4% 程度であったのに対して、FPEOF(6wt%)/PLLA ブレンドでは 100%~340% に達した。FPEOF とブレンドすることによる PLLA の破壊点伸びの著しい改善は、FPEOF の主鎖両末端に結合するフラーレン基が分子間凝集して物理架橋を形成したことによる。この物理架橋の形成は PEO 鎖と PLLA 鎖から成る擬相互貫入重合体網目構造(IPN)の形成をもたらし、これがブレンドの相分離と PLLA の結晶化を抑制し、破壊点伸びの改善をもたらしたものと考えられる。

シルセスキオキサンのオリゴマー(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane : POSS)もフラーレンに類似のナノメートル規模の分子サイズを持つが、化学的、物理的性質はフラーレンとは異なる。(1)高分子鎖の両末端に POSS 基、(2)片方の末端に POSS 基、他末端にフラーレン基、(3)両末端にフラーレン基、を持つ 3 種類の生分解性ポリエステルが合成され、これらの末端基の凝集挙動と、末端基凝集がポリエステルの結晶化に及ぼす効果が検討されている³⁶⁾。ポリエステルマトリクス環境での凝集傾向は POSS よりもフラーレンの方が強いこと、フラーレンと POSS を組合せることによりナノ構造を制御した新規の物理架橋高分子材料が得られることなどが分かった。

6. 結晶多形

幾つかのバイオベースプラスチックについて結晶多形現象が見出されている。結晶性高分子の性質は結晶構造に依存することから、多形の生成条件、構造及び多形構造-物性関係の研究は重要である。前述の微生物産生 P(3HB-co-3HV)が、3HV 単位組成の低い領域で P(3HB)型結晶を、3HV 単位組成の高い領域で P(3HV)型結晶を形成することは多形現象の例である。P(3HB-co-3HV)の例から分かるように、共重合体の場合、熱的性質、機械的性質などの性質は多形構造ばかりでなく、単量体単位の化学的性質と組成や連鎖構造、結晶化度などにも依存して変化することから、多形構造と物性との間の直接的関係を明らかにすることは容易ではないが、単独重合体の場合には多形構造と物性との厳密な解析が可能と考えられる。P(3HB)³⁷⁾、ポリ(乳酸)³⁸⁾、P(3HP)³⁹⁾などのホモポリエステルの多形現象が詳細に研究されている。P(3HP)については今までに α 、 β 、 γ 、 δ の 4 種類の多形が発見されている。P(3HP)の P(3HB)分解酵素による生分解速度は P(3HP)の多形構造に強く依存し、最も速く分解する β 型フィルムの分解速度は最低速の δ 型に比べて 1 桁大きい⁴⁰⁾。

7. ナノ結晶核剤

バイオベースの脂肪族ポリエステルのほとんどは結晶性高分子であるが、結晶化は概して遅い。一般に結晶性高分子の結晶化を促進するために結晶核剤(造核剤)が使用される。タルクや窒化ホウ素(BN)は良く知られている無機結

晶核剤であるが、生分解性ではない。バイオベース脂肪族ポリエステルの特徴は生分解性であることから、結晶核剤も生分解性であることが好ましい。デンプン由来のシクロデキストリン(CD)はナノメートルサイズの大環状オリゴ糖である。CDは分子自身が形作る空洞に種々の分子を取込み、包接複合体を形成することから食品、医薬品、化学品などの種々の分野で利用されている⁴¹⁾。CDは、低分子量化合物はもとより、鎖状高分子も包接して複合体を形成する。少量のCDを絡ませたP(3HB)は速やかに結晶化する⁴²⁾。このCDの造核効果はタルクに匹敵する。CDの造核効果はPBSなど数種の脂肪族重合体についても認められており^{43,44)}、バイオベースプラスチックに有効な生分解性結晶核剤であることが分かった。

8. 終わりに

バイオベースプラスチックのナノ構造制御と高機能化について著者らの研究を中心にして最近のトピックスを紹介した。ナノ構造を制御した高機能化バイオベースプラスチックは将来の主要高分子材料になると期待されていることから、膨大な数の論文が発表されているが、紙幅の制限により多くの重要な論文を紹介できなかった。

参考文献

- 1) K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1503 (2000).
- 2) L. Feng, Y. Wang, Y. Inagawa, K. Kasuya, T. Saito, Y. Doi, Y. Inoue, *Polym. Degrad. Stabil.*, **84**, 95 (2004).
- 3) L. Feng, N. Yoshie, N. Asakawa, Y. Inoue, *Macromol. Biosci.*, **4**, 186 (2004).
- 4) N. Kamiya, M. Sakurai, Y. Inoue, R. Chujo, Y. Doi, *Macromolecules*, **24**, 2178 (1991).
- 5) N. Kamiya, M. Sakurai, Y. Inoue, R. Chujo, *Macromolecules*, **24**, 3888 (1991).
- 6) S. Yamada, Y. Wang, N. Asakawa, N. Yoshie, Y. Inoue : *Macromolecules*, **34**, 4659 (2001).
- 7) Y. Wang, S. Yamada, N. Asakawa, T. Yamane, N. Yoshie, Y. Inoue : *Biomacromolecules*, **2**, 1315 (2001).
- 8) S. Han, S. Im, D. Kim, *Polymer*, **44**, 7165 (2004).
- 9) S. Han, W. Lee, D. Kim, S. Im, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 753 (2004).
- 10) K. Ishida, S. Han, Y. Inoue, S. Im, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1028 (2005).
- 11) K. Ishida, S. Han, S. Im, Y. Inoue, *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 146 (2007).
- 12) Y. He, B. Zhu, Y. Inoue, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 1021 (2004).
- 13) L. Yu, K. Dean, L. Li, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 576 (2006).
- 14) A. Cao, N. Asakawa, N. Yoshie, Y. Inoue, *Polym. J.*, **30**, 743 (1998).
- 15) K. Kasuya, Y. Inoue, Y. Doi, *Int. J. Biol. Macromol.*, **19**, 35 (1996).
- 16) Y. He, X. Schuai, K. Kasuya, Y. Doi, Y. Inoue, *Biomacromolecules*, **2**, 1045 (2001).
- 17) Y. Na, Y. He, T. Nishiwaki, Y. Inagawa, Y. Osanai, S. Matsumura, T. Saito, Y. Doi, Y. Inoue, *Polym. Degrad. Stabil.*, **79**, 535 (2003).
- 18) Y. He, B. Zhu, Y. Inoue, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 1021 (2004).
- 19) Y. He, J. Li, X. Schuai, Y. Inoue, *Macromolecules*, **34**, 8166 (2001).
- 20) J. Li, Y. He, Y. Inoue, *Polym. J.*, **34**, 562 (2002).
- 21) J. Li, Y. He, Y. Inoue, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **40**, 2736 (2002).
- 22) L. Zhao, K. Tsuchiya, Y. Inoue, *Macromol. Biosci.*, **4**, 699 (2004).
- 23) Li Zhao, Y. He, Y. Inoue, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 841 (2005).
- 24) B. Hexig, A. Hexig, Y. Inoue, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **43**, 3069 (2005).
- 25) T. Honma, Li Zhao, N. Asakawa, Y. Inoue, *Macromol. Biosci.*, **6**, 241 (2006).
- 26) N. Osugi, T. Dong, B. Hexig, Y. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 1511 (2007).
- 27) B. Hexig, H. Alata, N. Asakawa, Y. Inoue, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **43**, 368 (2005).
- 28) S. Koide, K. Yazawa, N. Asakawa, Y. Inoue, *J. Mater. Chem.*, **17**, 682 (2007).
- 29) S. Koide, N. Asakawa, Y. Inoue, K. Yazawa, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 499 (2008).
- 30) B. Hexig, H. Alata, N. Asakawa, Y. Inoue, *Adv. Func. Mater.*, **15**, 1630 (2005).
- 31) W. Kai, L. Hua, T. Dong, P. Pan, B. Zhu, Y. Inoue, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 104 (2008).
- 32) W. Kai, L. Hua, T. Dong, P. Pan, B. Zhu, Y. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 4029 (2008).
- 33) W. Kai, L. Hua, L. Zhao, Y. Inoue, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 1702 (2006).
- 34) W. Kai, L. Zhao, B. Zhu, Y. Inoue, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 109 (2006).
- 35) W. Kai, L. Zhao, B. Zhu, Y. Inoue, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 746 (2006).
- 36) W. Kai, L. Hua, T. Dong, P. Pan, B. Zhu, Y. Inoue, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 1187 (2008).
- 37) 例えば、T. Iwata, Y. Aoyagi, M. Fujita, H. Yamane, Y. Doi, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1100 (2004) と引用文献
- 38) 例えば、P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong, Y. Inoue, *Macromolecules*, **41**, 4296 (2008) と引用文献
- 39) 例えば、B. Zhu, Y. He, N. Asakawa, N. Yoshie, H. Nishida, Y. Inoue, *Macromolecules*, **38**, 6435 (2005) と引用文献

- 40) B. Zhu, Y. He, H. Nishida, K. Yazawa, N. Ishii, K. Kasuya, Inoue, *Biomacromolecules*, **9**, 1221 (2008).
- 41) 例えば、井上義夫、科学、**55**, 710(1985)；化学と工業、43, 907(1990).
- 42) Y. He, Y. Inoue, *Biomacromolecules*, **4**, 1865 (2003).
- 43) T. Dong, Y. He, B. Zhu, K. Shin, Y. Inoue, *Macromolecules*, **38**, 7736 (2005).
- 44) T. Dong, K. Shin, B. Zhu, Y. Inoue, *Macromolecules*, **39**, 2427 (2006).