

天然分子に学ぶ革新的バイオマス ポリマーの設計

金子達雄* 堤 規彦** 金子大作***

1. はじめに

近年、生分解性高分子という概念が衰退してきている感がある。その裏には、生体由来であれば事が足りるとの安易な概念が横行している事実がある。もちろん、現在までに開発されてきた生分解性高分子にはまだまだ足りない分はたくさんあり、広く普及されるにはまだ時間を要するが、そのことが「生分解という概念の否定」にまで拡張してしまうことは由々しき事態である。逆に、生体由来材料であればそれを燃焼廃棄してもカーボンニュートラルの概念に則るので、心配ないとの考えのみを振りかざしてしまうと、今の地球の環境問題は解決しない。本当に、二酸化炭素が地球温暖化の根本的な原因であるかどうかの議論はさておき、カーボンニュートラルではドミノ式に加速化された温暖化をストップすることは不可能と考えられる。我々は、グリーンサイエンスを進める研究者として、カーボンニュートラルならぬ「カーボンマイナス」の考え方が必須であると提案したい。そのためには、やはり生体由来材料でありかつ生分解廃棄を行う必要があるのである。この方法で、光合成などで固定化されたカーボンの一部は廃棄時に生態系の中で循環することになる。また、生分解には別の2つの重要概念が含まれる。それは(1)プラスチックゴミ堆積問題対策、(2)プラスチック片の誤飲による種の絶滅に関する対策である。これらのことを真剣に考えれば、本当に広く普及出来る生分解性プラスチックを開発することは非常に重要であると考えている。以上の考え方を念頭に、筆者らはNEDO産業技術研究助成事業およびその継続助成において「環境適応型エンジニアリング・プラスチック」の開発研究を計4年間行い、さらに2008年4月よ

り開始されたJST地域イノベーション創出総合支援事業「育成研究」のプロジェクトのもとで、旭化成せんい株式会社との共同研究により超高耐熱性エコ材料を開発するべく研究をすすめている。本報ではこれらのプロジェクトで行った成果の一部を紹介させて頂く。

2. 生分解性プラスチック

ポリ乳酸は最もポピュラーかつ産業的に成功している生分解性プラスチックの一つである⁽¹⁾。そのほかに、微生物由来セルロース類やその他の微生物産生高分子、合成系のポリブチレンスクリネートなど、様々な手法で数多くのバイオプラスチックが開発されてきた。これらは生分解性というキーワードのもとに開発された経緯から柔軟な脂肪族系の構造を有している。そのためにリパーゼなどの脂肪酸エステル分解酵素を分泌する微生物により分解を受けるだけでなく、通常の湿気や雨水などによる加水分解速度もかなり高い。これは、プラスチックを分解するのはたらきにより生物循環の一部へと導入する意味では高い価値があるが、これには上記プラスチックが持つ高い生分解性効率は必要なく、生分解性は有りさえすれば良いと考えている。一方、これらの脂肪族系高分子の低耐熱性は実用化ボトルネックと成り、その応用先は医療用材料やレジャー用品などの使い捨て分野にすぎないのが現状である。また、全てが真にバイオ由来のプラスチックとは成っていないことも留意する事項である。近年、ポリ乳酸系樹脂の高耐熱化の技術が進み、ハイブリッド化やコンプレックス化技術により、自動車の内装や携帯電話・パソコンの筐体などへの応用も見られるようになった。しかし、実際は60℃に示すガラス転移温度により分子レベルの軟化は起こ

* 北陸先端科学技術大学院大学准教授；マテリアルサイエンス研究科(〒923-1292 能美市旭台 1-1)

** 北陸先端科学技術大学院大学大学院生；マテリアルサイエンス研究科

*** 北陸先端科学技術大学院大学助教；マテリアルサイエンス研究科

Innovative design of biomass polymers guided by natural molecules; Tatsuo Kaneko, Norihiko Tsutsumi, Daisaku Kaneko (School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Nomi)

Keywords: *biodegradable plastics, Lignin, Liquid crystals, Polyphenols, Engineering plastics*

2008年10月31日受理

っているはずであり、それがフィラーや結晶領域により覆われているために、物質レベルの軟化現象を伴わないだけである。従って、この技術では真に高耐熱性のバイオプラスチックが開発されたことを示している訳ではない。分子レベルにおける高耐熱を実現するためには、新たな分子設計概念の構築が必須である。

3. 高分子設計

筆者らは、スーパーエンジニアリングプラスチックの構成高分子である剛直な芳香族系分子鎖を、植物分子から合成することの重要性に気づき、研究を進めてきた。その中で、植物の細胞壁などの構造材料として活用されているポリフェノール系の芳香族系多官能性物質に注目し、その重合法の開発などを行ってきた。一般に耐熱性を向上させるためには、芳香環などの剛直な成分を導入する方法がとられる。一般にエンジニアリングプラスチック(エンプラ)とされるものは、ポリカーボネート、PEEK、PPSなどの一般生活に深く関わりのあるものから、ザイロン、ケブラー、カプトン級のスーパーエンプラまで、その殆ど全てが芳香族系物質から作成されている。芳香族系物質はその構造が平面六角形の非常に変形しにくい安定な構造であるだけでなく、6個の π 電子を限られた空間の中に含んでいるため、 π 電子に関わる様々な分子間相互作用を誘発する。従って、分子鎖方向に直接張力がかかっても変形しにくく、剪断方向に力が加わっても、配列変化しにくい。従って、非常に弾性率の高い物質を与える。かつ、分子量が十分に高い場合には力学強度も高くなる。軟化温度に関しても、強い分子鎖間相互作用が働いている物質系では、非常に高くなる。以上のように、芳香族系高分子は高性能物質となりやすい。

この芳香環の密度を高く持つ天然高分子は存在する。リグニンはそのほとんどの植物の中に含まれる最も剛直な天然分子であり、その材料化に関する試みが古くからなされている。しかし、溶解性・加工性に乏しく、材料として利用するには困難である。かつ、構造が極端に複雑であり化学処理が難しく不純物も多く含まれる。例えば、リグニンを高濃度を含む留分を天然から得られたとしても、そこに含まれるリグニンの構造や不純物の決定は困難を極める。このリグニンに様々な処理・工夫を施すことにより、プラスチックとして使用出来るレベルのものが得られるという先端的研究がなされている。しかし、そのプラスチックの構成成分が決定されないままの実用化は、信頼性・安全性などの問題から困難な状態にある。リグニンを分解することで構造を決定する研究は広く行われており、様々な分光的手法の発展も伴って、その構造はより明確と成ってきた。このような状況の中で、筆者らはリグニンの断片化を行うのではなく、リグニンの生合成前駆体であるポリフェノールに注目した。

生合成経路におけるポリフェノールのすぐ前のアミノ酸としてフェニルアラニンやチロシンなどの芳香族アミノ酸が関与している。さらにこれらアミノ酸の代謝経路における上流部位に様々なヒドロキシカルボン酸が存在する。ヒドロキシカルボン酸は言うまでもなくポリエステル原料と成りう

る。もちろん、これらのヒドロキシカルボン酸を直接植物から抽出することも不可能ではなく、特にバイオ生産されているアミノ酸から1~3段階の酵素反応で生産できることは大きな利点である。例えば、4-ヒドロキシ桂皮酸(4HCA: パラクマル酸)は以下に示す3種類の方法で作成できる。

(1) L-チロシンにアンモニリアーゼ TAL を作用させて合成する。これは、TAL 酵素の入手性さえ上がれば重要な合成経路となる。

(2) L-フェニルアラニンにアンモニリアーゼ PAL を作用させて得られた桂皮酸の4位をP450の作用によりOH化することで合成する⁽²⁾。これは、最も現実的な合成経路である。

(3) 4-ヒドロキシベンズアルデヒドとマロン酸をクネーフェナーゲル縮合させる。化学合成法としては大量反応可能な手法であり優位性がある。一方、原料をどのようにして植物から得るかが重要なポイントとなる。

(4) リグニンを徹底分解して得られる種々のポリフェノール群から抽出する。

その他のリグニン系ヒドロキシカルボン酸は4HCAの酵素反応から得られるものが殆どである。以上のように、リグニン前駆体はさまざまな生合成反応で得られる将来性の高い化学種であり、かつ、石油化学系手法からも得られることも重要である。そこで、まず4HCAとその誘導体を本研究の主原料として用いることとした。その理由は前述のバイオ生産性が高いことだけでなく、エコ材料開発に関する以下の3つの重要な知見があるからである。(1)植物細胞壁中に存在し、生分解機構が明確となっている。(2)フェニレンビニレン骨格を有し、剛直成分が長い。(3)ヒドロキシル基とカルボキシル基を有するため、ポリエステルを形成できる。そこで、これら4HCAとその誘導体を用いて以下の研究を進めた。まず、以前に本誌で記載した液晶ポリマー系の内容を短く纏め、その後展開した研究内容を書かせて頂く。

4. ポリフェノール由来液晶高分子

4HCAは前項に述べた特徴だけでなく、光反応性の確認されている構造を含むため、対応する高分子は高性能高分子として予想できるだけでなく光機能性材料としての付加価値も期待できる。ここでは、重合は環境への配慮と反応性を高める必要性から無溶媒系で行うことにした。特に、加熱エステル交換法は高性能ポリエステルで有名な「ベクトラ」を合成する時の方法であるので、この重合法を選択した。

具体的には、酢酸塩などのエステル交換触媒と縮合剤となる無水酢酸の存在下でモノマーを200°C程度で真空下加熱・攪拌した。精製後の構造解析により4HCAのヒドロキシル基とカルボキシル基が縮合したポリエステルであるポリ(4-ヒドロキシ桂皮酸)(図1上:P4HCA)⁽³⁾⁻⁽⁶⁾が生成していることが分かった⁽⁷⁾。P4HCA(構造式:図1上)は215-280°C程度の温度範囲でネマティック相を示すことが確認出来た。その特徴的な偏光顕微鏡写真を図1下に示す。

P4HCAはこの液晶状態または液晶ガラス状態でのみ光反応性を示し、分子鎖間の架橋反応が生じることが見出され

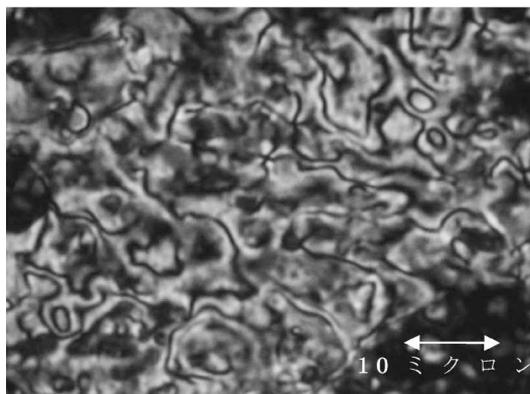
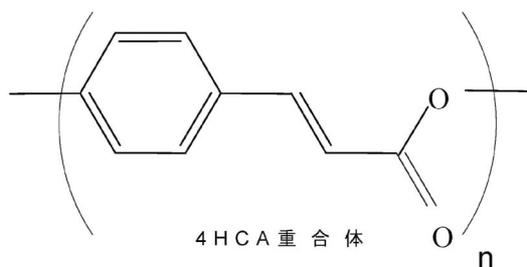


図1 4HCA重合体の構造と200°Cにおける偏光顕微鏡写真.

た. また, 胆汁酸類との共重合が行えることも分かった. 例えば, リトコール酸(LCA)と4HCAとの共重合体⁽⁸⁾ P(4HCA-co-LCA)sも液晶高分子であり, LCA組成が45 mol%以下の場合にネマティック相を示し融点や溶解性を制御できた. しかし, この共重合体の分子量は低く成形体を得ることは困難であった. そこで, LCAよりも多くの水酸基を持ち, 高分岐高分子の分岐点となりうるコール酸(CA)を用いた. P(4HCA-co-CA)sも液晶高分子であり, かつ高分岐構造により十分に高い熔融粘度を示し, 液晶紡糸が可能であった⁽⁹⁾. ここで得られた紡糸繊維の上にマウス繊維芽細胞を播種したところ, 効率よく伸展した. さらに, 繊維を分子配向させた所, 配向方向に平行に伸展する細胞が多く見られることも判明した. この繊維は細胞工学用の基板として利用可能なバイオ繊維であると考えられる.

本研究で用いた4HCA(北村化学産業)は化成品を用いておりその由来は不明である. しかし, 培養可能な光合成微生物が産生することが知られている⁽¹⁰⁾ことから, 将来的にファイトモノマー(植物由来モノマー)として大量生産の可能性が高いと考えられる.

5. 多官能性ポリフェノールの重合

4HCAと同様の構造でAB₂型モノマーと位置づけ出来る分子であるカフェ酸(DHCA:北村化学産業)に注目した. 官能基組成が一つの反応性基(A)と多数の別の反応性基(B)からなるモノマーはAB_x型と呼ばれ, 多数の分岐点を誘導するものとして知られている^{(11),(12)}. 従って, この型のモノマーの利用により近年注目度の高いハイパーブランチポリマーの合成が行える. 天然にはAB_x型の分子が数多くあり, 今後バイオベース高分子への応用が期待される⁽¹³⁾. 4HCA

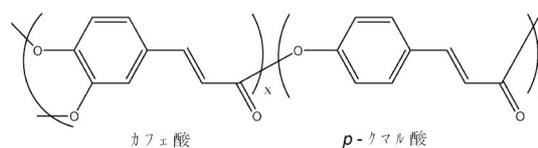


図2 ポリフェノール共重合体の化学構造.

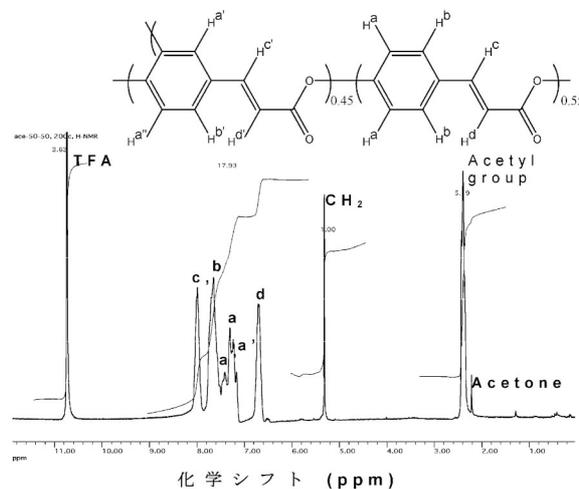


図3 p-クマル酸/カフェ酸共重合体の¹H NMRスペクトル.

とDHCAの共重合は上記と同じ重合方法で簡単に進めることが出来, 目的のP(4HCA-co-DHCA)(図2)をクリーム色の樹脂状の固体として得ることが出来た.

その分岐構造を核磁気共鳴法(¹H NMR)で調べた. 代表的な共重合体(DHCA組成:50)のスペクトルを図3に示す. 化学シフト δ が2.20-2.43 ppmの部分にアセチル基のシグナルが見られ, δ が6.60-6.82 ppmに α 位のメチンプロトン, δ が7.13-7.82 ppmに芳香環のプロトン, δ が7.82-8.18 ppmに β 位のメチンプロトンが見られた. 詳細な芳香族プロトンの帰属は図3の中の構造式に示した. ここで, 重合が理想通りに進み十分に大きい分子量となっているならば, 分岐点はDHCA単位のみが存在するので, 未分岐点に残されたアセチル基と末端のアセチル基の合計はDHCA単位の数と等しくなるはずである. 積分比からDHCA単位に対する組成は45 mol%である. 芳香族プロトンの数を3.5 Hとし積分比からアセチル基のプロトンの数を計算すると1.6 Hとなる. この値はアセチル基の組成はDHCAの組成と等しく45 mol%であると仮定して計算した結果1.4 Hとほぼ同じ値である. また, 積分比からビニレンプロトンの数が2 Hと算出されるがこのことは実際の構造と良く合っている. 従って, ビニレン基の熱解離や分解などの副反応は起こらず, 反応は理想的に進んだことを示している. a'およびa''とマークされた芳香族プロトンは酸素原子で置換されたポジションの隣に位置するが, この両方のシグナルは1つの大きいシグナルと2つの小さいシグナルとから成っている. このことは, クマル酸エステルとアセチルエステルの共存を示している. この2つのエステルをNMR的に区別するのは難しいので定量的な議論は出来ないが, 明らかに未

分岐点として存在する DHCA 単位がかなり多いことが示唆された。

結局、高分子の形状は図 4 に示すように、長い分岐鎖が DHCA の数よりもかなり少ないと考えられる。分子量は 44000-91000 にまで上昇したが、これは、分岐の効果であると考えられる。高分岐型であることで末端開始分解の効率が上がり、さらに、分子鎖間における絡み合いが誘発されれば高性能化に有利に働くと考えられる。通常、ハイパーランチポリマーは溶媒中で合成されるので、合成後の固化の過程で分子鎖が絡み合うことは無く、粉末状態として得られ、その後の成型は難しいとされる。しかし、本研究に於ける無溶媒重合はこの概念を一変し、重合中に分子鎖間の絡み合いを誘導し、半永久的に解けない絡み合いを作ること成功した。その結果、成型が可能となり図 5 に示すような成形体をホットプレス法で作成することが出来た。

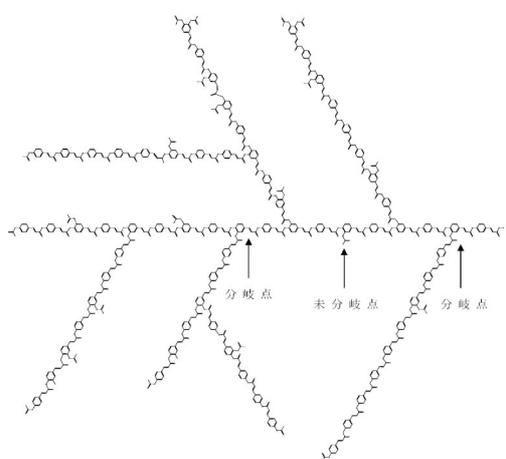


図 4 p-クマル酸/カフェ酸共重合体の高分岐構造。

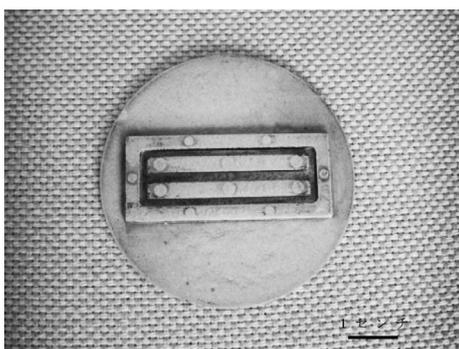


図 5 p-クマル酸/カフェ酸共重合体の溶融成形体。

6. 高耐熱性バイオプラスチック

表 1 に種々の DHCA 組成の共重合体ペレットの圧縮試験の結果を示す⁽¹³⁾。何れの共重合体においてもポリカーボネートに匹敵する破断強度(25-63 MPa)とそれを遙かに超えるヤング率(7.6-11 GPa)を示すことが分かった。これは、分子量の増加と高分岐構造の形成に伴い、分子鎖間に高度な絡み合いが生成したことで、分子レベルの滑りや破断が抑制されたものと考えられる。また、カフェ酸による分岐構造の増加に伴い、分子鎖の規則配列が阻害され結晶化度が低下した。これに伴いガラス転移温度も下がった。しかし、ガラス転移温度や融点は他の生分解性高分子を遙かに超える値であり、結果として耐熱温度169°Cを達成した。これらの共重合体ペレットのアルカリ温水(pH=10, 60°C)中における加水分解加速試験を行った。その結果、30日間の処理により初期重量の数%から70%重量減少することが分かった。特に、カフェ酸組成が増加するに従い、重量減少が促進される傾向にあり、高分岐構造が自由末端部位を増やし水分子による分子鎖への攻撃を有利にしているものと考えている。

次に、この共重合体の機能性を調べるために紫外線照射を行った。光反応性にはビニレン基の存在が重要であるが、この共重合体は全ての繰り返し単位にこの構造を持っているので、光反応性を保っていると考えられる。スピんキャストにより作製した約 50 μm の厚みのキャスト膜に高圧水銀灯による紫外線(波長 280 nm 以上)を 1 時間照射し、照射前後の赤外吸収スペクトルと紫外可視吸収スペクトルを測定することで光反応の有無を調べた。

図 6 にキャストフィルムの紫外線照射による光吸収スペクトルの経時変化を示すが、330 nm 付近の吸収ピークが徐々に消えていくことが認められ、光反応によるビニレン骨格の消失が証明された。分光法による解析の結果、ビニレン基が[2+2]付加環化反応しシクロブタン環が生成したことが分かった。つまり、この共重合体は P4HCA とは異なり、室温でも十分に速い光反応を示すことが分かった。さらに、高温条件、有機溶媒中などでも光反応することが分かった。この高い光反応性は非結晶構造によりビニレン基の隣接確率が増加したことによると考えられる。この結果、表 1 の破断強度と弾性率の括弧内に於ける数値に示すように、光照射により共重合体の力学物性が上昇した。同時に光照射により加水分解速度も上昇することが分かった。このことは、生分解性プラスチックの本当の意義を再確認させるものである。つま

表 1 p-クマル酸/カフェ酸共重合体成形体の性能表。

カフェ酸組成 mol%	Mw × 10 ⁴	Mn/Mw	収率 wt%	結晶化度 %	破断強度 MPa	弾性率 GPa	伸び	Tg °C	Tm °C	T ₁₀ °C
0	—	—	84	91	X	X	X	N	220	300
21	4.4	2.4	80	38	38 (64)	11 (17)	1.3	169	225	290
38	4.8	1.6	79	10	63 (88)	11 (15)	1.3	157	250	305
45	9.1	2.8	80	9	50 (104)	16 (19)	1.2	124	260	310
77	8.0	2.6	79	0	25 (29)	7.6 (9.2)	1.2	115	220	315
100	7.0	2.4	69	0	X	X	X	114	N	320

