

# 主鎖に水酸基を有する 生分解性芳香族バイオポリエステルの合成と材料化

榎本 有希子\*

## Synthesis of Biodegradable Bio-based Aromatic Polyesters Having Free Hydroxyl Group

Yukiko ENOMOTO\*

Potentially biodegradable bio-based polyester was synthesized from 1,6-hexanediol and divanillic acid (DVA) with free hydroxyl groups. DVA-based monomer with triisopropylsilyl (TIPS) protecting groups were synthesized. The TIPS-protected monomer was polymerized with 1,6-hexanediol by bulk transesterification. Polymerization proceeded without the elimination of TIPS groups, and a TIPS-protected DVA polyester was obtained. After deprotection of the TIPS groups, a polyester with free phenolic groups (PHDV) (weight-average molecular weight;  $M_w = 3.9 \times 10^4$ , polydispersity; 1.4) was obtained. The PHDV was an amorphous polymer with a glass transition point of 108°C. Environmental degradability was assessed by a biochemical oxygen demand (BOD) test using a mixture of fresh water and soil collected from a pond. The BOD degradability of the PHDV was 8% over 40 days, indicating its potential as a degradable polymer.

### 1. はじめに

近年、海洋中のプラスチックごみやマイクロプラスチックなどの問題が注目されるようになり、環境中で二酸化炭素と水まで分解される生分解性プラスチックの開発が求められている。既存の生分解性プラスチックは脂肪族ポリエステルが中心であるが、さらなる強度や耐熱性の向上のために、バイオマス芳香族化合物が新たなモノマーとして有望視されている。筆者らは、リグニンの分解物の一つであるバニリン酸を二量体化して得られるジバニリン酸を用いて高耐熱性のポリエステル合成や材料化に成功している。一方、リグニンは、木材腐朽菌により生分解を受け、フェノール性水酸基を起点に分解が進行すると考えられている。ジバニリン酸は、フェノール性水酸基を二つ有するビフェニル化合物であり、リグニンの骨格と共通する構造を有する。そこで本研究では、高耐熱かつ生分解性も有する新規芳香族バイオマスプラスチックの開発を目指し、遊離したフェノール性水酸基を有するジバニリン酸由来ポリエステルを合成し、その熱特性解析と環境水での BOD 試験による環境分解性評価、共重合体の酵素分解性評価を行った。

### 2. フェノール性水酸基を有するジバニリン酸由来ポリエステルの合成と物性

ジバニリン酸のフェノール性水酸基が遊離した状態のままであると、ジオールとの重合中にフェノール性水酸基も反応してしまい、重合が進行しない。そこで、水酸基に保護基を導入したモノマーを合成し、それを重合した後に保護基を除去し、最終的に目的のフェノール性水酸基を有するポリエステルという合成経路を計画した。

図 1 に示すように、バニリン酸メチルを二量体化して得られるジバニリン酸ジメチルの水酸基に、立体的にかさ高いトリイソプロピルシリル(TIPS)基を保護基として導入した。これをヘキサジオールとの熔融重合に供したところ、TIPS 基が脱離することなく、シリル基で保護されたジバニリン酸からなるポリエステル(PHDV-TIPS)が得られた。PHDV-TIPS をテトラブチルアンモニウムフルオリド(TBAF)と塩酸で処理することで、TIPS 基を選択的に脱保護でき、フェノール性水酸基を有す

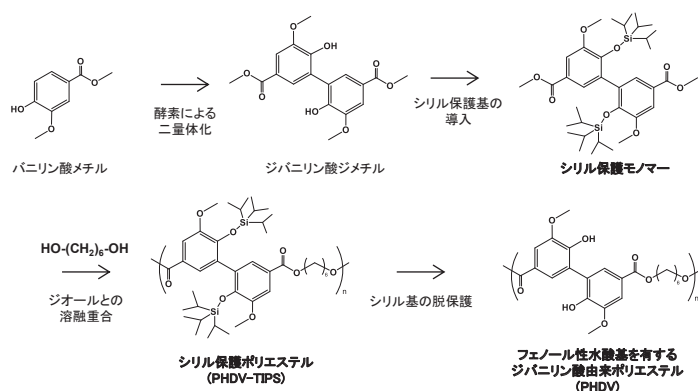


図 1 フェノール性水酸基を有するジバニリン酸由来ポリエステルの合成。

2023年3月7日 受理

\* 豊田理研スカラー

東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻

るジバニリン酸からなるポリエステル(PHDV)が得られた<sup>2)</sup>。PHDVの重量平均分子量は $3.9 \times 10^4$ 、分子量分散は1.4であった。化学構造はNMRスペクトル(図2)により解析し、シリル基が選択的に脱離していることも確認できた。DSC測定による熱分析の結果、PHDVは、融点を持たない非晶性のポリマーであった。ガラス転移点は $108^\circ\text{C}$ で、一般的な脂肪族ポリエステルよりも高い値を示した。PHDVは熱成形可能で、熱圧成形フィルムを作製できたが、硬くて脆く、成形性や柔軟性の向上が課題であった。そこで同様の合成法で、ジバニリン酸とアジピン酸、ヘキサンジオールからなるコポリエステルも合成した<sup>3)</sup>。アジピン酸の比率の増加にともないガラス転移点は低下したが、フィルムの成形性は向上し、ジバニリン酸比率が50%のときの熱圧成形フィルムの最大応力は約17MPaであった。

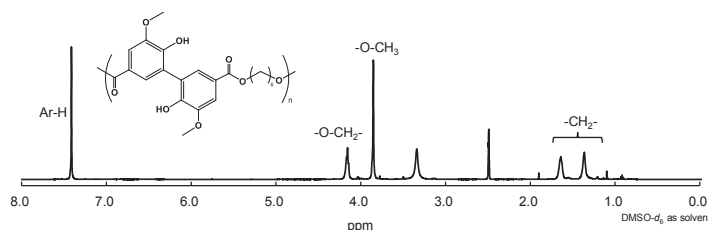


図2 フェノール性水酸基を有するジバニリン酸由来ポリエステルのNMRスペクトル<sup>2)</sup>。

### 3. フェノール性水酸基を有するジバニリン酸由来ポリエステルの生分解性

ジバニリン酸誘導体であるバニリン酸メチル、ジバニリン酸ジメチル、ジバニリン酸由来のポリエステル(PHDV)の生物化学的酸素要求量(BOD)による生分解性試験を、東京大学構内の池の水とその池の土壌の混合物を用いて行った<sup>2)</sup>。40日後のバニリン酸メチル、ジバニリン酸ジメチル、PHDVのBOD分解率は、それぞれ78.2%、50.9%、8.3%に達した(図3)。バニリン酸メチルは淡水中において標準物質のセルロースと同程度の高い生分解性を示すことが分かった。二量体であるジバニリン酸ジメチルでは、最初の10日間はあまり分解せず、10日以降に分解が進行した。つまり、ジバニリン酸モノマーは、確実に環境中で生分解を受けることが確認できた。PHDVのBOD分解率は、40日間を通して緩やかに増加した。8%ではあるもののBOD分解率の上昇が観察され、PHDVの生分解性ポリマーとしての可能性が示された。また、ポリエステル分解酵素であるクチナーゼを用いた酵素分解試験では、ジバニリン酸を25%含有するコポリエステルは10日間で50%の分解性を示したが、50%含有するポリエステルは同じ期間で酵素分解性は示さなかった<sup>3)</sup>。ジバニリン酸の立体障害や疎水性などの影響で、組成によってエステル結合の分解性に差が出るということが示唆された。ジバニリン酸由来ポリエステルの生分解においては、ポリエステル分解酵素によるエステル結合の分解や、環境水中での単純なエステル結合の加水分解などの要因を明らかにする必要がある。さらに、木材腐朽菌による分解の可能性、遊離水酸基の影響や、芳香環の開裂のような分子構造変化、分子量の変化といった分解機構など、詳細なメカニズムについても、今後の検討課題である。

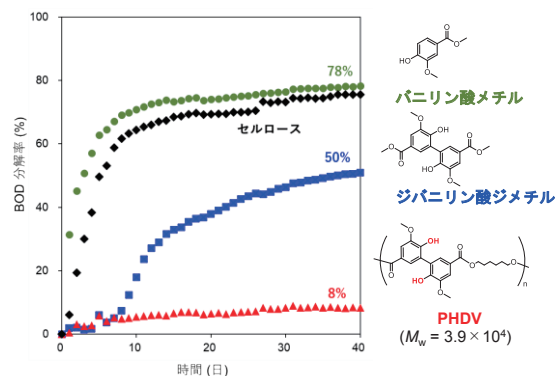


図3 ジバニリン酸由来ポリエステル(PHDV)とバニリン酸由来低分子化合物の池の水中でのBOD分解性試験<sup>2)</sup>。

### 4. 結論

リグニンの部分構造と同じ構造を有するジバニリン酸に着目し、遊離フェノール性水酸基を有するジバニリン酸由来の新規芳香族ポリエステルを合成した。得られたポリエステルPHDVは、芳香環に由来して $108^\circ\text{C}$ と高いガラス転移点を有しており、熱成形も可能であった。PHDVは、淡水中40日間で8%のBOD分解性を示し、モノマー単位であるジバニリン酸ジメチルやバニリン酸メチルも淡水中で生分解を受けることが確認できた。また、ジバニリン酸とアジピン酸、ヘキサンジオールからなるコポリエステルはポリエステル分解酵素による分解性を示した。以上から、ジバニリン酸由来ポリエステルが生分解性芳香族ポリエステルとして有望であることがわかった。

### REFERENCES

- 1) Y. Enomoto and T. Iwata, *Polymer*, **193** (2020) 122330.
- 2) K. Fujieda, Y. Enomoto, Y. Zhang and T. Iwata, *Polymer*, **257** (2022) 125241.
- 3) K. Fujieda, Y. Enomoto, Q. Huang and T. Iwata, *Polymer*, **268** (2023) 125685.