

# 学位論文の要旨

脂肪族ポリエステル環境分解制御

(Environmental biodegradation control of aliphatic polyesters.)

氏名 馬場 琢朗 印

プラスチックは人々の生活に欠かせない材料である。一方で、プラスチック使用量の増加に伴い、プラスチック廃棄物による環境汚染が社会問題を引き起こしている。最も代表的な生分解性高分子である脂肪族ポリエステルの利用は、これらの問題の解決策の一つとして注目を集めている。脂肪族ポリエステルは、ばく露環境によりその生分解性が大きく変化することが知られている。また、脂肪族ポリエステルを含む生分解性高分子では、使用中は機械的特性を保持し、不要になった際速やかに分解するという生分解開始時期制御が望まれている。本博士論文では、脂肪族ポリエステルの生分解開始時期の制御の基礎研究として、ポリ(ブチレン *n*-アルキレンジカルボキシレート) (PBAD) を合成しその環境分解性を評価した。また、ジスルフィド結合の還元条件下での開裂を利用する、還元環境応答新規生分解性制御方法を開発した。

第2章では、ジオールとジカルボン酸 (DCA) からポリ(*n*-アルキレン *n*-アルキレンジカルボキシレート) (PAAD) を合成し、この環境分解性評価、分解微生物の分布調査、および分解微生物を同定することで、PAAD の化学構造と環境分解性との相関関係を明らかにした。PBAD は、1,4-ブタンジオール (BD) とメチレンユニット数の異なる9種類のDCAを原料として合成された。PBAD の生物化学的酸素要求量 (BOD) 生分解度から、PBAD のうちポリ(ブチレンアジピン酸) (PBA<sub>d</sub>) の環境微生物による資化速度が、最も大きいことがわかった。これらの結果より、PBAD の微生物分解速度とその構造との間に相関があることが示唆された。他方、構成成分の種々のDCAの微生物による分解速度は、ほぼ同じであることを考慮すると、脂肪族ポリエステルの生分解速度の律速因子はポリマーから低分子化合物へのなり易さであると考えられる。最もBOD生分解度が低かったポリ(ブチレンドデカンジエート) (PBD<sub>d</sub>)、および、分解開始までの誘導期が長いポリブチレンサクシネート (PBSu) は、それぞれ環境試料採取場所19カ所中5カ所および6カ所からのみから分解菌が検出された。このことは、環境中にPBSuおよびPBD<sub>d</sub>を加水分解できる酵素を持つ微生物が局在していることを示している。PBSuとPBD<sub>d</sub>以外のPBADsはBOD生分解度が大きく、より多くの地点で分解微生物が存在していた。以上より、脂肪族ポリエステル (PBAD) は、その構造により、環境分解性が異なることがわか

った。前者を、「環境依存型生分解性ポリエステル」、後者を「環境非依存型生分解性ポリエステル」と命名した。

第3章では外部刺激に応答した生分解性制御を目指し、ジスルフィド結合を有する化合物を還元環境下で低分子量化し、低分子量化した化合物を微生物代謝により完全分解するという手法を考案した。デカンジチオール (DT) の酸化的カップリング反応により、主鎖にジスルフィド結合を持つポリデカンジチオール (PDDT) を合成した。また、1,4-ブタンジオール (BD) とジチオジアルカン酸 (DTDA) から主鎖中にジスルフィド結合とエステル結合を有するポリ(ブチレンジチオジアルカノエート) (PBDT) を合成した。PDDT, PBDT の還元分解性を調べた。PDDT は還元環境においては低分子量化しなかった。一方、PBDT は還元的環境において、ジスルフィド結合が開裂し、1,4-ブチレンビズ(チオアルカノエート) (BBT) にまで低分子量化された。ポリマーである PDDT と PBDT, その還元分解物である DT と BT, および PBDT の加水分解物の環境分解性を調べた。PDDT およびその還元分解物である DT は生分解性を示さなかった。BBT は、酸化的条件下で環境微生物により無機化されることがわかった。一方で、ポリマーである PBDT は、酸化条件下では生分解性を示さず、加水分解もしにくいことがわかった。これらの結果を総合的に判断すると、ジスルフィド結合とエステル結合を持つ PBDT の環境中での動態は以下のように推定できる：酸化的環境下では高分子材料としての安定に存在し、一方、還元的環境下においては速やかにジスルフィド結合の開裂による低分子量化する。さらに、低分子量化した化合物は酸化的条件下において微生物により無機化される。このように本章では、ジスルフィド結合を用いた還元環境応答の生分解開始時期制御を実証した。この結果は、生分解性材料に対して新しい生分解性制御方法を提案する。

第4章では、本博士論文の第2章と第3章の総括を行い、今後の研究課題を提案した。PAAD は、エステル結合間のメチレン鎖が長くなると、その化学構造と性質がポリエチレンに近づく。長鎖 PAAD が環境分解性を有していれば、生分解性ポリエチレンとして利用できる可能性がある。一方で、本博士論文の第2章より PAAD はメチレンユニット数が多くなると環境分解性はなくなることが想定される。そこで、モノマーの環境分解性が保証されている「潜在的な生分解性高分子」である PBDd へ、還元環境下での分解制御トリガーとしてジスルフィド結合を導入することを考えた。さらにメチレンユニット数が10よりも多い長鎖 PAAD にジスルフィド結合を導入することで、還元的環境中で生分解が開始されるという、生分解性を有する環境対応型ポリエチレンの実現が可能となる。

Plastic use around the world increases year after year, while the plastic waste caused environmental problems. Biodegradable polymers have attracted attention as a solution for such problems. Although aliphatic polyesters are known as biodegradable polymers, they have one drawback that the degradability depends on exposure conditions. Another is that biodegradation timing of them could not be controlled well. In this PhD thesis, I synthesized poly (butylene *n*-alkylenedicarboxylate) (PBAD) and evaluated its environmental degradability as a basic research on the control of biodegradation timing of aliphatic polyesters. In addition, a biodegradation control method that initiates degradation in response to the reductive environment was developed.

In chapter 2, the environmental degradability of PBAD from 1,4-butanediol (BD) and dicarboxylic acid (DCA), distribution of degrading microorganisms and identification of degrading microorganisms were evaluated. PBAD used in this study were synthesized from BD and nine kinds of DCA having different methylene unit number. From the biochemical oxygen demand (BOD) biodegradability measurements of PBAD, PBAD with the methylene number (*n*) 4 of the DCA unit had the maximum degradation rate. This result suggests that there is a correlation between the microbial degradation rate of PBAD and its structure. On the other hand, the environmental degradation rate of DCAs were similar to one another. It is concluded that the rate-determining factor of biodegradation of aliphatic polyesters is not an uptake rate in microbes but hydrolytic process of polyesters to water-soluble compounds. PBAD-degrading microorganisms of poly(butylene dodecanedioate) (PBDD) with the lowest BOD biodegradation and poly(butylene succinate) (PBSu) with long induction period until the start of decomposition were detected at 5 and 6 out of 19 sites. This suggests that the distribution of microorganisms having enzymes capable of hydrolyzing PBSu and PBDD in the environment are limited. PBADs other than PBSu and PBDD showed relatively high BOD biodegradabilities, and degrading microbes for them distributed more widely. Taken together, there would be relationships between the biodegradabilities and the structures in PBADs. The former (PBSu and PBDD) was named "environment-dependent biodegradable polyesters" and the latter (other PBADs) was named "environment-independent biodegradable polyesters".

In chapter 3, the reductive cleavage of disulfide bonds was adopted as a trigger to control the biodegradability of polymers. Polydecanedithiol (PDDT) having disulfide bonds in the main chain was synthesized by oxidative coupling of decanedithiol (DT). Poly(butylene dithio dialkanoate) (PBDDT) having disulfide bonds and ester bonds in the polymer main chain was synthesized from 1,4-butanediol (BD) and dithiodialkanoic

acid (DTDA). Reductive cleavabilities of PDDT and PBDT were evaluated. PDDT did not reductively cleave under reductive condition. By contrast, PBDT could be degraded to 1,4-butylene bis (thioalkanoate) (BBT) by reductive cleavage of disulfide bonds in a reductive environment. Environmental degradability of PDDT and PBDT as polymers, DT and BT as reduced compounds, and hydrolyzed of PBDT were investigated. PDDT and its reduced degradation product DT showed no biodegradability. BBT was metabolized by environmental microorganisms under oxidative conditions. On the other hand, PBDT never exhibited biodegradability. Thus environmental degradable process of PBDT is as follows, 1) PBDT has durability under oxidative environment. 2) PBDT is cleaved under reductive environments after use. Cleaved compounds are further mineralized by microorganisms under oxidative conditions. In this chapter, the biodegradation control by the reduction environment response using disulfide bonds was demonstrated. This result proposes a new biodegradation control method for biodegradable materials.

In chapter 4, chapters 2 and 3 of this PhD thesis were summarized and future research topic was proposed. As the methylene chain between ester bonds becomes longer, PAAD's chemical structure and properties are more similar to those of polyethylene. If long-chain PAAD had environment degradability, it could be used as a promised biodegradable polymer. However, as described in chapter 2, the biodegradability of PAAD decreases as methylene chain number becomes longer. So, disulfide bonds are introduced into PBDd, which is a "potential biodegradable polymer" whose monomer decomposability is guaranteed, as a trigger for degradation control in a reducing environment. Further, by introducing a disulfide bond into a long-chain PAAD having a methylene chain length longer than 10, it is possible to realize a biodegradable environment-compatible polyethylene.