

# 開環重合による Polyvalerolactone の合成と酵素による分解性の評価

日大生産工（院） ○新山 義人  
日大生産工 柏田 歩・松田 清美

## 【緒言】

プラスチックは人類が合成した全く新しい材料で、様々な用途に使用され、この四半世紀のうちに瞬く間に普及した。ところがこの普及により半世紀前には予想しなかった環境問題が起こってきた。著しい経済成長に伴う大量生産、大量消費により現在では年間約1億トンが生産されている。しかし長期的な安定性を求めて開発されてきたプラスチックは、焼却時に高熱と腐食性ガスを発生するので焼却炉は損傷を受け、埋め立てにおいても腐らないため埋め立て地の短命化を招き、さらに跡地利用が難しい。そこで新しい処理による資源化に加え、基本的には地球環境保全のために、地球に優しい材料開発、すなわちエコマテリアルの開発が急務であり、その趣旨に沿った1つが分解性ポリマーの開発である。

本研究では、微生物によって分解され、自然の循環サイクルに還元できるとして脚光を浴びている生分解性ポリエステルであるポリバレロラクトン (PVL) について合成や物性、分解性などの研究過程についての検討結果を報告する。

## 【実験】

### ・ Polyvalerolactone の合成

微量の水を取り除くために  $\delta$ -Valerolactone 70.00g と Toluene Diisocyanate 1mol% (約 1.218 g) をセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内を窒素雰囲気下にするため窒素を流入した後

に、減圧し、シリコンオイルバス中で加熱し、約 160°C で蒸留を行った。

蒸留した  $\delta$ -Valerolactone と Ethylene Glycol に触媒として Titanium Tetraisopropoxide を加え、窒素気流下で重合を行った。生成物を、Acetone に溶解させ、Hexane で沈殿させた後、吸引ろ過を行い、減圧乾燥を1日行い、PVLを得た。減圧乾燥後のPVLに、等量の体積の Diethyl Ether を加え、約 35°C で1時間還流を行った。その後、減圧乾燥を行い完全に乾燥させた。減圧乾燥後の精製したPVLと等量の Acetic Anhydride を加え、約 150°C で2時間還流して末端をアセチル化し、Acetone に溶解させ、Hexane で沈殿させた後、吸引ろ過を行い、減圧乾燥を行った。

### ・ 分解試験

Acetone 5cm<sup>3</sup> に対し、ポリマー30mg を溶解させ、乾燥させて試験管内膜を調製した。次に、試験管内膜に pH6.00 (微生物による有機物の生分解が活発に行われるのは、通常 pH6.00 の土壌環境中である) に調整したリン酸緩衝溶液 6cm<sup>3</sup> に対し、*Pseudomonas* sp. 由来 (微生物由来) の Lipase を1本当たり、3unit となるようにして加えると同時に、Lipase を加えていないものを Blank として用意した。分解試験を50時間行い、分解の過程を見るため、2時間半ごとに 0.1M-HCl で Lipase の反応を停止させた。(これと同時に Blank にも HCl を加える)

分解反応を停止させた試験管から溶液を

---

## Preparation of Polyvalerolactone by Ring Opening Polymerization and Evaluation of Degradability by Enzyme.

Yoshihito NIIYAMA,  
Ayumi KASHIWADA and Kiyomi MATSUDA

4cm<sup>3</sup> 採取し、ろ別した。このろ液からマイクロピペッターで 2cm<sup>3</sup> を採取し、メスフラスコで 5 倍希釈をしたものを TOC (Total Organic Carbon : 全有機炭素) 測定試料とした。

TOC 値の算出方法は、TC (全炭素 : Total Carbon) 値から IC (無機体炭素 : Inorganic Carbon) 値を差し引いた値を TOC 値とする。そして、酵素を入れた溶液の TOC 値から Blank の TOC 値を差し引いて 5 倍し、最終的な酵素分解の TOC 値とした。

### 【結果及び考察】

Polyvalerolactone の重合は 2 時間と 4 時間行った。分子量について Table1 に示す。2 時間重合した PVL1,2 は  $\overline{Mn}$  (数平均分子量) が 4500 前後、 $\overline{Mw}$  (重量平均分子量) が 6000 前後となった。しかし 4 時間重合した PVL3 は  $\overline{Mn}$  が 1910 とかなり低い値となった。 $\overline{Mw}/\overline{Mn}=2.56$  より分子量分布が広いことがわかるので、生成した PVL のなかに分子量が低いものがあつたと考えられる。つまり 2 時間と 4 時間の重合時間ではとでは変化がないといえる。今後の課題としてさらなる合成時間の検討をする。

TOC 測定の結果を Fig.1 に示す。今回合成した PVL の分解性の評価をするために、前年の実験で合成したのものの中でもっとも分解性の良かった PBA<sub>d</sub> と、もっとも分解性の悪かった PBS<sub>b</sub> のデータを用いて比較検討した。

Fig.1 より PBA<sub>d</sub> のほうが TOC 値が高く、より多くのポリマーが分解していると考えられる。両ポリマーともに時間経過にともなって TOC 値が上昇しているのが確認できた。そしてある一定時間以降では、TOC 値はほぼ一定に近づいていることがわかった。この原因としては、(1)ポリマーがすべて分解してしまった。(2)酵素が失活してしまった、ということが考えられる。また PVL においては、分子構造上、直鎖となりエステル結合部位の 2 箇所からの分解が予想されたが、Fig.1 より完全には分解されなかったと考えられ、(1)の見解については適当ではないと考えられる。つまり、今回の結果については、ポリマーの分解が完全には行われ

なかったために TOC 値の著しい上昇が見られなかったと考えられる。

PVL の融点についても検討中である。

Table 1 Properties of polymers

| polymer | $\overline{Mn}$ | $\overline{Mw}$ | $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ |
|---------|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| PVL1    | 4840            | 6000            | 1.24                          |
| PVL2    | 4390            | 5940            | 1.36                          |
| PVL3    | 1910            | 4890            | 2.56                          |

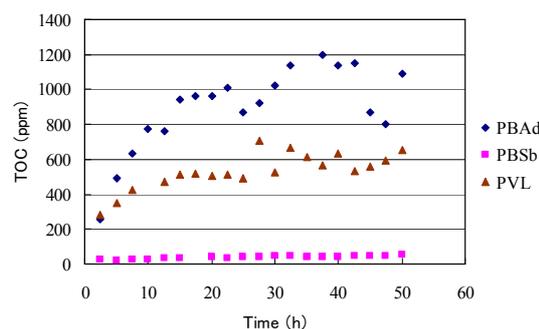


Fig.1 TOC values of polyesters after enzymatic degradation by lipase

### 【参考文献】

1. Kazuo Saotome and Yasuto Kodaira DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE Bd 82 1965 Huthig & Wepf verlag, Basel Polymerization of  $\delta$  - Valerolactone and Preparation of a Thermostable Derivative from its Polyester 1964 P41-52
2. 土肥 義治 生分解性プラスチックのおはなし (環境にやさしい新素材) 日本規格協会 1991 P99-104
3. 土肥 義治 生分解性プラスチックハンドブック (株)NTS 1995 P262
4. 筏 義人 生分解性高分子の基礎と応用 (株)IPC 1999 P24-26
5. 吉田 隆 脱石油素材化に向けた生分解性プラスチックの高機能化とその応用 (株)NTS 2003 P3-20
6. 石橋 正 生分解性プラスチックの本 日刊工業新聞社 2004 P126-129