

リパーゼを用いるグリーン・サステイナブル ポリマーの開発

Development of Green and Sustainable Polymer Using Lipase

慶應義塾大学理工学部応用化学科 教授 **松村 秀一**
Shuichi Matsumura

Department of Applied Chemistry Faculty of Science and Technology, Keio University

リパーゼ（酵素）をポリマー合成に用いる技術が、グリーン・サステイナブル ケミストリーの観点から注目されている。リパーゼを用いることで、エステル結合をはじめ、チオエステルやカーボネート結合を特別の活性基の使用なしに直接合成することができる。このようにして得られたポリマーは有機溶媒中リパーゼにより分解反応を受け、再重合可能な環状オリゴマーに変換される。こうして、グリーンポリマーのサステイナブルな合成とケミカルリサイクル系が構築される。

グリーン・サステイナブル ポリマーの要件として、高機能、バイオマスなど再生可能原料の使用、環境低負荷型重合プロセス、ケミカルリサイクル性や生分解性があげられる。酵素をポリマー合成に用いることは、グリーン・サステイナブル ケミストリーの観点から種々の利点がある。酵素は再生可能な生体触媒であり、得られたポリマー中には触媒由来の金属が含まれない。このことは環境低負荷であることに加え、ポリマーからの金属の溶出がなく生体にとっても安全であり、バイオマテリアルとしても望ましい。

リパーゼは本来、水系で油脂（トリグリセリド）に作用して、グリセリンと脂肪酸への加水分解を触媒する酵素である。この反応は平衡反応であり、水の少ない系では、反応は合成に傾く。この特徴的な反応を利用することで、非水・高濃度条件では分子間反応による重合が優先し、ポリマーが生成する。一方、希薄な有機溶媒中では分子内分解反応が優先し、ポリマーは再重合可能な環状オリゴマーに変換される。このようにしてサステイナブルなポリマー合成とケミカルリサイクル系が構築される。リパーゼを用いることにより、ポリエステルに加え、ホスゲンフリープロセスによるポリカーボネート、ジイソシアネートフリープロセスによるポリ（エステル-ウレタン）やハロゲンフリープロセスによるポリチオエステルなどの合成が可能である。また、このようにして得られた脂肪族ポリマーには、易生分解性が期待できる。

リパーゼはそれ自体生体物質であり、天然物と親和性が高く、バイオマスリファイナリー原料を用いるバイオベースポリマー創製に有効である。図1にはバイオマスリファイナリー製品として期待できる有機酸やジオール類からのグリーンポリエステルの創製概念図を示した。発酵由来コハク酸とブタンジオールからのポリブチレン



図1. グリーンポリエステルの創製概念図

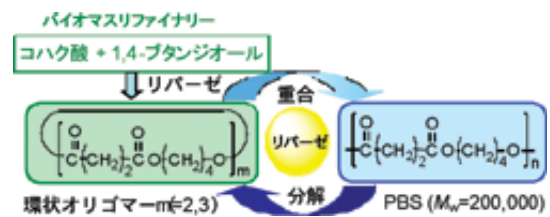


図2. PBSのサステイナブルな合成とケミカルリサイクル

サクシネート（PBS）が軟質系生分解性プラスチックとして期待される。酵素触媒重合では環状オリゴマーを経由することで、重量平均分子量20万以上の高分子量体得られる（図2）一方、種子油であるひまし油の加水分解により得られるリシノール酸の酵素触媒重合により、化学法では達成不可能な分子量10万以上のポリリシノール酸が得られている。架橋体形成により、天然ゴムに匹敵する優れた物性と生分解性を有するエラストマーとなる。また、二重結合を還元した12-ヒドロキシステアリン酸とリシノール酸との共重合体が酵素触媒重合により得られる。このものは物理架橋（無架橋）性のエラストマーである。ケミカルリサイクル性と生分解性を併せ持つ。

酵素は官能基選択性が高く、これを利用することで従来法では現実的合成が困難なポリマーも得られる。遊離チオールをペンダントに有するポリエステルがチオール含有ヒドロキシ酸モノマーから無保護直接重合することにより得られる。空气中で酸化されジスルフィドを形成することで架橋ゲルが形成される。還元条件で解架橋し、元のポリマーに戻る（図3）。生分解性材料として、グリーンプラスチックに資するものと期待される。

酵素触媒重合の歴史は浅く、まだ大量生産に至ったものはない。しかしリパーゼは油脂の改質や加水分解、洗剤分野などで多用されており、またその安全性も確認された再生可能かつメタルフリー触媒であり、これを活用することで特色あるポリマーが得られることから、将来が大いに期待される。

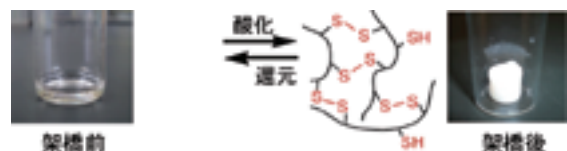


図3. 可逆的架橋性ポリエステル