

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
京都大学大学院総合生存学館	教授	齋藤 敬

研究テーマ

迅速に海水中で選択的に分解する生分解性ポリマーの開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

本研究では、近年問題となっている海洋プラスチック問題を踏まえて、海洋という特殊な条件下でのみ分解が促進される海水分解促進性ポリマー(プラスチック)の創成を目的とする。

近年海洋プラスチック汚染が大きな問題となっている。特に現在使用されているプラスチックは一度の使用で廃棄される事が多いことから、年間約800万トンものプラスチックが海へと破棄されているとの報告がある。その問題は単純に海洋に捨てられたプラスチックを海洋生物が食する事による直接的な被害から、分散されたマイクロプラスチックに有害物質が付着し、それが食物連鎖を介して生態系を汚染している等多岐に渡る。その主たる速攻性ある解決法は、海洋プラスチックが中国、東南アジアからの廃棄に偏っている事が知られているように、プラスチックをゴミ箱に捨て回収する事を周知、徹底させる倫理、教育的なものとはなるが、グリーンサステイナブルケミストリーの概念から、選択的に海水中で迅速に分解する新規ポリマーの開発もまた一つの道筋だと考える。特に既存の生分解性ポリマーのほとんどが、土壌中での分解に重きを置き開発された事に起因して、海水中での分解が非常に緩やかな事が問題点として挙げられる。

プラスチックの環境問題を考える際、その解決法の一つとして、自然界由来物質を用いた生分解性ポリマーの開発がある。土に還るプラスチックとも言われるように、土壌内のバクテリア等によりこれらプラスチックは水と二酸化炭素に分解される。しかし、元々の分子設計が土壌で分解する、土壌内のバクテリアでの分解を想定しているため、海水中ではそれら分解に寄与するバクテリアが少なく、生分解性ポリマーの分解速度が非常に遅くなる事が知られている。海水でもそれなりの速度で分解できる生分解性ポリマーが、近年生み出されてきてはいるが、未だにその分解は数か月と遅く、迅速に海水中で分解するポリマーが開発できれば、その波及効果は大きい。

一般的にポリマーの分解速度が遅い一つの要因として、その長い鎖上の構造が挙げられる。ポリマーは化学結合で連続的に繋がった構造を有しているため、分子量の小さいフラグメントに分解しようとする、数多くの結合を切断する必要が生じる。ポリマーの生分解テストでも、分子量の長さによって分解速度はほぼ比例する事が知られており、分子量の長い鎖より短い鎖の方が速く分解されやすい。

そこで本研究では、生分解可能な低分子量の短いユニットを、刺激により切断可能な結合で繋いだポリマーを合成する。合成されたポリマーは海水と接触すると結合が切断され鎖が短い分子量の小さな生分解性環状オリゴマーユニットへと変換される。この形となると表面積が増大し、海水中の微生物による生分解が促進される。小さな環状オリゴマーユニットは、加水分解及び配位子の酸化によりその環状構造が壊れ迅速に分解していく。この方法を用いれば普通の水や、塩濃度が低い水中では安定で機械的強度を保持するが、海水に放棄されると、分解が促進されるポリマー、プラスチックが作成でき、現在の海洋プラスチック問題解決への糸口となる。

以上のように、本研究では、海水の高い塩濃度に着目、グリーンサステイナブルケミストリーの概念から、一般の使用条件では分解せず安定であるが、海水では分解する一連のポリマーの合成を試みた。



図1. 観測した海洋プラスチック

2. 研究成果および考察

海水での分解が容易となる高分子を合成するため、配位結合、動的共有結合で連結された高分子を設計し、その単量体、低分子量体の合成を実施した。配位ポリマーとは、金属と配位する(繋がる)事のできる配位子を両末端に持つ構造体が、金属可逆的結合、切断できる配位結合で連なったポリマーであり、一般に1:2の金属/配位子を介して形成される。しかしその際、直鎖の長い鎖状の高分子体構造を取るか、短い環状の低分子体構造を取るかは種々濃度に依存する事が知られている。そこには臨界濃度(c^*)が存在し、それ以下では環状低分子量構造が支配的となり、実質的に鎖状のポリマーは形成されない。また配位ポリマーに使用できるいくつかの配位子は、海水中での酸化によって化学構造が変化することが知られている。例として、カテコールはpH 8.5でキノンを形成する。この配位子構造の変化も直鎖ポリマーの環状低分子量ユニットへの変化を促進する。これらの構造変化を利用して、生成ポリマーの分解促進を試みる。具体的には、開環RAFT(reversible addition-fragmentation chain transfer)共重合を用いて、環状ケテンアセタールから生分解性を有するビズ配位子置換共重合オリゴマーを合成し、金属と配位させる事によりその配位ポリマーの合成を試みた。

まずは、開環RAFTで配位結合部位を有する高分子を合成するために必要な、適切な配位子が置換したRAFT剤の合成、特に以前に同様の化合物を合成した経験を生かし、カテコールを有するRAFT剤の合成に取り組んだ。また生成した高分子の海洋での分解機構、速度を確認するため、合成した配位子を有する化合物と金属で錯体を形成し、錯体の海洋条件下での安定度・解離度を測定した。

また生分解性ポリマーを動的共有結合で結合させ分解性と特異な物性を共存させる方法として、セルロース粒子に動的共有結合部位を置換した高分子をグラフトさせ、刺激により動的共有結合を生成・分解することで、その物性・分解性を変化させることも試みた。この方法により、動的共有結合部位を置換した高分子をグラフトさせたものと、させてないものとは、新たなる結合形成により8倍も水蒸気透過度を変化させることに成功した。またその構造を、NMR, FTIR, UV-Vis, TGA DSC, GPC, SEM, ICP-MS等で同定した。

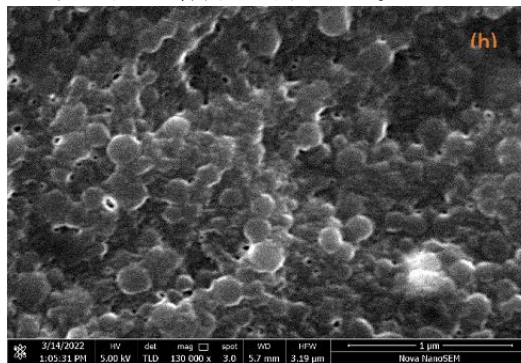


図 2. 動的共有結合部位を置換した高分子をグラフトさせたセルロース粒子

3. 将来展望

生成した配子ポリマーの分解速度は、生成配子ポリマーの分子量、環状低分子量ユニットの分子量、使用される配位子、金属のコンビネーション等様々な要因に由来するため、今後は環境への安全性を考慮に入れながら、種々金属や配位子のコンビネーションを模索し、海水で迅速に安全に分解する最適な高分子構造を決定していく必要がある。

また将来の課題として、配位ポリマーの機械的強度と安定度の向上が挙げられる。水がない乾燥状態での機械的強度の向上も進めていく。

4. 研究発表

1. Poornima Vijay, Warren Batchelor, Kei Saito, Carbohydrate Polymers, 2022, 202, 119060
2. 齋藤敬、高分子学会 無機高分子シンポジウム、2022年7月
3. 齋藤敬、高分子学会 エコマテリアル研究会、2022年10月
4. 齋藤敬、高分子学会 第30回高分子材料フォーラム 2022年11月
5. 齋藤敬、高分子学会 高分子同友会 勉強会 2022年3月