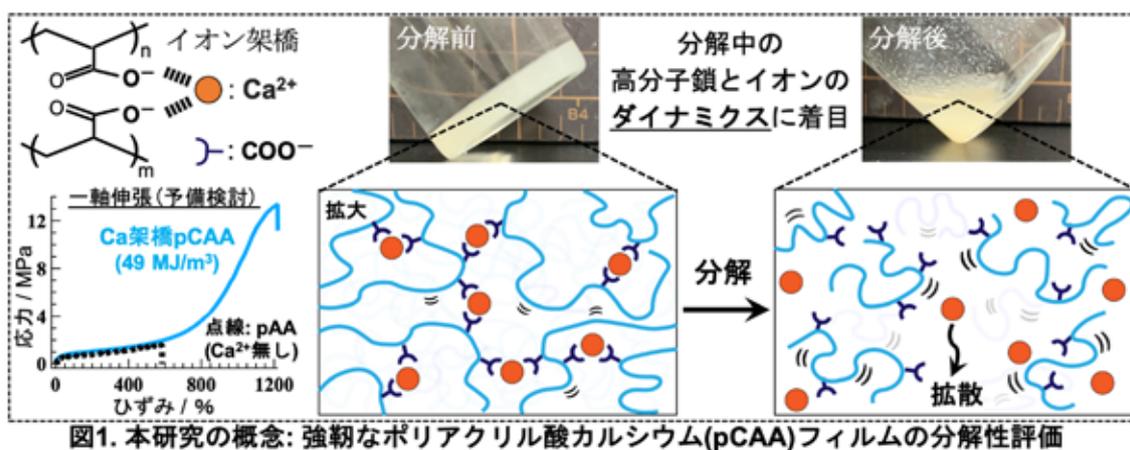


水中で分解するプラスチック材料の分解性解析技術の確立

研究代表者 弘前大学大学院理工学研究科 助教 呉羽 拓真

1. 研究背景および目的

我々の生活に欠かせないプラスチック（高分子）材料が海洋に蓄積し、生態系や環境に害をもたらす「海洋プラスチック汚染」が問題となっている[1]。すでにプラスチックの海洋流出を防ぐ廃棄物対策等が進められている中で、高分子科学の観点からは、海中で速やかに分解され、毒性の無い海洋分解性高分子の開発が解決策の一つとして挙げられている。そのような中、研究者は偶然、側鎖のカルボキシ基同士がカルシウムイオン(Ca^{2+})により架橋されたポリアクリル酸カルシウム(pCAA)フィルムが、強靱性と弾性を併せ持ち、カルシウムイオンの除去によって分解することを見出した(図 1)。pCAA フィルムは難水溶性であるが、浸透圧変化やキレート剤により Ca^{2+} が除去される事で水溶性かつ低分子量で生分解可能なポリアクリル酸(pAA)となり、海水等で分解/拡散できるため、海洋での分解が未だ困難である従来の分解性高分子の課題[2]を克服し、汎用性プラスチックの代替素材として産業界にブレークスルーをもたらす可能性を秘めている。



では、なぜ pCAA フィルムが強靱であり、どのように分解するのだろうか？フィルムの強靱性は、pCAA 濃度およびイオン架橋密度で決定される。一方、これら強靱性の支配因子は、 Ca^{2+} の拡散を阻害し、分解能力を低下させてしまい、強靱性と分解性はトレードオフの関係を示すと考えられるが、詳細は不明確である。また、海洋のような嫌気条件や低温等の様々な水環境下の高分子材料の分解メカニズムは学術的に解明されておらず、明確な設計指針が無いのが現状である。すなわち、pCAA を基軸とした高分子ネットワーク構造を制御し、その分解挙動を精密評価する基盤技術を確立させ、強靱性と分解性を兼ね備えた水分解性高分子材料の設計指針が必要である(図 1)。以上の背景を踏まえ、本研究は、フィルムの強靱性の支配因子である高分子濃度とイオン架橋密度が制御された種々の分

解性モデル pCAA ネットワークを構築し、それら強靱性(力学特性)と分解性の相関関係を解明する。また、ネットワークを構成する高分子鎖とイオンの運動を厳密に評価し、分解メカニズムを明らかにする事で、上述した課題の克服や科学的根拠に基づいた海洋分解性高分子の評価技術と設計指針を確立し、応用することが目的である。

今回はこれまでの予備研究に基づいて以下を検討した。(1) pCAA ネットワークの水分解性を向上させ、温度により制御するため、共重合によってネットワークに取り入れる水溶性かつ温度応答性のポリオリゴエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(以下、pOEG)の力学特性評価を行った。一般に力学特性と分解性は相反するため、力学特性を評価することは重要である。次に、(2) pOEG からなるゲルネットワークの構造評価を通じたモデル化を行い、分解に向けて構造を明確化した。そして、プローブ拡散動的光散乱法(以下、プローブ DLS)を適用し、(3) pOEG ゲルネットワークの局所ダイナミクス評価により分解性の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試薬と装置

モノマーであるオリゴエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、開始剤の過硫酸アンモニウム(APS)、重合促進剤(TEMED)は富士フィルム和光純薬(株)から購入した。動的粘弾性測定は、温度調節可能なダブルギャップシリンダー付きの MCR 501 rheometer (Anton Paar)で測定した。圧縮試験はシングルコラム型材料試験機 STB1225S (A&D 株式会社)にロードセル (US-2.5KN) がついた装置で測定した。小角中性子散乱法は QUOKKA (ANSTO)を用いて測定した。プローブ拡散 DLS は、DLS-8000(大塚電子株式会社)を用いた。

2.2 ポリオリゴエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(pOEG)ゲルの合成

pOEG ゲルは溶媒に純水を用い、モノマー水溶液を調整した。その後、窒素ガスのバブリングにより溶存酸素を除去した後に開始剤である APS, TEMED を注入し、24 時間静置することで重合反応を完了させた。

2.3 pOEG ゲルの動的粘弾性測定

測定セル内にゲルを合成し、一定のひずみ比($\gamma = 2\%$)と周波数(1 Hz)でシリンダーを回転させ、貯蔵弾性率と損失弾性率を測定した。

2.4 pOEG ゲルの圧縮試験による力学特性評価

As-prepared 状態のゲルの圧縮試験は、シャーレ(1.5 mL)にゲルを合成した後に、そのままゲルを取り出し、圧縮板に乗せて室温にて測定した。平衡膨潤状態のゲルにおいて、シャーレから取り出した合成ゲルを純水が入ったビーカーに入れて1週間静置し、平衡膨

潤状態にした後、圧縮試験を行った。

2.5 小角中性子散乱法(SANS)による pOEG ゲルネットワークのナノ構造解析

pOEG ゲルを合成後、測定セルに封入し、室温にて測定した。サンプルセルから検出器までは 8.0 m と 1.3 m の 2 つの距離で測定し、得られる 1 次元プロファイルをマージすることで測定できる散乱ベクトル(q)範囲は $0.005 \sim 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ となる。

2.6 プロブ DLS によるゲルネットワークの局所ダイナミクス評価

DLS 用の測定セル中で測定するゲルを合成した。その際、直径 50 nm のシリカ微粒子分散液を添加し、ゲル内部に分散させることでシリカ微粒子由来の散乱光強度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 pOEG ゲルの動的粘弾性測定

ゲルネットワークは粘弾性体であり、動的粘弾性を測定することで分解性に関わるゲルの力学特性を評価した。まず、pOEG ゲルの骨格となる OEG モノマーは主鎖がメタクリル酸であり側鎖にエチレングリコールを有し、側鎖のエチレングリコールユニットの数が異なった 3 種類を用いた。MeO₂MA(または Me)と表記するのはエチレングリコールを 2 つ有し、OEG(S)と表記するものは 4 または 5 つ、OEG(L)は 19 または 20 個のエチレングリコールを有する (図 2)。

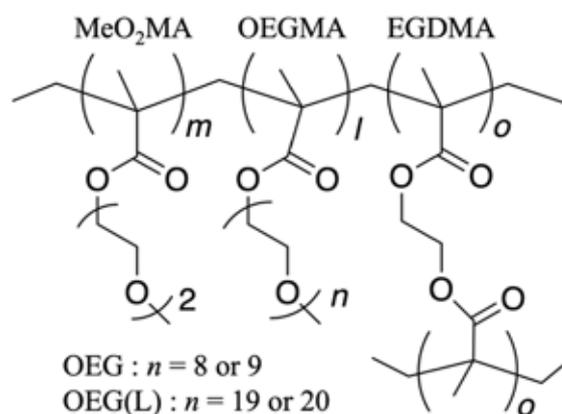


図2. pOEGゲルの化学構造

すなわち側鎖の長さや分子量が異なる。その他に、pOEG ポリマーは温度変化により水中で自身の形態をコイル状態とグロビュール状態と可逆的に変化できる下限臨界共溶温度(LCST)を有する。側鎖のエチレングリコール数によってLCSTは変わり、Meが20°C、OEG(M)が64°C、OEG(L)が100°C以上となる。よって、それぞれを任意の比で共重合することで、応答する温度を制御することができる。そこで、Me と OEG を共重合して得

られるゲルの動的粘弾性を測定し、力学特性を評価した。

表1. pOEGゲルの合成条件

Code	Monomer Concentration [mM]	Copolymerization ratio of Me and OEG (OEG(L))	Me [mol%]	OEG [mol%]	OEG(L) [mol%]
Me7OEG3	800	7:3	69.5	29.5	-
Me5OEG5		5:5	49.5	49.5	-
Me3OEG7		3:7	29.5	69.5	-
OEG		0:10	0	99	-
Me7OEG(L)3		7:3	69.5	-	29.5
Me5OEG(L)5		5:5	49.5	-	49.5
Me3OEG(L)7		3:7	29.5	-	69.5
OEG(L)		0:10	0	-	99

まず、表1に示す組成で一連の pOEG ゲルを水系フリーラジカル(共)重合により合成した。これらゲルは動的粘弾性装置の測定セル中で合成し、セル内の温度を上げていき、貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')を一定のひずみ($\gamma = 2\%$)と周波数(1 Hz)において測定した。測定した一連の pOEG ゲルの結果を図3に示す。

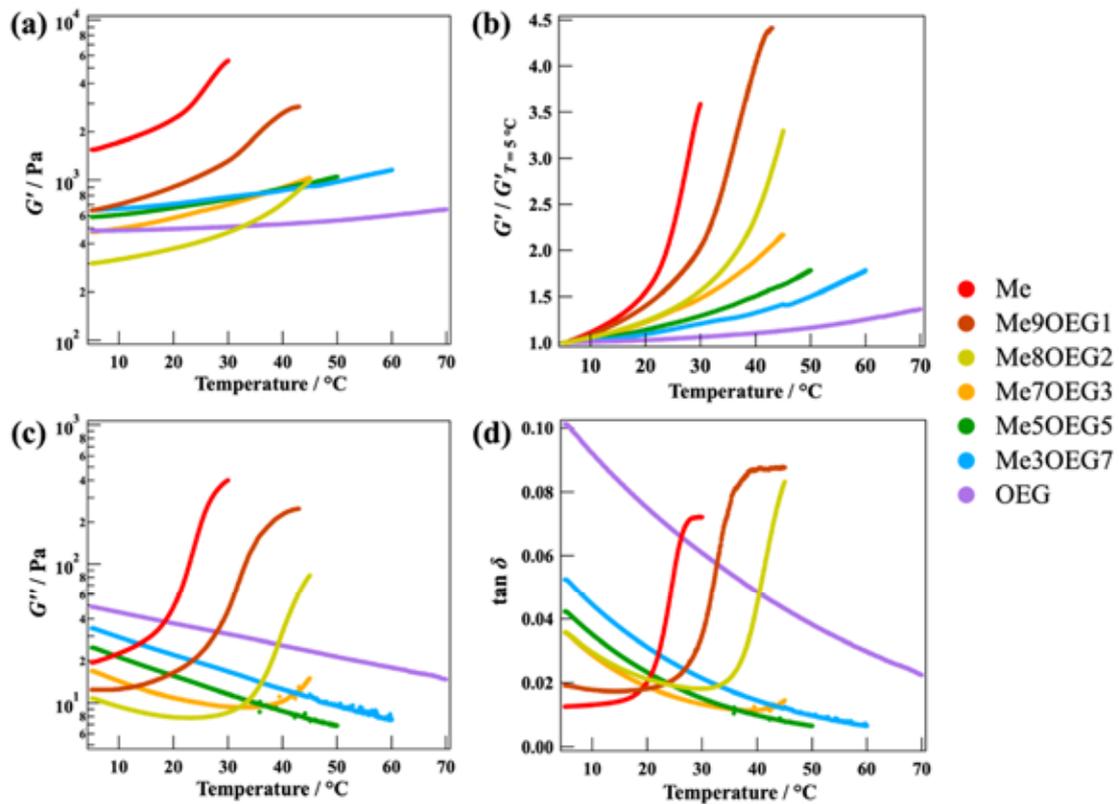


図3. pOEGゲルの(a)貯蔵弾性率 G' 、(b)規格化 G' 、(c)損失弾性率 G'' 、(d) $\tan\delta$ の温度依存性

まず、全てのゲルにおいて G' は昇温により増加した (図 3a)。一般的に、温度応答性ゲルは高分子鎖が脱水和し、疎水性になる。さらに、疎水性相互作用により高分子同士が会合・凝集することでゲル全体の体積が減少するため、収縮状態となる。この高分子の凝集体は、物理架橋点として働き、みかけの架橋密度が増えることで G' が増加する。さらに、膨潤状態 (~ 5 °C) の G' で規格化したことで、側鎖が短く、LCST が低い Me 成分と側鎖が長い OEG 成分の共重合比の影響が明確となった (図 3b)。すなわち、OEG 成分がゲル内に増えることで、昇温に対する G' の増加量が顕著に少なくなった。また、 G' の温度依存性に関しては、Me : OEG(S) = 7 : 3 (Table 1 : Me7OEG3 ゲル) の共重合比を境に大きく変化し、 G' は減少傾向を示す (図 3c)。この共重合比による違いは、ゲルを含む粘弾性体の変形に対し、弾性と粘性のどちらが強くなる性質として出ているのかを表す指標である損失正接 ($\tan \delta = G''/G'$) でも顕著に現れた (図 3d)。特に、Me 成分を多く含むゲル (Me, Me9OEG1, Me8OEG2) はそれぞれの臨界温度 (T_c) を超えると弾性体から粘弾性体へと、その性質を変えた。一方、Me7OEG3 から OEG(S) までは単調に減少した。

これらの結果を踏まえ、Me と OEG の共重合比の影響を考察する。今回用いた Me や OEG を含む POEGMA 高分子鎖は、側鎖のエチレングリコールが周囲の水分子と水素結合することで水和する。そこで温度を LCST まで上昇させることにより、水素結合が開裂し、側鎖が疎水性となる。この時、元々疎水性の主鎖 (メタクリレート) に側鎖が折り畳まれるように脱水和し、ゲル内部では疎水性高分子主鎖同士が凝集した物理架橋点となるドメインを形成する。側鎖の短い Me セグメント ($n = 2$) が多いゲルの場合、この現象が生じやすいため、 G' の増加が顕著であった (図 3a,b)。また、昇温により G' も増加したのはゲルに加えられたひずみがドメインの内部摩擦としてエネルギー分散されたことに起因すると考えられた (図 3c)。一方、エチレングリコールユニット数が多い OEG(S) セグメント ($n = 4, 5$) は、その長い側鎖が立体障害となり、高分子同士の凝集を抑制することが考えられる。そのため、OEG(S) が多い、または OEG(S) のみから成るゲル内部の疎水性ドメインは物理架橋点として有効に作用しない。従って、pOEG ゲルを構成する高分子の側鎖の長さは、ゲル全体の応答温度を決定するだけでなく、力学的特性にも影響し、重要な因子であることがわかった。本成果は学術論文として認められた [3]。

3.2 pOEG ゲルの一軸圧縮特性

上述の動的粘弾性はゲル材料の特性評価に適しているが、プラスチック材料として使用する際は、耐久性が重要となる。そこで、一般的な材料の力学耐久性の試験として用いられる圧縮試験をゲルに適用した (図 4a)。

検討したゲルは動的粘弾性測定に用いた pOEG ゲルであり、動的粘弾性測定の結果から側鎖の長さ (エチレングリコール数) がゲル全体の力学物性に影響しているため、上記で検討した OEG(S) および OEG(L) に加え、側鎖のエチレングリコール数が 8 または 9 の OEG(M) も用いて、これら側鎖の長さが異なる pOEG 高分子が架橋されたゲルを評価し

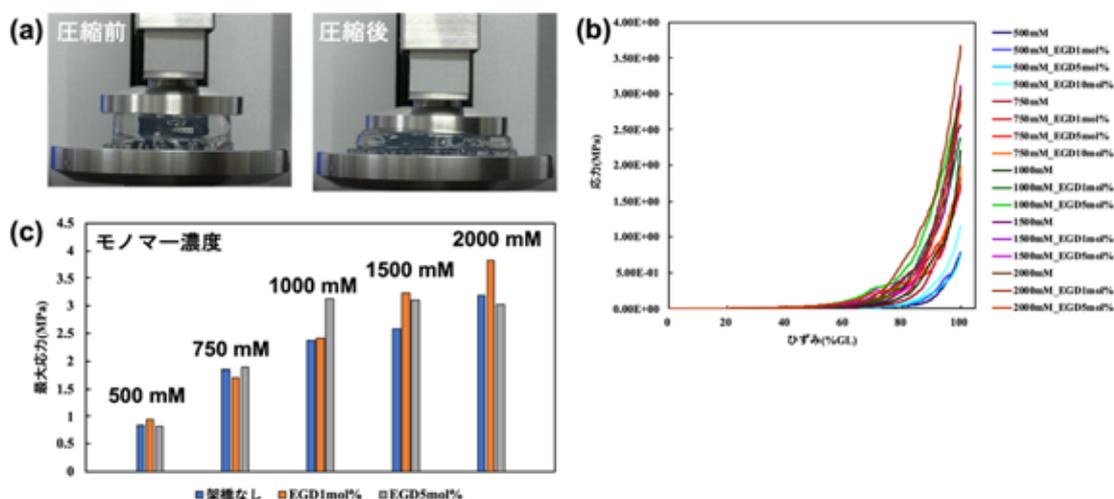


図4. pOEGゲルの圧縮試験結果：(a)試験時の外観、(b)応力-ひずみ曲線、(c)最大応力値

た。図 4b に OEG(M)モノマー濃度と架橋剤濃度を変えた種々の pOEG(M)ゲルの圧縮応力-ひずみ曲線を示す。この結果はシャーレに pOEG(M)ゲルを合成し、そのまま圧縮試験をした際のものであり as-prepared 状態である。また、モノマー濃度を増加させるごとに最大圧縮応力が増加しており、耐久性が向上していることがわかった(図 4c)。これはゲル内部の高分子濃度（密度）の増加に起因すると考えられる。ただし、架橋剤濃度においては大きな差がないことから、架橋構造に関わらず高分子濃度が最も力学特性に大きな影響を与えることも明らかになった。本研究においてゲルネットワークの分解は化学架橋剤の存在によって低下してしまう。よって化学架橋剤の使用は極力避ける必要があるため、架橋剤濃度の影響が少ないことは利点となる。以上の結果は分解性ゲルネットワークの設計指針の一つとなった。

3.3 pOEG ゲルネットワークのナノスケール構造の評価

動的粘弾性や圧縮試験により pOEG ゲルの力学特性を明らかにできたが、そこから推察されるゲルのネットワーク構造を詳細にかつ分子レベルで知ること、高い力学特性を担保しつつ分解できる構造を作り出す設計指針を得る必要がある。そこで、小角中性子散乱法(SANS)により pOEG ゲルのナノ構造を評価した。適用したゲルは力学特性を評価した一連の pOEG ゲルを適用した。

図 5a に Me と OEG(M)および OEG(L)を任意の比で共重合したゲルの 25 °C (as-prepared 状態) における SANS プロファイルを示す。側鎖の長い OEG 成分がゲル内部に増加するとプロファイル中にピーク（またはショルダー）が観測された。このピークは力学特性にも影響した Me リッチなドメイン構造に由来していると考え、これらピークを下記で表す双連続構造を記述する Teubner-Strey (TS)モデル[4]でフィッティングし、解析した（図 5a 中の白点線が TS モデルのフィッティング関数）。

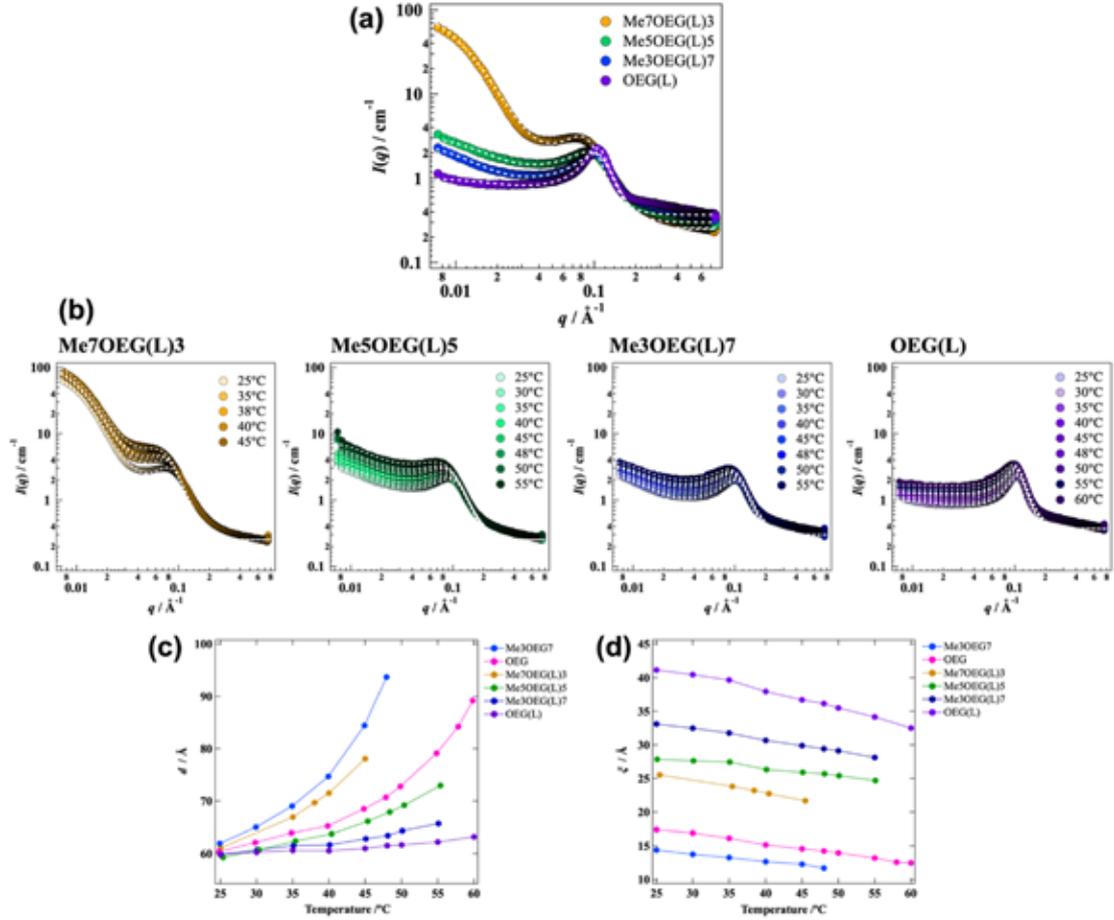


図5. pOEGゲルのSANS測定結果：(a)25°CにおけるSANSプロファイルと(b)その温度依存性 (c)TSモデルから算出した d 値および(d)相関長 ξ

$$I(q) = I_{TS} \frac{\left(\frac{8\pi}{\xi}\right)}{\left(\frac{a_2}{c_2} + \frac{c_1}{c_2} q^2 + q^4\right)} + I_{incoh} \quad (1)$$

ここで I_{incoh} と I_{TS} は バックグラウンドの強度とプレファクターであり、 ξ は相関長を示し、ピークの半値幅を表す。また、パラメータ a_2 、 c_1 と c_2 は下記の関係である。

$$\frac{a_2}{c_2} = \frac{\left[1 + \left(\frac{2\pi\xi}{d}\right)^2\right]^2}{\xi^4} \quad (2)$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\left[-2\xi^2 \left(\frac{2\pi\xi}{d}\right)^2 + 2\xi^2\right]}{\xi^4} \quad (3)$$

ここから得られるパラメータ d はドメインの周期性またはドメイン間の平均距離である。また、このモデルは図 5b に示す測定したゲルの散乱プロファイルの温度依存性にも

適用し、得られるパラメータ d と ξ の温度依存性を算出した(図 5c, d)。これらの結果から、ゲル内部の疎水性高分子凝集体である Me リッチドメインの周期性は d の値から約 6 nm 間隔で存在することがわかり、昇温により間隔が広がっていることがわかった。これは、ゲル内部で疎水性部位が増え、ドメイン間でさらに凝集することでドメイン成長が生じていることを示唆し、結果的に高分子鎖の塊と溶媒である水が多く存在する空間が増えていると考えられる。すなわち、マイクロ相分離が促進している。また、昇温によりプロファイル中のピークのシャープネスが減少し、相関長(ξ)が減少したことから、ドメイン間の距離相関は低下し、ゲル内部でよりランダムに成長したドメインが存在していることを示した。これらの結果を踏まえ、pOEG ゲルの昇温に伴うネットワーク構造の変化をスキームとして示す (図 6)。

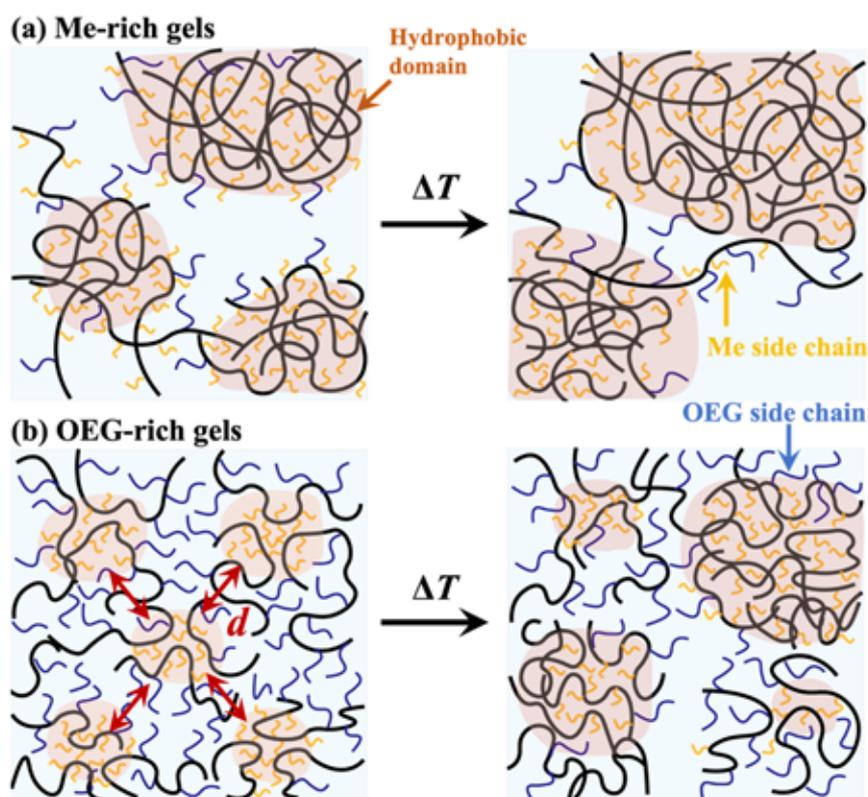


図6. pOEGゲルネットワークの温度応答性スキーム

pOEG ゲルは大きく分けて2種類に分類でき、疎水性が高く、側鎖が短い Me リッチなゲルと反対に親水性が高く、側鎖が長い OEG 成分がリッチなゲルである。Me リッチなゲルの場合、ゲルの応答温度以下の膨潤状態においてすでに疎水性ドメインが形成しており、ランダムにゲル内部に分布していると考えられる。これは SANS プロファイルにおいてピークが生じていないことから支持できる。また、昇温によりドメイン間でさらに疎水性相互作用が生じることで会合し、ドメインが成長する。実際に、このドメインは物理

架橋点となり、動的粘弾性から得た G の増加にもつながった(図 3a)。一方、OEG 成分がリッチなゲルの場合、疎水性のドメインは親水性のエチレングリコール側鎖がクッションとなり一定の距離(周期)を持ってゲル内部に分布しており、相関性のピークが生じた。また昇温によりドメイン間の距離が離れ、ピークのシャープネスは減少したことから Me リッチゲルと同様にドメイン成長が生じていると考えられる。このナノ構造に関する成果は現在学術論文に投稿中である。

3.4 プローブ拡散動的散乱法(プローブ DLS)によるゲルの分解性に関わるネットワークダイナミクス評価

上述の検討から分解性と相反する力学特性とその起源となるナノ構造を評価し、pOEG ゲルの設計指針を得ることができた。そこで、これらゲルネットワークの分解性をダイナミクスの観点から評価した。ダイナミクス評価においては、可視光を試料に照射し、散乱してきた光の強度の時間依存性を測定することで試料の拡散係数やサイズがわかる DLS を適用した。ただし、ゲルは自身の体積の 80%以上が溶媒(水)であるため透明である。すなわち、可視光はほとんど透過してしまい、ダイナミクスを得るために十分な散乱光強度は得られない。よって、すでに十分な散乱光強度が得られるナノ粒子分散液をプローブ(探索機)に用い、ゲルネットワーク内で拡散するナノ粒子の挙動からゲルネットワークのダイナミクスを評価した[5]。

ここではまず 3 種の OEG からなるゲルのダイナミクスを評価した。プローブとなるナノ粒子には pOEG 鎖と相互作用しない 50 nm のシリカ微粒子を用い、ゲル合成時の溶媒である水に分散させ、ゲルの重合を行うことで、ネットワーク内に拡散させた。まず、異なるモノマー濃度で合成した pOEG(M)ゲル内部のシリカ微粒子の自己相関関数を図 7a に示す。高濃度(<600 mM)において、自己相関関数はほとんど緩和せず、シリカ微粒子がゲルネットワーク内でほとんど拡散していないことを示した。これは高濃度の高分子鎖が架橋されたことでシリカ微粒子がトラップされていることを意味する。一方、自己相関関数が緩和しているモノマー濃度領域においては、モノマー濃度の増加によりシリカ微粒子の拡散係数は減少していることから、pOEG 鎖がシリカ微粒子の拡散を阻害していることがわかった。このゲル内部におけるシリカ微粒子の拡散係数を用いて、ゲルの局所的な粘性(η_{eff})を評価することができる。局所粘度はストークス-アインシュタインの式から得た。実際に、局所粘度はモノマー濃度の増加により上昇し、ゲルネットワークの形成を確認できる(図 7b)。本検討を分解時に適用することで、徐々にシリカ微粒子が拡散していく様子を追従できる目処がついた。現在は、分解ダイナミクスと上述の力学特性およびナノ構造と関連付けることで強靱性と分解性の関係性を評価している段階である。

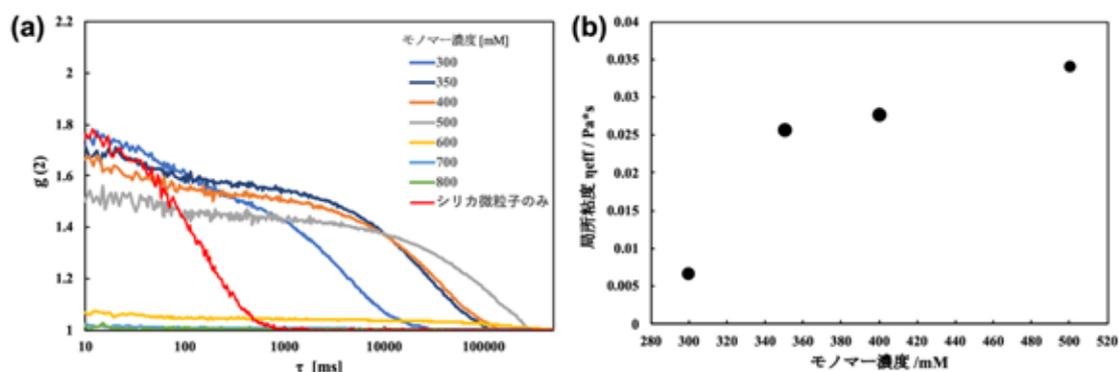


図7. プローブDLSから得たpOEGゲル中のシリカ微粒子の(a)自己相関関数、(b)局所粘度

4. まとめ

本研究では、水で分解可能なゲルネットワークを創製し、分解性と強靭性を併せ持つプラスチック材料の設計指針を得ることを目的に行った。まず、分解するゲルネットワークの力学特性を動的粘弾性と圧縮試験により世界に先駆け特徴づけることができた。また、特徴的な力学特性の起源を小角中性子散乱法によりナノ構造の観点から説明することができ、新たな高分子ネットワークの評価手法を提案した。また、プローブ拡散動的散乱法により分解ダイナミクス評価ができる目処が付き、プラスチックの分解性と強靭性の関係を解明する方針を得ることができた。

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成の支援を受けて行われました。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] Lavers, J. L.; Bond, A. L. *PNAS* 114, 6052 (2017).
- [2] Reineke, T. M. et al., *Prog. Polym. Sci.* 101, 101196 (2020).
- [3] Kureha, T.; Hayashi, K.; Li, X.; Shibayama, M. *Soft Matter* 16, 10946 (2020)
- [4] Teubner, M.; Strey, R. *J. Chem. Phys.* 87, 3195 (1987).
- [5] Shibayama, M et al., *Macromolecules* 50, 2916 (2017)