

水環境で分解するポリメタクリル酸系プラスチックの開発

研究代表者	静岡理科大学	理工学部	物質生命科学科	准教授	小土橋 陽平
共同研究者	静岡理科大学	理工学部	物質生命科学科	教授	桐原 正之
	静岡理科大学	理工学部	物質生命科学科	修士	工藤 遥子
	静岡理科大学	理工学部	物質生命科学科	学士	石羽根 美咲

1. 緒言

プラスチックは優れた物性と安定性から人類の生活に欠かせない材料となっている。一方で、年間 4 億トン以上である世界生産量は、川・海洋へのプラスチック流出として世界における喫緊の課題の一つとなっている。特に近年のマイクロプラスチック問題は[1]、国連が 2015 年に提唱した持続可能な開発目標(SDGs)の中の気候変動対策や海の豊かさを守る事項に直結する課題である。一度海洋に流出または物理的摩擦や紫外線による劣化により出現してしまったマイクロプラスチックの回収は極めて困難で、毒物の付着や誤嚥、生物濃縮、またはナノプラスチックの出現など未知の危険性を内在している[2]。これらの問題を解決するには、リサイクルシステムの充実や、植物の非可食部位・微生物による生分解性プラスチックの生産が挙げられる[3,4]。種々の解決策の中でも、石油を原料とした既存の合成高分子に生分解性を与えることができればエネルギーおよびコスト面から有利である。研究者はこれまでに温度や pH、光、分子濃度などの環境に応答しその物性を変化することのできる機能性高分子を開発してきた[5-9]。また最近、既存の合成高分子であるポリビニルアルコール(PVA)と、開発した可逆的に共有結合を結ぶことが可能なベンゾオキサボロール基を含有した高分子を混合することで機能性 PVA フィルムを調製し、水中での溶解性を制御することに成功した[10]。この過程において、ポリメタクリル酸にベンゾオキサボロール基を導入し、PVA と組み合わせることで 2 種類の架橋構造を介した新規ポリメタクリル酸材料を開発する着想を得た。ポリメタクリル酸を含むアクリル樹脂は光学材料やディスプレイ、紙おむつなど幅広い分野で使用され、世界市場の年平均成長率は 2017~2021 年で 4.4%に達すると予測されている。これらの基盤研究を本申請研究に適用し、水系においても分解する生分解性ポリメタクリル酸材料を開発することに成功した[11]。

上記のように川・海に流出した(マイクロ)プラスチックが地球環境に対する世界規模の問題であることに疑いの余地はない。2019 年 6 月の G20(大阪)においても海洋プラスチックごみ問題に対して日本が率先して解決に取り組んでいくとして着目されている。しかしながらマイクロプラスチックのサイズなど定義が曖昧なこともあり、学術的にも産業的にも解決策を模索していることが現実であり、多角的なアプローチが必須である。本研究では、水環境において特定の条件を満たせば速やかに分解するシステムを提唱する(Figure 1)。迅速に無害な化合物にまで分解すれば、マイクロプラスチックの生物濃縮なども起こりに

くく、新しい解決法として研究分野を確立することが期待される。先行研究として、ポリメタクリル酸にベンゾオキサボロール基を導入し、PVA と組み合わせた架橋フィルムが、酸化的な水環境により 25 時間以内に分解することを見出している。一方同条件の純水中の場合、フィルムは分解を起こさずほぼ 100%残存する。本研究では、以下の項目について明らかにした。1. 調製したフィルムの機械的な強度測定。2. 酸化条件やフィルムの組成/混合比を変えることによる水系環境中でのフィルムの分解性評価。3. 分解後の最終生成物の構造決定。4. マイクロ/ナノスケールでの分解性評価。

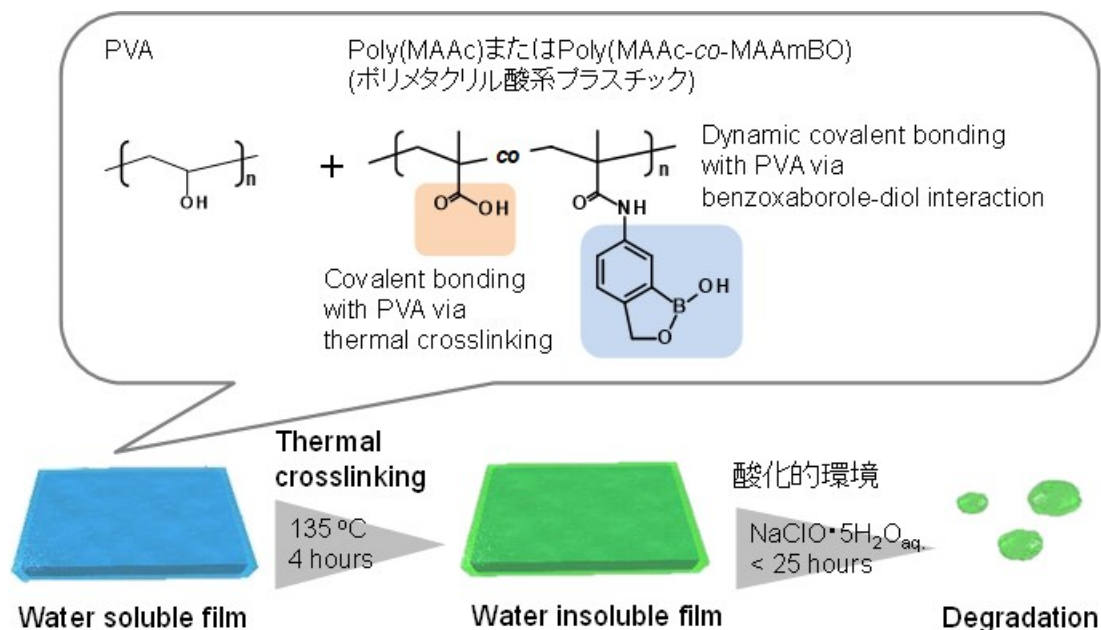


Fig. 1 本研究の概要

2. 実験方法

2.1. 試薬

5-methacrylamido-1,2-benzoxaborole (MAAmBO)は過去のプロトコルに従い合成された[12]。Methacrylic acid (MAAc)はTokyo Chemical Industry Co. Ltd. (Tokyo, Japan)より購入し、アルミナカラムにて精製後使用した。Poly(vinyl alcohol) (PVA, Mw 89,000-98,000 g/mol, 99+% hydrolyzes)はSigma-Aldrich (Missouri, US)より購入した。次亜塩素酸ナトリウム五水和物(NaClO · 5H₂O)はNippon Light Metal Co. Ltd. (Tokyo, Japan)より提供された。

2.2. Poly(MAAc)および poly(MAAc-co-MAAmBO)の合成

Poly(MAAc)および poly(MAAc-co-MAAmBO)はフリーラジカル重合にて合成された。Poly(MAAc)は以下の方法により合成された。MAAc (2.375 g, 27.6 mmol)および 4,4'-

azobis-4-cyanovaleric acid (ACVA) (38.67 mg, 1.38×10^{-1} mmol) ($[MAAc]_0/[ACVA]_0 = 200/1$)を 10 mL の *N,N*-dimethylformamide (DMF)に溶解した。溶液を窒素置換後、60℃にて 3 時間重合した。重合溶液は水による透析にて精製され、凍結乾燥によって回収された。

Poly(MAAc-*co*-MAAmBO)についても同様の方法にて重合された。Poly(MAAc-*co*-MAAmBO_3mol%) (5 mol% MAAmBO in feed)は、MAAc (2.252 g, 26.2 mmol)、MAAmBO (298.8 mg, 1.38 mmol)、ACVA (38.67 mg, 1.38×10^{-1} mmol) ($[MAAc]_0/[MAAmBO]_0/[ACVA]_0 = 190/10/1$)を 10 mL の DMF に溶解し、窒素置換後、60℃にて 3 時間加熱することで重合された。重合溶液は水/エタノール混合溶液と水による透析にて精製され、凍結乾燥によって回収された。

2.3. 熱架橋された PVA/poly(MAAc)と PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO)フィルムの調製

PVA と共重合体の合計質量を 600mg とした。例えば 10wt%の PVA/poly(MAAc)フィルムの場合、540mg の PVA と 60mg の poly(MAAc)を 10mL の水に溶解させ、乾燥することでフィルムを回収した。回収したフィルムは 135℃にて熱架橋された。

2.4. 熱架橋された PVA/poly(MAAc)と PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO)フィルムの次亜塩素酸ナトリウム五水和物($NaClO \cdot 5H_2O$)水溶液中での分解挙動評価

135℃にて 4 時間熱架橋された、各 PVA/poly(MAAc)、PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO_3mol%)、PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO_17mol%)のフィルムを $NaClO \cdot 5H_2O$ 水溶液中に浸漬し、分解挙動について評価した。各フィルムを 5~10mg にカットし、 $NaClO \cdot 5H_2O$ 水溶液(12mg/mL)にて、フィルム濃度が 0.1wt%になるように調製した。PVA ユニットと $NaClO \cdot 5H_2O$ のモル比は 1/3.6 である。5、25、50 時間の浸漬後、各フィルムを多量の水にて洗浄し、乾燥させた。乾燥後の質量を残存率として評価し、分解挙動を解析した(N=3)。

2.5. 熱架橋された PVA/poly(MAAc)と PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO)フィルムの水中安定性評価

熱架橋された PVA/poly(MAAc)、PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO_3mol%)、PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO_17mol%)のフィルムを 80℃の水に浸漬し、その安定性について評価した。約 5mm²にカットされた各フィルムを 1.5mL の水(80℃)に 3 時間浸漬し、多量の水で洗浄した。その際の面積増加や質量を測定した。さらに乾燥後、残存量を解析した。残存率、膨張率、含水量はそれぞれ以下の式にて算出している(残存率: (dry-weight after immersion/dry-weight before immersion)×100、膨張率: (area of swelling-film after immersion(mm²)/area of dry-film before immersion(mm²)) ×100、含水量: (water weight of film after immersion/dry-weight of film before immersion) ×100) (N=3)。

2.6. 装置

高分子の組成や純度については核磁気共鳴装置 ^1H NMR (JNM-GSX300, JEOL, Tokyo, Japan)により解析した。

高分子の分子量および分子量分布については、gel permeation chromatography (GPC) (0.2M phosphate buffer at pH 8, containing 10 vol% acetonitrile, 0.7 mL/min with Shodex SB-802.5 HQ and Shodex SB-804 HQ columns (Showa Denko K. K., Tokyo, Japan)にて解析した。測定温度は 40°C であり、標準物質として poly(ethylene oxide)/poly(ethylene glycol)を用いた。PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO)は 1,4-butanediol にてベンゾオキサボロール基を修飾している。

フィルムの構造を、Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) FT-IR-6100 (JASCO Co., Tokyo, Japan)にて測定した。 $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ の範囲にて測定し、128 回のスキャンを行った。

フィルムの機械的な強度を、tensile testing machine AG-X plus 50 kN (Shimadzu Co., Kyoto, Japan)を用いて測定した。各フィルムは $1\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ にカットされ、引張時間は 5 mm/min に設定した($N=3$)。

フィルムの接触角を、ぬれ性評価装置 (LSE-ME3, NiCK Co., Saitama, Japan)を用いて測定した。 $2\text{ }\mu\text{L}$ の水滴を用い、接触後 5 秒後の角度を測定した($N=3$)。

フィルムの熱力学的な性質を、differential scanning calorimeter (DSC) DSC-60Plus (Shimadzu Co., Kyoto, Japan)を用いて測定した。加熱速度は 10°C/min に設定した($N=3$)。

3. 結果と考察

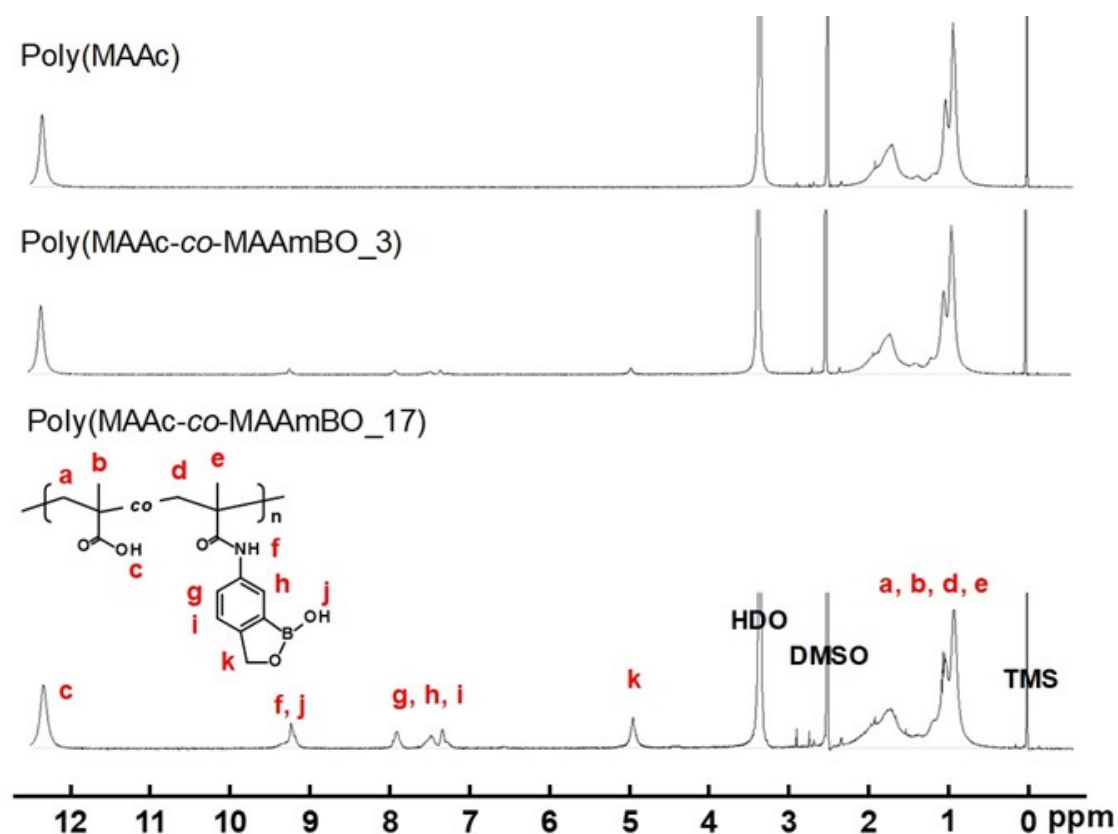
3.1. Poly(MAAc)および poly(MAAc-*co*-MAAmBO)の合成

Poly(MAAc)および poly(MAAc-*co*-MAAmBO)はフリーラジカル重合により合成された。Table 1 に各共重合体の性質を示す。Poly(MAAc)について、その数平均分子量(M_n)と分子量分布(M_w/M_n)はそれぞれ 93700 g/mol と 1.90 であった。Poly(MAAc-*co*-MAAmBO)は異なる MAAmBO 含有量(3mol%および 17mol%)にて重合されている。この MAAmBO の含有量は ^1H NMR により算出された(Figure 2)。それぞれの M_n と M_w/M_n は、poly(MAAc-*co*-MAAmBO_3)(60300 g/mol , 2.07)、poly(MAAc-*co*-MAAmBO_17)(84200 g/mol , 1.66) であった。

Table 1 Poly(MAAc)および poly(MAAc-co-MAAmBO)の性質

Code	MAAmBO content in copolymer ^a	M_n^b	M_w/M_n^b
	(mol%)	(g/mol)	(-)
Poly(MAAc)	-	93700	1.90
Poly(MAAc-co-MAAmBO_3)	3	60300 ^c	2.07 ^c
Poly(MAAc-co-MAAmBO_17)	17	84200 ^c	1.66 ^c

^aThe copolymer compositions were calculated by ^1H NMR. ^bDetermined by gel permeation chromatography (GPC) using phosphate buffer at pH 8, containing 10 vol% acetonitrile. ^cThe MAAmBO groups were covered with 1,4-butanediol.

Fig. 2 共重合体の ^1H NMR スペクトル

3.2. 熱架橋された PVA/poly(MAAc)と PVA/poly(MAAc-co-MAAmBO)フィルムの調製と酸化環境($\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液)中における分解挙動について

重合した各共重合体を、異なる質量比にて PVA と混合し水溶液を調製した。その後キャスト法により各フィルムを調製した。さらに調製した各混合フィルムを 135°C にて、30 分、2 時間、4 時間と熱架橋した。Figure 3 に各フィルムの酸化的な環境である $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に浸漬した際の分解挙動について示す。 $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は固体として取り扱い、かつ反応後には水と塩化ナトリウムを生成する環境にやさしい試薬であることから選択した。各フィルムは 4 時間熱架橋されている。

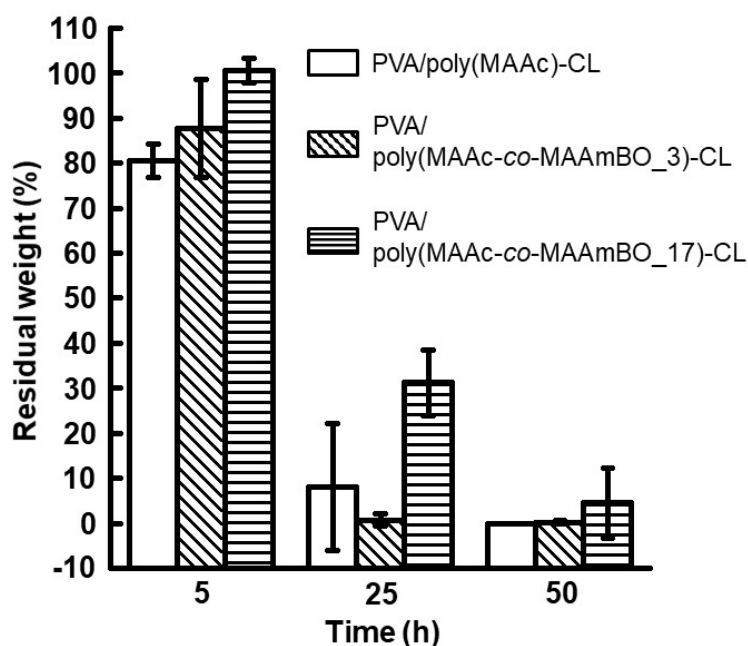


Fig. 3 各フィルムの酸化環境における分解挙動 (CL: 熱架橋後)

5 時間後、各残存率は poly(MAAc)で $80.5 \pm 3.7\%$ 、poly(MAAc-co-MAAmBO_3)で $87.6 \pm 10.8\%$ 、poly(MAAc-co-MAAmBO_17)で $100.6 \pm 2.7\%$ であった。MAAmBO の含有量が増加するに従い、残存量が増加する事が観察された。この残存量の増加は、MAAmBO 内のベンゾオキサボロール基と PVA の可逆的なベンゾオキサボロール基-ジオール基結合に起因しているのかもしれない。これまでの研究で、ベンゾオキサボロール基-ジオール基の結合には溶液の pH が関係していることが分かっている。フィルムの分解挙動について溶液の pH も影響を与えることが予測される。浸漬 25 時間後、ほぼ全ての poly(MAAc)および poly(MAAc-co-MAAmBO_3)フィルムが分解され、溶解した。一方で、poly(MAAc-co-MAAmBO_17)は $31.2 \pm 2.7\%$ の残存率を示した。これらの結果は、共重合体中のベンゾオキサボロール基が熱架橋されたポリアクリル酸系フィルムの分解性に影響を与えていることを示唆する。50 時間の浸漬後、全てのフィルムが分解し溶液になることが観測された。

対照実験として、4時間の熱架橋後の PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO_3)フィルムを、濃塩酸を数滴滴下した同分解条件の $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に浸漬した所、50 時間後でもほぼ 100%の残存率を示した(滴下後の溶液の pH は 4.76)。 $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の酸化の能力が塩酸により弱められたことに起因し、フィルムの分解が酸化により行われていることが示唆された。これらの結果から、フィルムの分解は共重合体の組成や、溶液の pH、温度、酸化剤の濃度によって制御可能であることが予測される。

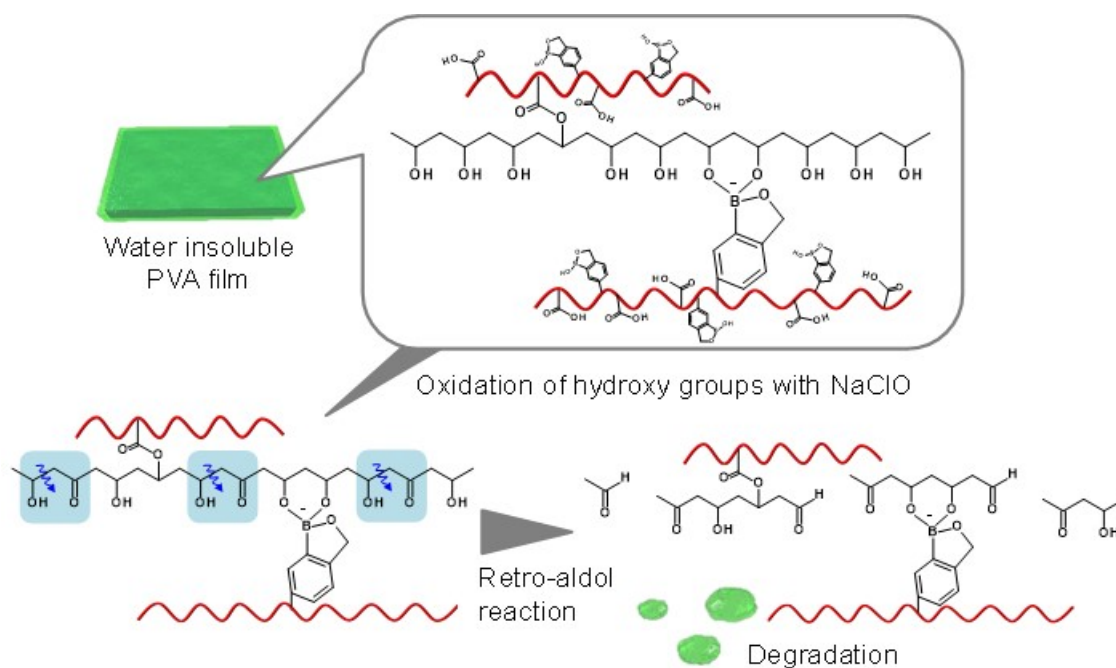


Fig. 4 フィルムの分解メカニズム

Figure 4 にフィルムの分解メカニズムを示す。PVA 内の 1,3 ジオール基が酸化環境により酸化され、 β -ヒドロキシケトン基が生成される。 β -ヒドロキシケトン基はレトロ-アルドール反応によりアルデヒド基とメチルケトン基を生成し、フィルムが分解する。このメカニズムを考察する為、以下の実験を行った。PVA と poly(MAAc-*co*-MAAmBO_3)をそれぞれ、 $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に浸漬し、その分解挙動を分子量の変化として測定した(Figure 5 と Figure 6)。十分な酸化環境を提供する為に、PVA(または共重合体)と $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 1:1 の質量比になるように水溶液を調製している。浸漬 5 および 27 時間後、各分子量と分子量分布を GPC により測定した。浸漬前の PVA の M_n と M_w/M_n はそれぞれ 41000 g/mol と 1.54 であった。 $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液への浸漬後 5、25 時間にて PVA の M_n と M_w/M_n は(5 時間: M_n : 6700 g/mol, M_w/M_n 1.09, 25 時間: M_n : 5500 g/mol, M_w/M_n 1.06)と減少した。一方で、poly(MAAc-*co*-MAAmBO_3)は $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液への浸漬によって分子量に大きな変化は観測されなかった。これらの結果は、架橋されたフィルムの分解は、酸化環境による PVA の主鎖骨格の分解が主に関係していることを示す。PVA の主鎖骨格

は主に 1,3-ジオール基からなり、反応により 1,4-ジオール(1,2-ジオール)基も構造内に内包する。また、2,4-pentanediol を $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液へ浸漬することで、浸漬時間とともにアルデヒド基やケトン基に起因するピークを ^1H NMR により確認している。これらの結果は、Figure 4 のメカニズムと矛盾しない。

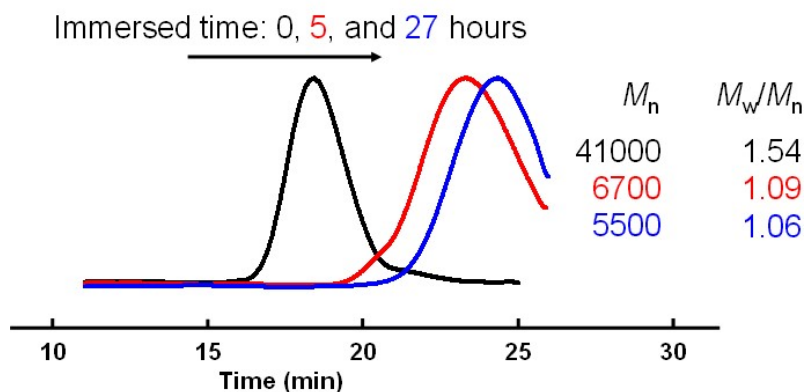


Fig. 5 PVA の $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中での分子量および分子量分布の変化

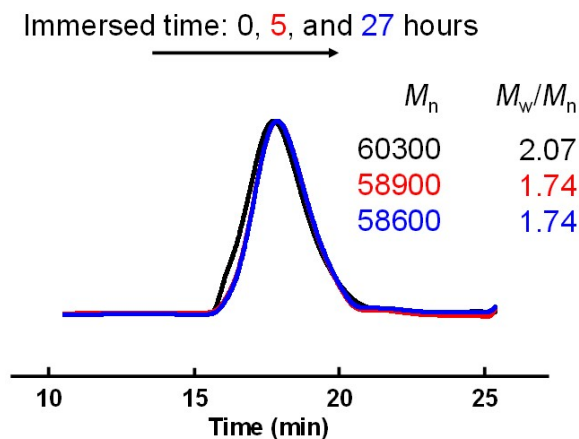


Fig. 6 Poly(MAAc-*co*-MAAmBO_3)の $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中での分子量および分子量分布の変化

3.3. 熱架橋された PVA/poly(MAAc)と PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO)フィルムの物理化学的な特性について

次に、各フィルムの熱架橋前後における物理化学的な特性を評価した。PVA/poly(MAAc)、PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO_3)、PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO_17)の各フィルムは共重合体を 10wt%含有し、135℃にて 4 時間熱架橋されている。Figure 7 に各フィルムの FTIR スペクトルを示す。

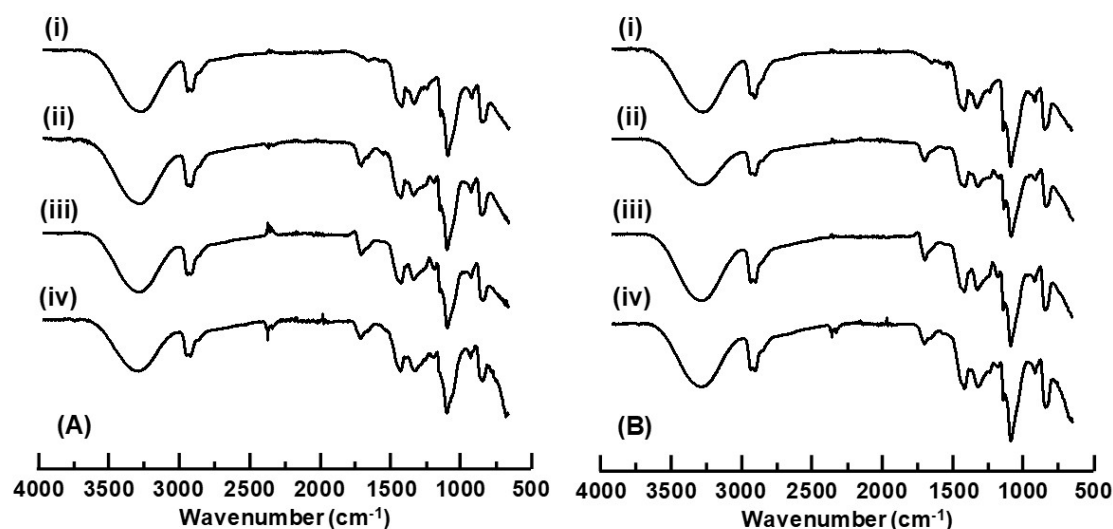


Fig. 7 (A)架橋前および(B)架橋後のフィルムのFTIR スペクトル (i) PVA フィルム、
(ii) PVA/poly(MAAc)フィルム、(iii) PVA/poly(MAAc-co-MAAmBO_3)フィルム、
(iv) PVA/poly(MAAc-co-MAAmBO_17)フィルム)

PVA 単独のフィルムと比較し、ポリメタクリル酸共重合体と混合したフィルムは 1600cm^{-1} 付近に共重合体の $\text{C}=\text{O}$ 基由来のピークが観測された。また、熱架橋の前後においてピークに変化は観測されなかった。これは、熱架橋の条件によりフィルムの熱分解などが起こっていないことを示唆する。

Figure 8 に、各フィルムの熱架橋前後における融点(T_m)とエンタルピー変化($-\Delta H$)を示す。PVA 単独のフィルムにおいて、熱架橋の条件(135°C を4時間)前後による T_m と $-\Delta H$ に変化は観測されなかった(架橋条件前: $T_m = 225.3 \pm 0.2^\circ\text{C}$, $-\Delta H = 59.6 \pm 3.7 \text{ J/g}$, 架橋条件後: $T_m = 224.6 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $-\Delta H = 58.3 \pm 3.3 \text{ J/g}$)。ポリメタクリル酸共重合体を混合することで、 T_m と $|\Delta H|$ が減少することが観測された。これは PVA 間の結晶性と水素結合が減少したことに起因すると考えられる。PVA/poly(MAAc) フィルムと比較して、PVA/poly(MAAc-co-MAAmBO_3)および PVA/poly(MAAc-co-MAAmBO_17)フィルムの T_m と $|\Delta H|$ は低い値を有することが観測された(PVA/poly(MAAc) 熱架橋前: $T_m = 196.9 \pm 0.7^\circ\text{C}$, $-\Delta H = 18.1 \pm 0.9 \text{ J/g}$, 熱架橋後: $T_m = 197.0 \pm 1.4^\circ\text{C}$, $-\Delta H = 18.0 \pm 1.8 \text{ J/g}$, PVA/poly(MAAc-co-MAAmBO_3) 熱架橋前: $T_m = 193.6 \pm 1.2^\circ\text{C}$, $-\Delta H = 16.6 \pm 0.4 \text{ J/g}$, 熱架橋後: $T_m = 194.8 \pm 0.3^\circ\text{C}$, $-\Delta H = 16.5 \pm 0.4 \text{ J/g}$, PVA/poly(MAAc-co-MAAmBO_17) 熱架橋前: $T_m = 191.8 \pm 0.5^\circ\text{C}$, $-\Delta H = 16.3 \pm 0.2 \text{ J/g}$, 熱架橋後: $T_m = 192.2 \pm 0.4^\circ\text{C}$, $-\Delta H = 16.4 \pm 0.9 \text{ J/g}$)。特に T_m は MAAmBO の含有量が増加することにより減少した。計算上、ヒドロキシ基と、カルボキシ基およびベンゾオキサボロール基の合計のモル比は 22/1(PVA/poly(MAAc-co-MAAmBO_17)の場合)であり、フィルム内には架橋されていない

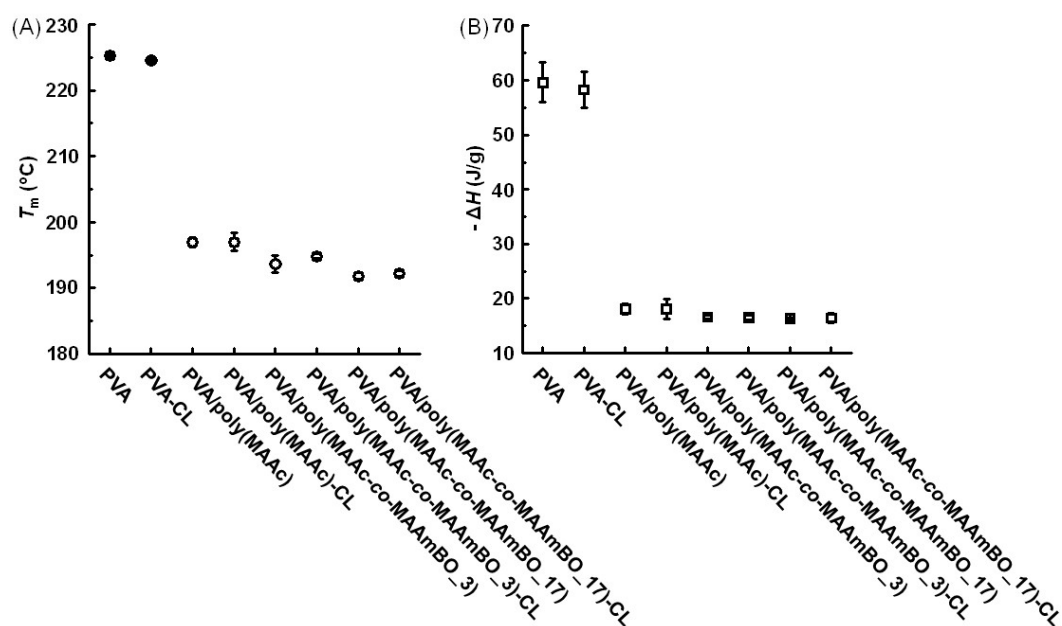


Fig. 8 フィルムの(A)融点(T_m)および(B)エンタルピー変化($-\Delta H$) (CL: 熱架橋後)

フリーなヒドロキシ基の存在が予測される。これらの結果は、ヒドロキシ基とベンゾオキサボロール基の可逆的な共有結合がフィルムの物理化学的な性質に影響を与えることを示唆する。さらに各フィルムは 4 時間の熱架橋の前後において同様の T_m と $|\Delta H|$ を示すことが観測された。

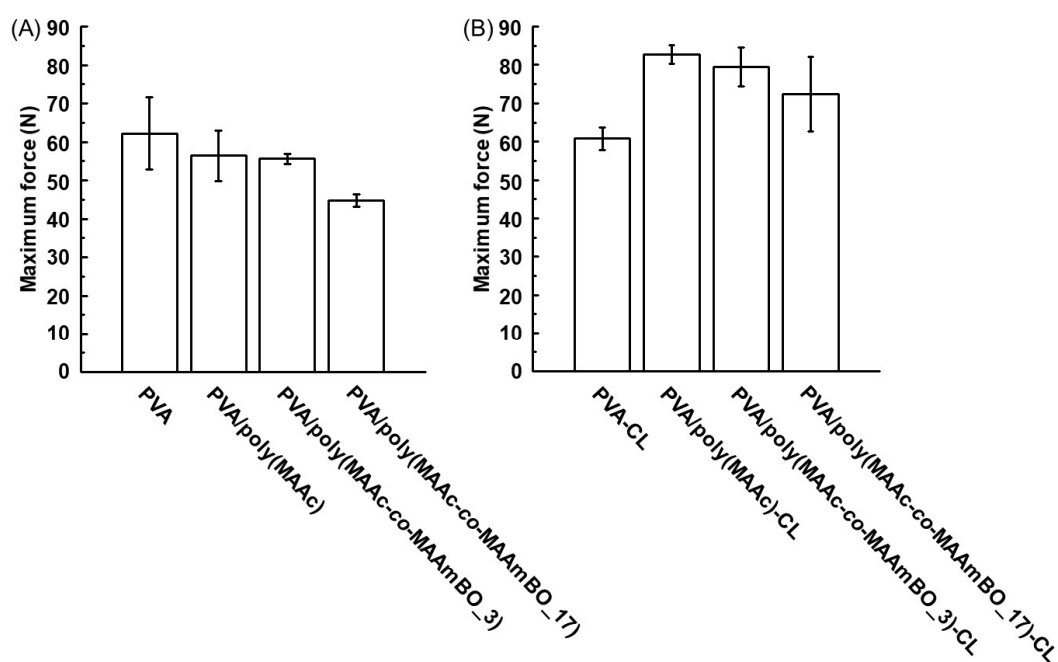


Fig. 9 フィルムの(A)架橋前および(B)架橋後の機械的な強度 (CL: 架橋後)

Figure 9 に機能性フィルムの機械的な強度を示す。各フィルムの最大強度(N)は、熱架橋後において増加する事が観測された。また架橋後のフィルムの接触角を測定すると角度は 90° 以下であり、親水的な性質を有することが観測された。現在、混合する高分子の分子量と表面性質や融解挙動、分解挙動などの関係性を詳細に分析している。

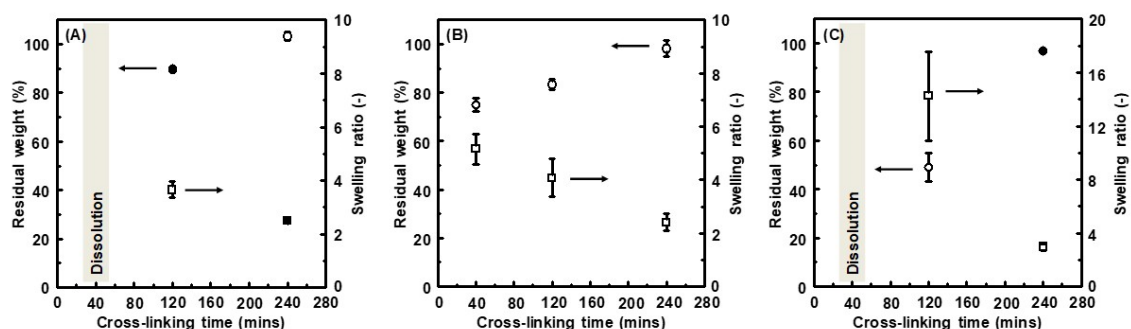


Fig. 10 フィルムの 80°C の水に 3 時間浸漬後の残存率および膨張率

((A) PVA/poly(MAAc)フィルム、(B) PVA/poly(MAAc-co-MAAmBO_3)フィルム、
(C) PVA/poly(MAAc-co-MAAmBO_17)フィルム)

Figure 10 に熱架橋時間が異なる各フィルムの水中での安定性を示す。各フィルムは 80°C の水に 3 時間浸漬している。浸漬 3 時間後の残存率と膨張率を評価した。熱架橋前の全てのフィルムは、 80°C の水に 3 時間浸漬することで完全に溶解した。PVA/poly(MAAc)フィルムの 40 分熱架橋されたものは、 80°C の水に溶解した。熱架橋時間が 2 および 4 時間の PVA/poly(MAAc)フィルムの残存率は、それぞれ $89.7 \pm 0.5\%$ と $103.7 \pm 1.9\%$ と熱架橋時間に伴い増加することが観察された。一方で、PVA/poly(MAAc)フィルムの膨張率は、熱架橋時間が 2 および 4 時間と増加することで、 3.7 ± 0.3 と 2.5 ± 0.1 と減少することが観測された。これらの結果は、熱架橋の時間が増加することでヒドロキシ基とカルボキシ基の化学結合が増加することを示唆している。PVA/poly(MAAc-co-MAAmBO_3)のフィルムについて、熱架橋の時間により残存率が増加することが観測された(40 分: $75.0 \pm 2.6\%$, 2 時間: $83.3 \pm 2.2\%$, 4 時間: $98.2 \pm 3.4\%$)。また膨張率については熱架橋の時間が増加するに従い減少することが観測された(40 分: 5.2 ± 0.6 , 2 時間: 4.1 ± 0.7 , 4 時間: 2.4 ± 0.3)。40 分の熱架橋時間においても約 75%の質量が残存するのはベンゾオキサボロール基とジオール基による可逆的な共有結合が起因しているのかもしれない。興味深いことに 40 分の熱架橋を行った PVA/poly(MAAc-co-MAAmBO_17)フィルムは、 80°C の水に溶解した。疎水的な MAAmBO ユニットにより、poly(MAAc-co-MAAmBO_17)の水への溶解性は減少する。実際に、PVA/poly(MAAc-co-MAAmBO_17)フィルムは水とエタノールの混合溶媒から調製されている。PVA/poly(MAAc-co-MAAmBO_17)フィルムは、40 分の熱架橋では、十分な量の架橋構造を構築することができず、 80°C の水に溶解するのかもしれない。2 時

間熱架橋を行った PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO_17) フィルムの残存率と膨張率はそれぞれ $49.1 \pm 5.9\%$ と 14.2 ± 3.3 であった。4 時間の熱架橋を行うと、PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO_17) フィルムの残存率と膨張率はそれぞれ $96.9 \pm 0.2\%$ と 3.0 ± 0.3 となり、PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO_3) フィルムと同様の値を示した。これらの結果は、MAAmBO の含有量がフィルムの水中での安定性や膨張率に影響を与えることを示唆する。

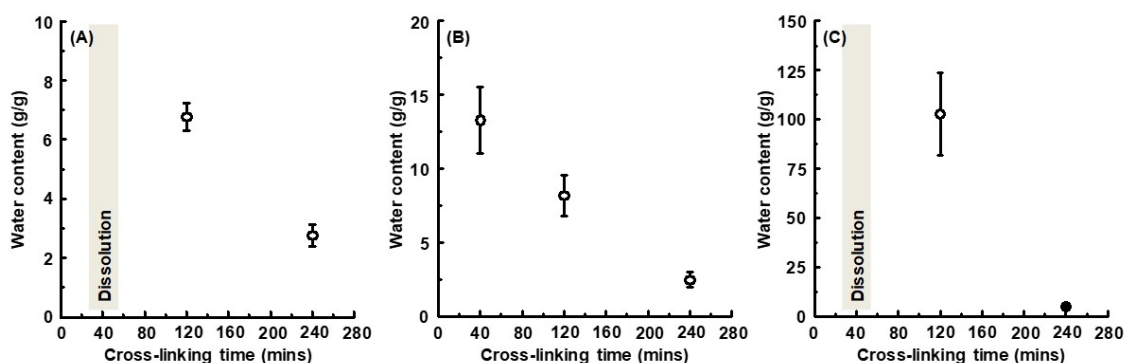


Fig. 11 異なる熱架橋時間により調製されたフィルムの含水量

((A) PVA/poly(MAAc)フィルム、(B) PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO_3)フィルム、
(C) PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO_17)フィルム)

Figure 11 に異なる熱架橋時間により調製されたフィルムの含水量を示す。1g のフィルムに対する含水量はフィルムの熱架橋時間および MAAmBO 含有量に影響を受けた。4 時間の熱架橋後、それぞれの含水量は、PVA/poly(MAAc): 2.8 ± 0.4 g/g, PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO_3): 2.5 ± 0.5 g/g, PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO_17): 5.0 ± 0.4 g/g であった。

Figure 12 に PVA と poly(MAAc-*co*-MAAmBO_3) の含有量の異なるフィルムの (A) 残存率および膨張率、(B) 含水量を示す。Poly(MAAc-*co*-MAAmBO_3) の PVA に対する含有量を 5、10、20wt% と変え、135°C にて 4 時間熱架橋を行った。80°C の水に 3 時間浸漬後、全ての PVA/poly(MAAc-*co*-MAAmBO_3) フィルムはほぼ 100% 残存した (5wt%: $93.7 \pm 3.8\%$, 10wt%: $98.2 \pm 3.4\%$, 20wt%: $103.5 \pm 1.3\%$)。さらに膨張率と含水量は、poly(MAAc-*co*-MAAmBO_3) の含有量が増加するに従い減少することが観測された。これらの結果は、5wt% 以上メタクリル酸系共重合体が存在すれば、水溶性 PVA フィルムを熱架橋により水に不溶なフィルムとして調製することが可能であることを示唆する。

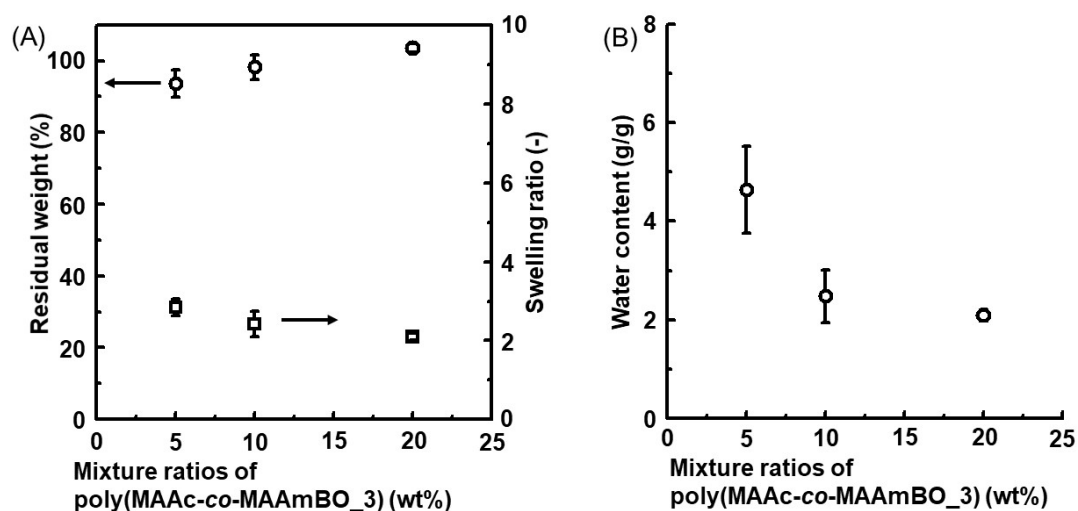


Fig. 12 PVA と poly(MAAc-co-MAAmBO₃)の含有量の異なるフィルムの
(A)残存率および膨張率、(B)含水量

4. 結言

メタクリル酸系共重合体と PVA を混合することで、新規なメタクリル酸系フィルムを調製することに成功した。PVA は共重合体により 2 種類の架橋構造(カルボキシ基とヒドロキシ基の熱架橋による共有結合と、ベンゾオキサボロール基とジオール基による動的な共有結合)を有する。熱架橋したフィルムは、80℃の水に 3 時間浸漬後においてもほぼ 100% 残存することが明らかとなった。熱架橋を行わないフィルムは同条件で完全に溶解する。これらの熱架橋されたフィルムは、酸化環境である次亜塩素酸ナトリウム五水和物水溶液に浸漬することで、25℃にて 25 時間以内に分解することが観測された。フィルムは擬似海水中でも次亜塩素酸ナトリウム五水和物を添加することで同様の分解挙動を示した。この分解挙動は、PVA の主鎖骨格の切断に由来することを明らかにした。フィルムの分解挙動や膨張挙動は、熱架橋だけでなくベンゾオキサボロール基とジオール基の動的な共有結合にも影響を受けた。フィルムは水に不溶かつ、酸化環境において迅速に分解する為、マイクロプラスチックが持つ誤嚥による成長阻害や生物濃縮などの問題が起りにくい。また 2 種類の架橋構造はフィルムの機械的な強度を高めることが期待される。将来的には酸化条件だけでなく、特異的な温度や pH、光などの組み合わせにより分解するメタクリル酸系フィルムの開発を進める。

謝辞

本研究は、2019 年度の公益社団法人 JFE21 世紀財団の技術研究助成により行われました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) N. P. Ivleva, A. C. Wiesheu, R. Niessner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (2017), 1720-1739.
- 2) O. S. Alimi, J. Farner Budarz, L. M. Hernandez, N. Tufenkji, *Environ. Sci. Technol.*, 52 (2018), 1704-1724.
- 3) T. P. Haider, C. Völker, J. Kramm, K. Landfester, F. R. Wurm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58 (2019), 50-62.
- 4) A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed, *Biotechnol. Adv.*, 26 (2008), 246-265.
- 5) T. Shiga, H. Mori, K. Uemura, R. Moriuchi, H. Dohra, A. Yamawaki-Ogata, Y. Narita, A. Saito, Y. Kotsuchibashi, *Polymers*, 10 (2018), 947.
- 6) Y. Kudo, H. Mori, Y. Kotsuchibashi, *Polym. J.*, 50 (2018), 1013-1020.
- 7) Y. Kotsuchibashi, C. M. Lee, I. Constantinescu, L. E. Takeuchi, S. Vappala, J. N. Kizhakkedathu, R. Narain, M. Ebara, T. Aoyagi, *Polym. Chem.*, 8 (2017), 7311-7315.
- 8) Y. Kotsuchibashi, M. Ebara, A. S. Hoffman, R. Narain, T. Aoyagi, *Polym. Chem.*, 6 (2015), 1693-1697.
- 9) Y. Kotsuchibashi, Y. Wang, Y. Kim, M. Ebara, T. Aoyagi, R. Narain, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013), 10004-10010.
- 10) Y. Kudo, J. Ono, Y. Kotsuchibashi, *Polymer*, 175 (2019), 1-7.
- 11) N. Hakuto, K. Saito, M. Kirihara, Y. Kotsuchibashi, *Polym. Chem.*, 11 (2020), 2469-2474.
- 12) Y. Kotsuchibashi, R. V. C. Agustin, J.-Y. Lu, D. G. Hall, R. Narain, *ACS Macro Lett.*, 2 (2013), 260-264.