

生分解開始スイッチ機能を有する海洋分解性 プラスチックの研究開発

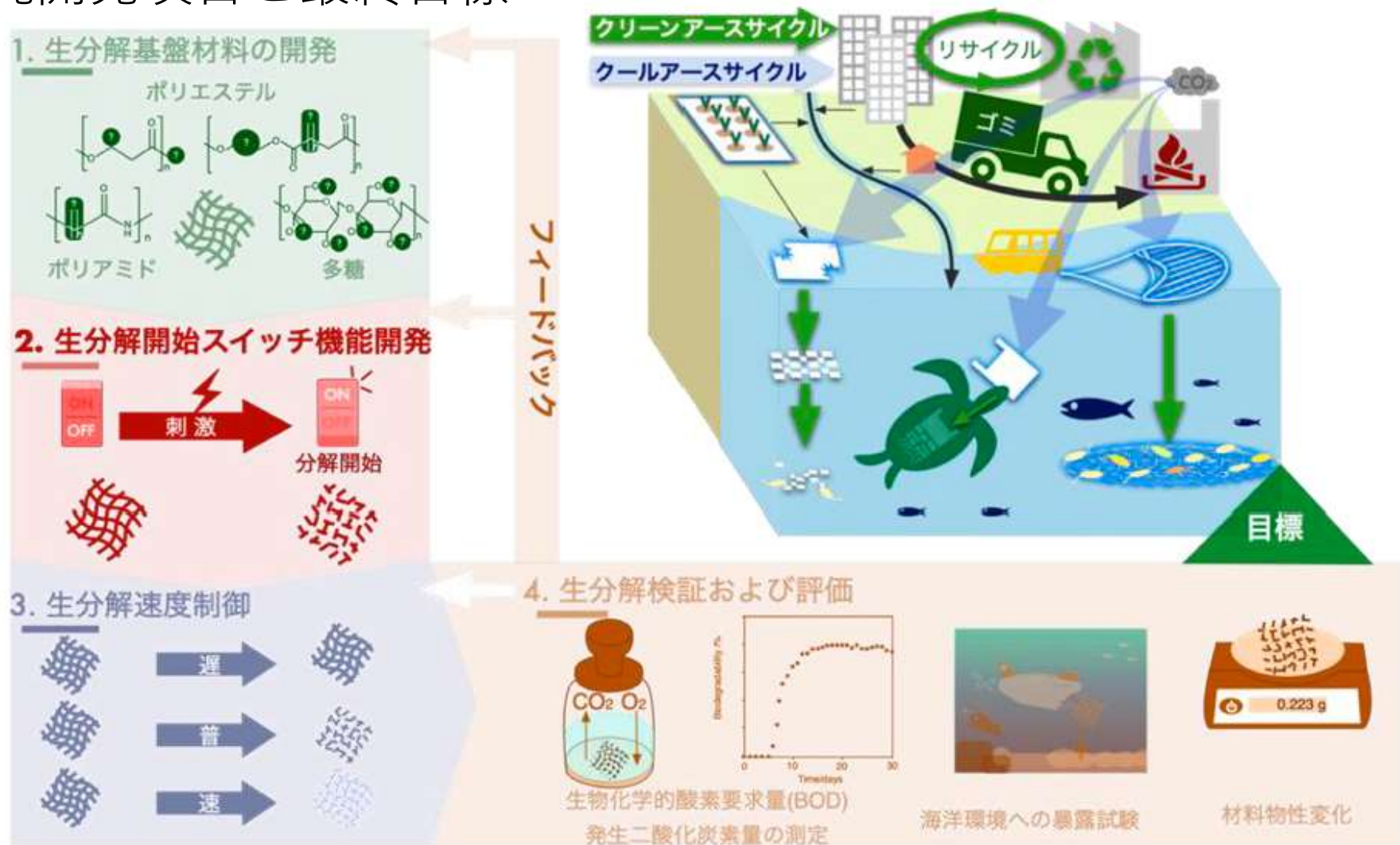
発表者：阿部 英喜（国立研究開発法人理化学研究所）

PM：粕谷 健一

国立大学法人群馬大学大学院 理工学府 教授

PJ参画機関：国立大学法人群馬大学、国立大学法人東京大学、
国立大学法人東京工業大学、国立研究開発法人理化学研究所、
国立研究開発法人海洋研究開発機構

研究開発項目と最終目標



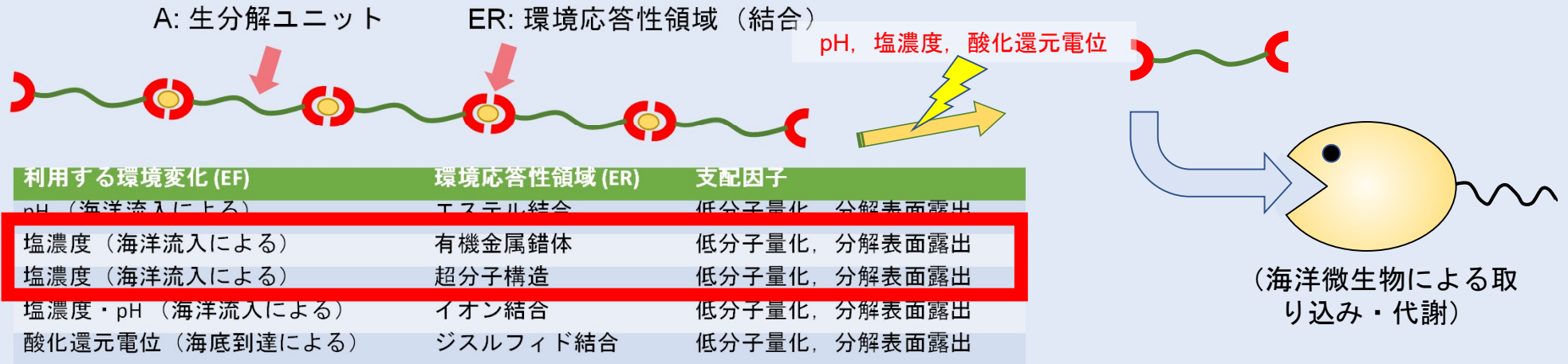
<(2029年) 最終目標 (理研担当課題)>

- 塩濃度スイッチング機能が発現した後、30 °Cの海水において、6ヶ月で90 %程度の生分解性能を有するか、あるいはポジティブコントロール [セルロース、P(3HB) 等]と同程度の生分解性能を示す新たな海洋生分解性プラスチック材料を、1種類以上創出する。
- 圧力及び温度スイッチング機能が発現した後、4 °Cの海水において、6ヶ月で10 %程度の分解性能を有するか、あるいはポジティブコントロール [セルロース、P(3HB) 等]と同程度の生分解性能を示す新たな海洋生分解性プラスチック材料を、それぞれ1種類以上創出する。
- 上記条件を満たすスイッチ機能を有する新規海洋生分解性プラスチックの実海洋環境での生分解性を実証する

海洋環境で分解を開始させる多様なスイッチングコンセプト

パターン1 (化学的な刺激に应答)

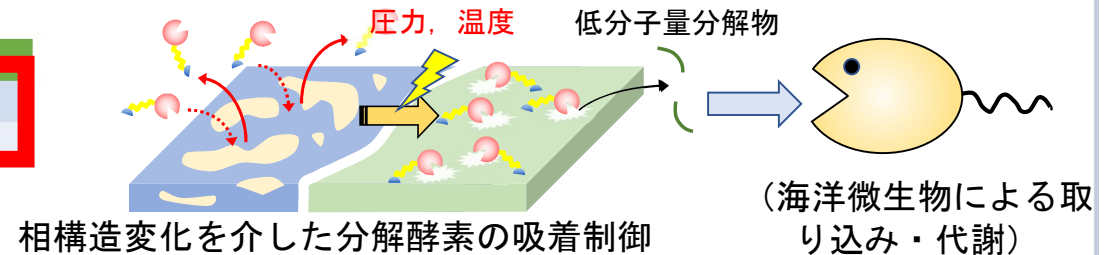
生分解性を一旦喪失させ、pH、塩濃度、酸化還元電位などの化学的な環境変化により、生分解性を再度発現させる。



パターン2 (物理的な刺激に应答)

相構造の制御により生分解性を喪失させる。圧力や温度などの物理的な環境変化により生分解性を再度発現させる。

利用する環境変化 (EF)	支配因子
圧力 (深海底到達による)	加圧による相構造変化
温度 (深海底到達による)	温度低下 (ガラス転移点)



パターン3 (複合的な刺激に应答)

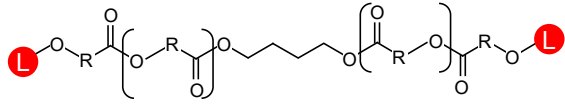
海洋環境で遅い生分解性材料の中に、分解微生物あるいは分解酵素を入れ、材料摩耗時に水と接触することで生分解が始まる。

利用する環境変化 (EF)	分解促進剤	支配因子
摩耗 (使用時間による)	分解酵素	低分子量化
摩耗 (使用時間による)	分解微生物 (芽胞)	低分子量化

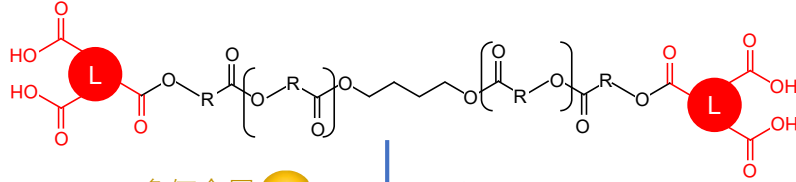


1. 生分解基盤材料の開発

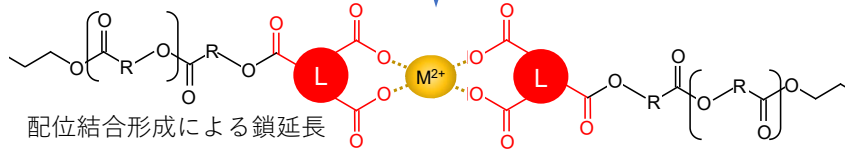
塩濃度スイッチ機能の付与



ジカルボン酸型配位子導入ポリエステル (低分子重合物)

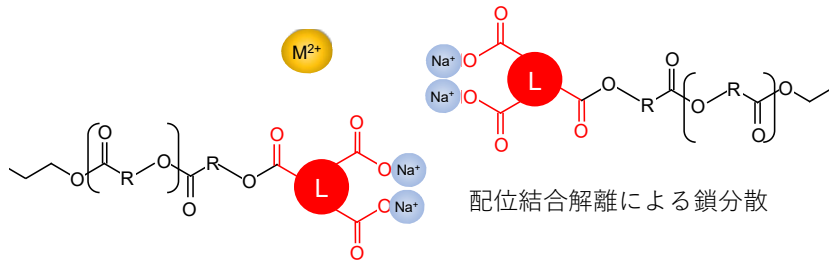


多価金属 M^{2+} 配位金属導入

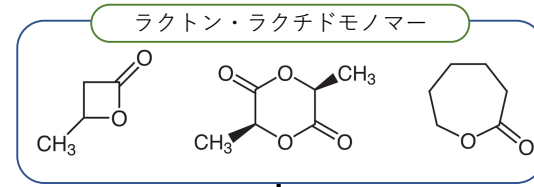
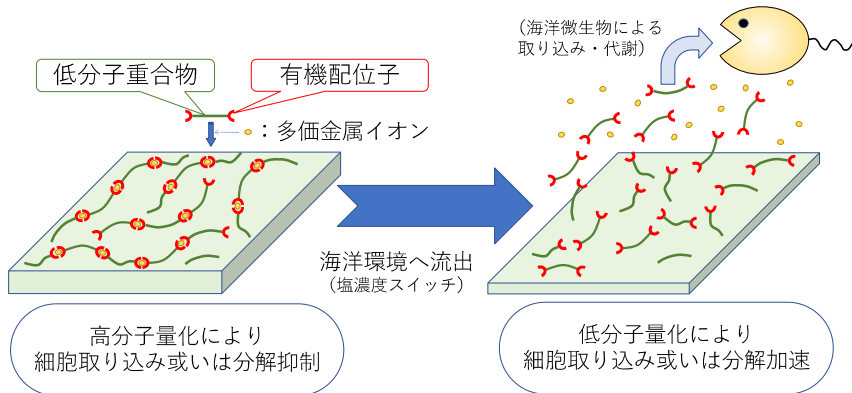


配位結合形成による鎖延長

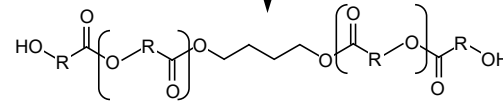
塩導入 NaCl aq.



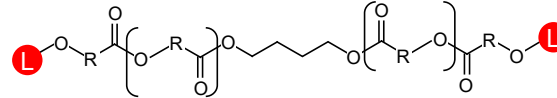
配位結合解離による鎖分散



有機金属触媒 開環重合

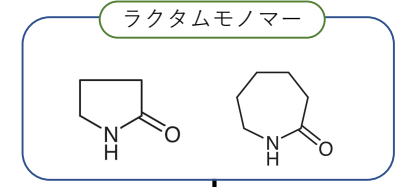
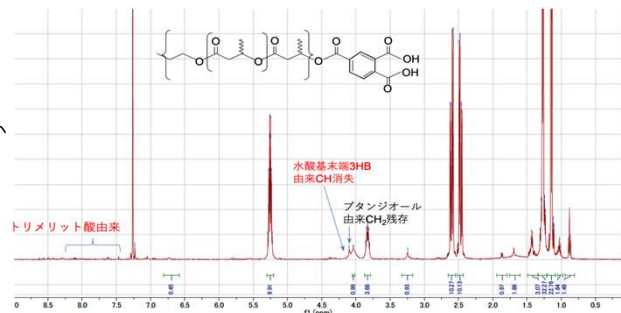


有機配位子 縮合剤 末端修飾



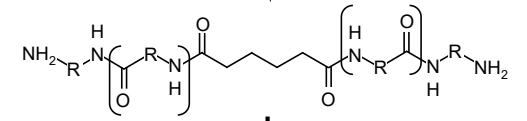
両末端配位子導入型ポリエステル

脂肪酸族ポリエステルの分子鎖末端へ配位結合誘導型官能基の導入に成功

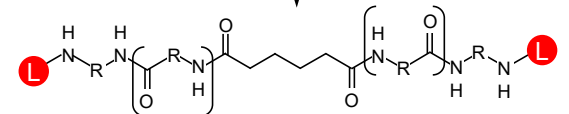


金属触媒 開環重合

末端修飾

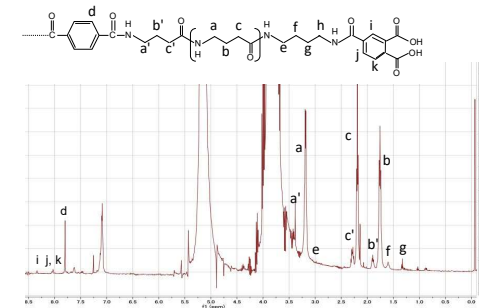


有機配位子 縮合剤 末端修飾



両末端配位子導入型ポリアミド

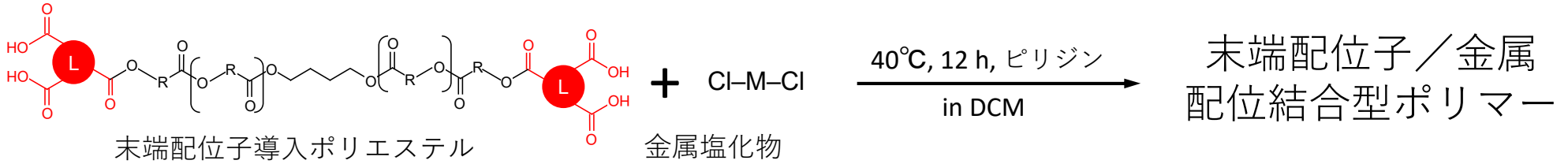
脂肪酸族ポリアミドの分子鎖末端へ配位結合誘導型官能基の導入に成功



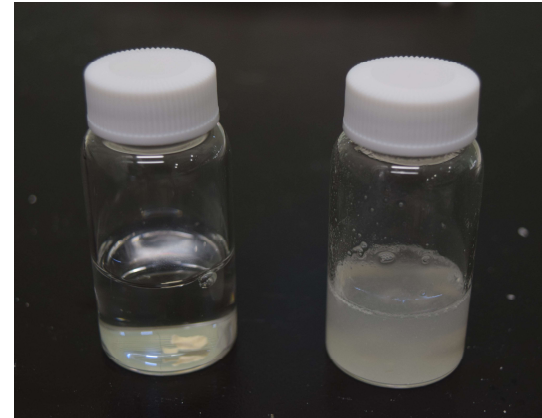
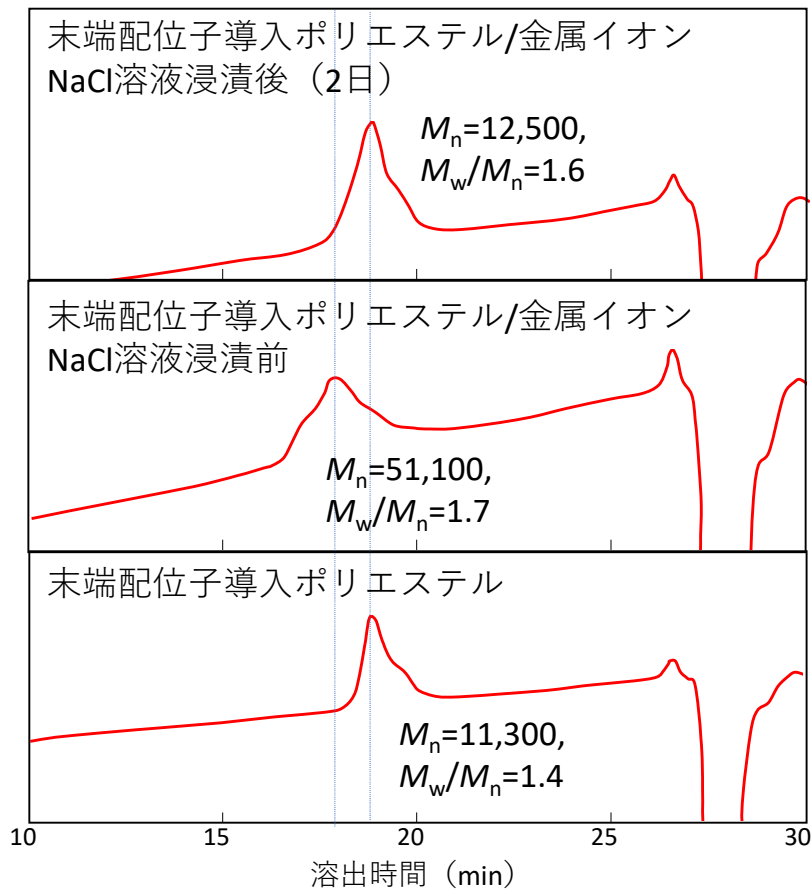
生分解性ポリエステル・ポリアミドの分子鎖末端への配位結合誘導型官能基の導入技術を確立

2. 生分解開始スイッチ機能開発

2-1. 塩濃度スイッチ



GPC測定による分子量変化確認



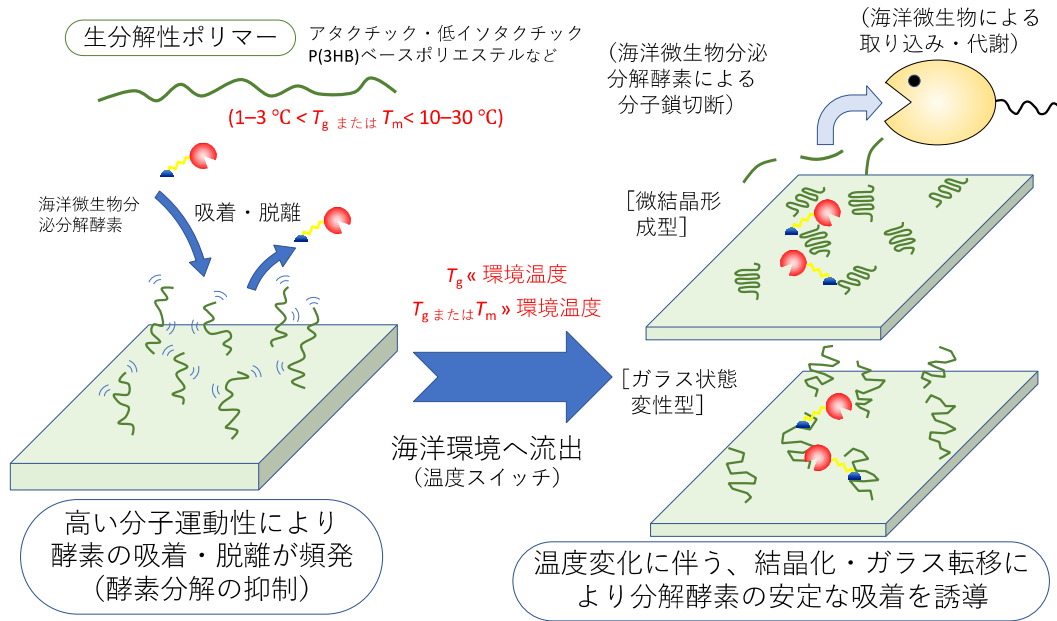
純水 3wt% NaCl aq. Sol.

ジカルボン酸型末端の有機配位子を導入したポリエステルと金属化合物とを混合したところ、亜鉛、カルシウム、マグネシウムなどの4配位の金属種との配位結合形成を確認し、分子量が7万程度まで増大

2wt%以上の濃度の食塩溶液中において、配位結合型ポリマーの配位結合が解離し、分子量が配位結合形成前の状態に戻ることを確認

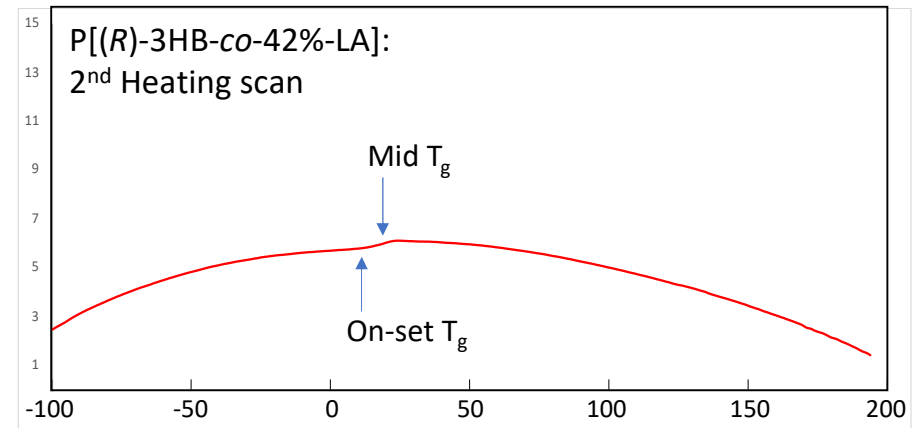
ターピリジン型末端の有機配位子を導入したポリエステルと鉄との混合においても配位結合形成が確認されたが、食塩溶液中での配位結合の解離は進行しないことがわかった

2. 生分解開始スイッチ機能開発 2-3. 温度スイッチ



ラクトン類の開環共重合：

M/I= 50 (mol/mol), DCM 20 mL, Temp.=60°C, Time= 3 days



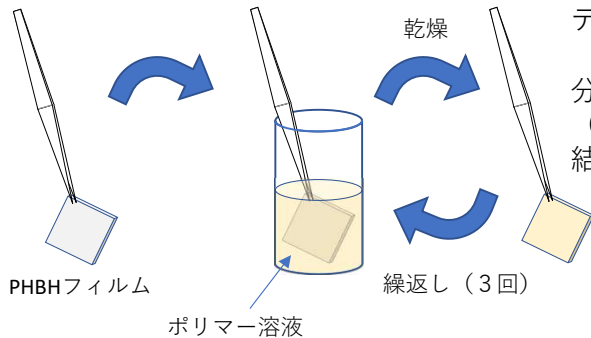
目的とする温度領域で結晶化あるいはガラス転移が誘発されるポリマーを取得

PHBH(5mol%3HH)フィルムへの表面コーティング

共重合ポリエステル溶液へのディッピング

溶媒：アセトン/クロロホルム (70/30(v/v))
濃度：10mg/mL
ディッピング回数：3回

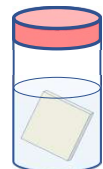
共重合ポリエステルを表面コーティングしたPHBH(5mol%3HH)フィルムの酵素分解性



分解試験前に50°Cで加熱後、室温保持 (溶媒の完全揮発と揮発過程に形成された結晶成分を溶融を目的)

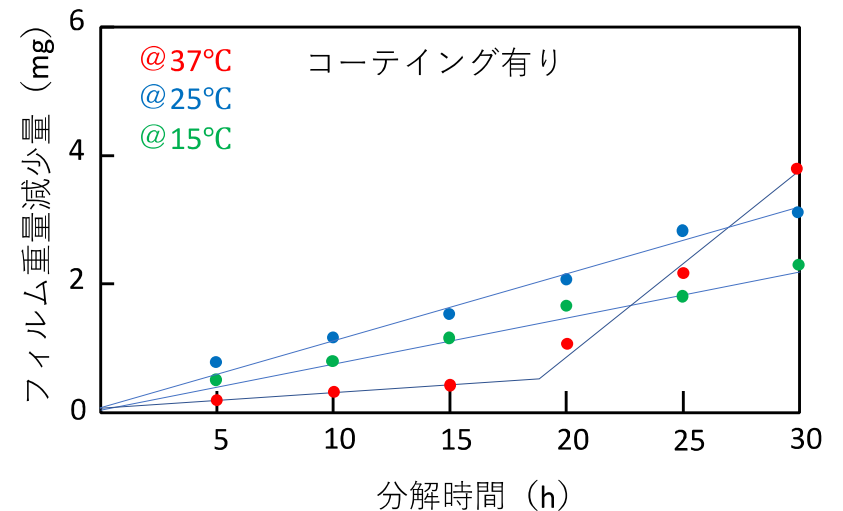
PHB分解酵素 (*Ralstonia pickettii* T1) による分解試験

0.1Mリン酸緩衝溶液 (pH 7.4) : 1 mL
PHB分解酵素 : 2 μg
反応温度 : 37°C、25°C、15°C



フィルムを取り出し、蒸留水で洗浄後、風乾

フィルム重量測定



多層構造材料を用いた酵素分解試験を行い、反応温度変化に伴う分解性を評価

