

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05149

研究課題名(和文)リン酸化したエチレン-ビニルアルコール共重合体の生分解性付与と機能材料化

研究課題名(英文)Biodegradability study of phosphorylated poly(ethelene-co-vinyl alcohol)

研究代表者

沖原 巧 (Okihara, Takumi)

岡山大学・環境生命自然科学学域・講師

研究者番号：70243491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：エチレン ビニルアルコール共重合体リン酸化物は水溶性となりポリビニルアルコール分解菌により生分解することができる。この高分子は、主鎖は安定な炭素炭素結合で構成されており、化学的な分解を受けにくく、金属イオンにより難溶性とすると安定な材料として使用でき、外部刺激により水溶性を回復すると菌による生分解をする材料として利用できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多くの生分解性高分子は分解可能な結合で主鎖を構成されているが本研究でのエチレン ビニルアルコール共重合体リン酸化物は、安定な主鎖構造を有し、かつ生分解する材料としての利用が可能である。

研究成果の概要(英文)：Ethylene-vinyl alcohol copolymer phosphate becomes water soluble and can be biodegraded by polyvinyl alcohol-degrading bacteria. The main chain of this polymer is composed of stable carbon-carbon bonds and is not susceptible to chemical degradation. When made insoluble by metal ions, it can be used as a stable material, and when water solubility is restored by external stimuli, it can be used as a material that can be biodegraded by bacteria.

研究分野：高分子材料

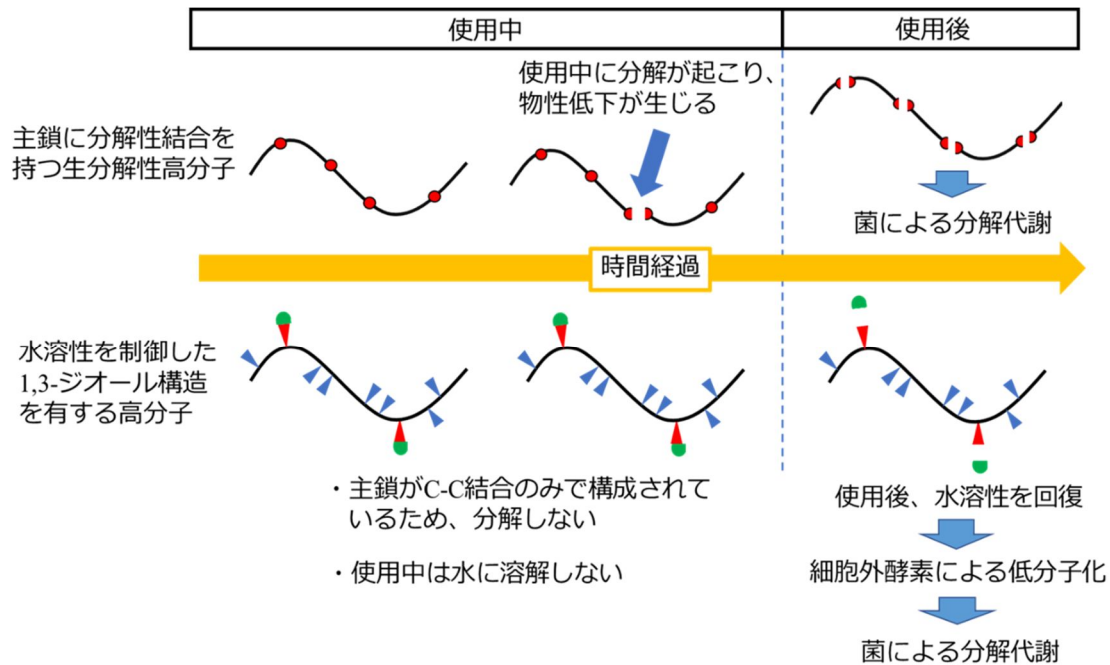
キーワード：エチレン ビニルアルコール共重合体 リン酸化 生分解

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年海洋プラスチックごみ問題が深刻となっており、生分解性プラスチックの開発が進められている。ポリ乳酸などの生分解性プラスチックの多くは、主鎖骨格にアミド結合やエステル結合を含んでいる。これらは生分解も可能であるが、同時に化学的な分解も受けることが分かっている。そのため、環境中に放出される前の使用段階から化学的分解による物性低下の影響を受ける。そのため、使用中は安定で分解せず、環境放出時に分解する高分子材料が必要となる。ポリビニルアルコールは、炭素炭素結合を骨格に有しているにも関わらず生分解性を有することがわかっており、これ主鎖に1,3ジオール構造を有することが分解の鍵となっている。この1,3ジオール構造に対して、菌が放出する菌外酵素により分解をうけることが分かっている。この構造を有する高分子は生分解性を有する可能性がある。エチレン ビニルアルコール共重合体は、ガスバリア材として広く用いられている高分子材料である。このエチレン ビニルアルコール共重合体は非水溶性かつ非生分解性である。しかしながら、エチレン ビニルアルコール共重合体は、エチレンと酢酸ビニルをランダム共重合したものをケン化したものである。その中



には多数の1,3ジオール構造を有しており、生分解性を有する可能性がある。

2. 研究の目的

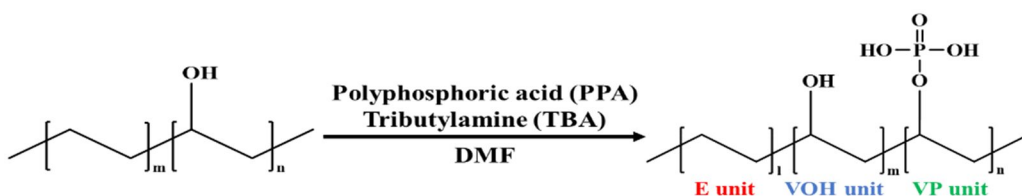
ポリビニルアルコールと同様に主鎖に1,3ジオール構造を有するエチレン ビニルアルコール共重合体をマイクロ波加熱により、リン酸化する方法を確立し、水溶性の制御として、各種組成の共重合体リン酸化物はポリビニルアルコール分解菌による生分解性を確認する。

3. 研究の方法

リン酸化については N,N-ジメチルホルムアミドを溶媒として、トリブチルアミンを触媒としてリン酸化を行った。仕込み比等を制御することにより、種々の共重合体比のエチレン ビニルアルコール共重合体を合成した。得られたエチレン ビニルアルコール共重合体リン酸化物について水溶性を評価した。水溶性としたエチレン ビニルアルコール共重合体について、ポリビニルアルコール分解菌の培養液中での挙動を粘度測定により評価した。さらに生分解性について、全有機炭素測定により、評価した。生分解性の評価に溶存酸素測定を用いず、全有機炭素測定を用いるのは本研究に分子量低下だけではなく、微生物により代謝されて、二酸化炭素にまで分解することを確認するためである。

4. 研究成果

マイクロ波加熱を利用してエチレン ビニルアルコール共重合体のリン酸化手法を確立した。

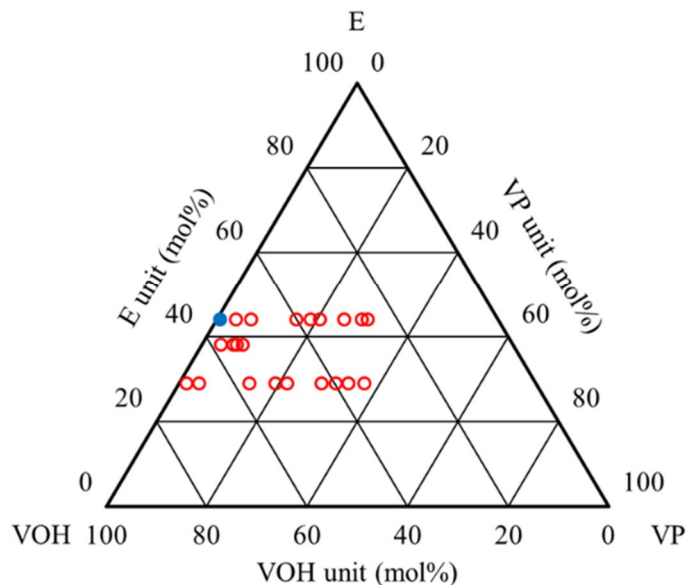


エチレン ビニルアルコール共重合体リン酸化物の合成

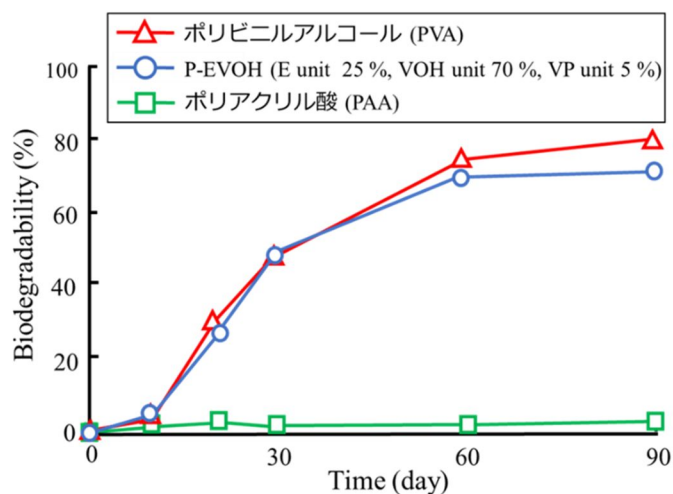
仕込み組成および温度等を制御することにより、種々の組成のエチレン ビニルアルコール共重合体リン酸化物を合成した。これについて、リン酸化物は大半の組成において水溶化する。本来のエチレン ビニルアルコール共重合体は非水溶性であり、そのため、水溶化することにより、生分解性の可能性がある。そこで、ポリビニルアルコール分解菌を培養する培養液中にエチレン ビニルアルコール共重合体リン酸化物を添加し、その溶液の粘度測定を行った。比較のため、ポリビニルアルコールとポリアクリル酸で同様の実験を行った。その結果、ポリビニルアルコールおよびエチレン ビニルアルコール共重合体リン酸化物を加えた溶液において粘度は低下することがわかった。

一方、水溶性高分子の1つであるポリアクリル酸では粘度低下を示さなかった。これらのことから、エチレン ビニルアルコール共重合体リン酸化物はポリビニルアルコールとほぼ同様にポリビニルアルコール分解菌の体外酵素の攻撃を受け分解し、分子量低下することがわかった。さらに、全有機炭素測定により分解代謝挙動を評価した。これは分子量低下したエチレン ビニルアルコール共重合体リン酸化物は多数のエチレン残基を有しており、低分子量化しただけで生分解が明確ではない可能性があるためである。そこで生分解性を全有機炭素測定により評価した。その結果、エチレン ビニルアルコール共重合体リン酸化物はポリビニルアルコールとほぼ同様に二酸化炭素へと代謝されていくことがわかった。そのため、水溶性を示すエチレン ビニルアルコール共重合体リン酸化物はポリビニルアルコール分解菌により分解代謝され、二酸化炭素にまで、分解されていくことが明らかとなった。

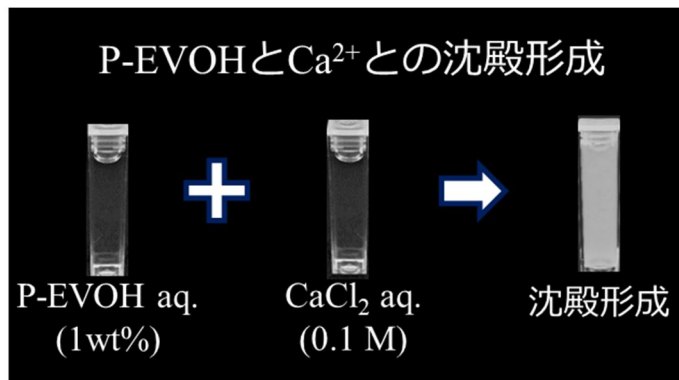
これを非水溶性の材料として利用するためにカルシウムイオン等、リン酸と難溶性塩を形成する金属イオンを用いる。これにより、図に示すように非水溶性の沈殿形成をすることがわかった。この非水溶性の沈殿は加熱によりフィルム化が可能であり、材料として利活用が可能であることがわかった。この材料は酸などの外部刺激により溶解性を回復するため、当初目的の使用には主鎖の炭素炭素結合により安定に



エチレン ビニルアルコール共重合体リン酸化物の水溶性組成図



エチレン ビニルアルコール共重合体リン酸化物の生分解挙動



エチレン ビニルアルコール共重合体リン酸化物とカルシウムイオンによる沈殿形成

使用することができ、外部刺激により溶解性を回復すると生分解性を持つようになる材料として利用することがわかった。このように主鎖の安定な炭素炭素結合を利用することにより、化学分解と酵素による生分解とを分離することができるため、広く利用することができる材料である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 黒崎 宗治, 岸本 幸大, 沖原 巧
2. 発表標題 エチレン-ビニルアルコール共重合体リン酸化物の合成と機能性
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 沖原 巧・岸本幸大・黒崎宗治
2. 発表標題 エチレン-ビニルアルコール共重合体リン酸化物の物性
3. 学会等名 第30回プラスチック成型加工学会秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黒崎宗治・沖原 巧
2. 発表標題 エチレン-ビニルアルコール共重合体リン酸化物の合成と機能性
3. 学会等名 第37回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黒崎 宗治, 岸本 幸大, 沖原 巧
2. 発表標題 エチレン-ビニルアルコール共重合体リン酸化物の材料物性
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 黒崎 宗治, 沖原 巧, 岸本 幸大
2. 発表標題 エチレン-ビニルアルコール共重合体リン酸化物の生分解性評価と機能材料化
3. 学会等名 第36回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関