

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：32503

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K21339

研究課題名（和文）ポリカプロラクトンネットワークの海洋生分解における架橋密度の影響の調査

研究課題名（英文）Investigation of the influence of crosslink density on marine biodegradation of polycaprolactone networks

研究代表者

菅根 海人（Sugane, Kaito）

千葉工業大学・工学部・助教

研究者番号：80965864

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000 円

研究成果の概要（和文）：ポリマーの海洋生分解において架橋ポリマーの網目の隙間の指標である架橋密度の影響を調査することを目的として研究を行った。4本の腕を持つ星型の分子構造のポリマーについて腕の長さが異なるものを合成し、それらを架橋することで架橋密度の異なる架橋ポリマーのフィルムを作製した。作製したフィルムについて熱・力学物性および海洋生分解性の調査を行った。海洋生分解性試験の結果、ポリマーの架橋密度が高くなるほど結晶化度が低下し生分解度が高くなる傾向がみられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

海洋に流出したプラスチックによる海洋汚染が世界的な課題となっている中、海洋生分解性プラスチックが注目を集めている。生分解性プラスチックの研究の多くは分子がひも状の線状ポリマーに関するものであるが、実際に使用されているプラスチックには分子が網目状の架橋ポリマーも多く存在しており、いずれも海洋に流出する可能性がある。そのため架橋ポリマーについても海洋生分解性を調査することが重要である。本研究では架橋ポリマーの海洋生分解において、網目の隙間の指標である架橋密度が高くなるほど生分解度が高くなる傾向がみられた。本研究の成果によりプラスチックの海洋生分解メカニズムの解明に貢献できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The study aimed to investigate the impact of crosslink density, a measure of the spacing in the network of crosslinked polymers, on the marine biodegradation of polymers. 4-Armed star-shaped polymers of varying lengths were synthesized, and films of crosslinked polymers with different crosslink densities were prepared by crosslinking these star-shaped polymers. The thermal and mechanical properties and marine biodegradability of the films were examined. The results of the marine biodegradability tests showed a tendency for higher crosslink densities to reduce crystallinity and increase biodegradability.

研究分野：高分子化学

キーワード：生分解性ポリマー 海洋生分解 架橋高分子 架橋密度 ポリカプロラクトン ポリウレタン

## 1. 研究開始当初の背景

海洋に流出する廃プラスチック類による海洋汚染が地球規模で広がっており、またマイクロプラスチックによる海洋生態系への影響が世界的な課題となっている。このような中、海洋中でも微生物の働きによって二酸化炭素と水に分解される海洋生分解性プラスチックが注目を集めている。現在行われている海洋生分解性プラスチックの研究は線状ポリマーに関するものがほとんどであるが、実際に使用されているプラスチック材料には線状ポリマーだけでなく架橋ポリマーも多く存在しており、線状か架橋体かの区別なく海洋に流出する可能性がある。そのため架橋ポリマーについても海洋生分解性を調査することが重要である。しかし、架橋ポリマー材料の生分解性に関する報告は少なく、また海洋生分解性に関する研究はほとんど報告されていない。さらに海洋中での生分解挙動における架橋密度の影響はこれまで調査されてこなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では架橋密度の異なるポリカプロラクトンネットワークを作製し、熱・力学物性を調査することを目的とした。さらに、ポリカプロラクトンネットワークの海洋生分解性試験を行うことで海洋中での生分解挙動における架橋密度の影響を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 架橋密度の異なるポリカプロラクトンネットワークの作製

開始剤としてペンタエリスリトールを用いた  $\epsilon$ -カプロラクトンの開環重合により四本腕星型ポリカプロラクトンオリゴマーを合成した。このとき、星型オリゴマーの腕一本当たりの重合度 ( $n$ ) が 5, 10, 15 となるように設定した 3 種類のオリゴマー ( $H_4CLO_n$  ( $n = 5, 10, 15$ )) を合成した。続いて合成した 3 種類のオリゴマーをそれぞれヘキサメチレンジイソシアネートとのウレタン化反応によって架橋し、架橋密度の異なる 3 種類のポリマーネットワークのフィルム ( $PU_4CLO_n$  ( $n = 5, 10, 15$ )) を作製した。Fig. 1 にポリカプロラクトンネットワークの作製スキームを示す。

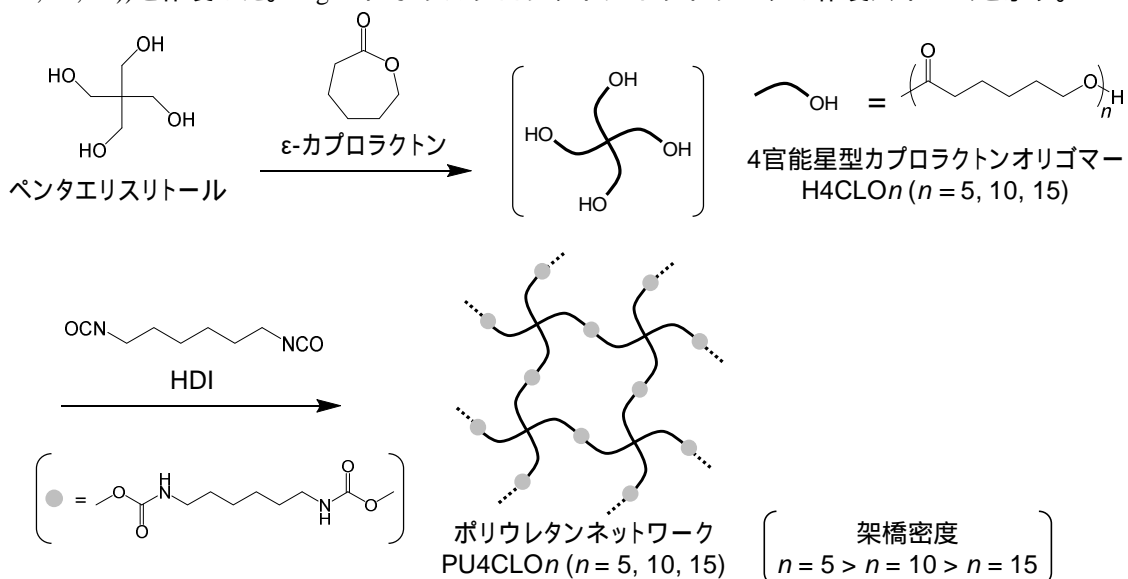


Fig. 1 ポリカプロラクトンネットワークの作製スキーム

## (2) ポリマーネットワークの熱・力学物性等の調査

作製したポリマーネットワークフィルムについて示差走査熱量分析、動的粘弾性測定、引張試験により熱・力学物性の調査を行った。

## (3) ポリマーネットワークの海洋生分解性の調査

作製したフィルムを海水および栄養塩とともに密閉容器に入れ、BOD 法による海洋生分解性試験を行った。フィルムの生分解度は式[1]を用いて算出した。

$$\text{生分解度}(\%) = 100 \times (\text{BOD}(\text{試料}) - \text{BOD}(\text{ブランク})) / \text{ThBOD} \quad [1]$$

ただし、BOD は試料と海水を混合培養し消費された  $\text{O}_2$  量、ThBOD は元素組成から計算した分解に要する理論  $\text{O}_2$  量である。

## 4. 研究成果

ペンタエリスリトールと  $\epsilon$ -カプロラクトンから腕の長さが異なる 3 種類の星型オリゴマー ( $\text{H4CLO}_n$  ( $n = 5, 10, 15$ )) を合成した。合成したオリゴマーについて NMR 測定を行い、目的の構造が得られていることを確認した。NMR の積分値比から算出した  $\text{H4CLO}_n$  ( $n = 5, 10, 15$ ) の重合度はそれぞれ 6.1, 11.7, 17.9 であった。3 種類のオリゴマーをそれぞれヘキサメチレンジイソシアネートとのウレタン化反応によって架橋し、架橋密度の異なる 3 種類のポリカプロラクトンネットワークのフィルム ( $\text{PU4CLO}_n$  ( $n = 5, 10, 15$ )) を作製した。作製したフィルムについて FT-IR 測定を行い、すべてのフィルムにおいてウレタン化反応が進行しウレタン結合が形成されていることを確認した。作製したフィルムについてアセトンに浸漬する膨潤試験を行ったところ、オリゴマーの重合度が増加するとともに膨潤度が増加し、実際に架橋密度が低下していることが確認できた。

作製した 3 種類のフィルムについて DSC 測定を行ったところ、ポリカプロラクトンのガラス転移点が  $-60 \sim -53^\circ\text{C}$  の範囲に見られ、ポリカプロラクトンの融点に由来する吸熱ピークが  $14^\circ\text{C} \sim 56^\circ\text{C}$  の範囲に見られた。融点のエンタルピー変化から算出したポリカプロラクトンの結晶化度は、フィルムの架橋密度が低くなるほど増加する傾向がみられた。フィルムの DMA 測定を行ったところ、 $\tan \delta$  のピークが  $-60^\circ\text{C} \sim -40^\circ\text{C}$  付近にみられ、これは DSC でみられたガラス転移点の値と一致した。フィルムの引張試験を行ったところ、架橋密度が高く結晶化度が低いサンプルでは 450 ~ 550% の高い破断点ひずみを示した一方、架橋密度が低いサンプルでは 10% 程度の低い破断点ひずみを示した。フィルムについて BOD 法による海洋生分解性試験を行ったところ、フィルムの架橋密度が高くなるほど生分解度が高くなる傾向がみられた (Fig. 2)。

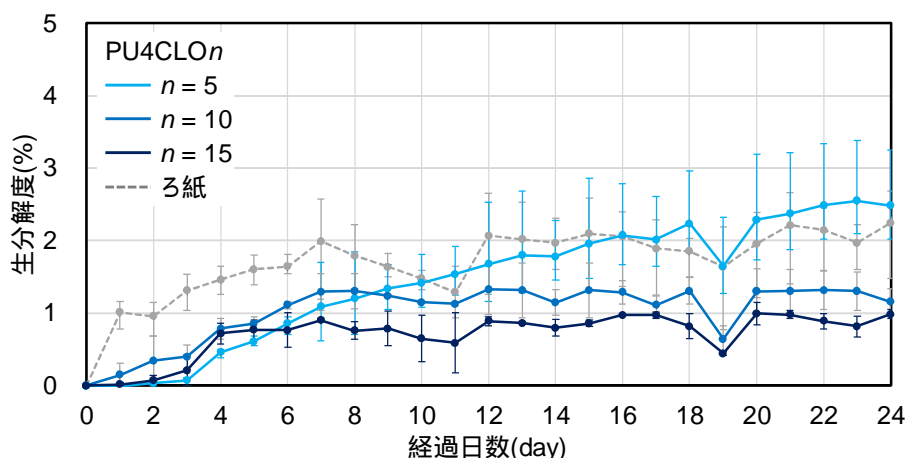


Fig. 2 ポリカプロラクトンネットワークフィルムの生分解度

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------	---------