

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05587

研究課題名(和文) スイッチ機構により海中で迅速に生分解するポリプロピレン/ポリ乳酸ブレンドの開発

研究課題名(英文) Development of polypropylene/polylactic acid blend to quickly biodegrade in the sea by switch mechanism.

研究代表者

中谷 久之(Nakatani, Hisayuki)

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：70242568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、動的共有結合と自動酸化反応からなる“スイッチ機構”を使い、海中で生分解できるポリプロピレン(PP)/ポリ乳酸(PLA)ブレンドの開発である。成果としては、1)ドーマント結合をスイッチとして利用し、水中で生分解率は約20%を示した。2)弱アルカリ性の海水中では生分解率は1/10まで低下し、中和により自動酸化反応が働かないことが分かった。3)海中での新たな生分解法の検討を行った。その結果、珪藻や一部のバクテリアがブレンド中のPP成分を選択的に食べることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スイッチ機構により生分解するPP/PLAは、水中では機構が働き、迅速に生分解した。しかし、海はアルカリ性のため、機構が作動しないことが分かった。一方、海中でもバイオフィルムが形成されたPP/PLAでは、珪藻によるPP部の選択的な摂食が起こることも同時に確認した。この挙動は、バイオフィルムもしくは珪藻がpHを低下させてスイッチ機構を作動させたためと考えた。以上、本研究の成果は、このpHを低下させる挙動を利用した新たな科研費テーマの発想に繋がった。またこの挙動は、海洋中、約3年でMPが消失する現象と関係していると推定している。地球環境保全に貢献できるという点で社会的意義が大きい成果でもある。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop a polypropylene (PP) / polylactic acid (PLA) blend that can be biodegraded in the sea using a "switch mechanism" consisting of dynamic covalent bond and autoxidation reaction. The following results were obtained: (1) Using the dormant bond as a switch, the biodegradation rate in water was about 20%. (2) In slightly alkaline sea water, the biodegradation rate decreased to 1/10 and the autoxidation reaction did not work by neutralization. (3) A new biodegradation method in the sea was examined. As a result, it was confirmed that diatoms and some microalgae selectively ingested the PP component in the blend.

研究分野：高分子科学

キーワード：生分解プラスチック ポリプロピレン ポリ乳酸 海中 スイッチ機構

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

PP に代表されるポリオレフィン、太陽光や高温下で高分子鎖中の炭素-炭素結合が酸化切断する“自動酸化反応”と呼ばれる劣化反応を起こす。自動酸化反応は、一旦開始されれば、サイクル反応として自動的に進んでいく [1, 2]。ワンサイクルでアルキルラジカル量が4倍となる言わば“ラジカルアンプ機構”としての側面を持ち、効率的な切断反応である。しかしながら、制御するのが難しい反応であり、さらには副反応である架橋反応を効率良く抑える事が現技術では非常に困難であった。

2. 研究の目的

申請者は動的共有結合を使い、自動酸化反応を制御する研究を行ってきた。本研究の目的は、動的共有結合を“スイッチ機構”として使い、海中で生分解できるポリプロピレン (PP) / ポリ乳酸 (PLA) ブレンドの開発である。

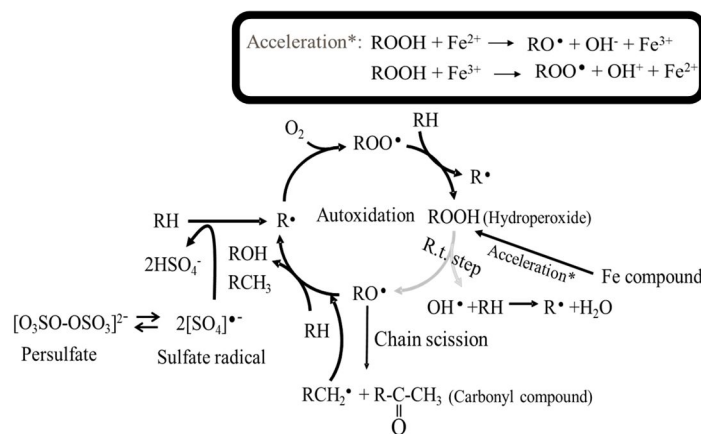


Figure 1. Autoxidation degradation scheme.

3. 研究の方法

(1) 令和2年度は以下の3点について研究を行った。水中で autoxidation を加速させる方法の開発、スイッチ機構の作動確認、スイッチ機構を持つポリプロピレン (PP) / ポリ乳酸 (PLA) の生分解性の確認。水中で autoxidation を加速させる方法の開発: Autoxidation 加速法の概要は Fig. 1 に示す。ペルオキシ二硫酸カリウム ($K_2S_2O_8$) に塩化鉄 ($FeCl_2$) を加え約 60 に保持した水溶液を使い、 $K_2S_2O_8$ 溶液を 0.1 M、 $FeCl_2$ 溶液を 0.01 M に調整した。ビーカーに作製した PP フィルムと調整した各溶液を入れ、60~65 に保持して 15 日間浸した。この時 $FeCl_2$ 溶液有無、フィルムの熱処理有無での分解の差異を比較した。エタノールを加え密度を変えることで分解された PP フィルムを回収した。フィルムの表面観察として偏光顕微鏡観察 (POM) および走査型電子顕微鏡 (SEM)、デジタルマイクログラフ、フィルムの特性調査としてフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定、示差走査熱量測定 (DSC) を行った。

スイッチ機構の確認は、簡便を重視し、ポリスチレン (PS) とヒンダードアミン系光安定剤 (HALS) として LA-81 (ADEKA 社製) を用いた。HALS をテトラヒドロフラン (THF) に溶解し攪拌後、再沈殿を行った。得られた固体を乾燥後、標準ふるいを用いて、PS_LA-81 粉末を得た。得られた PS_LA-81 粉末を手動油圧加熱プレス機で加熱し PS_LA-81 フィルムを作製した。PS_LA-81 フィルムをアルミ箔で包み、定温恒温炉中で熱処理を行った。温度は 150°C で行い、熱処理時間は 21 h とした。得られたサンプルをデジタル顕微鏡観察、ゲルパーミションクロマトグラフィ

ー (GPC)、示差走査熱量測定 (DSC) 等で測定・観察を行った。

凍結粉碎機を用いて PP および PLA 粉末を粒径 0.30 mm 以下に揃えた。次に可視光吸収型光触媒 [エタノール (EtOH) / ポリエチレンオキシド (PEO) / 銅フタロシアニン (CuPc) - TiO₂] を作製した。光触媒を EtOH に溶解させ、PP および PLA に塗布した。また PLA のみに 0.14 phr の HALS を塗布し、20 phr のグリセリン (Gly) も同様の操作で塗布した。光照射は可視光 (LED ライト) を用いて 24 時間行いサンプリングした。フィルムはプレス機内で 10 分 200 °C で熱処理を行った。また、各サンプルの相溶性については球晶成長速度で評価し、力学的特性については引張試験で評価した。生分解性については、水中 (淡水) で行い、表面劣化観察、生物化学酸素要求量 (BOD) で評価した。

(2) 令和 3 年度は、以下の 3 点について研究を行った。生分解に必要なラジカル種の制御方法の開発、海洋中でのスイッチ機構の作動確認、採水箇所が異なる海水での PP/PLA の生分解性の確認

PS と HALS をテトラヒドロフラン (THF) に溶解し攪拌後、再沈殿を行った。HALS として LA-81 を用いた。以後、LA-81 と表記する。得られた固体を乾燥後、標準ふるいを用いて、PS_LA-81 粉末を得た。得られた PS_LA-81 粉末を手動油圧加熱プレス機で加熱し PS_LA-81 フィルムを作製した。PS_LA-81 フィルムをアルミ箔で包み、定温恒温炉中で熱処理を行った。温度は 150 °C で行い、熱処理時間は 21 h とした。得られたサンプルを PS オリゴマーとした。次に、PP 粉末および PS 粉末、PS オリゴマーを混練機中で混練し、得られた固体をプレス機でフィルム状にした。物性評価のため、引張試験、デジタル顕微鏡観察、DSC、py-GC/MS 測定、偏光顕微鏡 (POM) 観察を行った。

& 減圧乾燥させた PTMG に ZnO / HALS を混合した後、可視光を照射し PTMG 混合液を作製した。この混合液と凍結粉碎した PP、PLA および NU100 を混合し、熱プレス機を用いて、130 °C、60 分で熱処理を行いサンプル作製した。さらに、エタノールを用いた吸引ろ過で余分な PTMG 成分を取り除いた。その後サンプルを減圧乾燥させ、再び熱プレス機で 200 °C、10 分でフィルム作製した。作製したフィルムを BOD 試験で生分解性の評価を行った。長崎 - 五島間で採取した海水を使用し、28 日間行った。

(3) 令和 4 年度では、代替として海洋性微生物による生分解化の検討を行った。長崎港近海の数か所で海水を採水し、その中に含まれる微細藻を中心として生分解性のスクリーニングを行った。フィルム状の PP を K₂S₂O₈ 溶液による autoxidation で劣化させた後、長崎 - 五島間で採取した海水を用いて、20 °C に保持したインキュベーター内で BOD 試験を 28 日間行った。水深の異なる (0 m、50 m) 海水の使用や可用性 Si、窒素源・リン源、亜酸化銅 (Cu₂O) を加えるなどして珪藻への影響を評価した。

4. 研究成果

(1) 水中で autoxidation を加速させる方法の開発：耐候試験に比べて最大で 20 倍の速度で autoxidation を加速する事に成功した。この加速法の成功により、マイクロプラスチック (MP)

化が迅速に行える様になり、本 PP/PLA が MP 化時に生分解性が発現するかどうか確認できるようになった。Fig. 2 に 15 日間劣化させた各種フィルムの SEM 画像を示す。劣化前のフィルムに比べ $K_2S_2O_8$ 溶液に 15 日間浸けたフィルムにはクラックが確認された。この時未処理のフィルムには直線状のクラックが、熱処理のフィルムには円形状のクラックが多く確認された。一方 $K_2S_2O_8$ 溶液に $FeCl_2$ 溶液を添加して 15 日間浸けたフィルムにはクラックとともに、激しく劣化が進行

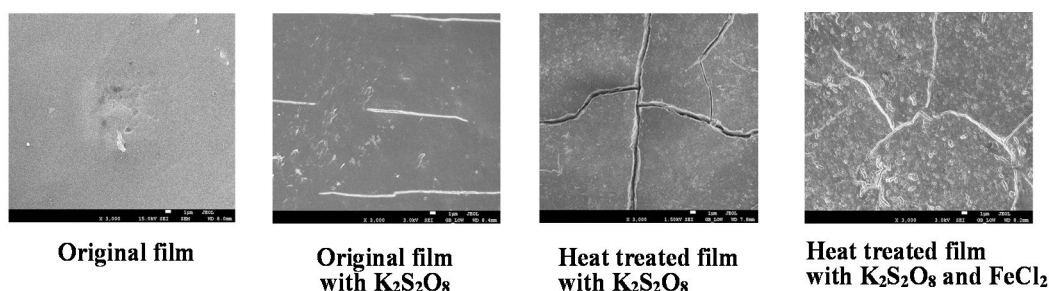


Figure 2. Image of SEM.

した証拠となる pit (穴) の発生が確認された。以上の結果から $FeCl_2$ 溶液を添加すると劣化が加速することが分かった。

スイッチ機構の作動確認： autoxidation を利用して HALS を PS にラジカルグラフトさせた。これを熱処理によりドーマント結合を解消させ PS 鎖中にラジカルを再び発生、autoxidation を再び開始させる。熱処理温度を変えることでラジカル発生による PS 鎖切断速度を制御できる事を確認した。

スイッチ機構を持つ PP/PLA の生分解性の確認： 光触媒量を変化させた PP:PLA=8:2 のサンプルにおいて引張試験を行った結果、4.8 phr で最大応力と破断点伸びが最も高くなった。球晶成長速度の測定においても、4.8 phr で球晶成長速度が最も低下した。これらの結果は、架橋部分が 4.8 phr で最も増加したことに起因し、相溶化したことが示唆される。また BOD の結果より、グリセリンを添加したサンプルは未添加のサンプルに比べて灰化率(生分解率)が大きく向上し(約 20%)、PP 部に生分解性を付与することに成功した (Fig. 3)。

以上の結果、PP と PLA を HALS で生成させたドーマント結合を利用してラジカル架橋して PP/PLA ブレンドの相溶性を向上させた。その後、熱などの刺激を与えることで、架橋部分が開裂させて autoxidation を開始・低分子量化し、生分解性を発現させた。生分解性については BOD で評価した。生分解率は BOD30 日で 3%であったが、グリセリン添加で生分解率は約 20%まで向上した。

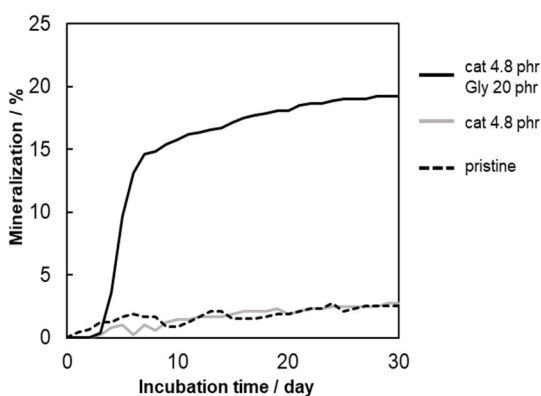


Figure 3. BOD measurement of blend samples.

(2) autoxidation 分解時のラジカル制御

のため HALS を使った。HALS は autoxidation が起こるとアルキルラジカルとドーマント結合を

形成する。このドーマント結合は熱を加えることで再びラジカルに戻るため、熱処理の温度と時間を調整することでラジカルの量を調整できを確認した。具体的には、我々は HALS をドーマント結合 (TEMPO) として PS 鎖に導入する事でオリゴマー体 (PS-g-TEMPO) を PP/PS ブレンド用相溶化剤として開発した。PS、PP 混合粉末の中での PS-g-TEMPO の相溶性を評価するため、PS : PS オリゴマー : PP = 0.2 : 0.8 : 1 の引張試験を行った。その結果、PS : PP = 1 : 1 と比較して破断点伸びが約 1.7 倍、ヤング率が約 1.1 倍となった。高いヤング率の PS と高い破断点伸びを示す PP 両方の性質を示すことが判明した。PP : PS オリゴマー = 1 : 1 と比較すると上昇の程度は小さいが、デジタル顕微鏡の結果と合わせて考えると、PS-g-TEMPO の導入により PS と PP の相溶性向上が確認できた。

& 上記に述べた通り、PP と PLA を HALS で生成させたドーマント結合を分解のスイッチとしての機能並びに相溶化剤として利用し、さらにグリセリン添加で親水性を向上させた PP/PLA ブレンドで水中での生分解率を約 20% まで向上することに成功した。しかしながら、海中でのこのブレンドの生分解性を検討した結果、Fig. 4 に示す様に、弱アルカリ性の海水中では生分解率は 2~

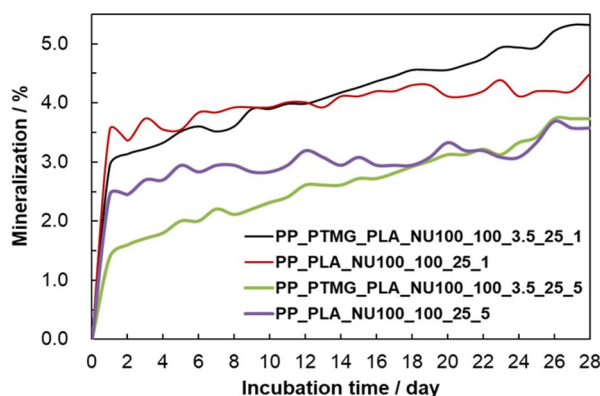


Figure 4 BOD measurement sample point.

5% であり、約 1/10 まで低下した。原因として pH が 8.2 前後の弱アルカリ性である海水中では、中和によりスイッチ機構が働かないためと結論付けた。そこで、代替として (3) の検討を行った。その結果、珪藻や一部のバクテリアがブレンド中の PP 成分を選択的に食べることを確認した。(3) 水深 50 m 海水を使用した BOD 試験後の PP フィルムの SEM 観察にて、珪藻の付着が確認された。特に、可溶性 Si を加えたサンプルではより多く多量の珪藻が付着していた。また DSC 測定より、BOD 試験後のフィルムでは PP の融解熱が減少していた。可溶性 Si を加えたサンプルほど減少量が大きく、この結果から、可溶性 Si により珪藻を主としたより大きなバイオフィームが形成されることが明らかとなった。SEM 観察の結果、長崎 - 五島間で採取した水深 50 m 海水に PP をさらすことで珪藻のバイオフィームが形成されることが確認された。また、可溶性 Si を海水に加えると珪藻の付着量が増加することが分かった。さらに、SEM 写真を詳細に検討した結果、表面の明確な浸食が観察できた。BOD による生分解測定からは、生分解率は 2% 程度と低いものであった。以上の結果を踏まえ、PP が完全には代謝されず、珪藻内に低分子化された油分として貯蔵されていると推定した。現在、生分解化よりも付加価値がある油分貯蔵特性を利用したポリオレフィンの新規リサイクルの開発に研究目的を変更し、新規研究テーマとして取り組んでいる。

< 引用文献 >

- 1) Y. Kato, D. J. Carlsson, D. M. Wiles, J. Appl. Polym. Sci., 13, pp. 1447-1458 (1969).
- 2) N. S. Allen, Chem. Soc. Rev., 15, pp. 373-404 (1986).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nakatani Hisayuki, Hayashi Haruka, Motokucho Suguru	4. 巻 169
2. 論文標題 Preparation of a novel oligomer type compatibilizer for polypropylene/polystyrene blend	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Reactive and Functional Polymers	6. 最初と最後の頁 105090 ~ 105098
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakatani Hisayuki, Muraoka Takuya, Ohshima Yuina, Motokucho Suguru	4. 巻 3
2. 論文標題 Difference in polypropylene fragmentation mechanism between marine and terrestrial regions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SN Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 773 ~ 781
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s42452-021-04759-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 中谷 久之	4. 巻 42
2. 論文標題 マイクロプラスチック問題を見据えた新規プラスチック リサイクル法の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ネットワークポリマー論文集	6. 最初と最後の頁 201 ~ 210
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11364/networkedpolymer.42.5_201	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakatani Hisayuki, Kyan Takuma, Urakawa Yukito	4. 巻 29
2. 論文標題 Novel Recycling System of Polystyrene Water Debris with Polymer Photocatalyst and Thermal Treatment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Polymers and the Environment	6. 最初と最後の頁 1467 ~ 1476
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10924-020-01976-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakatani Hisayuki, Kyan Takuma, Muraoka Takuya	4. 巻 28
2. 論文標題 An Effect of Water Presence on Surface Exfoliation of Polypropylene Film Initiated by Photodegradation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Polymers and the Environment	6. 最初と最後の頁 2219 ~ 2226
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10924-020-01769-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 Hisayuki Nakatani, Takuya Muraoka, Yukina Oshima
2. 発表標題 Difference of microplastic formation between marine and terrestrial regions
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 大島由結奈、村岡拓哉、本九町卓、中谷久之
2. 発表標題 劣化反応を用いたマイクロプラスチックの効率的作製法の開発
3. 学会等名 マテリアルライフ学会第 32 回研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂田智哉、緒方真優、本九町卓、中谷久之
2. 発表標題 ドーマント結合を利用したポリプロピレンの高機能化
3. 学会等名 マテリアルライフ学会第 32 回研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 林陽佳、本九町卓、中谷久之
2. 発表標題 ドーマント結合を利用したプラスチックのアップグレードリサイクル
3. 学会等名 マテリアルライフ学会第 32 回研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中谷久之、村岡拓哉、大島由結奈、本九町卓
2. 発表標題 各種マイクロプラスチックの形状と大きさ
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中谷 久之、村岡 拓哉、大島 由結奈、本九町 卓
2. 発表標題 プラスチックの種類とマイクロプラスチックの形状と大きさの関係
3. 学会等名 第24回日本水環境学会シンポジウム講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中谷 久之
2. 発表標題 海洋マイクロプラスチック問題に挑む長崎大の試み
3. 学会等名 令和 3 年度 高分子学会九州支部特別講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中谷 久之
2. 発表標題 海洋ナノプラスチックの形態と新規PP系生分解プラスチックの創製
3. 学会等名 第 407 回 高分子分析研究懇談会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中谷 久之
2. 発表標題 海水から回収したナノプラスチックの形態とモデル試料の作製
3. 学会等名 大阪大学工業会 産学高分子塾 10周年記念公開セミナー3 プラスチックとの共生 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林陽佳、平野花穂、本九町卓、中谷久之
2. 発表標題 ドーマント結合を利用した生分解性ポリプロピレン作製法の開発
3. 学会等名 マテリアルライフ学会第26回春季大会研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大島由結奈、村岡拓哉、本九町卓、中谷久之
2. 発表標題 AOP法を利用したマイクロプラスチックの劣化評価
3. 学会等名 マテリアルライフ学会第26回春季大会研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂田智哉、大久保聖也、本九町卓、中谷久之
2. 発表標題 生分解性ポリプロピレン材料の開発
3. 学会等名 マテリアルライフ学会第26回春季大会研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中谷久之、村岡拓哉、大島由結奈、内山大志、本九町卓
2. 発表標題 マイクロ・ナノプラスチックモデルの作製と回収法の開発
3. 学会等名 第 56 回 日本水環境学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中谷 久之
2. 発表標題 劣化マイクロプラスチック作製法の確立
3. 学会等名 20-2高分子学会グリーンケミストリー研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中谷久之
2. 発表標題 海域と陸域におけるプラスチック微細化機構の違い
3. 学会等名 環境省 令和2年度海洋プラスチックごみ学術シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 緒方真優 , 坂田智哉 , 中谷久之
2. 発表標題 ドーマント結合を利用したマイクロプラスチックの回収法の開発
3. 学会等名 マテリアルライフ学会 第25回 春季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村岡拓哉 , 大島由結奈 , 中谷久之
2. 発表標題 AOPを用いたマイクロプラスチック作製法の開発
3. 学会等名 マテリアルライフ学会 第25回 春季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中谷 久之 , 喜屋武 拓真 , 村岡 拓哉
2. 発表標題 高次構造がマイクロプラスチックの生成機構に与える影響
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中谷 久之 , 喜屋武 拓真 , 村岡 拓哉
2. 発表標題 球晶構造がマイクロプラスチックの生成機構に与える影響
3. 学会等名 マテリアルライフ学会「第31 回研究発表会, 特別講演会」
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

長崎大学 工学部 化学・物質工学コース 高分子材料学研究室
<https://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/kobunshi/>
マイクロプラスチックって何？
<https://www.youtube.com/watch?v=A31Qeb7s1Zl>
長崎大学 工学部 化学・物質工学コース 高分子材料学研究室
<http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/kobunshi/>

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
---------	---------