

架橋高分子材料をモデルとして活用した水中のプラスチック分解性評価技術の確立

所属：弘前大学 理工学研究科 機能創成科学専攻

助成対象者：呉羽拓真

共同研究者：該当者なし

概要

強靱性を有し、水中で分解可能なイオン架橋型高分子フィルムをモデルに用い、未だ解明されていない水中の高分子分解メカニズムをダイナミクスの観点から評価するシステムを確立するため研究を遂行した。まず、高分子濃度やイオン架橋密度が制御された一連のモデルネットワーク構造を作製し、分解性と相反する強靱性を評価した。また、小角中性子散乱法による評価を行い、強靱性の起源をナノスケールの構造の観点から明らかにした。そして、高分子フィルムの分解性評価の向け、プローブ拡散動的散乱法が有効であることを明確にすることができた。

abstract

We developed a water-degradable polymer films, which were composed of water-swollen hydrogels, to prevent the marine plastic pollution. The polymer films were prepared by free-radical polymerization using hydrophilic monomer (oligo-ethylene glycol methyl ether methacrylate) and calcium acrylic acid as cross-linker. The mechanical properties of polymer films were investigated by dynamic viscoelastic measurements, and then their microscopic structures were revealed by small-angle neutron scattering. As a result, we discovered the relationship between the mechanical properties and nanoscale structures of the polymer films. Finally, the degradability of polymer films was characterized by probe diffusion dynamic

light scattering (DLS). Our result exhibited that the probe DLS method is useful tool to investigate the degradable behavior of polymer films.

研究内容

研究背景および目的

我々の生活に欠かせないプラスチック（高分子）材料が海洋に蓄積し、生態系や環境に害をもたらす「海洋プラスチック汚染」が問題となっている[1]。そのような中、我々は、側鎖のカルボキシ基同士がカルシウムイオン(Ca^{2+})により架橋されたポリアクリル酸カルシウム(pCAA)フィルムが、強靱性と弾性を併せ持ち、カルシウムイオンの除去によって分解することを見出した。pCAA フィルムは難水溶性であるが、浸透圧変化やキレート剤により Ca^{2+} が除去される事で水溶性ポリアクリル酸(pAA)となり、海水等で分解／拡散できるため、海洋での分解が未だ困難である従来の分解性高分子の課題を克服できると考えられる。しかし、なぜ pCAA フィルムが強靱であり、どのように分解するのかは不明確である。従って、pCAA を基軸とした高分子ネットワーク構造を制御し、その分解挙動を精密評価する基盤技術を確立させ、強靱性と分解性を兼ね備えた水分解性高分子材料の設計指針が必要である。本研究は、フィルムの強靱性の支配因子である高分子濃度とイオン架橋密度が制御された種々の分解性モデルゲルネットワークを構築し、それら強靱性(力学特性)と分解性の相関関係を解明する。今回はこれまでの予備研究に基づいて以下を検討した。(1) pCAA ネットワークの水分解性を向上させ、温度により制御するため、共重合によってネットワークに取り入れる水溶性かつ温度応答性のポリオリゴエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(以下、pOEG)の力学特性評価を行った。一般に力学特性と分解性は相反するため、力学特性を評価することは重要である。次に、(2) pOEG からなるゲルネットワークの構造評価を通じたモデル化を行い、分解に向けて構造を明確化した。そして、プローブ拡散動的散乱法(以下、プローブ DLS)を適用し、(3) pOEG ゲルネットワークの局所ダイナミクス評価により分解性の評価を行った。

結果と考察

ゲルネットワークの動的粘弾性測定

ゲルフィルムの動的粘弾性を測定することで分解性に関わる力学特性を評価した。まず、pOEG ゲルの骨格となる OEG モノマーは主鎖がメタクリル酸であり側鎖にエチレングリコールを有し、側鎖のエチレングリコールユニットの数が異なった 3 種類を用いた。MeO2MA(または Me)と表記するのはエチレングリコールを 2 つ有し、OEG(S)と表記するも

のは 4 または 5 つ、OEG(L)は 19 または 20 個のエチレングリコールを有する。その他に、pOEG ポリマーは温度変化により水中で自身の形態をコイル状態とグロビュール状態と可逆的に変化できる下限臨界共溶温度 (LCST) を有し、側鎖のエチレングリコール数によって Me が 20 °C、OEG(M)が 64 °C、OEG(L)が 100 °C以上と LCST が変わる。よって、それぞれを任意の比で共重合することで、応答する温度を制御することができる。測定した一連の pOEG ゲルの結果を図 1 に示す。まず、全てのゲルにおいて貯蔵弾性率 G' は昇温により増加した (図 1a)。一般的に、温度応答性ゲルは高分子鎖が脱水和し、疎水性になる。さらに、疎水性相互作用により高分子同士が会合・凝集することでゲル全体の体積が減少するため、収縮状態となる。この高分子の凝集体は、物理架橋点として働き、みかけの架橋密度が増えることで G' が増加する。さらに、膨潤状態 (~ 5 °C) の G' で規格化することで共重合比の影響が明確となった (図 1b)。すなわち、OEG 成分がゲル内に増えることで、昇温に対する G' の増加量が顕著に少なくなった [2]。

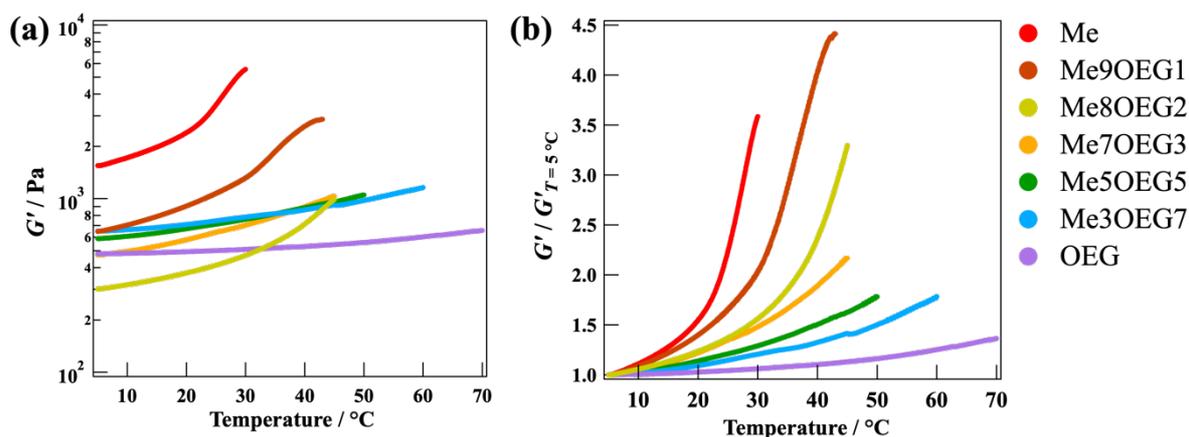


図1. pOEGゲルフィルムの(a)貯蔵弾性率 G' 、(b)規格化された G'

ゲルネットワークのナノスケール構造の評価

ゲルネットワーク構造を詳細にかつ分子レベルで知ることによって高い力学特性を担保しつつ分解できる構造を作り出す設計指針を得るため、小角中性子散乱法(SANS)により pOEG ゲルのナノ構造を評価した。用いたサンプルは力学特性を評価した一連の pOEG ゲルを適用した。図 2 に Me と OEG(M)および OEG(L)を任意の比で共重合したゲルの 25 °C (as-prepared 状態) における SANS プロファイルを示す。側鎖の長い OEG 成分がゲル内部に増加するとプロファイル中にピーク (またはショルダー) が観測された。このピークは力学特性にも影響した Me リッチなドメイン構造に由来していると考え、これらピークを下記で表す双連続構造を記述する Teubner-Strey (TS)モデル[3]でフィッティングし、ドメイン構造の周期

間隔 d を定量した。その結果、ゲル内部の疎水性高分子凝集体である Me リッチドメインの周期性は d の値から約 6 nm 間隔で存在することがわかり、昇温により間隔が広がっていることがわかった。これは、ゲル内部で疎水性部位が増え、ドメイン間でさらに凝集することでドメイン成長が生じていることを示唆し、高分子鎖の塊と溶媒である水が多く存在する空間が増えていると考えられる。これらの結果を踏まえると Me リッチなゲルの場合、ゲルの応答温度以下の膨潤状態においてすでに疎水性ドメインが形成しており、ランダムにゲル内部に分布していると考えられる。これは SANS プロファイルにおいてピークが生じていないことから支持できる。また、昇温によりドメイン間でさらに疎水性相互作用が生じることで会合し、ドメインが成長する。実際に、このドメインは物理架橋点となり、動的粘弾性から得た G' の増加にもつながった(図 1a)。一方、OEG 成分がリッチなゲルの場合、疎水性のドメインは親水性のエチレングリコール側鎖がクッションとなり一定の距離（周期）を持ってゲル内部に分布しており、相関性のピークが生じた。

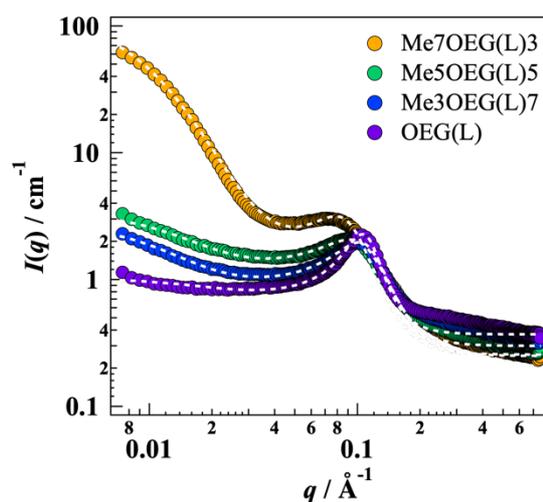


図2. pOEGゲルのSANS測定結果
25℃におけるSANSプロファイル

プローブ拡散動的散乱法によるゲルの分解性に関わるネットワークダイナミクス評価

上述の検討から分解性と相反する力学特性とその起源となるナノ構造を評価し、pOEGゲルの設計指針を得ることができた。そこで、これらゲルネットワークの分解性をダイナミクスの観点から評価した。ダイナミクス評価においては、動的散乱法(DLS)を適用した。ただし、ゲルは自身の体積の 80%以上が溶媒(水)であるため、可視光はほとんど透過してしまい、ダイナミクスを得るために十分な散乱光強度は得られない。よって、すでに十分な散乱光強度が得られるナノ粒子分散液をプローブに用い、ゲルネットワーク内で拡散するナノ粒子の挙動からゲルネットワークのダイナミクスを評価した。プローブとなる

ナノ粒子には pOEG 鎖と相互作用しない 50 nm のシリカ微粒子を用い、ゲル合成時の溶媒である水に分散させ、ゲルの重合を行うことで、ネットワーク内に拡散させた。まず、異なるモノマー濃度で合成した pOEG(M)ゲル内部のシリカ微粒子の自己相関関数を図 3a に示す。高濃度(<600 mM)において、自己相関関数はほとんど緩和せず、シリカ微粒子がゲルネットワーク内でほとんど拡散していないことを示した。これは高濃度の高分子鎖が架橋されたことでシリカ微粒子がトラップされていることを意味する。一方、自己相関関数が緩和しているモノマー濃度領域においては、モノマー濃度の増加によりシリカ微粒子の拡散係数は減少していることから、pOEG 鎖がシリカ微粒子の拡散を阻害していることがわかった。このゲル内部におけるシリカ微粒子の拡散係数を用いて、ゲルの局所的な粘性 (η_{eff}) を評価することができる。実際に、局所粘度はモノマー濃度の増加により上昇し、ゲルネットワークの形成を確認できる(図 3b)。本検討を分解時に適用することで、徐々にシリカ微粒子が拡散していく様子を追従できる目処がついた。現在は、分解ダイナミクスと上述の力学特性およびナノ構造と関連付けることで強靭性と分解性の関係を評価している段階である。

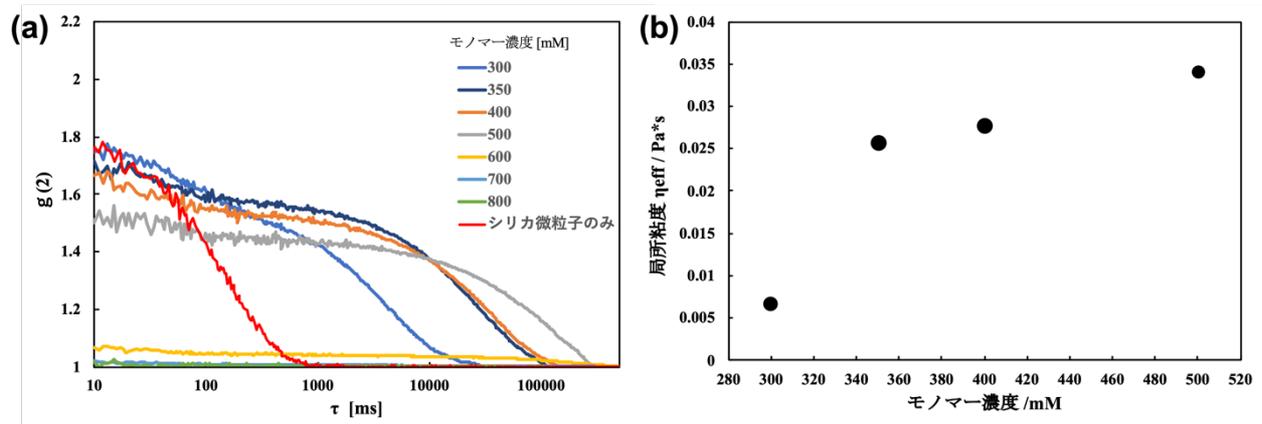


図3. プローブDLSから得たpOEGゲル中のシリカ微粒子の(a)自己相関関数、(b)局所粘度

引用文献

1. Dunphy-Daly, M. M. et al., Plastic pollution solutions: emerging technologies to prevent and collect marine plastic pollution. *Environ. Inter.* 2020, 144, 10067.
2. Kureha, T.; Hayashi, K.; Li, X.; Shibayama, M. Mechanical properties of temperature-responsive gels containing ethylene glycol in their side chains. *Soft Matter* 2020, 16, 10946.
3. Teubner, M.; Strey, R. Origin of the Scattering Peak in Microemulsions. *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 3195.

本助成に関わる成果物

[論文発表]

Kureha, T.; Ohira, M.; Takahashi, Y.; Gilbert, P. E.; Shibayama, M. Nanoscale Structures of Poly(oligo ethylene glycol methyl ether methacrylate) Hydrogels Revealed by Small-Angle Neutron Scattering. *Macromolecules* 2022, 55, 1844.

[口頭発表]

○呉羽拓真

「放射光 X 線散乱法による水系ラテックスフィルムの相互貫入解析」

溶液化学若手の会オンラインシンポジウム、オンライン開催、10月30日(2020)、

発表番号 IL3 ※招待講演

○呉羽拓真、平山拓杜、高橋佑季、木田光、須田尚季

「特異なナノドメインを有する温度応答性ハイドロゲルの構造物性解析」

日本化学会第 101 春季年会、オンライン開催、3月20日(2021)、発表番号 A10-2pm-05

○呉羽拓真

「応答温度制御型ハイドロゲルの構造・物性解析と機能化」

2021 高分子学会東北支部研究発表会、オンライン開催、11月1日(2021)、発表番号 S01

※招待講演

○平山拓杜、呉羽拓真

「温度応答性と生体適合性を兼備した水溶性高分子のゲル化条件の解明」

2021 高分子学会東北支部研究発表会、オンライン開催、11月2日(2021)、発表番号 B08

○Takuma Kureha

“Scattering from microspheres and their assembly”

PACHIFICHEM2021 (Hawaii, USA) December 17th (2021) ※Invited speaker