

海水中で原料まで分解できる超分子プラスチック —代謝もされ、持続可能な未来に向けた画期的な材料開発—

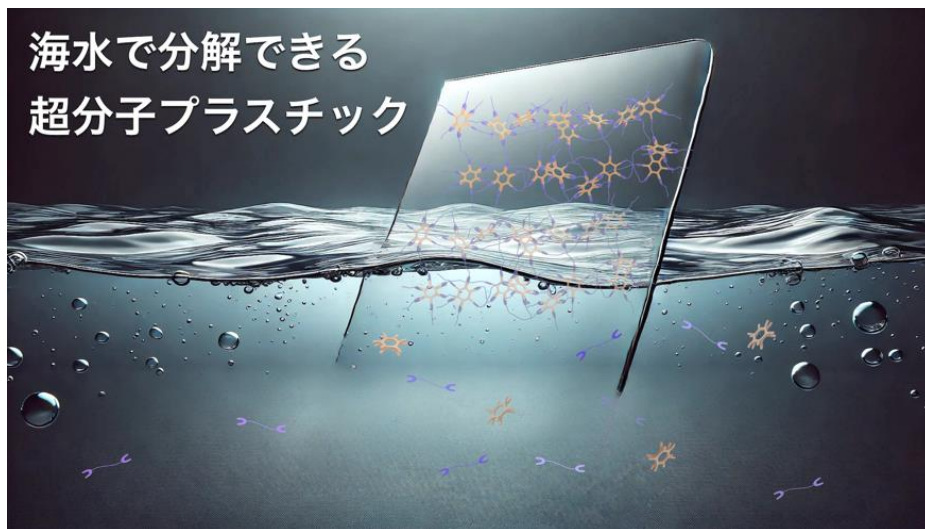
概要

理化学研究所（理研）創発物性科学研究センター創発ソフトマター機能研究グループの相田卓三グループディレクター（東京大学卓越教授（国際高等研究所東京カレッジ））、程逸人研修生（研究当時）、平野英司研究パートタイマーⅡ、黄虎彪研究員（研究当時）らの国際共同研究チームは、強靱（きょうじん）でありながら海水中などで容易に原料にまで解離し、生化学的に代謝される「超分子プラスチック」の開発に成功しました。

本研究成果は、プラスチックの代替材料として、固体の超分子ポリマーの可能性を初めて示唆し、マイクロプラスチックによる環境汚染の抑制に貢献すると期待されます。

今回、国際共同研究チームは、食品添加物や農業用途に広く用いられている安価な生化学的な物質代謝を受ける2種類のイオン性モノマー^[1]を用いて、高い物質代謝活性を持ちながら、優れた成形加工性、耐熱性、高い力学特性など、従来のプラスチックに匹敵、あるいはそれらをしのぐ性能を備えた無色透明で超高密度のガラス状超分子プラスチックを得ることに成功しました。

本研究は、科学雑誌『Science』オンライン版（11月22日付）に掲載されました。



強靱だが海水中で原料まで解離し、生化学的に代謝される「超分子プラスチック」

背景

昨今、地球温暖化に起因するとみられる大規模な自然災害が世界の各地で頻発し、人類を含めた生物の存続に警鐘が鳴らされています。そのため、人類の生活様式の可及的速やかな変容が求められています。廃プラスチック問題は地球温暖化や地球環境汚染を加速する大きな要因の一つです。

現代社会に欠かせないプラスチックは巨大分子であるポリマー（重合体）で構成されています。ポリマーとは、重合反応によって多数のモノマー（単量体）が安定的な共有結合で結ばれたもので、そのほとんどが化石資源を原料としています。プラスチックは現在世界で年間 4 億 3 千万トン生産されていますが、そのうち、リサイクルされているのは PET^[2]を中心にわずかに 9%以下^{注1)}で、燃焼も含め、他は廃棄されています。日本では燃焼による廃棄が中心で、これは温室効果ガスの発生につながります。一方、カーボンニュートラルを実現する再生可能資源から成るプラスチックは全プラスチックのわずか 1.5%にとどまっています。プラスチックを自然環境に投棄すると、次第に分解してマイクロプラスチック(5mm以下の微細なプラスチック)となって蓄積し地球環境を汚染し、生態系や人の健康への悪影響も懸念されています。

そこで、注目されるのが超分子ポリマーです。超分子ポリマーは結合の可逆性から原料モノマーに簡単に戻すことができます。しかし、この可逆性が故に、超分子ポリマーはゴムのような柔らかい材料にしか使えず、プラスチックの需要を満たす代替材料になることはできないと長い間信じられてきました(図 1)。

相田グループディレクターは、2 種類のイオン性原料モノマーが架橋すると同時に相分離するという特性を生かして結合の可逆性を押さえ込むという新しい着想を基に、原料モノマーが可逆的な「非共有結合^[3]」で接着されている「超分子ポリマー（液体・固体両方の状態を取る）」が廃プラスチック問題の解決の鍵を握ると直感しました。そこで、国際共同研究チームは、超分子ポリマーから堅固なプラスチックの作製に挑みました。

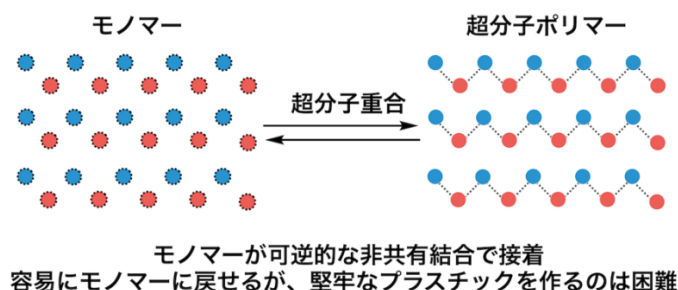


図 1 モノマーと超分子ポリマーの概念図

超分子ポリマーは原料のモノマーが可逆的な「非共有結合」で接着して形成されている。この可逆性があるため、超分子ポリマーから原料モノマーに戻せ、リサイクルが容易である一方、丈夫なプラスチックの材料には向かず、柔らかいゴムのような材料にしかならないと信じられている。

注 1) Roland Geyer, Jenna R. Jambeck, and Kara Lavender Law (2017) Production, use and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* **2017**, 3, e1700782.

研究手法と成果

今回、国際共同研究チームは、生化学的な物質代謝を受ける 2 種類のイオン性モノマーを室温の水中で混合しました（図 2）。水素結合で強化された静電相互作用（塩橋）^[4]により 2 種類の原料が互いに接着し、架橋構造体を形成すると同時に、この混合物は上相と下相に相分離^[5]を起こします。上相（水相）は高密度の水にモノマーの無機対イオンを取り込み（脱塩）、下相は静電相互作用（塩橋）によって接着した架橋構造体を形成して凝縮相を作ります。この相分離により、架橋構造が安定化して、塩を外部から添加しない限り、架橋構造体から原料への解離ができなくなります。そして、凝縮相を分離して乾燥させると、無色透明で超高密度（ 1.71gcm^{-3} ）のガラス状超分子プラスチックがほぼ定量的に得られることを発見しました。

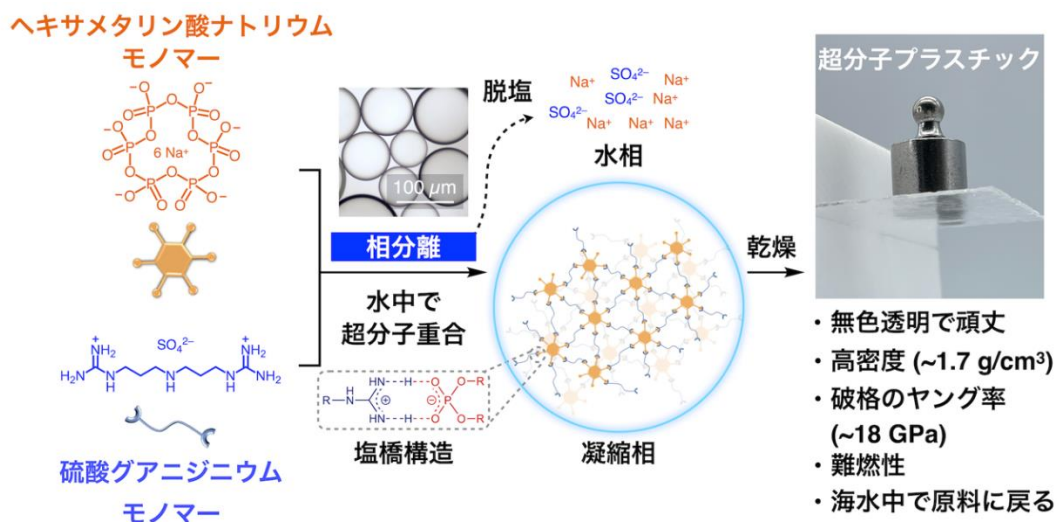


図 2 相分離を利用した超分子プラスチックの合成

2 種類のイオン性モノマー、ヘキサメタリン酸ナトリウム ($(\text{NaPO}_3)_6$) と硫酸グアニジニウムを、有機溶媒を使わず水中で混合する。この 2 種類のモノマーは水中で静電相互作用（塩橋）によって接着し、架橋構造体を形成する。そうするとこの混合物は相分離を起こし、架橋構造体は下層の凝縮相を作り、上層の水相はモノマーの無機対イオン (Na^+ 、 SO_4^{2-}) を集める（脱塩）。分離した架橋構造体の凝縮相を乾燥させるとガラス状超分子プラスチックが得られる。架橋構造体は塩を添加しない限り、原料へ解離しない。

さらに、硫酸グアニジニウムのモノマーの構造の設計によりさまざまな物性の超分子プラスチックに変調することも可能です。今回、それぞれ異なるモノマー構造の硫酸グアニジニウムを用いて、耐熱性に優れた超分子プラスチック（耐熱温度： 315°C ）と、硬度を備えた超分子プラスチック（ヤング率： 18 GPa ）と、引張強度が高い超分子プラスチック（材料の破断に必要な力： 36 MPa 、 1 MPa は 100 万パスカル ）を作製しました。

今回開発した超分子プラスチックは、作製した三種類を含めていずれも、堅固でありながら、加熱により容易に成型加工することができ、複雑な形も作れ、

既存のプラスチックと遜色がない物性を確認しました。一方、ひとたび塩水（例えば海水）に入れると、原料モノマーにまで速やかに解離し、バクテリアなどによる生化学的な物質代謝が可能となるので、マイクロプラスチックを形成しません。原料モノマーの一つのヘキサメタリン酸ナトリウムは、食品添加物や農業用途に広く用いられているうえ、安価です。もう一つの原料モノマーである硫酸グアニジニウムの一部は天然由来のアミン^[6]から合成することができます。両原料モノマーに含まれているリン（P）や窒素（N）は肥料として重要です。また、リンは近海を除く海洋で不足しています^{注2)}。



図3 超分子プラスチックの外観と特徴

超分子プラスチックは透明度が高く（左上）、既存のプラスチックをしのぐ硬さがある（右上）。また、難燃性でありながら（左下）、熱可塑性（加熱すると柔らかくなり、形成加工できるが、冷やすと硬くなる）も備えており、熱加工も容易である（右下）。

塩水中で解離したモノマーは、エタノールを用いて簡単に分離・回収可能であり、再度、超分子プラスチックに戻すことができます。化石資源由来の従来型プラスチックをリサイクルするには、回収・分類・分解・再利用などで多大なエネルギーを要しますが、超分子プラスチックはそれとは対照的です。なお、超分子プラスチックの表面を撥水（はっすい）被膜で覆っておくと、被膜に傷を付けない限り、塩水を含む水中でも長期の使用が可能となります。

国際共同研究チームはさらに、天然由来の多糖類であるコンドロイチン硫酸ナトリウムをヘキサメタリン酸ナトリウムの代わりに用いた多糖超分子プラスチックを開発し、この超分子重合の可能性を広げました。この多糖超分子プラスチックはより優れた引っ張り強度（約 93MPa）を有し、3D プリンティングにも応用することができます。

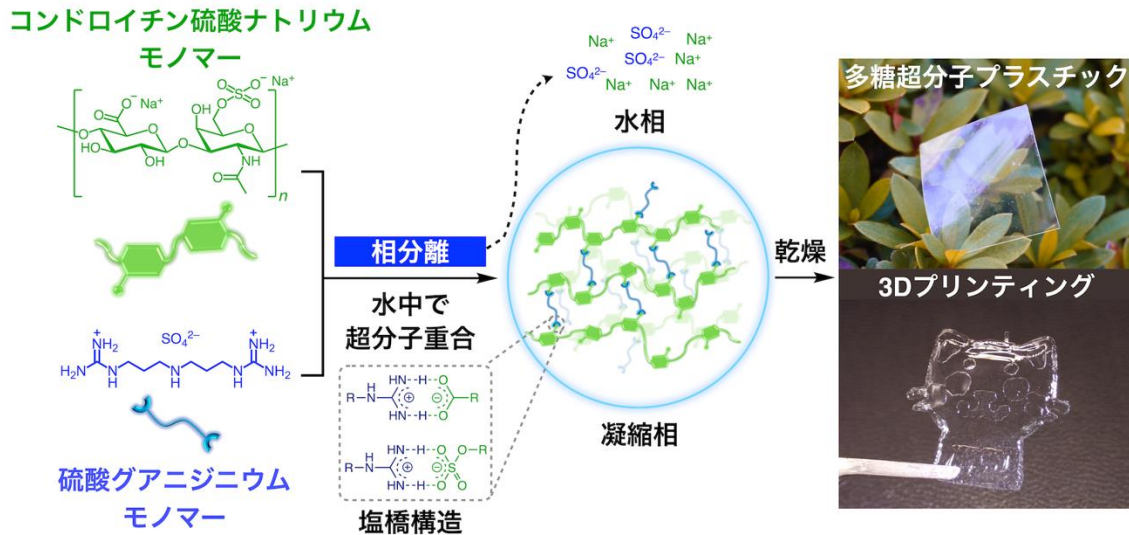


図4 多糖超分子プラスチックの合成とその応用

2種類のイオン性モノマー、コンドロイチン硫酸ナトリウムと硫酸グアニジニウムを水中で混合させた。図2と同様に、架橋構造体の凝縮相と無機対イオンの水相に相分離した。凝縮相を乾燥させると多糖超分子プラスチック(右上)が得られた。これは引っ張り強度が高く、3Dプリンティング(右下)にも使える。

以上のように、塩水に溶解し、原料モノマーにまで容易に解離する超分子プラスチックは、化石資源由来の従来型プラスチックには期待できないリサイクル性やバクテリアなどによる高い物質代謝活性を持ちながら、優れた成形加工性、耐熱性、高い力学特性など、従来のプラスチックに匹敵、あるいはそれらをしのぐ性能を有することが分かりました。高密度で無色透明であり、自己修復能もあります。また、リン原子があるために難燃性で、温室効果ガスを出しませんし、遺伝毒性も持ちません。自然環境下で土壌の上に置いておけば、次第に土壌に吸収されます。これは親水性が低く、自然環境下では分解速度が遅い生分解性のポリ乳酸などとは対照的です。使い終わったプラスチックの「土壌」でおいしい野菜が育つかも知れません。盛りだくさんな利点を持つ超分子プラスチックですが、これは今後のプラスチックのあるべき姿を示していると考えられます。

注2) Ocean Newsletter 第501号、鈴木昌弘：https://www.spf.org/opri/newsletter/501_2.html

今後の期待

超分子ポリマーは、可逆的な非共有結合で連結されたモノマーから成り、SDGs時代の立役者として期待されていました。しかし、同時に「超分子ポリマーは動的で弱い」という否定的な考えが定着したため、実用を考える際に最も重要となる「超分子ポリマーの固体科学」がほぼ手つかずの状態に置き去りにされており、超分子ポリマーは溶液中での基礎研究の対象としか見なされていませんでした。

溶液状態の超分子ポリマーは、モノマー間での非共有結合の形成や解離に脱溶媒和^[7]や溶媒和^[7]が関与し、活性化エネルギーが小さくなるので、動的に振る

舞います。しかし、固体状態の超分子ポリマーは、溶媒分子が存在しないため非共有結合の形成や解離の活性化エネルギーは大きく、動的性質は小さくなり、従来のポリマーに匹敵する優れた力学特性が発現することになります。このように溶液状態と固体状態では分子間相互作用の様相が大きく異なることに手掛かりをつかみ、超分子ポリマーから従来の固定概念を覆す超分子プラスチックが実現しました。

本研究では、二種のイオン性原料モノマーが架橋すると同時に相分離するという特性を生かし、従来の超分子ポリマーが持つ結合の可逆性を押さえ込むことで、超分子プラスチックの安定性を大きく向上させています。コンドロイチン硫酸ナトリウムなどの例のように、多様なイオン性原料モノマーを用いれば、超分子プラスチックの概念の一般化も可能となります。本研究は、「超分子ポリマーは弱く役に立たないのか、それとも革新的な材料の開拓につながる固体物性を発現し得るのか」という問いに答えを与えるものです。

論文情報

<タイトル>

Mechanically strong yet metabolizable supramolecular plastics by desalting upon phase separation

<著者名>

Yiren Cheng, Eiji Hirano, Hao Wang, Motonobu Kuwayama, E. W. Meijer, Hubiao Huang, Takuzo Aida

<雑誌>

Science

<DOI>

10.1126/science.ado1782

補足説明

[1] イオン性モノマー

正電荷または負電荷を帯びたモノマー。

[2] PET

ポリエチレンテレフタレートのこと。飲料容器として知られるペットボトルの他、磁気テープの基材や衣料用繊維にも用いられている。

[3] 非共有結合

原子間で電子を共有することで形成される強力な共有結合とは異なり、分子同士または分子内で起こるさまざまな電磁的相互作用を指す。正負の電荷を持つイオンや分子の引き合いによるイオン性相互作用や、正電荷を帯びた水素原子と負電荷を帯びた酸素原子および酸素原子間で形成される水素結合相互作用などがある。

[4] 静電相互作用（塩橋）

塩橋は水素結合とイオン結合という二つの非共有結合の組み合わせによる相互作用

で、非共有結合としては最も強い。

[5] 相分離

均一な混合物が、それぞれの物質の相(同一の組成を持つ部分)に分かれていく現象。

[6] アミン

アンモニア分子 NH_3 の H 原子を炭化水素基で置換した構造の化合物。

[7] 脱溶媒和、溶媒和

脱溶媒和とは溶質分子が溶媒分子との相互作用を失う過程。溶媒和とは溶質分子が溶媒分子と相互作用して安定化する過程。

国際共同研究チーム

理化学研究所 創発物性科学研究センター 創発ソフトマター機能研究グループ
 グループディレクター 相田卓三 (アイダ・タクゾウ)
 (東京大学 卓越教授 (国際高等研究所東京カレッジ))
 研修生 (研究当時) 程 逸人 (Cheng Yiren)
 研究パートタイマーⅡ 平野英司 (ヒラノ・エイジ)
 研修生 (研究当時) 王 豪 (Wang Hao)
 テクニカルスタッフ (研究当時) 桑山元伸 (クワヤマ・モトノブ)
 研究員 (研究当時) 黄 虎彪 (Huang Hubiao)
 (現 東南大学 (中国) 教授)

アイントホーフェン工科大学 (オランダ)

教授 バート・マイヤー (Bert Meijer)

研究支援

本研究は、TRIP ユースケース高分子化学、戦略的パートナー連携事業 (理化学研究所およびアイントホーフェン工科大学との国際連携プロジェクト) により実施し、日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費助成事業特別推進研究「超分子ポリマーの固体材料科学と応用 (研究代表者: 相田卓三、23H05408)」による助成を受けて行われました。

発表者・機関窓口

<発表者> ※研究内容については発表者にお問い合わせください。

理化学研究所 創発物性科学研究センター 創発ソフトマター機能研究グループ
 グループディレクター 相田卓三 (アイダ・タクゾウ)
 (東京大学 卓越教授 (国際高等研究所東京カレッジ))
 研修生 (研究当時) 程 逸人 (Cheng Yiren)
 研究パートタイマーⅡ 平野英司 (ヒラノ・エイジ)
 研究員 (研究当時) 黄 虎彪 (Huang Hubiao)



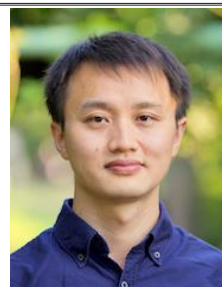
相田卓三



程 逸人



平野英司



黄 虎彪



王 豪



桑山元伸



バート・マイヤー

<機関窓口>

理化学研究所 広報室 報道担当

Tel: 050-3495-0247

Email: ex-press [at] ml.riken.jp

東京大学 経営企画部国際戦略課 東京カレッジチーム

Tel: 03-5841-4491 Fax: 03-5841-3409

Email: tokyo.college.adm [at] gs.mail.u-tokyo.ac.jp

※上記の[at]は@に置き換えてください。

*11月26日修正 正誤表

①図2 キャプション

[誤] ヘキサメタリン酸ナトリウム ((Na₂PO₃)₃)
[正] ヘキサメタリン酸ナトリウム ((NaPO₃)₆)

②図2下 本文

(修正前) 今回開発した超分子プラスチックは(略)環境を汚染しません。

(修正後) 今回開発した超分子プラスチックは(略)マイクロプラスチックを形成しません。

③注2

[誤] 鈴木昌弘
[正] 鈴木昌弘