

2023年4月12日
 国立大学法人千葉大学
 国立大学法人東京工業大学
 国立大学法人東京大学
 科学技術振興機構 (JST)



肥料に変換できるプラスチックの機能化に成功

～循環型プラスチック社会を担う高分子材料の設計指針を提案～

■ 研究の概要

千葉大学大学院工学研究院の青木大輔准教授、東京工業大学物質理工学院応用化学系の阿部拓海大学院生（研究当時）、大塚英幸教授、東京大学大学院農学生命科学研究科の神谷岳洋准教授らの研究チームは、植物を原料とした高分子（プラスチック）^{注1}の機能化手法を確立しました。さらに、機能化されたプラスチックをアンモニア水で分解することで得られる分解生成物には、植物の成長を促進する肥料としての効果があることも確認されました（図1）。

本研究では、使用後の廃棄プラスチックを肥料として利用できる、次世代高分子材料の設計指針を提案しています。研究成果は4月11日（現地時間）に *Polymer Chemistry* に掲載されます。

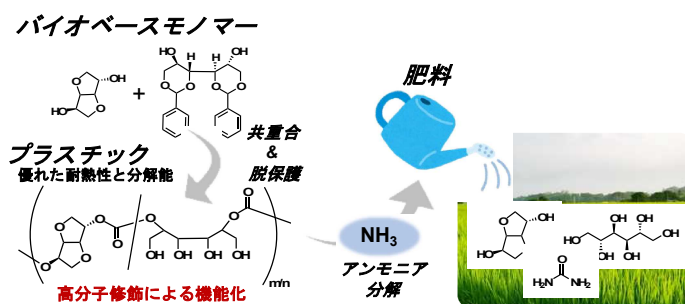


図1：研究概要図

■ 研究の背景

日常生活に欠かせない高分子（プラスチック）は、そのほとんどが廃棄されており、そのリサイクル率は10%以下にとどまっています。安定した高分子は、材料として有用である一方、安定しているが故にその分解は難しくなります。また、分解性に優れた高分子はリサイクル可能である一方、強度が求められる材料として用いることは困難です。そのため「安定性」と「分解性」の相反する2つの特性を考慮した分子設計が循環型プラスチックの鍵となります。

このような背景のもと、研究チームは、結合としての安定性と利用後の分解性を考慮してカーボネート結合に注目しました。カーボネート結合はそのままでは安定している一方、身近な塩基であるアンモニアと反応し、肥料として働く尿素へと変換できます。

先行研究では、この有機反応をポリイソソルビド^{注2}という糖由来のポリマー^{注3}（PIC）へと適用することで、分解生成物（糖由来のモノマー^{注4}）と尿素^{注5}の混合物）がそのまま肥料として利用できることを明らかにしました（図2）。しかし、PICはそのままでは脆く、材料として利用するためにその機能を改善する方法（機能化手法）の開発が求められていました。

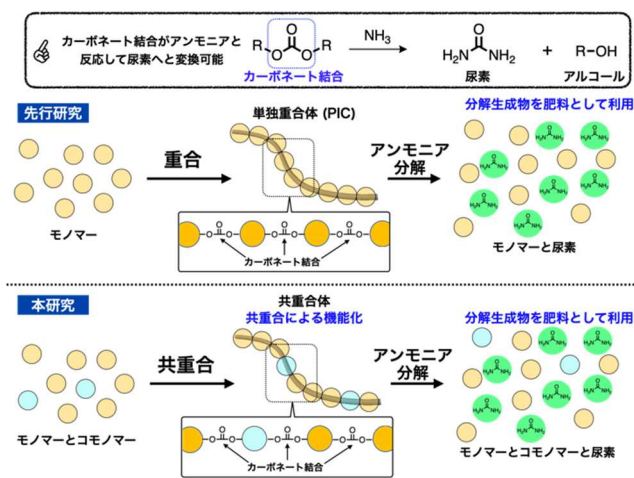


図2：先行研究と本研究

■ 研究の成果

PICの機能化手法の確立を目指し、糖であるマンニトール^{注6}から1段階で合成できる植物由来モノマーであるDBM（1,3:4,6-ジ-O-ベンジリデン-D-マンニトール）をイソソルビドと共重合^{注7}しました。DBMは一部の水酸基が保護された状態で存在し、共重合後に脱保護^{注8}することでポリマー主鎖骨格中にマンニトール由来の水酸基を導入することができます（図3）。

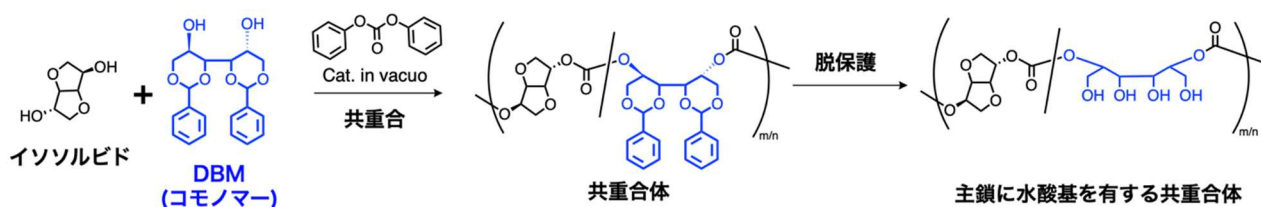


図3：共重合体の合成と脱保護による水酸基の導入

イソソルビドとDBMの共重合体は、汎用高分子材料よりも高い耐熱性を示し、ポロン酸^{注9)}試薬を用いて高分子合成後に機能団を導入可能であり(図4左)、PICの課題である物性調整や新たな機能付与に利用できることが明らかとなりました。

さらに、得られた共重合体のアンモニア分解について評価したところ、PICと比べてその分解が早いことがわかりました。つまり、高分子の「機能化」にも「分解」にもポリマー中のマンニトール由来の水酸基が大きく寄与することがわかりました。

最後に、得られた共重合体の分解生成物(イソソルビド、マンニトール、尿素の混合物)を用いてシロイヌナズナ^{注10)}の生育実験を行いました。その結果、本共重合体からの分解生成物が肥料として機能することが明らかになりました(図4右)。

機能化: 共重合体 + 蛍光性ポロン酸 $\xrightarrow{\text{ポロン酸修飾}}$ 修飾された共重合体

UV:365 nm \rightarrow 蛍光性の付与 \rightarrow UV:365 nm

肥料化: 肥料なし vs 分解生成物

図4左：蛍光性ポロン酸による修飾

図4右：分解生成物を用いたシロイヌナズナの生育実験。分解生成物を加えたもの(右)は、葉が多く生えている。

■今後の展望

今回合成したポリカーボネートの共重合体は、グルコース、マンニトールと言った再生可能な植物由来の糖を原料としており、バイオエンジニアリングプラスチックとして今後利用されることが期待できます。ここで提案する高分子材料設計が「プラスチックの廃棄問題」と「人口増加による食料問題」を同時に解決する、革新的なシステムへと昇華されることを期待しています。

■用語解説

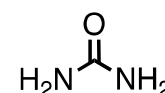
注1) 植物を原料とした高分子(プラスチック)：再生可能な生物由来の資源(バイオマス資源)を原料にしたプラスチック。石油のように枯渇することなく、温暖化の原因とされる二酸化炭素の排出も抑えることができる。

注2) ポリイソソルビド：再生可能な生物由来のモノマーの1つで、グルコースを化学変換して得られる。イソソルビドをモノマーに用いて得られるポリカーボネートには、石油資源(ビスフェノールA)から得られるポリカーボネートに匹敵する耐熱性、機械的強度、透明性を有するものもある。

注3) ポリマー：分子量の大きい分子で、その化学構造が「モノマー」と呼ばれる規則的な繰り返しの構造単位からできているもの。

注4) モノマー：高分子(ポリマー)を構成する低分子の単位分子。

注5) 尿素：1分子あたりの窒素原子含有率が高く、植物の葉や茎を育てる化学肥料として古くから農業で使用されている。



注6) マンニトール：自然界にも広く分布する糖質。食物や薬剤などに使用される。

注7) 共重合：2種類以上のモノマーを用いて行う重合のこと。生成するポリマーは共重合体と呼ばれ、ポリマーの改質に利用される。1種類のモノマーからなるポリマーは単独重合体（ホモポリマー）と呼ばれる。

注8) 脱保護：保護基は特定の化学反応から官能基を保護するが、使用目的後にその保護基を外すこと。今回は、一部の水酸基を重合反応中に保護しておき、重合後にその保護を外すことでポリマー主鎖骨格中に水酸基を導入している。

注9) ボロン酸：R-B(OH)₂の化学構造を有し、一般的に空気や水に安定で取り扱いやすい。合成中間体として高い汎用性があるため有機合成と創薬化学の分野で広く利用される。

注10) シロイヌナズナ：通称ぺんぺん草。成長が速く、室内で容易に栽培でき、多数の種子がとれることから、植物のモデル生物として生育試験に広く用いられる。

■研究プロジェクトについて

本研究は、以下の事業・研究領域・研究課題の支援を受けて行われました。

科学技術振興機構（JST） 戦略的創造研究推進事業 CREST

研究領域：「分解・劣化・安定化の精密材料科学」

研究総括：高原淳（九州大学 ネガティブエミッションテクノロジー研究センター 特任教授）

研究課題名：「カーボネート結合に基づく高分子材料循環システムの構築」（課題番号 JPMJCR22L1）

研究代表者：青木大輔（千葉大学 大学院工学研究院 准教授）

■論文情報

タイトル：Plastics to Fertilizer: Guiding Principles for Functionable and Fertilizable Fully Bio-based Polycarbonates

著者：Takumi Abe, Takehiro Kamiya, Hideyuki Otsuka, and Daisuke Aoki

雑誌名：Polymer Chemistry

DOI：https://doi.org/10.1039/d3py00079f

<研究に関するお問い合わせ>

千葉大学 大学院工学研究院 准教授 青木大輔
TEL：043-290-3397 メール：daoki[at]chiba-u.jp

東京工業大学 物質理工学院応用化学系 教授 大塚英幸
TEL：03-5734-2131 メール：otsuka[at]mac.titech.ac.jp

東京大学 大学院農学生命科学研究科 准教授 神谷岳洋
TEL：03-5841-5105 メール：akamiyat[at]g.ecc.u-tokyo.ac.jp

<JST 事業に関するお問い合わせ>

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ 安藤裕輔
TEL：03-3512-3531 メール：crest[at]jst.go.jp

<広報に関するお問い合わせ>

千葉大学 広報室
TEL：043-290-2018 メール：koho-press[at]chiba-u.jp

東京工業大学 総務部 広報課
TEL：03-5734-2975 メール：media[at]jim.titech.ac.jp

東京大学 大学院農学生命科学研究科・農学部 事務部 総務課総務チーム 広報情報担当
TEL：03-5841-8179 メール：koho.a[at]gs.mail.u-tokyo.ac.jp

科学技術振興機構 広報課
TEL：03-5214-8404 メール：jstkoho[at]jst.go.jp