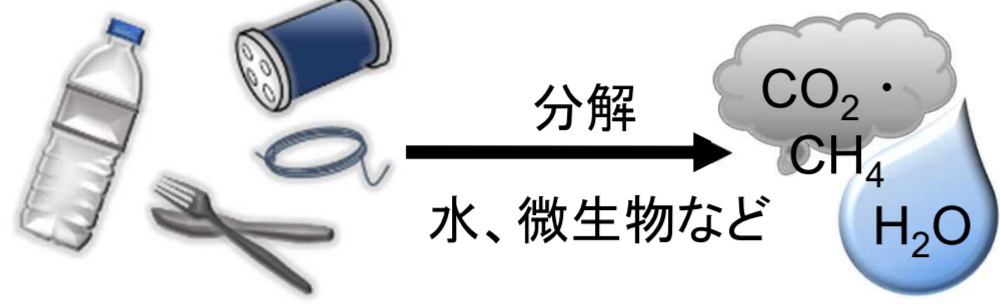


背景

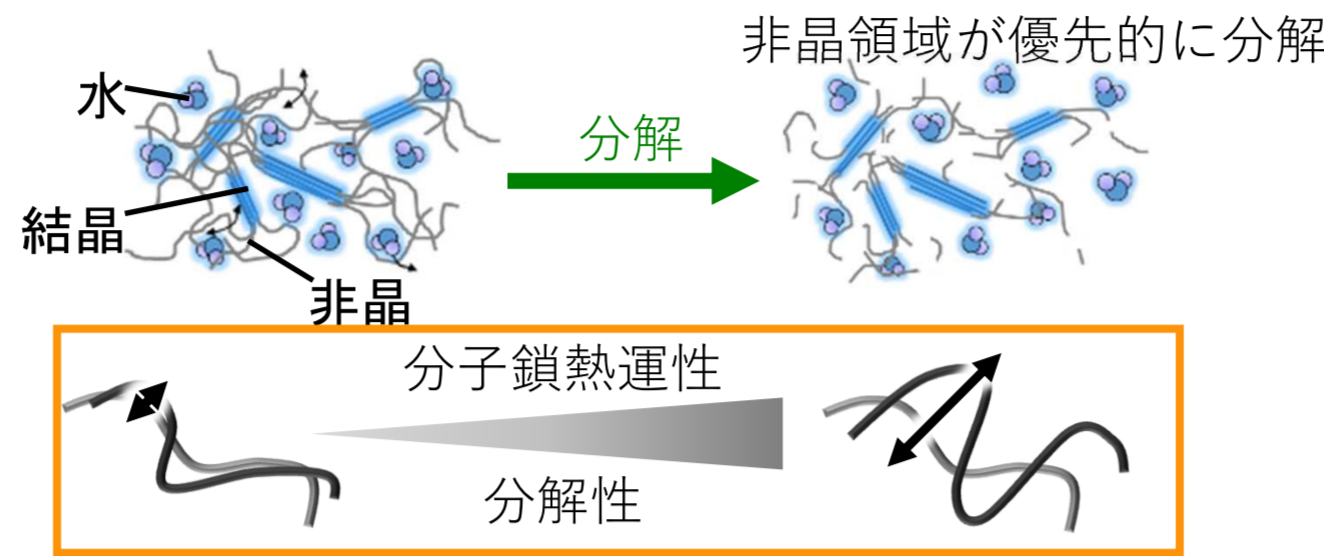
環境低負荷型の高分子材料

- ポリエステル → ポリグリコール酸 (PGA)
- ポリアミド



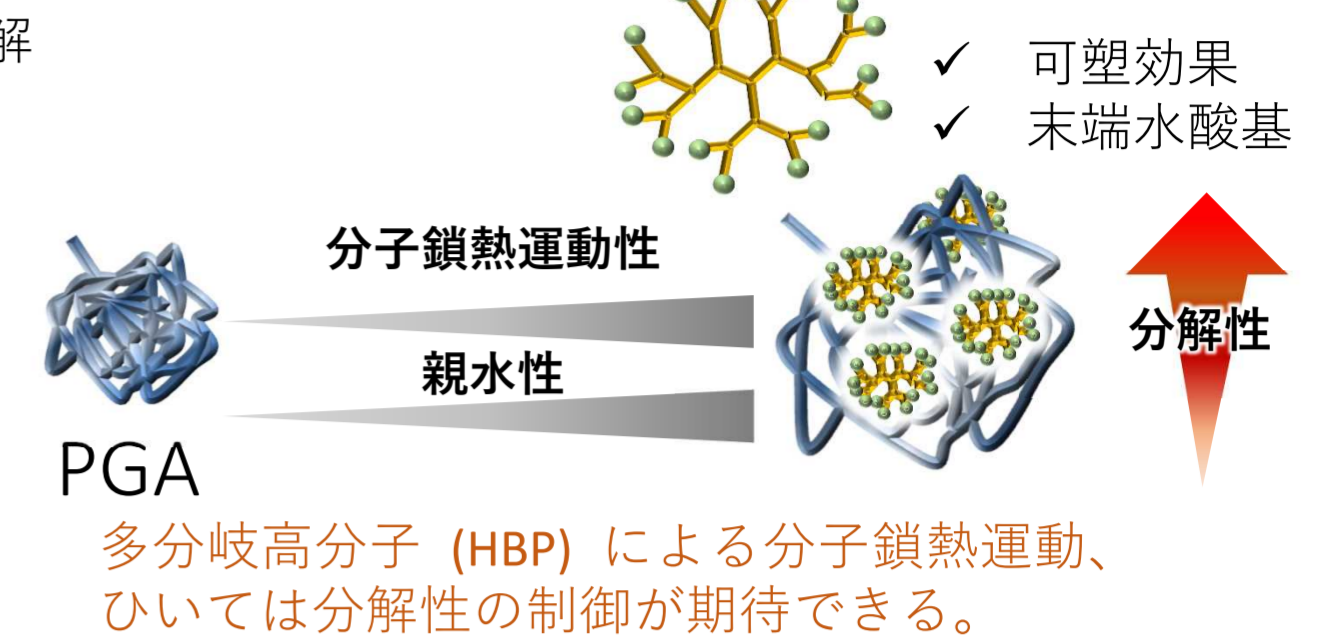
材料の分解挙動の制御が強く求められている。

ポリエステル分解挙動



分子鎖熱運動と分解性の関係に着目した。

多分岐高分子の導入



多分岐高分子 (HBP) による分子鎖熱運動、ひいては分解性の制御が期待できる。

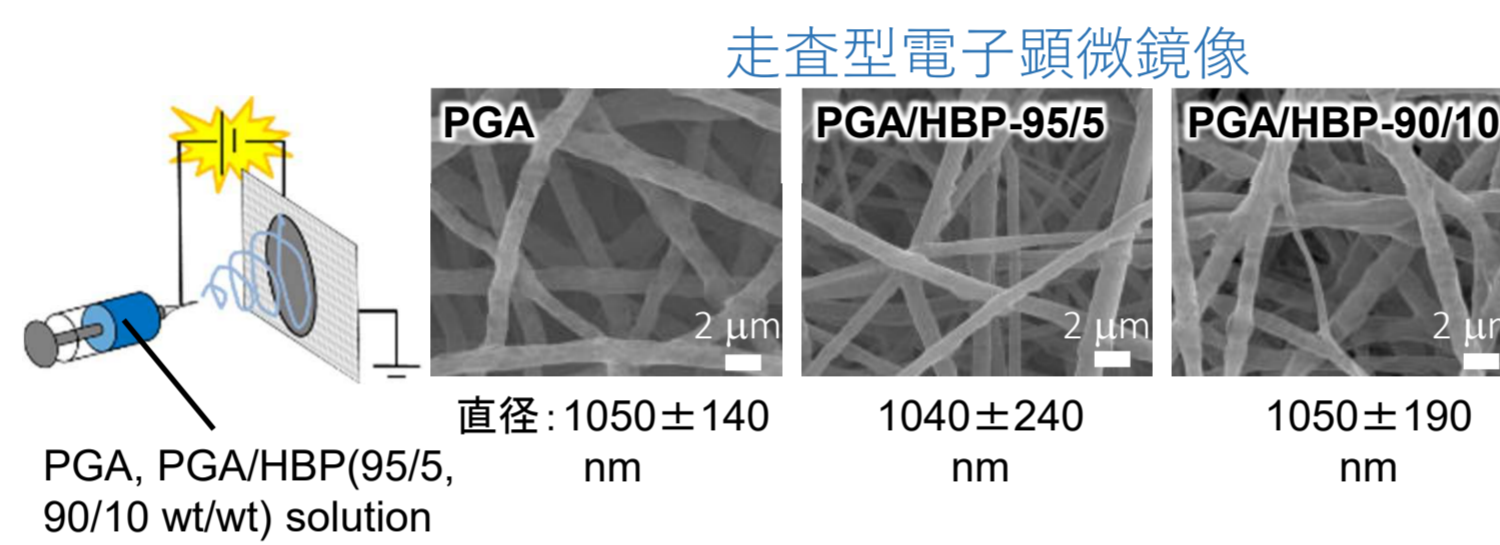
目的

HBPがPGA分子鎖の凝集状態や熱運動性、ひいては分解特性に及ぼす影響を明らかにする。

実験

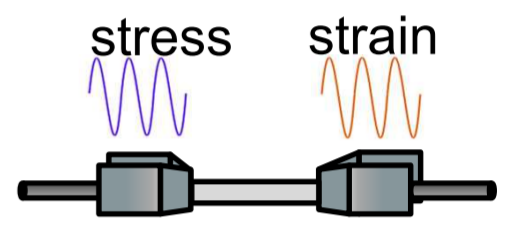
Polymer	M_n	M_w/M_n	T_g / K	T_m / K
PGA	80k	1.7	318	481
HBP	10k	1.6	308	-

電界紡糸法によるファイバーマットの作製



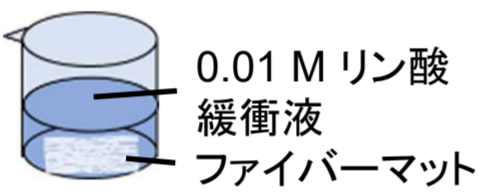
動的粘弾性測定

- 環境: N_2, H_2O
- 周波数: 3.5 ~ 80 Hz
- 温度範囲: 123 ~ 523 K (N_2)
280 ~ 363 K (H_2O)



分解試験

- 温度: 310 K
- pH: 7.4
- 浸漬時間: 2~14 days



$$\%R_w = \frac{W_1}{W_0} \times 100$$

W_0 : 浸漬前の重量
 W_1 : 浸漬・乾燥後の重量

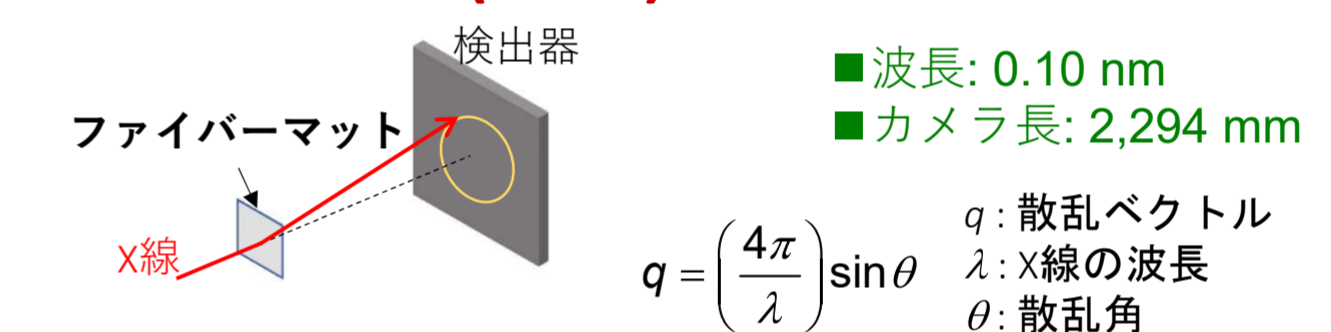
示差走査熱量 (DSC) 測定

- 環境: N_2
- 昇温速度: 10 K·min⁻¹
- 温度範囲: 430 ~ 510 K

$$\%X_{ac} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f \cdot w} \times 100$$

ΔH_m : 融解熱
 ΔH_f : 結晶の融解熱
 w : PGAの重量分率

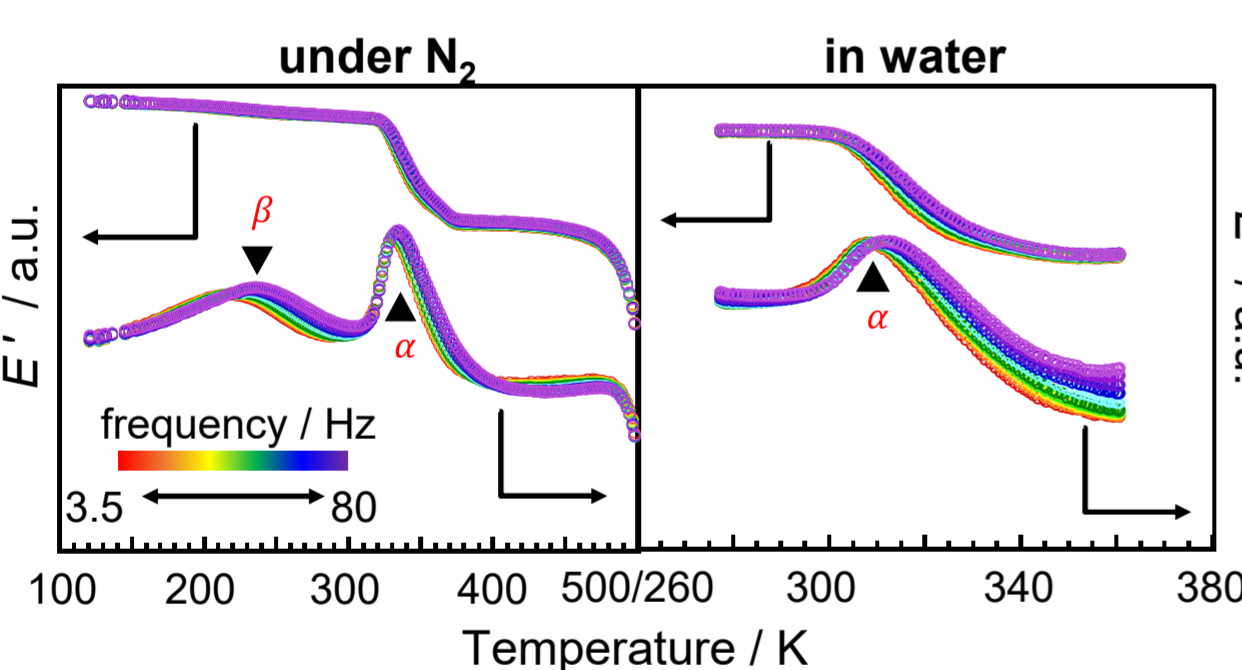
小角X線散乱 (SAXS) 測定



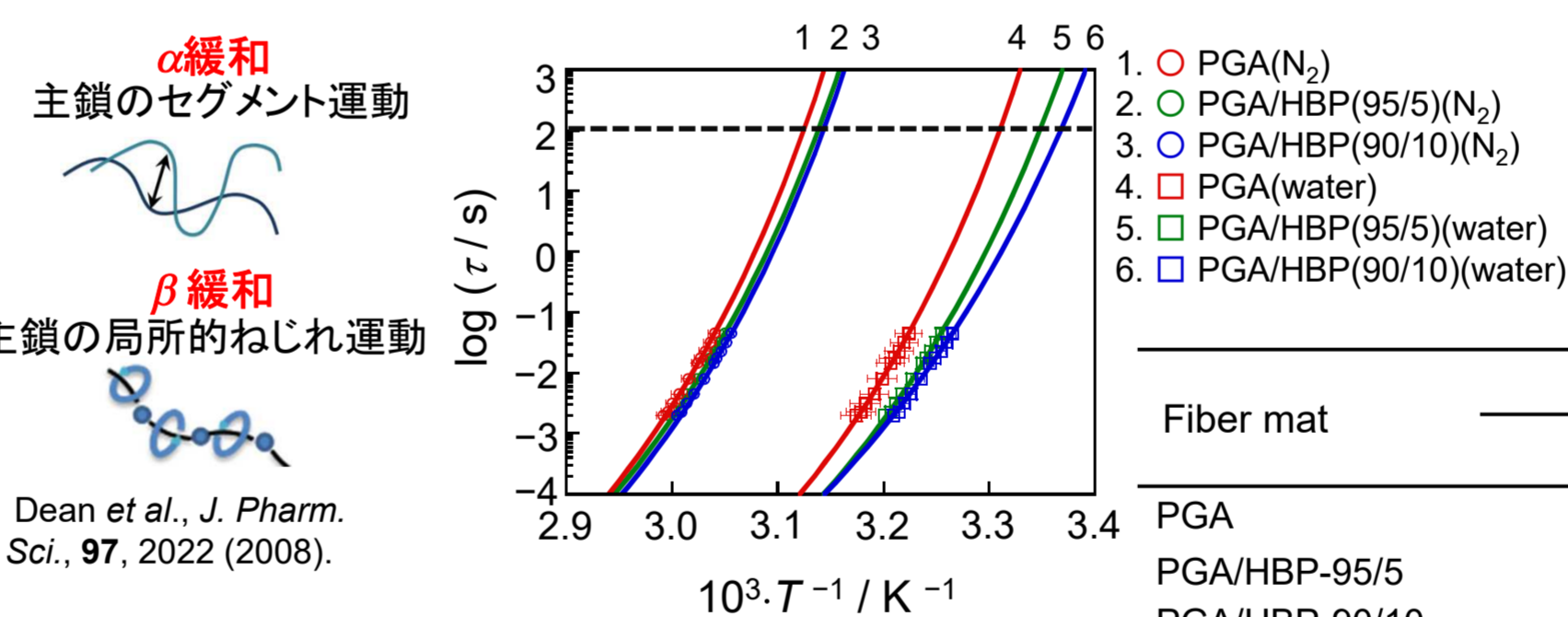
結果及び考察

分子鎖熱運動性

貯蔵弾性率(E')および損失弾性率(E'')の温度依存性



α 過程における緩和時間(τ)と温度(T)の関係



Vogel-Fulcher-Tamman 式

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_V}\right)$$

τ : 緩和時間
 τ_0 : 極限緩和時間
 B : 活性化温度
 T_V : Vogel温度

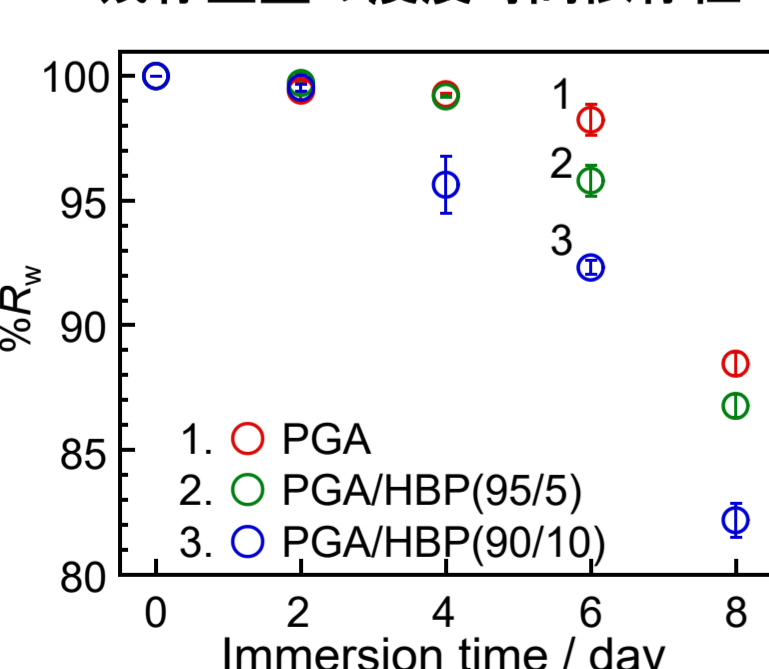
Fiber mat	$T_{g\alpha} / K$	
	in N_2	in H_2O
PGA	320 ± 1	302 ± 1
PGA/HBP-95/5	319 ± 1	299 ± 1
PGA/HBP-90/10	318 ± 1	297 ± 1

分解挙動

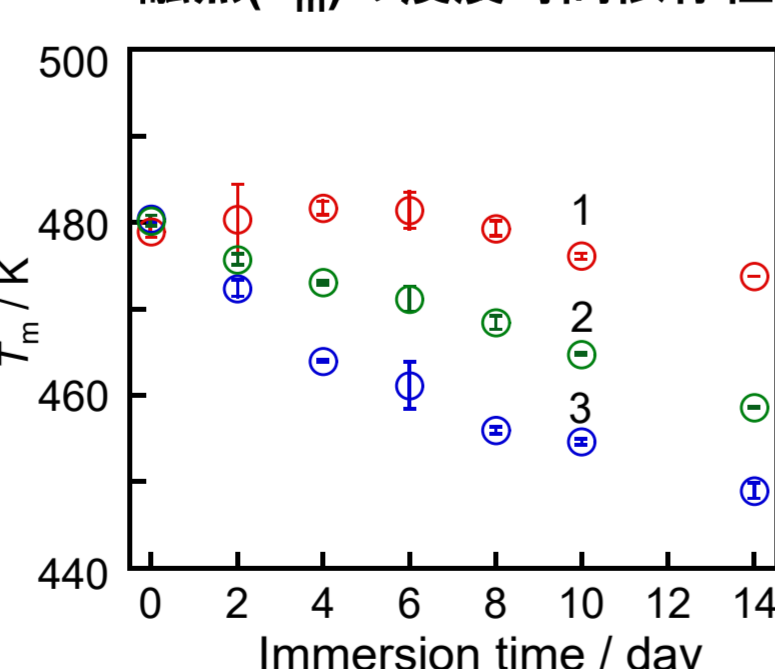
分解に伴う凝集状態の変化

分解に伴うラメラ結晶の長周期変化

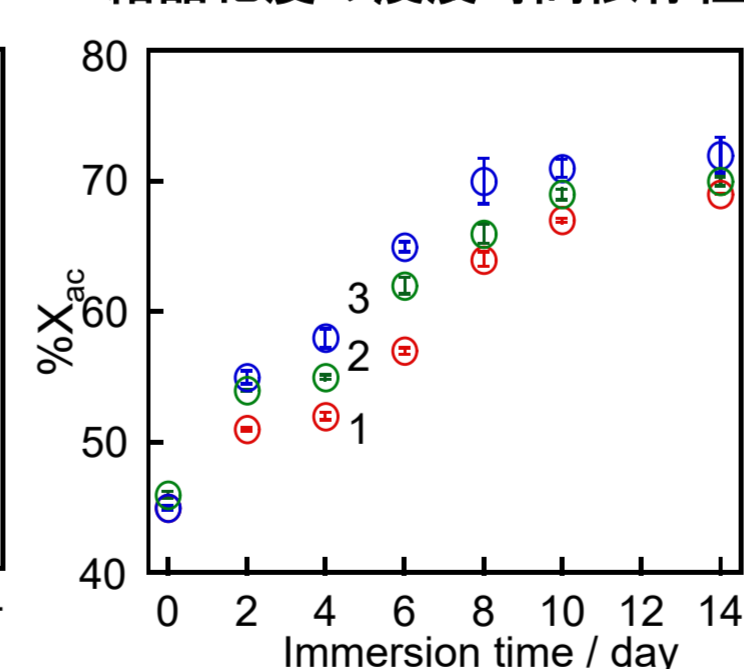
残存重量の浸漬時間依存性



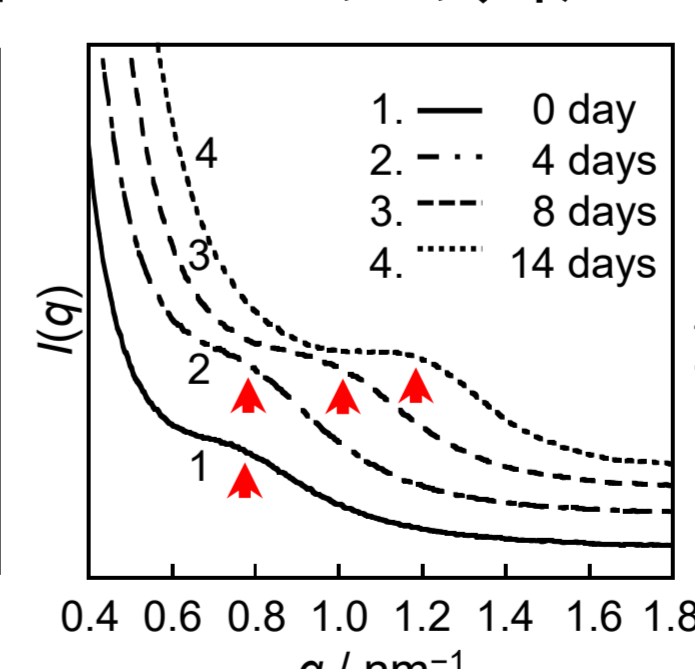
融点(T_m)の浸漬時間依存性



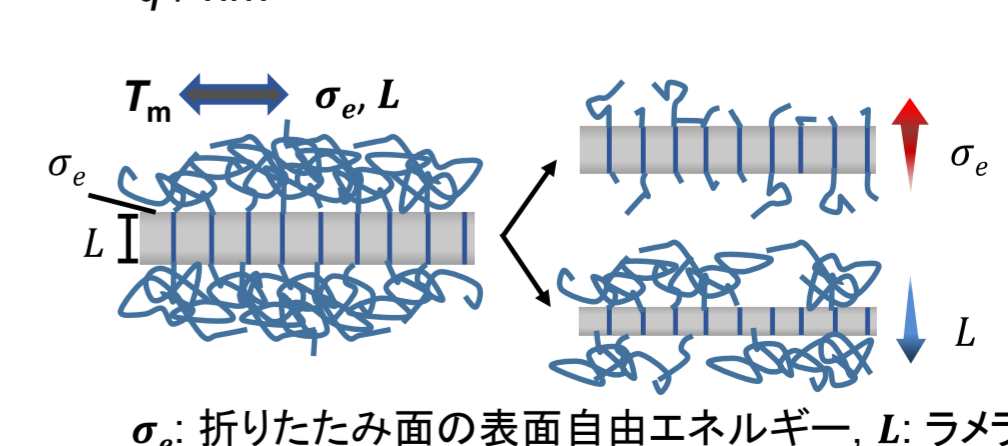
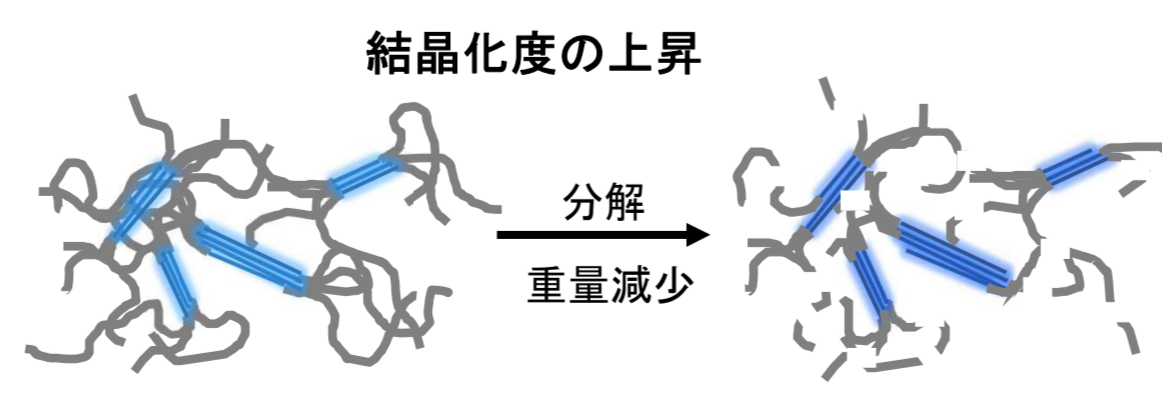
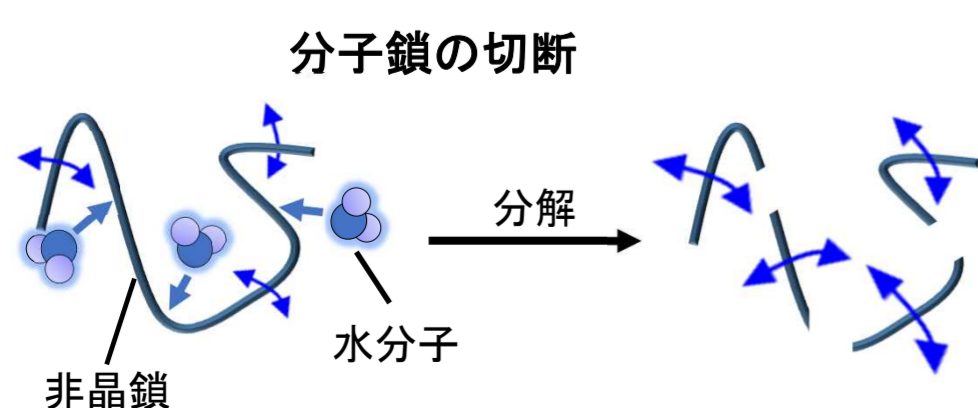
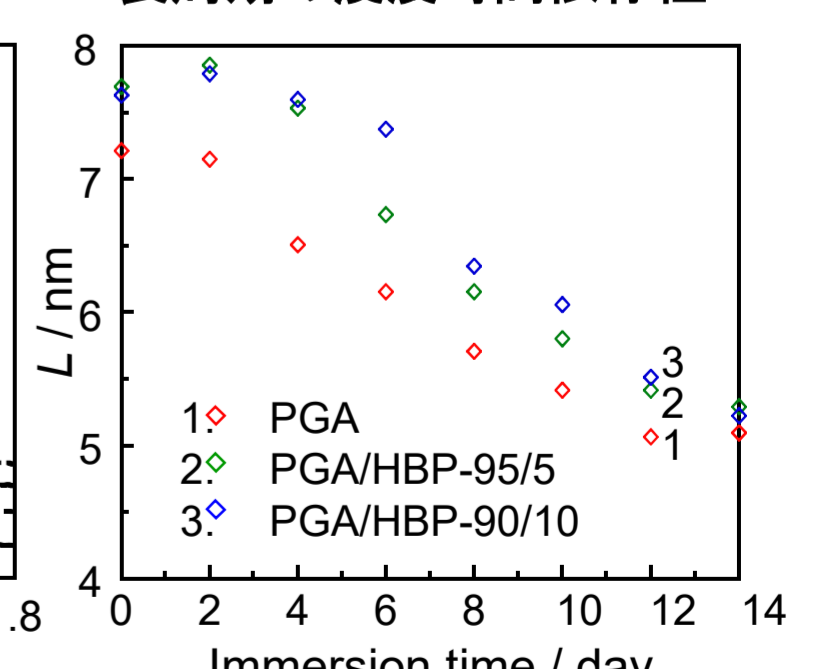
結晶化度の浸漬時間依存性



SAXSプロファイル



長周期の浸漬時間依存性



まとめ

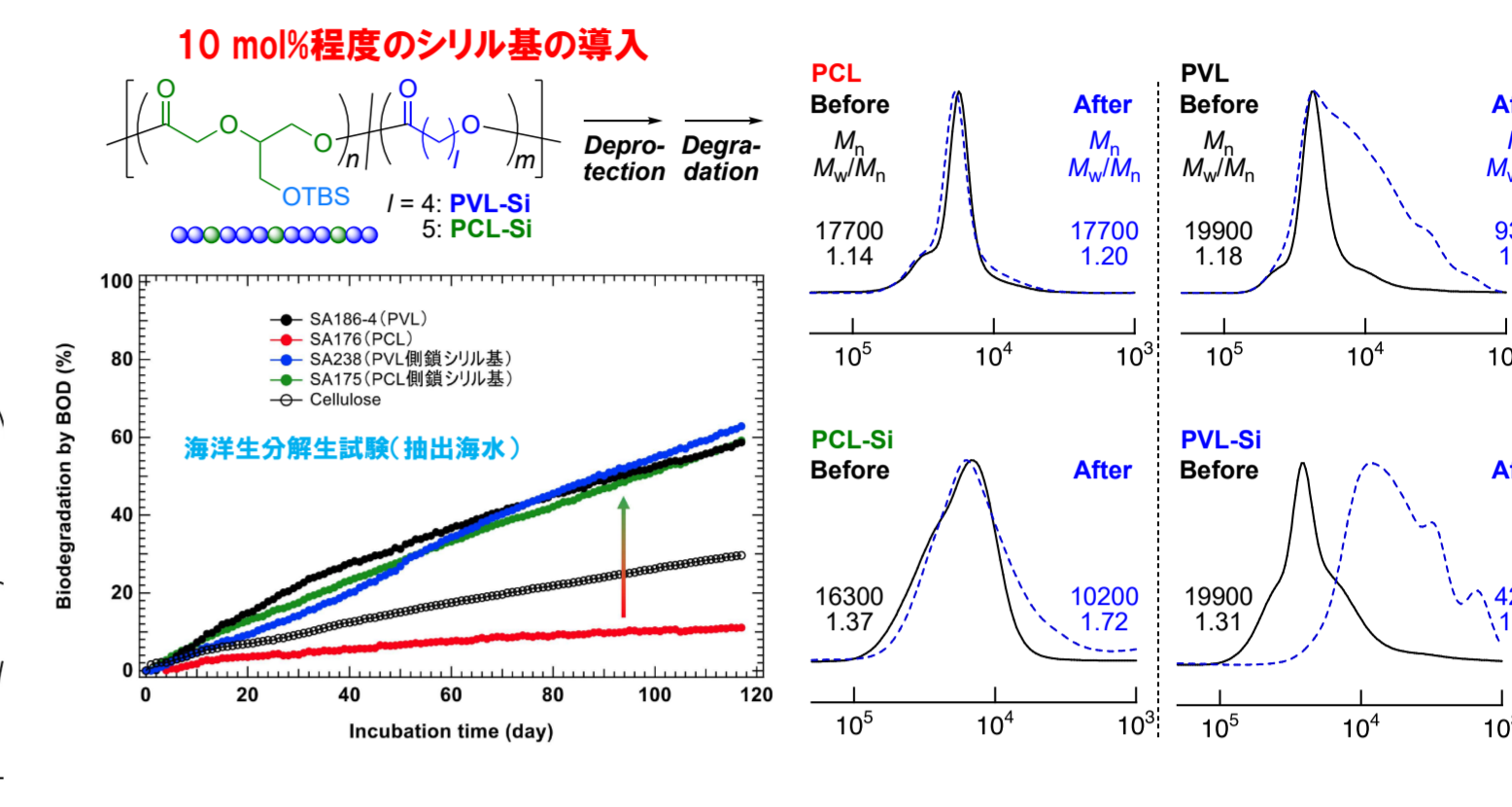
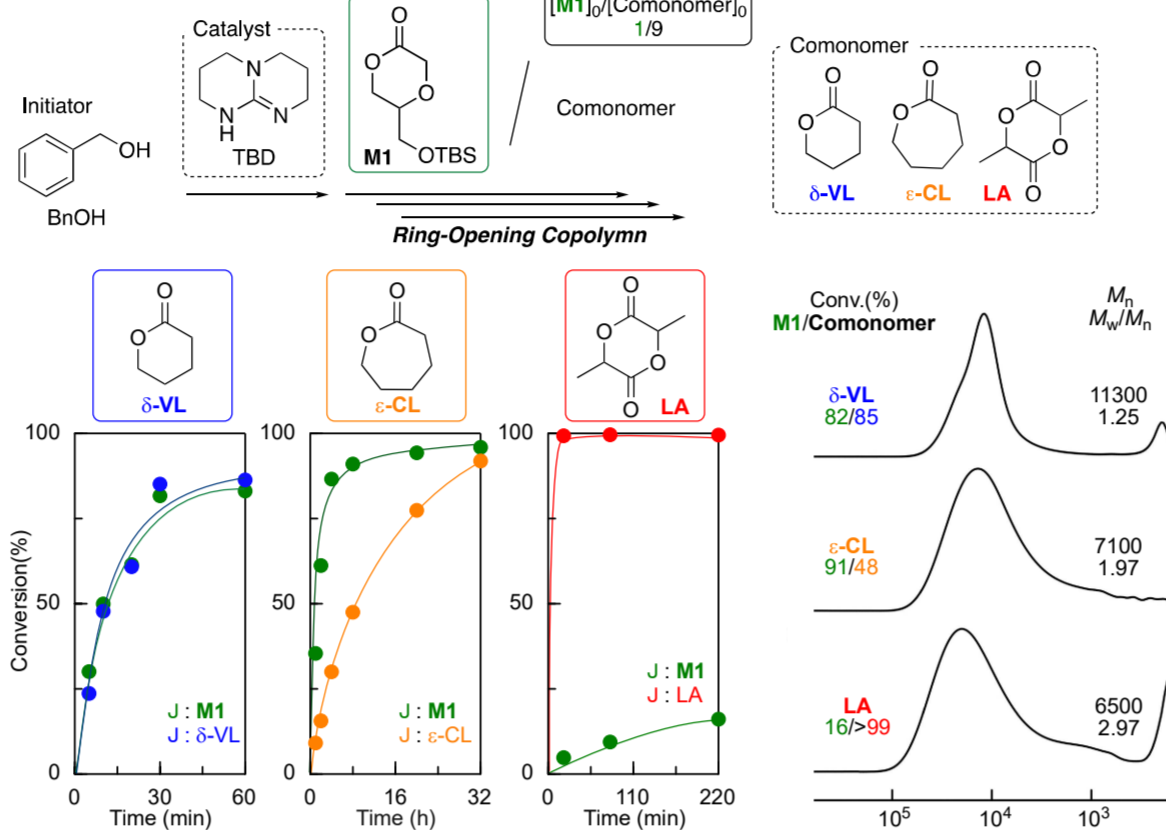
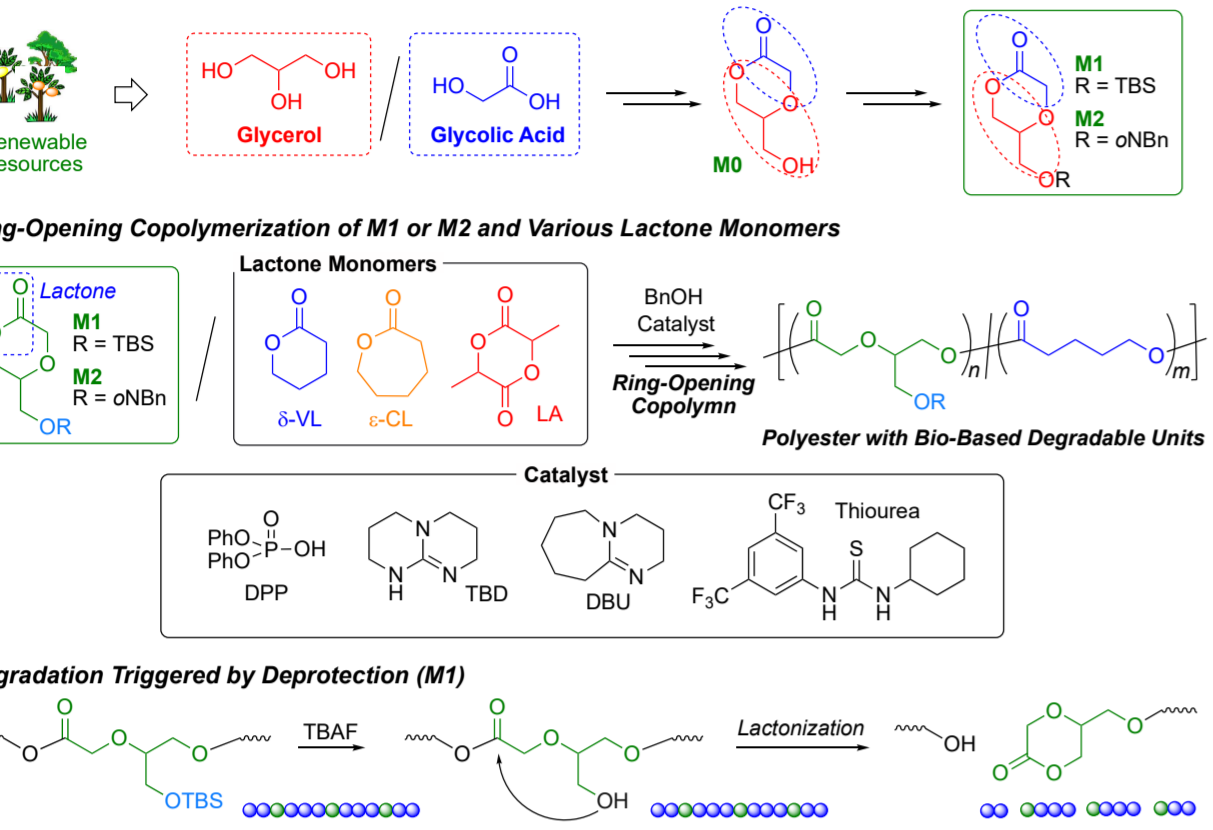
HBPの添加により、PGA鎖のセグメント運動が活性化し非晶領域の分解が促進した。分解過程において、切断された分子鎖の結晶化によって結晶厚が増加した後、更なる分子鎖の切断に伴い結晶厚が減少することが明らかになった。謝辞: JPNP18016 (NEDO)

バイオマス由来水酸基保護ラク톤の合成と開環重合による脱保護誘起型分解性ポリマーの合成と分解

イントロダクション

シリル基で保護された水酸基を有するラク톤の開環重合

BOD試験によるポリエステル分解挙動



汎用モノマーのパロラクトン、カプロラクトンと良好な共重合性

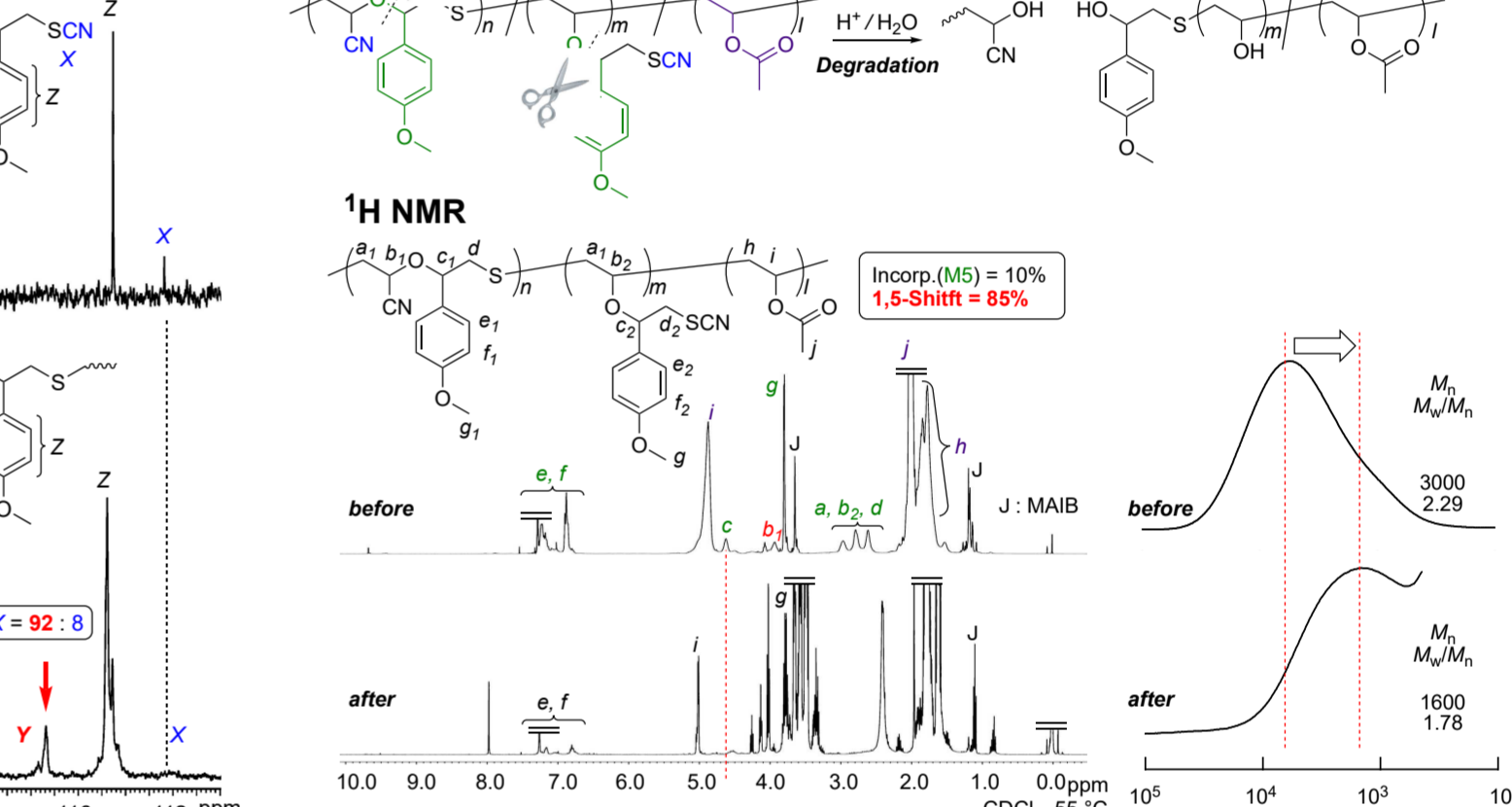
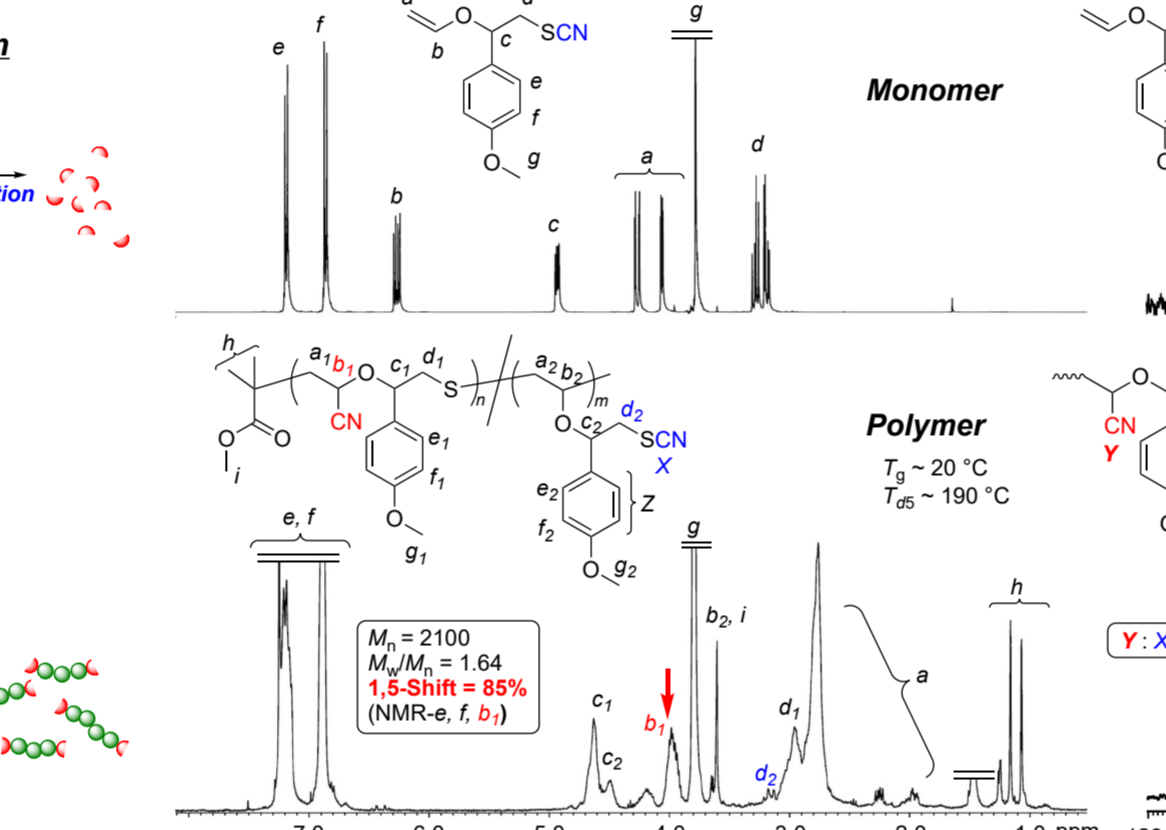
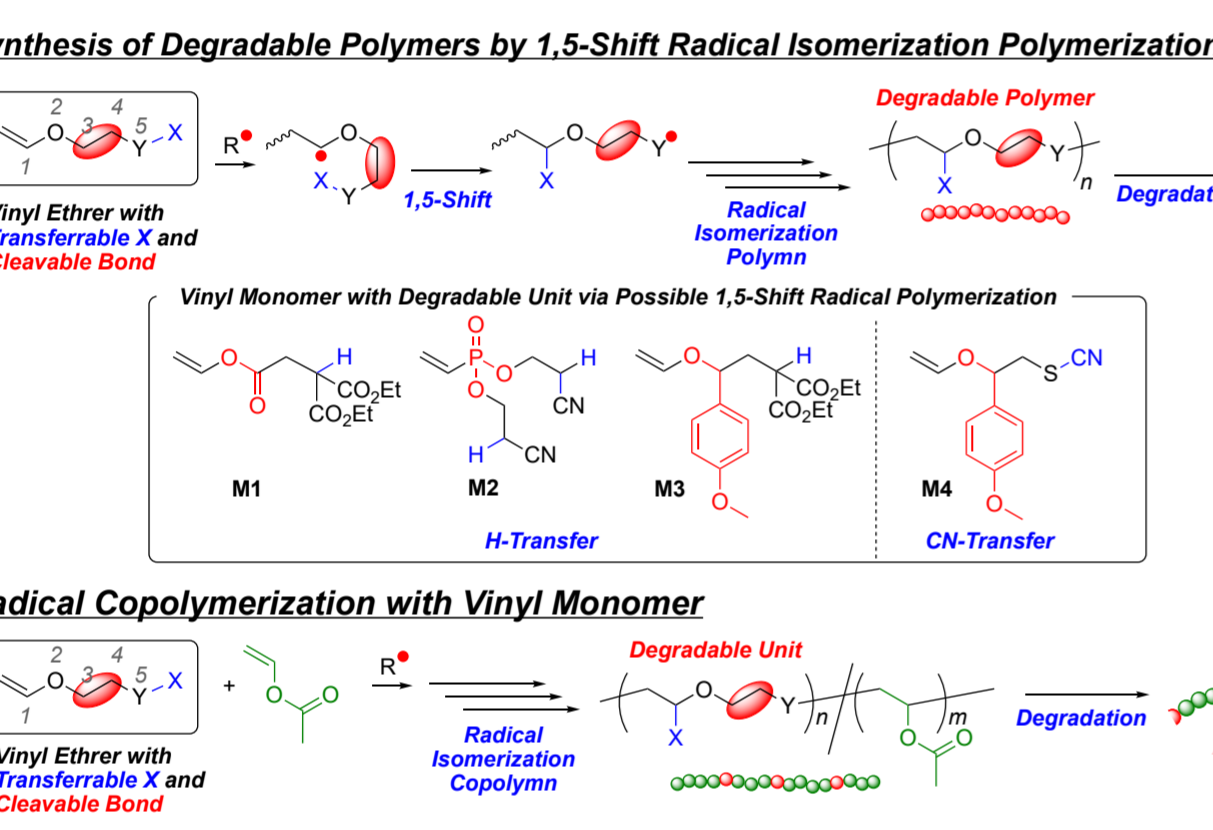
シリル基の導入により分解性の向上

1,5-シフトを伴うラジカル異性化重合に基づく分解性ビニルポリマーの合成

イントロダクション

異性化重合により分解性を示すモノマーの合成とポリマー

酢酸ビニルとのラジカル共重合により得られたポリマーの分解反応



ラジカル単独重合によりほぼ90%が異性化して重合: 主鎖への分解性ユニットの導入の可能性

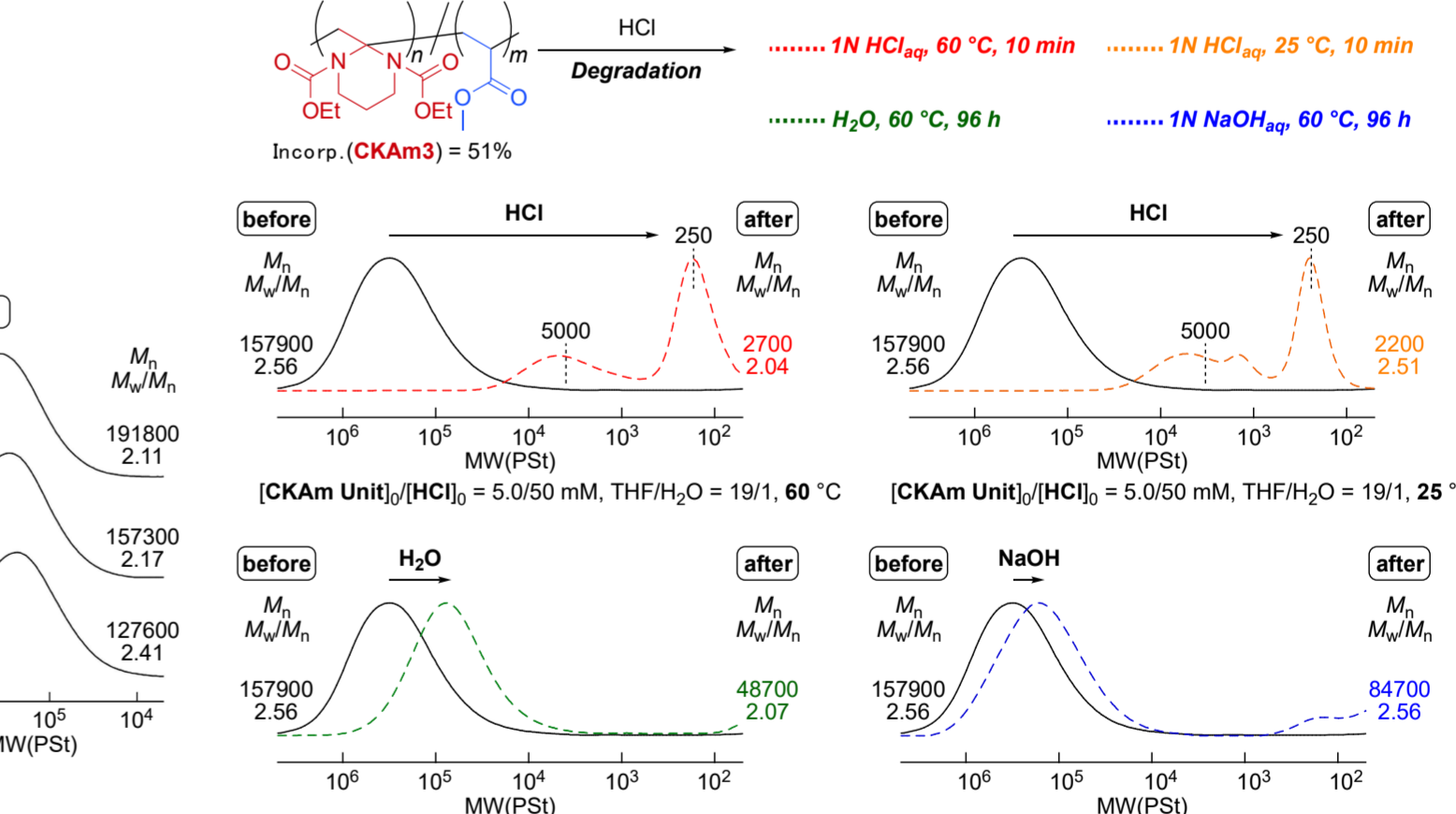
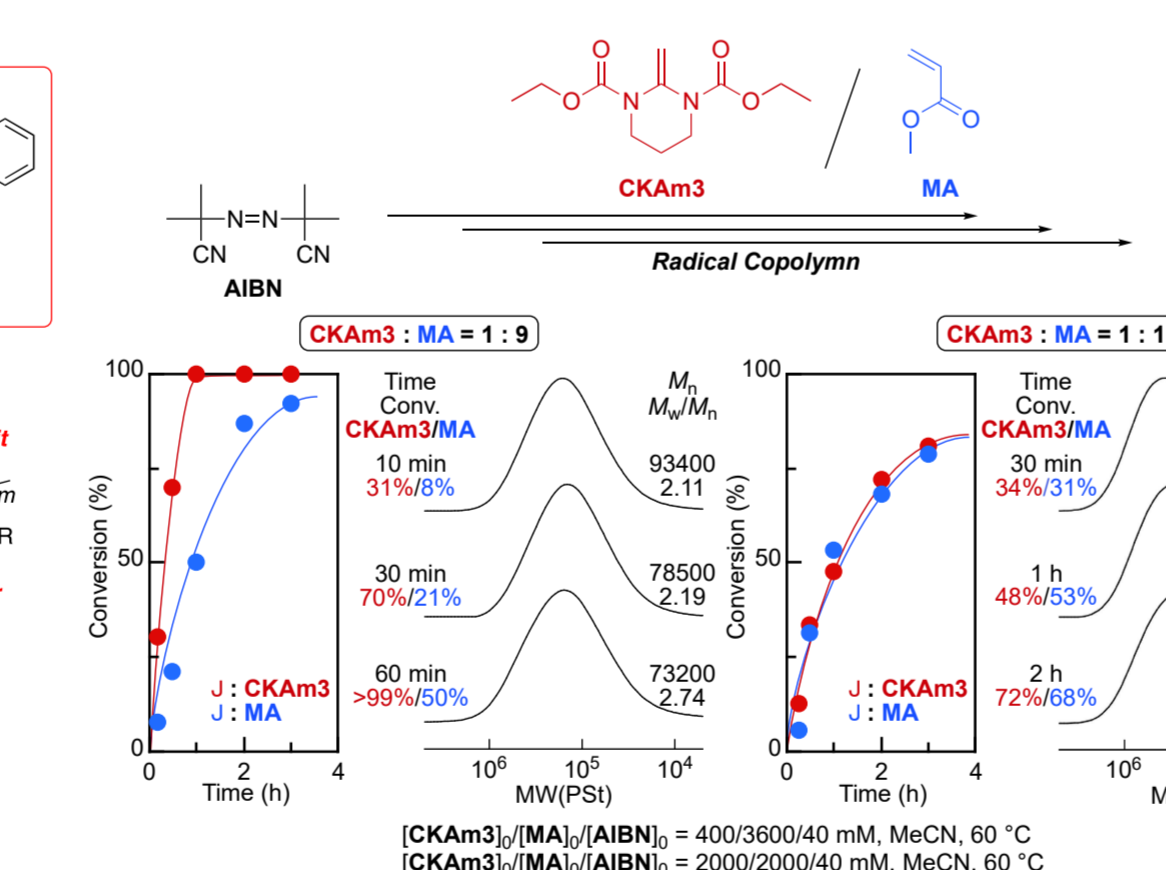
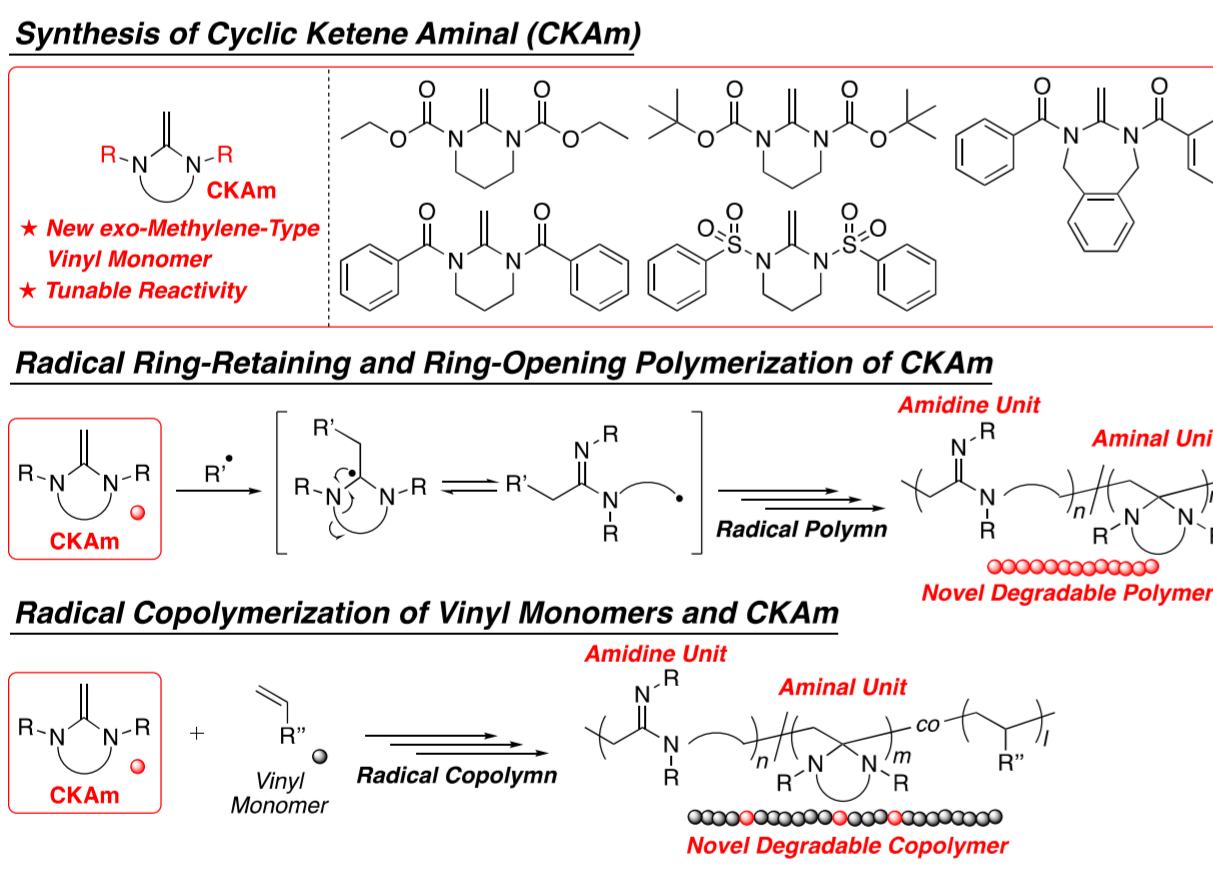
分解性を示すポリ酢酸ビニルの生成

環状ケテンアミナルの合成とラジカル共重合による分解性ビニルポリマーの合成

イントロダクション

環状ケテンアミナルとアクリル酸エステルのラジカル共重合

環状ケテンアミナルとアクリル酸エステルの共重合体の分解



アクリル酸エステルと高いラジカル共重合性

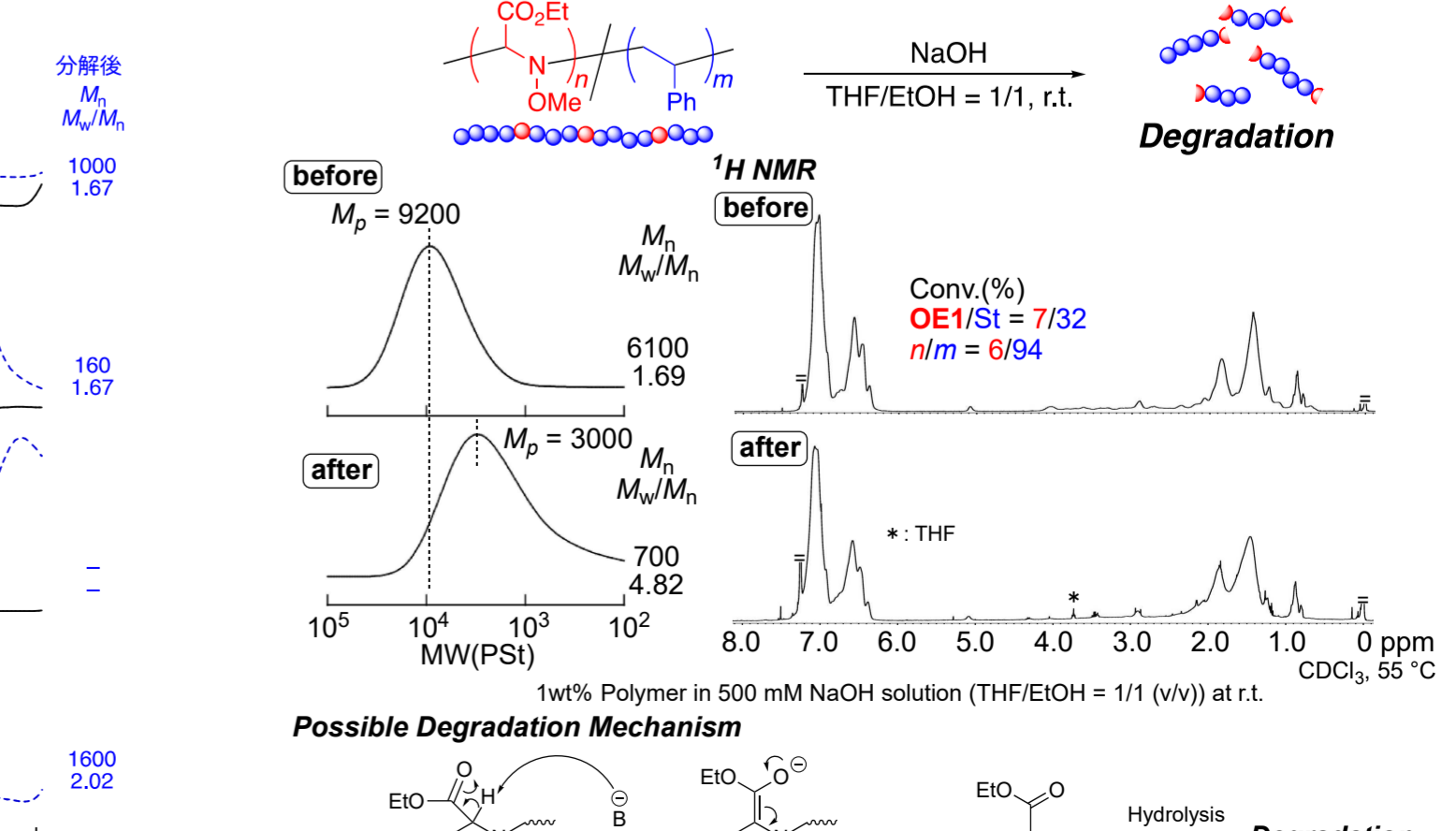
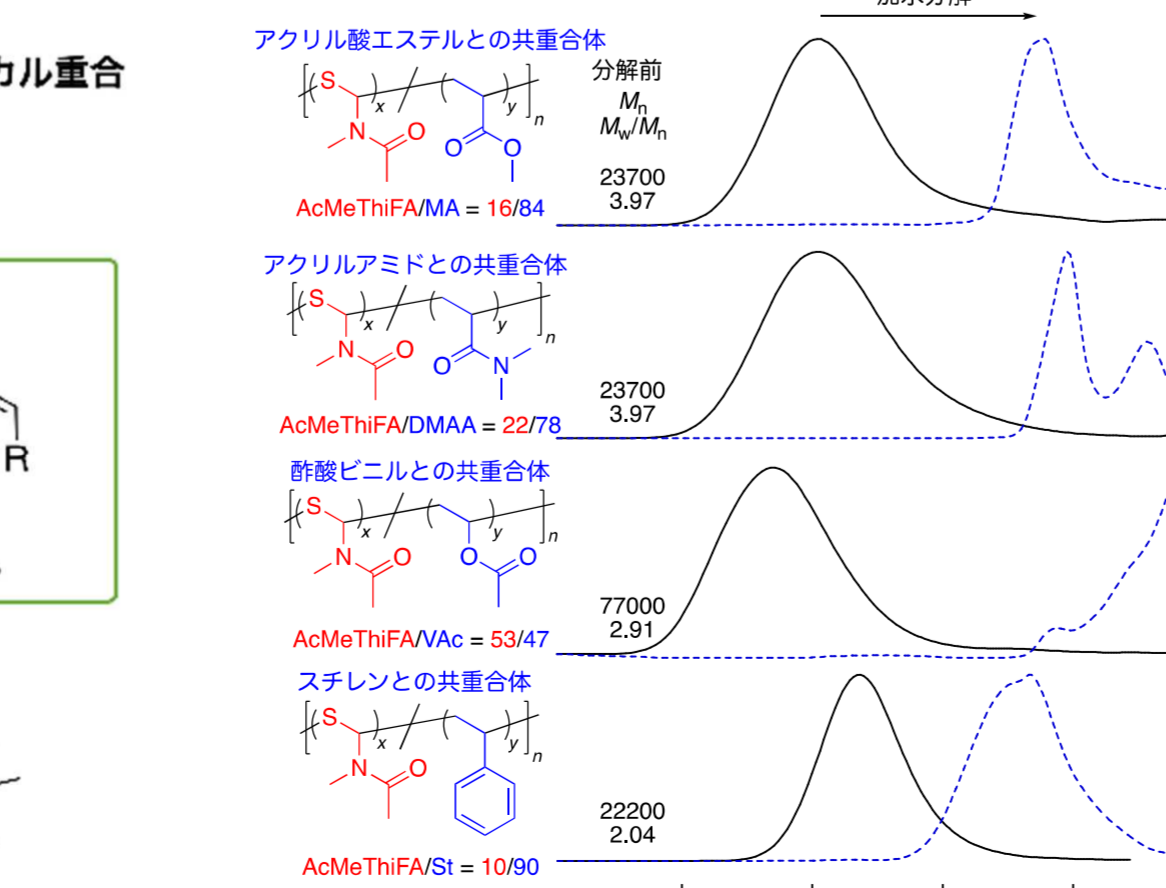
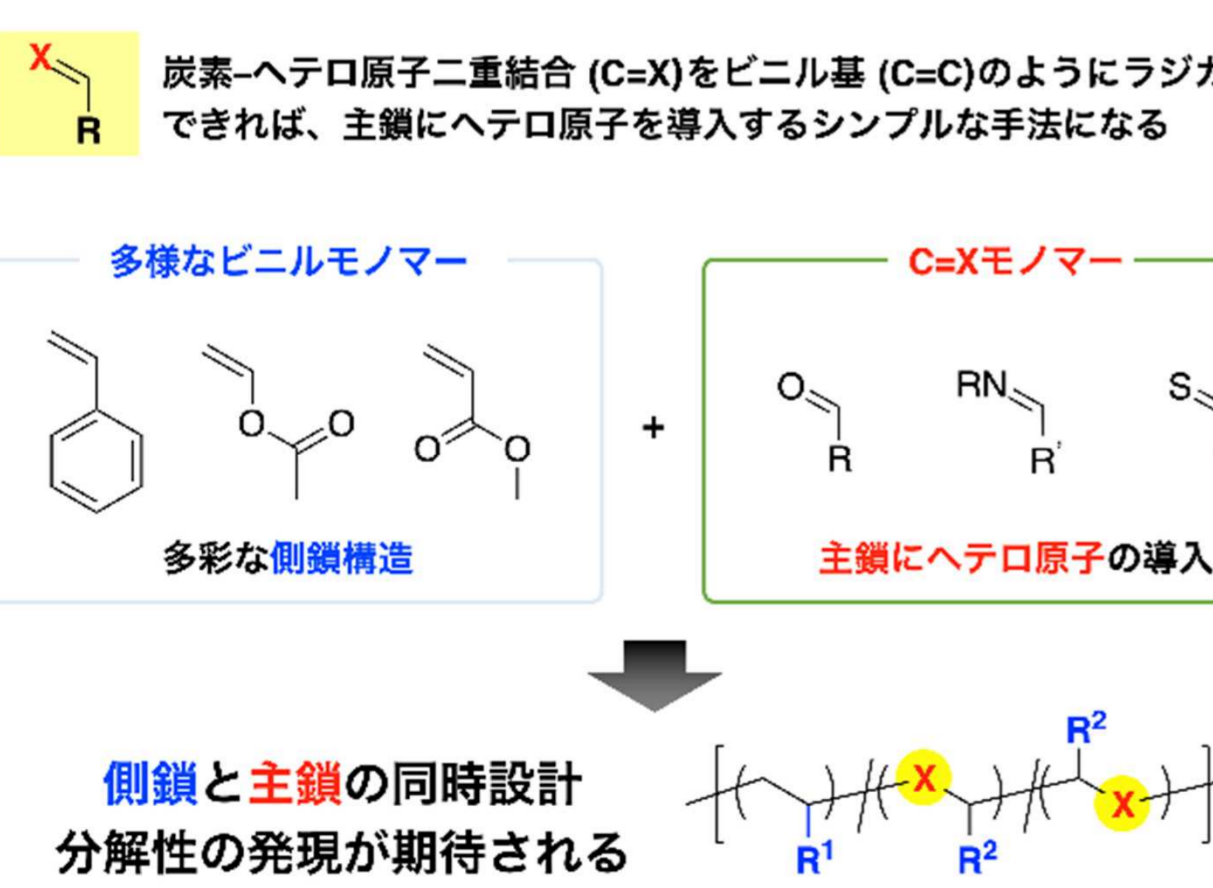
開環重合はしないがビニルポリマーの分解性ユニットとして作用

炭素-ヘテロ原子二重結合の直接ラジカル重合による分解性ビニルポリマーの合成

イントロダクション

チオアミドと種々のビニルモノマーの共重合体の分解

イミン類のラジカル共重合による主鎖にC-N結合をもつ分解性ポリマー



広範囲のビニルモノマーとラジカル共重合: 種々の分解性ビニルポリマー

主鎖にC-N結合の導入によりアルカリ性条件下で分解するビニルポリマー

番号: A-15-11J

PJ: 非可食性バイオマスを原料とした海洋分解可能なマルチロック型バイオポリマーの研究開発

テーマ名: マルチロック型分解性バイオポリマーに向けた植物由来モノマーの精密重合

担当機関名: 東京工業大学

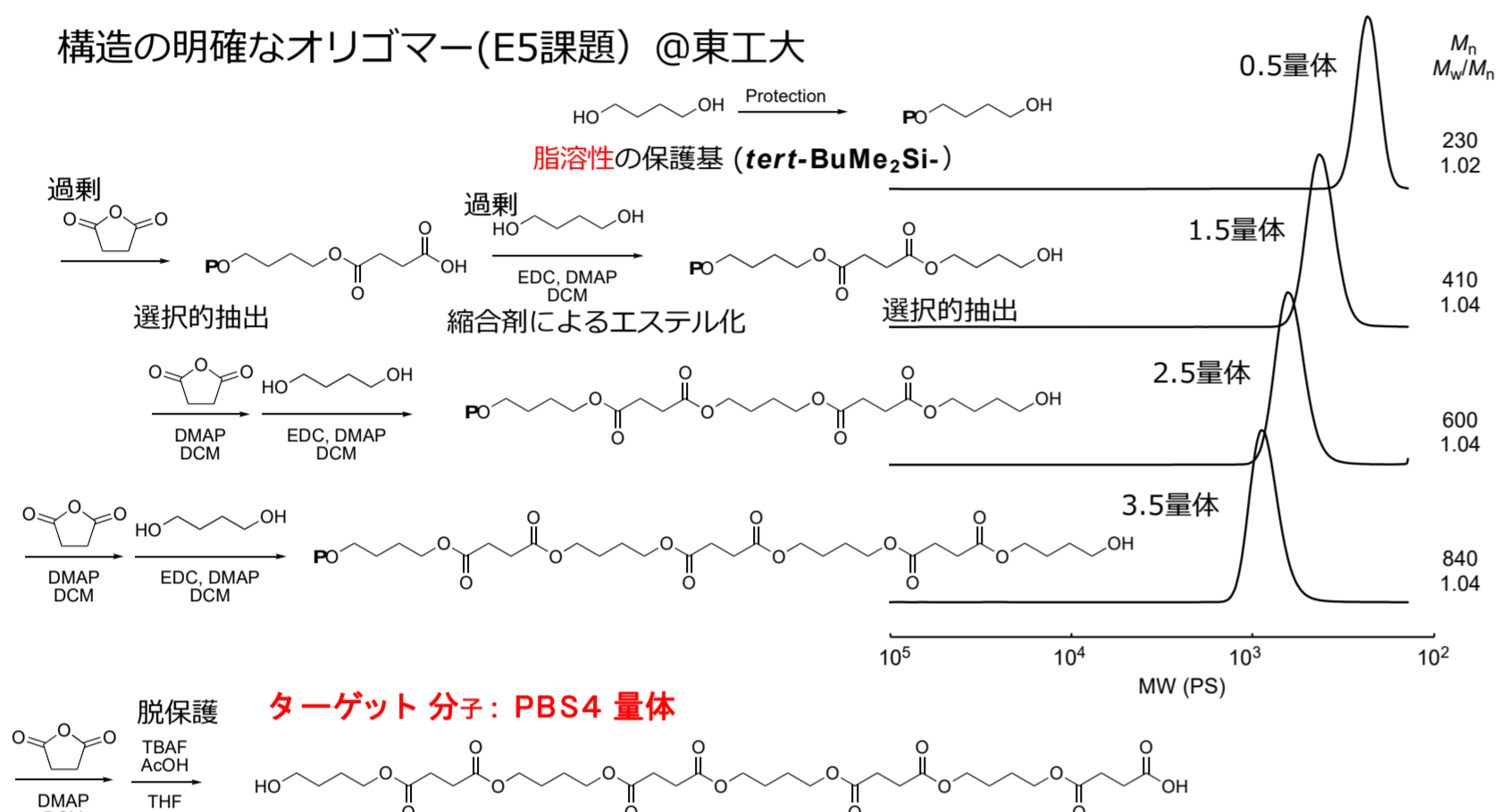
問合せ先: 佐藤浩太郎 (sato@cap.mac.titech.ac.jp)



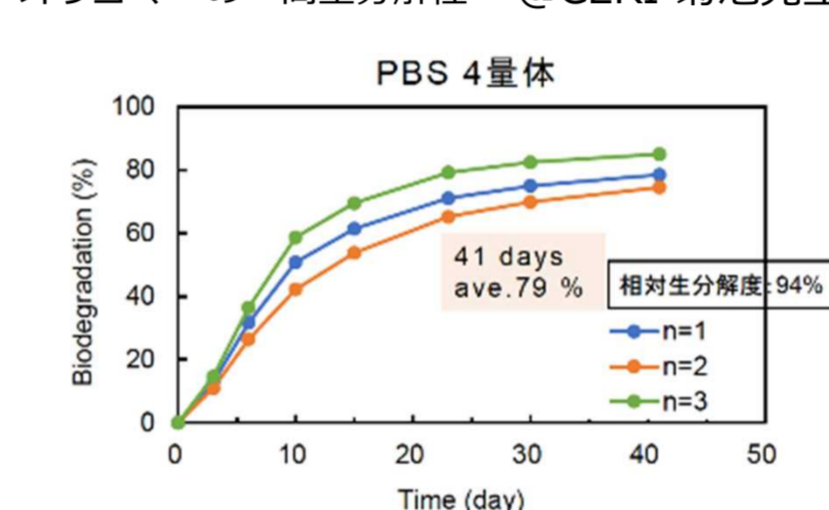
本グループでは、非可食性バイオマス由来マルチロック型分解性ポリマーの開発を目的として、石油化学品の反応で培った技術・知見・ノウハウを活かして精密重合を用いたマルチロック分解性技術を開発し、非可食性バイオマス为原料とした精密重合に展開することにより、海洋分解可能なマルチロック型バイオポリマーの製造手法のコンセプトを提案、産業界と官民一体で連携して実証する。

明確な重合度を有するPBSオリゴマーを用いた海洋スイッチ応答型PBSの合成と分解性評価

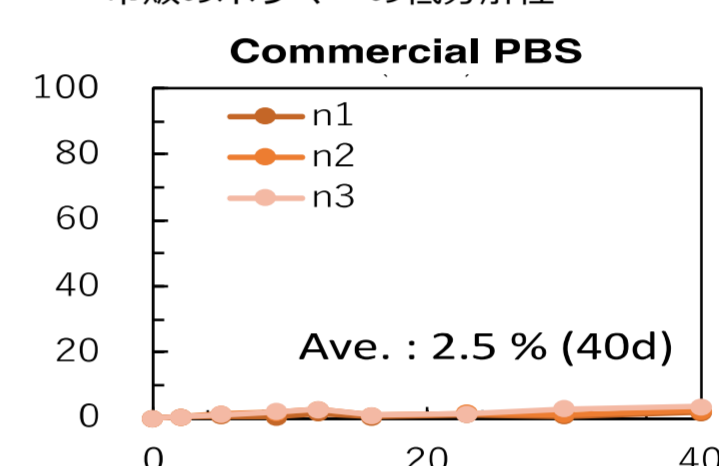
構造の明確なオリゴマー(E5課題) @東工大



オリゴマーの高生分解性 @CERI 菊池先生



市販のポリマーの低分解性



構造の明確な高生分解性オリゴマー

名大/東工大技術 (重付加)

名大技術 (脱保護誘起分解)

学学連携

バイオモノマー @RITE

加水分解スイッチ

アセタール結合

pHスイッチ

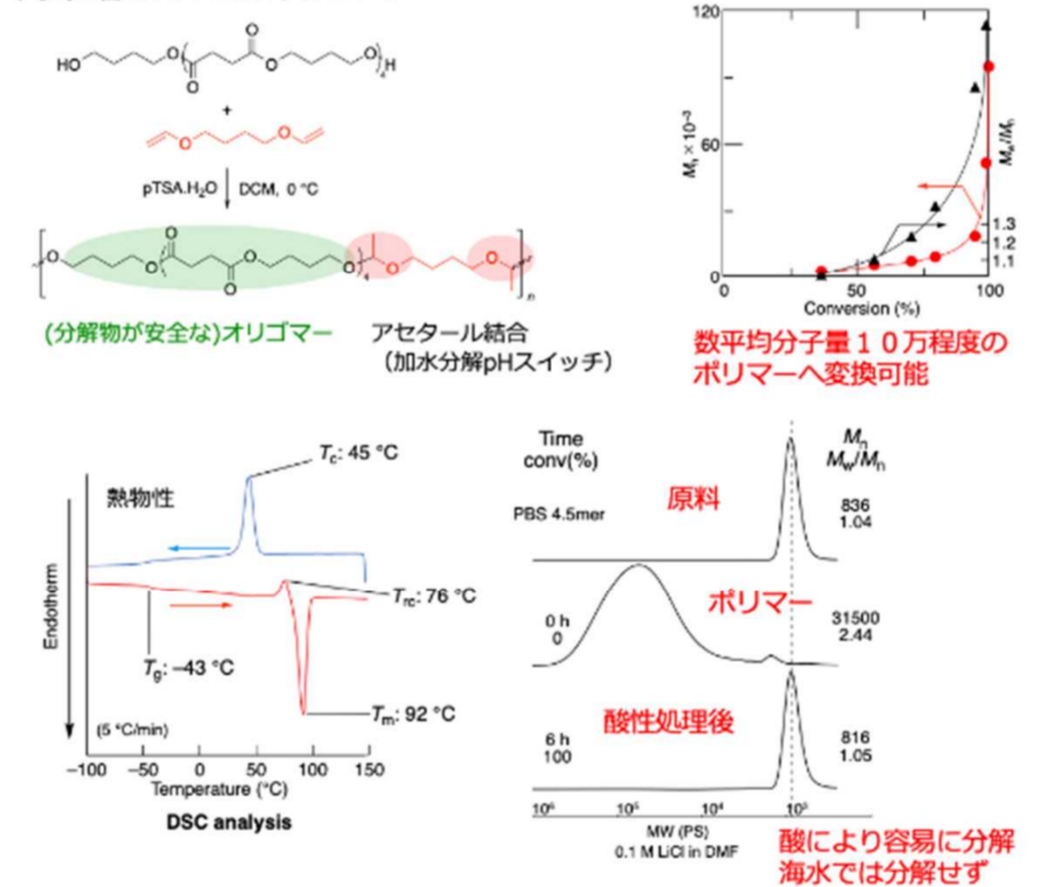
ヘミアセタールエステル結合

側鎖不安定エステル結合

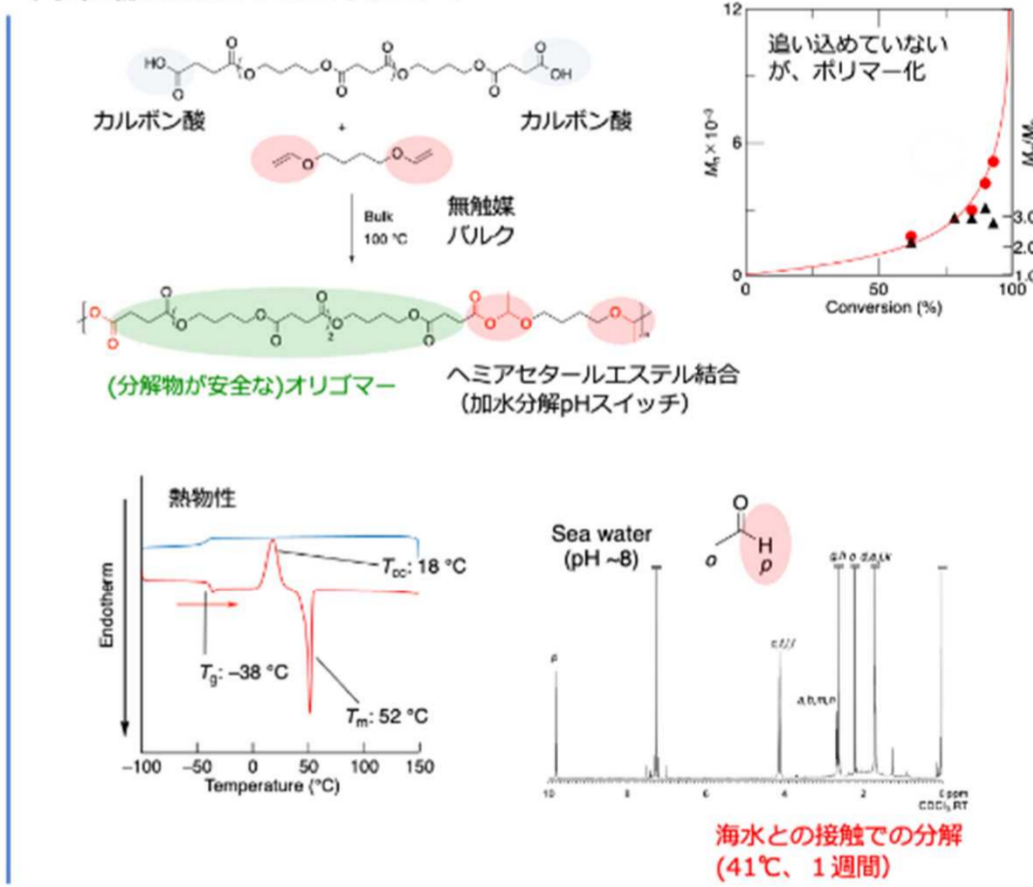
脱保護による誘起分解

分解性@東大/愛媛大 安全性@CERI 評価

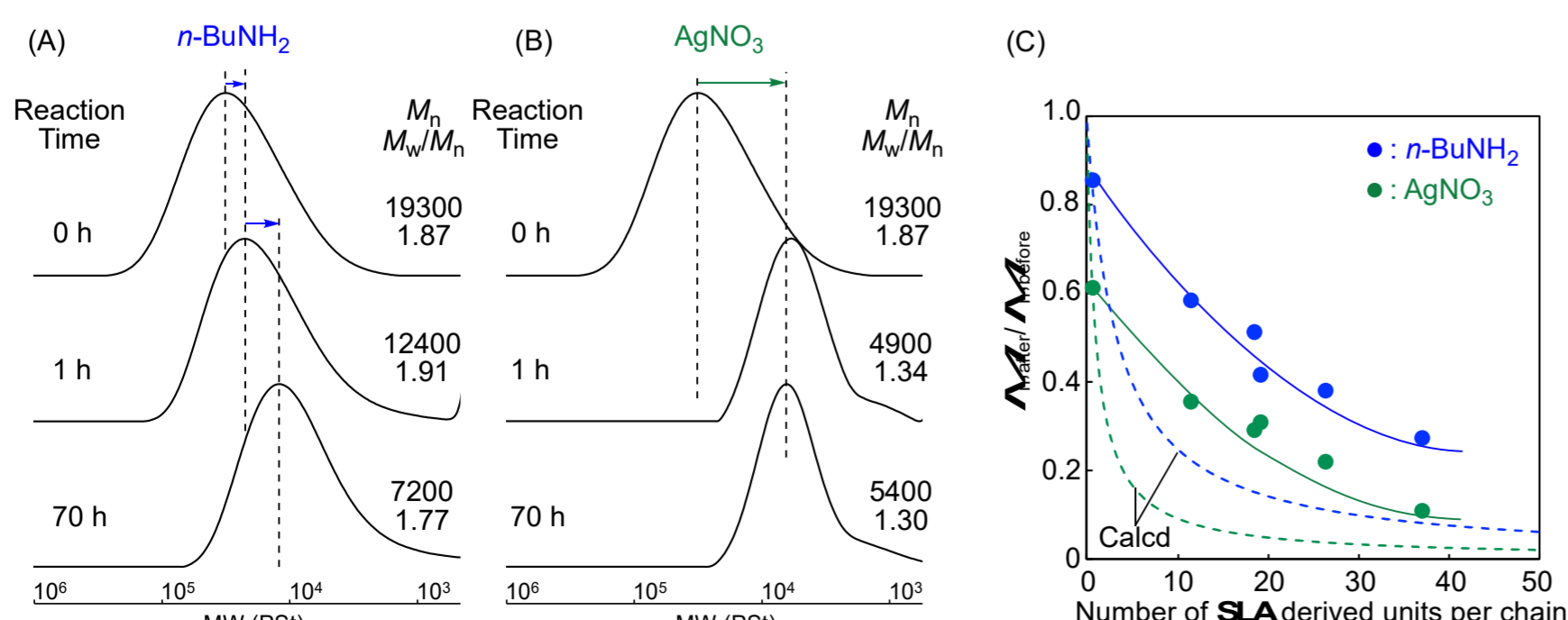
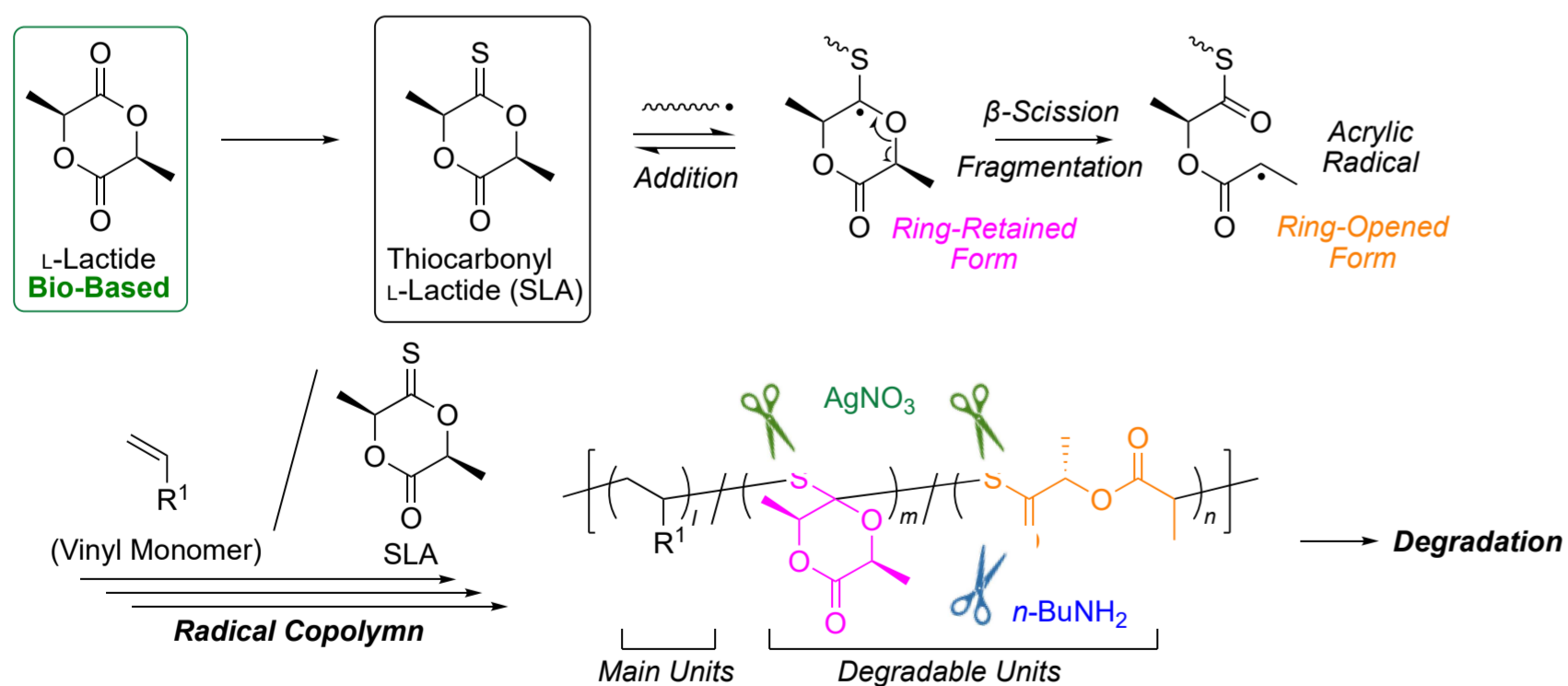
両末端OH PBSオリゴマー



両末端COOH PBSオリゴマー



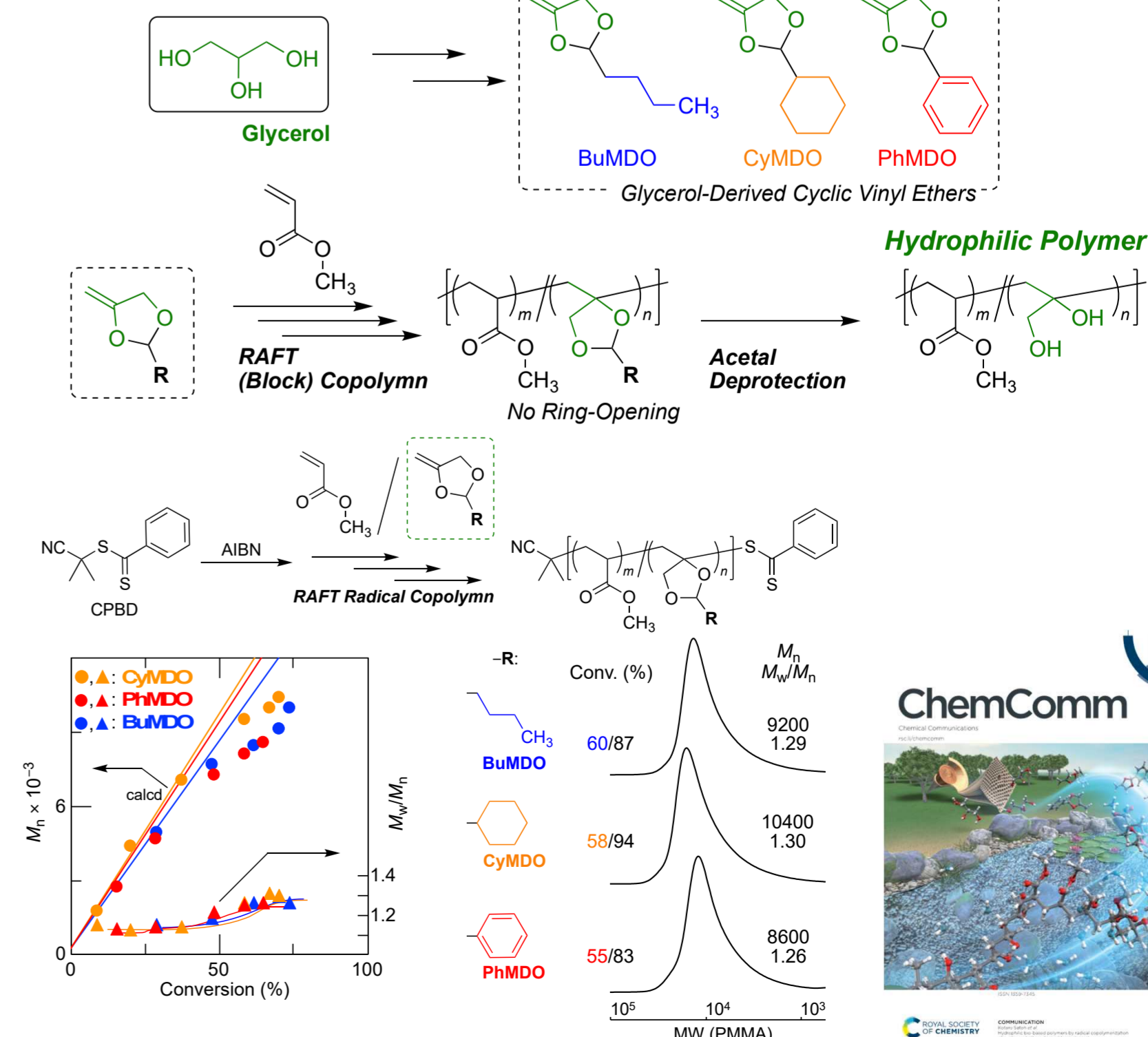
植物由来環状チオカルボニルモノマーのラジカル共重合によるマルチ分解性ビニルポリマーの合成



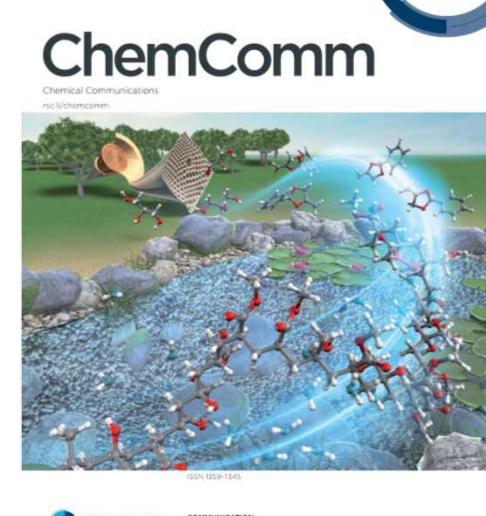
特願 2021-131293. 特開 2023-025873. *Macromol. Rapid Commun.* **2023**, *44*, 2200537.

グリセロール由来環状ビニルエーテルの精密重合による親水性バイオベースポリマーの合成

From Renewable Resources



Chem. Commun. **2022**, *58*, 8766.



番号: A-15-12J

PJ: 非可食性バイオマス为原料とした海洋分解可能なマルチロック型バイオポリマーの研究開発

テーマ名: 非可食バイオマス为原料としたバイオモノマー生産とポリマー分解酵素の開発

担当機関名: 公益財団法人地球環境産業技術研究機構(RITE)

問合せ先: 乾 将行 inui@rite.or.jp (清水 哲、Dita Grinanda、須田雅子、田中裕也、平賀和三)



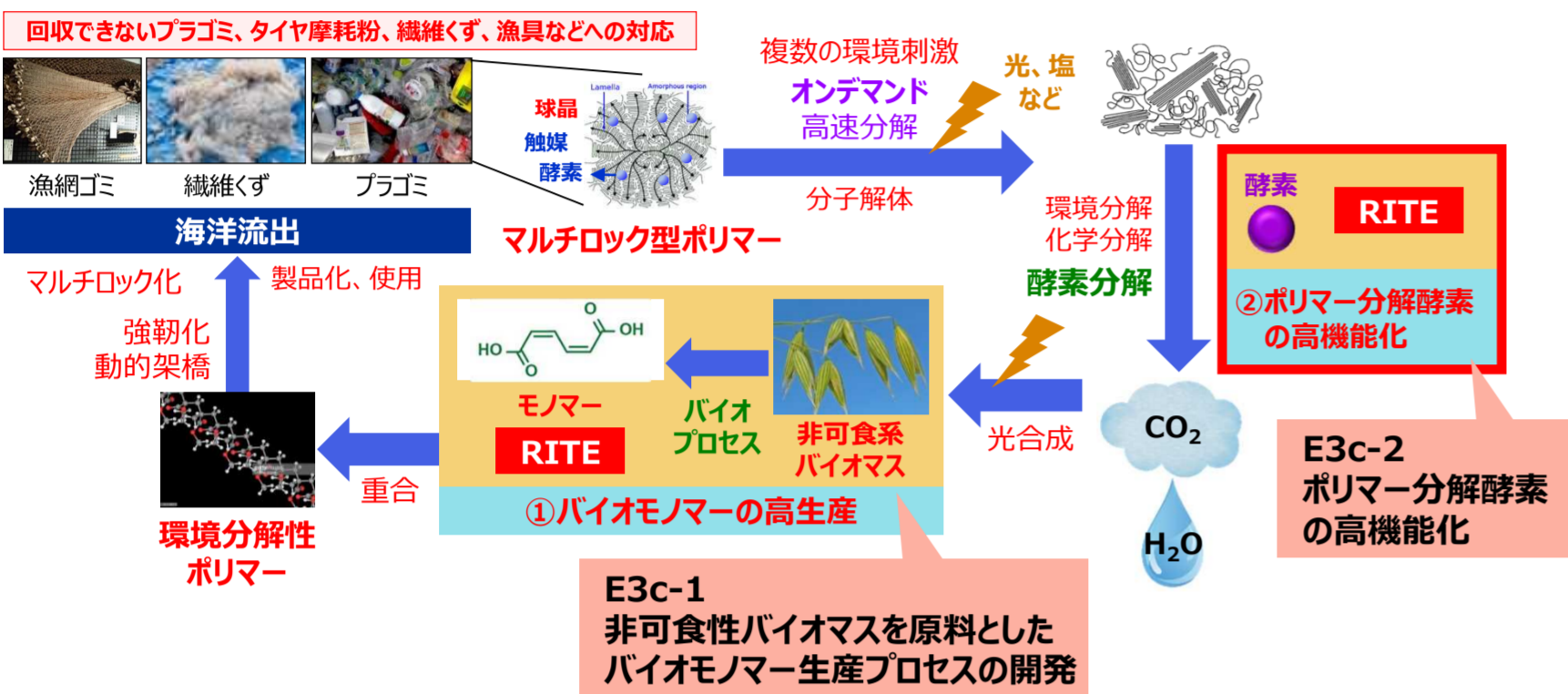
【目的】海洋プラスチック問題を解決するため、使用時は分解を抑えてタフネスを発揮するが、海洋環境中に散逸した場合、複数の刺激によって高速分解が始まり、最終的にCO₂と水にまで分解される「マルチロック型バイオポリマー」を開発。従来極めて難しいとされてきた「タフネス」と「生分解性」を両立させる「マルチロック型バイオポリマー」の開発を通じて全く新しい持続可能な資源循環の実現を目指す。

【RITEの開発項目】

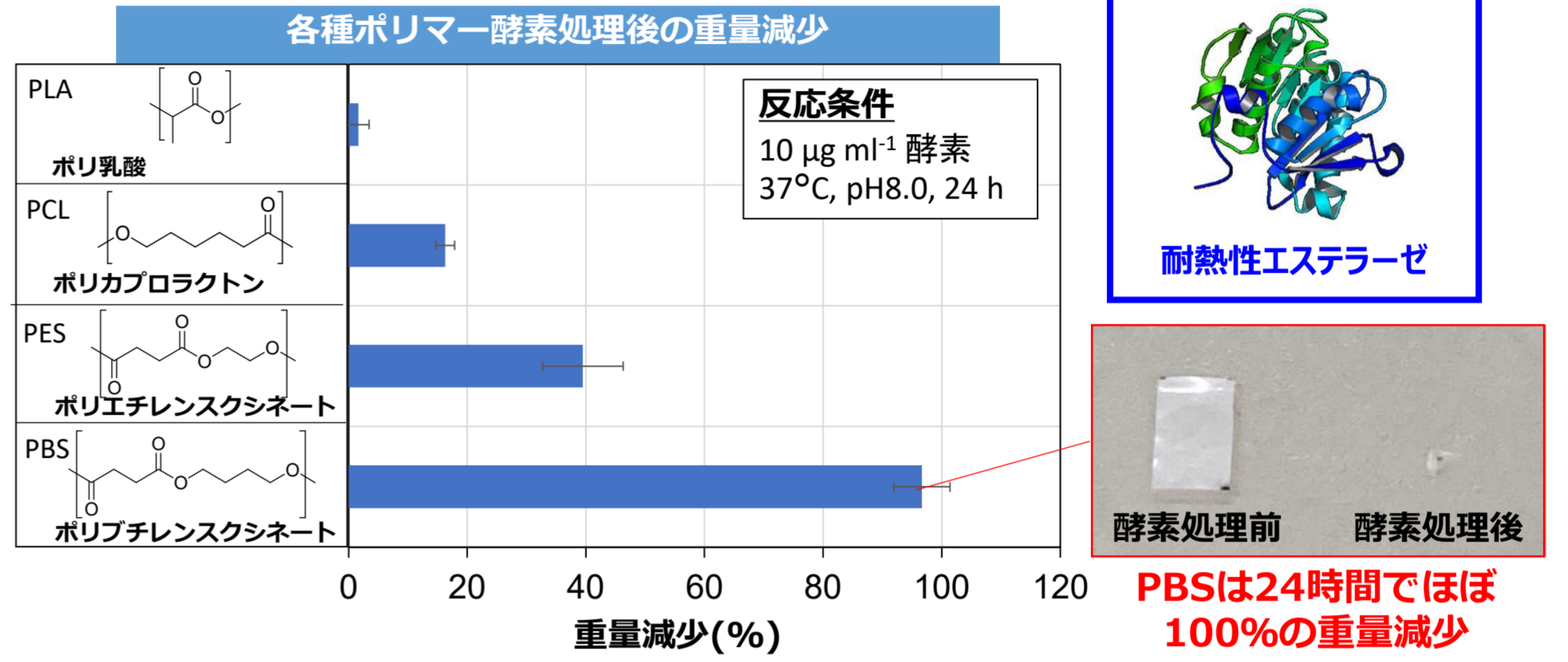
①バイオモノマーの高生産

②ポリマー分解酵素の高機能化

2023年度はポリマー分解酵素の高機能化に注力

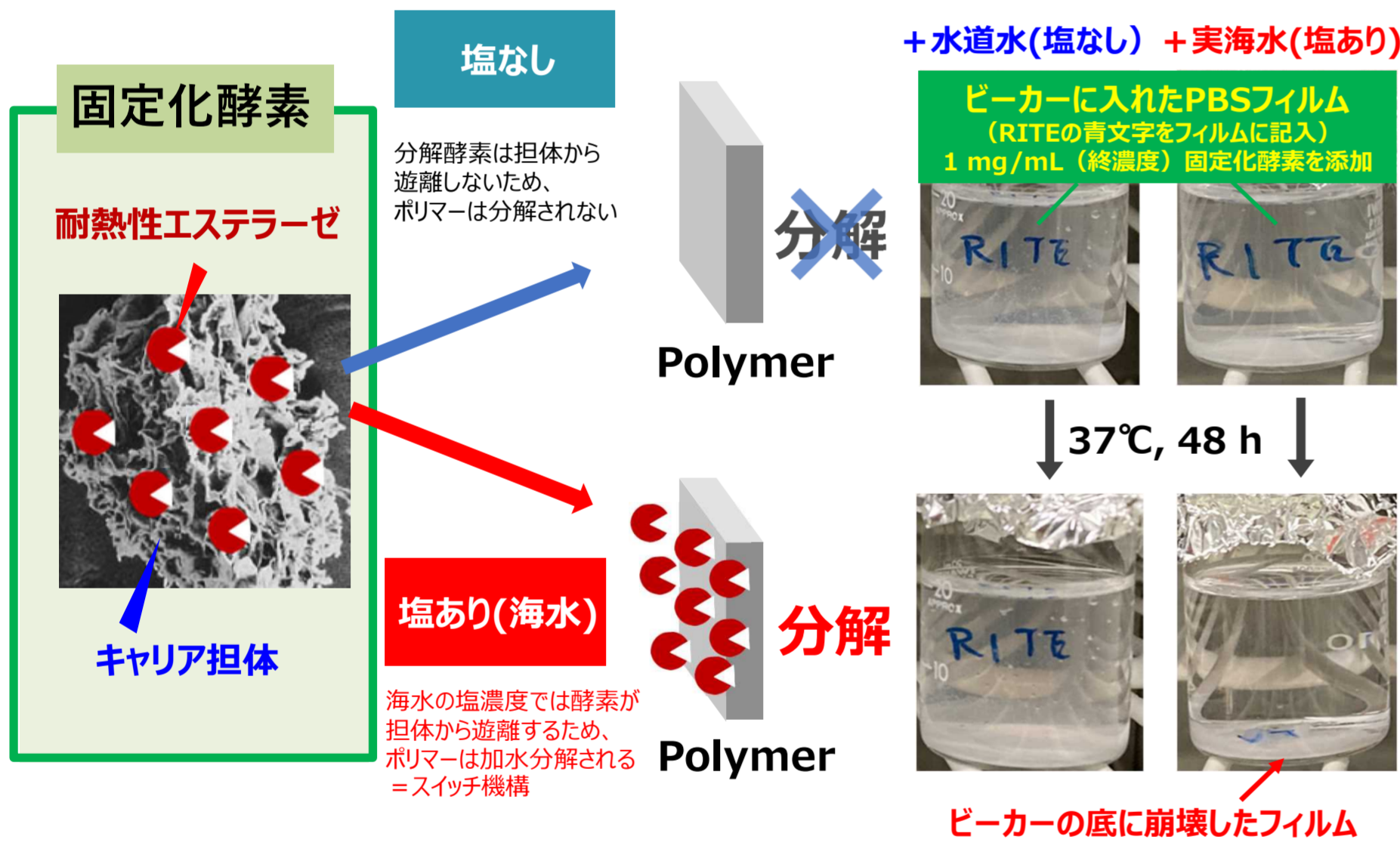


多様な脂肪族ポリエステルを分解する耐熱性エステラーゼ



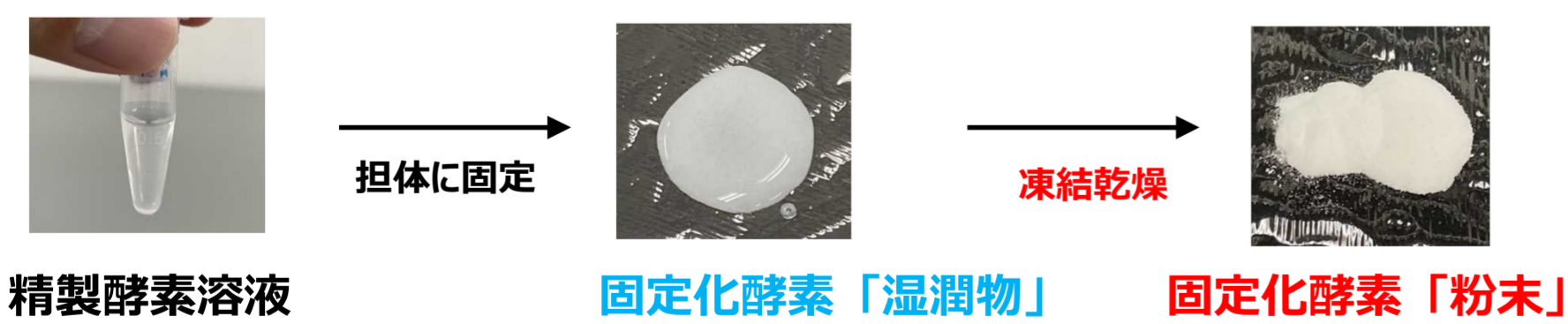
スクリーニングの結果、多様な脂肪族ポリエステルを分解する耐熱性エステラーゼを発見

実海水中でのスイッチ機能の実証

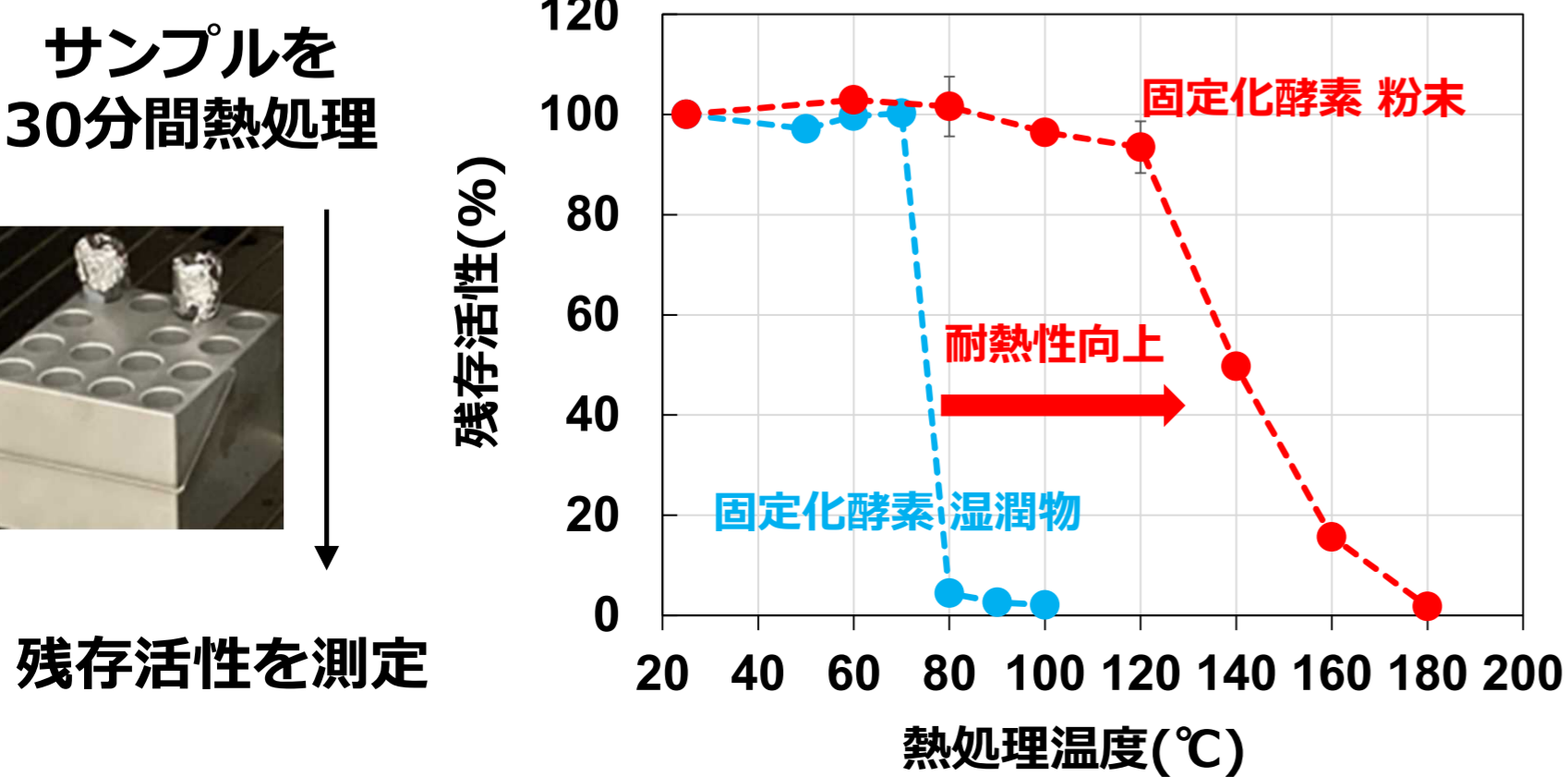


実海水中でスイッチ機構が機能することを確認した

酵素の担体への固定と凍結乾燥処理による耐熱性の向上



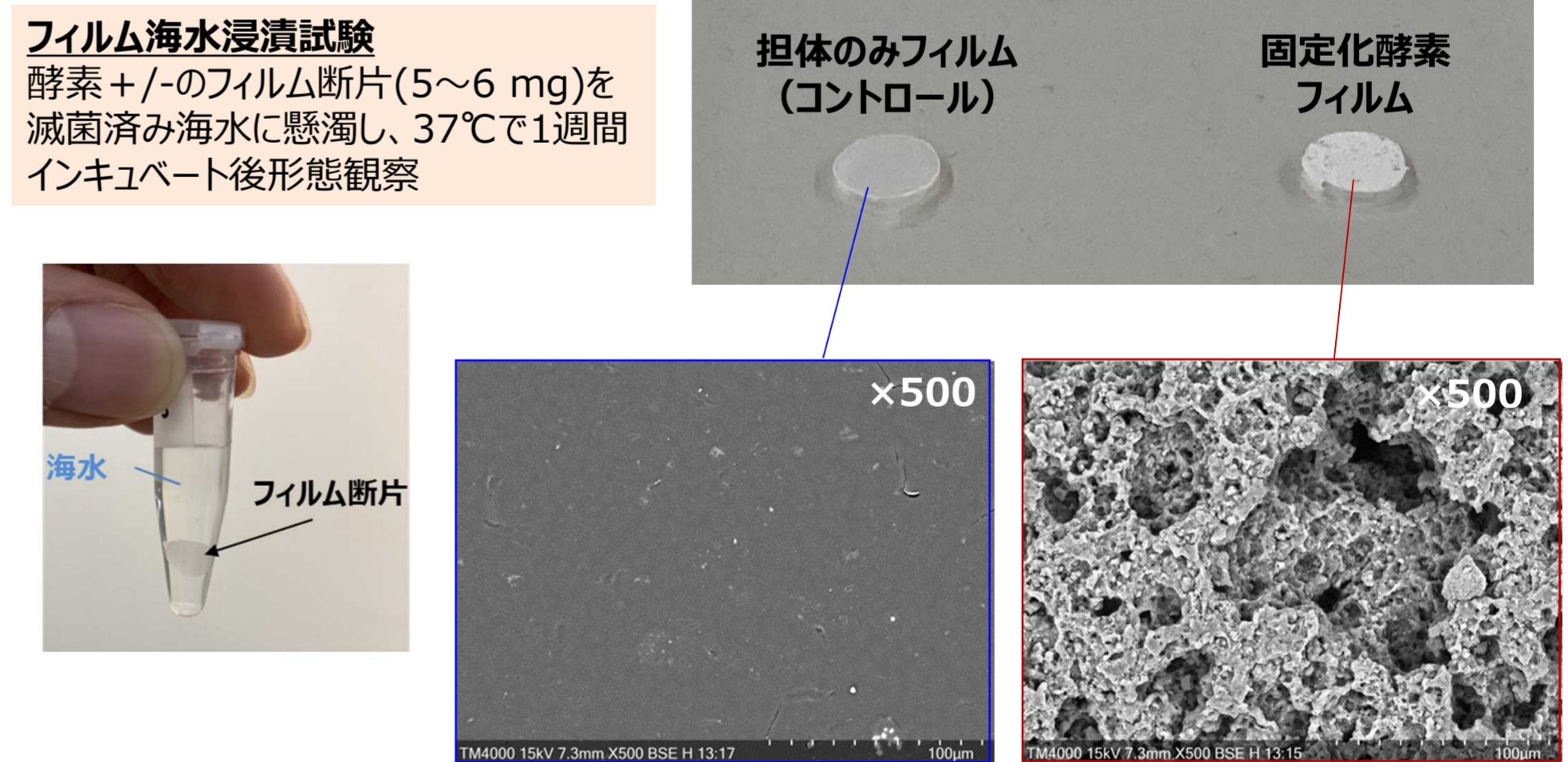
固定化酵素を凍結乾燥処理して粉末化することで耐熱性が飛躍的に向上した



固定化酵素とPBSの混練試験



混練フィルムの海水における分解



固定化酵素を混練したフィルムは海水中で分解した → 混練処理後に酵素が活性を保持していることが示された

今後の開発ポイント

- ・ポリマー分解酵素のスクリーニング
・担体の検討
・耐熱性変異と酵素固定粉末化の組み合わせの検討
・固定化酵素のポリマーへの混練条件の検討 (温度、時間、せん断力、酵素添加量)
・企業との連携の検討

番号: A-15-13J

PJ: 非可食性バイオマスを原料とした海洋分解可能なマルチロック型バイオポリマーの研究開発

テーマ名: 海洋生分解性ポリマーの成形加工による高次構造制御と高タフネス化

担当機関名: 山形大学 伊藤研究室

問合せ先: ihiroshi@yz.yamagata-u.ac.jp

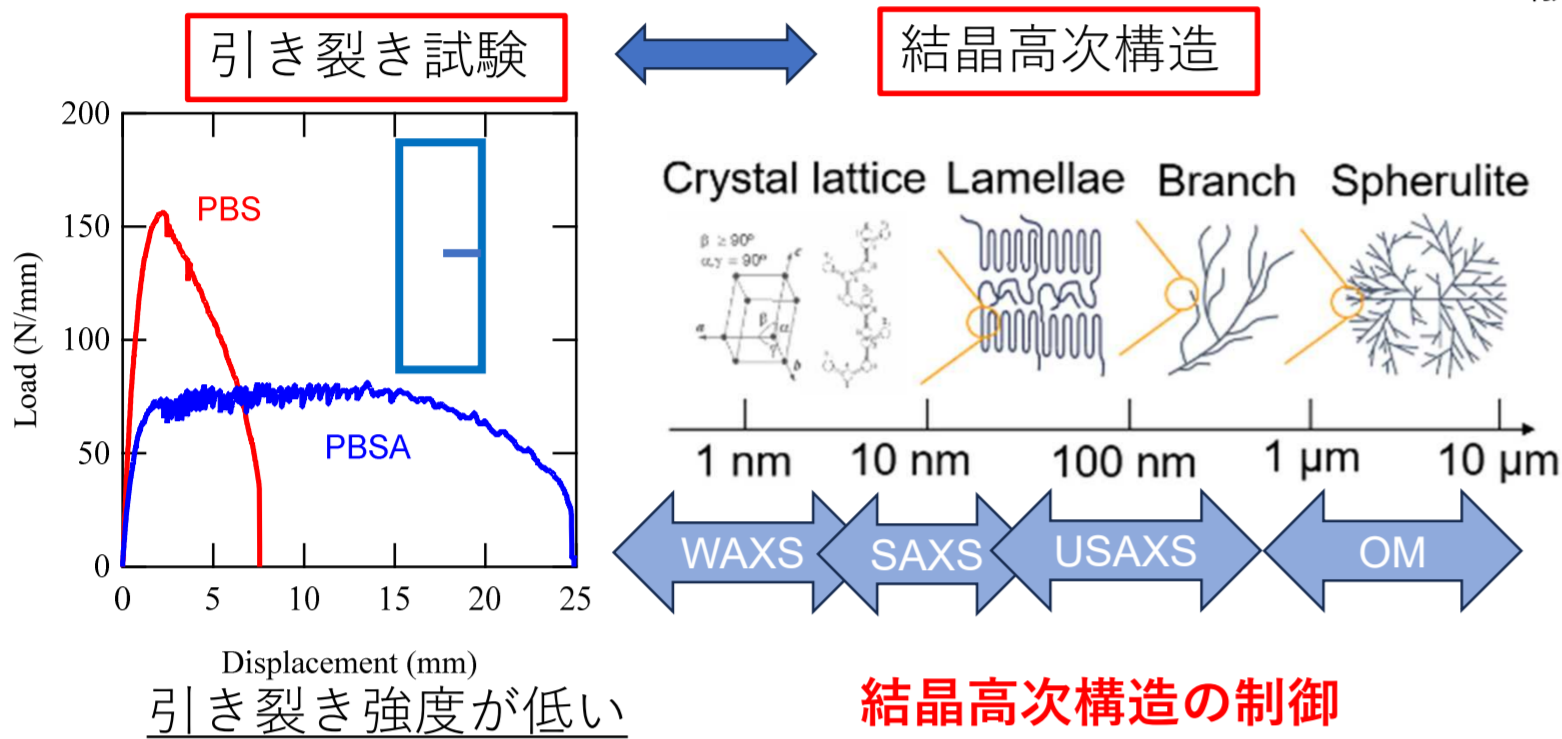


PBSフィルムの低引裂性の機構解明および高強度化

Introduction

BioPBS(Polybutylene Succinate)

- ✓ 生分解性 → サークュラー
- ✓ バイオマスベース → エコノミー
- ✓ 耐熱性 → フィルムとして利用
- ✓ 柔軟性



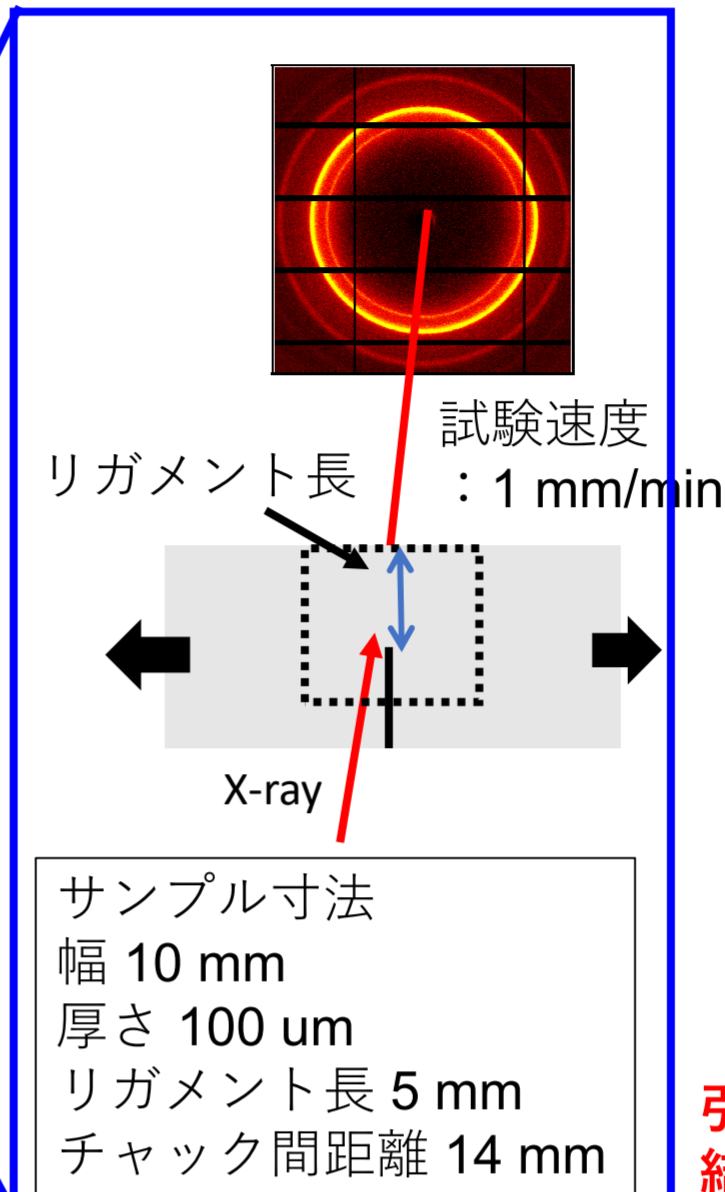
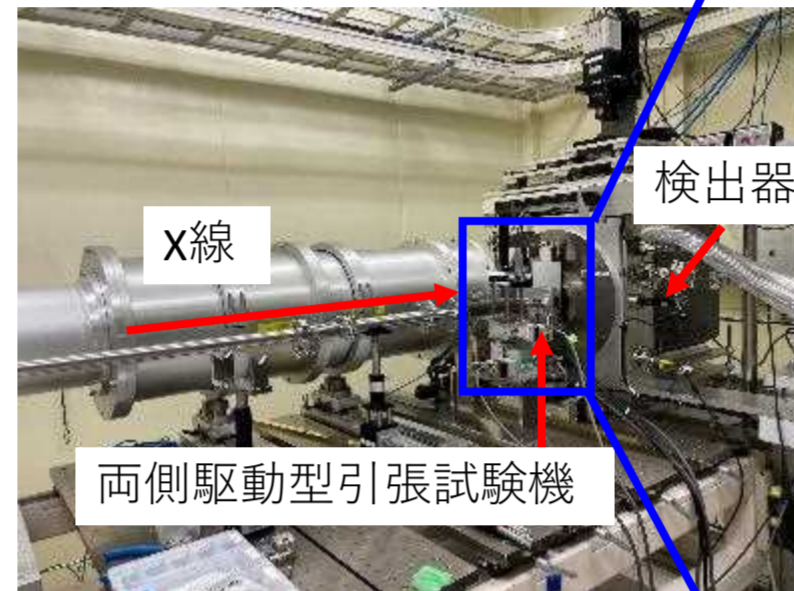
PBSフィルムの低引裂性の機構解明

結晶高次構造の制御による引き裂き強度の向上

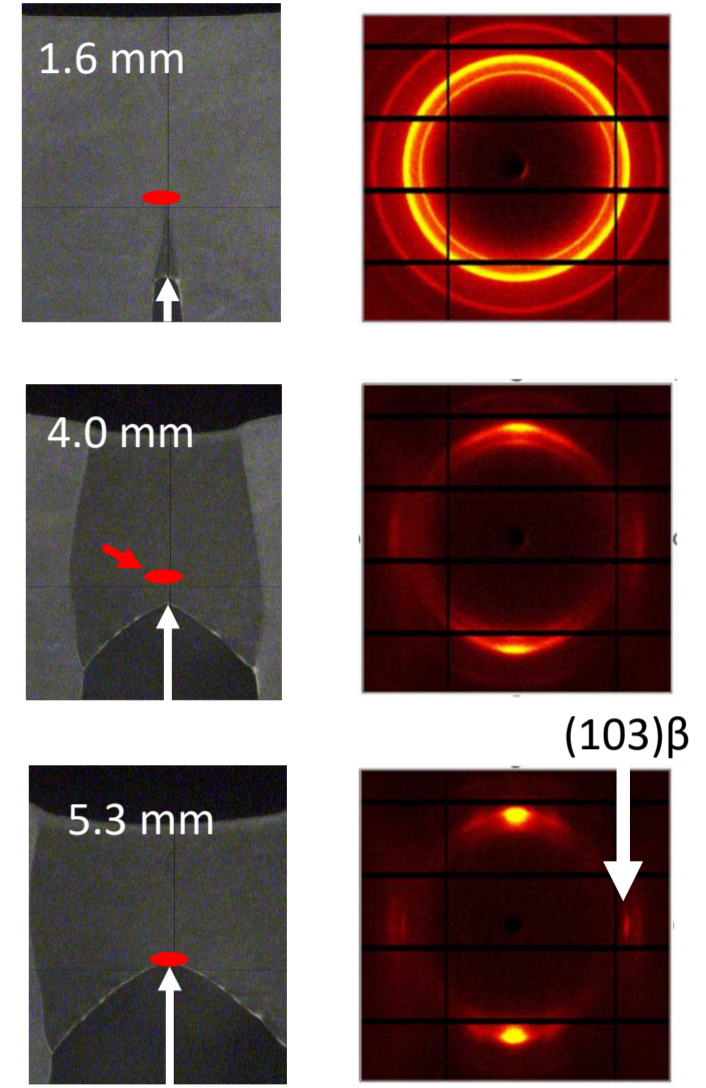
Experimental

時分割広角X線散乱法

BL38B1, SPring-8
波長: 0.8 Å
サンプル-検出器間距離: 27.3 cm
散乱ベクトル: $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$



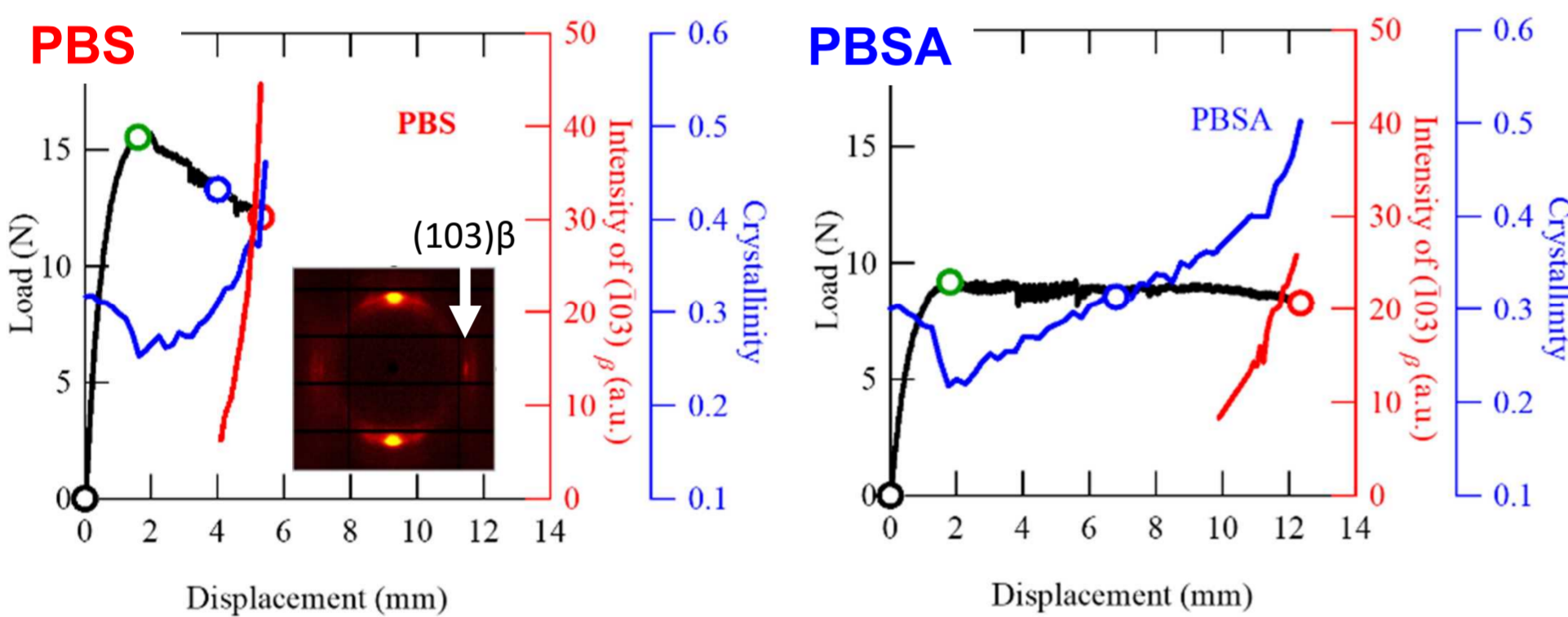
結晶構造



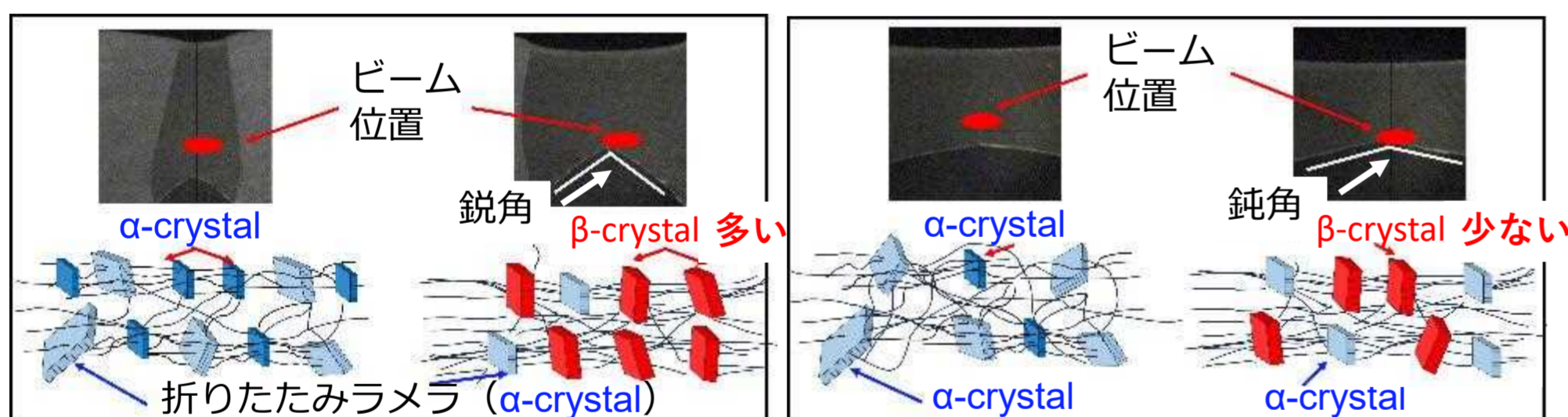
切り欠き先端でβ晶由来のピーク出現

引き裂き先端では再結晶化により結晶化度が増加し、α晶からβ晶へ結晶転移が起きている。

低引裂性の機構

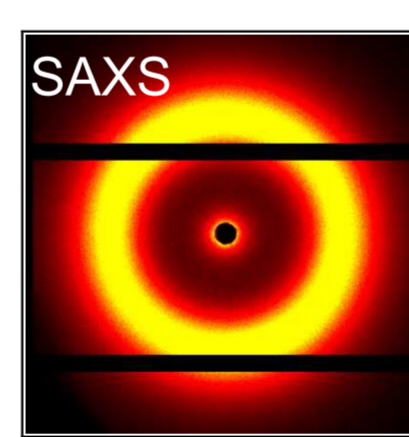
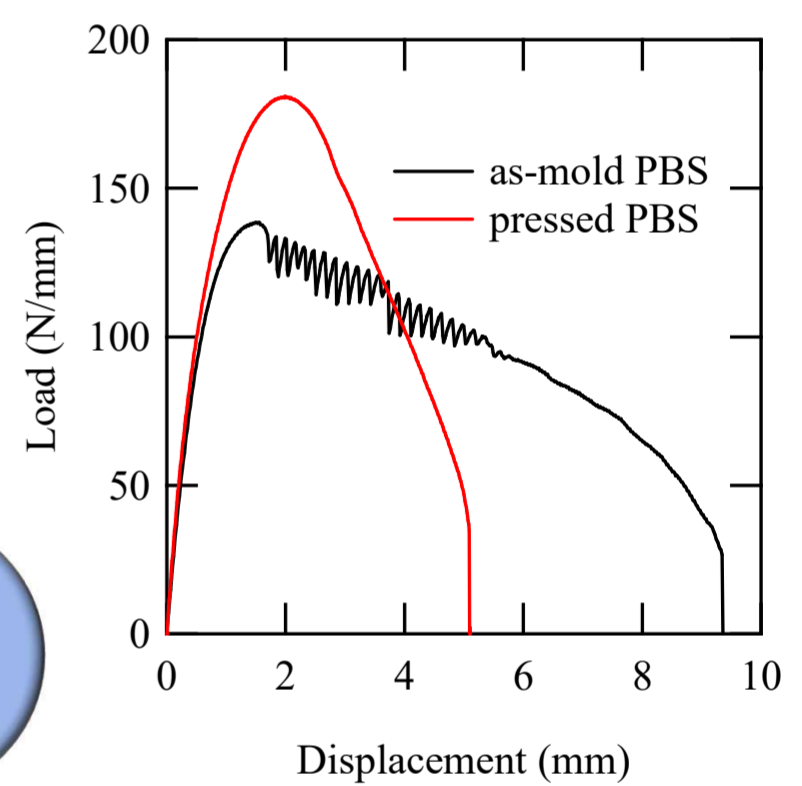


PBSAと比べてPBSのほうが結晶化度およびβ-crystalの量が劇的に変化する



β-crystal によって硬くなり壊れやすくなる

高圧プレスによる高強度化



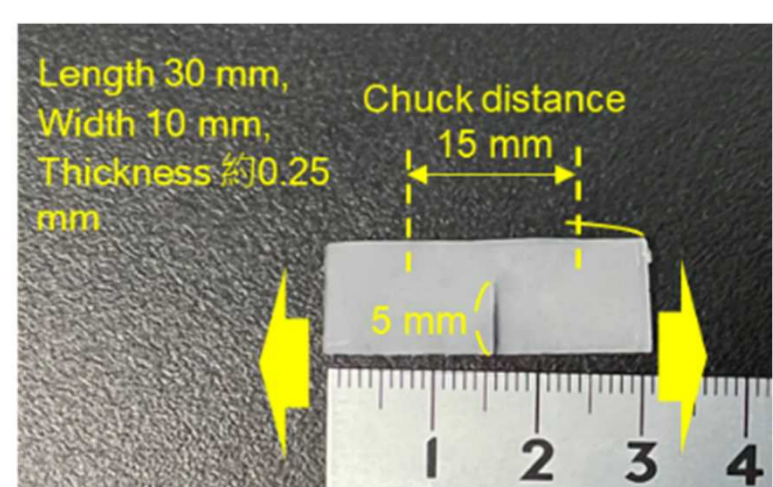
	As-mold PBS	Pressed PBS
降伏強度 (N/mm)	138	181
破断変位 (mm)	9.34	5.09

等方的に広がっている→面配向している

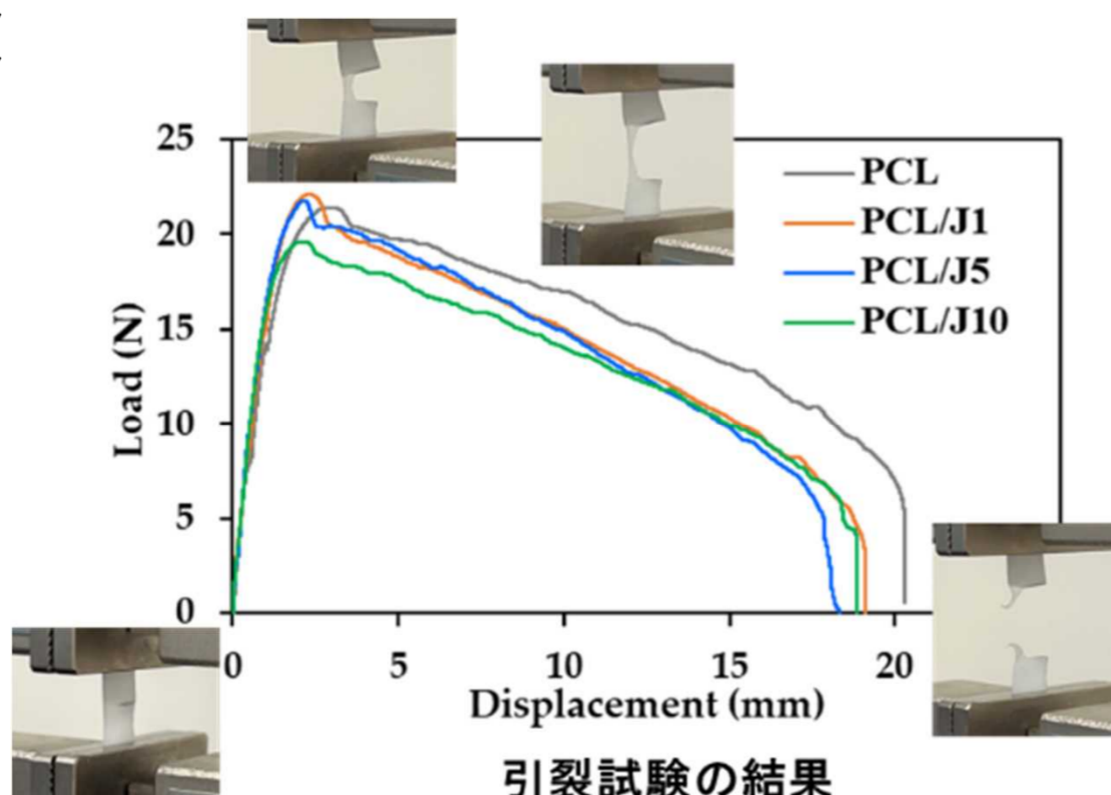
引き裂き強度の向上を達成

海洋生分解性のフィラーとしてクラゲ(タンパク質)の検討

PCL/クラゲフィルムの引き裂き試験



測定サンプル (n=5)
PCL
PCL/J1
PCL/J5
PCL/J10



引張速度 5 mm/min
環境温度 23°C

引き裂き試験結果

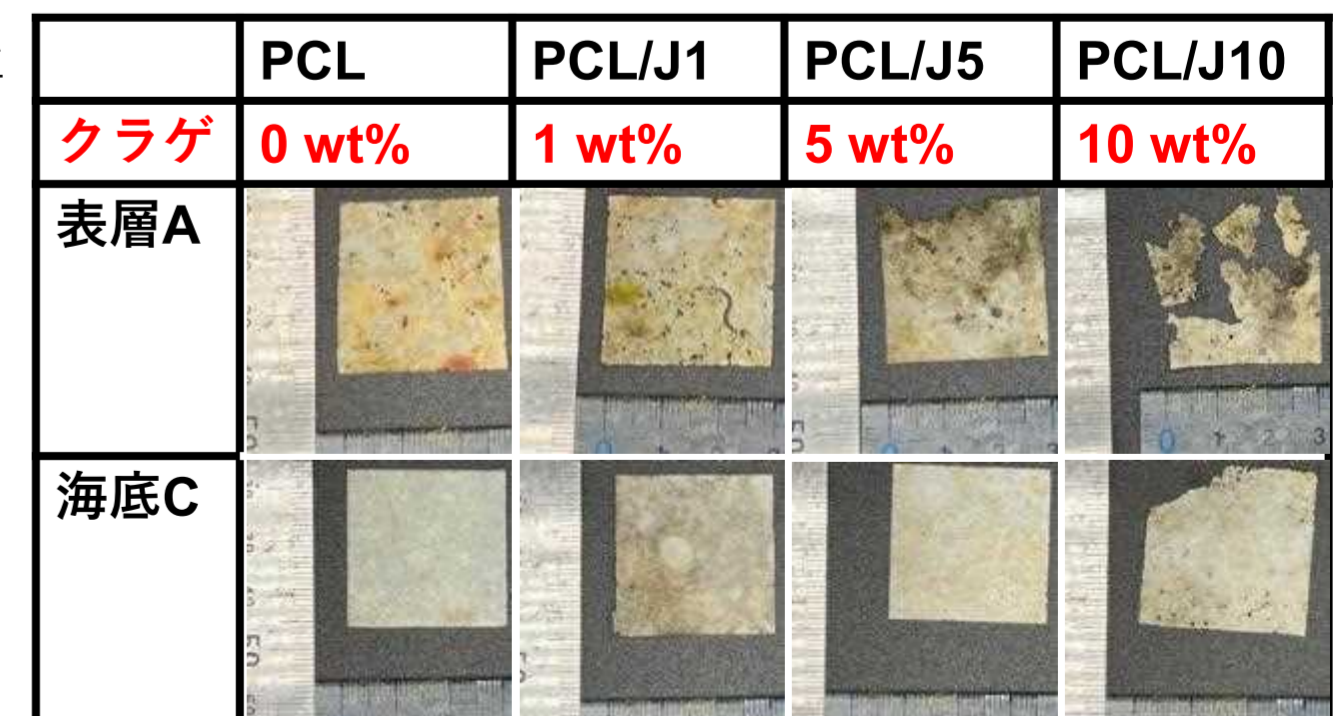
Sample	Tearing force (N)	Tearing strength (N/mm)	Displacement (mm)
PCL	21.4	76.5	20.3
PCL/J1	22.1	82.9	19.1
PCL/J5	21.7	75.0	18.4
PCL/J10	19.6	72.0	18.8

引き裂き強度に大きな変化はないが、クラゲを1wt%添加した場合、引き裂き強度が向上した。しかし、クラゲ含有量を5wt%と10wt%まで増加させると、引き裂き強度が低下した

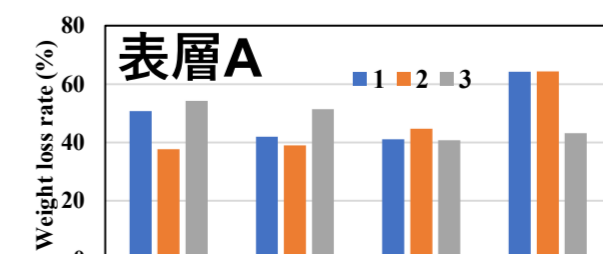
クラゲ配合により引裂の変位量が若干減少

PCL/クラゲフィルムの海洋フィード試験

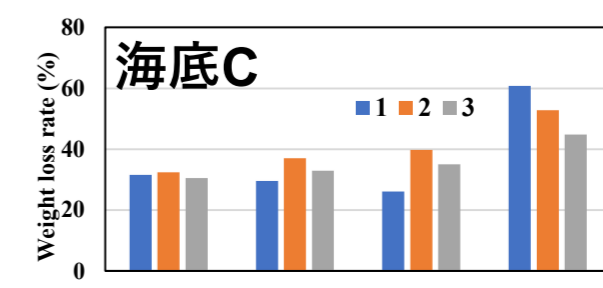
サンプルの外観
6ヶ月後の結果
洗浄後



重量減少率 n=3



クラゲ含有量が多いシートほど、重量減少率が高い



PCL/J10は、表層Aおよび海底Cの両方で、約60%という高い重量減少率を示した

番号: A-15-14J

PJ: 非可食性バイオマス为原料とした海洋分解可能なマルチロック型バイオポリマーの研究開発

テーマ名: 海洋環境におけるマルチロック型バイオポリマーの長期動態・生態影響予測システムの開発

担当機関名: 愛媛大学

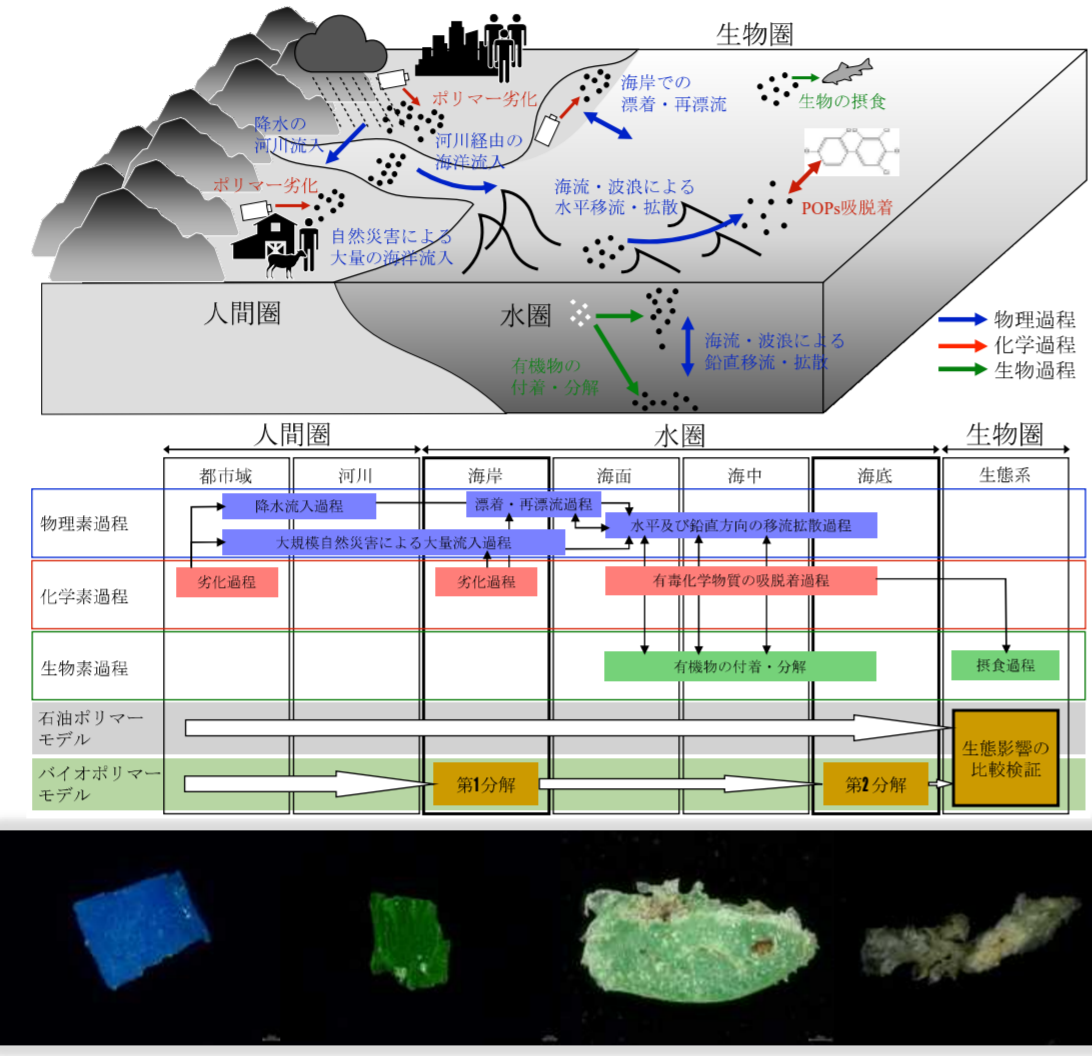
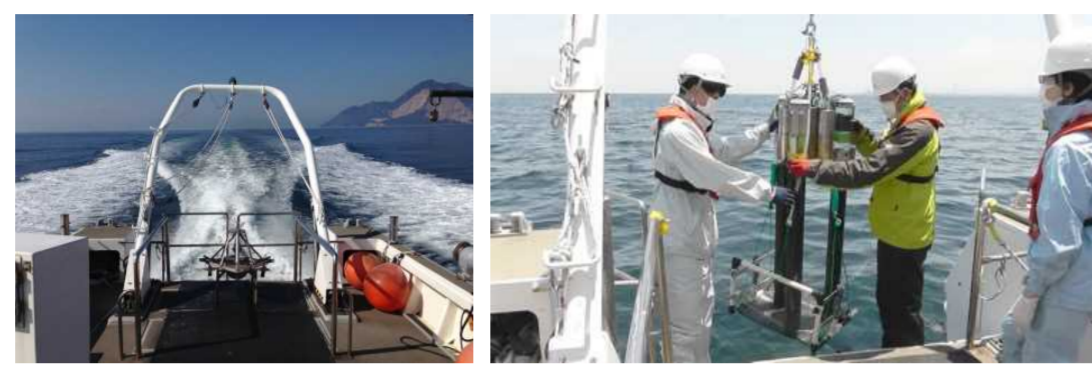
問合せ先: 大学院理工学研究科 日向 博文(hinata.hirofumi.dv@ehime-u.ac.jp)



愛媛大学研究概要

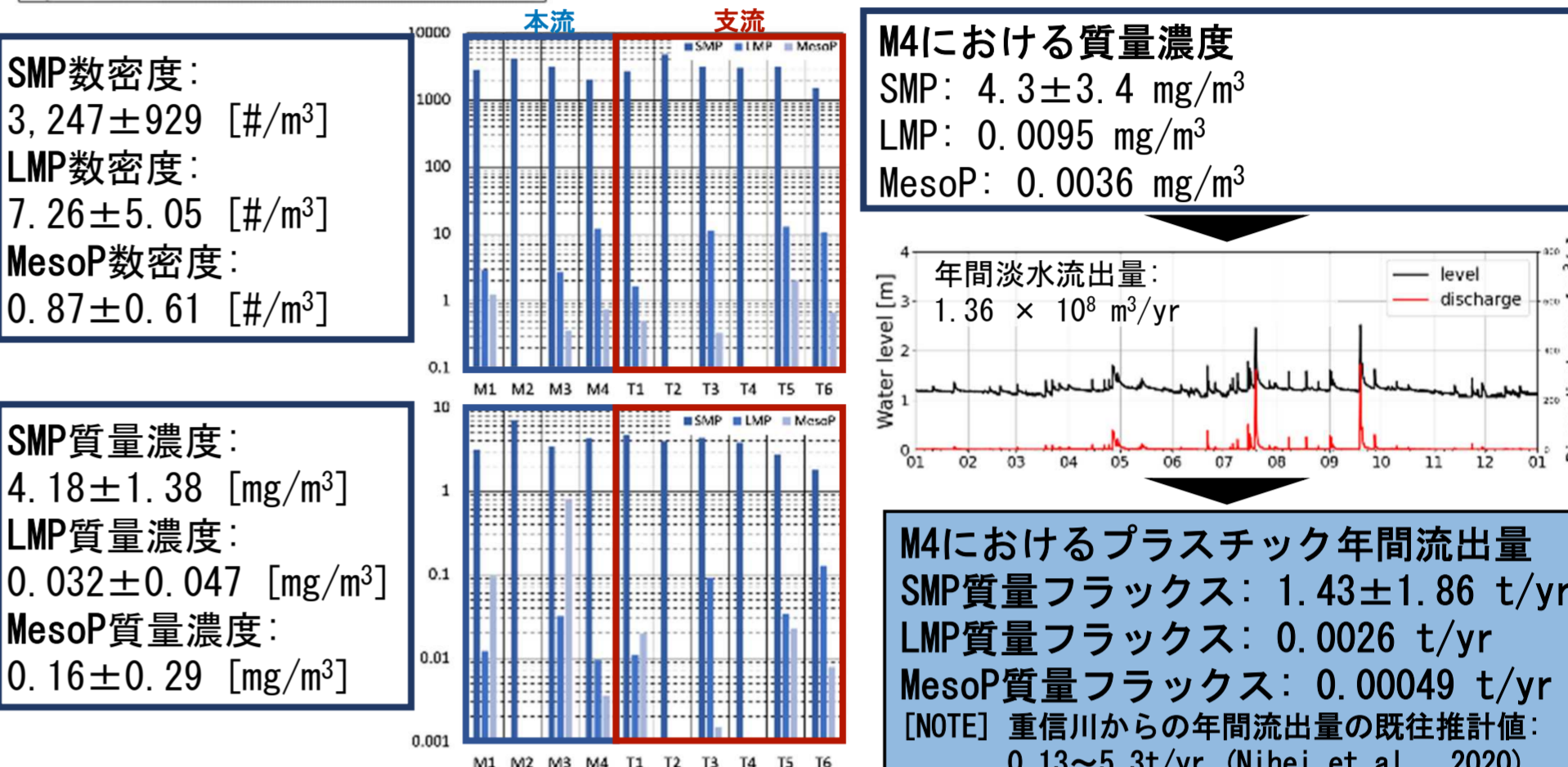
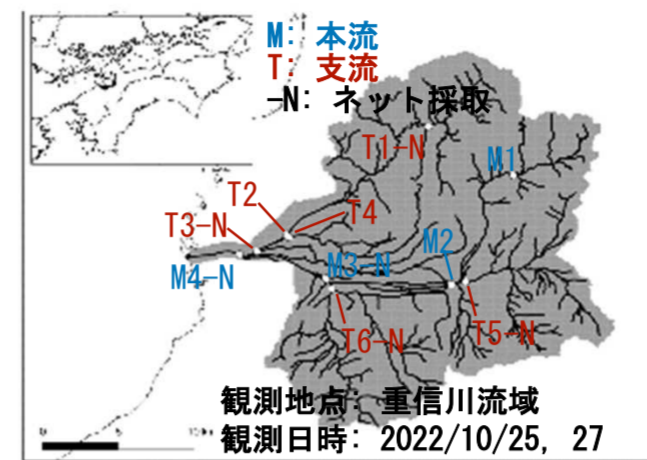
マルチロック型バイオポリマーの海洋環境における長期動態及び生態影響を予測するためのシステムを開発する。対象とする領域を複数のレザバーに分割し、レザバー内のポリマーストックと滞留時間、及びレザバー間のポリマーフラックスをプロセスの物理-生物-化学モデルにより定量化し、最終的にはシステム論的な視点から包括的に全体を理解していく。

主に瀬戸内海圏を対象とした調査、観測、数値解析を行い、広域計算のための基礎技術を蓄積する。素過程モデルを統合モデルへと組み込むとともに、計算対象領域を北西太平洋へと拡張していく。最終的には構築したモデルを使い北西太平洋を対象とした計算を実行し、生態影響評価を行う。



陸域起源プラスチックフラックスの推計

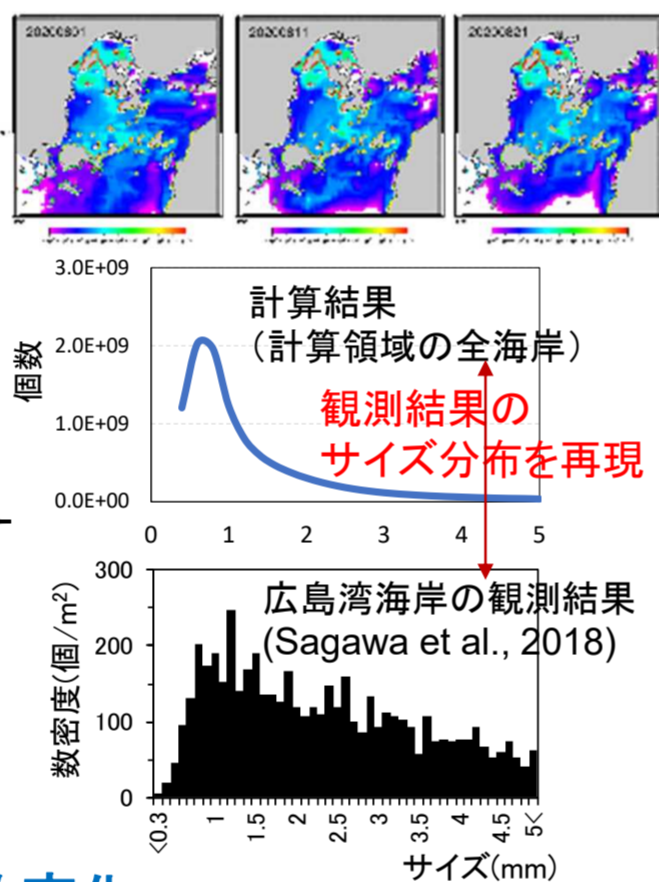
現地観測に基づきプラスチック粒子の年間流出量を推計した



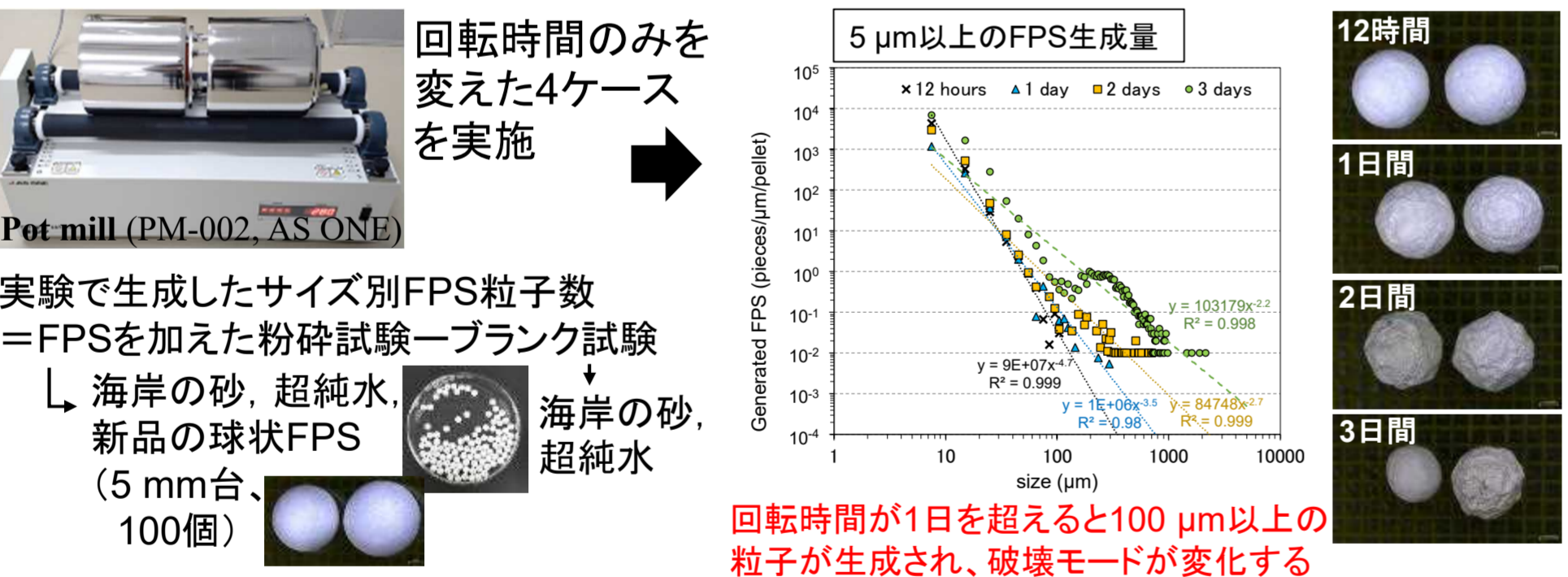
海岸での分解モデル開発

広島湾における発泡スチロール(FPS)分解モデル

①基礎方程式: 2次元移流拡散方程式
②海岸過程 (漂着-滞留-再漂流過程)
③分解過程: 10日経過後, FPSの各サイズで正規分布曲線(σ=0.1)に基づいたサイズ分配を実施

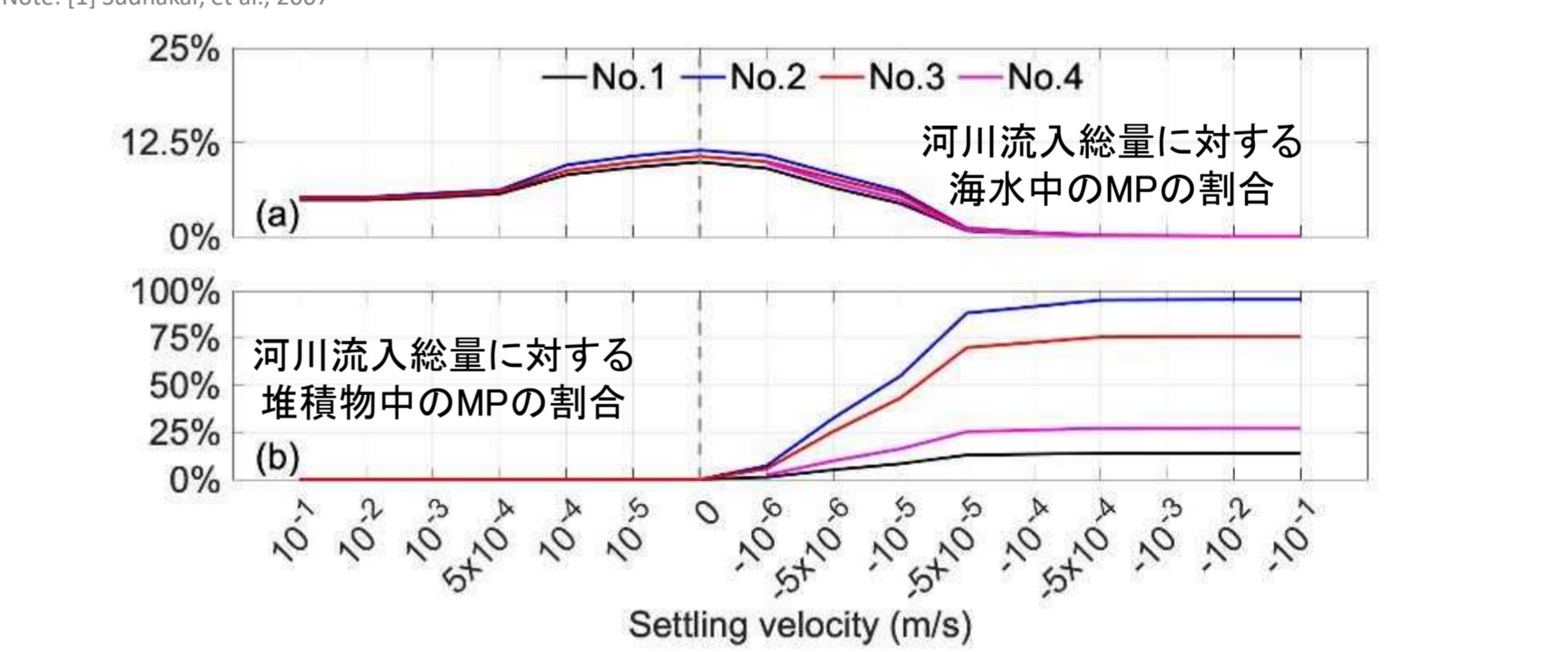


粉碎試験で生成したFPS粒子のサイズ分布の時間的変化



瀬戸内海における生分解性MPの動態

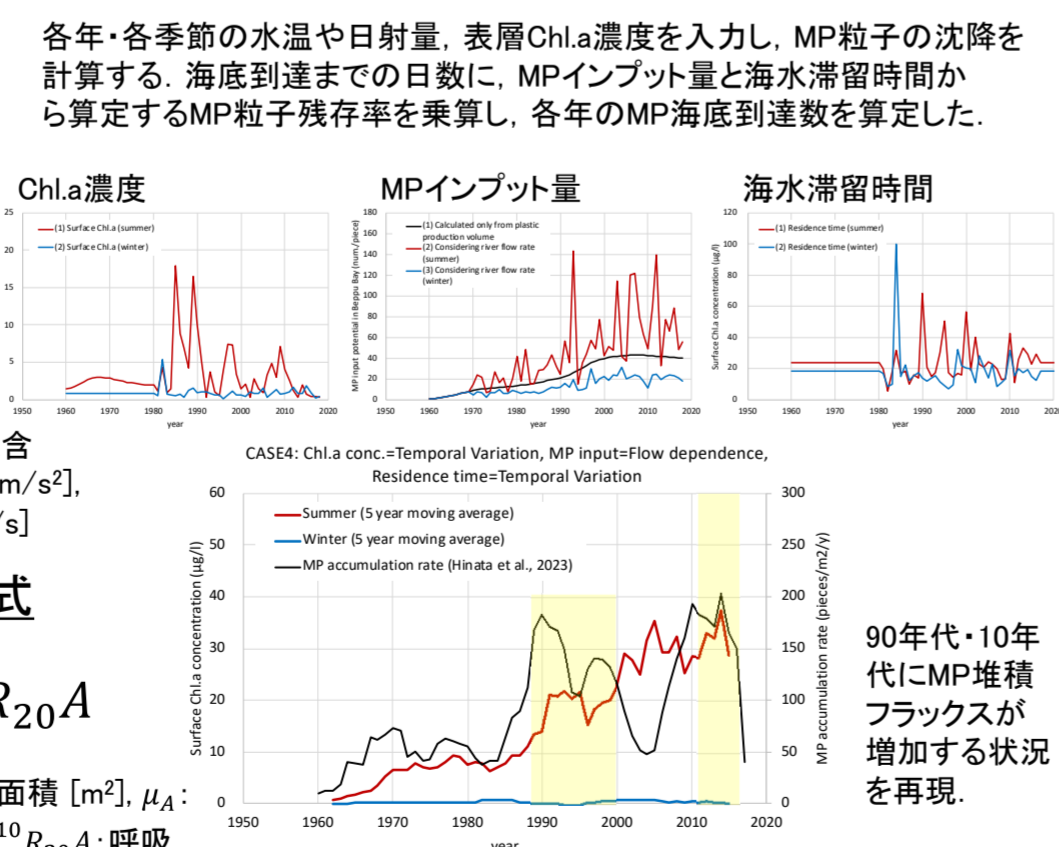
支配方程式:
分解項:
Table with 4 cases showing settling and sedimentation rates for different cases.



海底堆積モデル開発

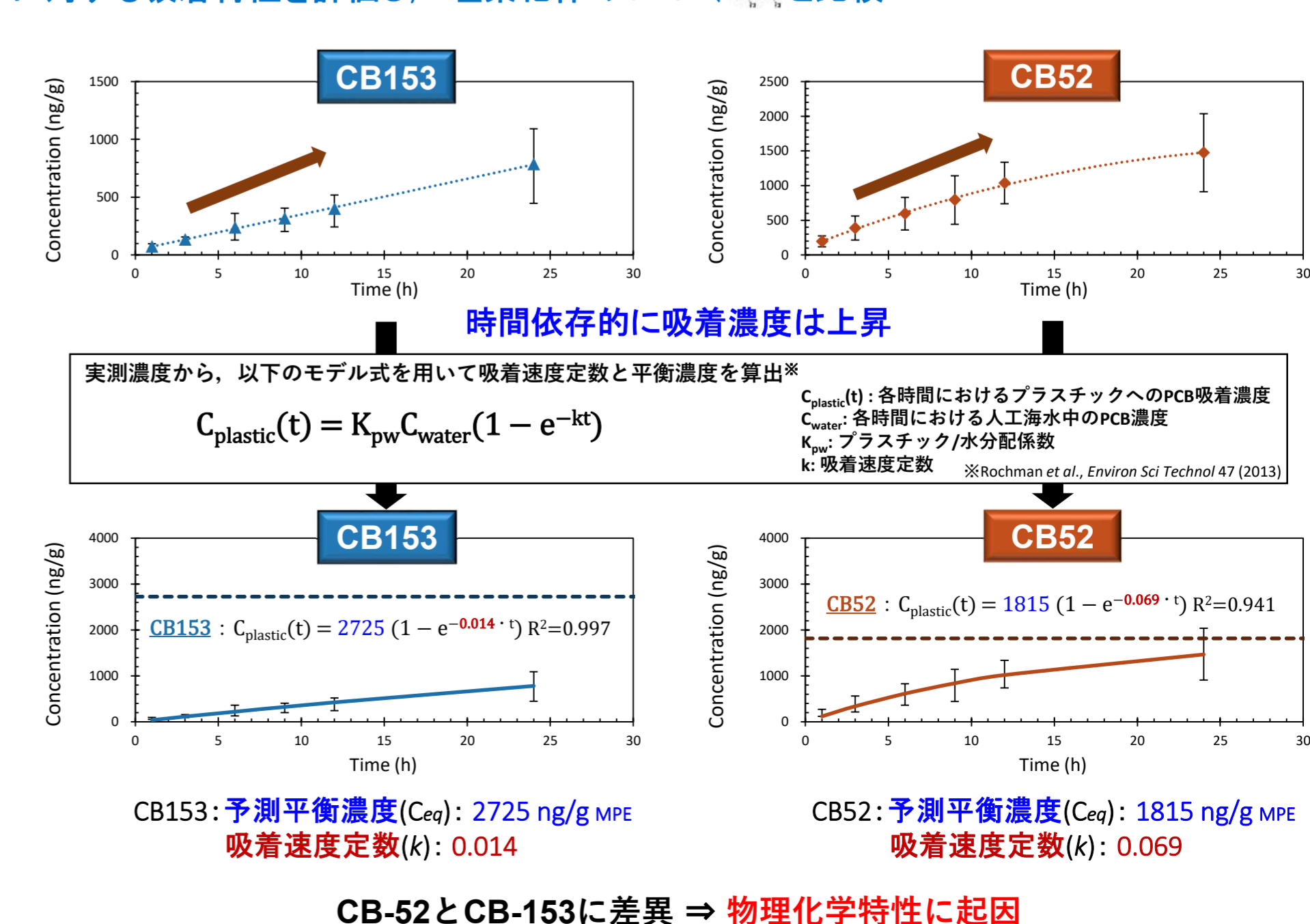
別府湾のMP堆積フラックス経年変化の再現

①基礎方程式: MP粒子の沈降速度
②MP粒子表面のバイオフィルムの時間変化式

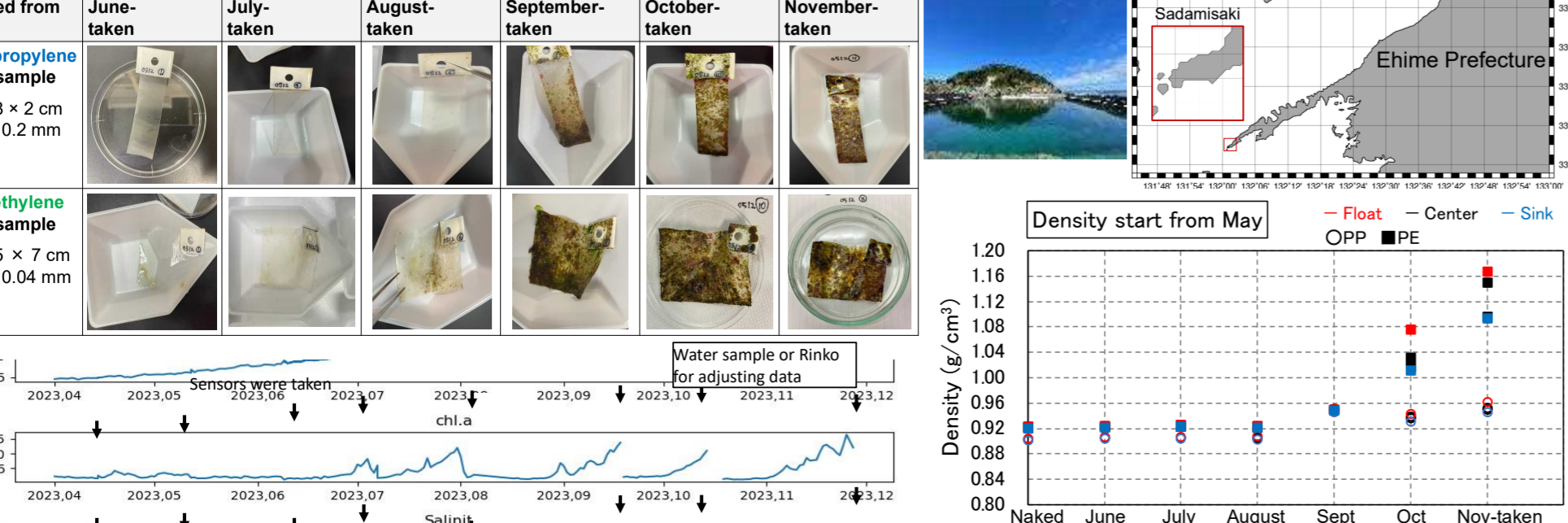


海洋生態系とポリマーを考慮したPOPs動態モデル開発

海水から主に検出される6塩素化体のCB-153を対してマイクロポリエチレン(MPE)に対する吸着特性を評価し、4塩素化体のCB-52と比較



愛媛県佐田岬での現地実験によるバイオフィルム形成過程の解明



番号: A-15-15J

PJ: 非可食性バイオマス为原料とした海洋分解可能なマルチロック型バイオポリマーの研究開発

テーマ名: 海洋生分解性評価法の開発(加速試験法)

担当機関名: 一般財団法人化学物質評価研究機構

問合せ先: 菊地 貴子



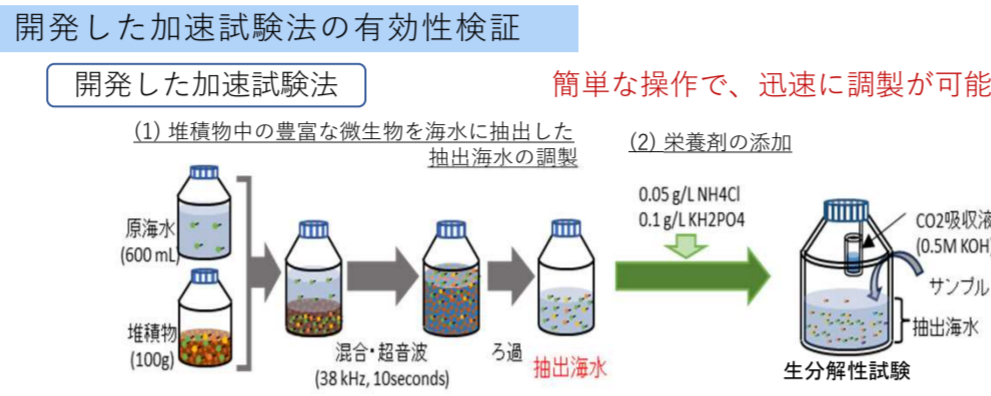
1. 背景・目的

【既存のISO例】各海洋環境における好気的生分解度を評価するISO規格

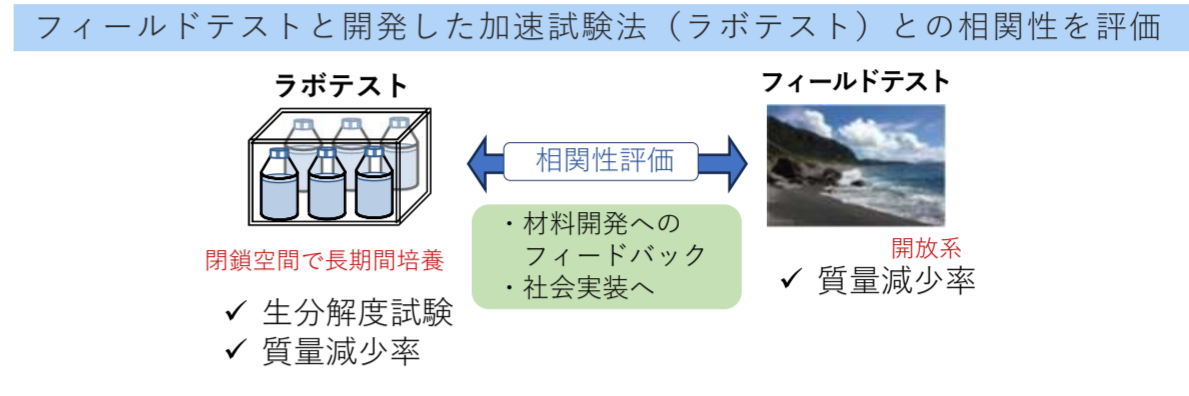


- 海洋生分解性プラスチックの普及、社会実装の実現のためには、信頼性が確保された評価法が必要不可欠
- ラボテストとフィールドテストの相関を解明し、材料開発へのフィードバックを行い、社会実装の実現を目指す

(1) 海洋生分解性評価の加速試験法の開発

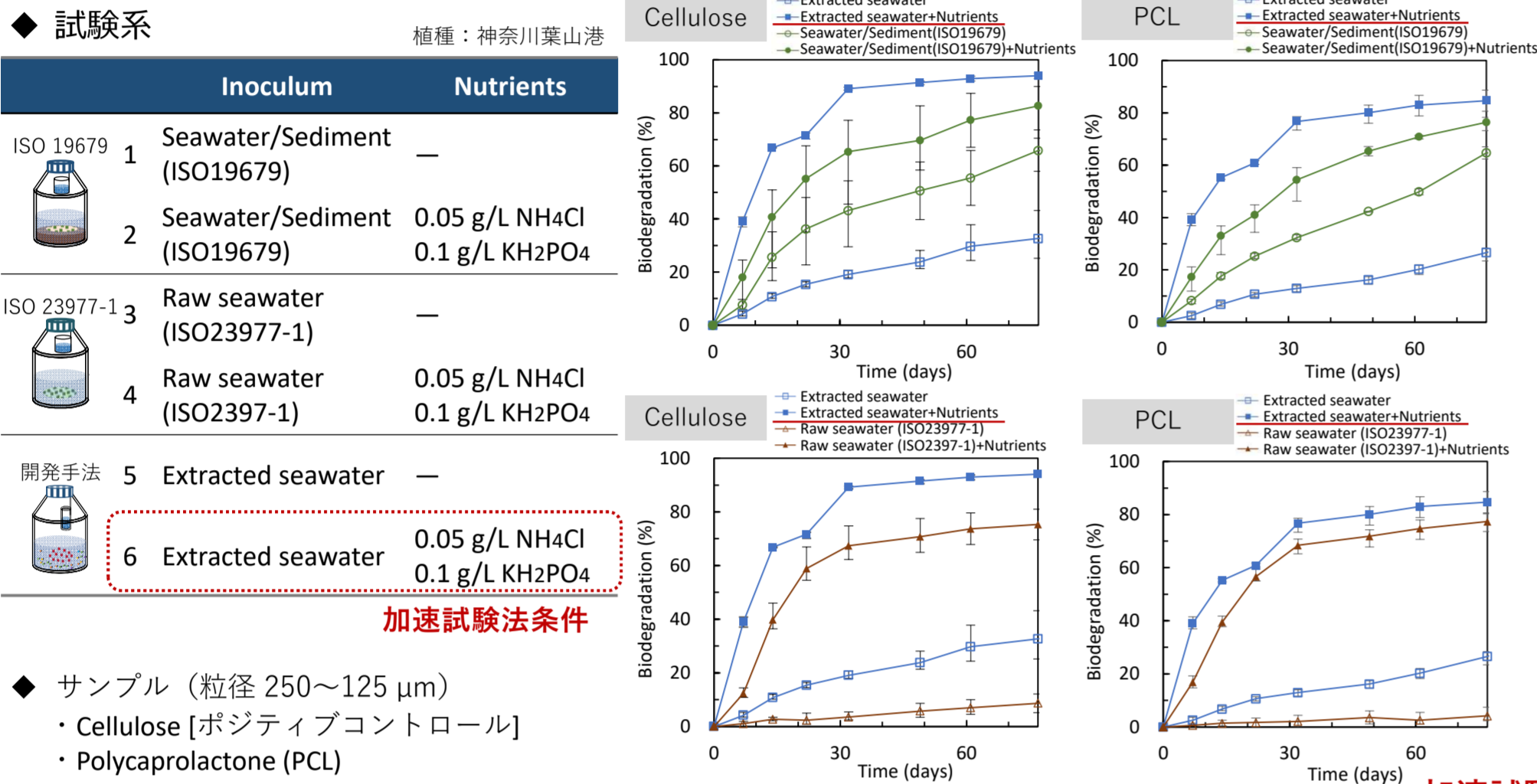


(2) フィールドテスト及びラボテストとの比較検証

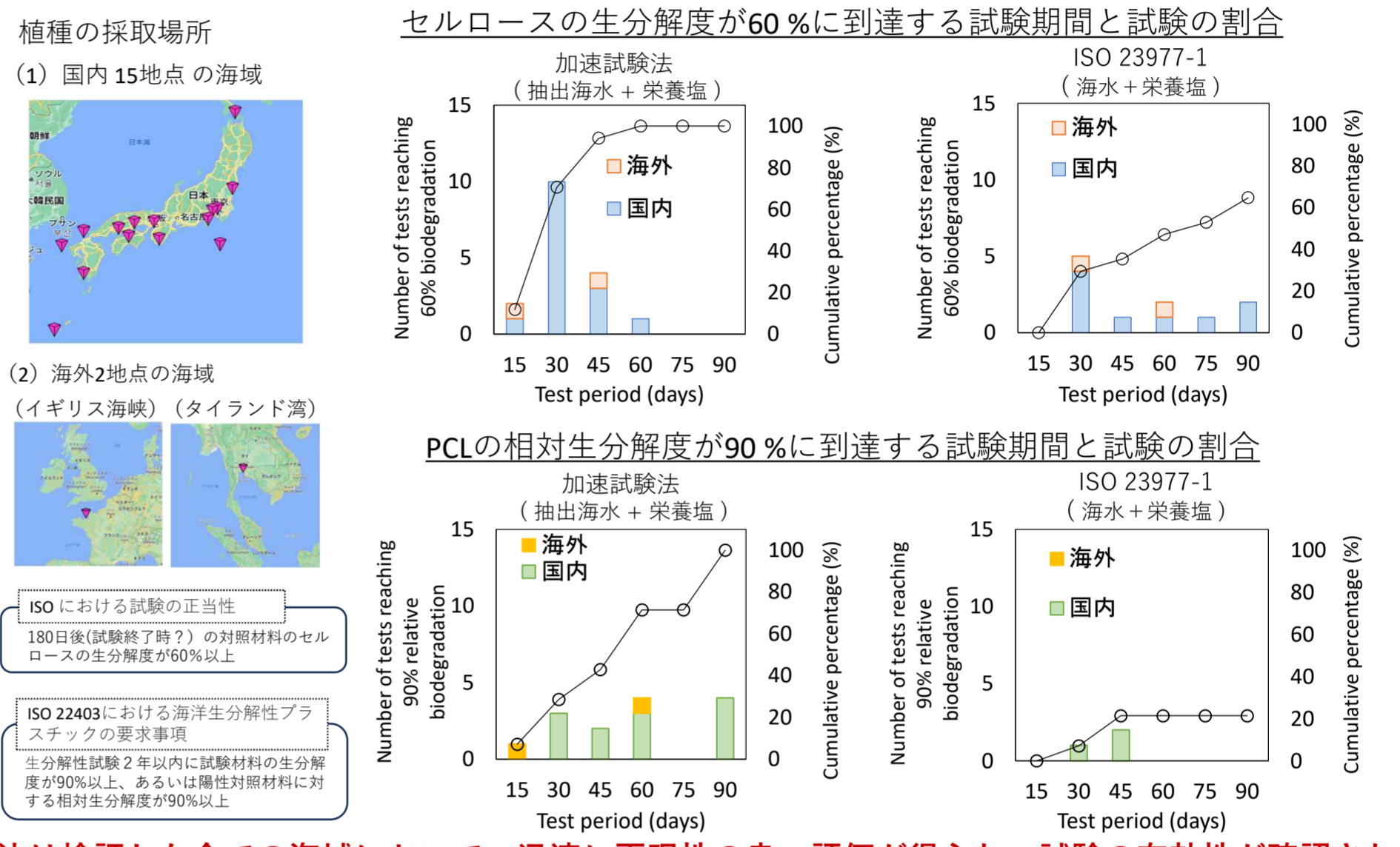


2. 加速試験法の開発

開発した加速試験法、ISO19679(海水/堆積物界面)及び ISO23977-1(海水)におけるポジティブコントロール(セルロース)及び生分解ポリマーの分解速度の比較



国内・海外の海域の植種を用いて加速試験法の有効性検証



3. フィールドテスト

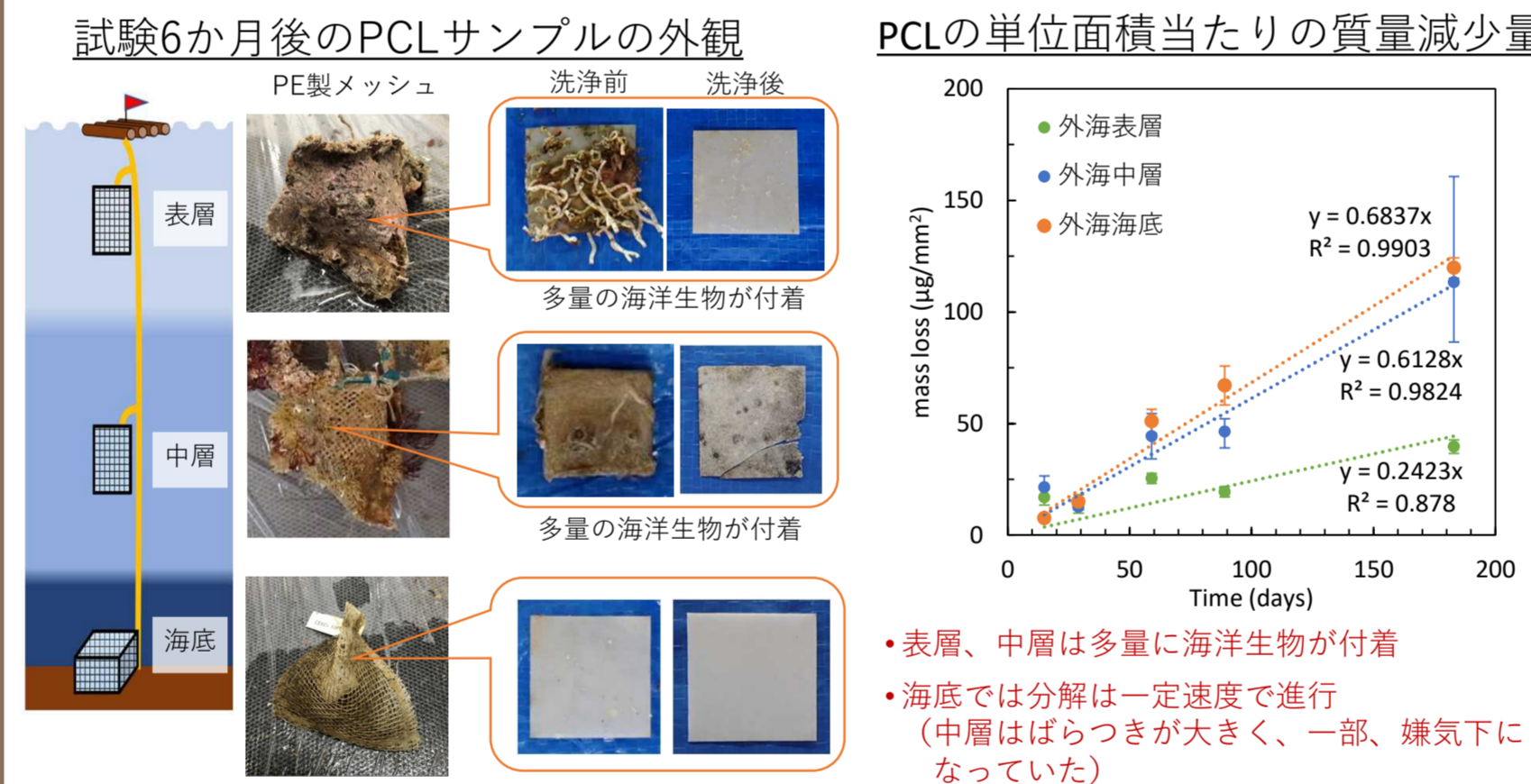
◆ 試験手順

サンプル
Polycaprolactone (PCL)
Polyethylene (PE)

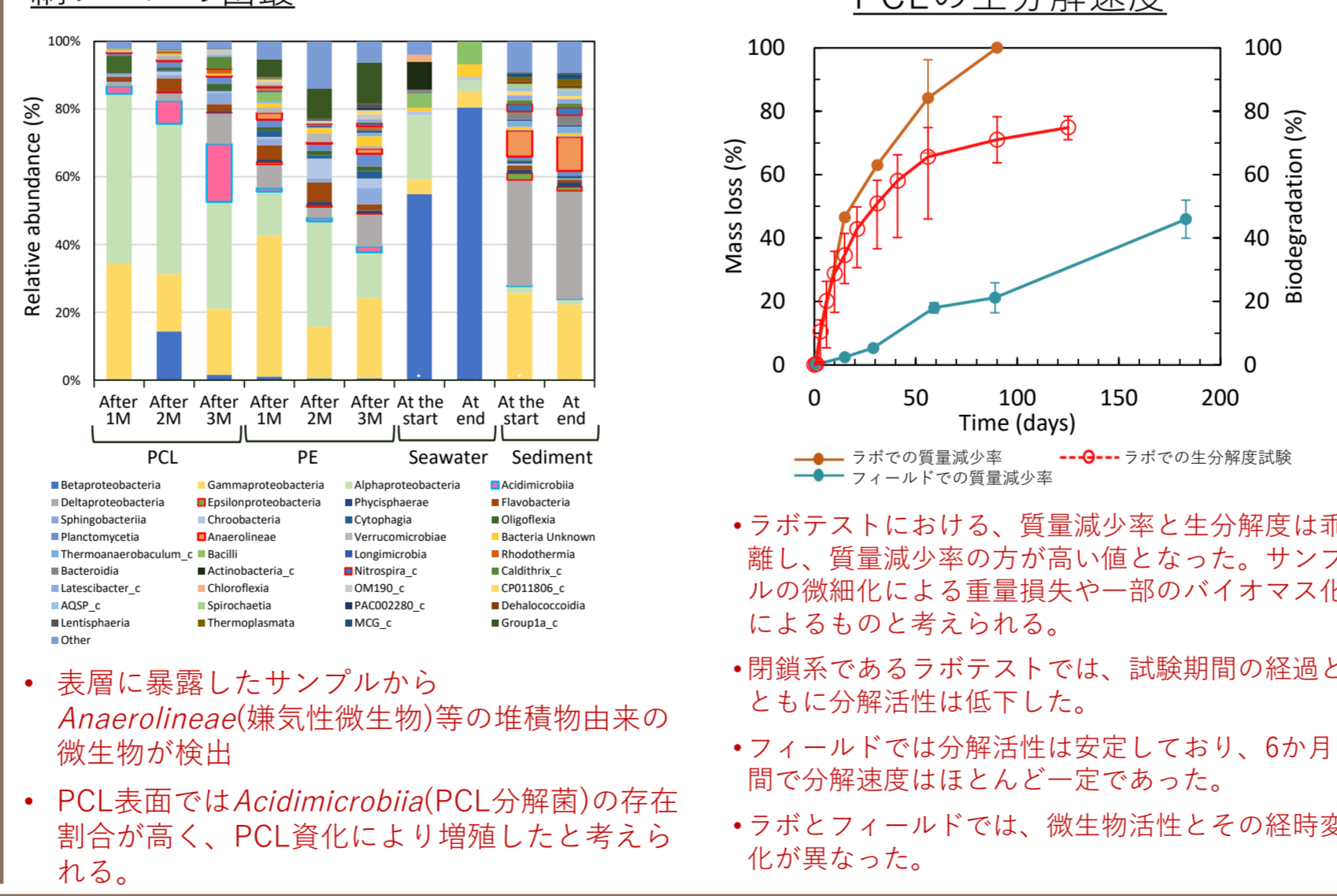
◆ 評価項目

- 暴露後サンプルの外観観察
- 質量減少量による分解速度
- 16S rRNA 菌叢解析 [海水・堆積物・サンプルに付着したバイオフィーム]

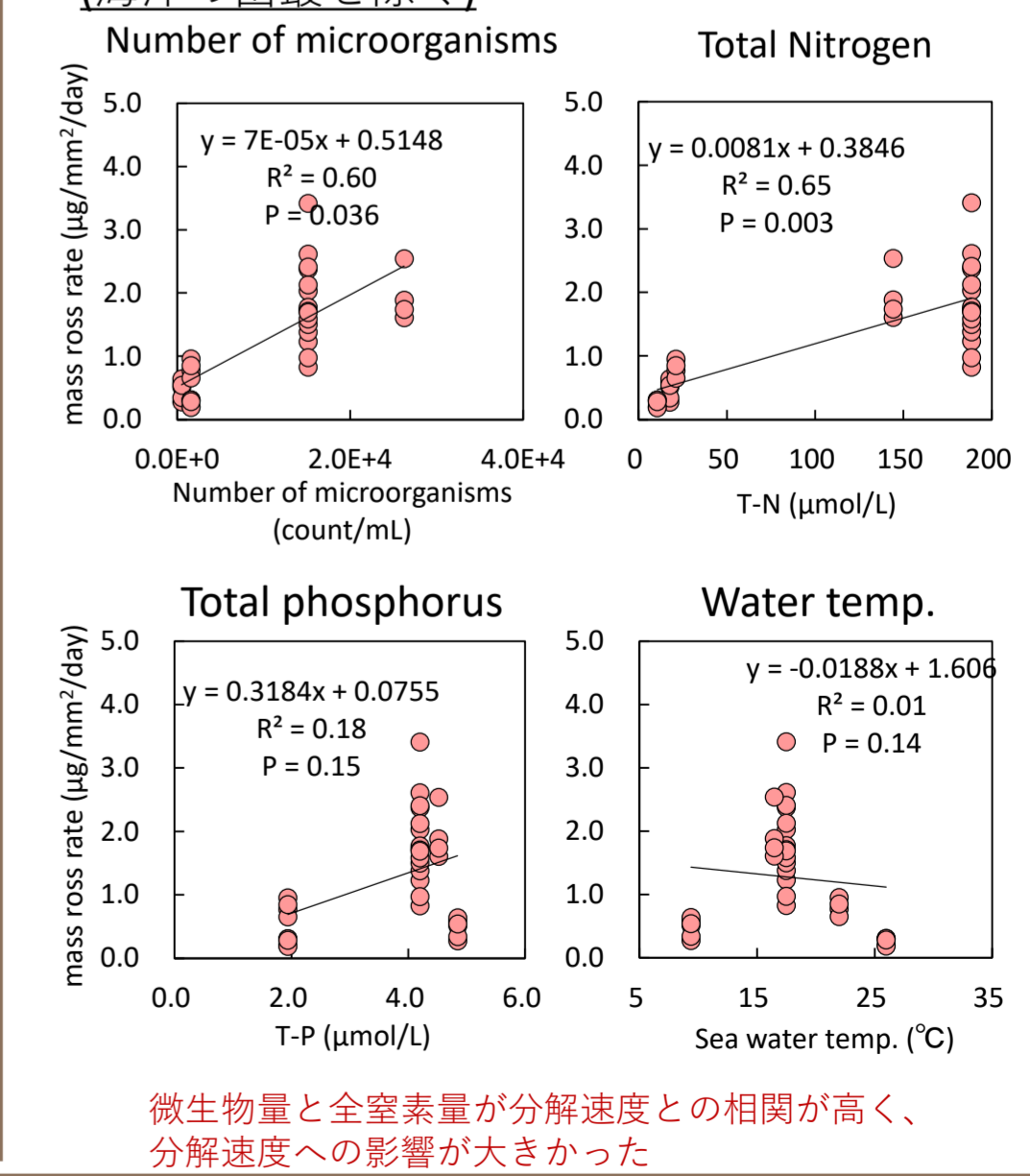
愛媛県御荘湾(外海)におけるフィールドテスト



PCL・PEの付着菌、海水、堆積物の網レベルの菌叢



PCLの分解速度に対する4つの環境因子の影響(海洋の菌叢を除く)



4. まとめ

- 開発したラボにおける加速試験法(抽出海水+栄養塩)は、既存のISO19679やISO23977-1と比較して、迅速に海洋生分解性を評価できた。加速試験法の有効性について、国内15地点、海外2地点(イギリス海峡、タイランド湾)で採取した植種を用いて検証した結果、加速試験法は、生分解性試験のばらつきが抑えられ、かつ分解速度の加速化し短期間で再現性よく材料の海洋生分解性を評価できることが確認された。
- 愛媛県御荘湾(水深20m地点)におけるフィールドテストの結果、表層に暴露したPEから海底堆積物に存在した微生物が検出された。
- フィールドテストでのPCLの分解速度は、同一地点でも水深によって異なり、海洋生物の付着が少ない海底では一定速度で分解が進行した。5海域でのフィールドテストの結果、海域によってPCLの分解速度は異なっており、重回帰分析からフィールドテストでの分解速度には海洋の微生物量と窒素量が大きく影響することが示された。
- ラボテストでは分解の進行(経過時間)に伴い、分解速度は低下しており、ラボとフィールドでは微生物活性が異なると考えられる。
- 今後、微生物、酵素、遺伝子解析等を駆使し、ラボテストとフィールドテストとの相関性について検証を行う予定である。