

# 光スイッチ型海洋分解性の可食プラスチックの開発研究



PM：中山敦好  
産業技術総合研究所 主任研究員

PJ参画機関：

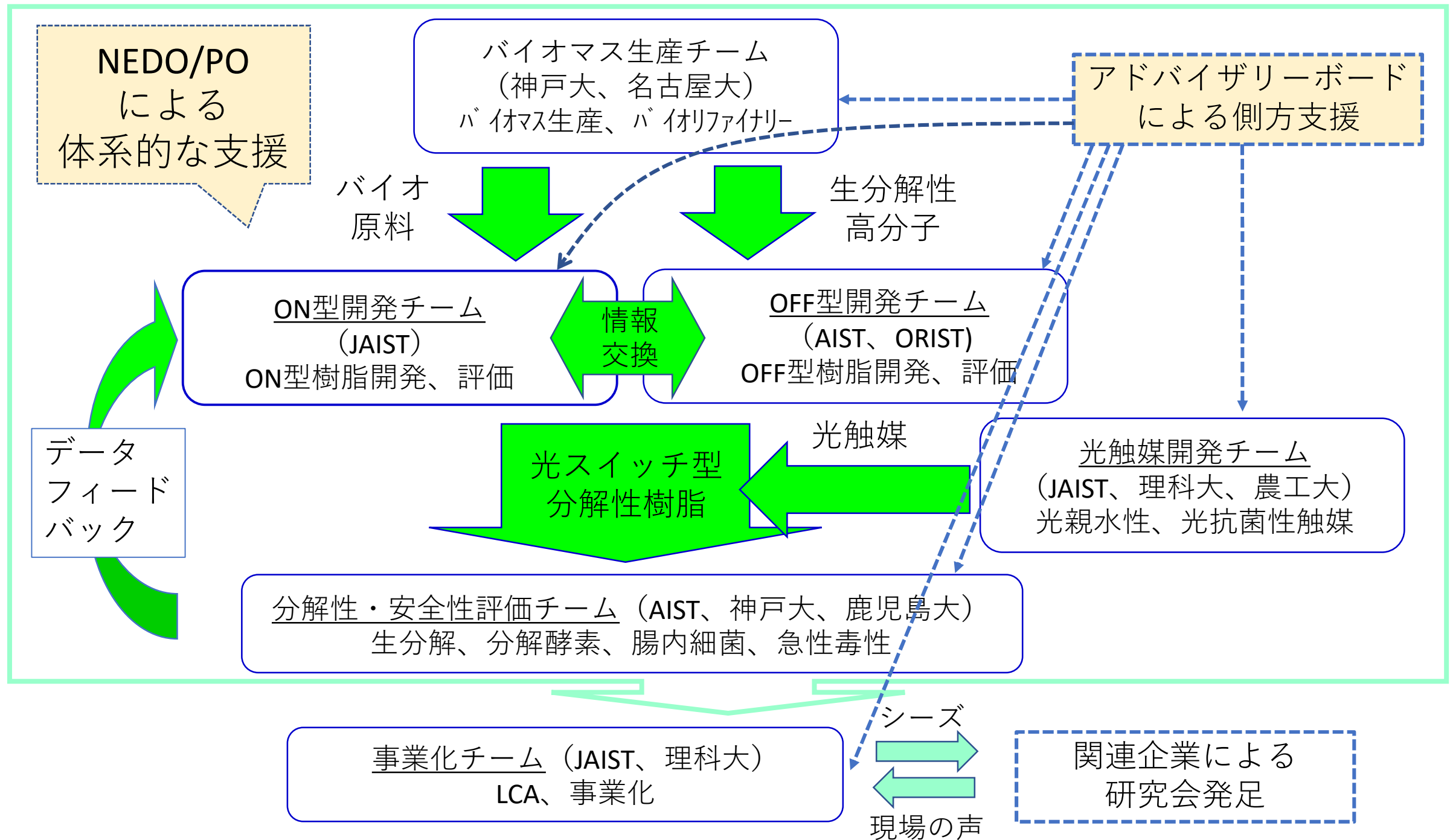
国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学  
国立大学法人神戸大学  
国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学  
国立大学法人鹿児島大学、  
学校法人東京理科大学  
国立大学法人東京農工大学、  
国立研究開発法人産業技術総合研究所  
地方独立行政法人大阪産業技術研究所

# 実施体制

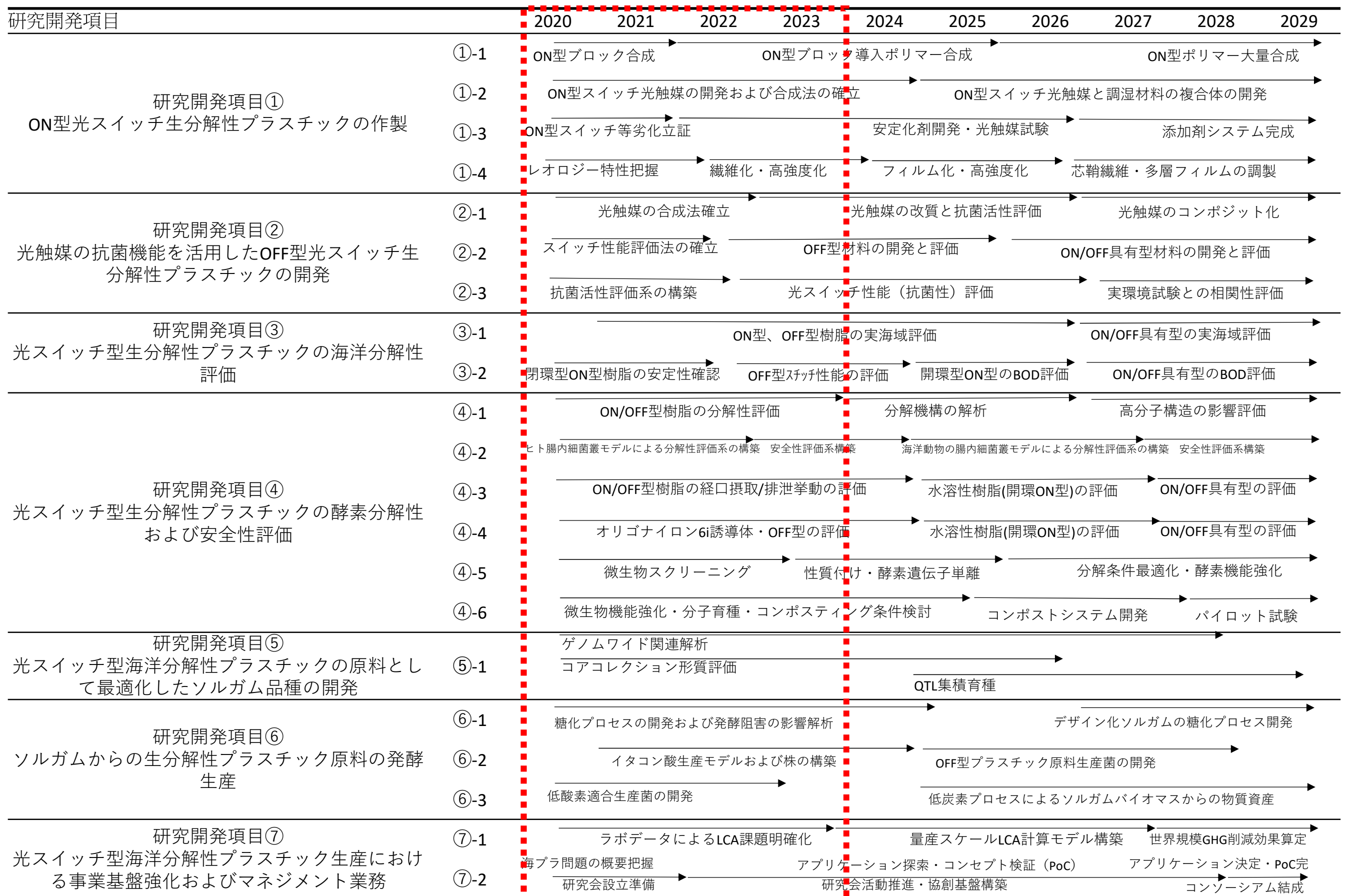
【実施期間】 2020年度～2023年度

【最終目標（2023年度）】 新規開発の高機能光触媒をコンポジット化した光スイッチ型海洋生分解性樹脂を開発する

## 【実施体制】



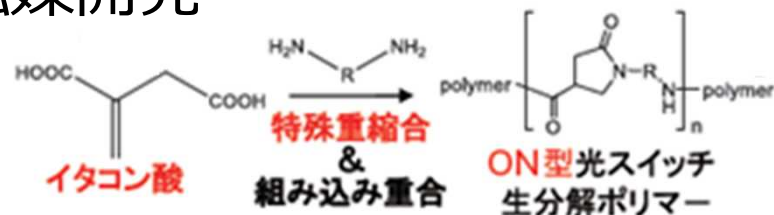
# 開発スケジュール



## スイッチ型生分解樹脂の開発

### ON型生分解性樹脂

ON型スイッチ用光触媒開発



ON型生分解性樹脂の開発、成形加工

### OFF型生分解性樹脂

OFF型スイッチ用還元型光触媒開発



コンパウンド化、抗菌性評価

複合化



## 安全性、環境影響評価

### 生分解性評価

- 実環境浸漬生分解性評価
- ラボ海水生分解性評価
- ナイロン生分解菌、酵素による評価
- コンポスト化プロセスの検討

### 安全性評価

- 酵素・魚類による評価
- 各種海洋生物による評価
- 疑似腸内環境での評価
- Intestine遺伝子発現変化の検討

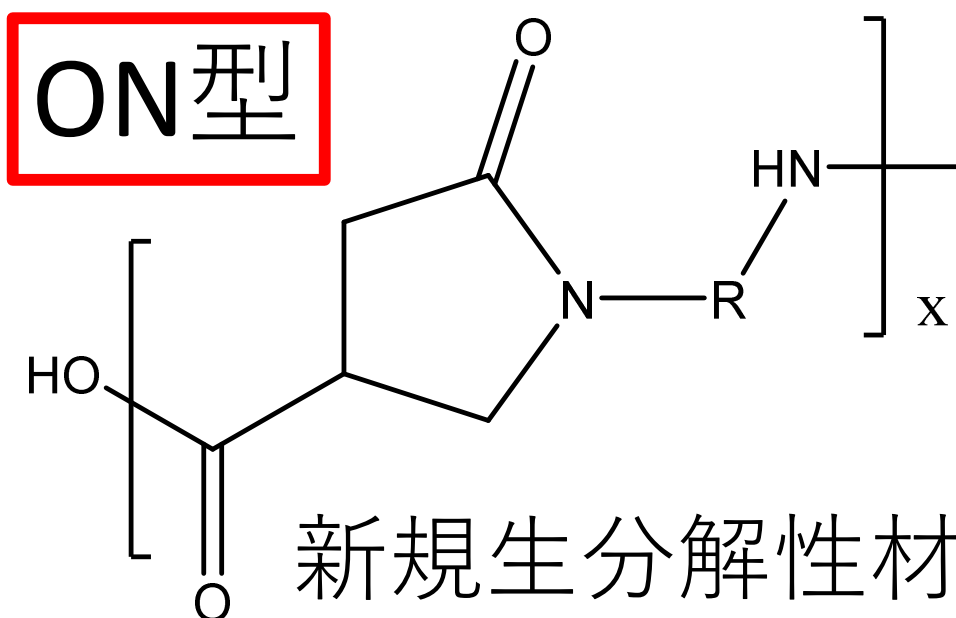
# ON型スイッチとOFF型スイッチ

ON型 光スイッチ	露光下で 生分解が進行	暗所下では 生分解は進行しない
OFF型 光スイッチ	露光下で 生分解が抑制	暗所下で 生分解が進行する

ON型 光スイッチ	生分解しない構造から化学変換により生分解する構造へ変換。	不可逆的。 いったんスイッチが入ると生分解はとにかく進行する。
OFF型 光スイッチ	光抗菌力で微生物活動を制限。	可逆的。 平均照度に依存して進行したり抑制されたり。

強い光量  
が必要

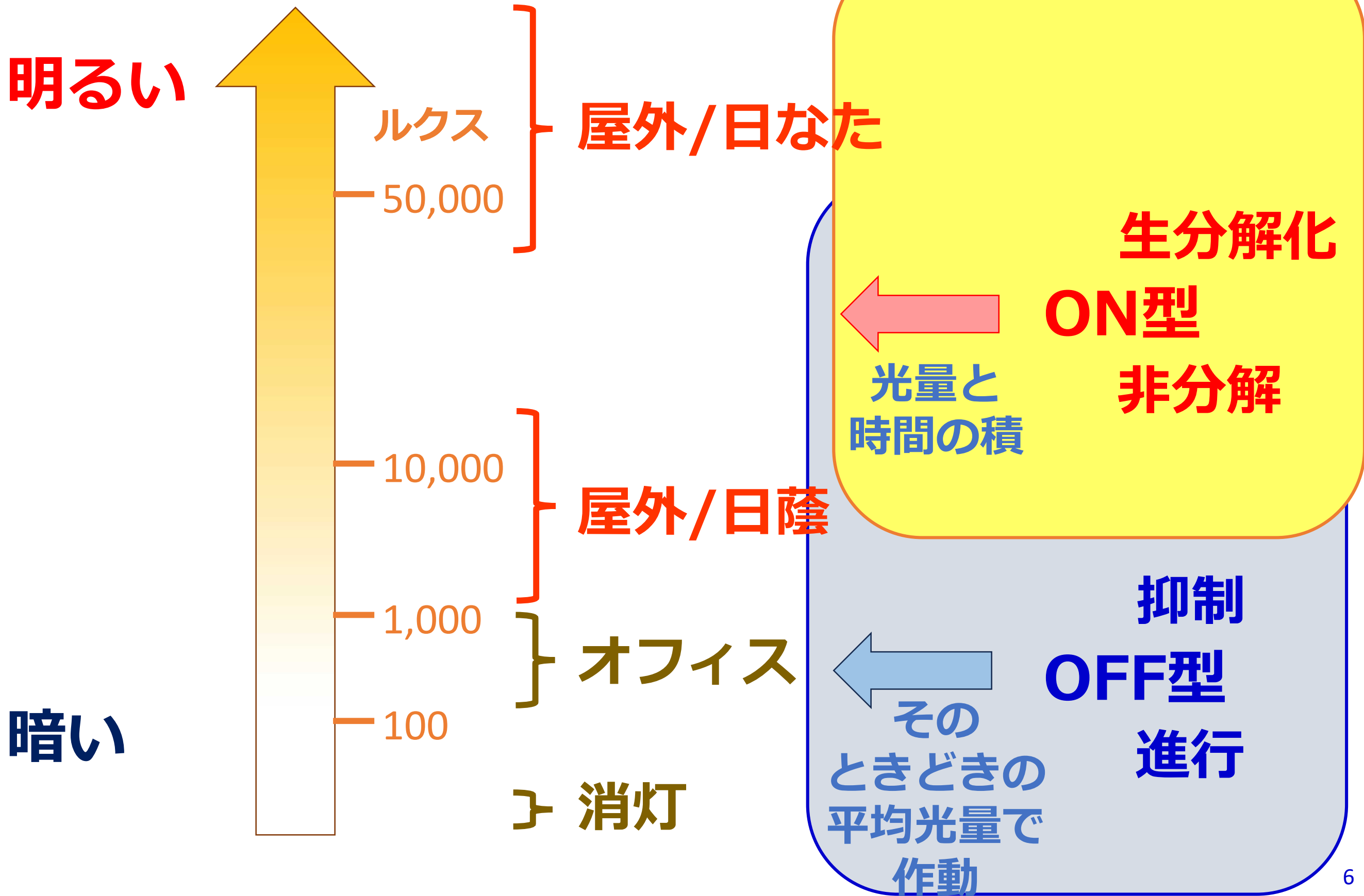
弱い光量  
で十分



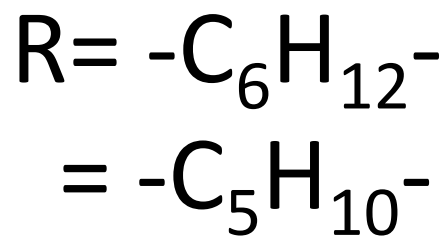
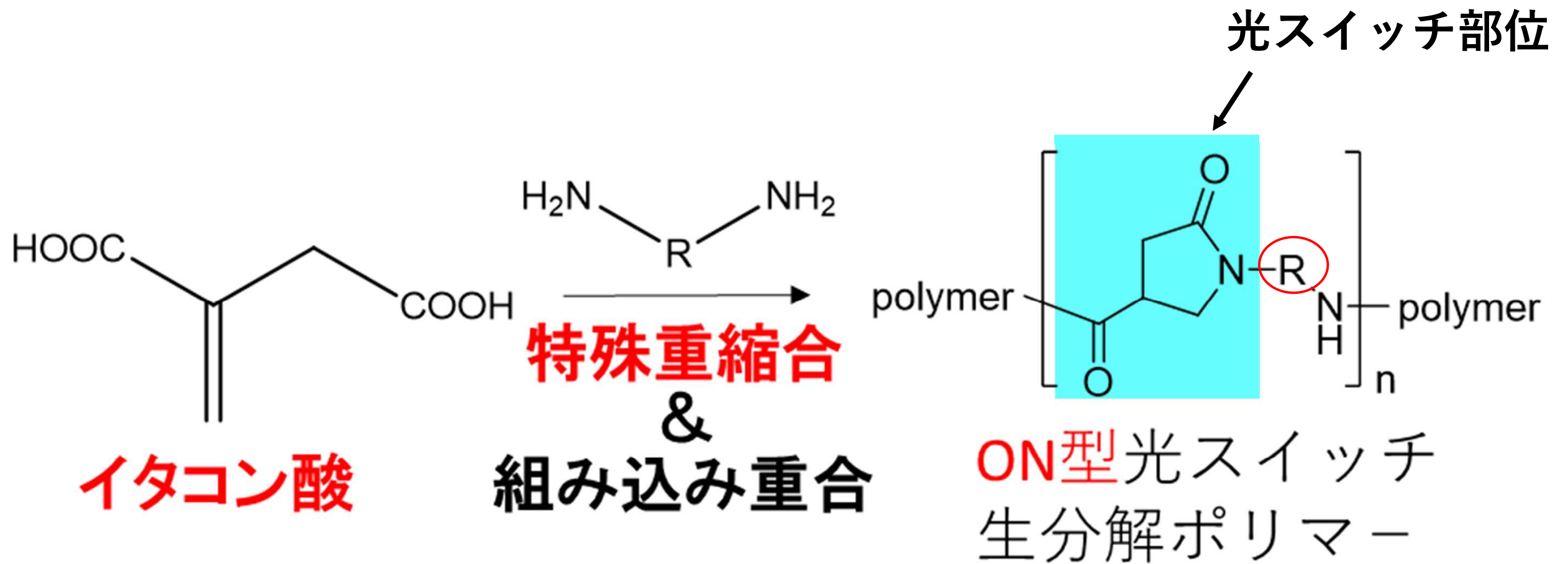
**OFF型**

既存生分解性材料  
生合成系  
化学合成系  
熱可塑糖鎖系  
に後付けする

# ON型スイッチとOFF型スイッチの作動



# ON型光スイッチを持つ生分解性樹脂の開発

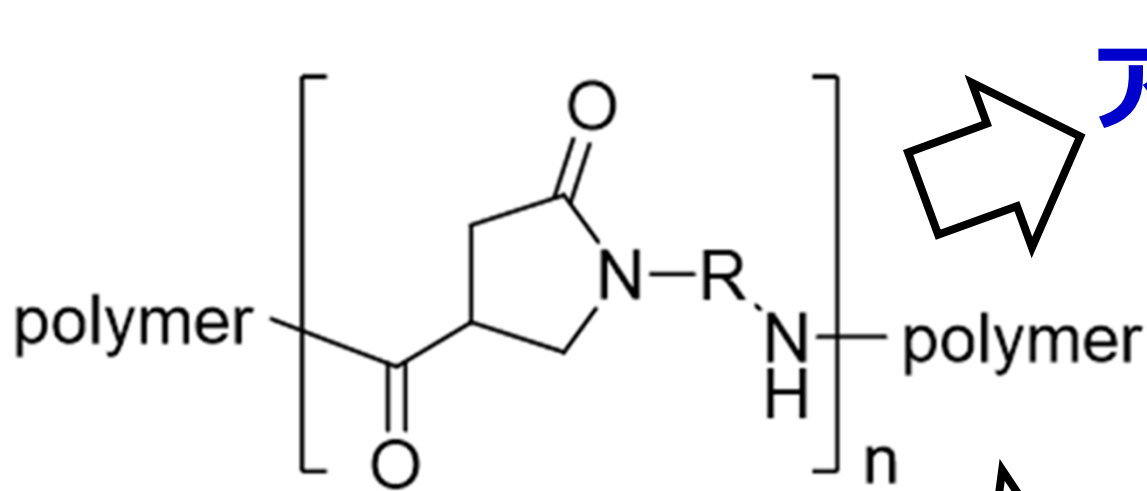


**Ny6i**

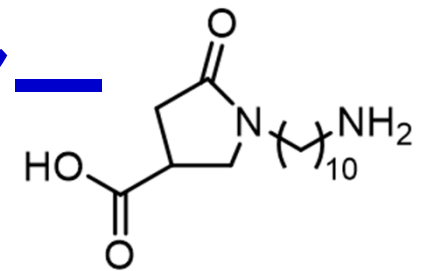
**Ny5i** オールバイオマス

**ペンタメチレンジアミン (カダベリン) ← リジンの脱炭酸**

# 光スイッチコア部の各種モノマー合成から 各種ON型コポリマーへ



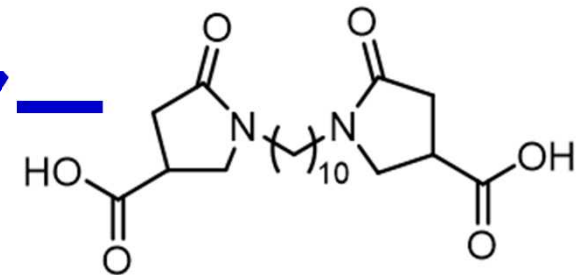
**アミノカルボン酸型モノマー**



**新規ポリアミド、  
コポリアミド**

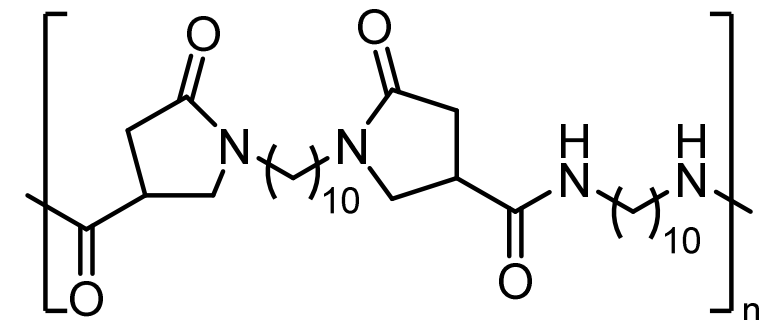
**ホモポリマー  
(ナイロン6i,  
ナイロン5iなど)**

**ジカルボン酸型モノマー**

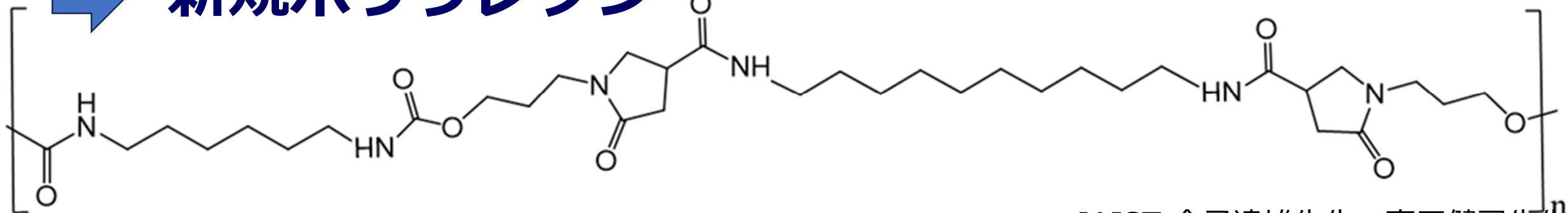


**新規ポリアミド、  
コポリエステルアミド**

**ジオール型モノマー**



**新規ポリウレタン**





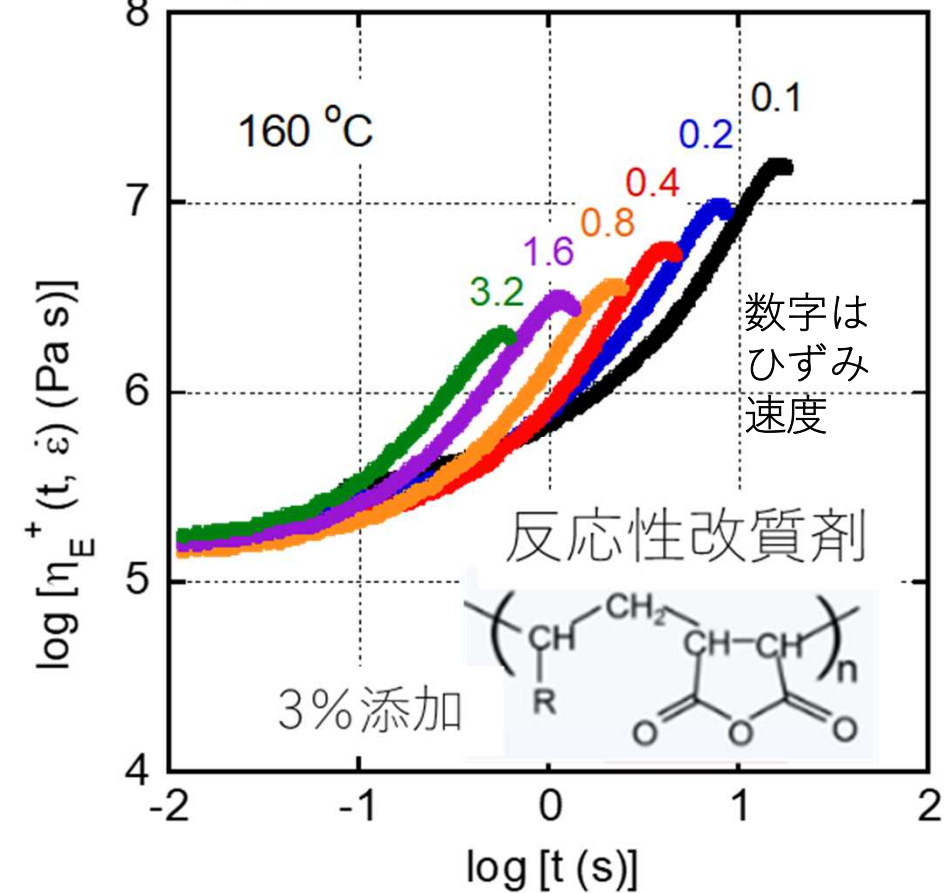
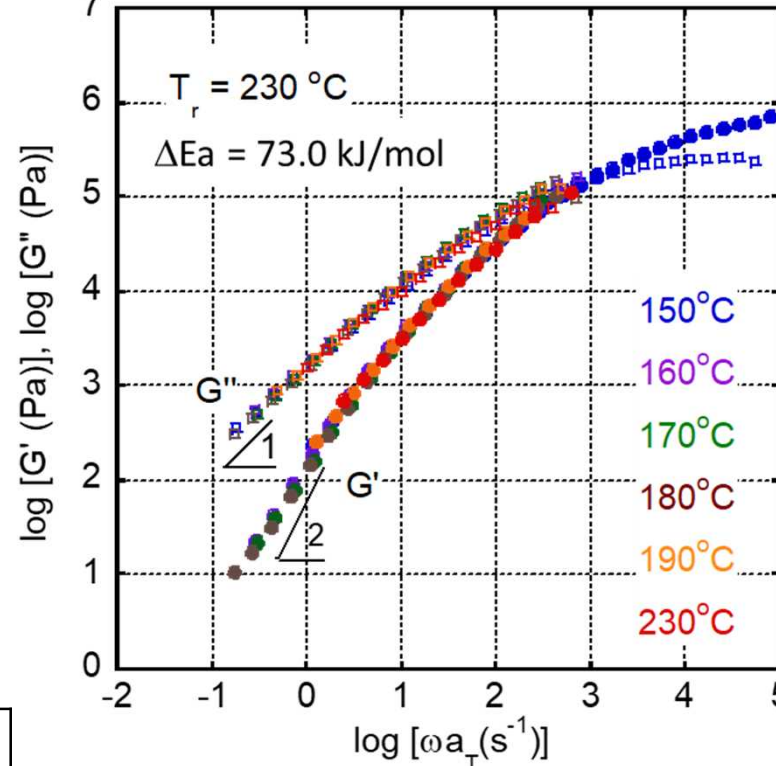
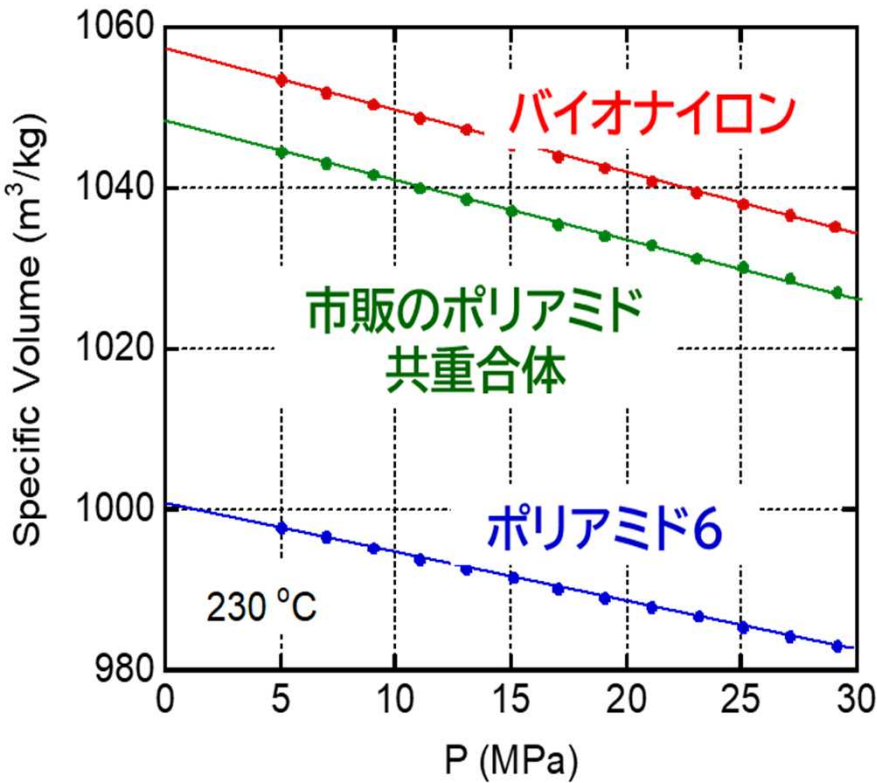
# ON型光スイッチポリアミドの成形加工性

Nylon 6i11(50)

## 溶融体積の圧力依存性

## 動的せん断弾性率の角速度依存性

## 伸長粘度の時間成長曲線



	溶融密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	体積弾性率 [GPa]
<b>Ny6i11(50)</b>	<b>946</b>	<b>1.40</b>
市販共重合体	954	1.47
PA6	999	1.66

汎用のポリアミドとほぼ同様のレオロジー特性。

からみ合い点間分子量  $M_e = 2700$

PA6  $M_e = 2490$

PA66  $M_e = 2000$

時間と共に粘度の急激な増加 (ひずみ硬化) が観測

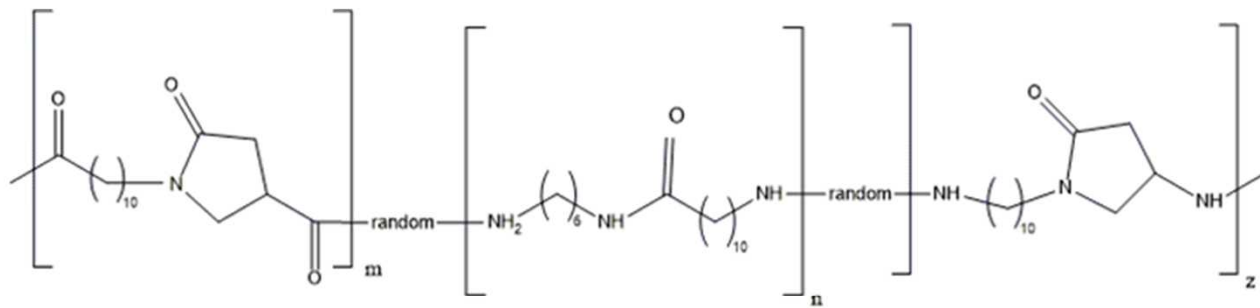
## 紡糸性

- ・ 溶融紡糸により直径15-50mmの繊維が成形可能
- ・ 芯鞘構造の繊維も成形可能 (芯・鞘共に可)

## フィルム, 発泡, フォーム成形性

- ・ 反応性改質剤の少量添加により、これらの成形加工に必要な伸長粘度のひずみ硬化性を付与可能

# 劣化試験



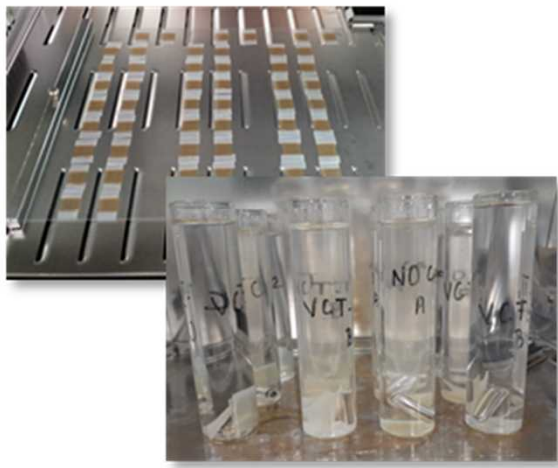
Nylon 6i11(50)

+

Photocatalyst (0.5 wt%)

溶融混練(140°C)

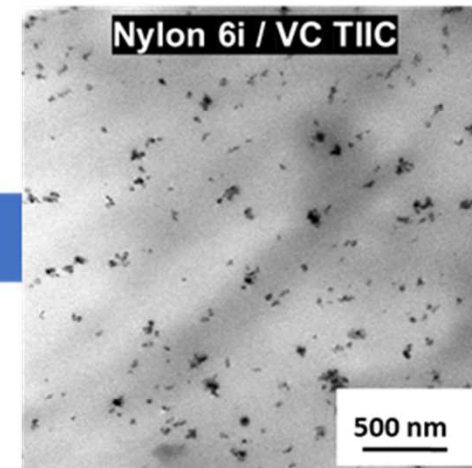
フィルム成形(130°C)



Aging in dry air, pure water, and sea water (~12 weeks)



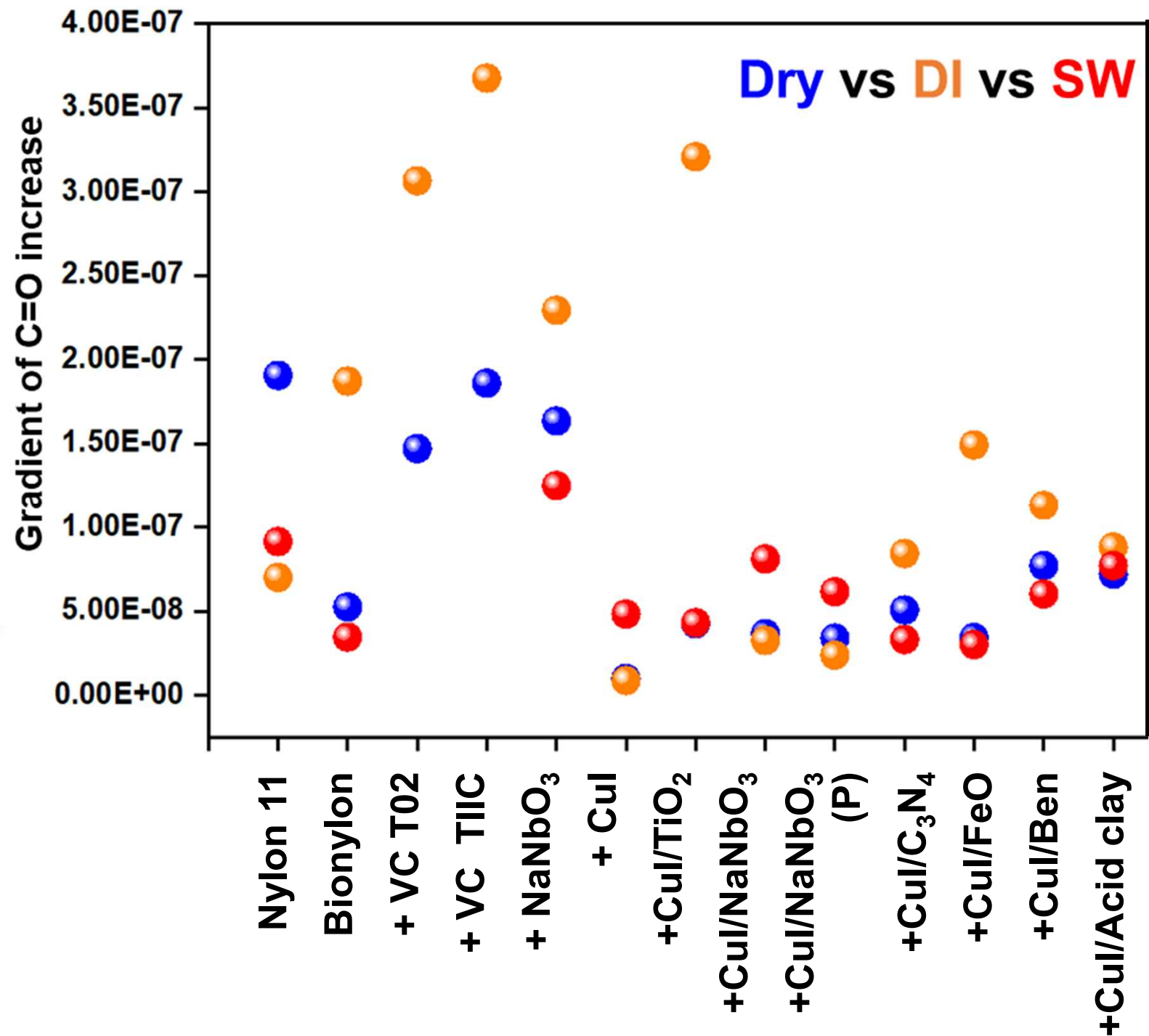
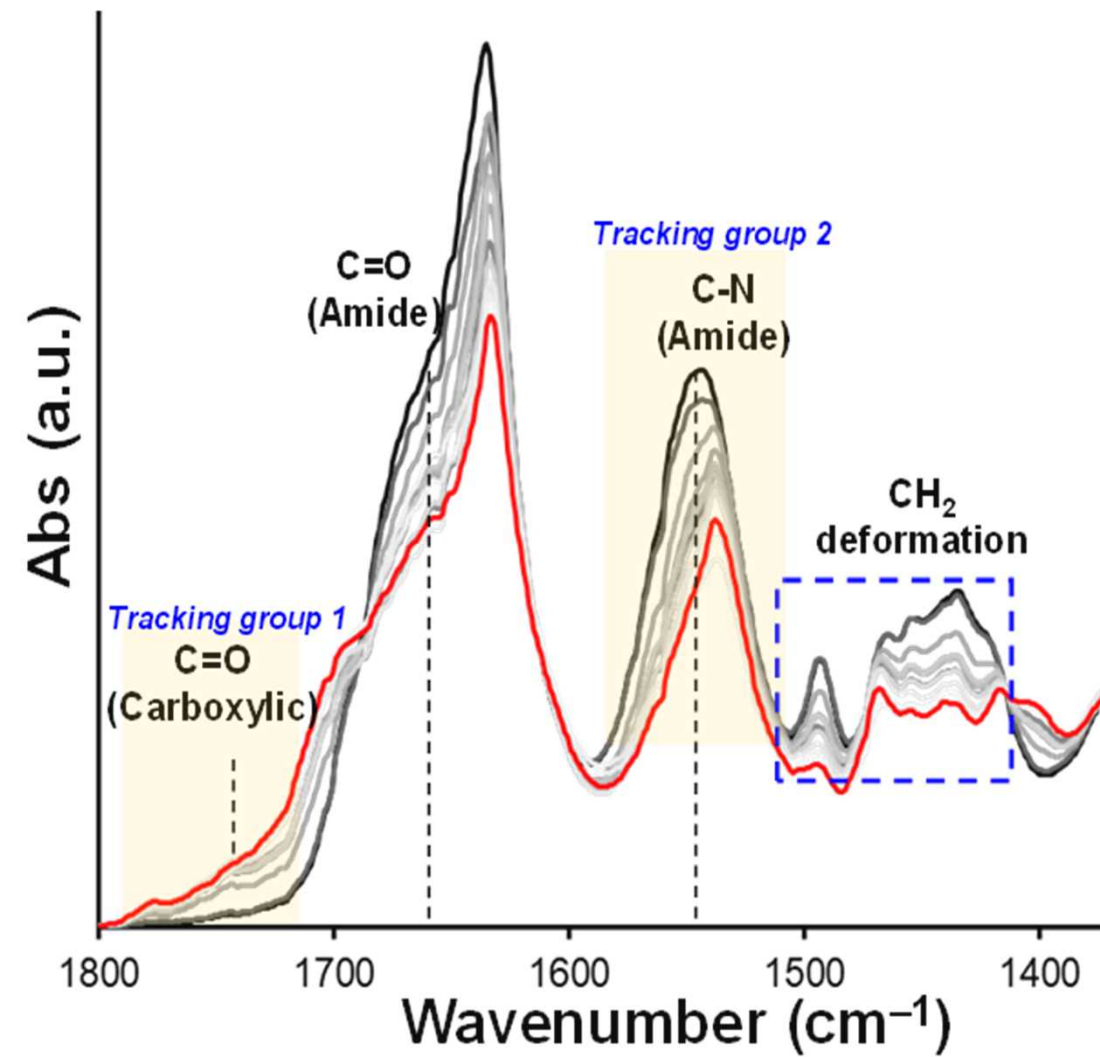
Xenon lamp (550 W/m<sup>2</sup>, 35 °C)



均一な分散・フィルム外観



# 劣化試験(続)



- バイオナイロンの光劣化は、ピロリドン環Nの隣接CH<sub>2</sub>基の酸化、アミド結合の切断を伴う。
- ピロリドン環はナイロンの水中での光劣化を選択的に促進。
- 光劣化は、可視光応答型TiO<sub>2</sub>触媒によって2~3倍加速。
- CuIの添加は光劣化を大きく抑制。光触媒で水中での劣化を加速。

# ON型樹脂用光触媒

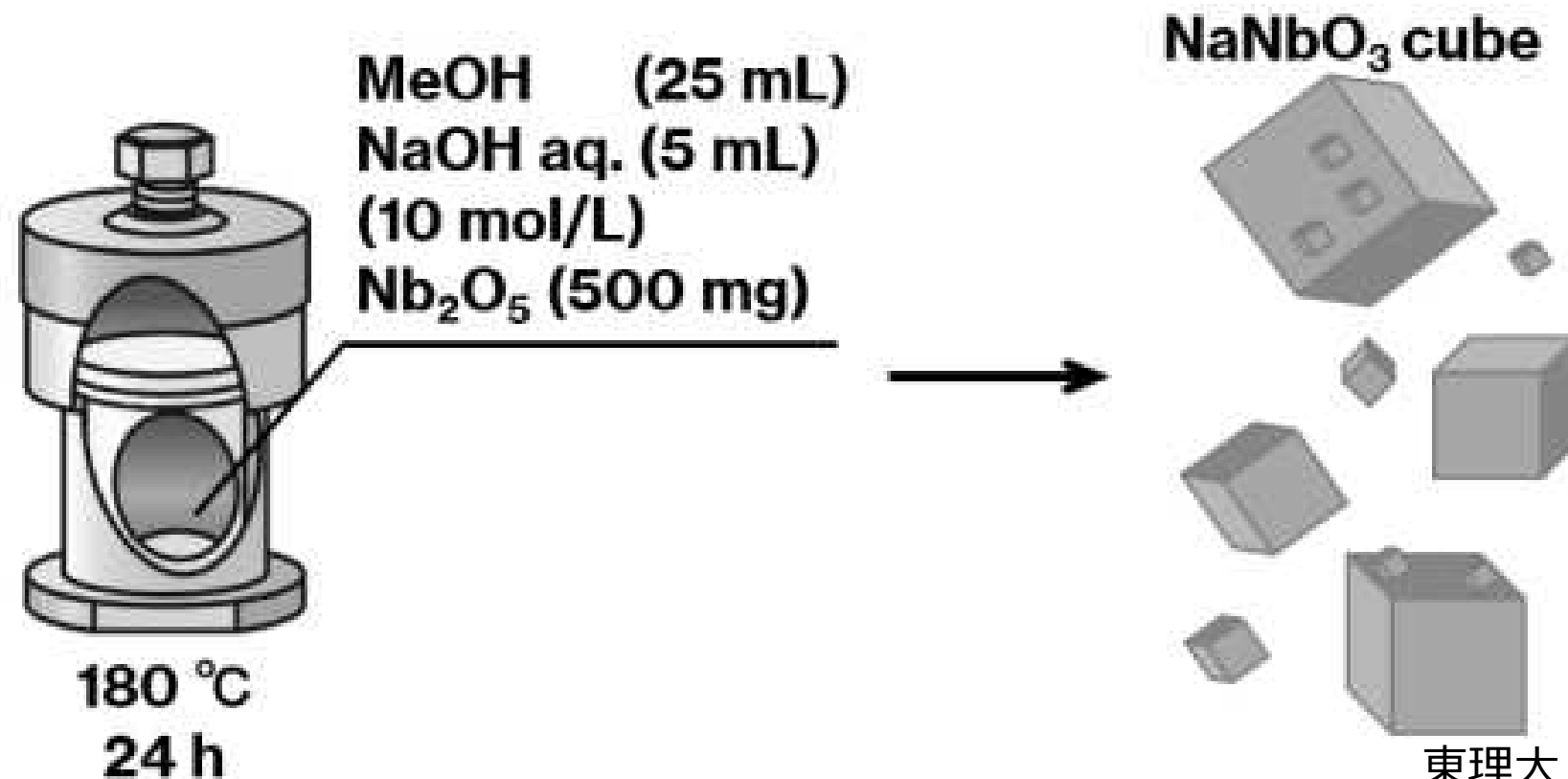
: 水溶性化を加速させる...ニオブ酸系

## 目標とする $\text{NaNbO}_3$

- 粒径: ポリマーと混練する観点から500 nm程度
- 結晶系: 直方晶(斜方晶)

できる限り安価、簡便な手法で合成したい

市販の $\text{N}_2\text{O}_5$ 試薬から、直接的に粒径と結晶系制御した $\text{NaNbO}_3$ の合成を目指した。



# ON型樹脂用光触媒( $\text{NaNbO}_3$ の合成)

## 液相法

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉末	NaOH aq.	溶媒
500 mg	5 mL (10 M)	25 mL

Cube

MeOH

Plate

MeOH/EtOH=1/9

熱処理

180 °C, 24 h  
(水熱合成)

洗浄

5000 rpm, 10 min  
4回(蒸留水)

乾燥

80 °C

## 固相法

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉末	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 粉末
1 : 1 (mol比)	

混合

Granular

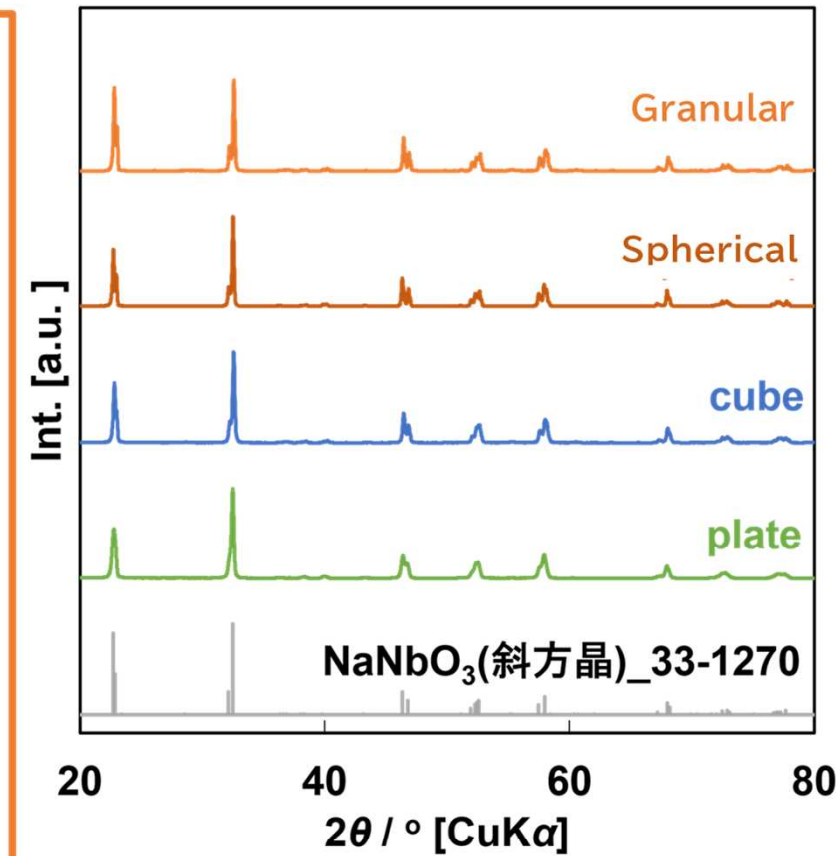
容器を振り混ぜる

Spherical

遊星ボールミル  
(250 rpm, 12 h)

熱処理

900 °C, 2 h

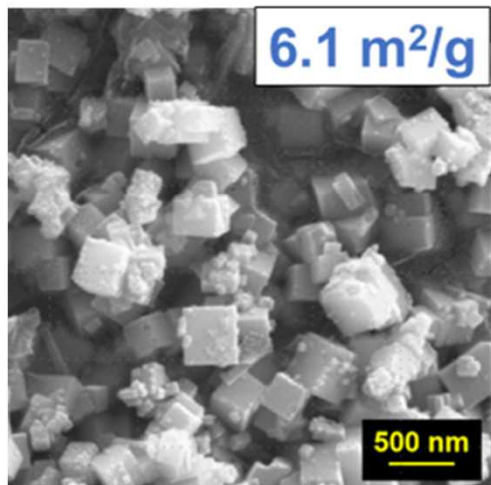


• 種々の形状、粒径の  
作り分けが可能

• 合成法によらず  
同じ $\text{NaNbO}_3$ が  
合成可能

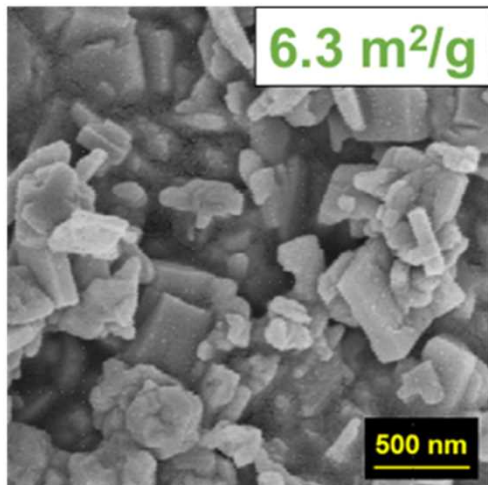
cube

6.1 m<sup>2</sup>/g



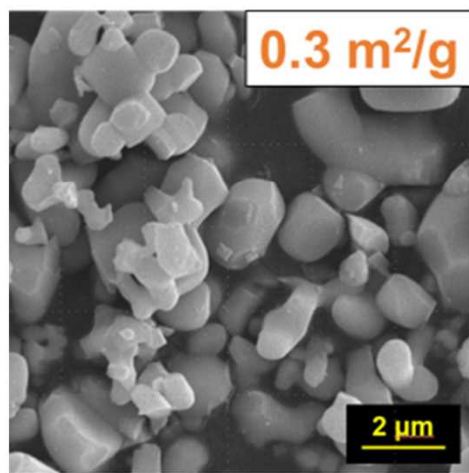
plate

6.3 m<sup>2</sup>/g



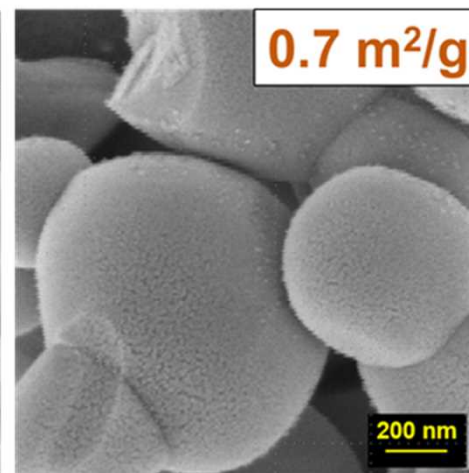
Granular

0.3 m<sup>2</sup>/g

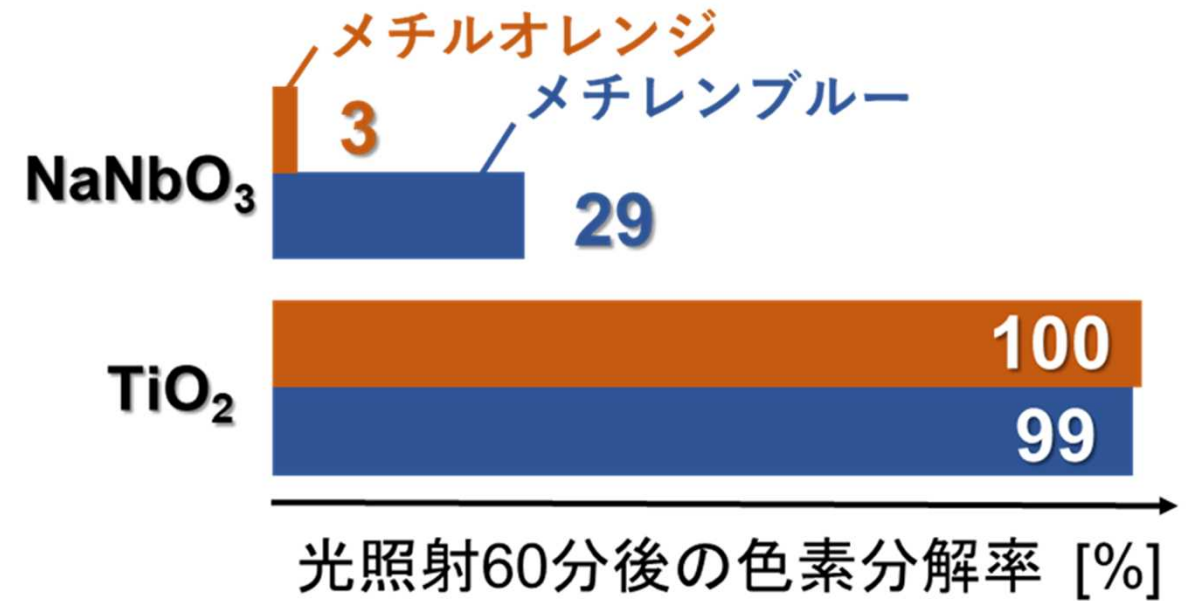
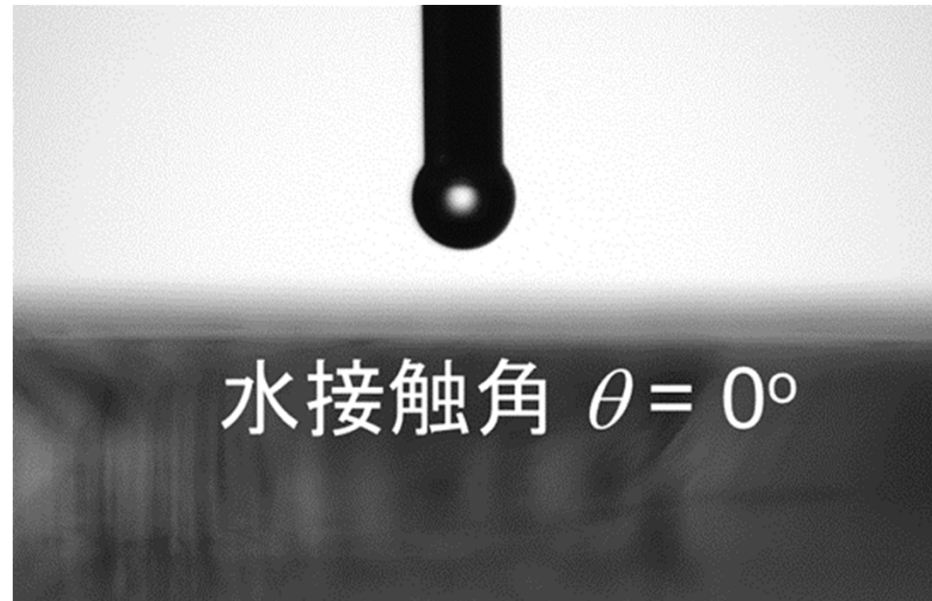


Spherical

0.7 m<sup>2</sup>/g

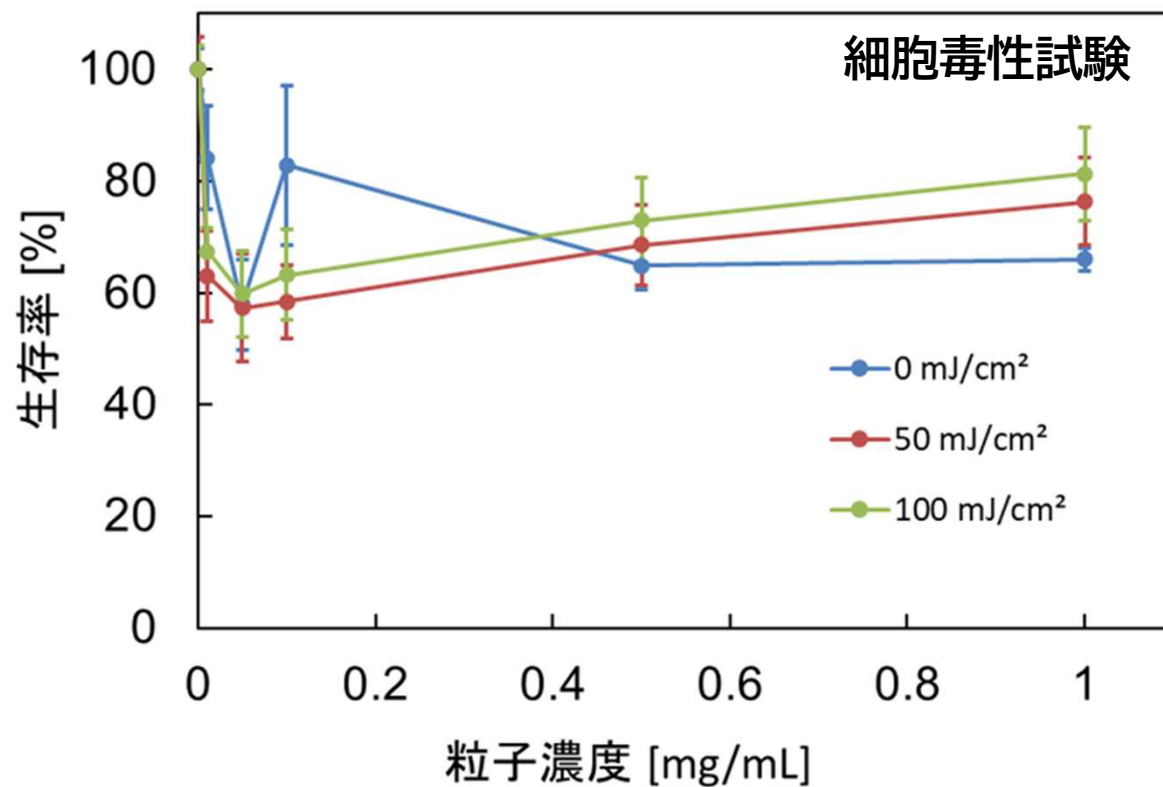


# ON型樹脂用光触媒( $\text{NaNbO}_3$ )の評価



$\text{TiO}_2$ と同程度の光誘起超親水性

$\text{TiO}_2$ と異なり低い分解活性



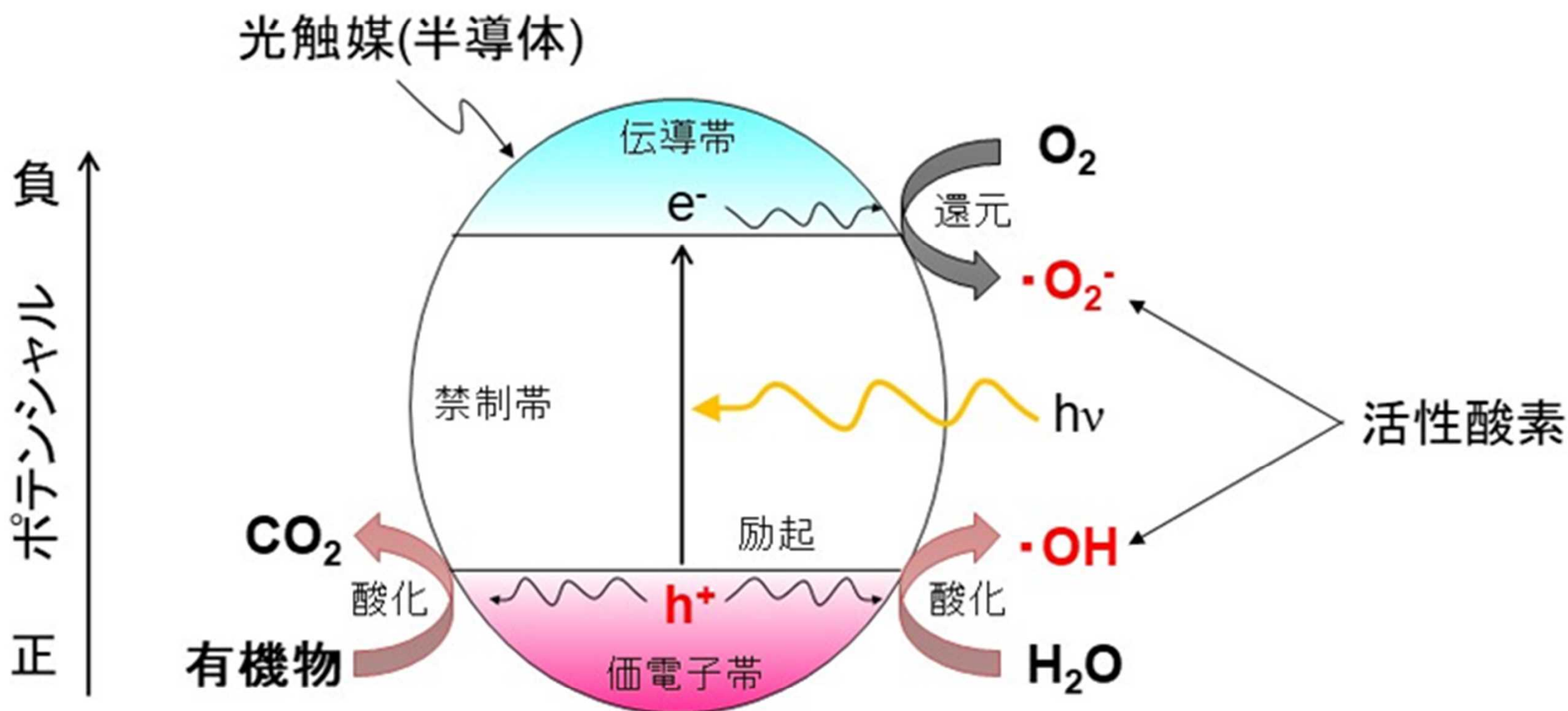
$\text{NaNbO}_3$ は光照射条件下で光分解を引き起こすことなく親水性化作用を示し、細胞毒性はほとんどない

$\text{NaNbO}_3$ は光照射条件下で細胞毒性は殆どない

# OFF型用光触媒

## 目標とする光触媒

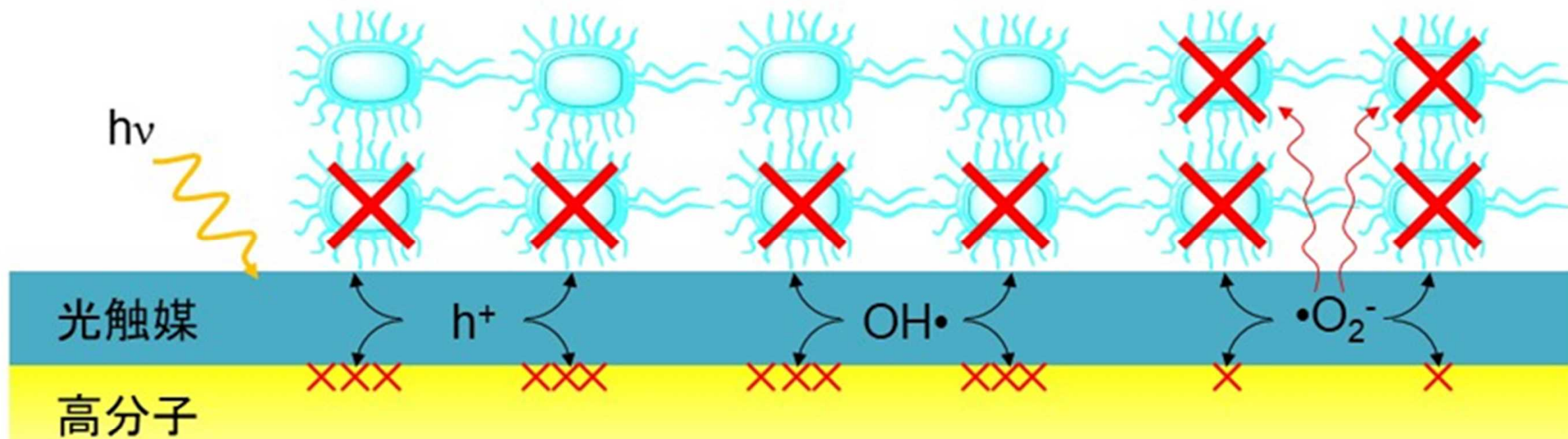
- ①可視光下で、②高分子を分解せずに、③殺菌できる、光触媒



殺菌と高分子分解に関わるのは、 $h^+$ 、 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ の3種類

# 活性種の比較

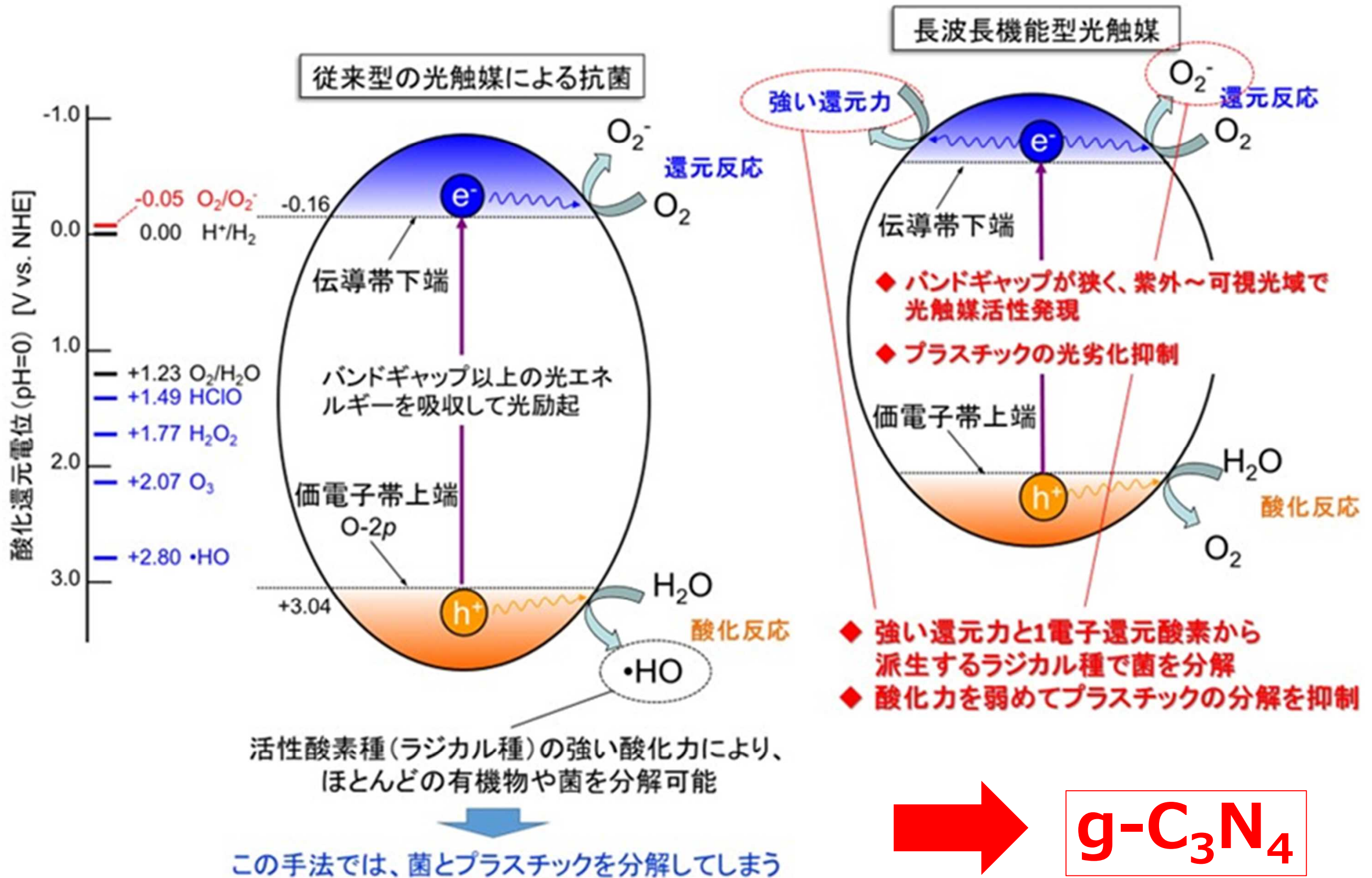
活性種	寿命	拡散長	酸化還元電位 (vs. NHE)
$h^+$	<1 ns	光触媒中	光触媒に依存
$OH\cdot$	70 ns	20 nm	+2.8 V
$\cdot O_2^-$	5 s	100 $\mu m$	+0.16 V



$\cdot O_2^-$ による殺菌が望ましい



# 光分解を抑制する光触媒

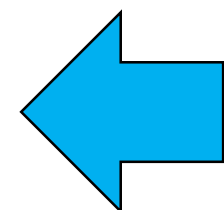


# g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の合成とその抗菌特性

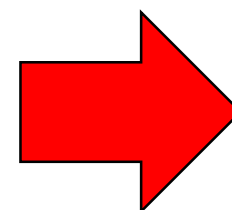
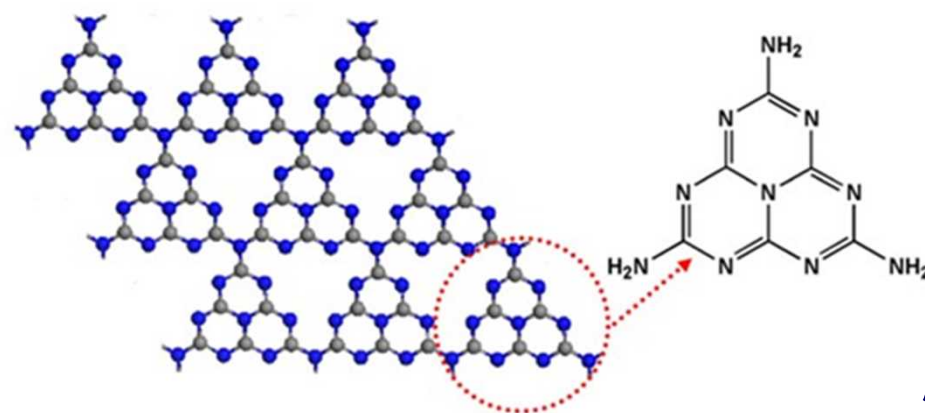
原料の選定 → 焼成

...作り分けが可能

ブルーシフト



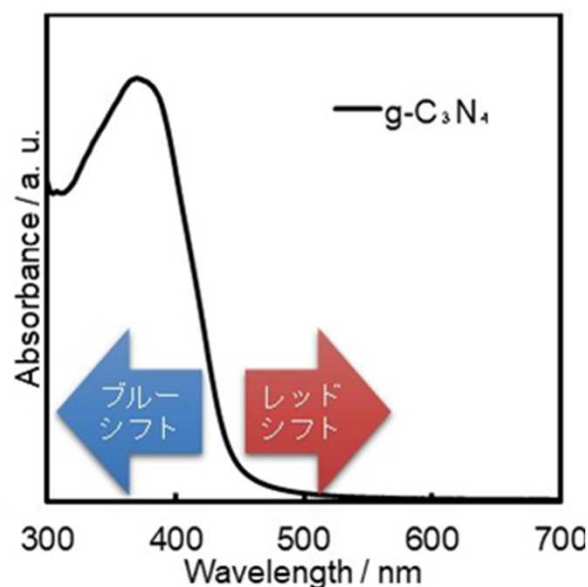
焼成技術



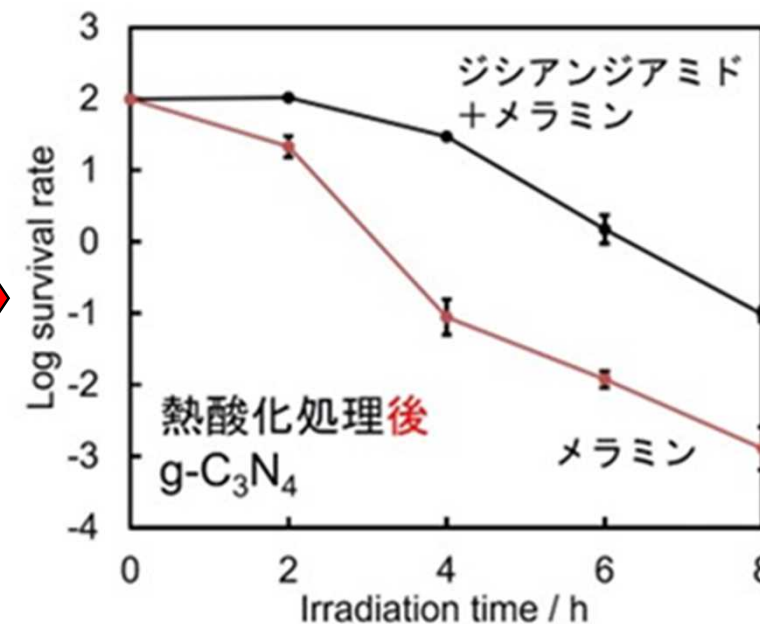
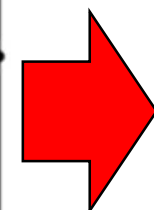
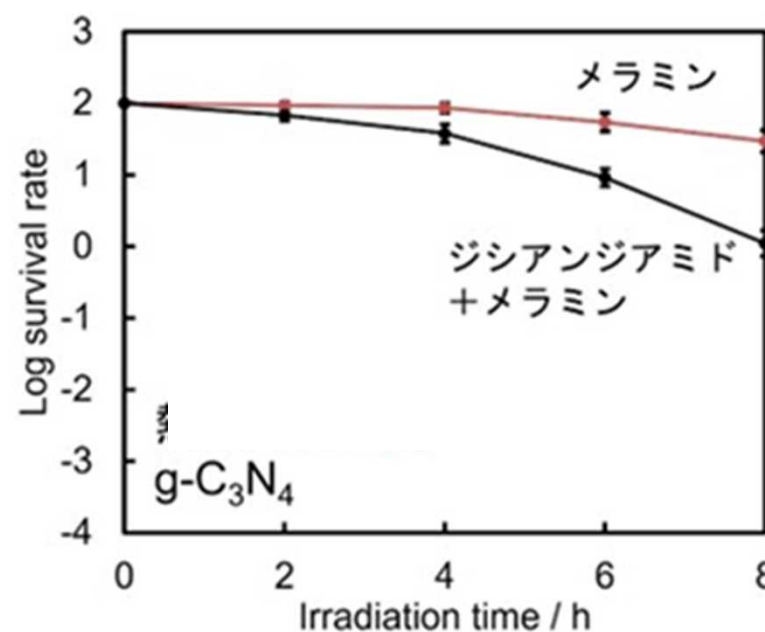
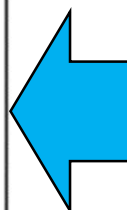
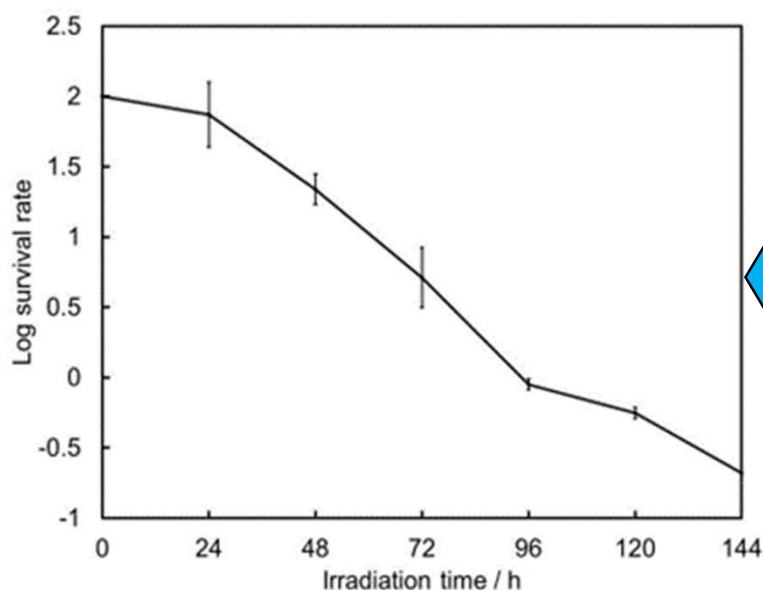
レッドシフト

原料の選定

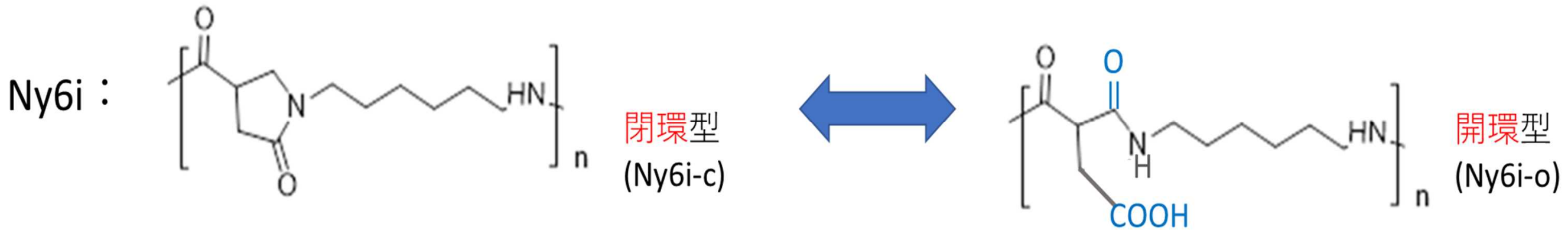
グラファイト型窒化炭素



	ブルーシフト	レッドシフト
長所	酸化力の向上による高活性化 (少ない触媒量で済む)	短波長の光が存在しない環境でも機能する (幅広い環境で使用できる)
短所	短波長の光が存在しない環境では不活性化	酸化力の低下による低活性化
方法	熱酸化処理による剥離	ドーピング

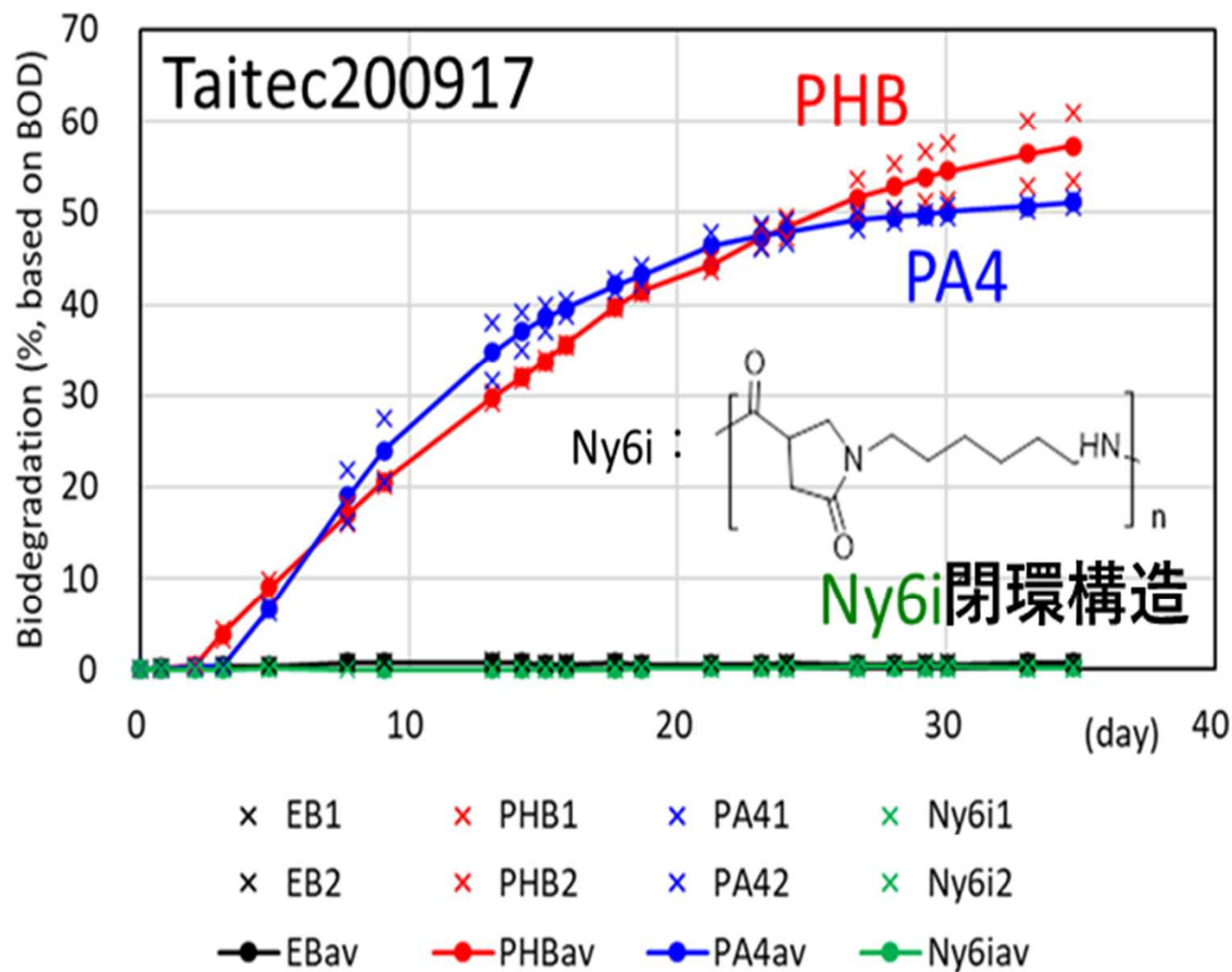


# 光スイッチの動作性と生分解性 ...ON型

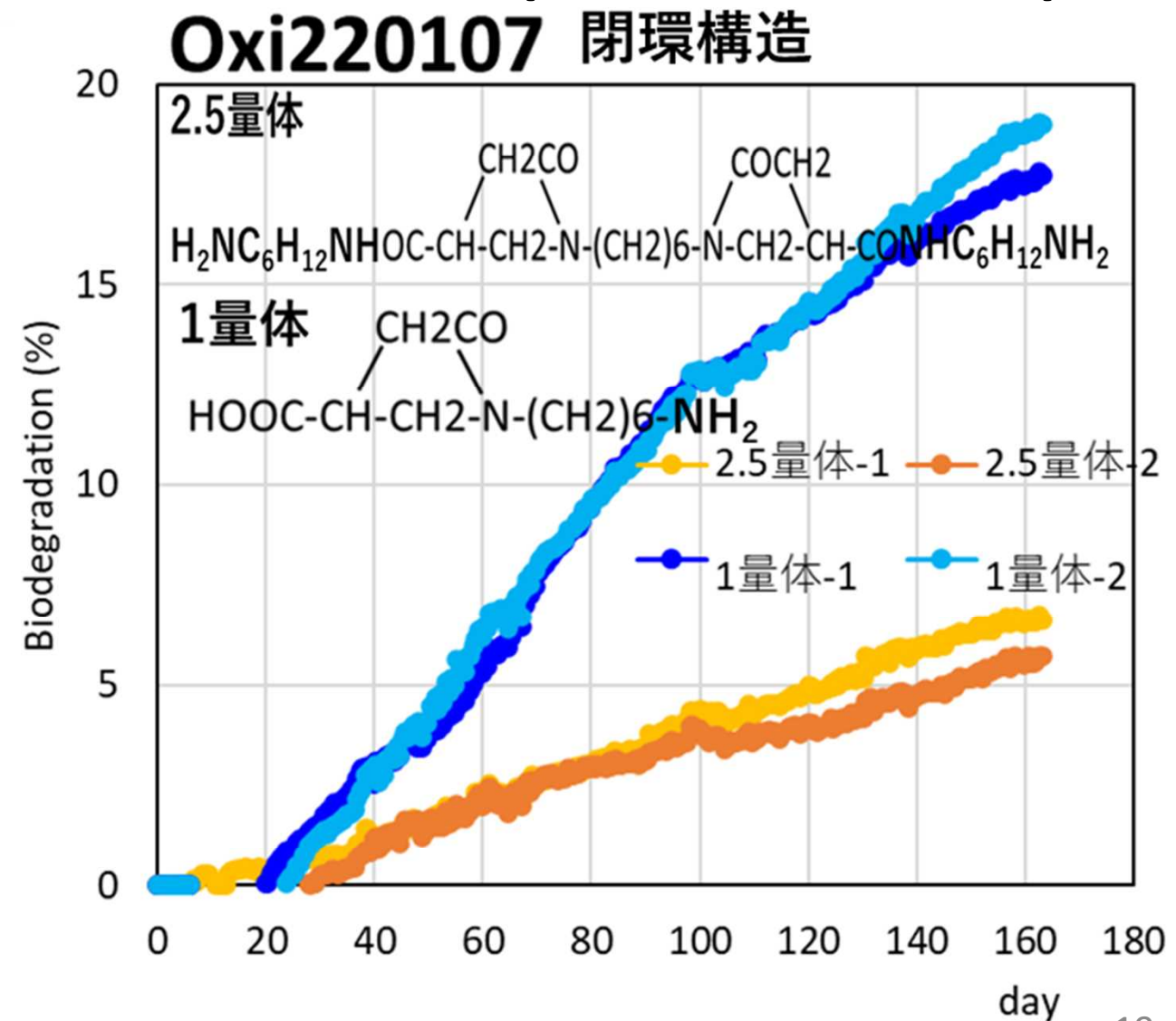


JAIST 谷池俊明教授  
鹿大 加藤太一郎先生

## ラボ生分解性(ポリマー, 閉環)

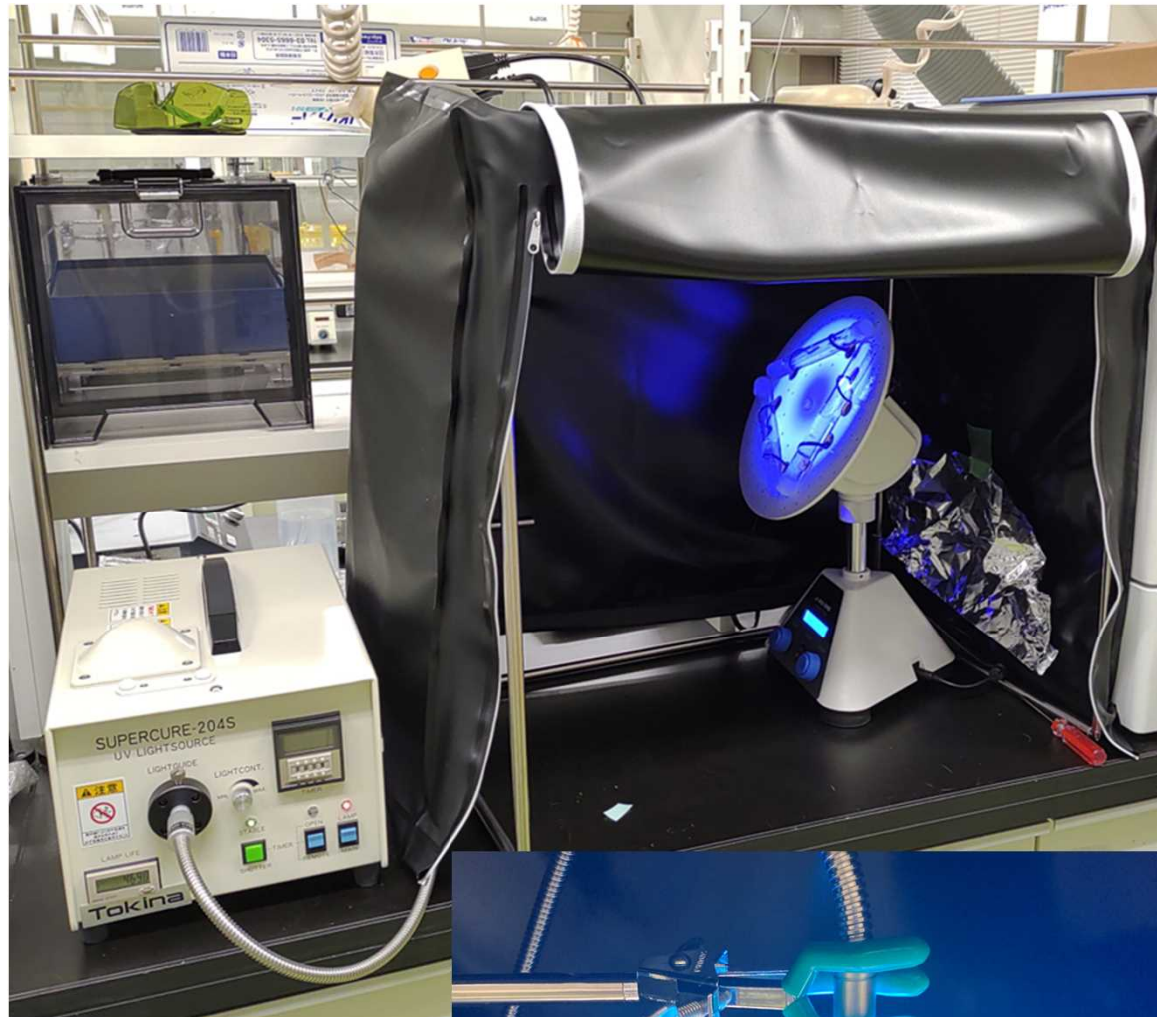


## ラボ生分解性(モノマー, 閉環)

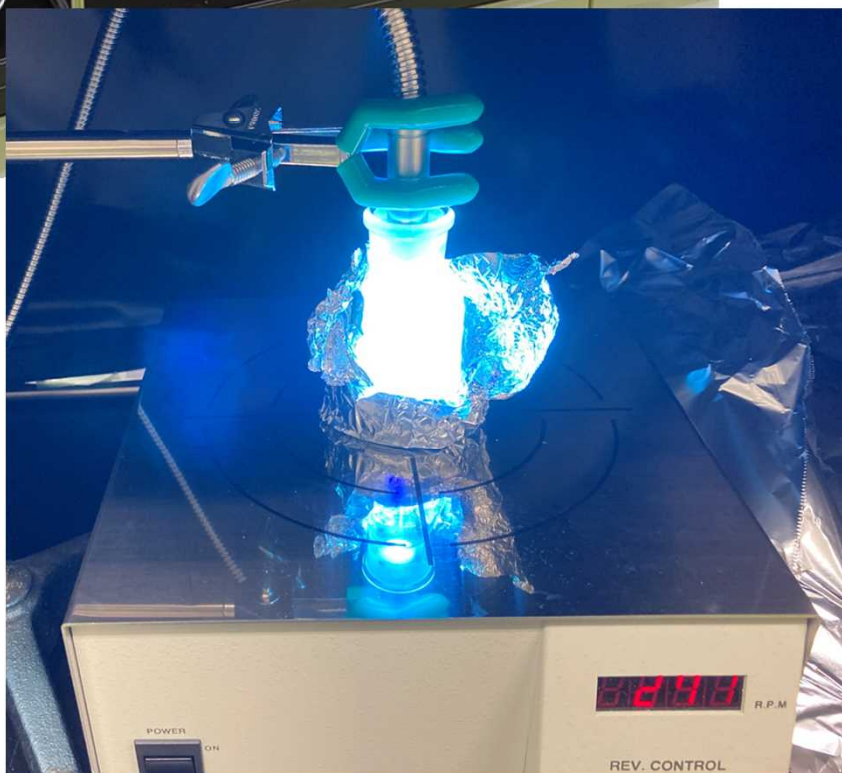


# 光スイッチの動作性と生分解性 ...ON型

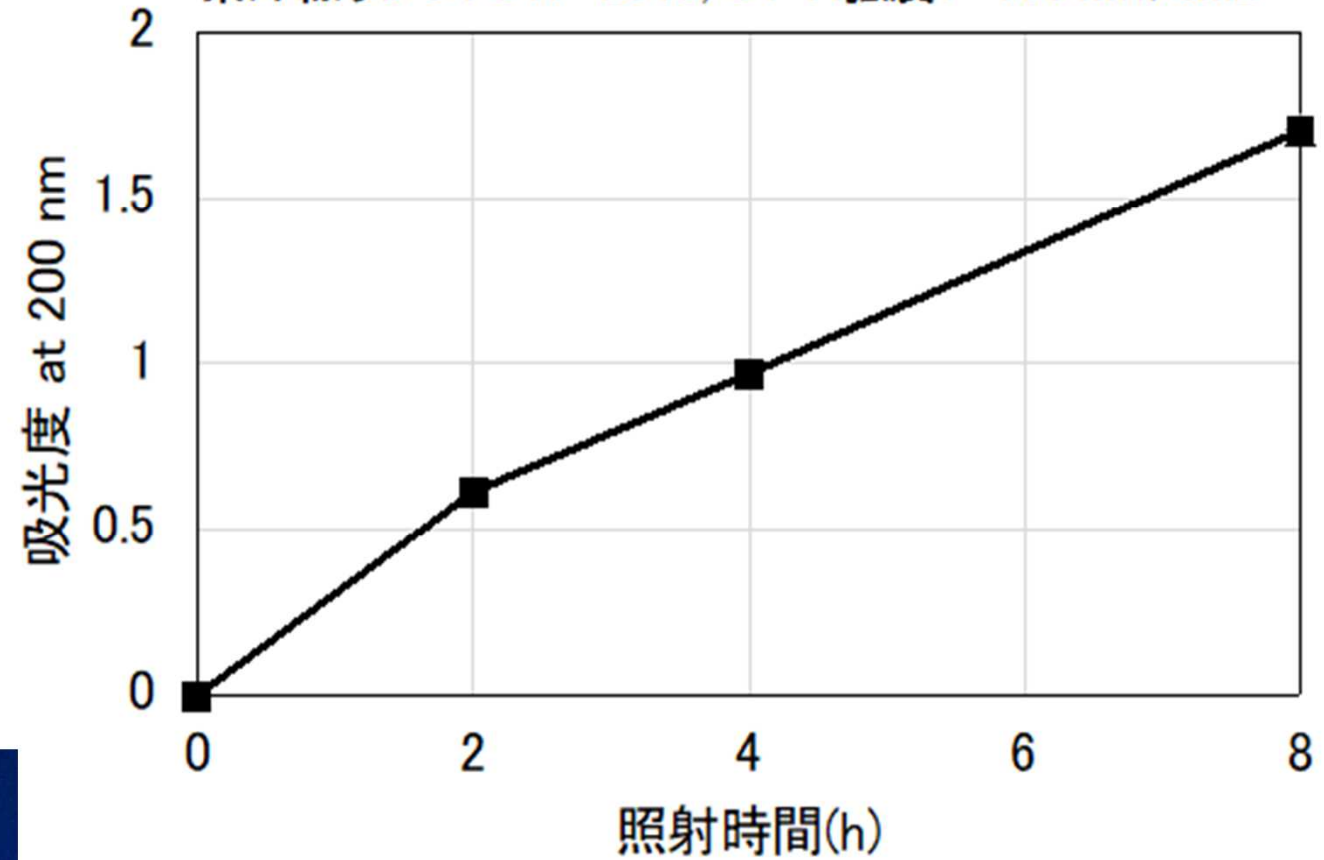
## 開環試料の調製と生分解試験 Nylon 6i11(33)



水溶性成分濃度

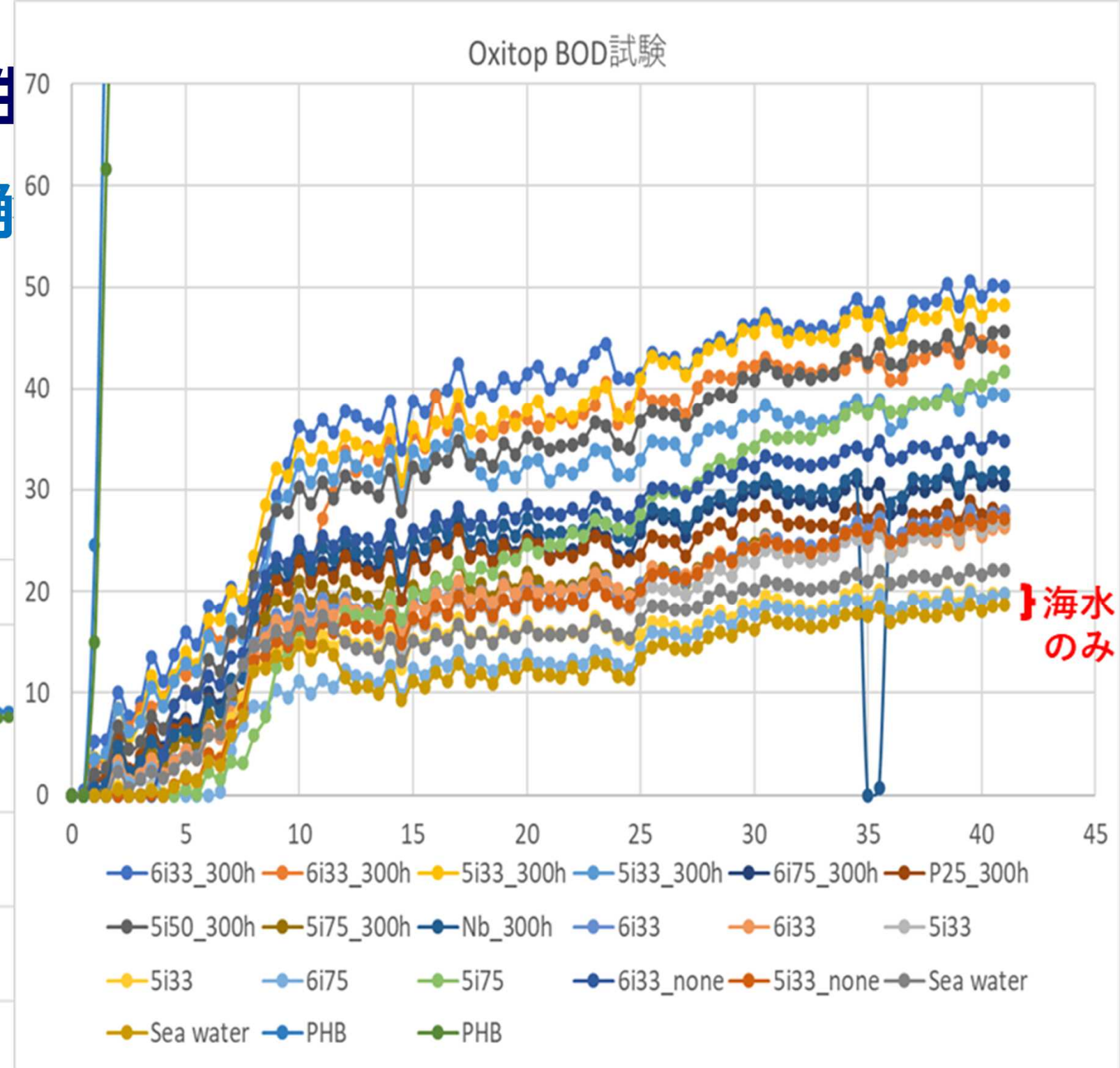
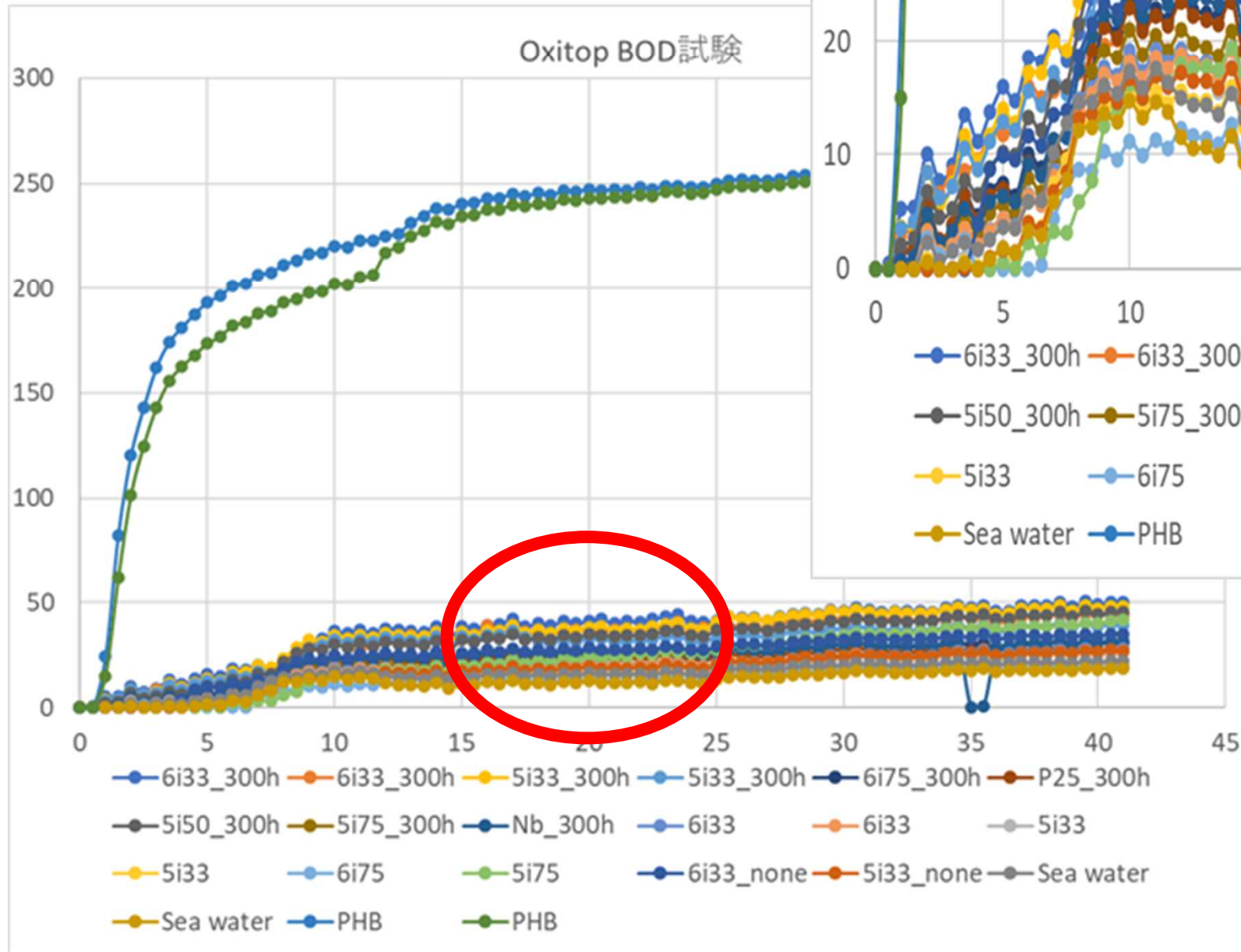


供試試料: Nylon6i11(33%), <2 mm in 超純水  
紫外線ランプ: UVF-204S, UV-A強度: 166 mW/cm<sup>2</sup>



神大 岡村秀雄教授  
ORIST 増井昭彦先生  
AIST 中山ら

# 光スイッチの動作性と生分解 開環試料の調製と生分解



# 光スイッチの動作性と生分解性 ...ON型

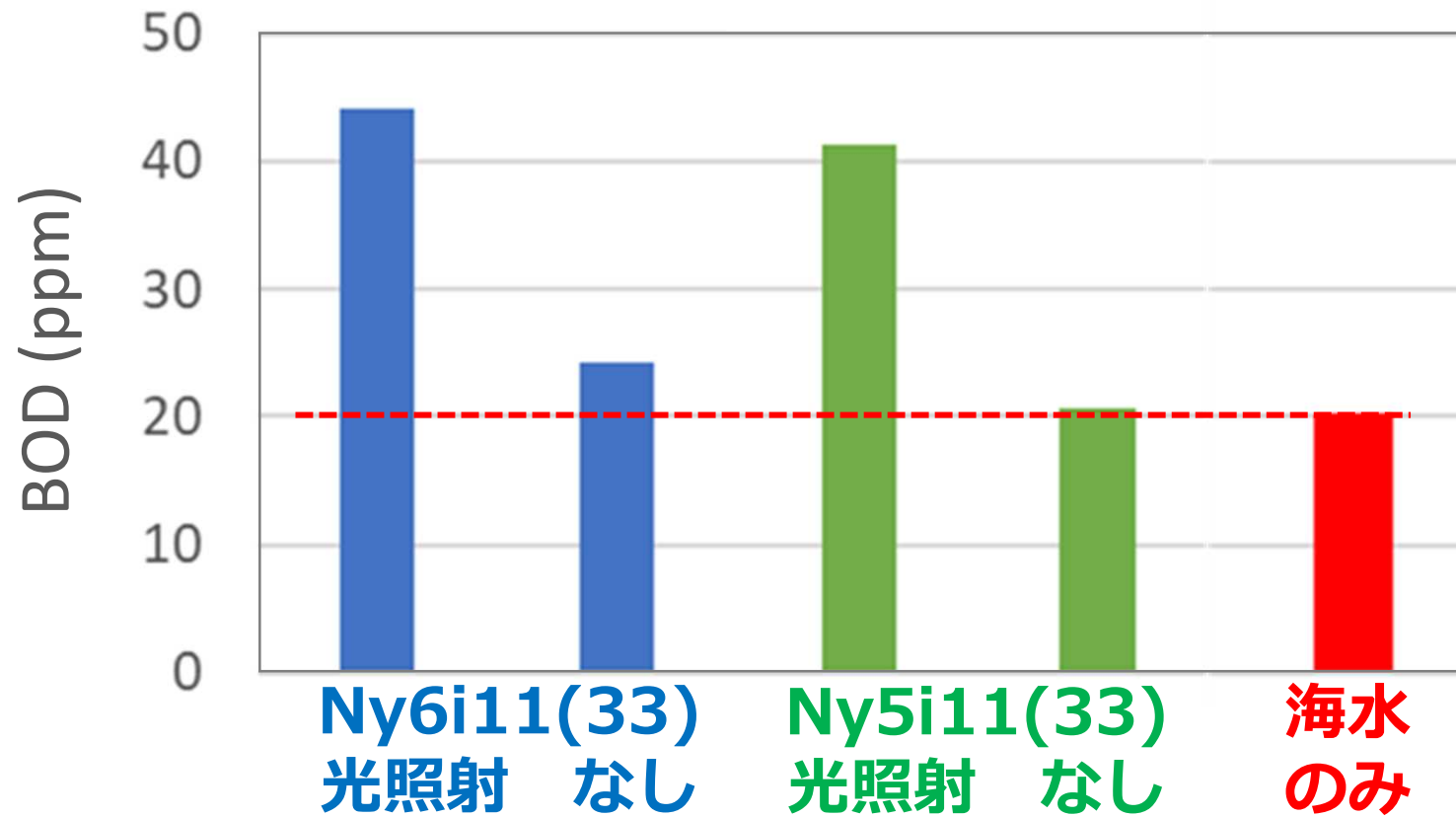
## 開環試料の調製と生分解試験

BOD試験

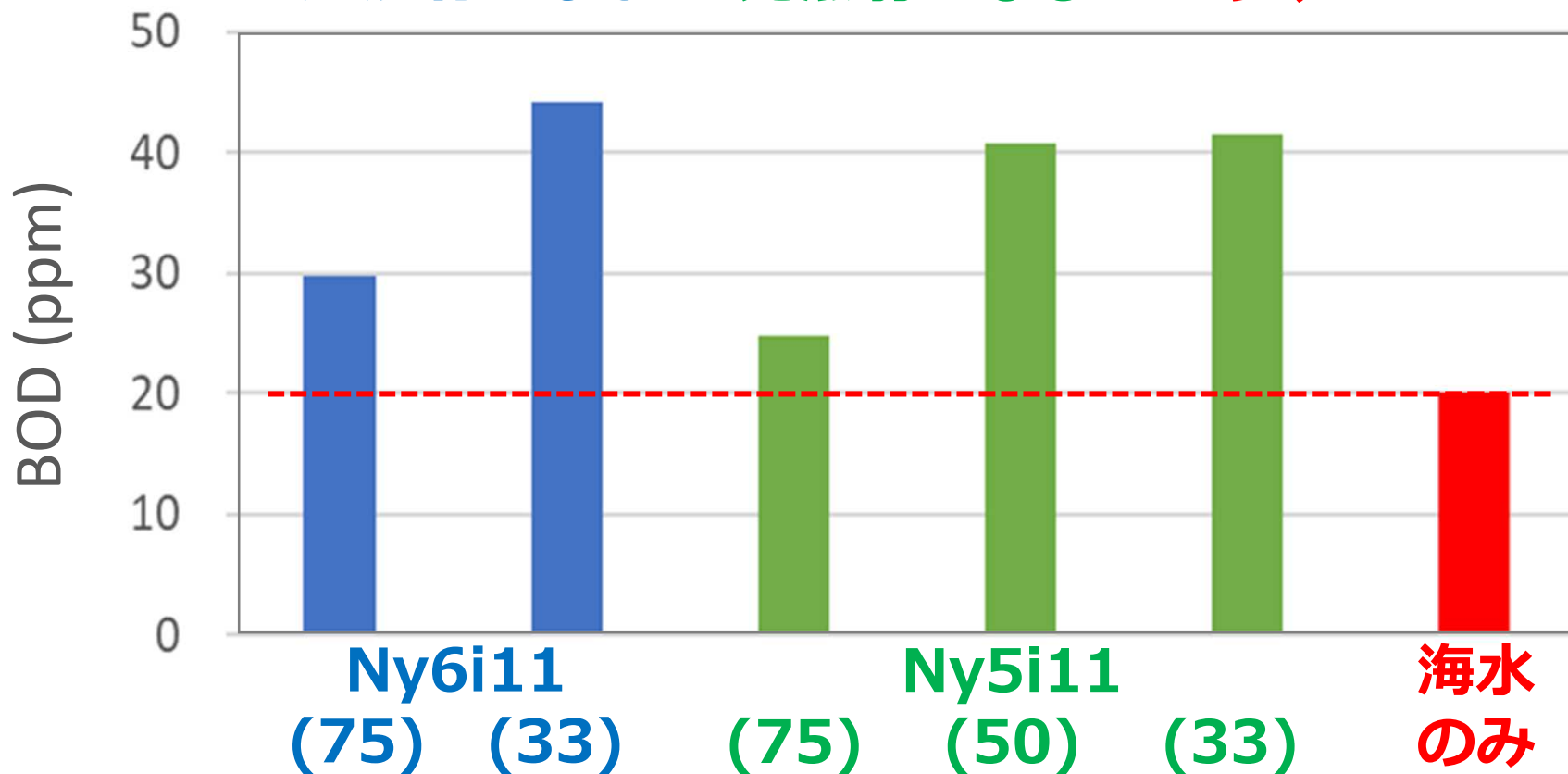
海水：大阪南港

NH<sub>4</sub>Cl, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>添加

27℃

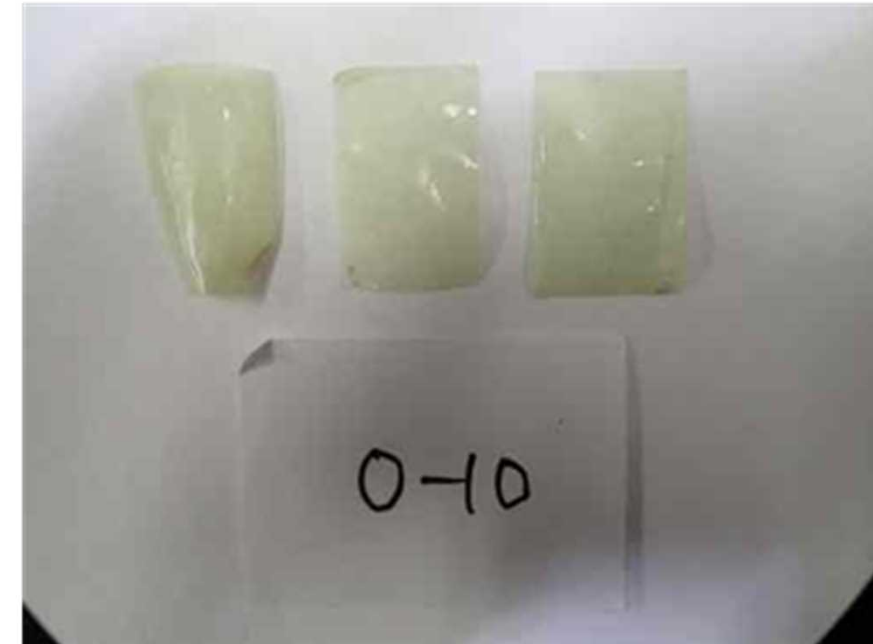
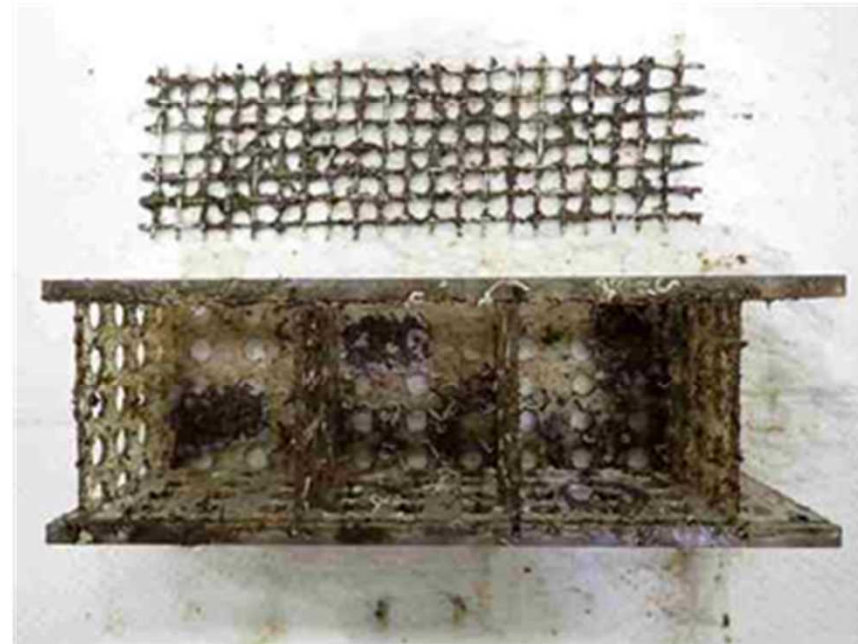
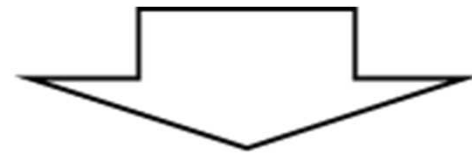
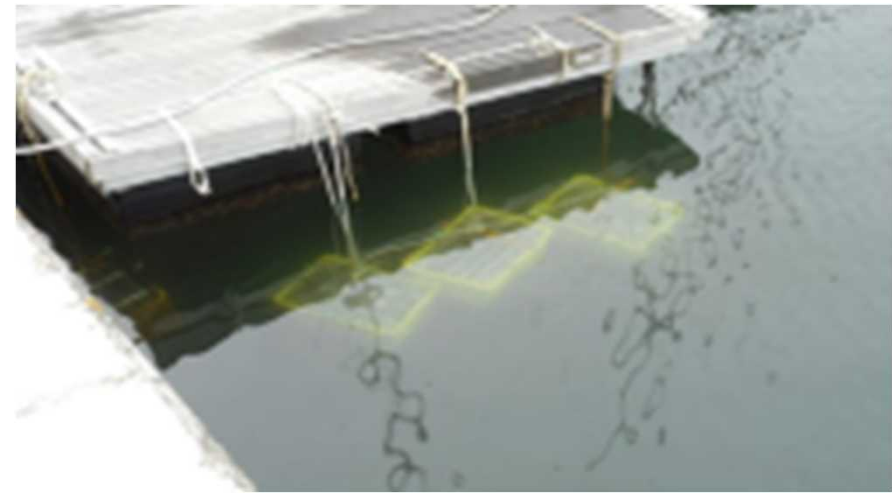


光照射試料は  
Ny6i11(33)、Ny5i11(33)とも  
水溶性成分の生分解が進行

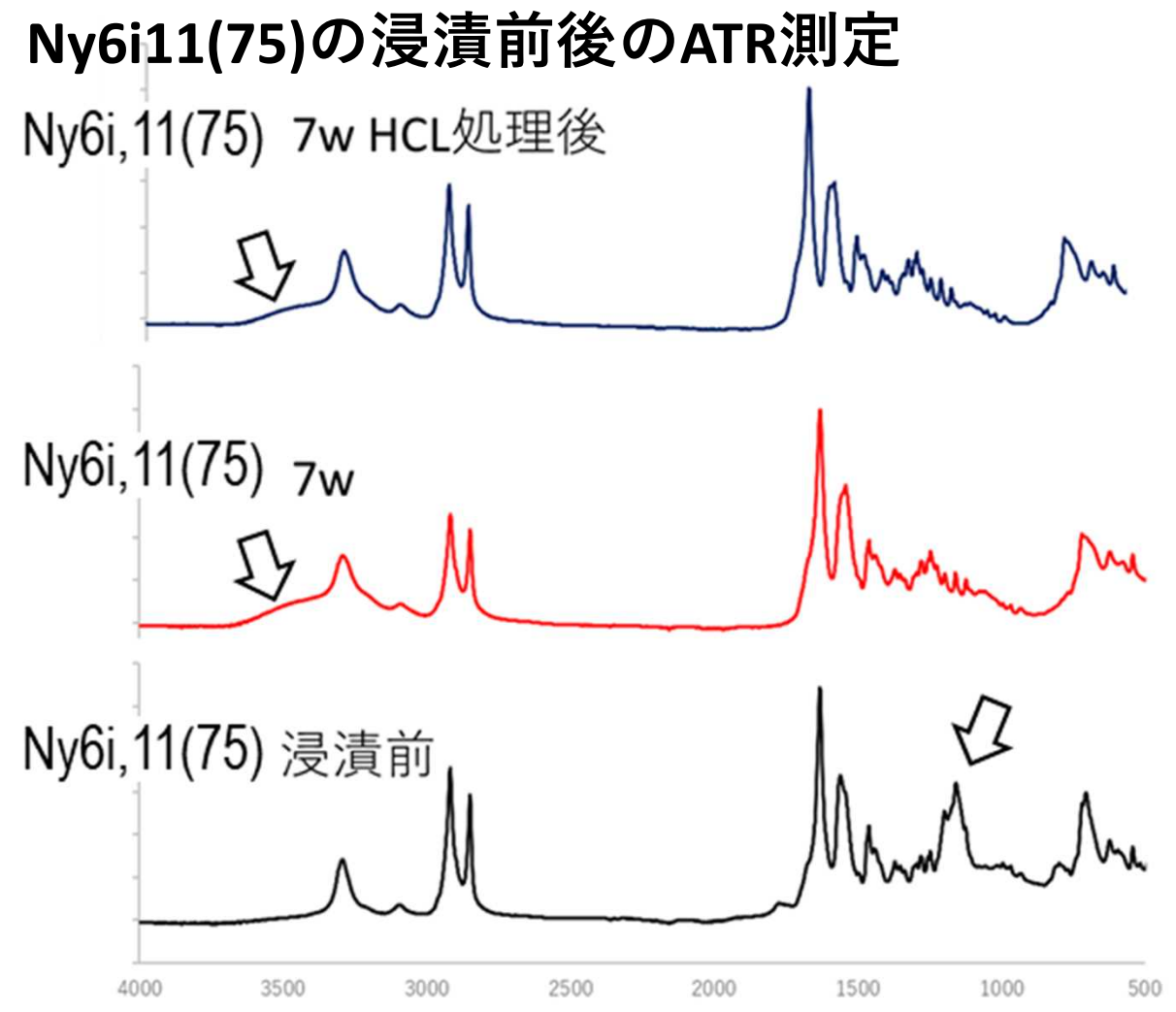
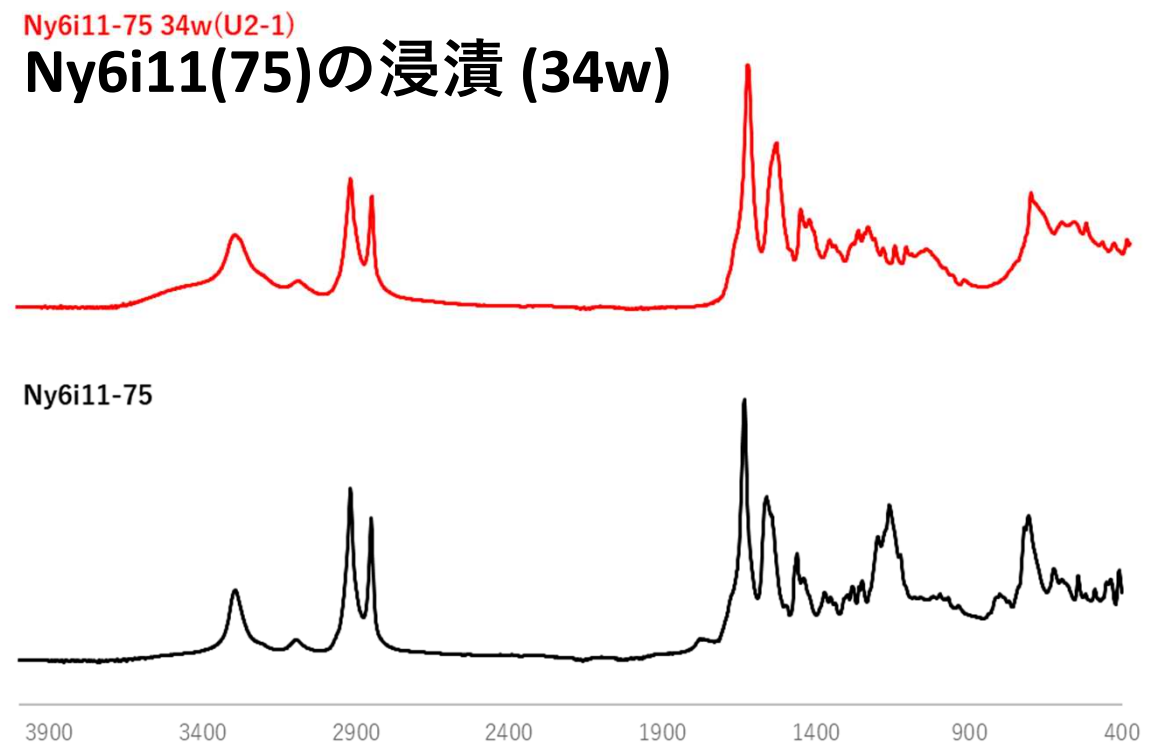
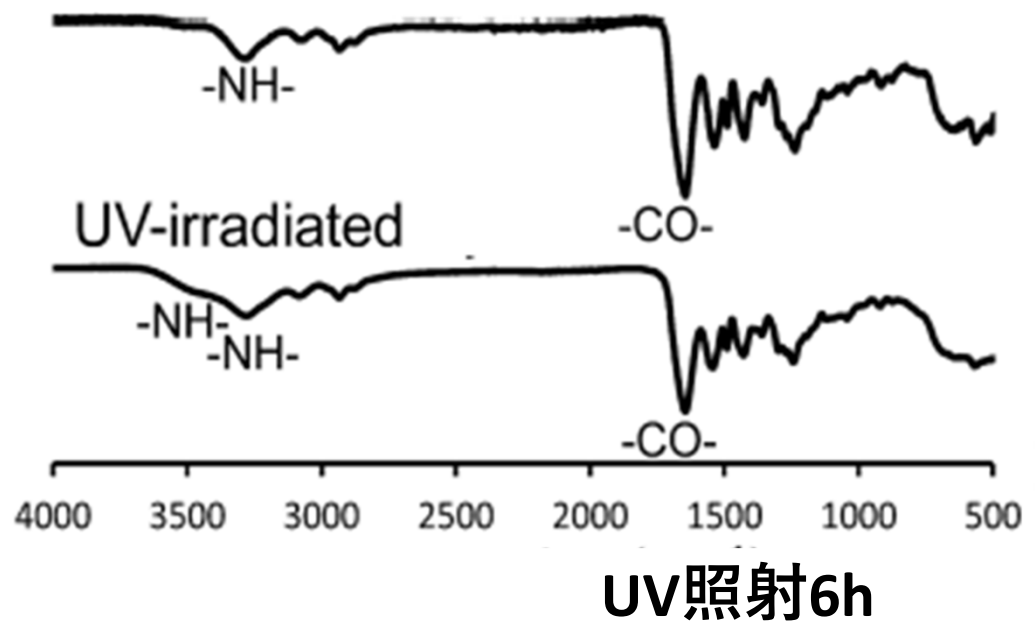
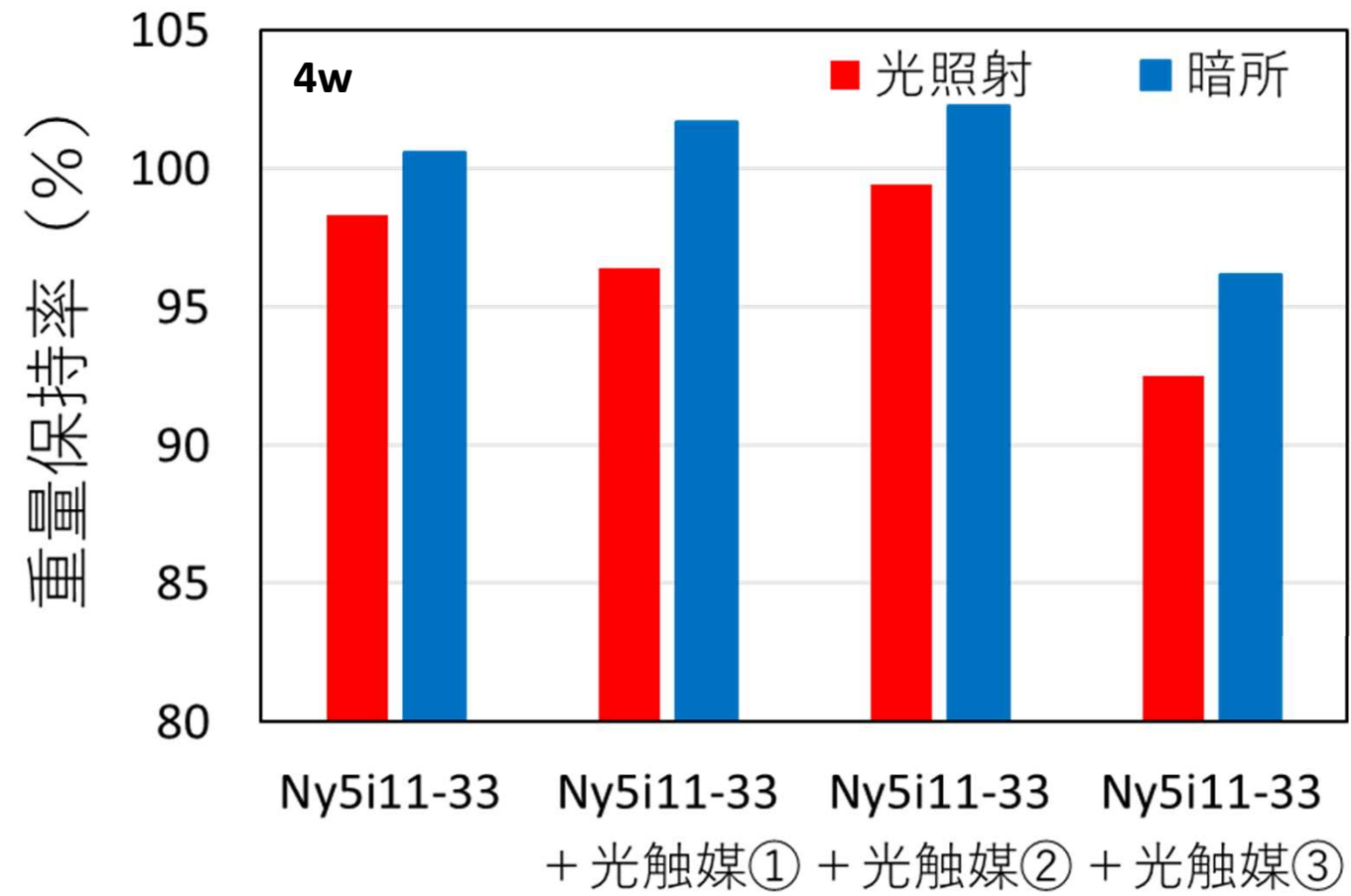


第二モノマー成分(Ny11)が  
多くなると  
BOD値は小さく  
生分解の進行が遅くなる

# 実海域浸漬試験



# 実海域浸漬試験

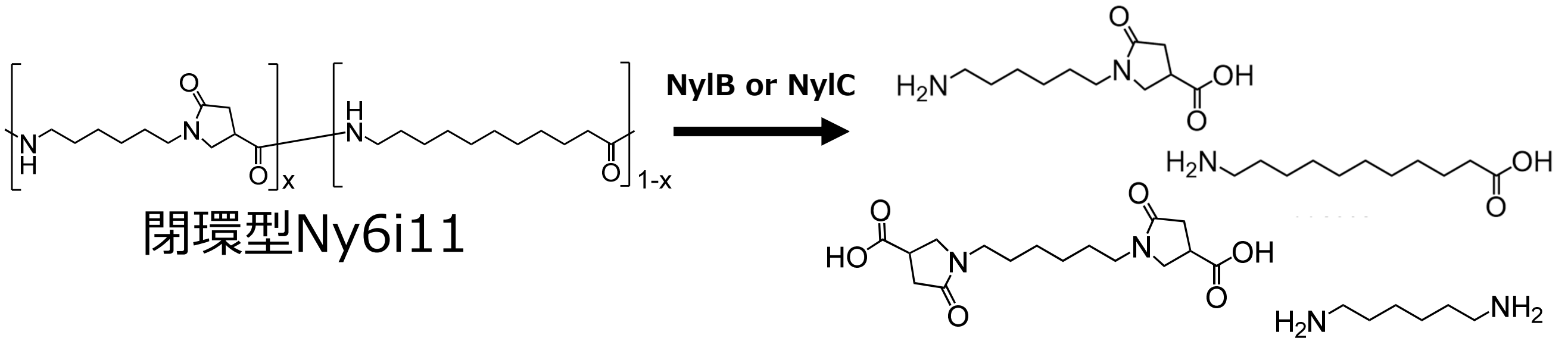







# ON型樹脂の酵素分解と生分解菌

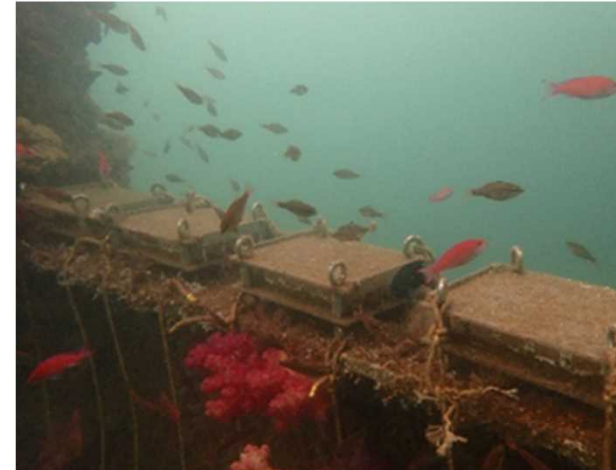
Ny6分解酵素...NylA, NylB, NylC

由来 : *Arthrobacter* sp. KI72  
*Kocuria* sp. KY2  
*Agromyces* sp. KY5R

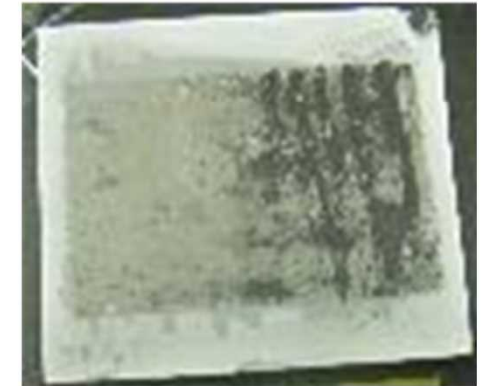


	x	M <sub>w</sub>	前処理 <sup>1</sup>	モノマー化率 (%)
Ny6i 	1	67,000	なし あり	50 未検討
Ny6i11(50) 	0.5	61,100	なし あり	3 64
Ny6i11(75) 	0.25	120,800	なし あり	0.1 26

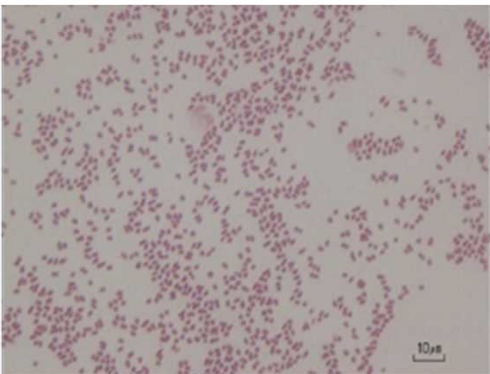
# Ny6i分解菌の単離



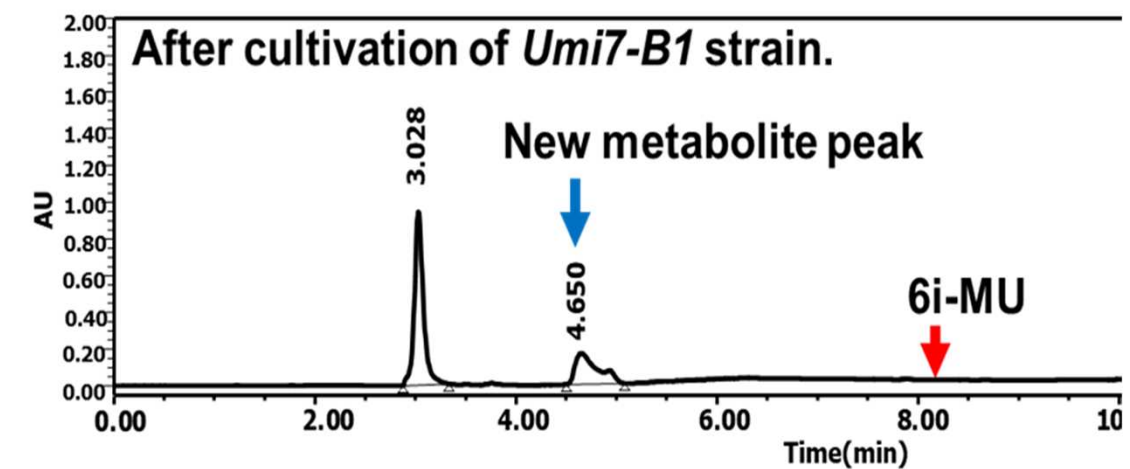
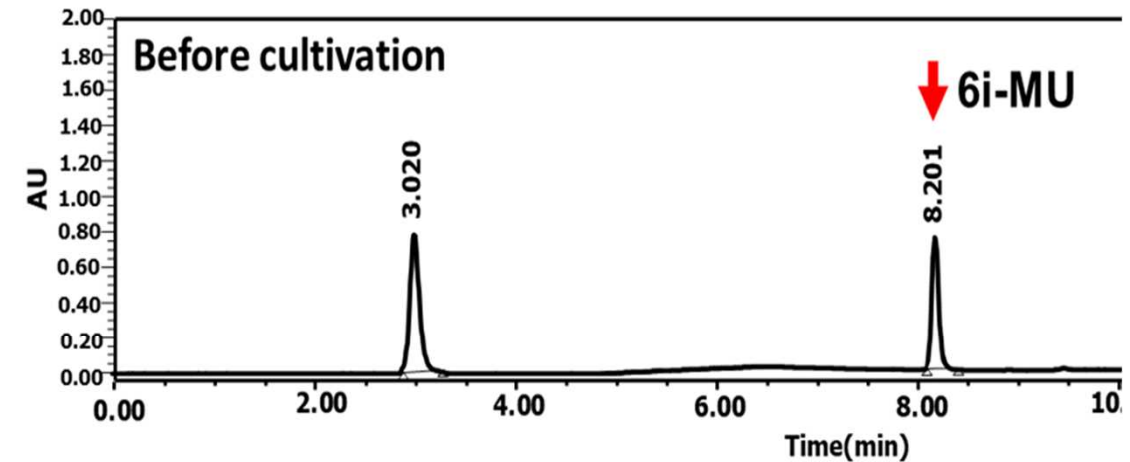
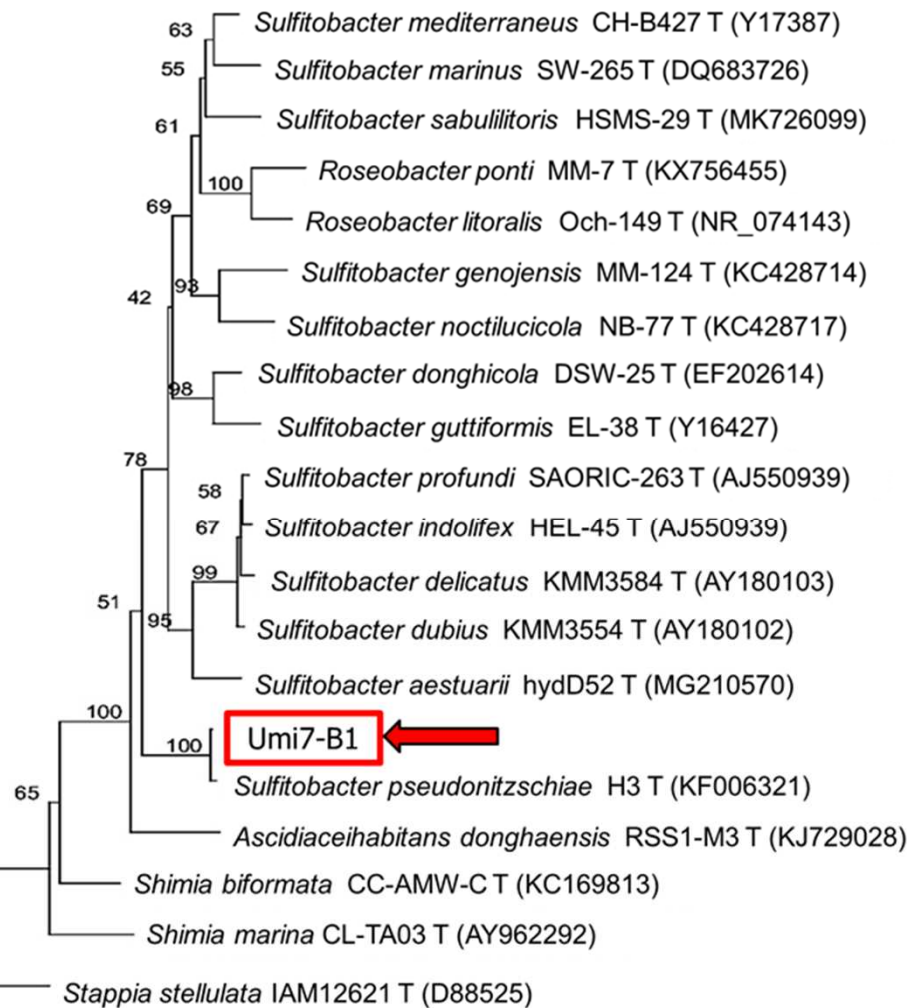
40 days



Isolated colony

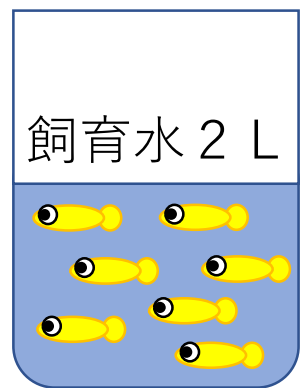


Gram-staining

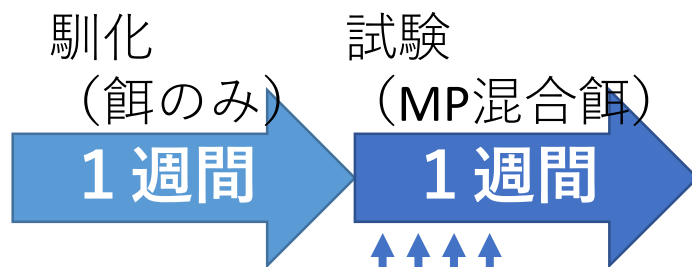


# 安全性試験：メダカによる経口摂取/急性毒性試験

OECD TG203に準拠



メダカ 7匹



24, 48, 72, 96hの死亡率

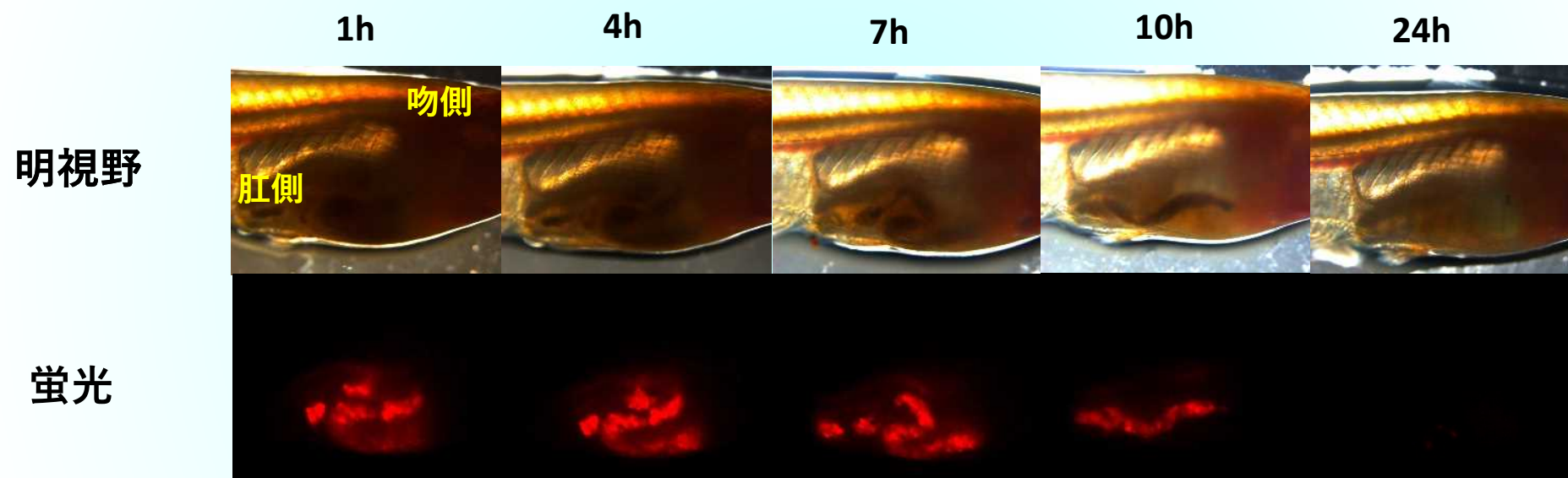
給餌量: 体重(約250mg)の2-3%(7.3mg/d)

樹脂含有率50%

→樹脂の経口摂取量 3.7mg/d

樹脂	急性毒性
Ny6	なし
Ny6iL	なし
Ny6i(0.5%TiO <sub>2</sub> )	なし
Ny6i(1%TiO <sub>2</sub> )	なし
Ny6iモ/マ-(1.5量体)	なし
Ny6i11(75)	なし
Ny6i11(50)	なし
Ny6i11(50) CuI,NaNbO <sub>3</sub>	なし

<摂食後のプラ粉末の排出までのモニタリング> ...蛍光染色(ナイルレッド)PET使用

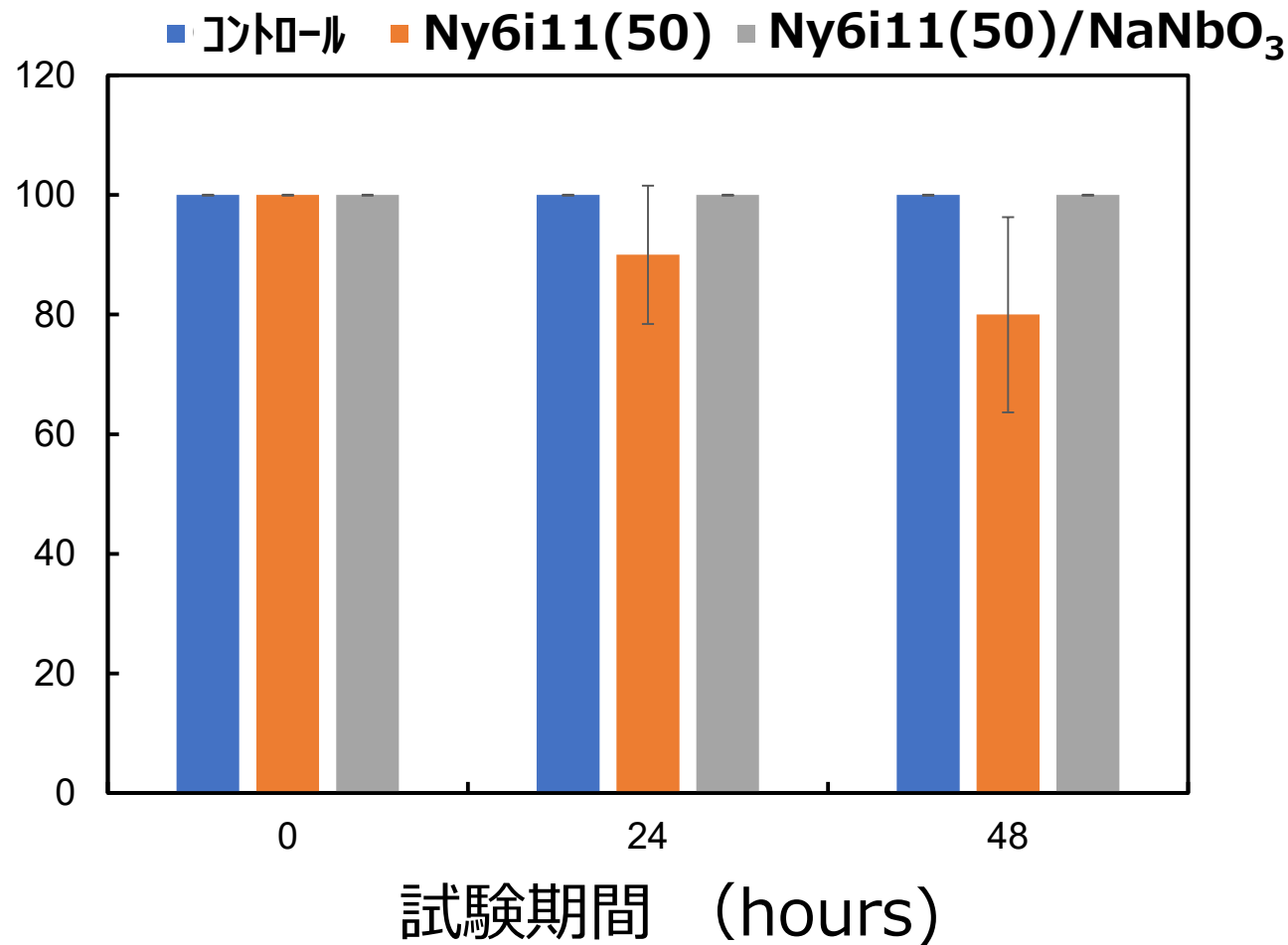


透明メダカの同一個体

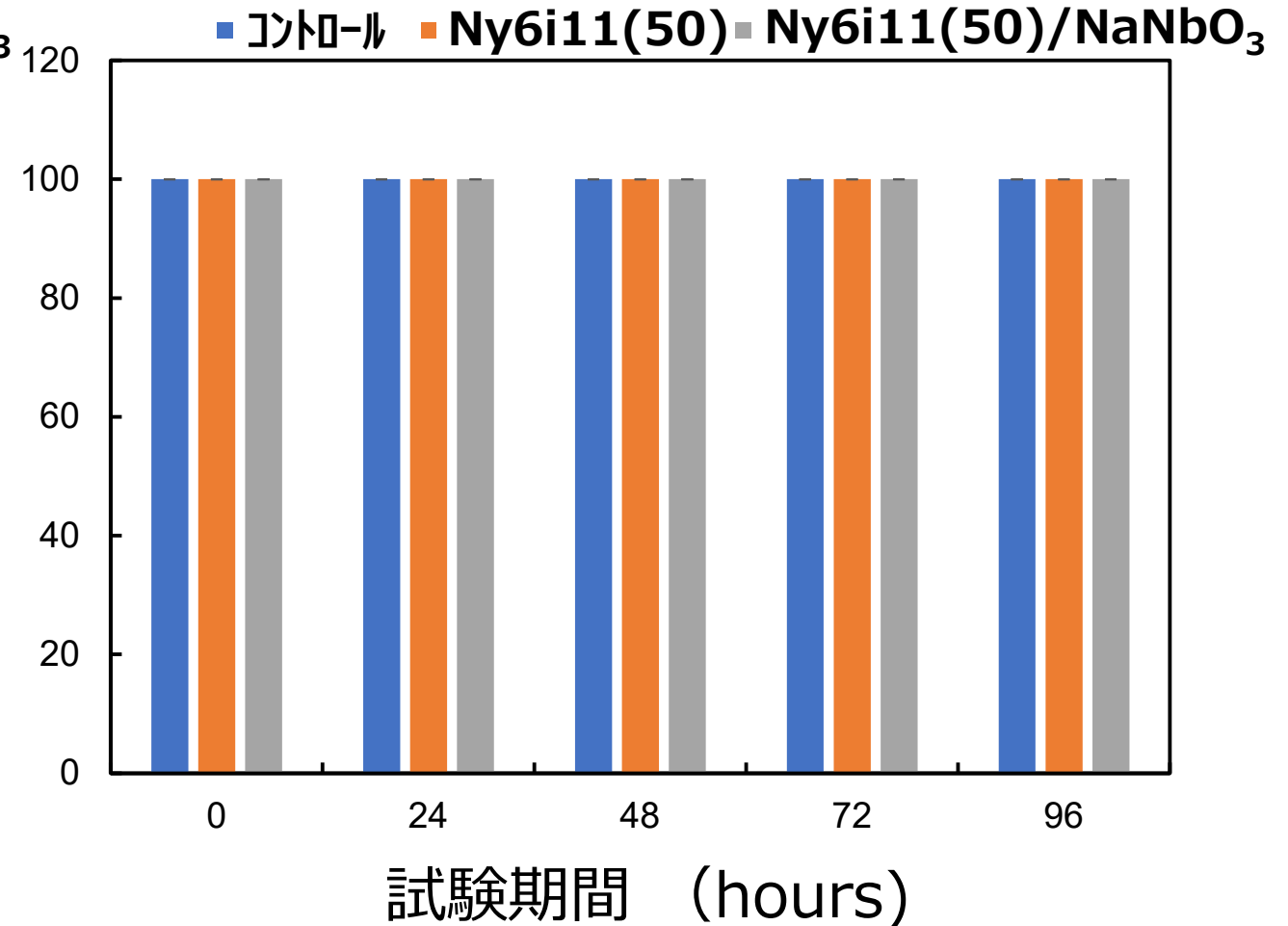
→接種後、24hで排出

# 安全性試験： オオミジンコ&ゼブラフィッシュ /急性毒性試験

## オオミジンコ



## ゼブラフィッシュ



n=4, (Steel's test;  $p < 0.05$ )

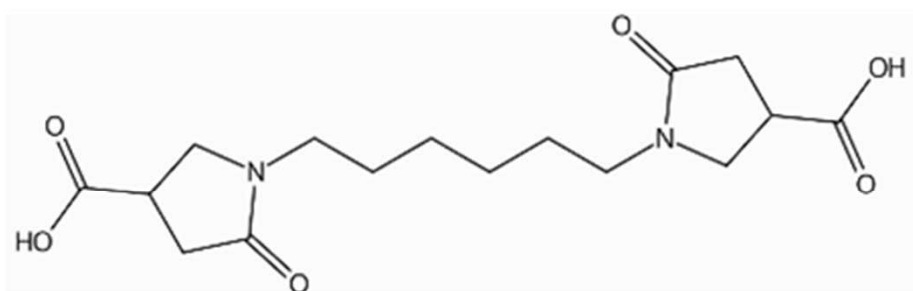
粒子状のNy6i11(50), Ny6i11(50)+NaNbO<sub>3</sub> の淡水性甲殻類（オオミジンコ）、淡水魚類（ゼブラフィッシュ）への急性毒性は認められなかった。

ただし、オオミジンコの体側に粒子が付着して死亡する個体が認められた。

# 安全性試験： PNEC(無影響濃度予測値)の算出

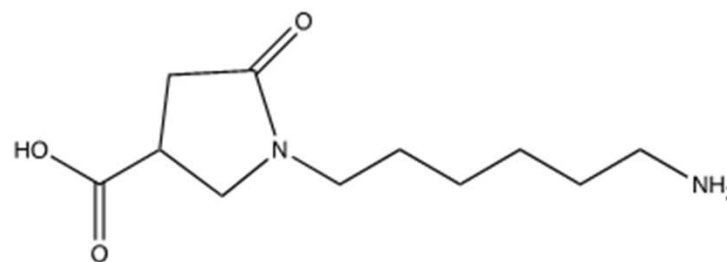
## 各種水生生物に及ぼす急性毒性(EC50, LC50)

試験生物	閉環型		開環型
	ジカルボン酸型 1.5量体	アミノ酸型1量体*	アミノ酸型1量体*
海産発光細菌	> 1,000	>10,000	>10,000
海産微細藻類	> 1,000	7,200	7,100
塩水性甲殻類	> 1,000	>10,000	>10,000
海産ワムシ	> 1,000	>10,000	>10,000
淡水産微細藻類	> 1,000	<u>3,800</u>	<u>4,400</u>
淡水産甲殻類	820	>10,000	7,600
淡水産ワムシ	<u>370</u>	>10,000	6,300



閉環ジカルボン酸型1.5量体

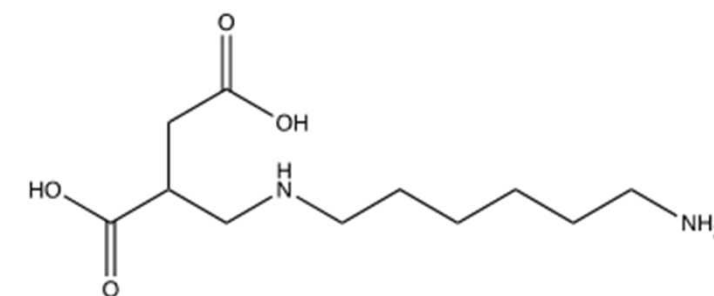
**PNEC 370 µg/L**



C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FW 228.29, CASRN 2140294-83-1

閉環アミノ酸型1量体

**3,800 µg/L**

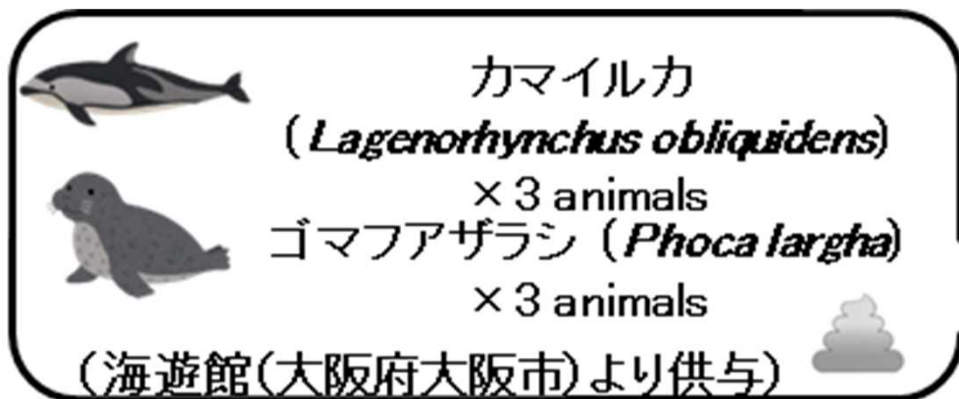


C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FW 246.29

開環アミノ酸型1量体

**4,400 µg/L**

# 安全性試験：海棲哺乳類に対する影響 Nylon 6iLの腸内細菌叢へ及ぼす影響を検討



## 海棲哺乳類モデル



Nylon 6i11 (75)  
Nylon 6iL



動物種	個体識別ID	性別	年齢	由来	糞便状態	健康状態
カマイルカ ( <i>Lagenorhynchus obliquidens</i> )	LO-1	M	推定35歳	野生個体 (城崎)	正常	正常
	LO-2	F	推定12歳	野生個体 (石川県七尾市)	正常	正常
	LO-3	M	推定23歳以上	野生個体 (石川県)	正常	正常
ゴマフアザラシ ( <i>Phoca largha</i> )	PL-1	M	28歳	海遊館	正常	正常
	PL-2	M	27歳	海遊館	正常	正常
	PL-3	M	推定35歳	野生個体	正常	慢性腎不全 (軽度)

- ➡ PLにおける細菌叢の構造の変化 (n=3)
- PLにおける添加直前 (培養開始24時間後) の細菌叢構造に対する添加後の類似性の経時変化 (n=3)
- 主要代謝物(酢酸, フ°ル°ン酸, 酪酸)の経時変化(n=3)

**Nylon 6i-11・Nylon 6i-Lの添加による海棲哺乳類の腸内細菌叢への影響は殆ど無かった**

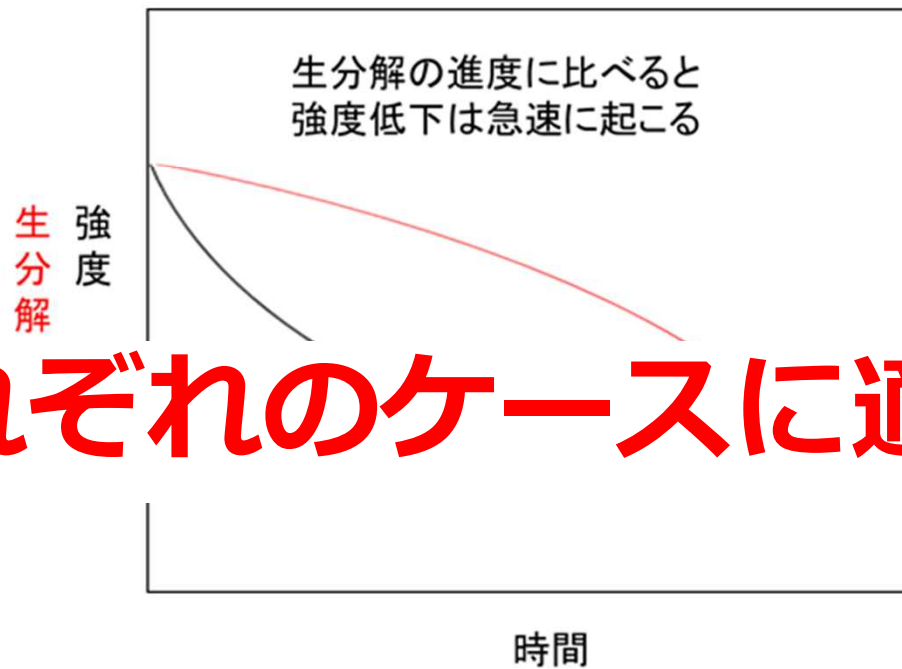
# 最終目標（2029年度）と社会実装のイメージ

【最終目標（2029年度）】ソルガム新品種から生産したイタコン酸と生分解性高分子を用いて新規開発の高機能光触媒をコンポジット化し光スイッチ型海洋生分解性の可食プラスチックを開発する



# 生分解性材料の社会実装に向けて

従来の生分解性材料



スイッチ機能を持つ生分解性材料



**それぞれのケースに適した生分解スイッチを選択**

**どのようなスイッチを付与するか？**

➡ 使用後、「環境中に拡散する」という事象を  
各種環境因子との関りとして翻訳する

例えば、

海洋に拡散する➡水、塩濃度、pH、太陽光、

その他の環境ストレス（酸素濃度、圧力、水温、波・海流etc）

陸域環境に拡散➡微生物濃度、太陽光、pH、水分etc）

人の手を離れて拡散する➡汚れの付着

その他、医療現場、飲食店、工場などさまざまな使用される環境



# 光スイッチの導入意義

- ・ **表面が汚れる**

海ではいったん人の手を離れると猛烈に表面が汚れる

- ・ **地面に落ちる、土に埋まる** 露光量の減少、喪失

- ・ **陸域から海洋に出る** 露光量の大幅な増加

- ・ **海中に沈降する** 露光量の喪失

## 生分解性プラ（海洋関係）への期待

海プラ問題の解決

海洋面で漂流するプラ ←

海洋蓄積する膨大な廃プラ

水産用資材

海表面では光スイッチの活躍する場面が多々ある

ON型は

エンプラとしての優れた強度と強力な露光下でなければ劣化しないという特性がある。

# 産総研関西センターからの眺望



**陸域は立体的で日陰が多い**





落ちているプラごみ目線の景色

# 海洋は平面である

海洋と陸域では降り注ぐ光量は同じであつても地表面での露光量は全く異なる

海洋 >> 陸域

**ご清聴ありがとうございました**