

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



発表者：伊藤 耕三（国立大学法人東京大学）

PM：伊藤 耕三

国立大学法人東京大学大学院 新領域創成科学研究科 教授

PJ参画機関：国立大学法人東京大学、三菱ケミカル株式会社、株式会社ブリヂストン、帝人株式会社、株式会社クレハ、国立大学法人九州大学、国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学、国立大学法人山形大学、公益財団法人地球環境産業技術研究機構、国立研究開発法人産業技術総合研究所、国立大学法人愛媛大学、国立大学法人東京工業大学

分解性とタフネス（強靱性・耐久性）の両立

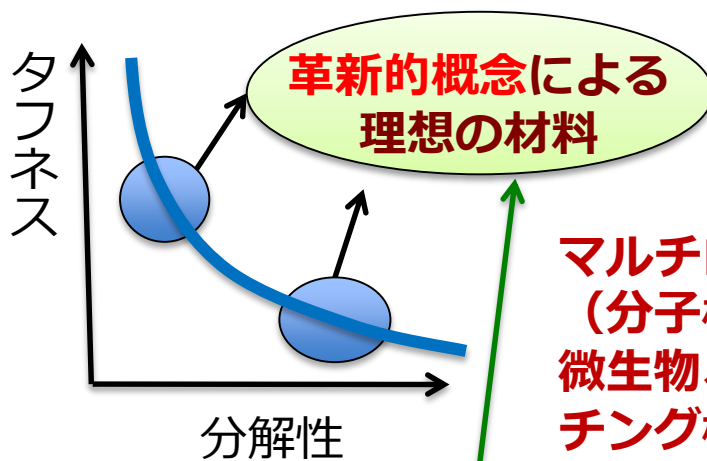
回収できないプラゴミ、タイヤ摩耗粉、繊維くず、漁具などが地球環境にとって深刻な問題

理想的なポリマー
使用時は丈夫で、誤って廃棄されたとき海洋などでもすぐに壊れて自然環境下で最終的に水とCO₂に還元

従来技術の問題点

環境分解性とタフネス（強靱性・耐久性）の両立が困難

環境分解のメカニズムが未だに十分解明されていない



次世代の我が国の製造業を支える材料開発力の醸成

マルチロック型：分解に複数の条件（分子構造、光、水、酸素、塩、酵素、微生物、）を必要とすることでスイッチング機能を実現

Clean & Cool Earth

分解性とタフネス（強靱性・耐久性）を両立するマルチロック型バイオポリマー
使用時には分解を抑えてタフネスを保ち
環境中に誤って拡散した際には迅速なオンデマンド分解を実現

非可食性バイオマスを原料とすることも重要！

産官学に渡る世界最高レベル技術（分子合成、バイオ・成形プロセス、構造解析・物性評価、シミュレーション、海洋動態・生分解評価）を結集した圧倒的な材料開発力

研究開発体制図（マトリクス運営）

	Aプラスチック 三菱ケミカル TL 楠野篤志	Bタイヤ ブリヂストン TL 浜谷悟司	C繊維 帝人、帝人フ ロンティア TL 山本智義	D漁網 クレハ TL 正木崇士	E共通課題 アカデミア TL 伊藤耕三
E1:マルチロック分解 東大	●	●	●	●	●
E2:構造物性評価 九大、京都工織大、 神戸大	●	●	●	●	●
E3:合成・プロセス 名大、山形大、 RITE、東工大、 大阪市大、信州大、 長岡技科大	●	●	●	●	●
E4:海洋分解 産総研、愛媛大、 CERI	●	●	●	●	●

- ・ A～Dは競争領域（クローズ）、Eは協調領域（オープン）
- ・ 1つの企業が多数のアカデミアと同時に共同研究を実施（産学ともに相乗効果）
- ・ 知財についてはA～Dは企業が単願、Eはアカデミア単願を原則
- ・ 企業とアカデミアの組み合わせは開発ステージによって柔軟に変化（常に最適化）

スイッチ機能

■NEDO方針

- ・クールアースの研究課題
現状実現できていない機能（生分解のタイミングをコントロールする機能、多様な海洋環境でも適切に分解する機能、分解による中間生成物も含めた生物への安全性等）を付加すること。
- ・スイッチ機能の例示（まだ研究段階であり、社会実装の例はない）



マルチロック：分解に複数の条件（コポリマー、動的架橋、超分子、添加剤、光、水、酸素、塩、酵素、微生物・・・）を必要とすることでスイッチング機能を実現（実使用環境下では分解せず、海中または海底で速やかに分解）

表 8. スイッチ機能を有する生分解性プラスチックの開発一例 [24][25][26][27]

対象	現状	技術例
スイッチ機能を有する生分解性プラスチック	ラボ	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 分解開始のポイントを制御する技術 <ul style="list-style-type: none"> ・ pHや塩濃度などの変化によって化学構造が変化することで分解開始 ・ 流出に伴う物理的刺激によって材料内の酵素が活性化することで分解開始 ✓ 分解のスピードを制御する技術 <ul style="list-style-type: none"> ・ 結晶化度や結晶厚を変えることで分解速度を制御するもの ・ バイオフィルムなど微生物による分解速度を制御するもの

ポイント制御

スピード制御

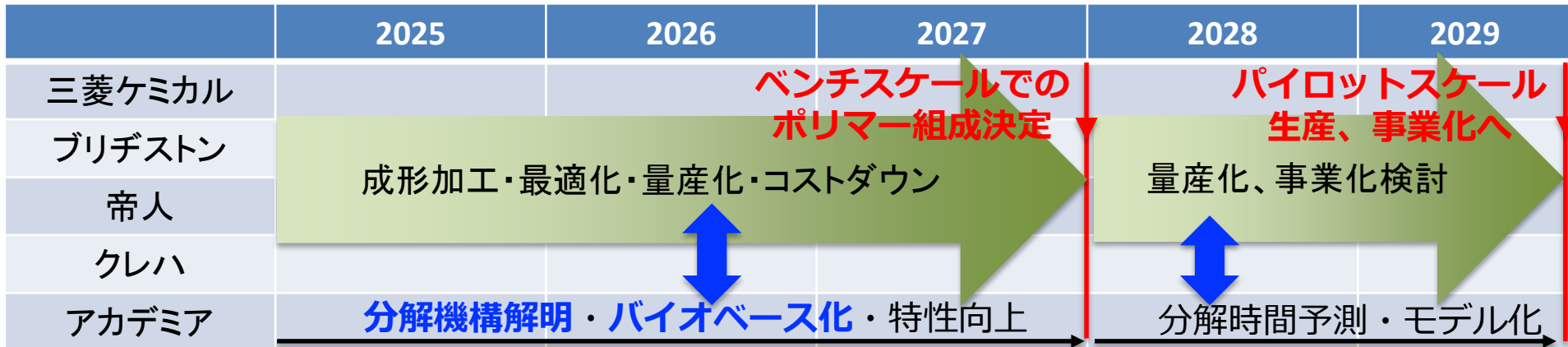
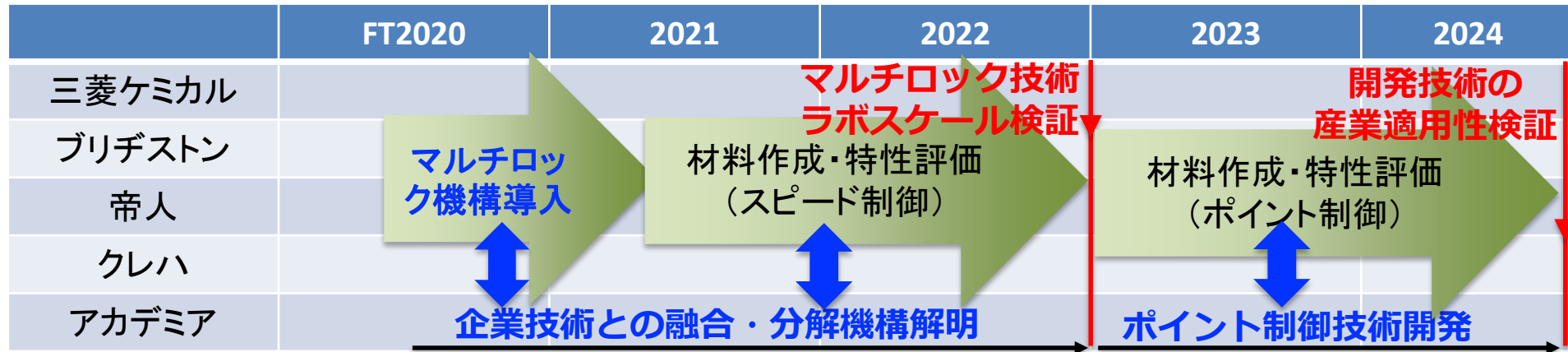
- ・ **コポリマー** + 添加剤、水、海洋微生物、その他(光など)
分解ユニットの導入(企業T、名大、東工大、信州大、大坂市大)
- ・ **酵素** + 海洋環境
酵素(企業T、RITE、長岡技科大)

- ・ **添加剤** + 光、塩、海洋微生物
クラスター触媒(東大)、ポリロタキサン(企業T、東大)
- ・ **動的架橋** + 水 and/or 海洋微生物
水素結合(企業T、東大)

各チーム進捗状況

担当機関 対象	三菱ケミカル プラスチック	ブリヂストン タイヤ摩耗紛	帝人 繊維くず	クレハ 漁網	アカデミア マルチロック
技術課題	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	非可食性バイオマス为原料とした強靱さと分解性を併せもつポリマー/タイヤの開発	非分解性ポリマー(PET)の易分解化・強靱化・バイオ化	生分解性樹脂であるポリアミド4およびポリグリコール酸を主骨格とするバイオポリマーを用いた漁具開発	耐久性と分解性の両立、マルチロック機構の開発
開発目標 2029年	非可食資源から製造される脂肪族ポリエステルであって、BOD試験(25°C)で、30日で分解度40%を有し、既存バイオポリマーの10倍以上の靱性を有することを、ベンチ以上の規模の試作品レベルで実証する。	非可食バイオマスを原料としたポリマーでマルチロック型バイオタフポリマーを開発し、トレッドに適用したタイヤをパイロットレベルで製造する。ラボ摩耗試験での耐摩耗指数とラボ分解試験での分解速度指数バランスが10倍以上向上することを確認する。	特定の刺激下で高分解性を示すポリエステル系マルチロック型バイオタフポリマーとその繊維の生産技術が完成する。同時に非可食バイオマス由来のモノマー合成設備も稼働を開始する。現在の海洋分解性指標(ASTM D6691)であり、30°C×6か月で90%の生分解度を目標とする。	マルチロック分解機構の導入等により、物性維持と海洋生分解の両立(3年以内に80%以上が生分解)を達成する。また、商業生産のコストレベルでバイオマス化技術を含めてパイロットスケールで確認するとともに、糸物性の制御技術を確認し、実用上要求される諸物性(を達成する。	マルチロック解除前後で10倍以上の分解速度差、現行の10倍以上の耐久性、分解酵素の10倍以上の活性向上、実海域での分解速度を10倍以上高速化
成果 TOPICS	PBS系において、 添加剤の混練によって分解性が大幅に加速することを確認 。スピード制御の達成に成功した。 ポリロタキサンの添加により、引き裂き強度が2倍程度向上した 。	分解ユニット導入ゴムの合成に成功。 生分解性の10倍以上の向上 を達成した。海洋環境中で分解する可逆結合導入ゴムを開発。 破壊強度2倍以上、分解速度10倍以上の両立 に成功した。	海洋生分解性を有し、実際に使用可能な強度を有するPET系繊維の開発に成功した 。PETオリゴマー分解菌を7種同定した。	非海洋生分解性釣り糸と同程度の結節強伸度を有し、海洋生分解性を示す釣り糸の開発に成功した 。釣り糸は遺棄後に海底に沈むと分解が加速する。	ポリロタキサンを利用して強靱性と分解性の両立に成功した 。金属酸化物クラスター触媒を用いて マルチロック機構を達成した 。PET分解酵素の活性と生産量の大幅な向上を実現した。

年次計画 (平均的イメージ)



PMマネジメント体制

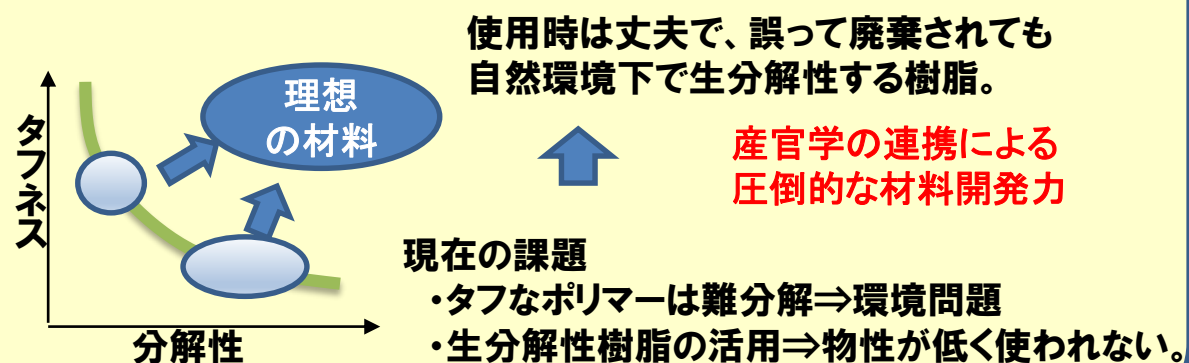


- **全体会議**(PM,全参画機関,AD) * 年1回
本プログラムに関する情報共有
- **班会議**(主にアカデミア) * 年2回
基盤的共通課題を議論
企業はオブザーバーとして参加
- **アドバイザー会議**(PM,評価AD) * 年1回
研究機関の評価(予算に反映)
- **運営会議**(PM, TL, 主要アカデミア)
企業チームの主要課題を議論 * 年1-2回
- **知財運営会議**(関係機関,有識者) * 随時
知財戦略、運用を議論
発明説明会 * 随時,アカデミア発明の活用を図る
- **成果発表会**[公開]
- **チーム進捗会議**(PM,TL,チームメンバー)
* 2~3ヶ月毎(site-visitを交互に実施)
- **チームミーティング**(関係機関) * 随時
企業チームの特定課題や共通課題を
集中的に議論
- **チーム,アカデミア個別面談** * 随時
- **若手研究会** * 年1回 ⇒ 順延
- **企業は月報、アカデミアはQ報**
- **PM月報**

1. 目的・コンセプト

【目的】非可食資源から製造される脂肪族ポリエステルに**マルチロック機構を組み込み**、複数外部刺激によってロックを解除した後は**速やかに海水で生分解するバイオプラスチックの開発**を行う。また動的架橋や超分子の導入、高次構造の最適化などによって良好な生分解性を維持しつつ生分解性プラスチックを強靱化することを旨とする。本研究では**PBS(ポリブチレンサクシネート)樹脂へのマルチロック機構の導入と強靱化**について検討する。

【コンセプト】（内閣府主導のムーンショットプログラム）
タフネスと分解性の両立

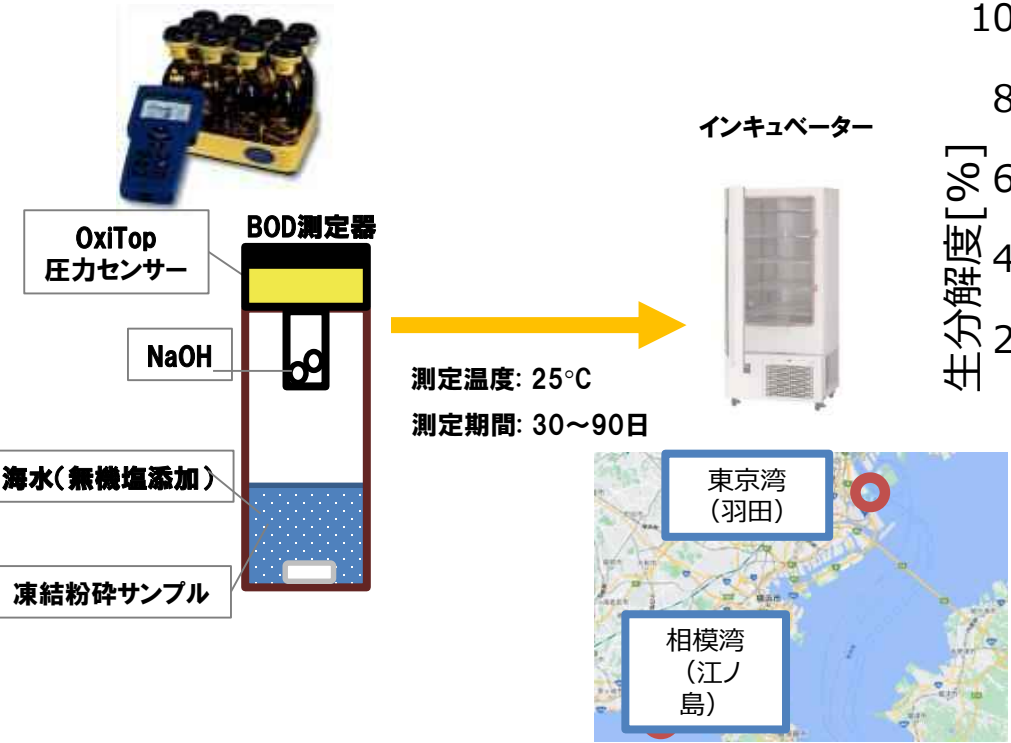


2. 目標

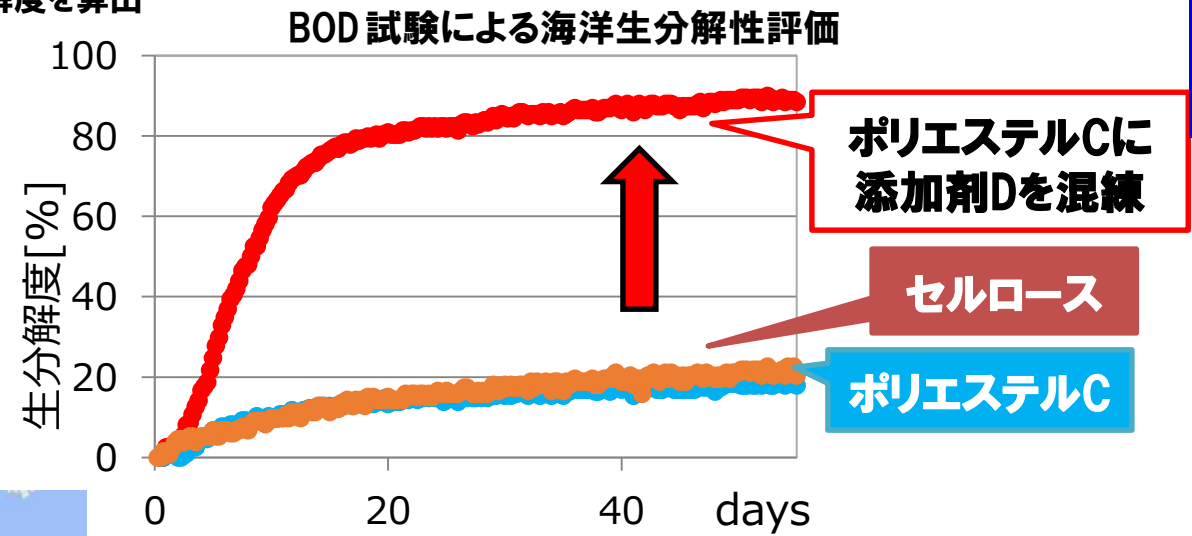
- FY2022 中間目標: **マルチロック機構の概念実証**
 - 外部刺激が 1 種類と複数の場合で、分解速度が 3 倍以上異なる
- FY2024 中間目標: **マルチロック機構と強靱化の両立**
 - 外部刺激が 1 種類と複数の場合で、分解速度が 10 倍以上異なる
 - 既存脂肪族ポリエステルと比較して、引裂強度 5 倍以上
- FY2027 中間目標: **ベンチスケール実証**
 - 20 kg 以上のスケールで製造可能であることを示す
- FY2029 **最終目標**: 以下の項目をスケールアップ品で達成する
 - マルチロック機構, ロック解除後の海洋生分解性: 海水中 (25 °C) の BOD試験で、**30日で分解度 40%**
 - **引裂強度**: 既存バイオポリマーの**10倍以上**
 - ベンチスケール以上の規模でのポリマー製造

○海洋分解評価法

BOD: Biochemical Oxygen Demand 生物化学的酸素要求量 [mg/L]
 生分解 ... O₂を消費し、CO₂発生
 BOD試験 ... CO₂をNaOHで吸収し、O₂消費量を測定 → 生分解度を算出



○共重合ポリエステル海洋生分解性向上のため添加剤検討を実施



● 海洋生分解性を示す樹脂に、「ある種の添加剤」を共存させる
 → 海洋生分解性が向上

添加剤Dの混練によって、大幅に加速

↓

スピード制御を達成

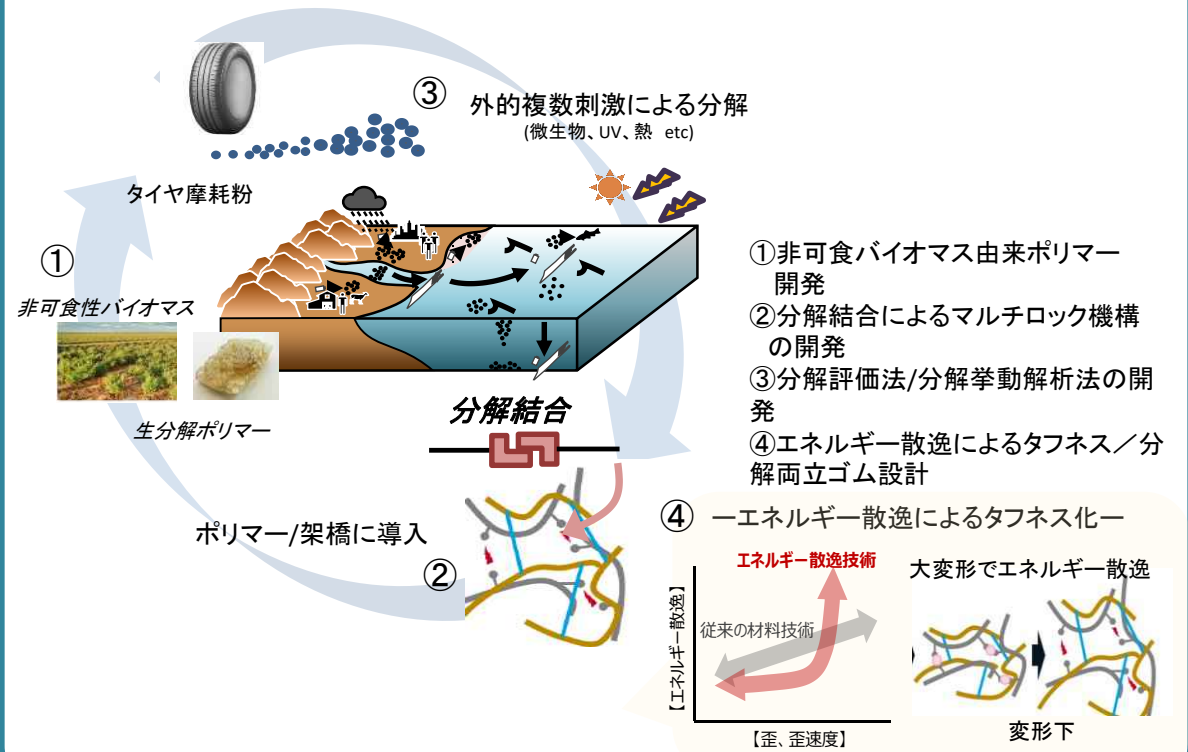
↓

ポイント制御へ + 強靱化

近年、タイヤ摩耗粉の海洋マイクロプラスチックへの影響が危惧されている。環境への実質的な寄与などは議論の余地がある一方、環境負荷低減／資源循環の観点からも技術開発が求められている。本検討では非可食性バイオマスを原料とし、使用後は速やかに分解可能なマルチロック機構を持つマルチロック型バイオタフポリマーを開発することにより、それら課題解決を目指す。

これまでImPACTプロジェクト(2014年～2019年)で培ってきたエネルギー散逸によるタフネス化技術を組み合わせ、**タイヤ使用時の入力にはエネルギー散逸による強靭さを発揮し、摩耗粉状態ではタイヤ使用時にはない刺激（微生物もしくは光、熱、酸素などの組み合わせ）により速やかに分解**するタイヤを実現させる。

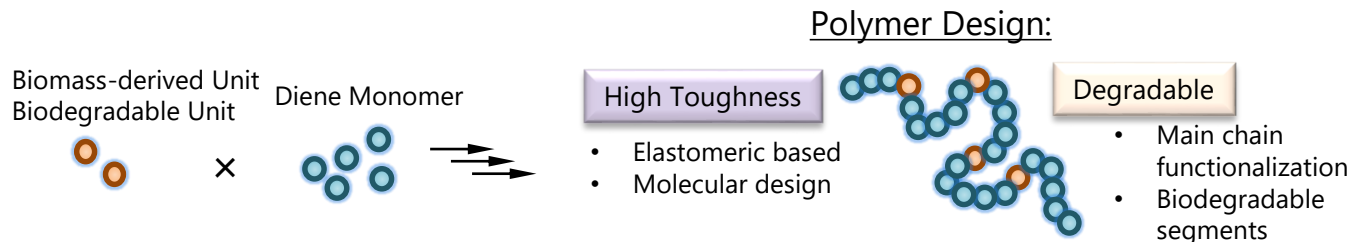
—タイヤ摩耗粉の生分解サイクル—



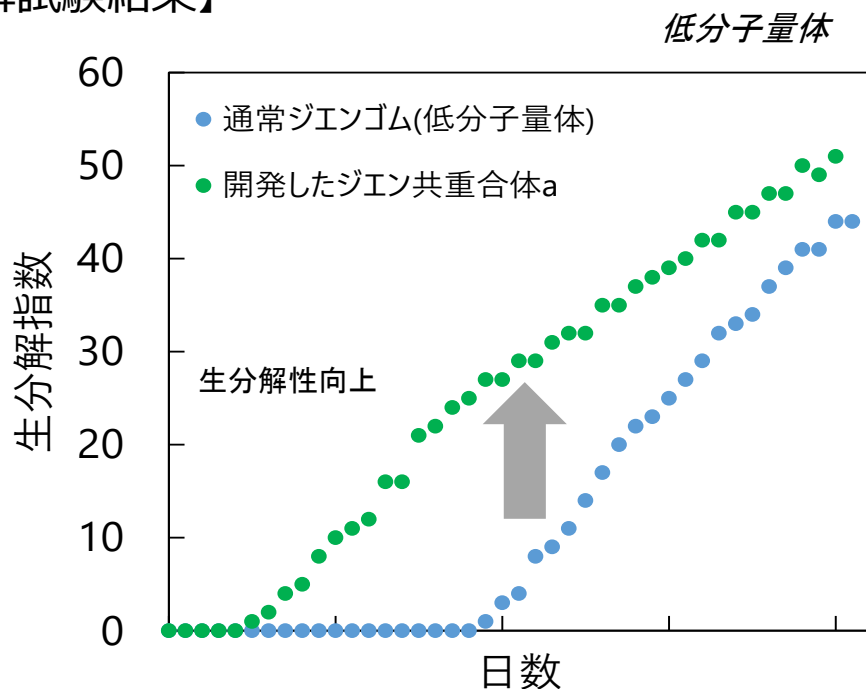
海洋での低分子量化による分解促進技術

MS伊藤PJ

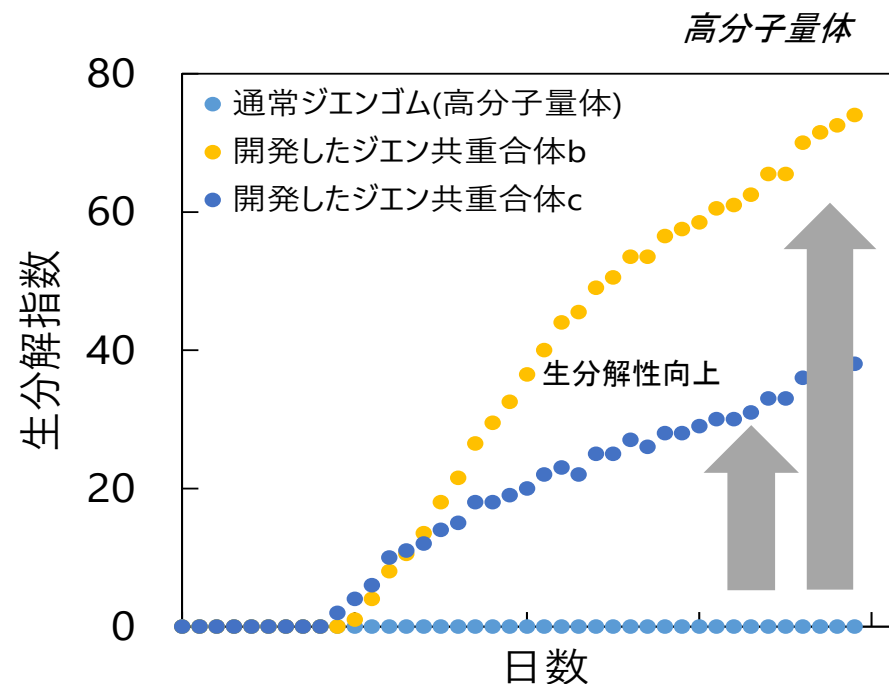
アカデミア連携でバイオマス由来成分分子で、分解性を持つ可能性のあるユニットを導入したジエンゴム共重合体の合成を検討



【海洋生分解試験結果】



同分子量ポリマー比較生分解性向上



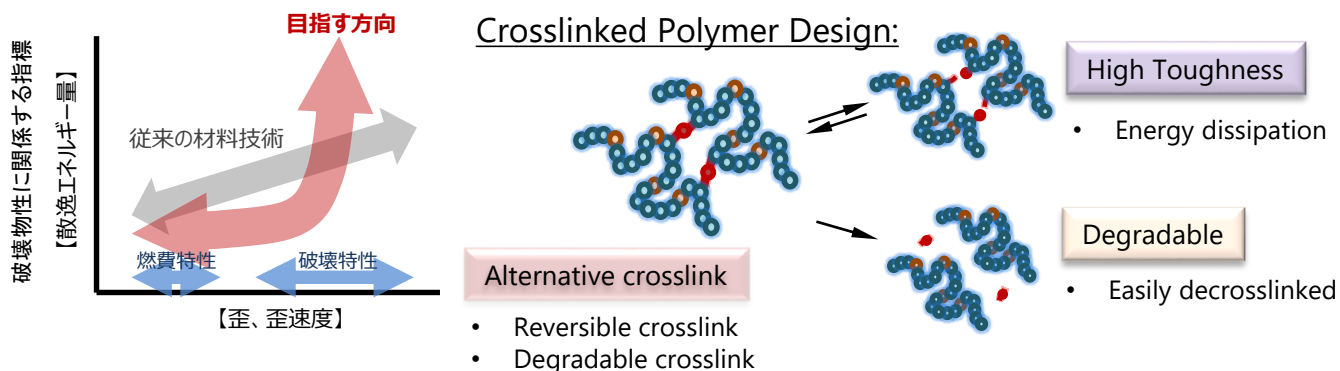
高分子量体では効果大

分解ユニット導入ゴムの合成に成功。生分解性の10倍以上向上を達成

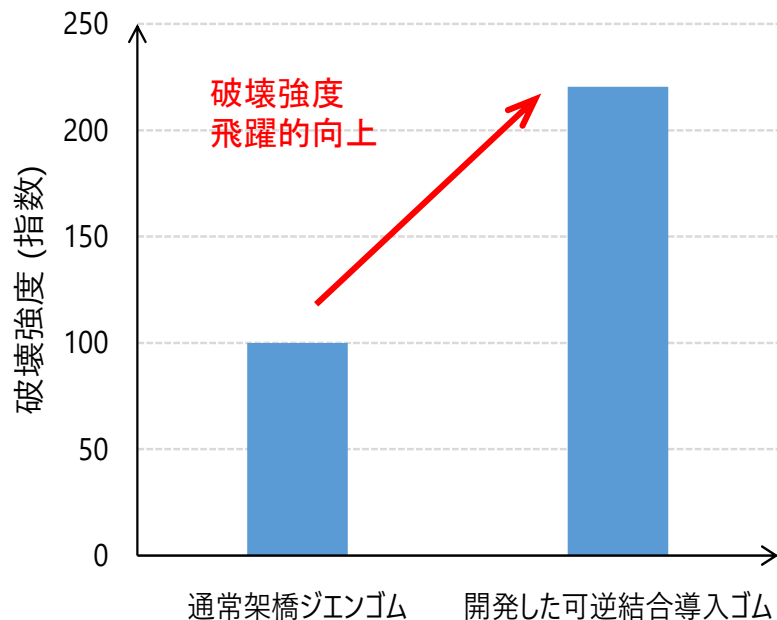
海洋での低架橋密度化による分解とタフ化両立技術

MS伊藤PJ

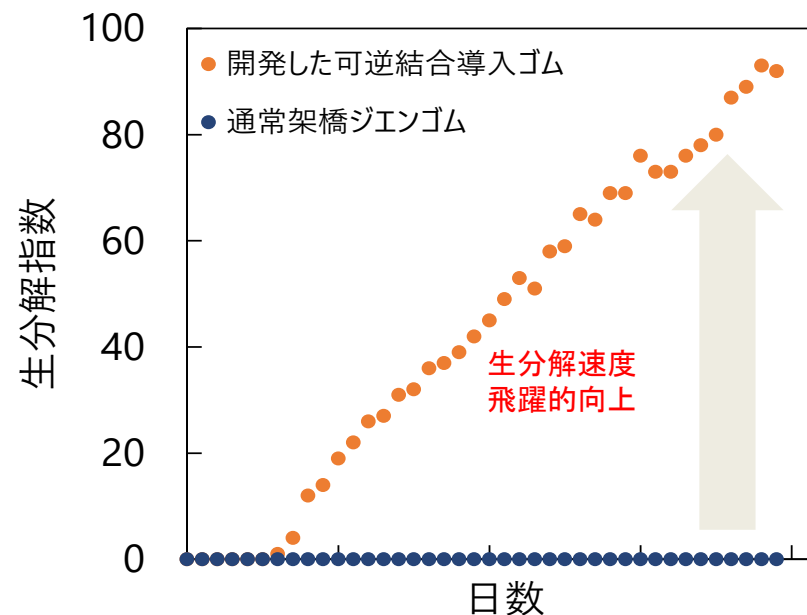
アカデミア連携でエネルギー散逸によるタフネス化できる可逆結合を拡張し、タフネス化コンセプトを保ち、海洋で分解可能な結合を設計



【物性試験結果】



【海洋生分解試験結果】



分解可能な可逆結合導入したゴムの開発に成功。破壊強度2倍以上、生分解速度10倍以上を達成

通常使用時の実用的な安定性を有する一方で、海水中において特定の刺激で加水分解／生分解する新規芳香族ポリエステル繊維及び成形物を開発している。具体的には、

- 1) ポリマー主鎖への易分解成分の導入と分解促進剤の添加
- 2) 分解を促進する形状への繊維/成型加工技術
- 3) 構造解析による分解メカニズムの解明
- 4) 分解中間体オリゴマーの安全性確認

をアカデミアチームと協働で検討している。

2022年度までの主な成果は以下の通りである。

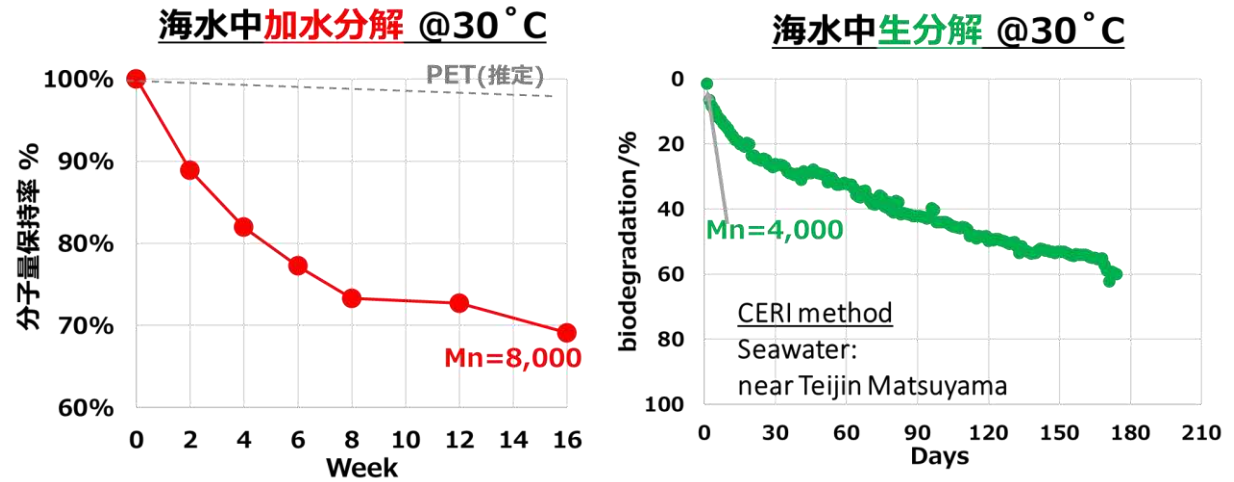
- **海水で加水分解される結晶性共重合PET系樹脂を開発**した。その繊維は**実用レベルの機械特性と耐久性を有する**。
- 加水分解で分子量が低下すると微生物により生分解される
- 30°C海洋中で完全分解までに必要な期間は5～6年と推定
- 金属酸化物クラスター触媒を添加したPETは、海水中の塩＋光によって分解するマルチロック分解機能を有する

今後は、共重合PET繊維の詳細構造解析と分解機構の解明を進めるとともに、海洋生分解性をさらに向上させたポイント制御(スイッチ)機能を有する樹脂/繊維の開発を進めていく。あわせてモノマーのバイオ化も検討する。

ポリマー主鎖の改質



分解促進剤



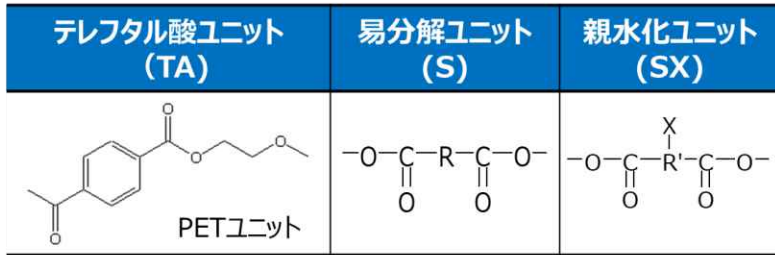
海洋生分解性を有する新規結晶性共重合PET繊維を開発

海洋生分解性を有する“PET系”繊維の構造と物性

ポリマー主鎖の改質



分解促進剤

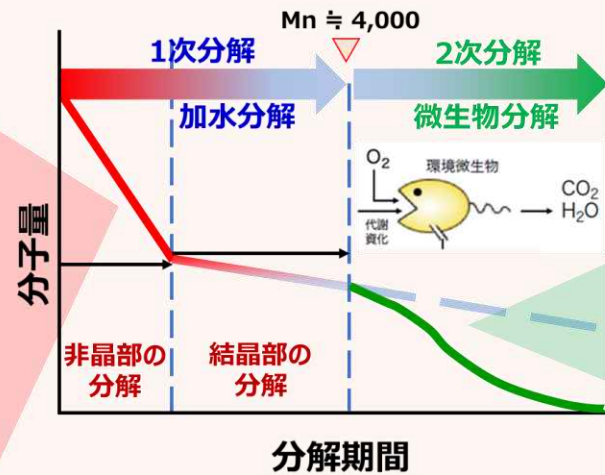


分子量 (Mn)	Tg °C	Tm °C	ΔHm J/g
1.2×10 ⁴	50	211	30

	繊維物性 目標強度 3cN/dtex				WAXD/SAXD					染色試験 目標強度 >2cN/dtex		
	繊維度 dtex	FY数	強度 cN/dtex	伸度 %	結晶化度 %	結晶面	サイズ nm	繊維周期 (-103) nm	長周期 nm	WAXD	染色後強度 cN/dtex	試験後強度 cN/dtex
開発品 MD1	46	24	2.9	19	68.1	010 110 100	5.5 4.3 4.3	1.10	7.56		2.4	L50 : 2.7 L100 : 2.2
PET	50	36	4.7	36	43.2	010 110 100	3.4 3.1 2.8	1.15	5.36		3.9	L50 : 4.5 L100 : 4.5



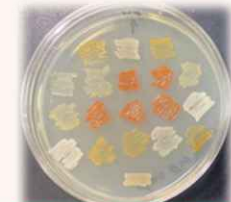
海水中の加水分解性と生分解性



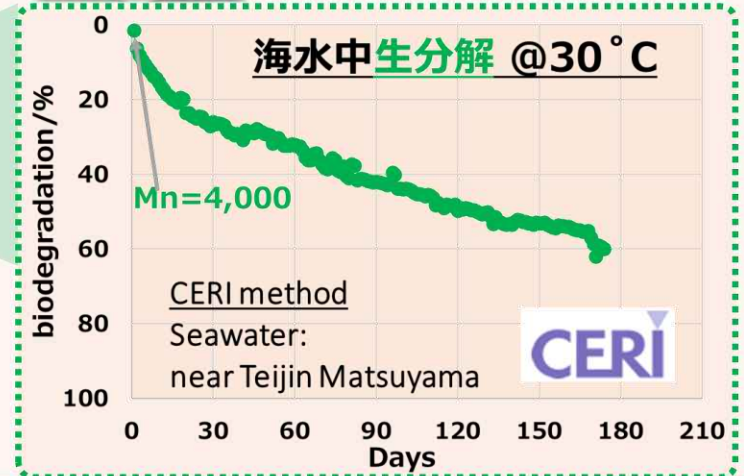
Arrhenius解析より求めた初期加水分解速度式

$$\frac{1}{M_t} = 8.19 \times 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{14.3 \times 10^3}{RT}\right) \cdot t + \frac{1}{M_0}$$

M_t, M₀: 分子量 T: 温度(K), t: 分解期間(週)



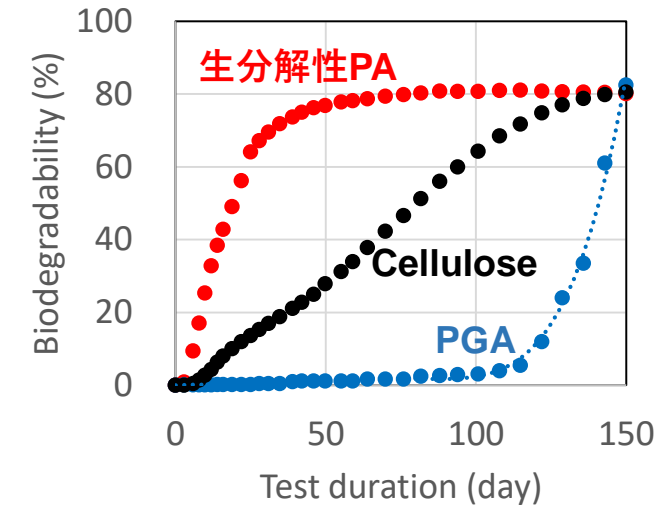
一般海水中から
PET Oligomer
分解菌 7 種を同定



海洋プラ問題の対策の一つとして生分解性樹脂の利用が検討されているが、海洋では遅々として生分解が進行しない、十分な強度を発揮できないなど課題が多い。生分解性ポリアミド（PA）、ポリグリコール酸（PGA）は共に海水中での生分解が確認されている樹脂であり、同時にポリマー骨格中の高いアミド基、エステル基濃度により極めて高い強度を示す。

生分解性PAの分解物はアミノ酸、PGAの分解物はサトウキビ等にも含まれるグリコール酸（GA）であり、従来から自然界に存在する物質であり分解物の海洋環境への負荷は小さい。本研究では**生分解性PAおよびPGAを主骨格とするバイオポリマーを用いた生分解可能で強靱性を有する釣糸、漁網等の漁具を開発**する。

海水中での生分解挙動 (ISO19679, 25 ± 2°C)



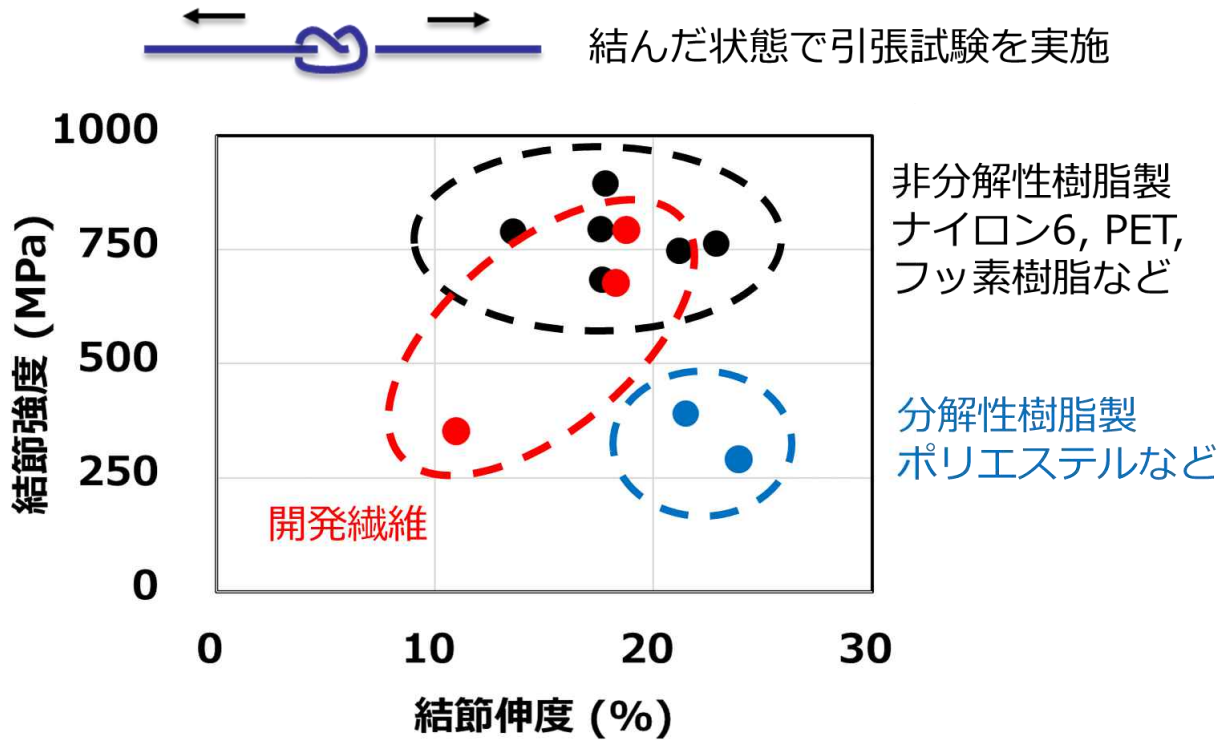
PGAの分解による崩壊と消失



強靱性と海洋生分解性を両立した釣り糸用繊維の開発

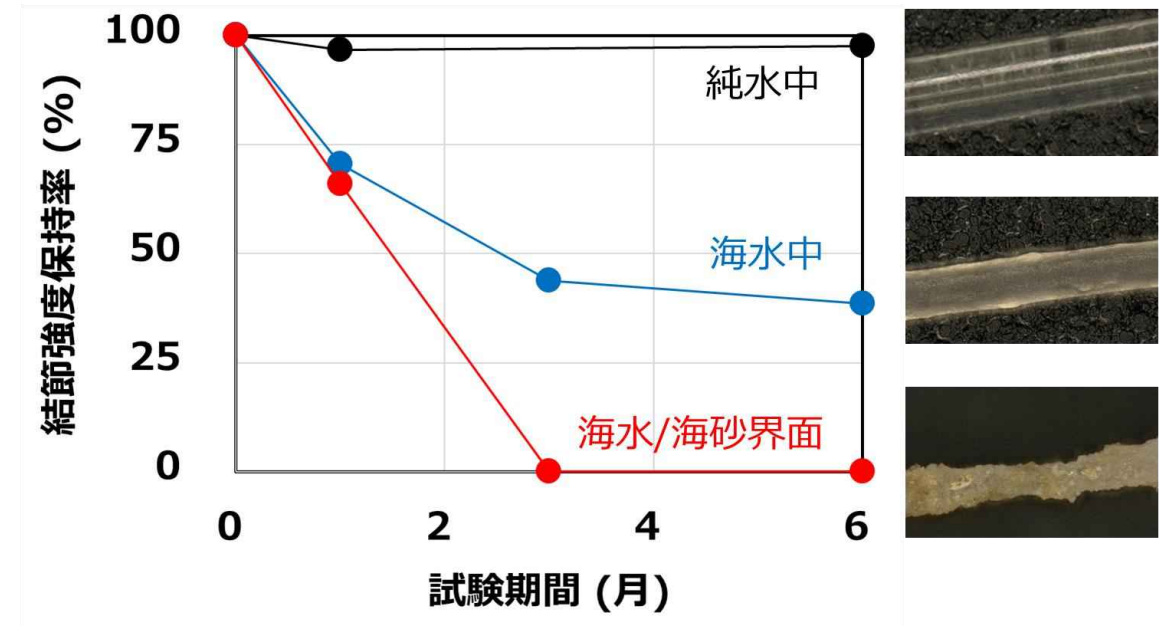
MS伊藤PJ

<開発繊維および市販釣り糸の結節強伸度>



✓ 非分解性樹脂製と同等レベルの結節強伸度を達成

<太平洋岸(福島県)海水を用いた分解試験での強度と外観変化>



- ✓ 純水中での物性維持, 海水中での分解(強度低下/細径化)を確認
- ✓ 遺棄後を想定した海水/海砂界面では海水中よりも分解が加速

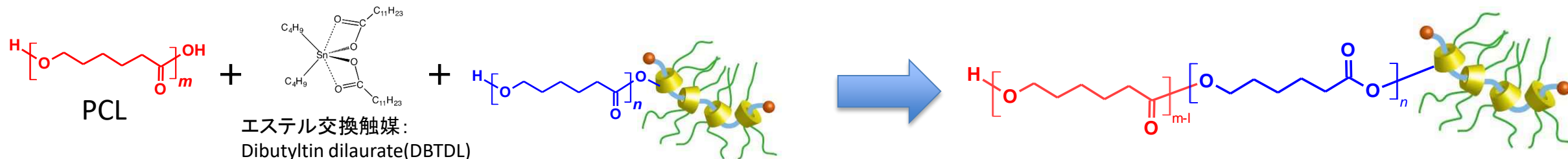
日本経済新聞 朝刊 2022年12月9日

KUREHA

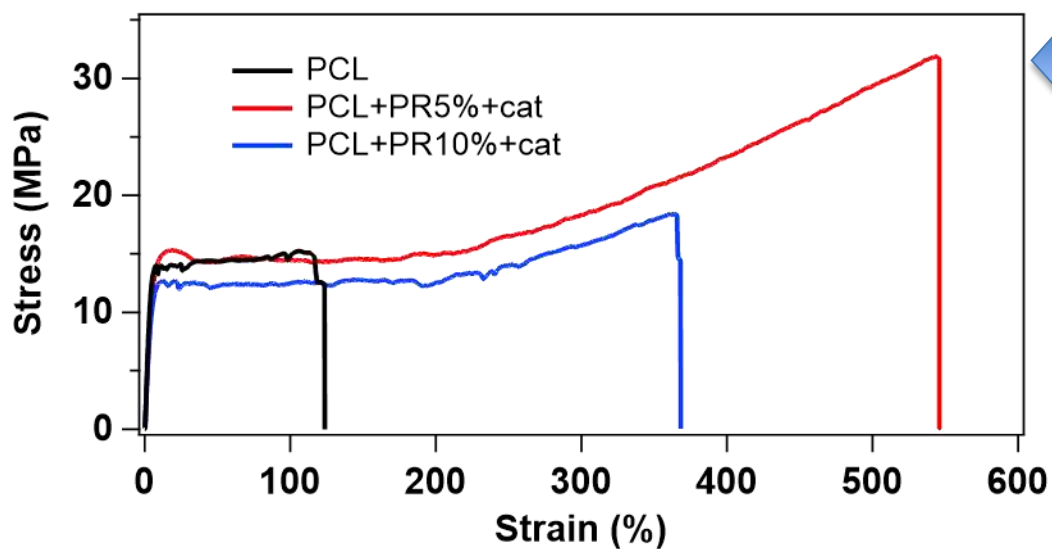
共通課題		目標	メンバー
E1+ E3	マルチロック型分解機構 (スイッチ機能)の開発	モデル樹脂やエラストマーを対象に、コポリマー、動的架橋、触媒、酵素などを利用して、海洋環境で想定される複数の刺激でオンデマンド分解可能なマルチロック型分解機構を開発する。	東大、名大、RITE、東工大、産総研、 大阪市大 、 信州大 、 長岡技科大
E2	海洋も含む 環境分解機構の解明	海洋も含む自然環境下での、モデル樹脂やエラストマーの分解機構を解明する。	九大、 京都工繊大 、 神戸大 、産総研、CERI
E3-1	非可食性 バイオマス を原料としたポリマーの開発	非可食性バイオマスを原料とするモノマーを、酵素や有機合成を利用して合成するとともに、その重合法についても検討する。	名大、RITE、東工大、 信州大
E3-2	環境分解性ポリマーの 耐久性および強靱性の向上	成形加工技術、動的架橋、コポリマー、超分子などを用いることで、海洋も含む環境分解性ポリマーの耐久性および強靱性向上について検討すると共に、自己修復性に関する検討も行う。	山形大、九大、東大、名大、産総研
E4	海洋も含む 環境分解性の評価	海洋中でのプラゴミや繊維くず、漁網、タイヤ摩耗粉の動態解析と海洋中での分解評価、高速分解評価手法の開発を検討する。	愛媛大、CERI
E5	オリゴマー の海洋生分解性と安全性	各企業で開発しているポリマーに相当するオリゴマーを合成し、海洋分解性と安全性を評価	九大、名大、東工大、 信州大 、CERI

マルチロック機構と強靭性を両立した分解性超分子ポリマーの研究開発

東京大学 伊藤耕三



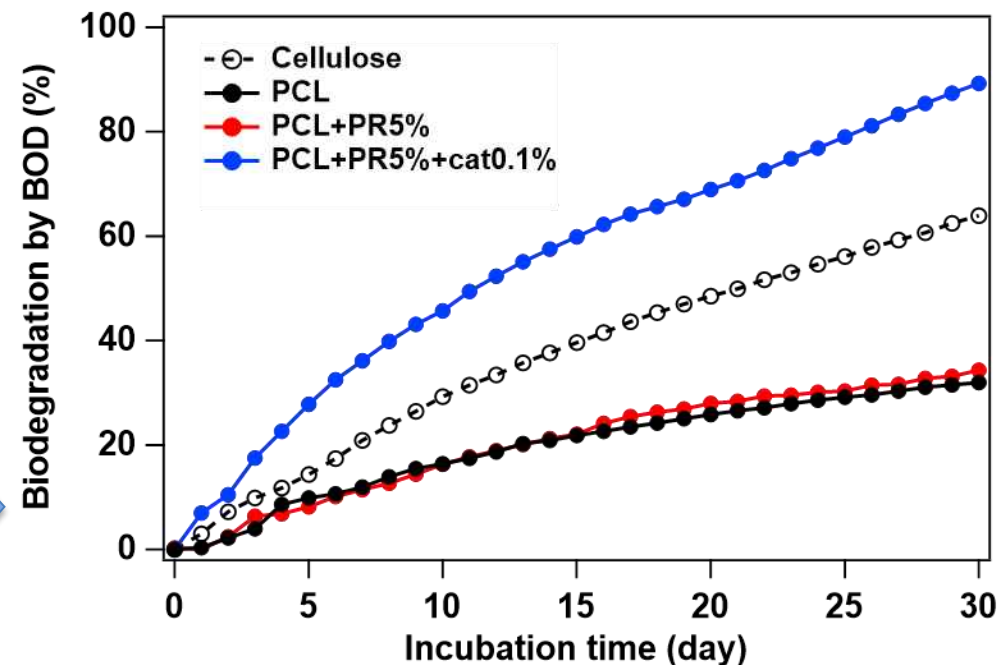
応力伸長試験



少量のエステル交換触媒添加により、PCL対比で破断伸度が**5倍以上**まで増加しひずみ硬化が観察

PRとエステル交換触媒添加により、海水生分解性が大幅に向上

海洋生分解性試験(抽出海水)



動的結合を利用したマルチロック分解性と力学特性の両立



東京大学 吉江尚子

MS伊藤PJ

課題1：マルチロック分解機構の開発

1：完全分解性のための“低速分解性”

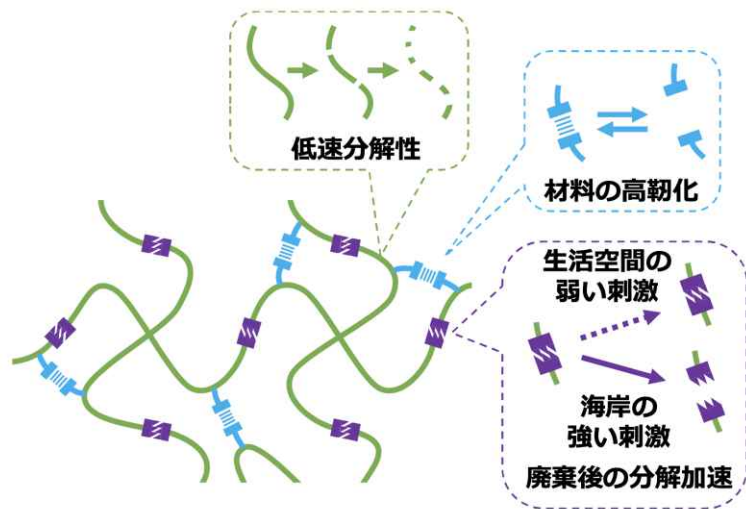
使用中には安定だが、マルチロック解除によりオリゴマー化すると加速度的に分解が進むポリマーを開発する

2：生分解の“マルチロック機構”

紫外線や水(塩水)などの外部刺激が重なった時に開裂する部位を導入し、海洋や海岸での分解を加速する機構を確立する

3：実用的な材料のための“高靱化”

動的結合導入や高次構造制御により生分解性ポリマーの材料特性を強化する



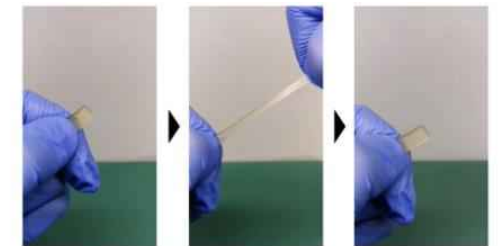
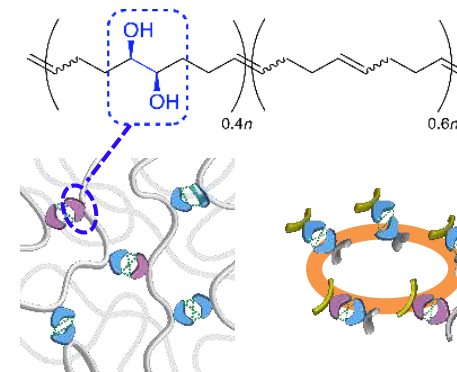
課題2：物理架橋によるタフ化 → 架橋と分解性の両立

1：優れたゴム弾性とリサイクル性、分解性を両立する“物理架橋”

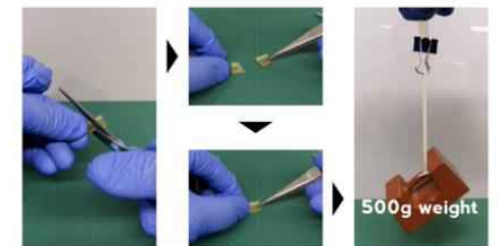
我々が見出した“エントロピー駆動型多重水素結合”を発展させ、物理架橋のみで優れたゴム弾性を実現する

2：生分解の“マルチロック機構”

ゴムに適したマルチロック機構を開発する(①3と連携)



優れたゴム弾性

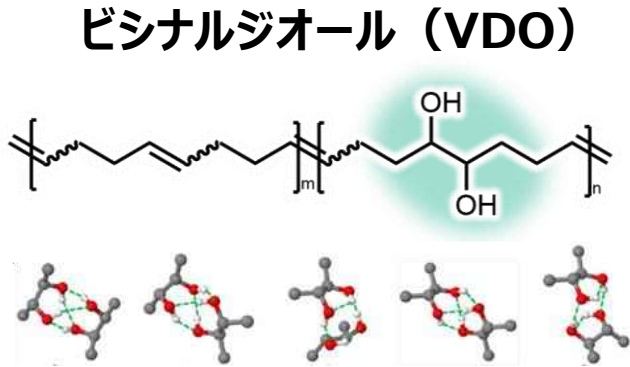


迅速な自己修復

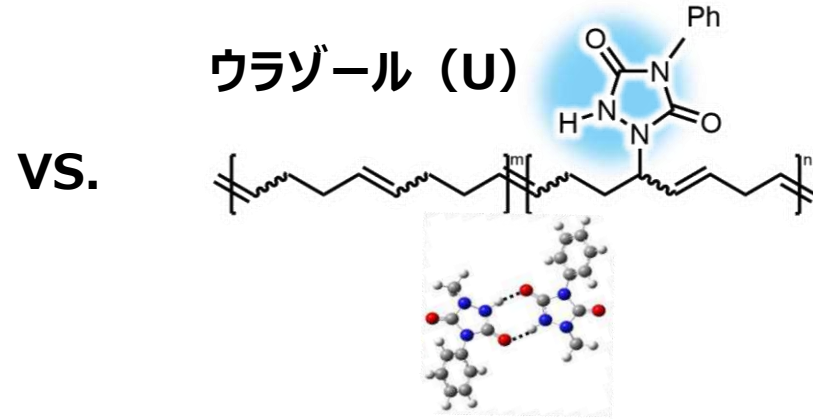
極めてシンプルなエントロピー駆動型分子設計によるエラストマー

課題 2 :

トピック 2 : エントロピー駆動型水素結合の特性評価



「柔らかい」エントロピー駆動型



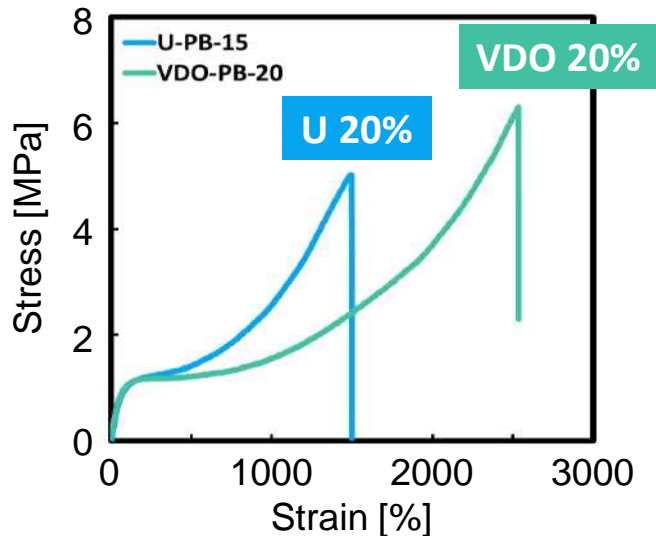
「硬い」エンタルピー駆動型

ポリマーの力学特性を比較

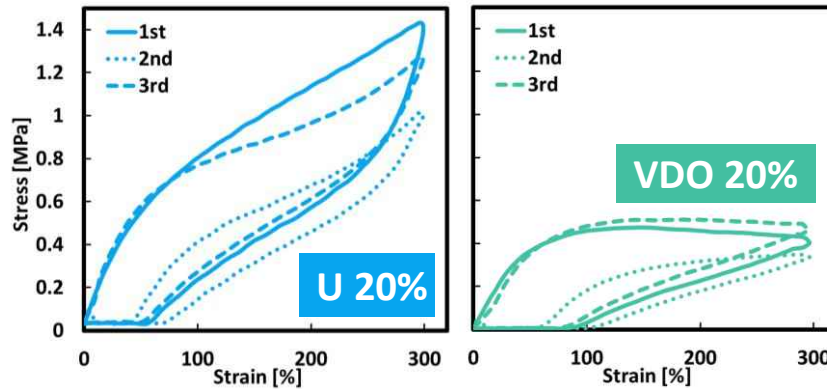
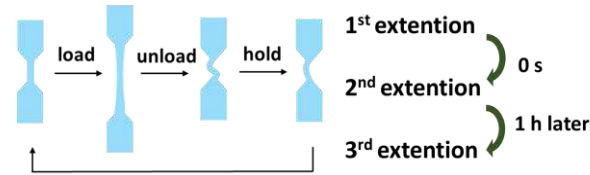


水素結合性基の特性を評価する

一軸伸長試験



サイクル試験



Recovery = 76%

96%

VDO間の物理架橋は
弱いが元に戻りやすい

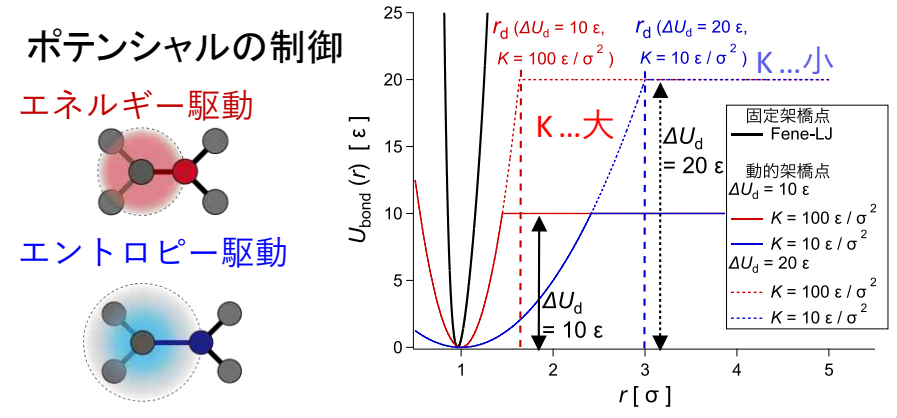
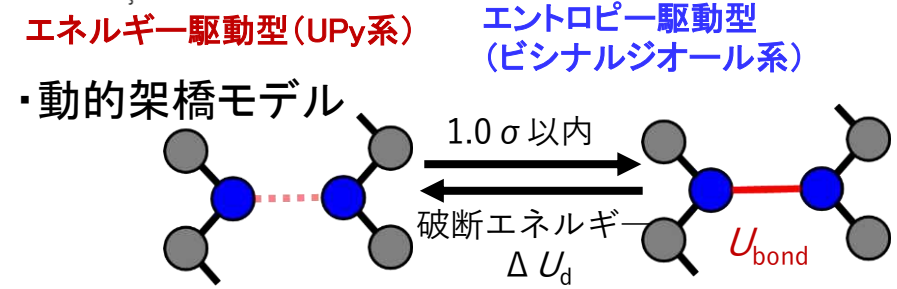
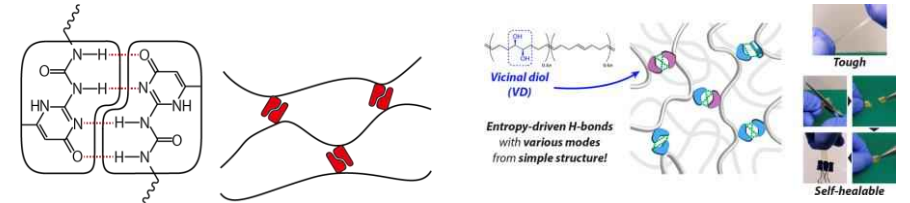


「柔らかい」エントロピー駆動型
多重水素結合の特徴を特定した

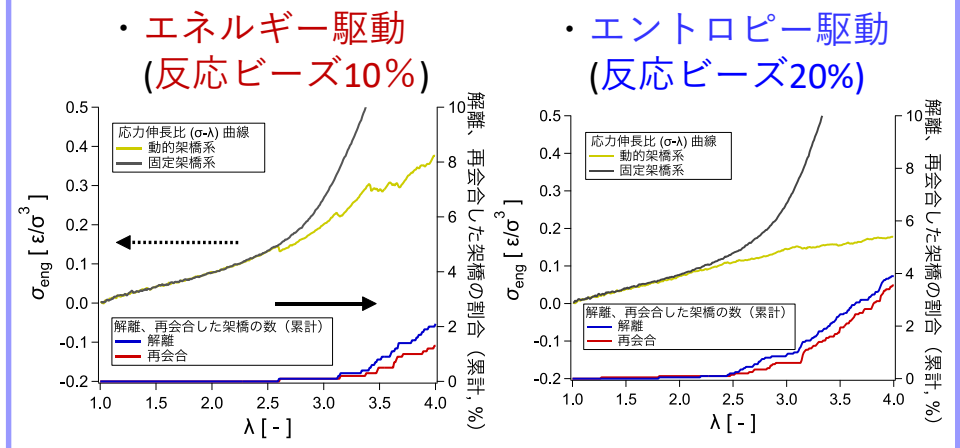
俯瞰的視点による海洋分解ポリマーのための双方 向マルチスケール解析技術の研究開発



1. 2種類の動的架橋エラストマーにおけるモデルの構築



2. 各駆動モデルにおける解離・再会合



- 2%程度解離、1%程度再会合
- 4%程度解離、3.5%程度再会合

別の位置に再結合

解離

再結合

- 伸長下で結合解離により内部応力を開放、伸びきり抑制
- より安定な位置での再結合により網目を維持

➤ エントロピー駆動型は解離・再会合がより頻繁

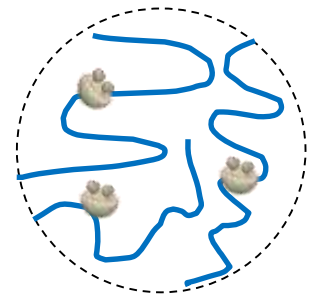
金属酸化物クラスター触媒による多重刺激分解性ポリマーの開発



東京大学 鈴木康介

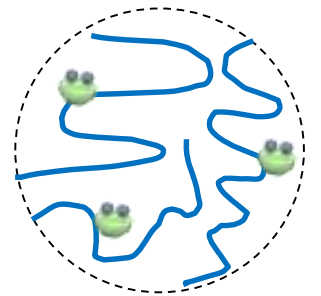
MS伊藤PJ

1種類の環境下
(通常使用環境)



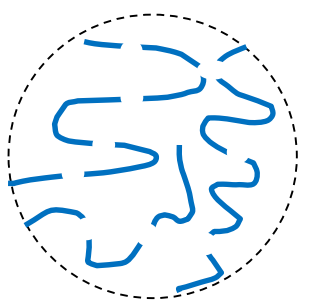
分解活性 無

海洋流出時を想定した複数種類の環境下



分解活性 有

例えば
光+塩
光+水
光+熱



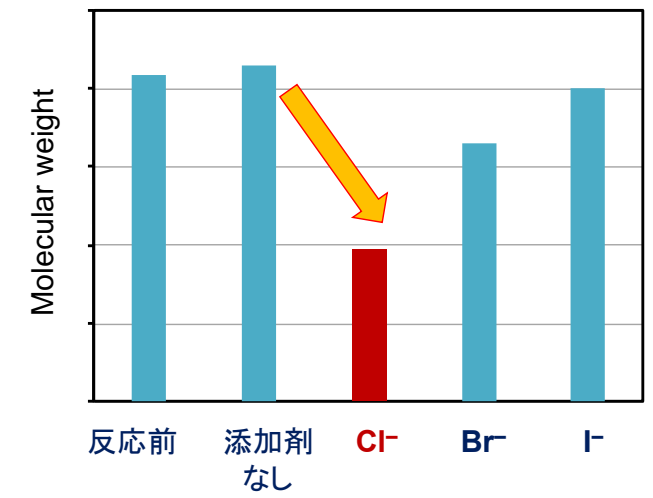
低分子化

触媒
生分解

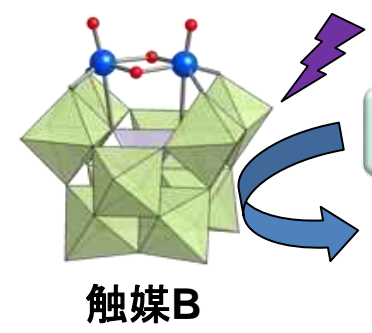
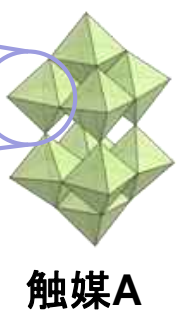
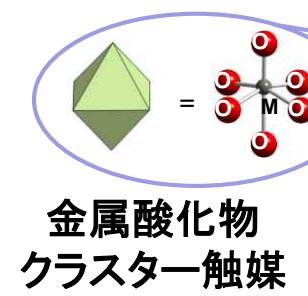
CO₂
H₂O

完全分解

触媒とCl⁻の両方があると
ポリマーの分解が進行



海洋中を想定したスイッチ機能を実現

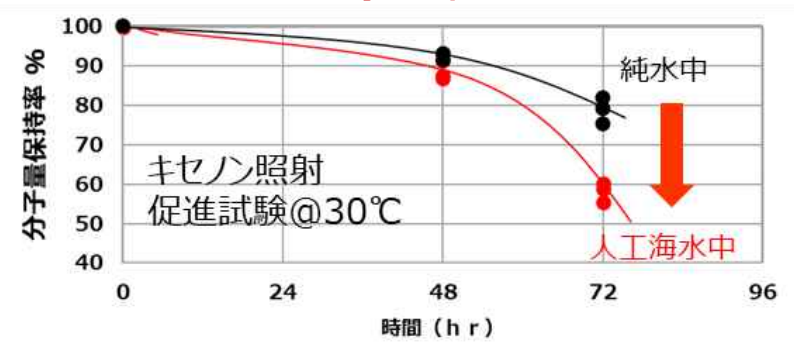


光 刺激①

海水, Cl⁻ 刺激②

分解活性種

触媒含有PETポリマーの分解が
人工海水中で加速



マルチロック型バイオポリマーの環境分解過程における構造と物性の変化

九州大学 高原淳



MS伊藤PJ

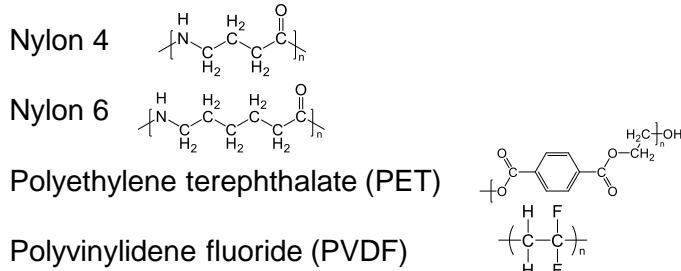
繊維（釣り糸）の環境分解挙動

ゴーストフィッシング

流失したり海底に沈んだりした漁具により、意図せず長期間にわたって魚介類や海洋生物が捕獲される問題



試料：繊維（釣り糸用）



環境劣化試験

光酸化



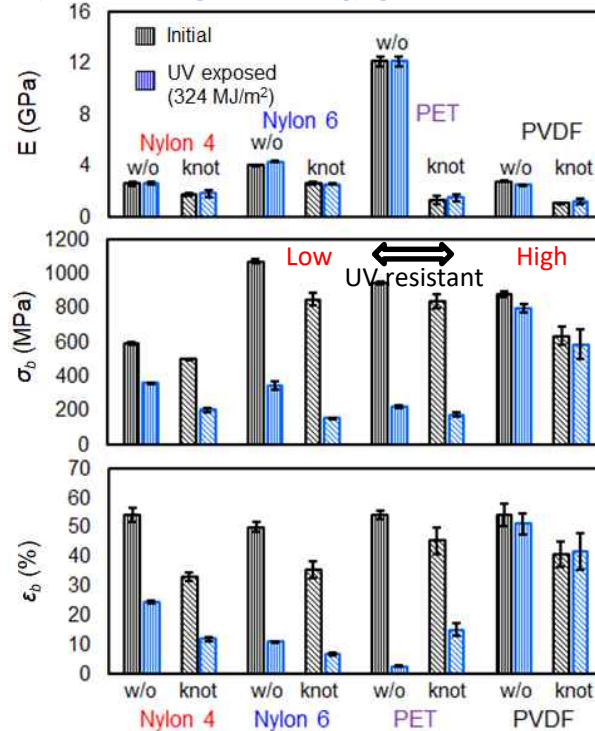
繊維を 125 W/m² (300-400 nm)、ブラックパネル温度63 °Cの条件で30日間照射(324 MJ/m²、銚子1年間の日照量に相当)。

抽出海水による生分解



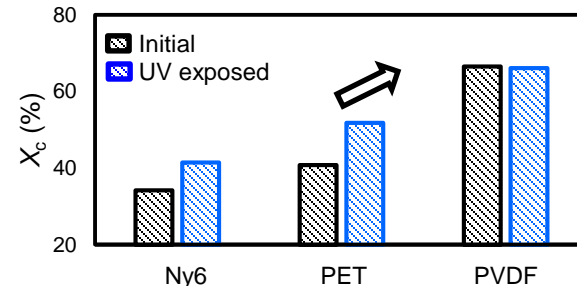
抽出海水に試料を浸漬し二酸化炭素発生量を評価

光酸化による力学物性の変化



PVDFは結節有り、無し、いずれも光酸化による力学物性の低下を示さなかった。

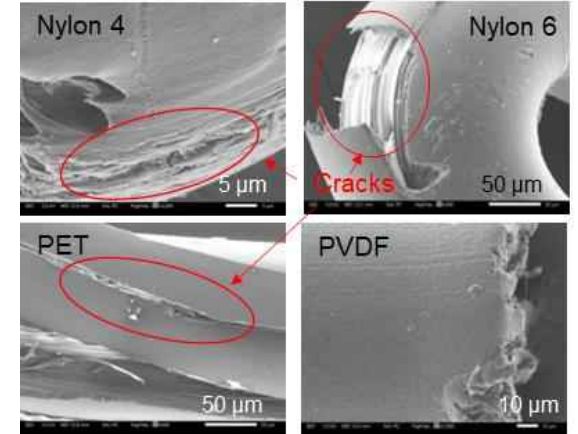
光酸化による結晶化度の変化



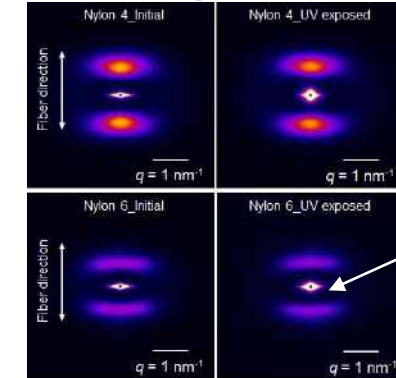
光酸化にともなう非晶領域の劣化による結晶化度の増大

光酸化による表面形態の変化

UV exposure (324 MJ/m²) and stretched



光酸化によるSAXSパターンの変化



光酸化にともなう非晶領域の劣化による長周期の減少

小角側のマイクロボイドによるボイド散乱

PET、ナイロン4、ナイロン6 繊維は光酸化により劣化したが、PVDF は光酸化に対して極めて安定であった。ナイロン4は海洋生分解を示した。

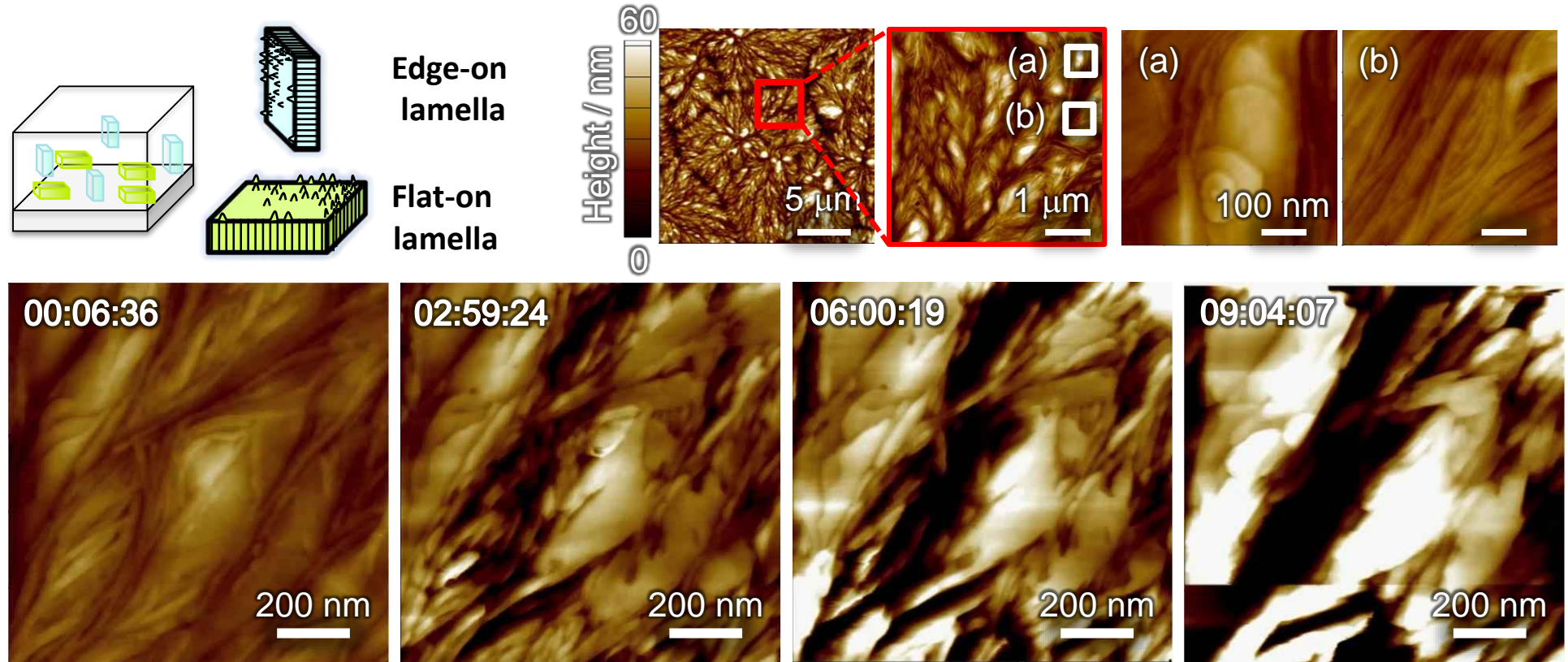
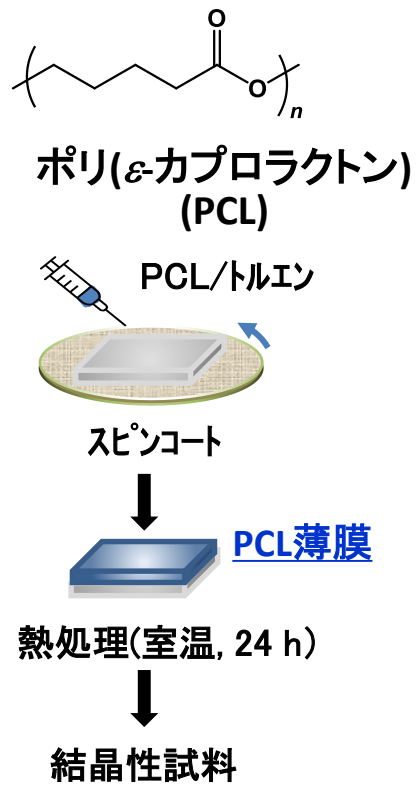
水環境下におけるバイオポリマーの分解挙動の解析および制御法の研究開発



九州大学 松野寿生

MS伊藤PJ

高分子の結晶ラメラ構造と生分解特性の関係



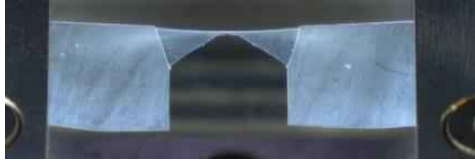
酵素Lipase溶液との接触に伴いPCL薄膜の表面形態は変化した。Edge-on lamellaリッチな領域では、比較的速く膜厚方向に分解が進行するのに対し、flat-on lamellaリッチな領域では、ゆっくり、かつ、膜平面方向に分解が進行する傾向があることが明らかになった。

海洋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

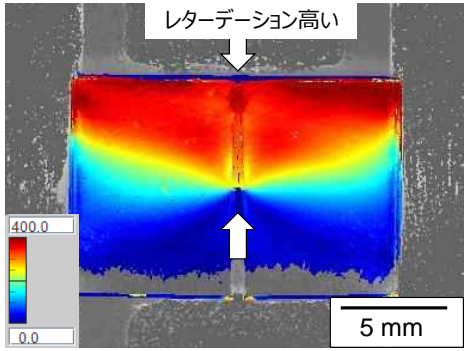


山形大学 伊藤浩志

亀裂先端での分子配向の観察

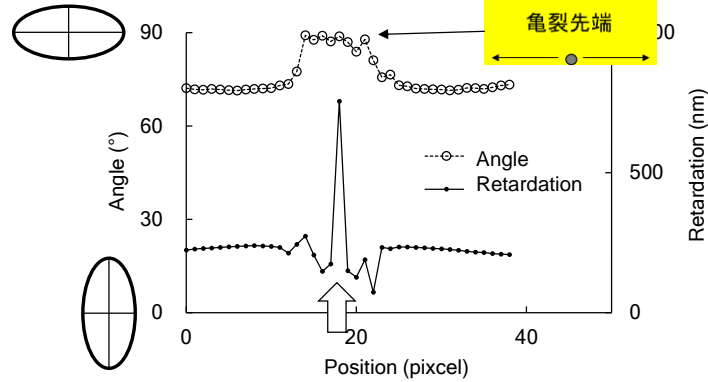


PETの引き裂き破断直前の写真



変位量 0.5mm PET 1pixel = 0.05 mm

光学的な観察により、引き裂き性の低いポリマーは、局所的に膜厚が薄くなり、その部位から裂けている。

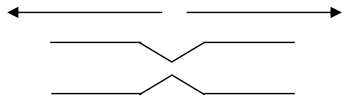
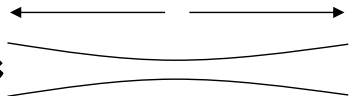


引き裂き先端の形状の違い

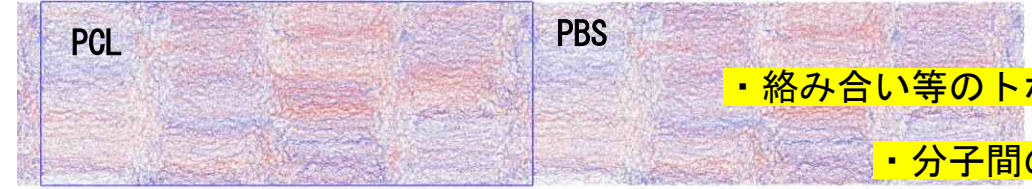
ゆっくり裂ける (例: PCL)

速く裂ける (例: PBS)

膜断面イメージ

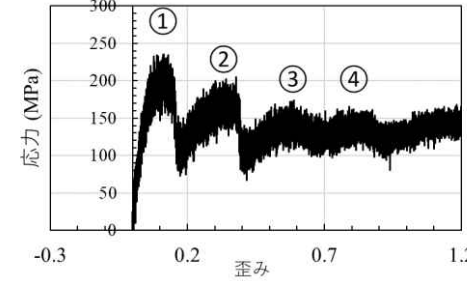


並列計算機を用いた全原子動力学シミュレーションによる引き裂き特性の違いの解明



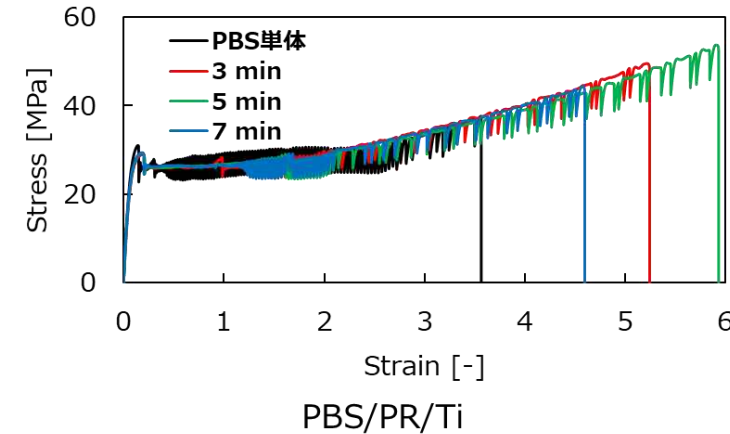
・絡み合い等のトポロジー?

・分子間の滑り?



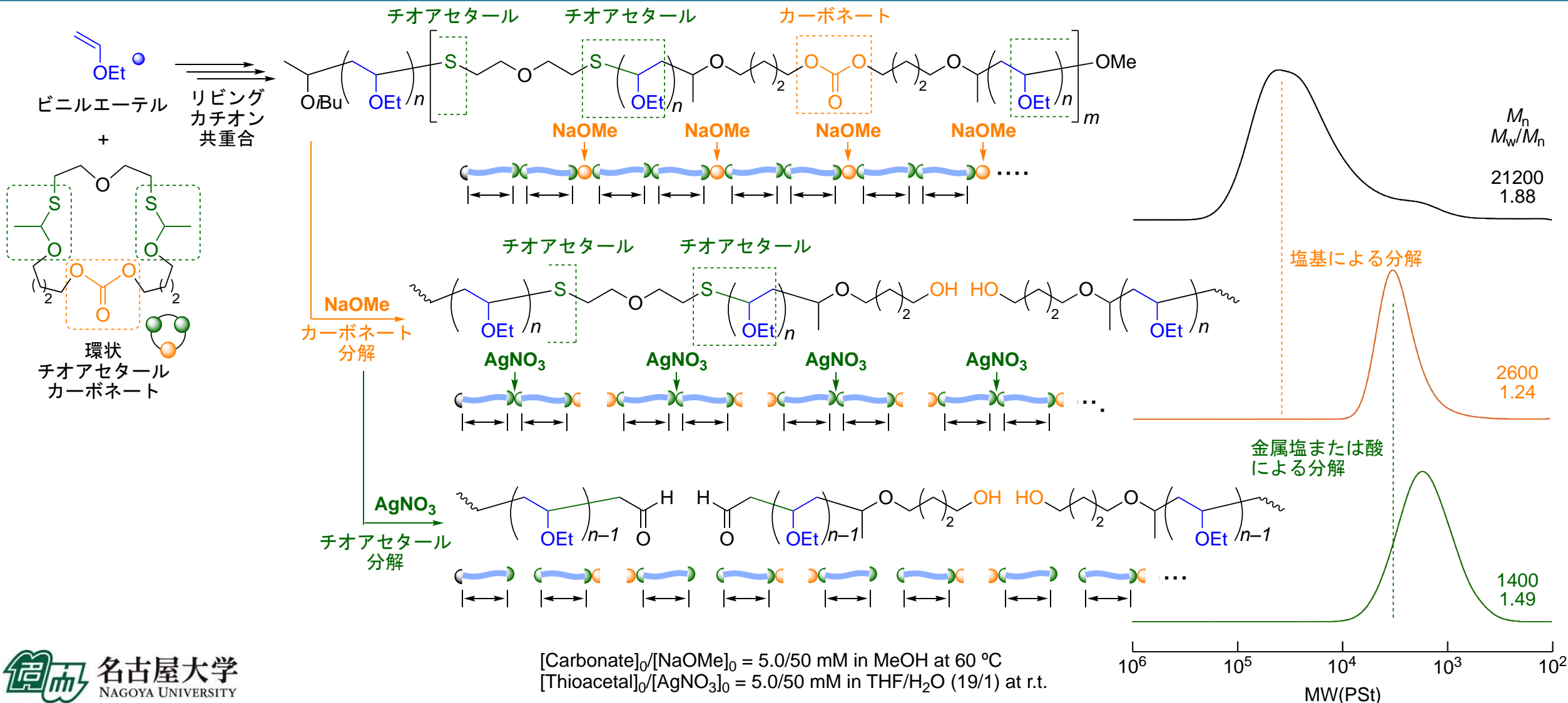
年度目標の2倍を達成

PR添加によるPBSの強靱性向上



再生可能植物由来化合物を原料とした分解性ユニットを有するポリマーの開発

名古屋大学 上垣外正己



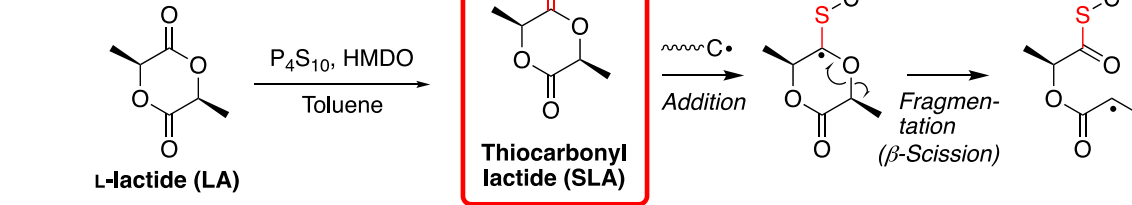


MS伊藤PJ

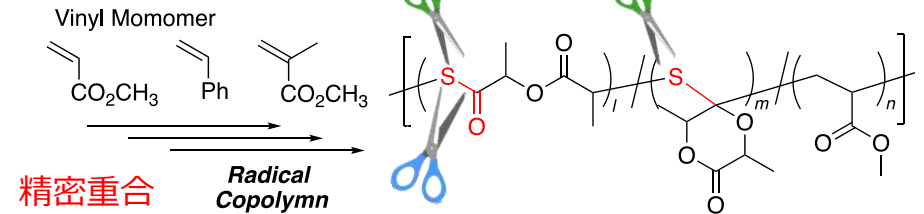
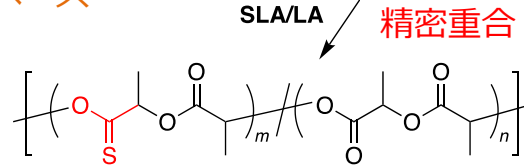
東京工業大学 佐藤浩太郎

精密重合の概念を用いた分解性ユニットの導入法の開発

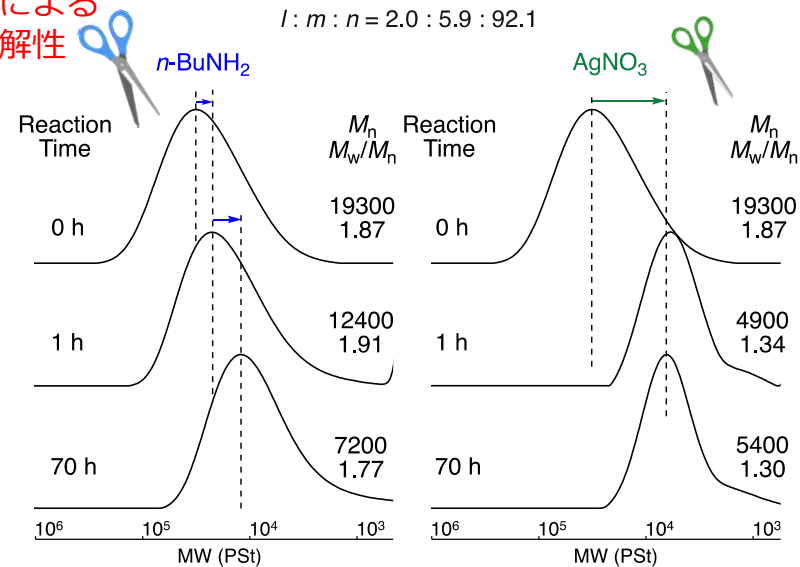
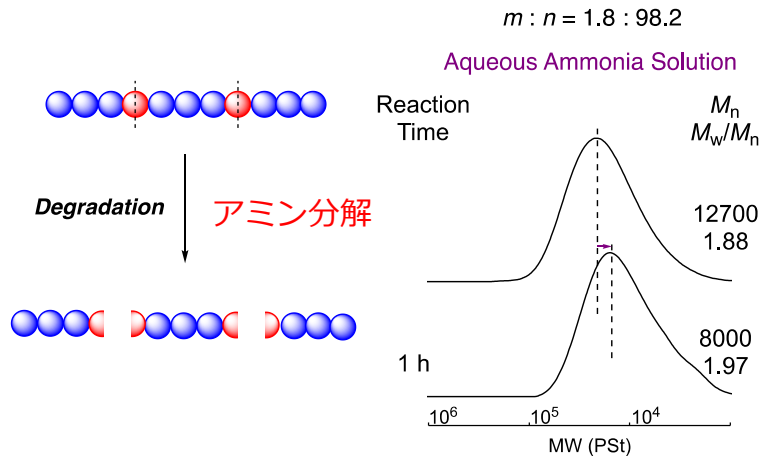
チオカルボニルラクチドの重合



バイオベース



異なる刺激によるマルチ分解性



今後、海洋分解性や分解物の安全性評価

論文発表 : Kamiki, Kubo, Satoh* Macromol. Rapid Commun. **2022**, 202200537, in press

学生の受賞 : Andrea Mialdea Molina (修士2年) 第71回高分子討論会 優秀ポスター発表賞 (令和4年10月12日)

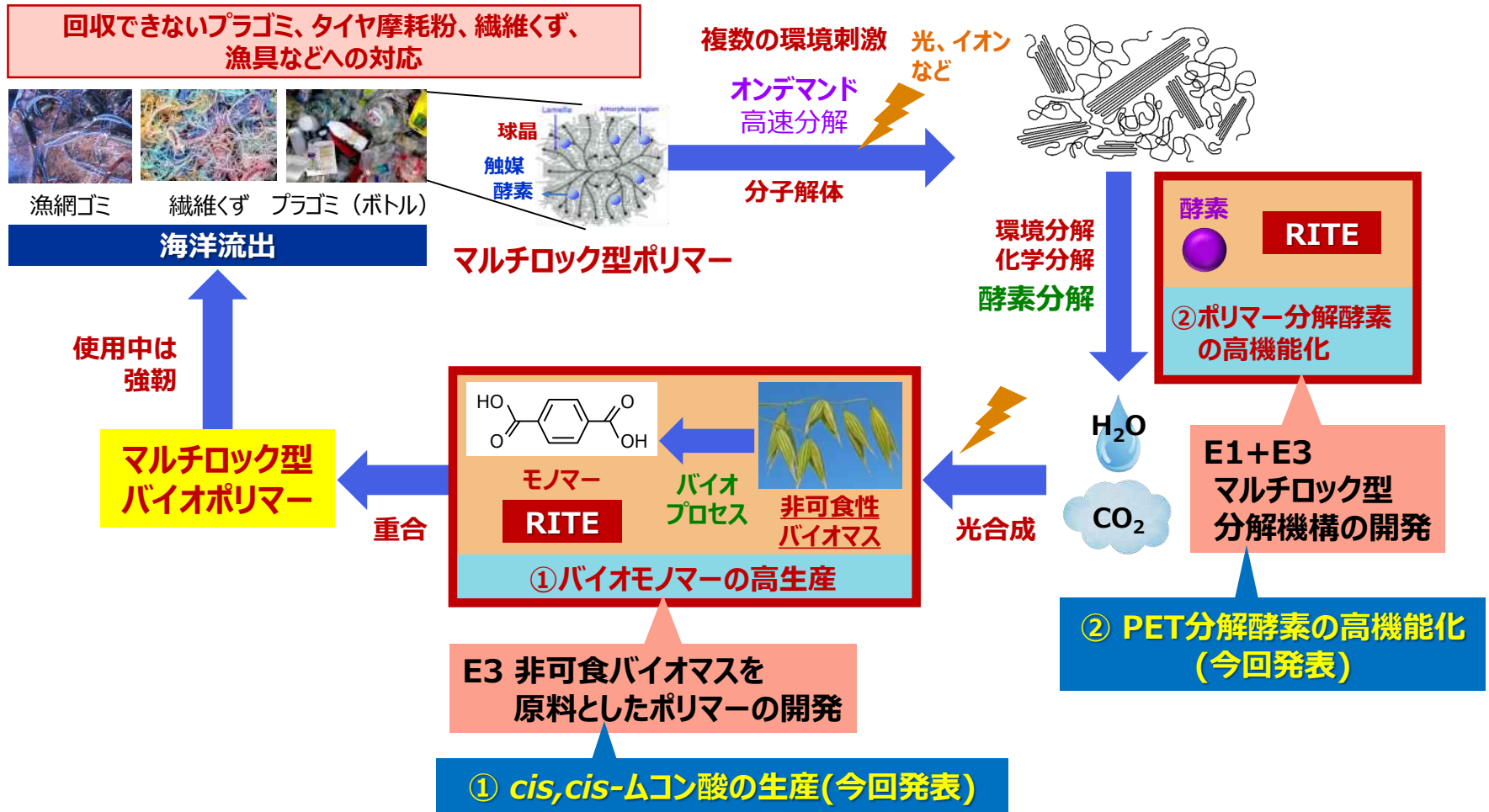
非可食バイオマスを原料としたバイオモノマー 生産とポリマー分解酵素の開発

乾 将行



MS伊藤PJ

【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

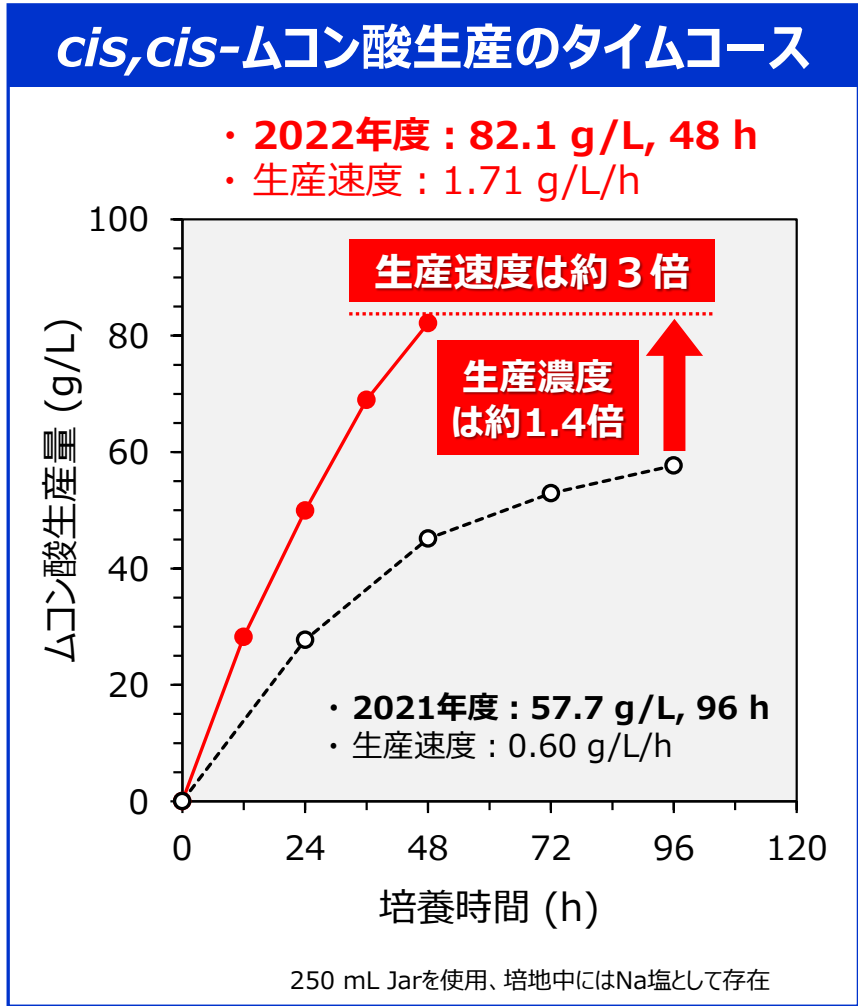
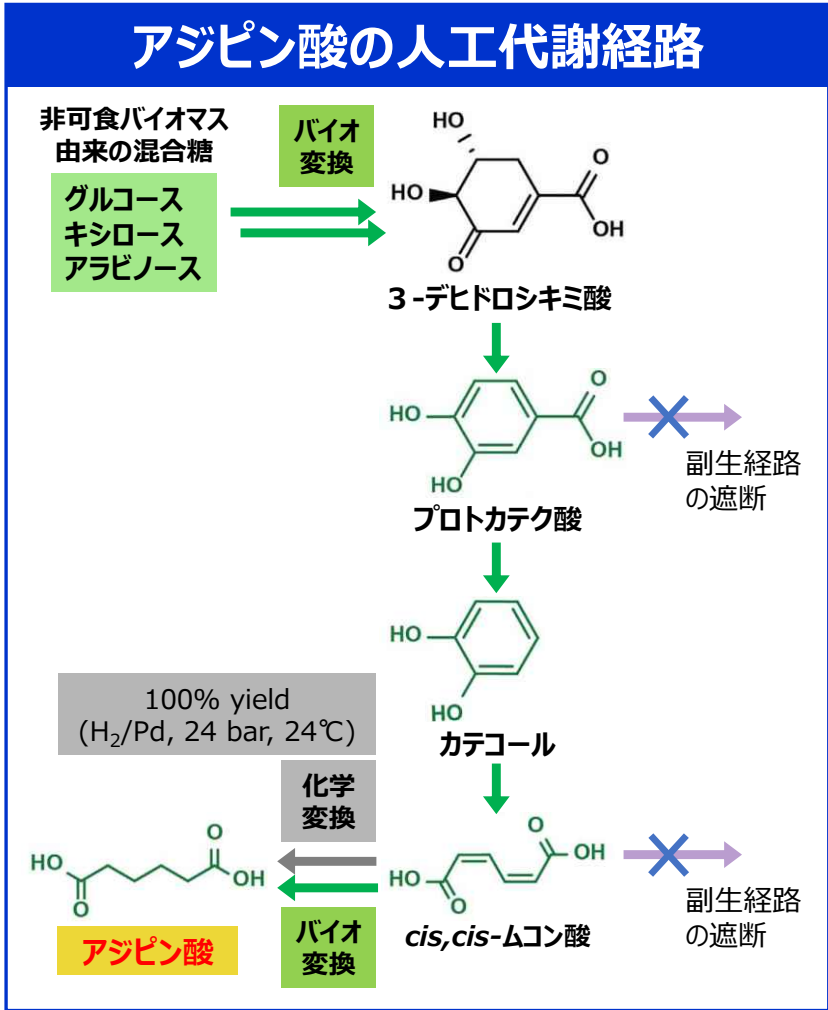


非可食性バイオマス原料からアジピン酸前駆体である *cis,cis*-ムコン酸のバイオ生産

MS伊藤PJ

バイオモノマーの高生産

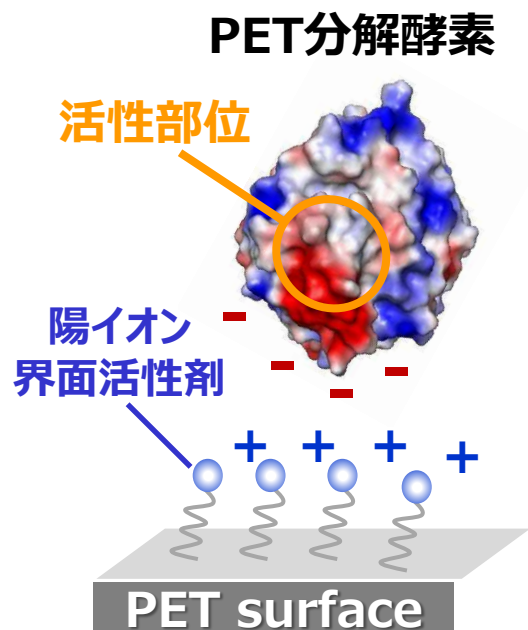
- ポリアミドやポリエステル(漁網・釣具、繊維などの用途)向け原料モノマー、アジピン酸の前駆体となる*cis,cis*-ムコン酸のバイオ生産に成功(世界最高レベル)
- Bio-Chemo法：バイオムコン酸からアジピン酸へは収率100%で化学変換可能
- All-Bio法：アジピン酸生成酵素について様々な遺伝子を探索中



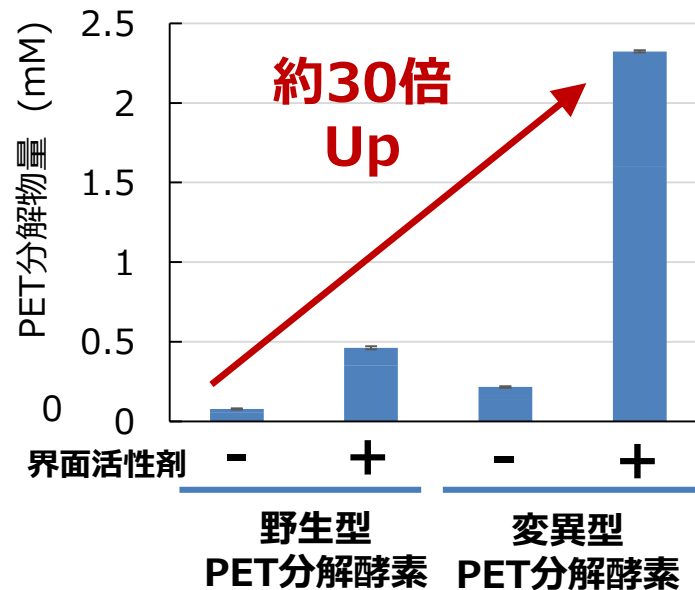
PET分解酵素活性向上と、分泌高生産

ポリマー分解酵素の高機能化

PET分解酵素の活性向上

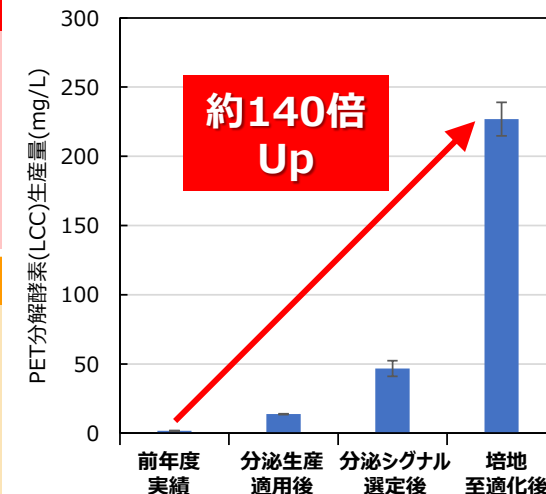
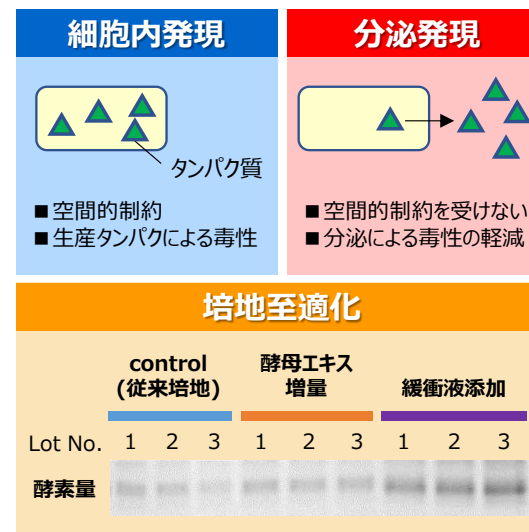


反応条件 PET powder (>40% crystallinity)
30°C、23 h、HPLC 分析



ごく低濃度の陽イオン界面活性剤を添加した結果、野生型酵素と比べて約30倍と顕著な活性向上に成功

PET分解酵素の分泌高発現



PET分解酵素の生産量向上に取り組み、分泌発現の適用、分泌シグナルの選定、培地最適化によって、前年度実績から約140倍の生産量向上に成功

分泌発現量を約140倍に増大することに成功

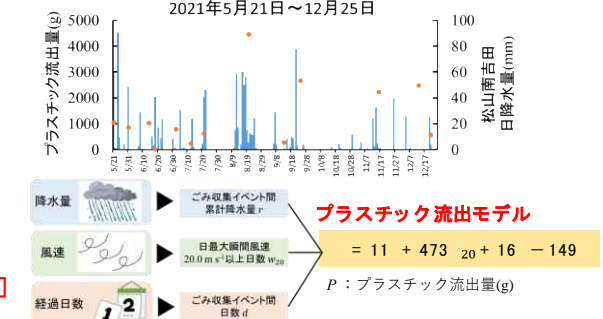
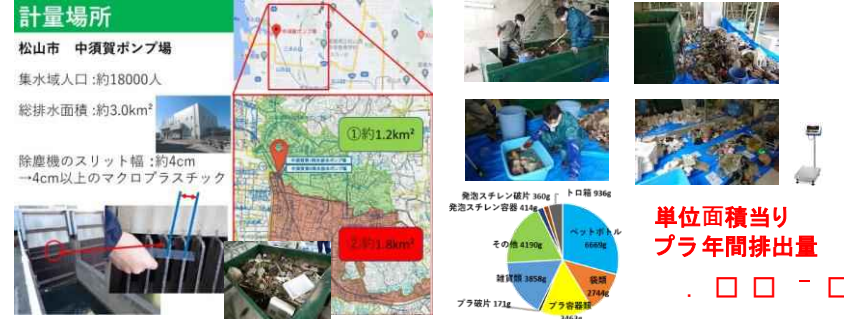
海洋環境におけるマルチロック型バイオポリマーの 長期動態・生態影響予測システムの開発

愛媛大学 日向博文

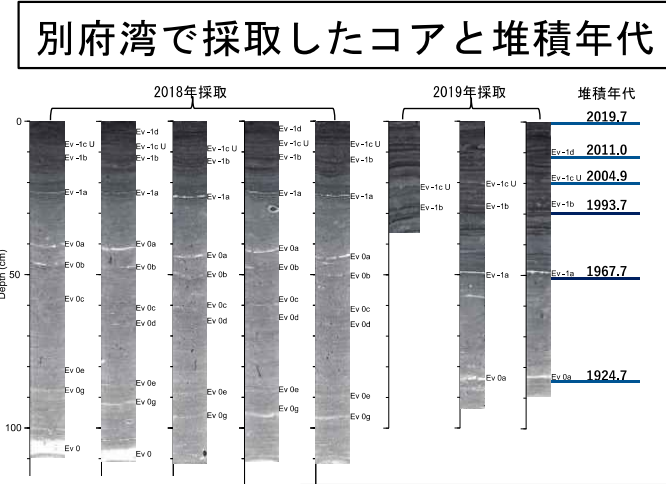
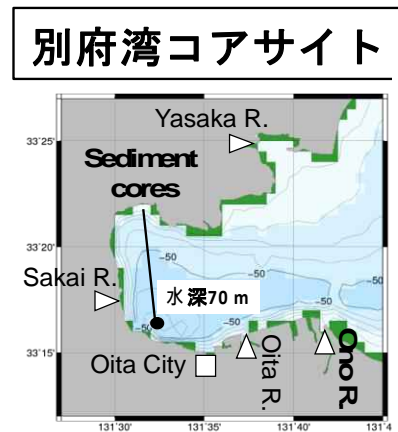


MS伊藤PJ

- ・ポンプ場での計量調査によるプラスチック発生量原単位の同定
- ・降水量，風速，経過日数を用いたプラスチック流出量モデルの構築

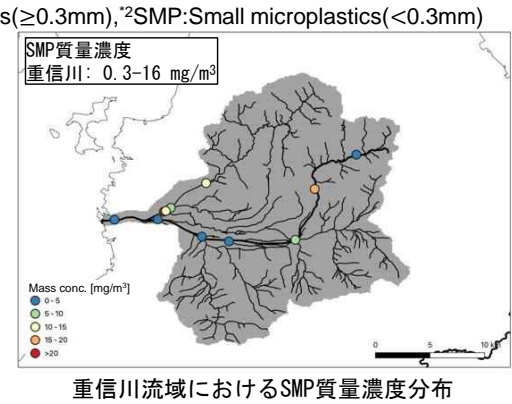
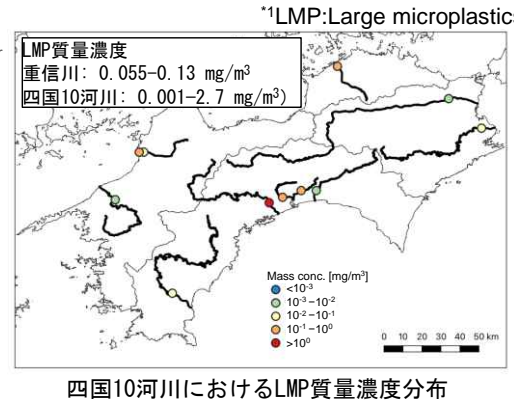
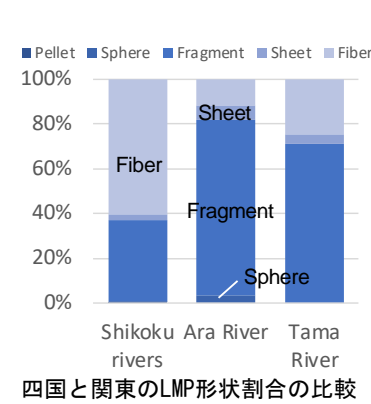


一別府湾におけるMP堆積量の長期変化

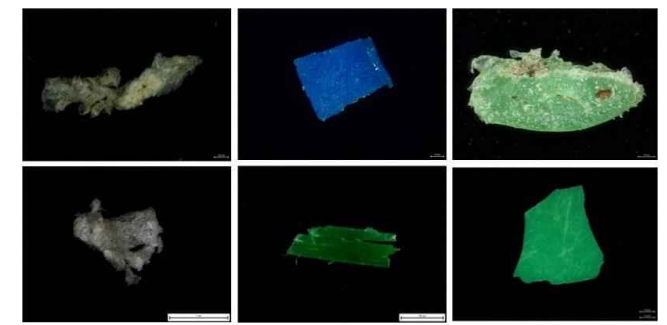


河川水中におけるマイクロプラスチック濃度分布と形状特性

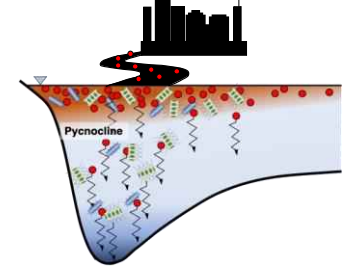
- ・関東では断片状のLMP*1が卓越するのに対し，四国では繊維状が卓越
- ・重信川流域においてSMP*2の質量濃度はLMPの10-100倍



別府湾海底から採取したMPのサンプル

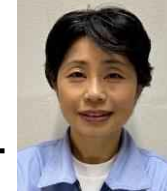


バイオフィルム形成による沈降の加速



10月31日 NHKニュース

マルチロック型ポリマーの生分解性評価法の開発



CERI 菊池貴子

MS伊藤PJ

- ✓ 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
- ✓ 分解メカニズム、分解制御、環境への影響、安全性等を科学的に評価

海洋生分解性評価の加速試験法の開発

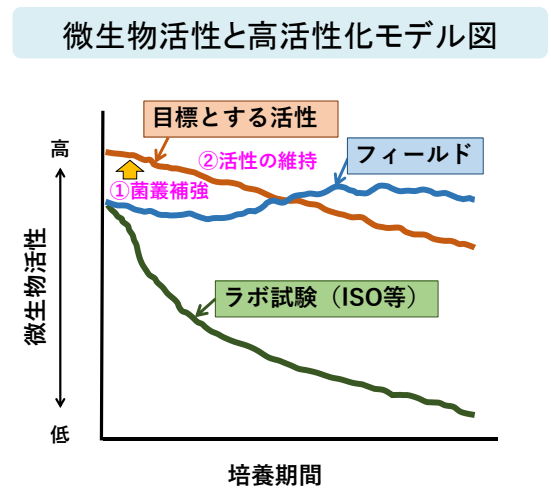
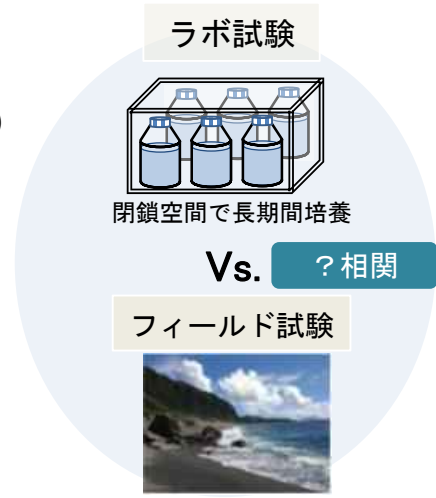
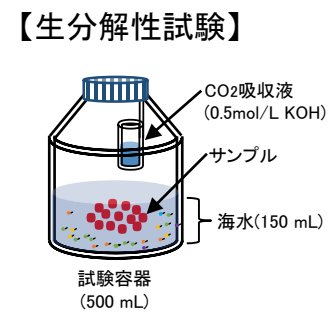
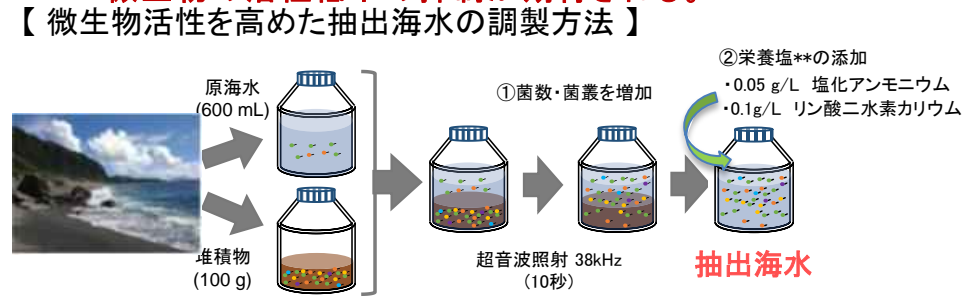
問題点: 海洋生分解度の評価はばらつきが大きく、再現性も低く、試験期間が長い(6ヵ月~2年)

- 本研究の目的
- ・ 植種を高活性化し、生分解性を加速的に評価する手法の開発
 - ・ 開発した加速試験法(ラボ試験)とフィールド試験での比較検証

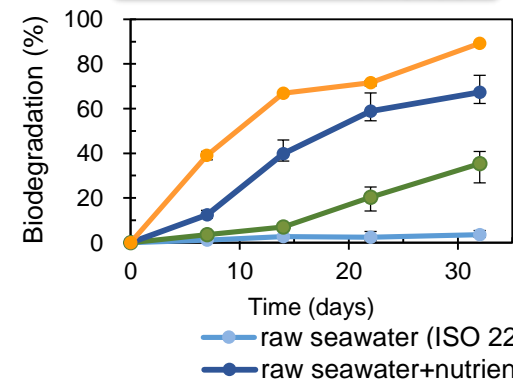
加速試験方法の特徴

- ① 堆積物中の豊富な微生物を海水に抽出
 - ・ 菌数の増加により、ばらつきが抑えられ、再現性が良くなることが期待される。
 - ・ 菌叢の多様性が向上する。
- ② 抽出海水に栄養塩(窒素、リン)を添加
 - ・ 微生物の活性低下の抑制が期待される。

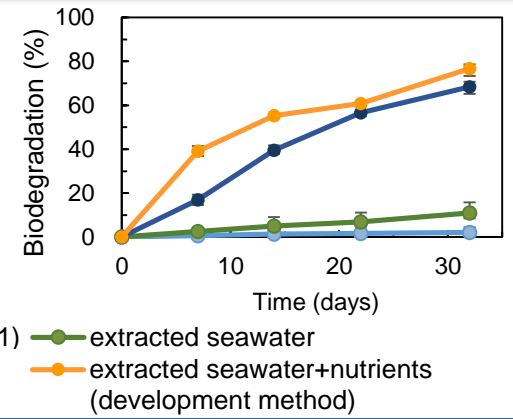
簡単な操作で、迅速に調製が可能



セルロースの分解度



PCL(ポリカプロラクトン)の生分解度



成果：件数、リスト

論文 42報 (出版済み)

Polym. Chem. 12, 1186-1198 (2021). (Front Cover, Hot Paper)
Macromolecules 54, 6440-6448 (2021)
Environmental Pollution 310 (2022)119811 など

総説・著書 13件

特許出願 14件 (うち企業5件)
(うちPCT出願6件)

特許出願予定 4件

招待講演 90件 (国内：62件、海外：28件)

学会発表 179件 (国内：148件、海外：31件)

各種受賞 27件

報道関係 17件

- 2020/12/22 化工日「複数の刺激で生分解」
- 2021/6/1 朝日新聞「海底層にプラごみ」
- 2022/10/31 NHKニュース「MP堆積量の長期変化」
- 2022/12/9 日経新聞「海洋生分解性の釣り糸開発」



海洋生分解性プラスチック

クレハなど漁具開発

海洋ごみの問題が深刻化し、海でも分解する生分解性プラスチックが注目を集める。タイセルは漁具に活用する実証試験に乗り出す。カネカは生産能力の増強を急ぐ。政府の支援のもと、普及の壁を乗り越える。タイセルは、高強度・高耐久性を両立し、国際規格を目指す。生分解性プラスチックは、微生物の働きで水と酸化した炭素まで完全に分解される。天然生分解性プラスチックは、土壌などに比べ、分解が速い。海洋汚染を防ぐには、普及は十分な強度があるが、海に入るとすぐに分解する必要がある。漁具を開発するには、漁具に活用する実証試験に乗り出す。カネカは生産能力の増強を急ぐ。政府の支援のもと、普及の壁を乗り越える。タイセルは、高強度・高耐久性を両立し、国際規格を目指す。生分解性プラスチックは、微生物の働きで水と酸化した炭素まで完全に分解される。天然生分解性プラスチックは、土壌などに比べ、分解が速い。海洋汚染を防ぐには、普及は十分な強度があるが、海に入るとすぐに分解する必要がある。

Tech ワード

海ごみ対策、国際規格目指す

漁具を開発するには、漁具に活用する実証試験に乗り出す。カネカは生産能力の増強を急ぐ。政府の支援のもと、普及の壁を乗り越える。タイセルは、高強度・高耐久性を両立し、国際規格を目指す。生分解性プラスチックは、微生物の働きで水と酸化した炭素まで完全に分解される。天然生分解性プラスチックは、土壌などに比べ、分解が速い。海洋汚染を防ぐには、普及は十分な強度があるが、海に入るとすぐに分解する必要がある。



クレハは強度を保ったまま海洋でも分解しやすい漁具用高分子を開発した。同社提供

政府は19年に策定した海洋生分解性プラスチックのロードマップで普及に向けた課題に、性能を評価する規格の整備を挙げた。21年には産業界・学術研究所を中心に「海洋生分解性プラスチック標準化コンソーシアム」を立ち上げた。国際標準化機構（ISO）の性能評価に、日本は国際規格を現在、ドイツやイタリアが提案した数々を評価している。大型設備が必要で、コストが高い。日本は、高強度・高耐久性を両立し、国際規格を目指す。生分解性プラスチックは、微生物の働きで水と酸化した炭素まで完全に分解される。天然生分解性プラスチックは、土壌などに比べ、分解が速い。海洋汚染を防ぐには、普及は十分な強度があるが、海に入るとすぐに分解する必要がある。

開始するための規格作りも進められている。

■ 随時掲載

まとめ

- ・企業とアカデミアの共同研究が進展し、アカデミアの成果の企業での活用が進んだ結果、社会実装に向けて研究開発が順調に進捗し、2022年度目標は十分に達成されている。特にスイッチ機能の中でもスピード制御については、企業とアカデミアが連携して開発した様々な技術によって大きな進捗が見られており、**実用化に近い段階まで制御が可能**になってきている。
- ・三菱ケミカルではPBS系において、**添加剤の混練によって分解性が大幅に加速**することを確認した。また**ポリロタキサンの添加により、引き裂き強度が2倍程度向上**した。
- ・ブリヂストンでは、**分解ユニット導入ゴムの合成に成功**した。**生分解性の10倍以上の向上を達成**した。また海洋環境中で分解する**可逆結合導入ゴムを開発し、破壊強度2倍以上、分解速度10倍以上の両立に成功**した。
- ・帝人では、**海洋生分解性を有し、実際に使用可能な強度を有するPET系繊維の開発に成功**した。
- ・クレハでは、**非海洋生分解性釣り糸と同程度の結節強伸度を有し、海洋生分解性を示す釣り糸の開発に成功**した。釣り糸は遺棄後に海底に沈むと分解が加速する。
- ・共通課題では、**ポリロタキサンを利用して強靱性と分解性の向上の両立に成功**した。また**金属酸化物クラスター触媒を用いてマルチロック機構を達成**した。さらに、**PET分解酵素の活性と生産量の大幅な向上を実現**した。

