

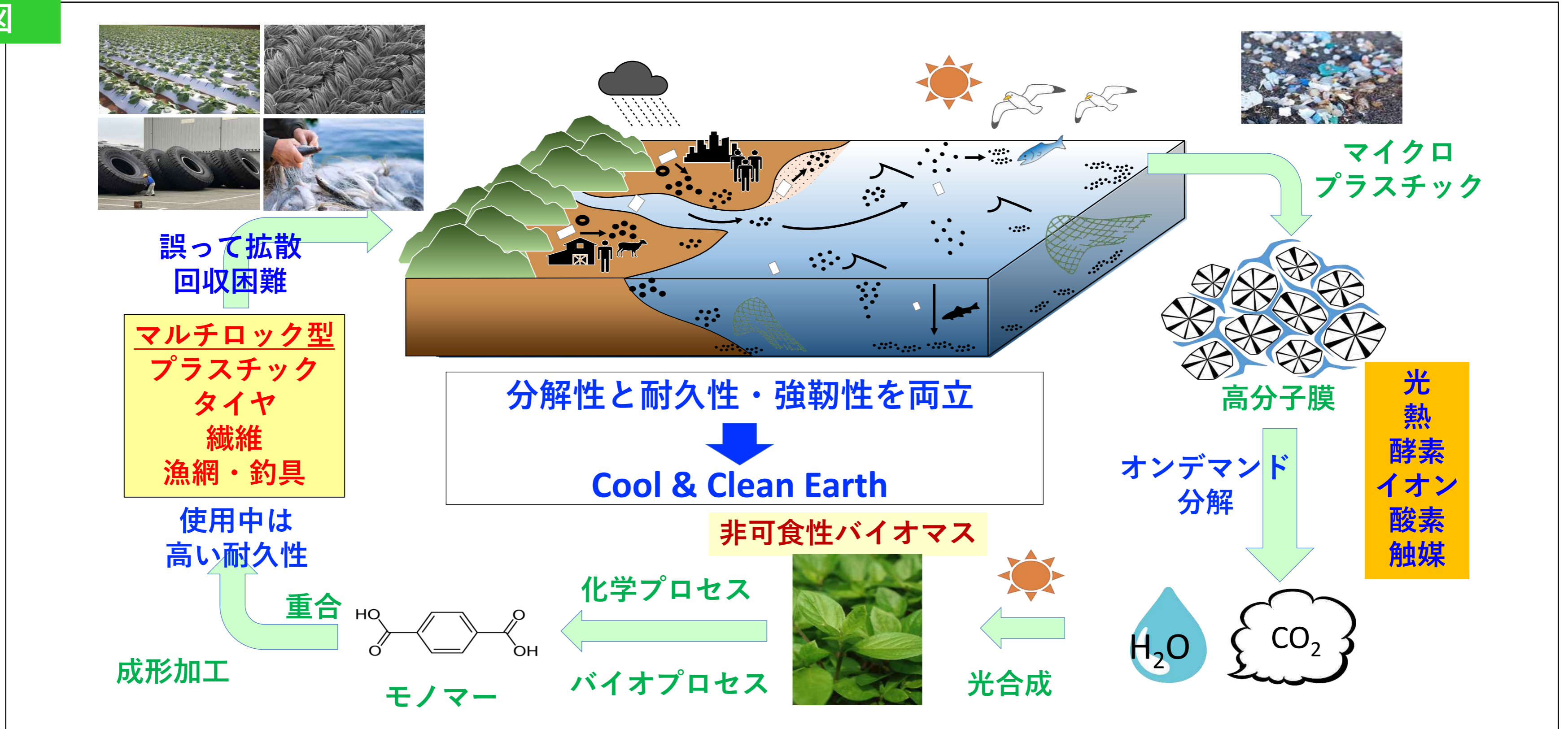
担当機関名: 東京大学新領域創成科学研究科

問合せ先: 伊藤耕三(kohzo@edu.k.u-tokyo.ac)、加藤尚樹(naokikato@g.ecc.u-tokyo.ac.jp)



■ 超分子や自己修復、動的架橋などの最先端のポリマー技術を海洋プラ問題に展開。 回収困難なプラスチック、タイヤ摩耗粉、繊維くず、漁具の海中分解を対象として、分解性と耐久性を両立するマルチロック機構を導入し、オンデマンド分解を実現します。また、非可食性バイオマスを原料とすることでCO2削減も同時に達成します。

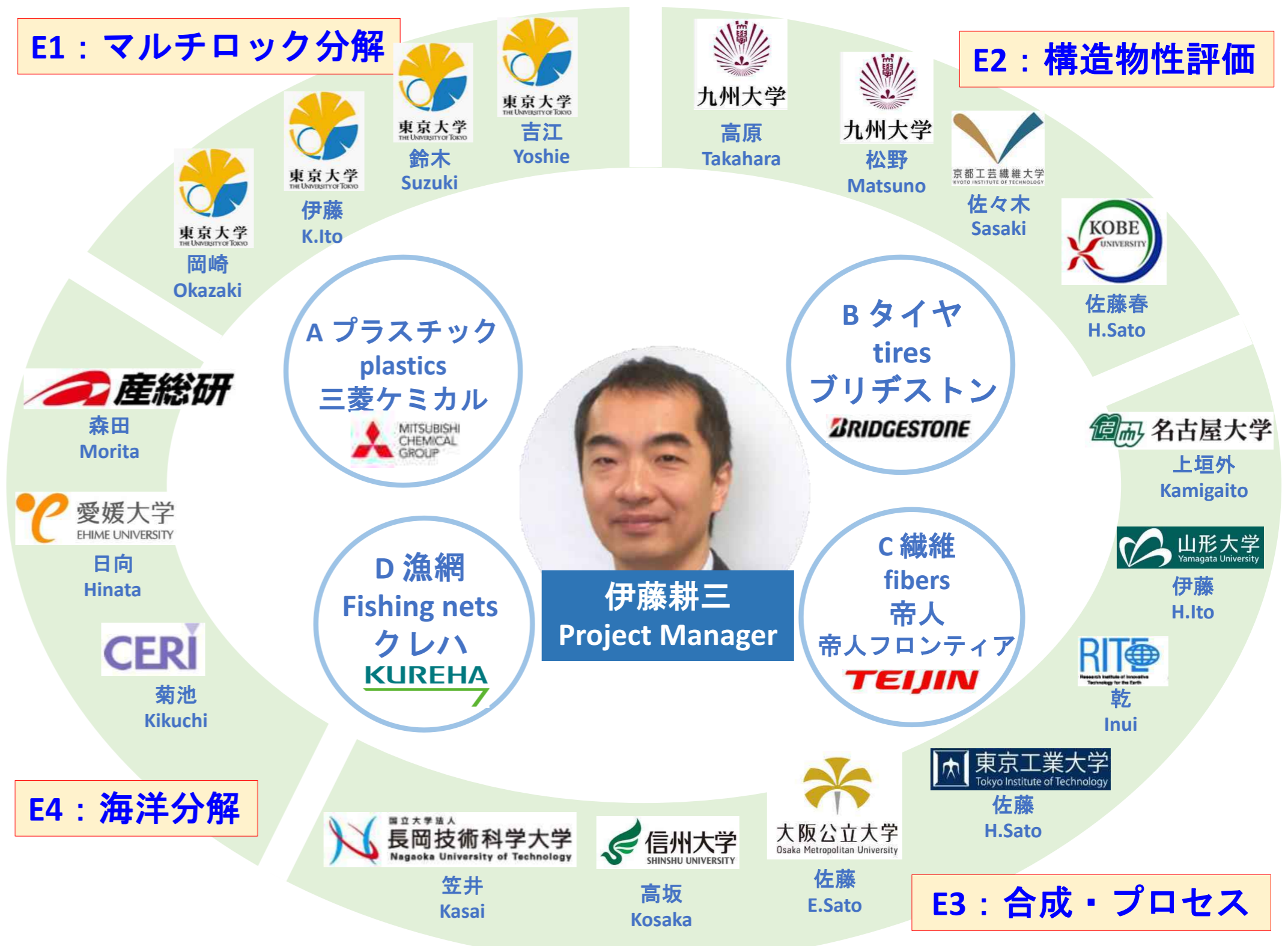
概要図



検討体制

| | | | |
|--------------------|--------------|----------|-------------|
| NEDO | 委託先 | 再委託先 | 機関代表 leader |
| | 2 | 三菱ケミカル | 楠野 篤志TL |
| | 3 | ブリヂストン | 浜谷 悟司TL |
| | 4 | 帝人 | 山本 智義TL |
| | 5 | 帝人フロンティア | 森島 一博 |
| 伊藤 P J 伊藤耕三 P M | 東京大学 | | 伊藤 耕三 |
| | 京都工芸繊維大学 | | 岡崎 進 |
| | 神戸大学 | | 吉江 尚子 |
| | 大阪公立大学 | | 鈴木 康介 |
| | 信州大学 | | 佐々木 園 |
| | 長岡技術科学大学 | | 佐藤 春実 |
| | 化学物質評価研究機構 | | 佐藤 絵理子 |
| | 九州大学 | | 高坂 泰弘 |
| | 名古屋大学 | | 笠井 大輔 |
| | 山形大学 | | 菊地 貴子 |
| | 地球環境産業技術研究機構 | | 高原 淳 |
| | 産業技術総合研究所 | | 松野 寿生 |
| 愛媛大学 | | 上垣外 正己 | |
| 東京工業大学 | | 伊藤 浩志 | |
| | | 乾 将行 | |
| | | 森田 裕史 | |
| | | 日向 博文 | |
| | | 佐藤 浩太郎 | |

(敬称略)

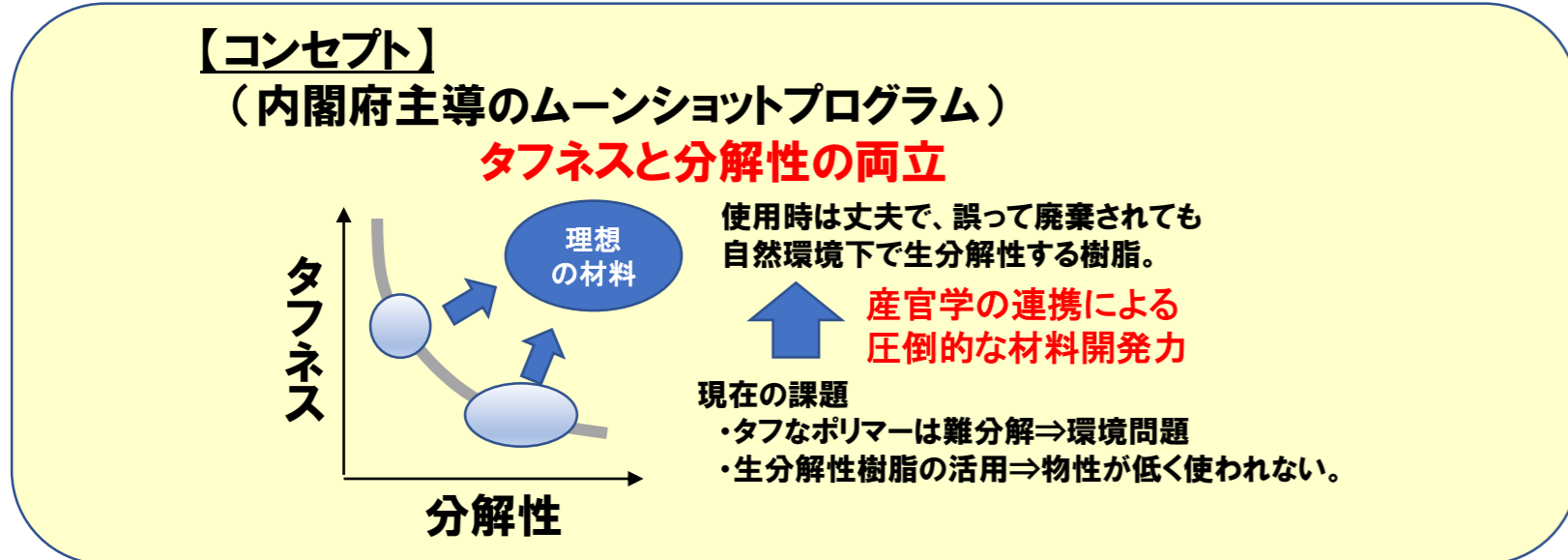


| 共通課題 | 目標 | 代表機関 | メンバー |
|---------------------------------------|---|-----------------------------------|------|
| E1+E3 マルチロック型分解機構 (スイッチ機能) の開発 | モデル樹脂やエラストマーを対象に、コポリマー、動的架橋、触媒、酵素などを利用して、海洋環境で想定される複数の刺激でオンデマンド分解可能なマルチロック型分解機構を開発する。 | 東大、名大、RITE、東工大、産総研、大阪公大、信州大、長岡技科大 | |
| E2 海洋も含む環境分解機構の解明 | 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、京都工織大、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、東工大、信州大、大阪公大、RITE | |
| 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する。 | 九大、名大、東工大、信州大、CERI | |

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中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目指す。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。



3. 計画(FY2020-FY2029)

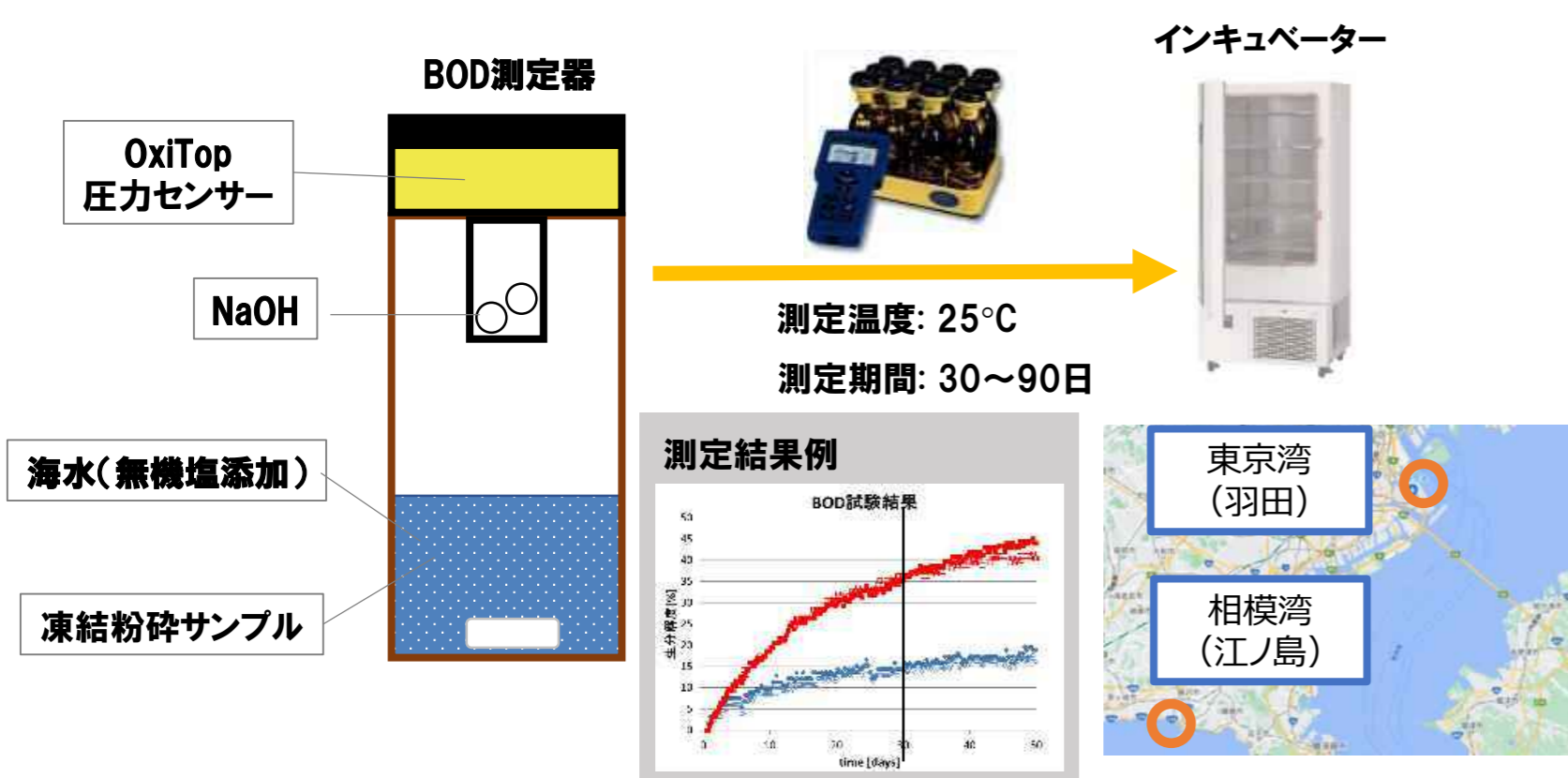


| Fiscal Year | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 |
|-------------|----|-------------------------|----|------------------------|------------------|--------------------|----|---------------------|----|----|
| 中間目標 / 最終目標 | | | ▲ | | ▲ | | | ▲ | | ▲ |
| マルチロック機構 | | マルチロック機構: concept proof | | マルチロック機構 concept proof | マルチロック機構と引裂強度の両立 | マルチロック機構: 最適化 | | マルチロック機構: 合成スケールアップ | | |
| 強靱化(引裂強度向上) | | 引裂強度: 向上手法確立 | | 引裂強度: 向上手法確立 | | 最適化, 混練スケールアップ | | 最適化, 混練スケールアップ | | |
| 製造 | | | | | | 重合スケールアップ | | 重合スケールアップ | | |
| 物性評価 | | 海洋生分解性評価 | | 海洋生分解性評価 | | 力学物性, 熱的物性, 実用物性評価 | | 力学物性, 熱的物性, 実用物性評価 | | |

5. BOD試験による海水中での分解性評価



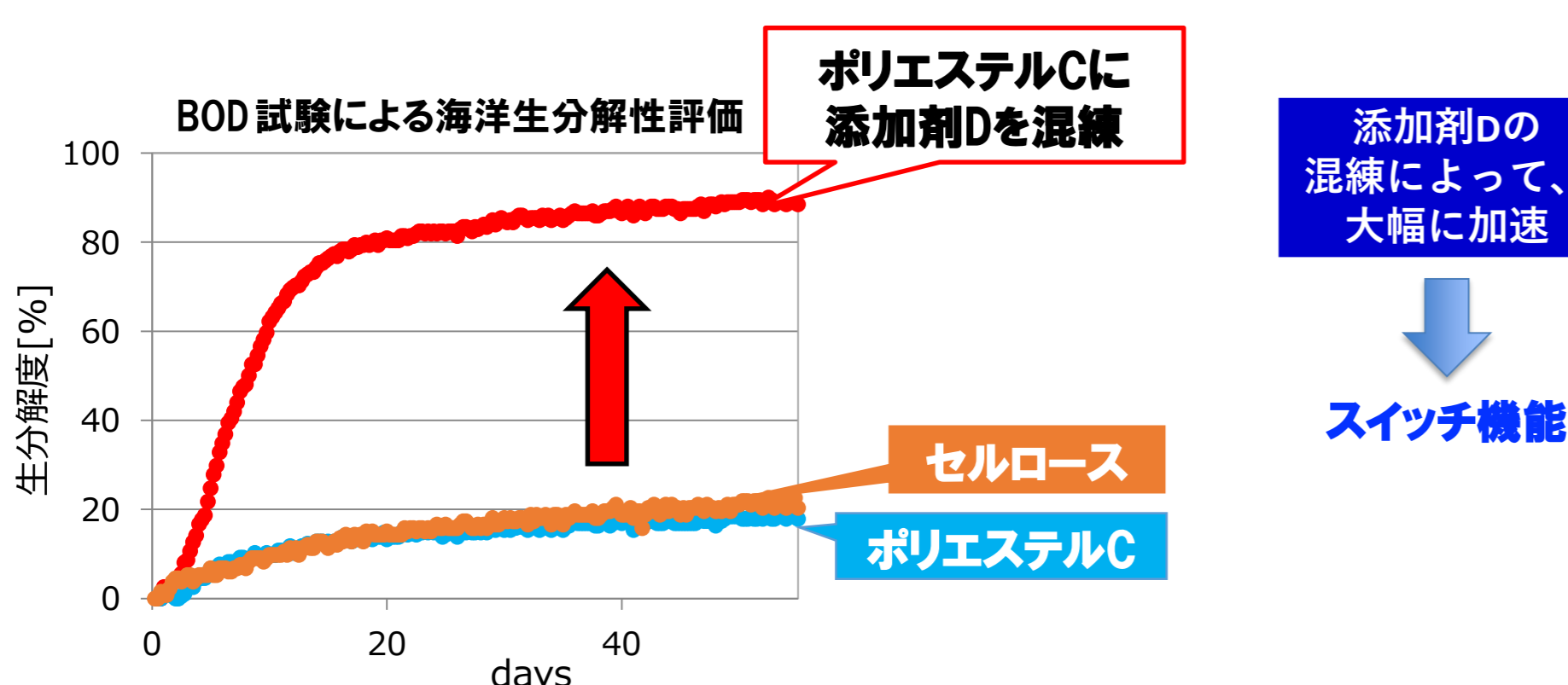
BOD: Biochemical Oxygen Demand 生物化学的酸素要求量 [mg/L]
生分解 ... O₂を消費し、CO₂発生
BOD試験 ... CO₂をNaOHで吸収し、O₂消費量を測定 → 生分解度を算出



7. 海洋生分解性向上検討結果②



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

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

4. アカデミア検討内容

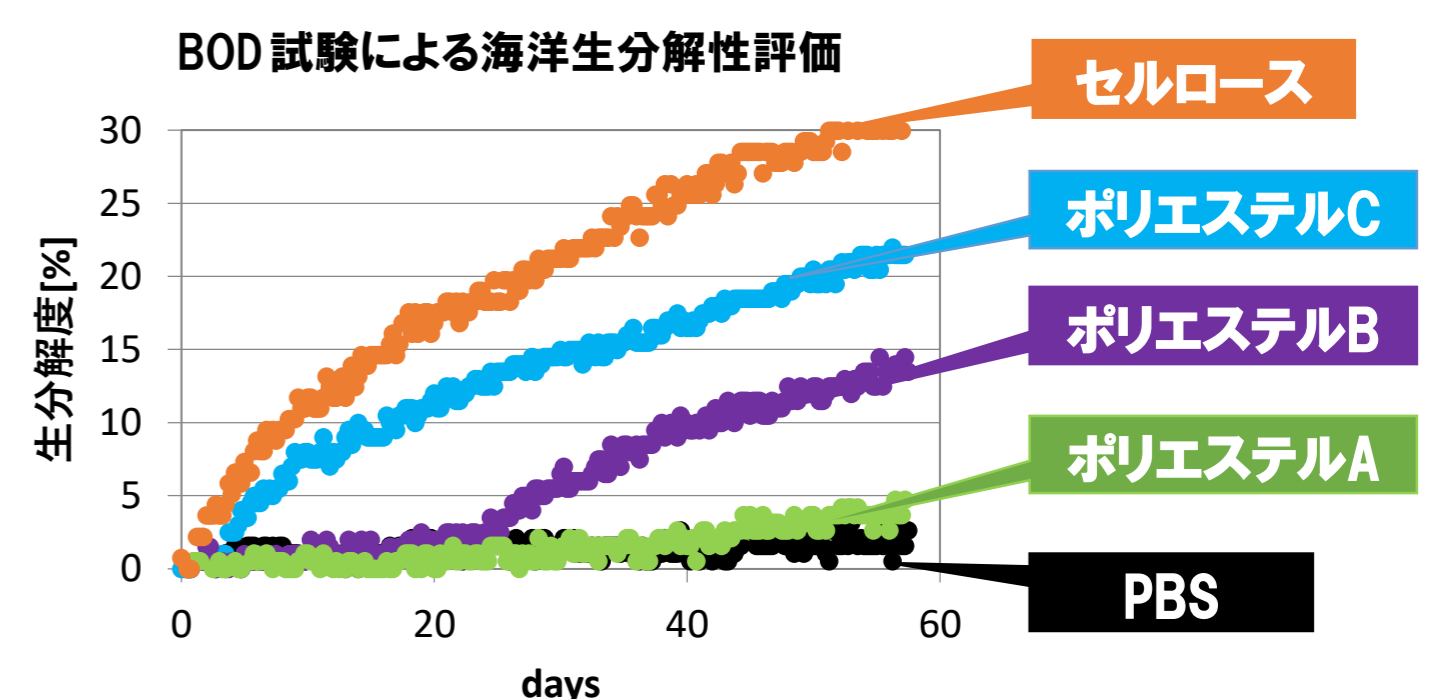


| 大項目 | 検討項目 | 中項目 | 目標 (FY2022終了時) | 担当 |
|-------------|--|-----|-------------------------|----------------------|
| 生分解性基礎技術 | 水素結合状態と生分解性の相関 | | 海洋生分解に優れた一次構造の提案 | 神戸大・佐藤先生 |
| | 海水中での分解挙動と高次構造(界面構造)の相関(バイオフィルムBF、バクテリア、酵素との相互作用含) | | 海洋生分解に優れた一次構造(界面構造)の提案 | 九州大・高原先生 九州大・松野先生 |
| 生分解性強靱性基礎技術 | 海水中での生分解度と強靱性向上 | | 海洋生分解に優れた配合の提案 | 東京大・伊藤先生 |
| 強靱性基礎技術 | 結晶構造と引裂強度の相関 | | 強靱化に優れた複合化、プロセス検討 | 山形大・伊藤先生 |
| | in situでの引裂前後の結晶構造変化 | | in situ引裂前後の結晶構造解析手法の確立 | 京都工繊大・佐々木先生 |

6. 海洋生分解性向上検討結果①

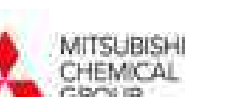


PBSの海洋生分解性向上のため共重合組成検討を実施



● 新たなモノマーを共重合で加える → 海洋生分解性が向上

8. まとめと予定



● 2022年度成果

- ・in situでの引裂き前後の明確な結晶構造変化を確認。(京都工繊大・佐々木先生)
- ・引裂先端のレタレーション解析によりポリマー間挙動の違いを確認。(山形大・伊藤先生)
- ・PBSAへのPR添加により、靱性と生分解性の向上を確認。(東京大・伊藤先生)
- ・共重合系生分解樹脂の結晶構造、水素結合状態の変化を確認。(神戸大・佐藤先生)
- ・耐候性試験による高次構造変化、耐候性試験劣化によるBF形成促進を確認。(九州大・高原先生)
- ・酵素による表面構造変化確認。(九州大・松野先生)
- ・PBSの共重合組成検討、添加剤検討による生分解性向上を確認。(三菱ケミカル)

● 目標に対する達成度 : 計画通り進捗

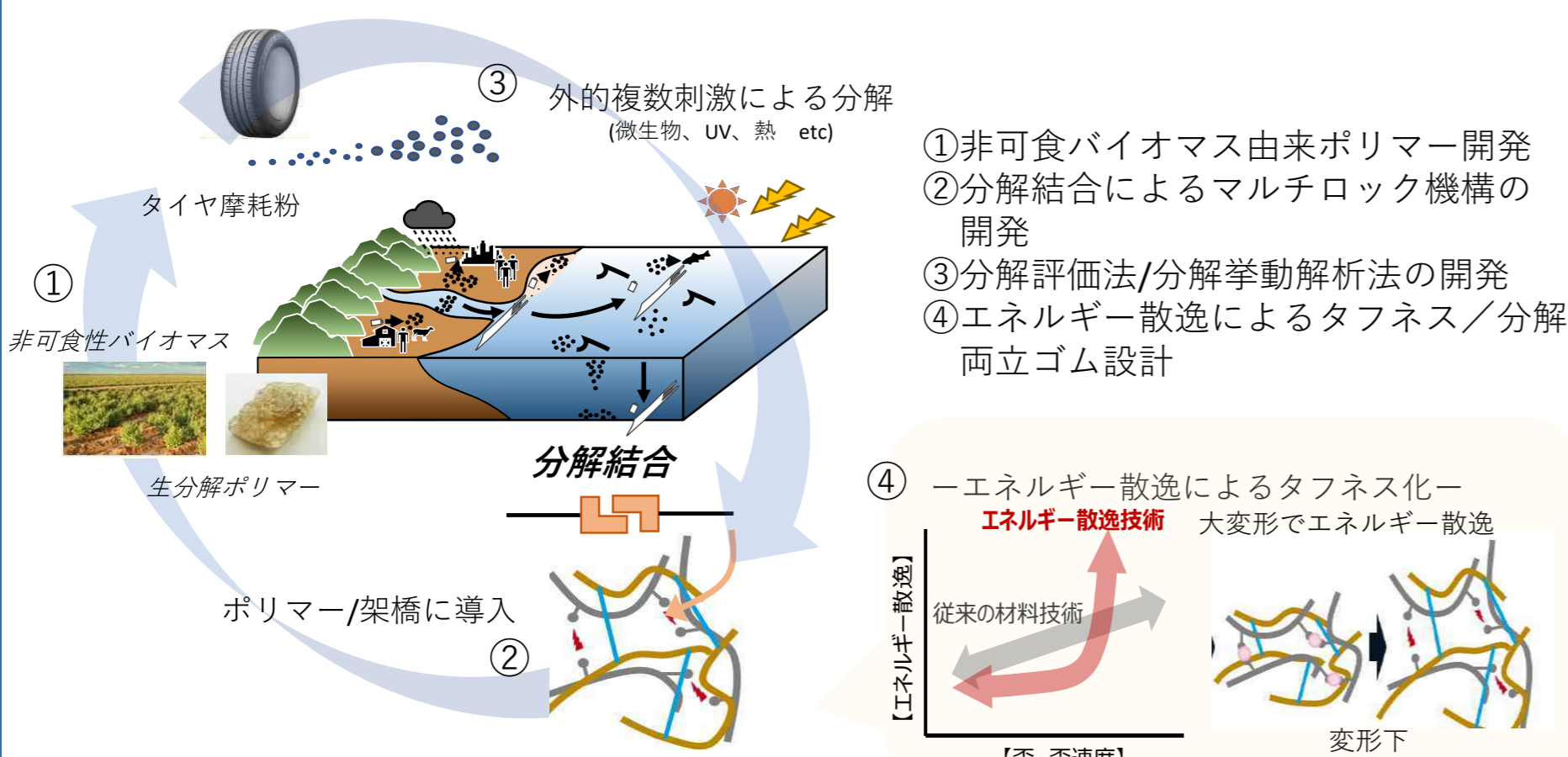
● 今後の予定

- ① 分解性制御(分解機構解明、トリガー機構の導入)
- ② 引裂き強度の向上(引裂きの解明と向上)

【本プロジェクトの研究項目】

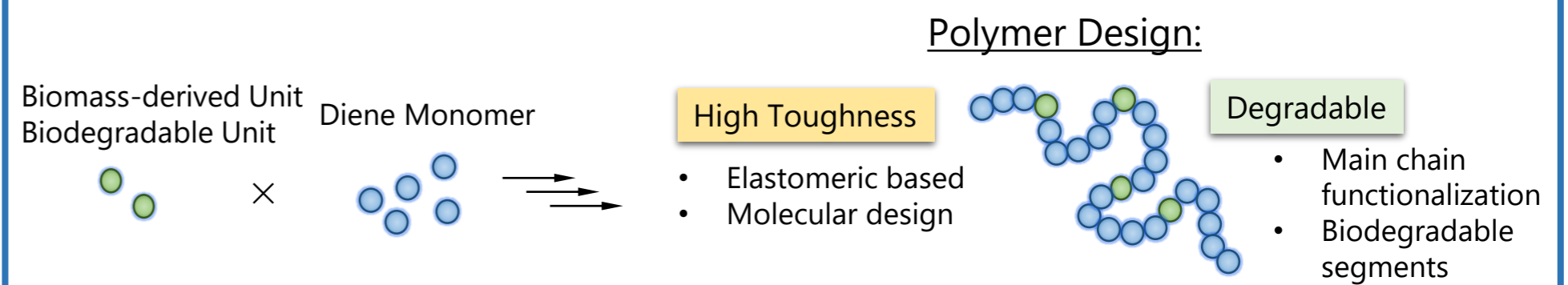
近年、タイヤ摩耗粉の海洋マイクロプラスチックへの影響が危惧されている。環境への実質的な寄与などは議論の余地がある一方、環境負荷低減/資源循環の観点からも技術開発が求められている。本検討では非可食性バイオマスを原料とし、使用後は速やかに分解可能なマルチロック機構を持つマルチロック型バイオポリマーを開発することにより、それら課題解決を目指す。これまでImPACTプロジェクト(2014年~2019年)で培ってきたエネルギー散逸によるタフネス化技術を組み合わせ、タイヤ使用時の入力にはエネルギー散逸による強靭さを発揮し、摩耗粉状態ではタイヤ使用時にはない刺激(微生物もしくは光、熱、酸素などの組み合わせ)により速やかに分解するタイヤを実現させる。

ータイヤ摩耗粉の生分解サイクルー



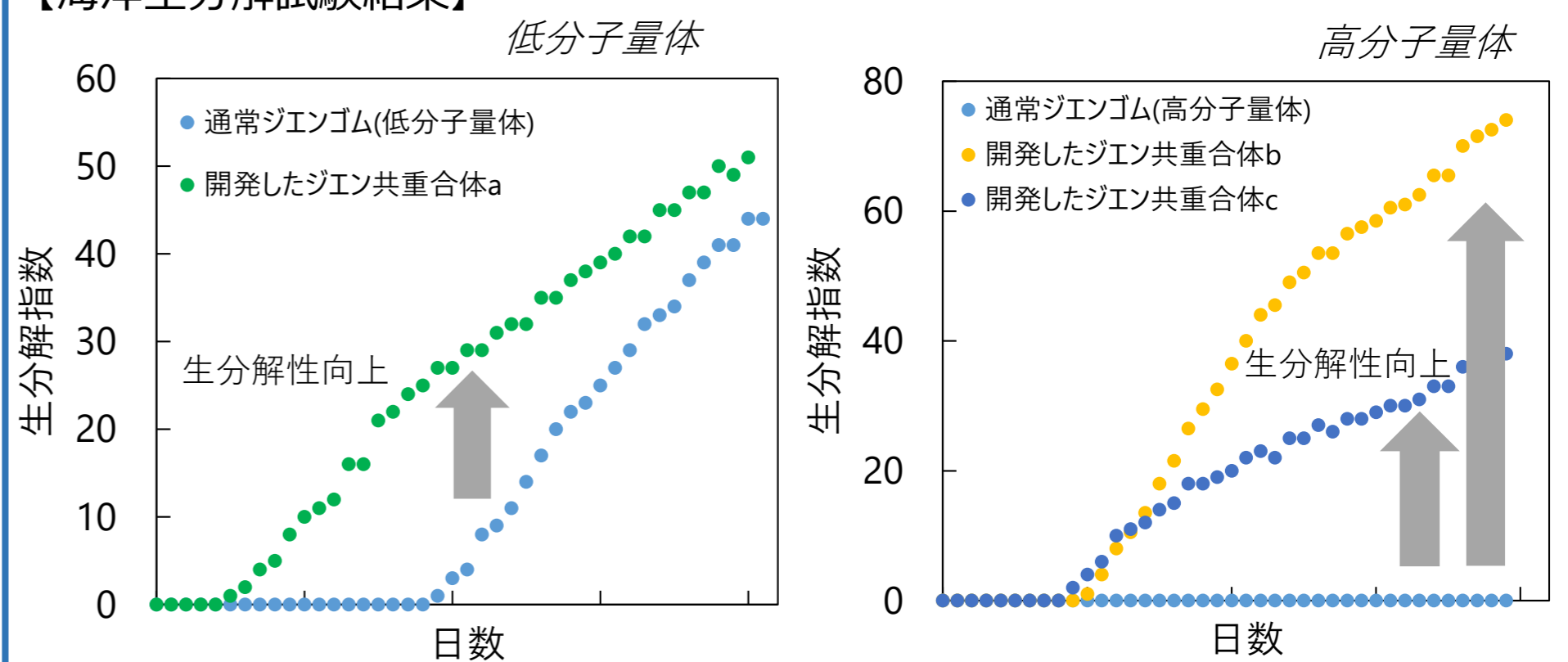
【低分子量化による分解促進技術】

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



これまでにいくつかのバイオマス由来ユニット/分解性ユニットを導入したジエンゴム共重合体の合成に成功した。それら共重合体が分解性ユニット導入により低分子量化による生分解速度向上が起こるかを検証した。

【海洋生分解試験結果】

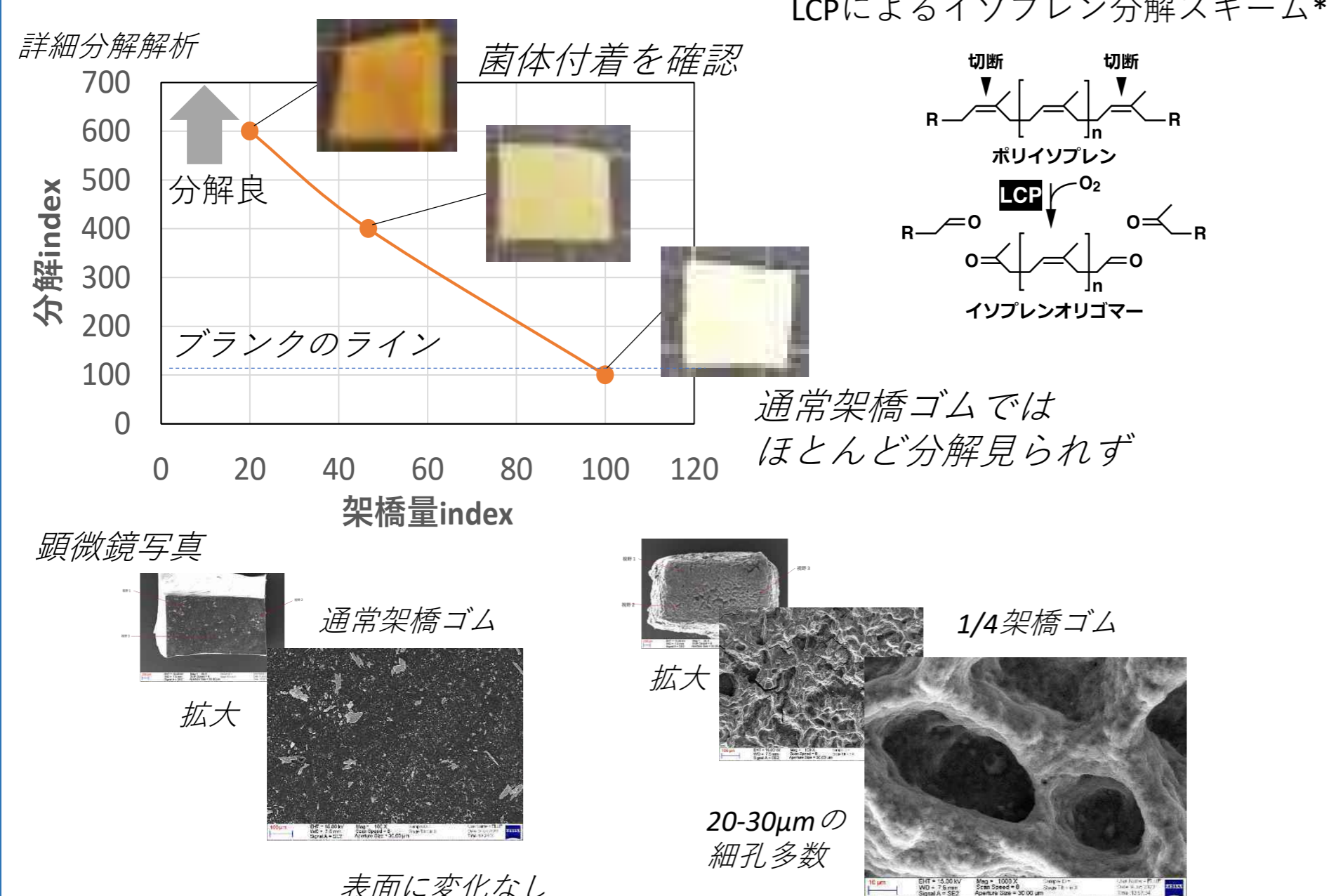


同分子量ポリマー比較生分解性向上 高分子量体では効果大
分解ユニット導入ゴムにより生分解性を10倍以上向上を達成

【ゴム分解挙動解析】

アカデミア連携でゴムの分解メカニズム解明に着手 架橋ゴム分解特性を持つ菌を見出し、架橋によるゴム分解挙動への影響を解析。網目密度と分子量の分解挙動への寄与などが明らかになってきた

【イソプレンゴム分解菌による架橋量違い検討】

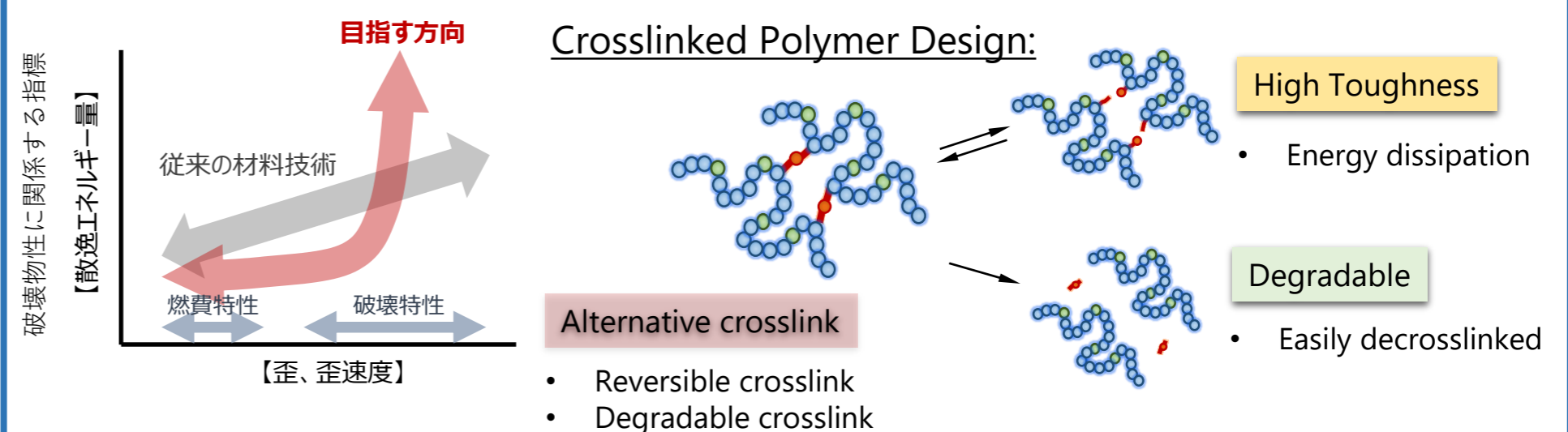


天然ゴムとイソプレンゴムは主鎖ポリマー分解について同挙動 通常の架橋では分解見られず。これまでの検討で低架橋量や低分子量で分解速度が向上することがわかった

*笠井:化学と生物Vol. 58(2) 77 (2020)

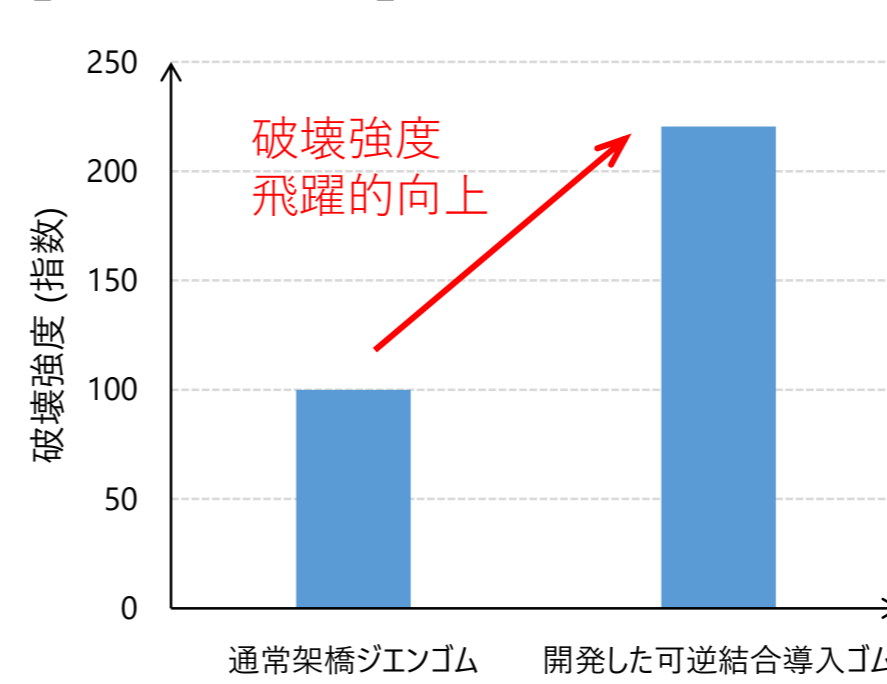
【低架橋密度化による分解とタフ化両立技術】

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

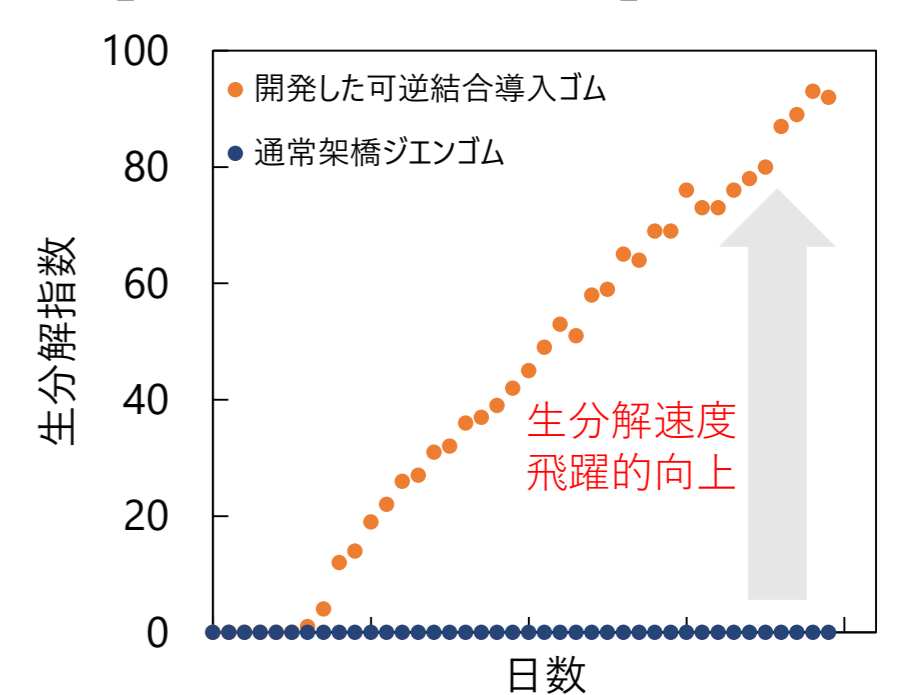


これまでに可逆結合によるエネルギー散逸でゴムの破壊強度を向上させることに成功。さらに分解可能な可逆結合を導入したジエンゴム共重合体を開発し、破壊強度と生分解速度が向上するかを検証した。

【物性試験結果】



【海洋生分解試験結果】

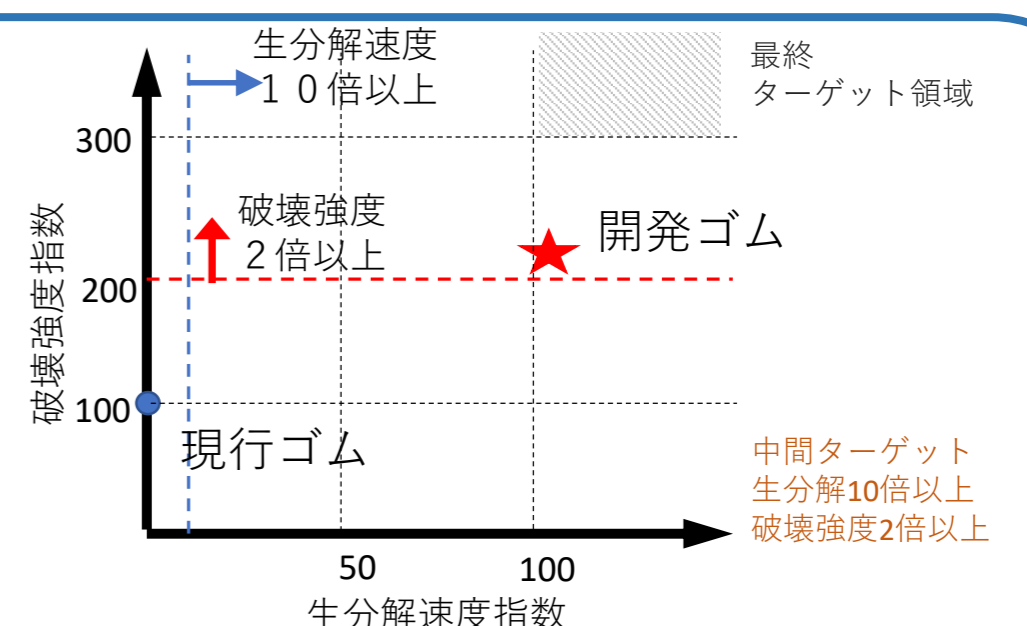


可逆結合導入により破壊強度2倍以上、生分解速度10倍以上を達成

【成果まとめ】

- アカデミア連携でバイオマスモノマー/分解結合導入ゴムを合成開発し、現行ゴム対比、10倍以上の分解速度向上POCを達成
- アカデミア連携で可逆/分解結合導入ゴムを開発、現行ゴム対比、破壊強度2倍以上を達成。また、同時に生分解速度が10倍以上向上することを示した

目標に対する達成度: 22年度末中間目標を達成(上記2点)



番号: A-11-4J

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

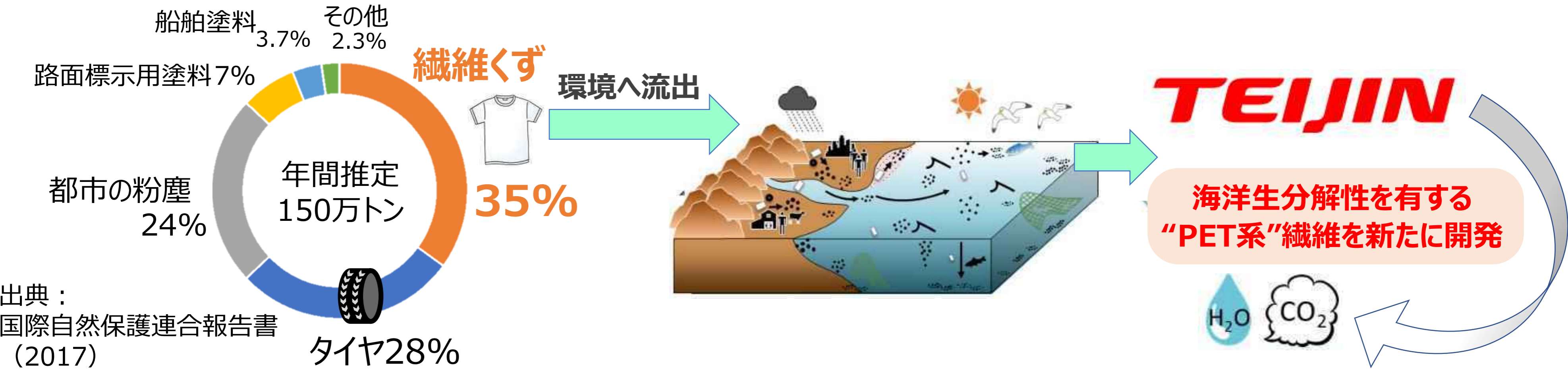
テーマ名: 高分解性ポリエステル系マルチロック型バイオタフポリマーおよびその繊維の研究開発

担当機関名: 帝人株式会社、帝人フロンティア

問合せ先: 基盤技術開発センター 山本智義 tom.yamamoto@teijin.co.jp



増加する繊維由来の海水中マイクロプラスチック



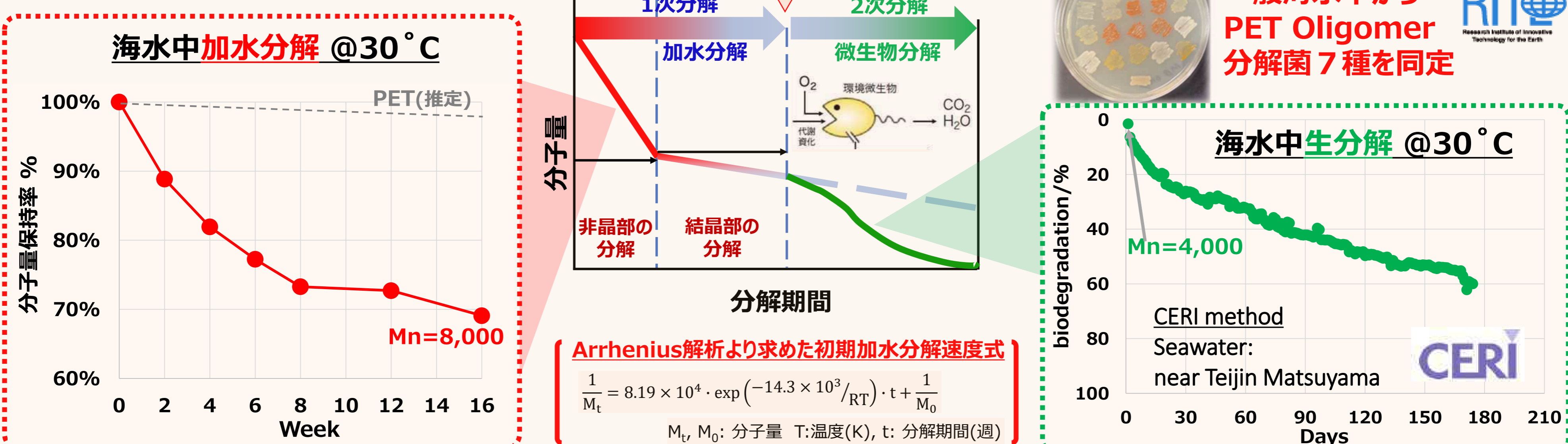
出典: 国際自然保護連合報告書 (2017)

海洋生分解性を有する "PET系" 繊維の構造と物性

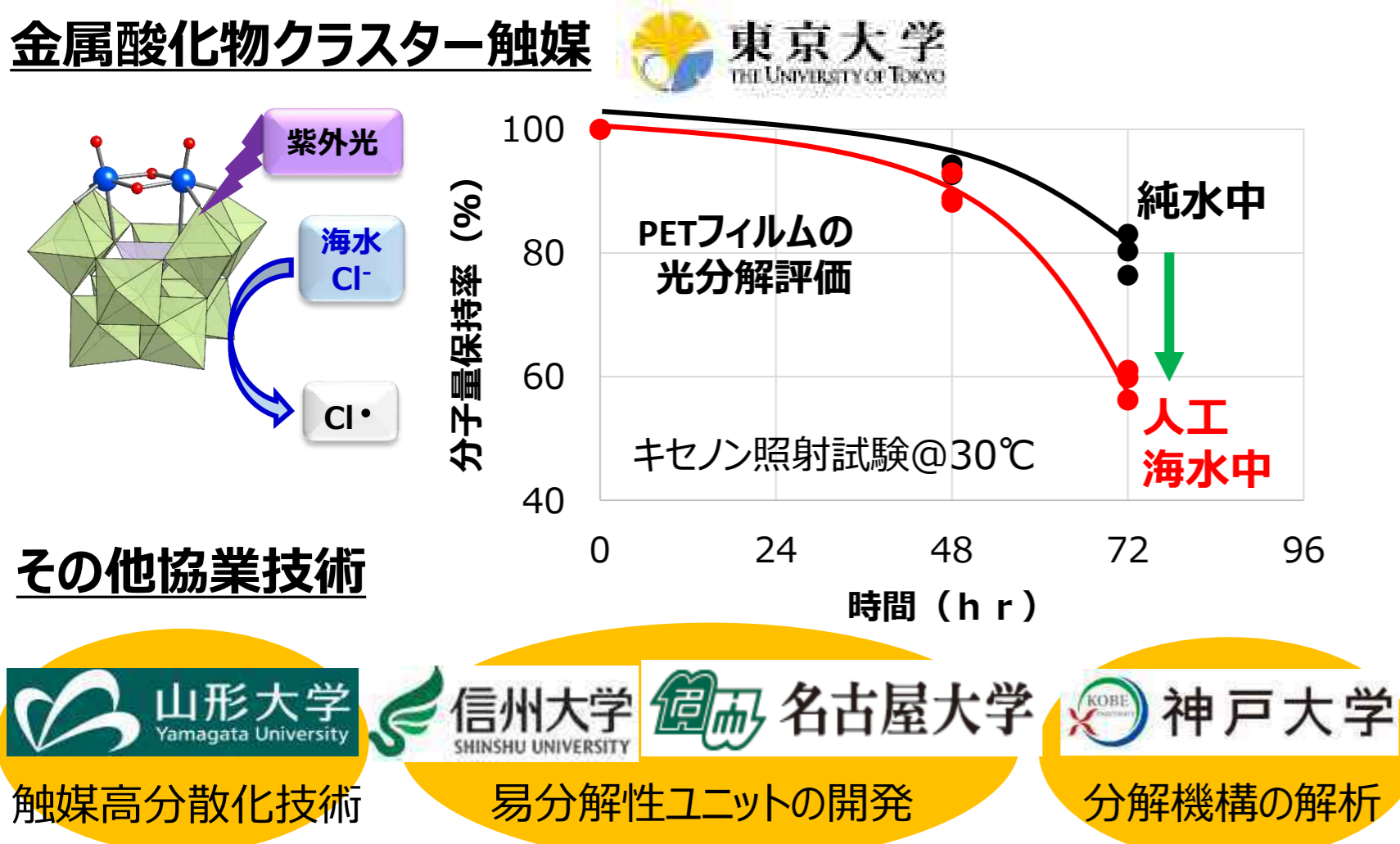
| ポリマー主鎖の改質 × 分解促進剤 | | | | 繊維物性 目標強度 3cN/dtex | | | | WAXD/SAXD | | | | 染色試験 目標強度 >2cN/dtex | | 洗濯耐久性 | |
|--|-------------------------------|---------------------------------|--|-----------------------|-----|------------|------|-----------|------|------------|----------------|------------------------|------|---------------|-------------------------|
| テレフタル酸ユニット (TA) | 易分解ユニット (S) | 親水化ユニット (SX) | | 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 |
| <chem>CC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OCCOC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)O</chem> PETユニット | <chem>CC(=O)OCCOC(=O)R</chem> | <chem>CC(=O)OCCOC(=O)R'X</chem> | | 開発品 MD1 | 46 | 24 | 2.9 | 19 | 68.1 | 110 100 | 5.5 4.3 | 7.56 | | 2.4 | L50 : 2.7 L100 : 2.2 |
| | | | | PET | 50 | 36 | 4.7 | 36 | 43.2 | 110 100 | 3.4 2.8 | 5.36 | | 3.9 | L50 : 4.5 L100 : 4.5 |

| 分子量 (Mn) | Tg °C | Tm °C | ΔH _m J/g |
|---------------------|-------|-------|---------------------|
| 1.2×10 ⁴ | 50 | 211 | 30 |

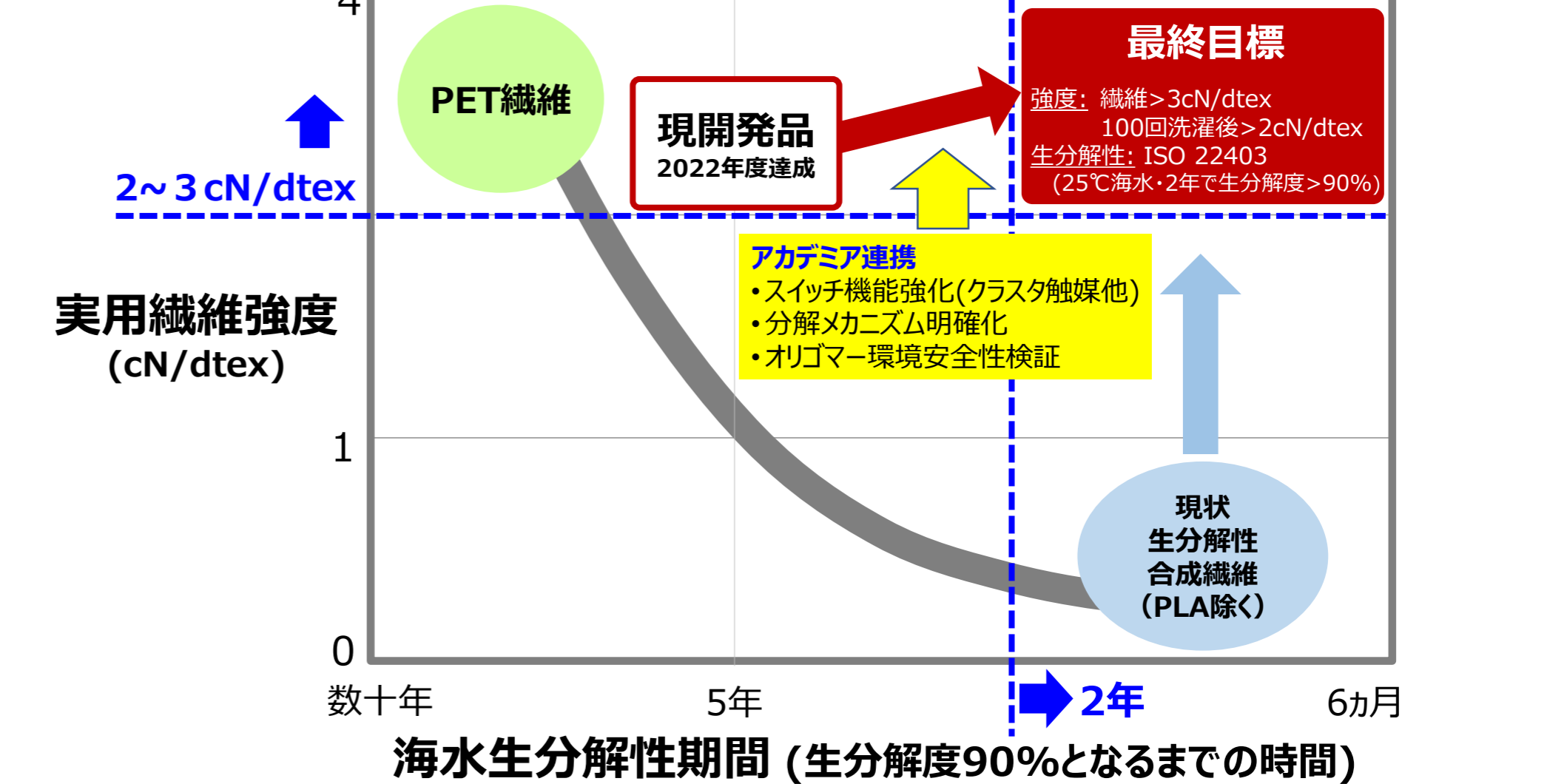
海水中の加水分解性と生分解性



新たな分解スイッチ機能の付与



さらなる海洋生分解性の向上を目指して



番号: A-11-5J

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: 生分解可能で強靱性を有する漁網用バイオポリマーの開発

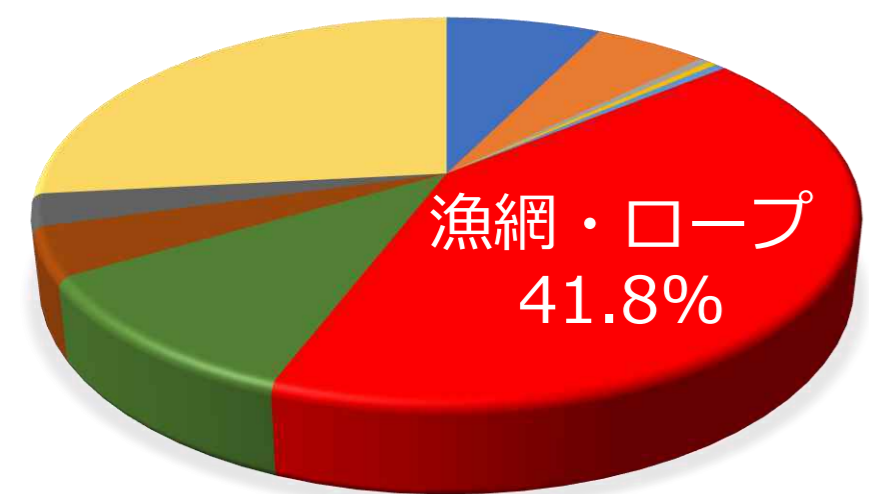
担当機関名: 株式会社クレハ

問合せ先: 中央研究所 正木崇士 taka-masaki@kureha.co.jp



Introduction

<漂着プラスチックの種類別割合>



環境省「海洋ごみをめぐる最近の動向」(平成30年9月)より引用

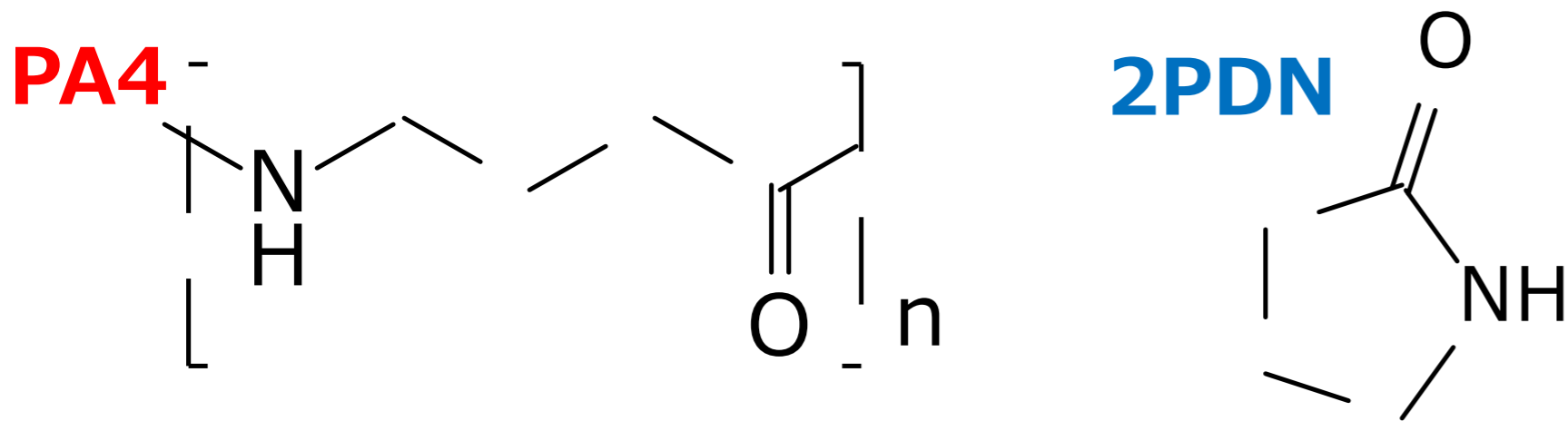
<逸失漁具の海洋生物への影響>



Wikipediaより引用

- ✓ 漂着プラスチック中には漁網, ロープが多く含まれ, 海洋生物への影響事例も多く報告がある
- ✓ 分解性の製品(釣り糸など)も存在するが, 一般的に低強度であるとともに, 使用途中での加水分解など長期使用では耐久面にも課題

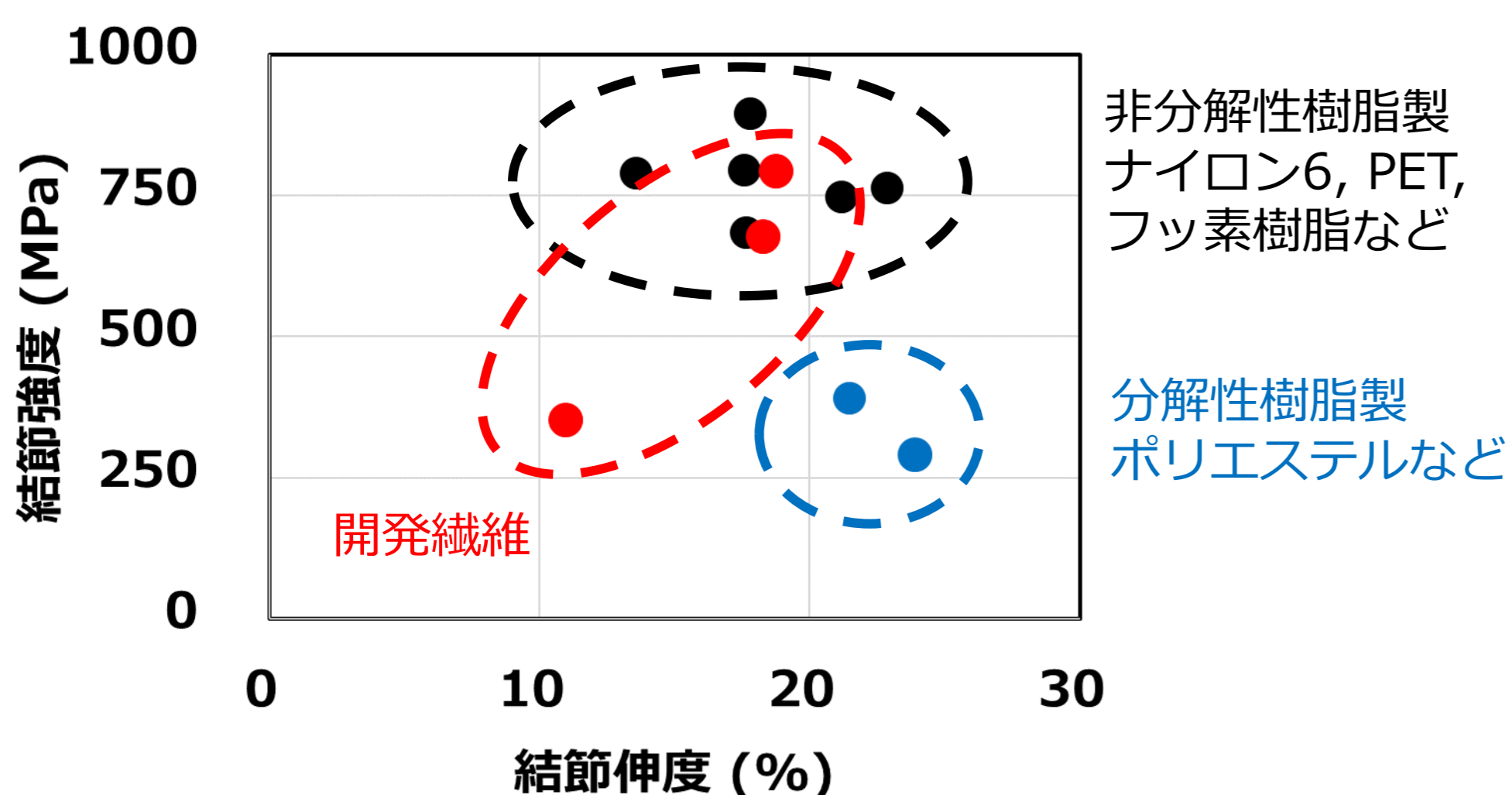
Polyamide 4 (PA4)



- ✓ 2-ピロリドン(2PDN)为原料として合成される脂肪族ポリアミド(ナイロン)樹脂
- ✓ 土壌中, 海水中など幅広い環境で生分解性を示す
- ✓ 一般的な環境では加水分解せず, 安定性に優れる
- ✓ ナイロン6と同等以上の機械強度を有する一方, 融点と熱分解温度が近く加工に工夫を要する

開発繊維の機械強度特性

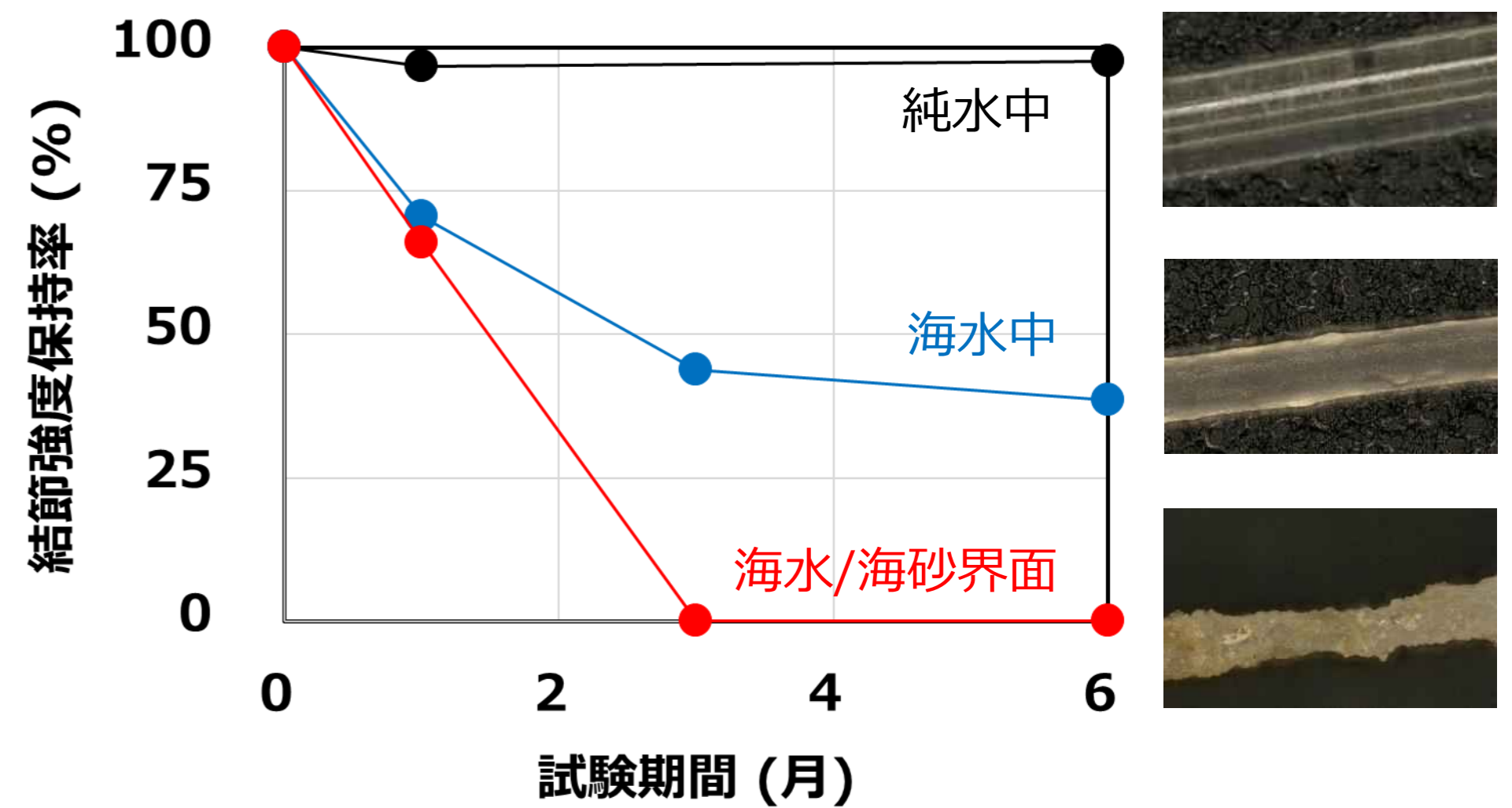
<開発繊維および市販釣り糸の結節強伸度>



✓ 非分解性樹脂製と同等レベルの結節強伸度を達成

開発繊維の分解性

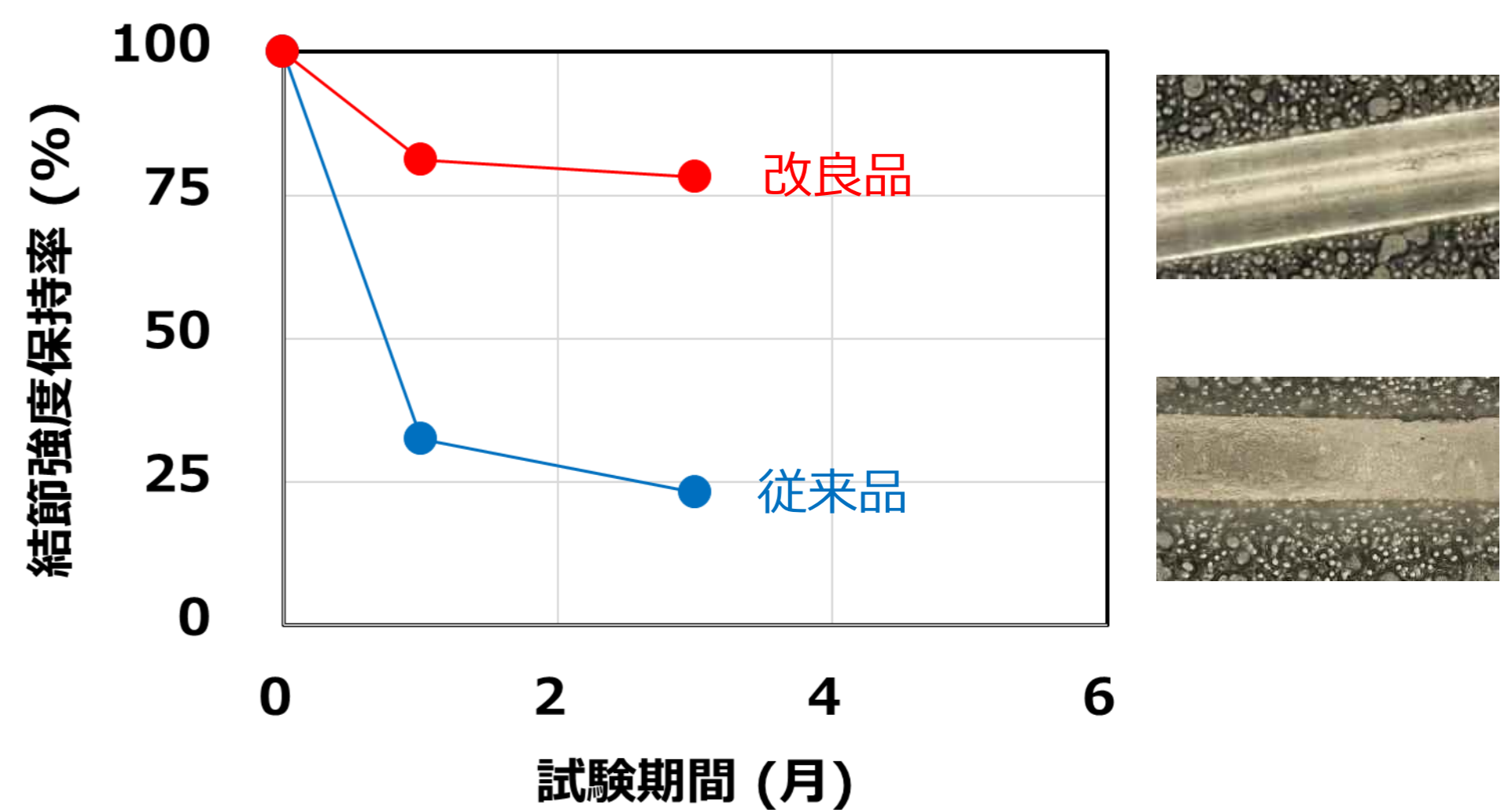
<太平洋岸(福島県)海水を用いた分解試験での強度と外観変化>



- ✓ 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

分解制御技術開発

<瀬戸内海(愛媛県)海水を用いた試験での強度変化(海水/海砂界面)>



✓ 従来比で約0.3倍の分解遅延を達成

Summary

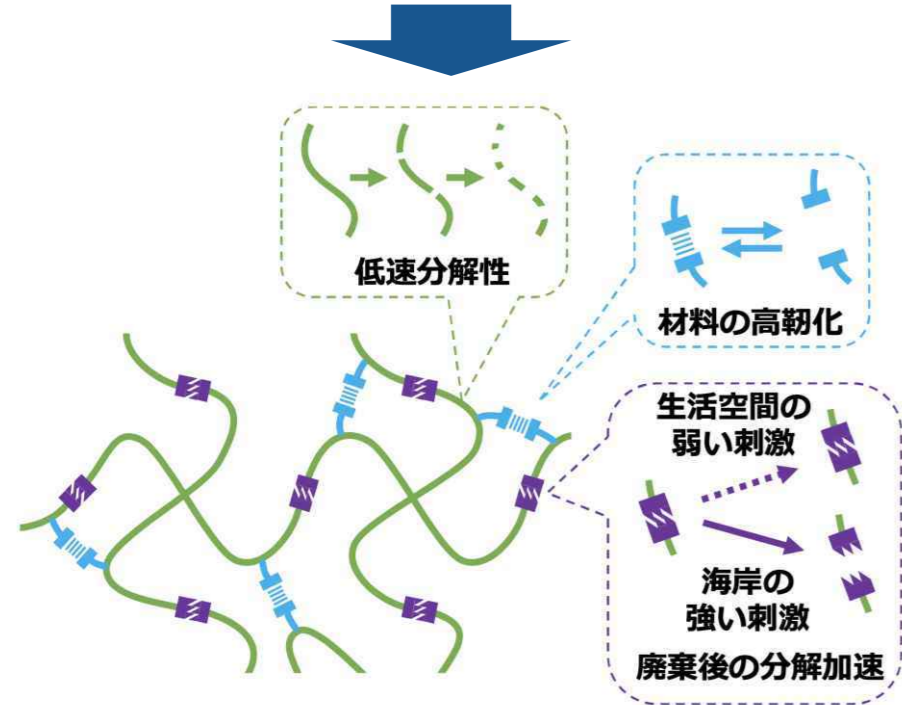
- ✓ 生分解可能で強靱性を有する漁網用バイオポリマーとして, ポリアミド4をベースとした開発を実施
- ✓ 市販の非分解樹脂製釣り糸と同等レベルの繊維強度を達成
- ✓ 長期使用を想定した分解制御技術により, 従来比で0.3倍の分解遅延を達成

Ongoing / Future Plan

- ✓ 海水温度など, 使用環境に応じた分解データの拡充
- ✓ バイオモノマー利用技術の開発
- ✓ 異なる分解制御技術との組み合わせ (芯鞘複合繊維など)

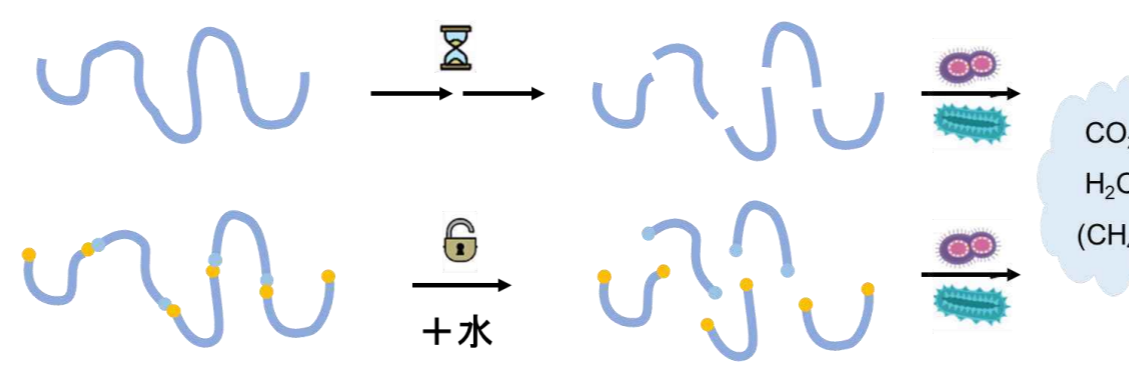
Introduction

一般に、易分解性と力学強度は両立しない



使用時は高い力学特性を保ちつつ、使用後に環境中で迅速に分解させる必要がある

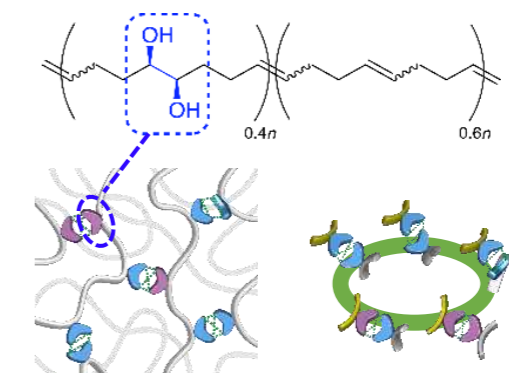
課題1: マルチロック型分解機構の開発



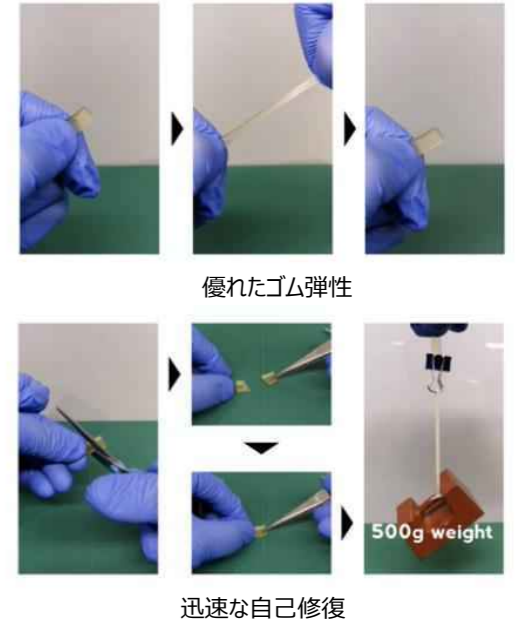
環境にตอบสนองして開裂する動的結合を導入

通常は時間のかかるオリゴマー化を加速することで、高分子量体・架橋体の生分解を速める

課題2: 架橋と分解性の両立

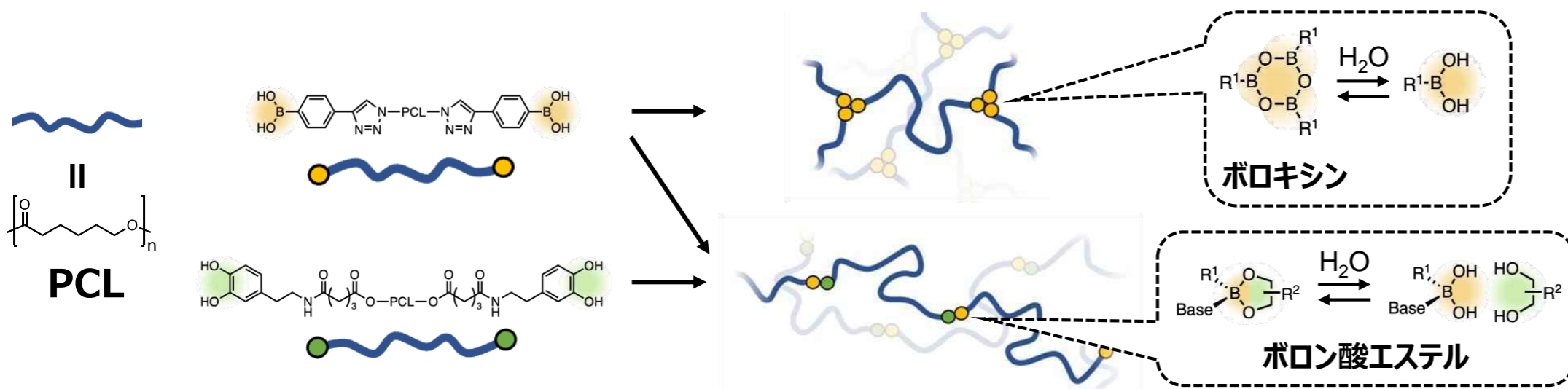


多様な結合モード = 「エントロピー駆動」



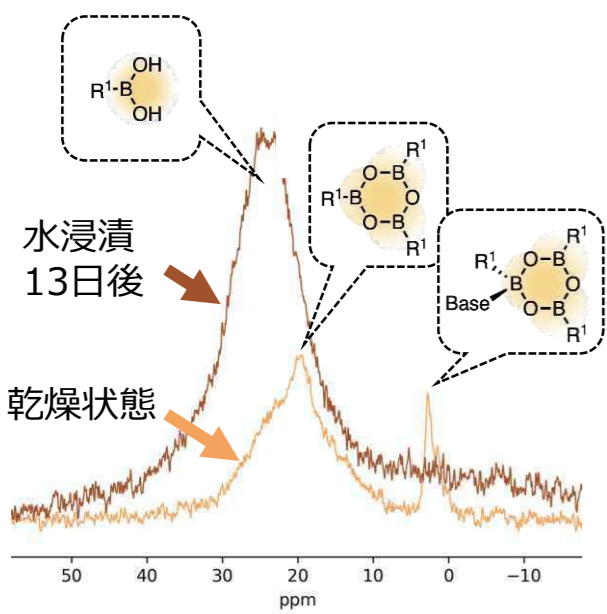
当グループが見出した「エントロピー駆動型多重水素結合」を用いて物理架橋のみで優れた力学特性を実現する

ボロン酸動的結合を用いた分解性制御



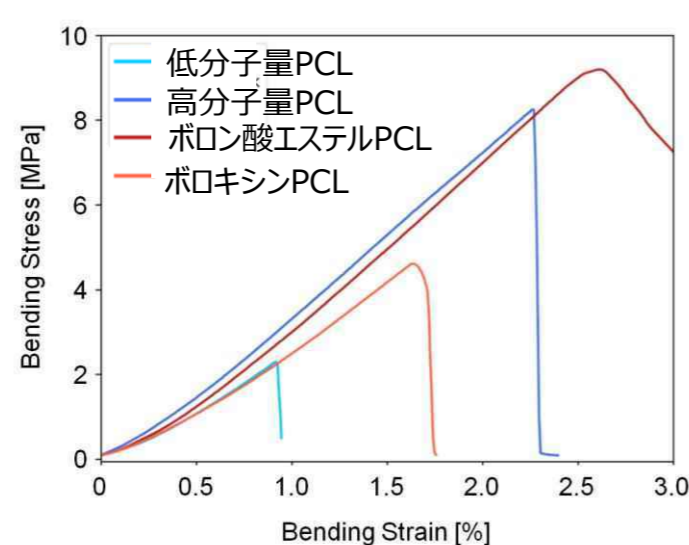
ボロン酸エステル/ボロキシンの鎖延長/架橋されたモデル高分子を合成した

固体¹¹B NMR



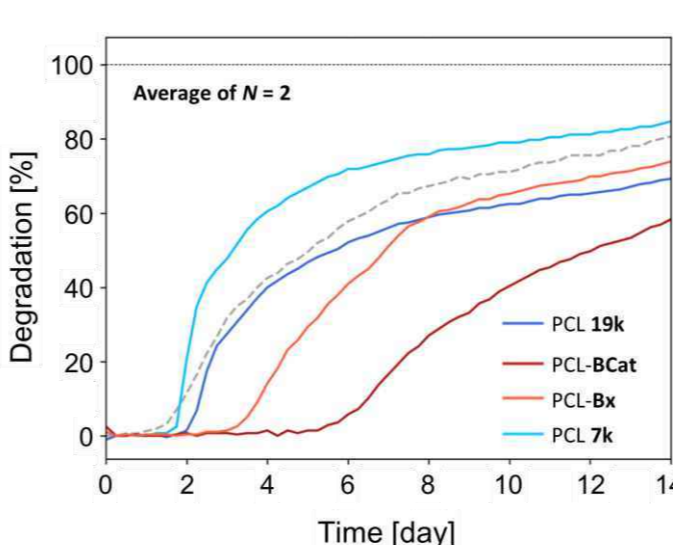
水による結合解離を実証した

3点曲げ試験



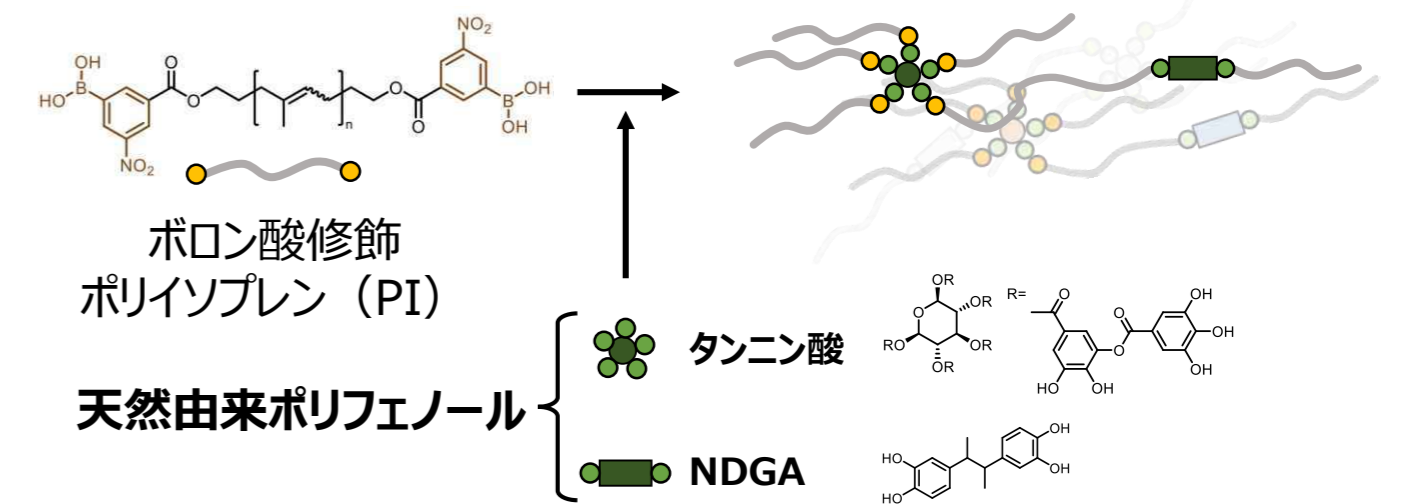
海洋生分解性を損なうことなく力学特性を向上させることができた

海洋生分解実験 (BOD)

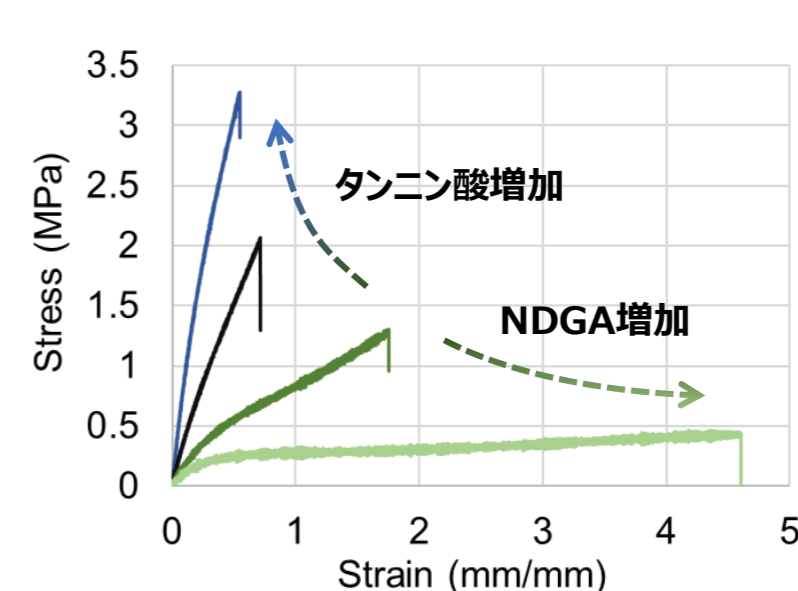


ボロン酸エステル架橋ゴムの創製

ゴム材料への展開を志向して、ボロン酸エステル架橋ポリイソプレンを合成した



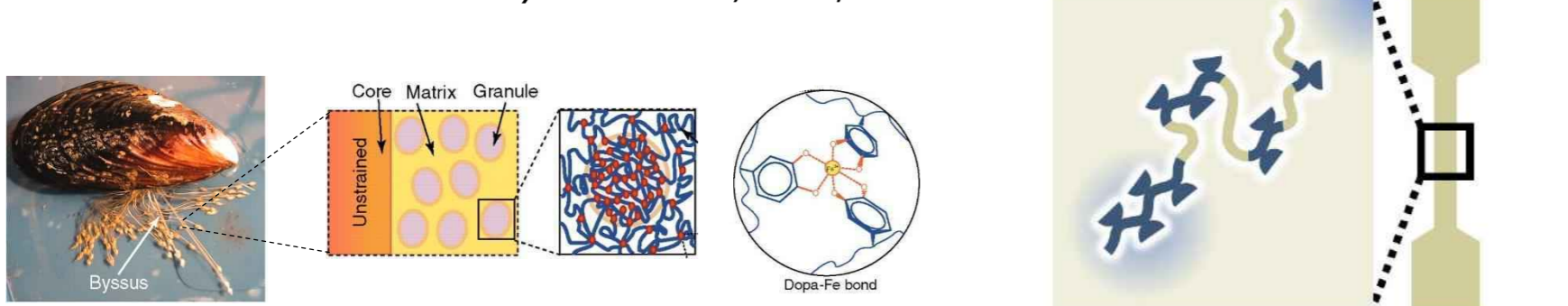
一軸伸長試験



ボロン酸エステルによって架橋・鎖延長されたゴム材料が得られた

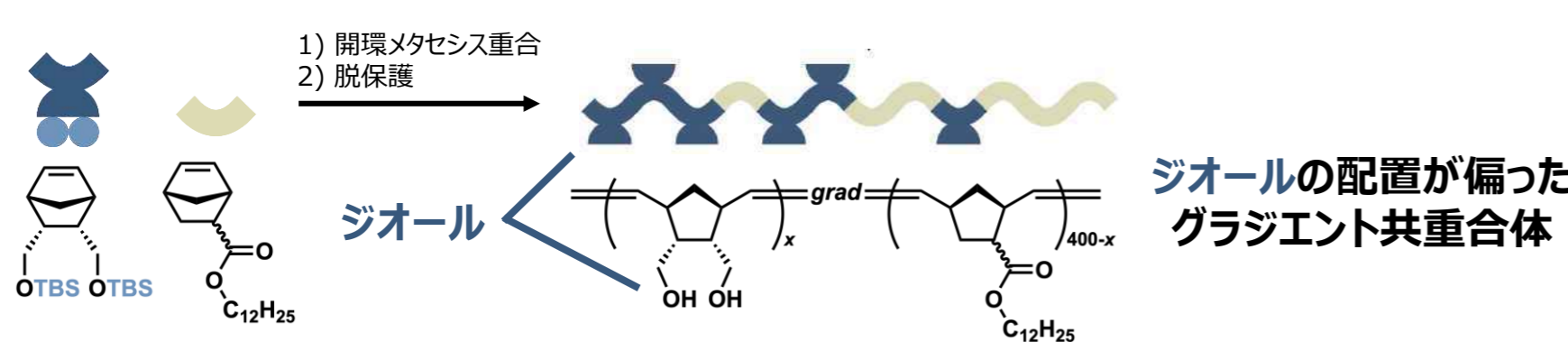
物理架橋の配置制御による強靱化

論文発表: Ishizaka et al. *Polymer* 2022, 246, 124748.

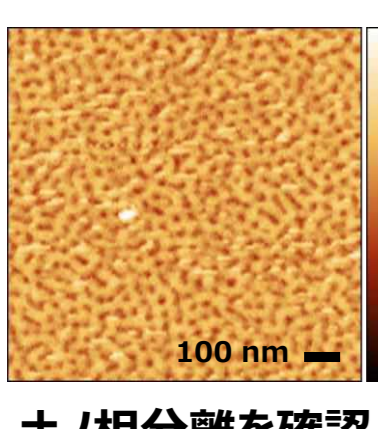


自然界は物理架橋の配置を巧みに利用している → 物理架橋の配置制御で強靱化?

Harrington et al. *Science* 2010, 328, 216.

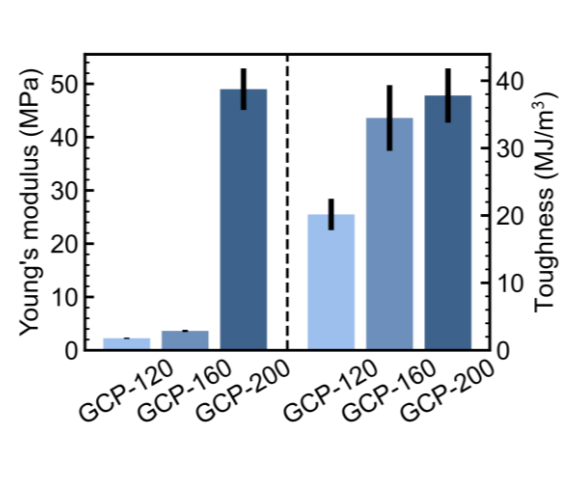
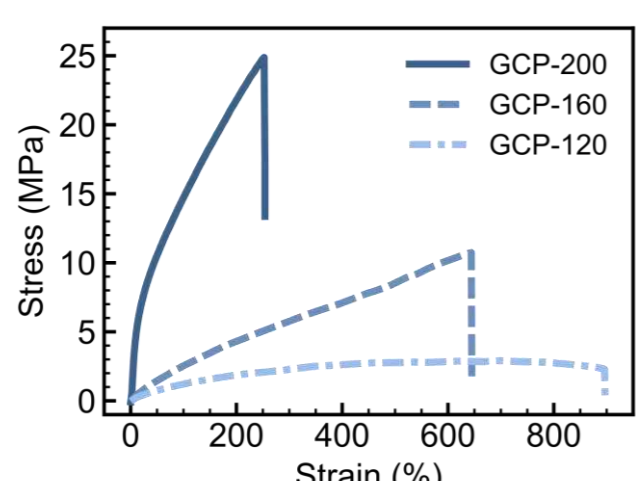


原子間力顕微鏡



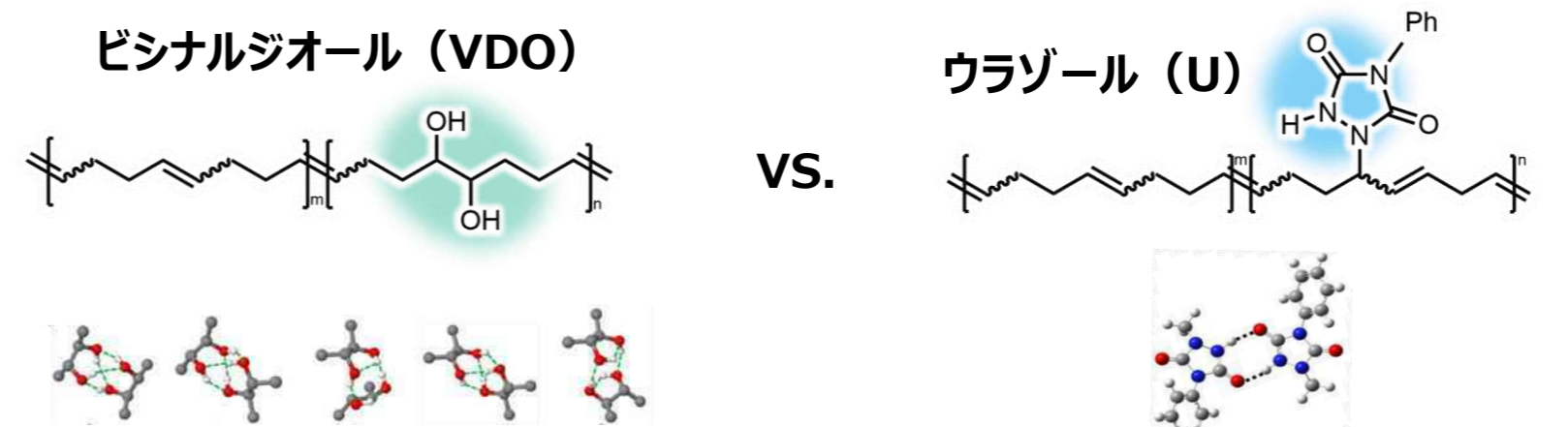
ナノ相分離を確認

一軸伸長試験



水素結合性ジオールの配置を偏らせるデザインにより、高い靱性を実現した

エントロピー駆動型水素結合の特性評価

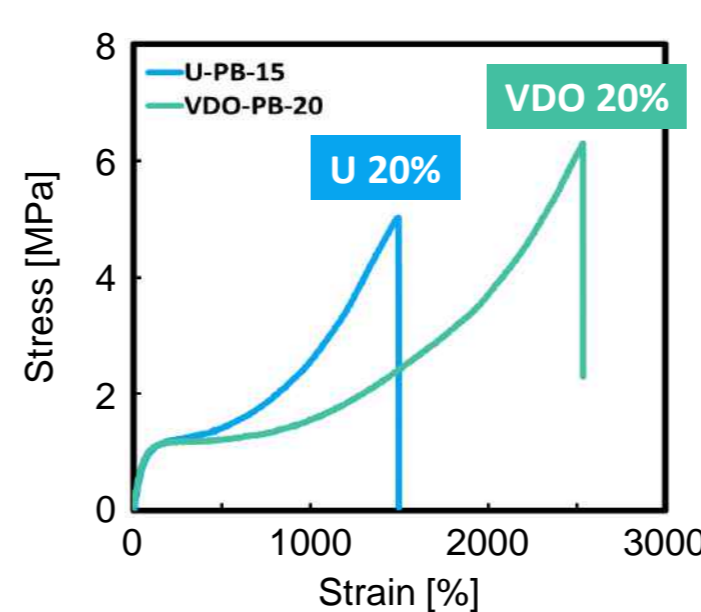


多数の安定二量体構造 → 「柔らかい」エントロピー駆動型

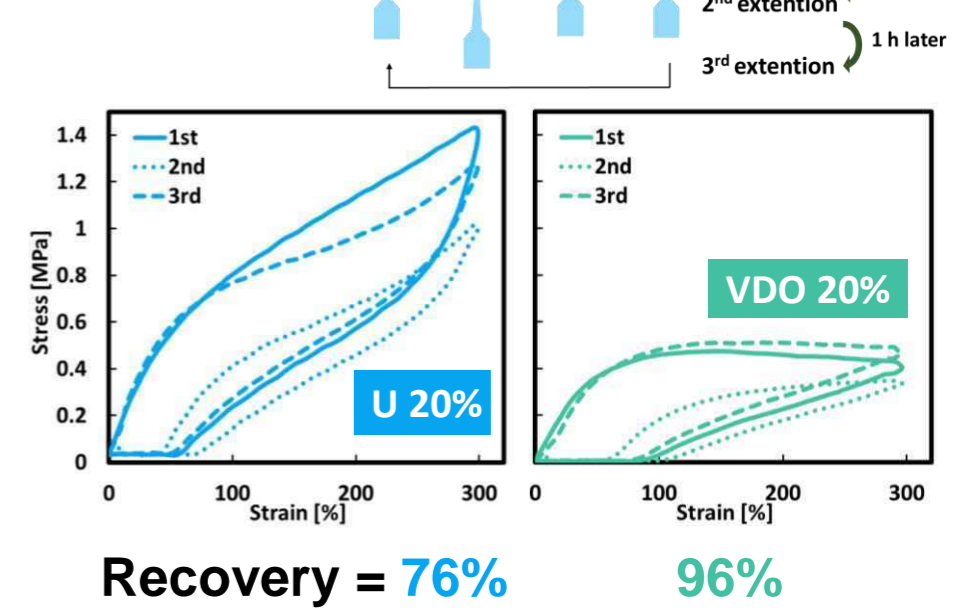
ただ一つの安定二量体構造 → 「硬い」エンタルピー駆動型

ポリマーの力学特性から、それぞれの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



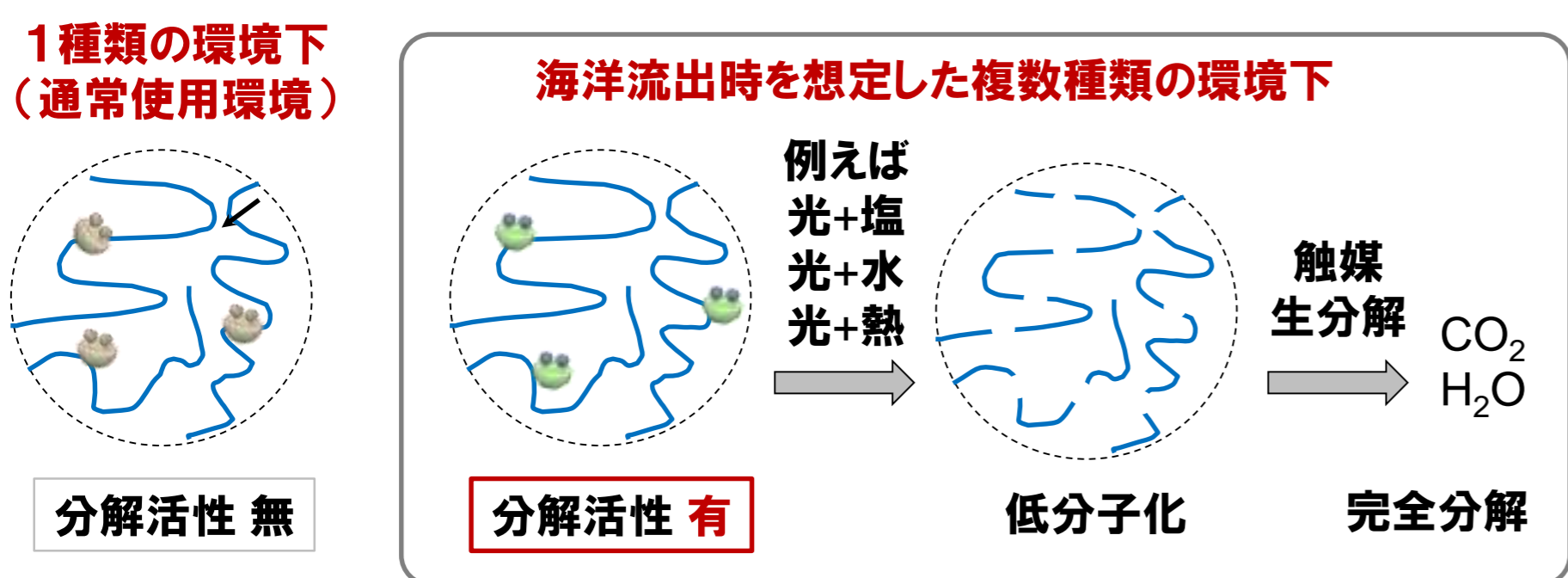
Recovery = 76%

96%

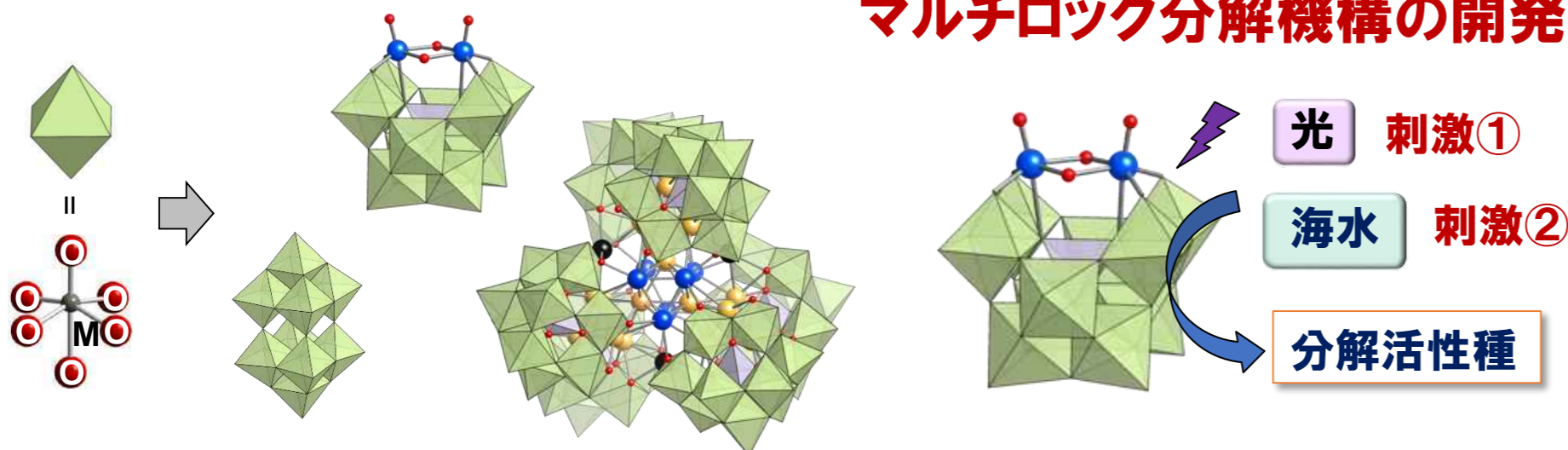
VDO間の物理架橋は弱い元に戻りやすい → 「柔らかい」エントロピー駆動型多重水素結合の特徴を特定した

1. 本PJでの実施内容

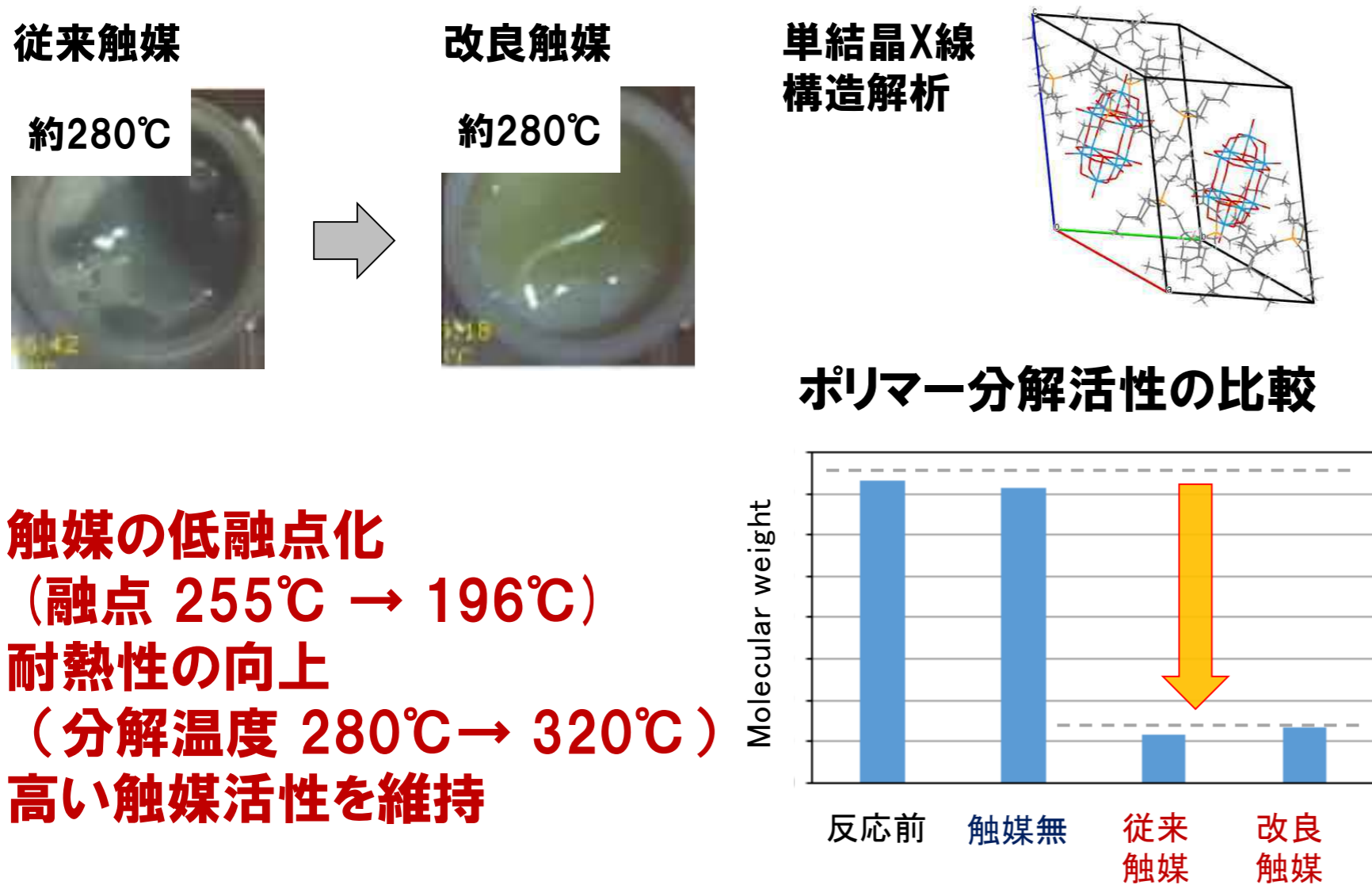
本研究では、海洋中でのマルチロック分解機構と強靱性を両立したバイオポリマーを開発することを目的としている。我々が開発してきた金属酸化物クラスターの合成技術を活用して、海洋で想定される光、熱、酸素、水、塩、酵素、微生物などの刺激のうち2つまたはそれ以上が同時に存在するときに分解作用を示す金属酸化物クラスター触媒を開発し、これらの触媒を用いてポリマーのオンデマンド分解を行う。



金属酸化物クラスター触媒の設計

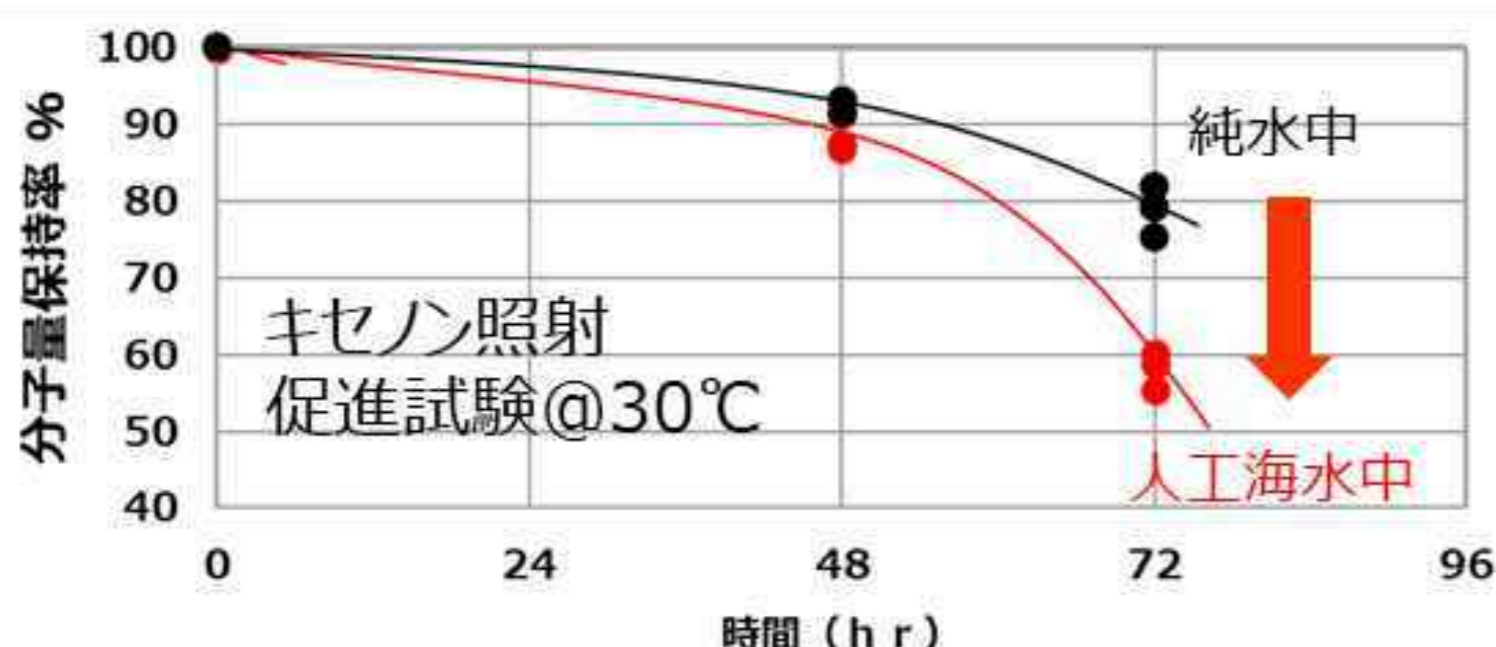


耐熱性を向上した改良触媒の開発



3. 企業との連携 帝人株式会社との連携

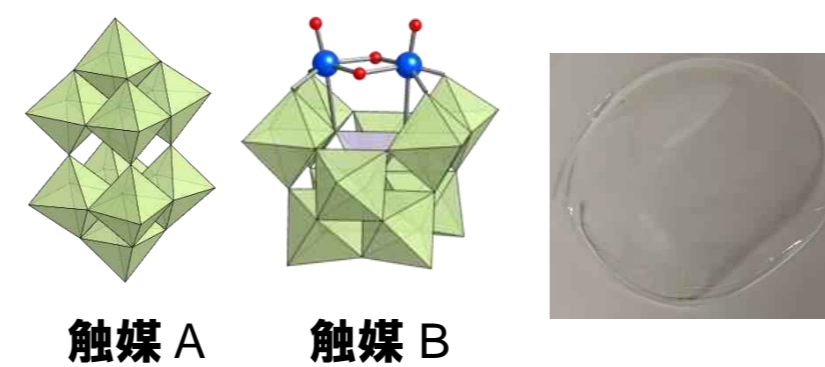
触媒含有PETポリマーの分解



触媒を導入したPETポリマーは人工海水中での光分解が加速されることを実証

2. 共通課題

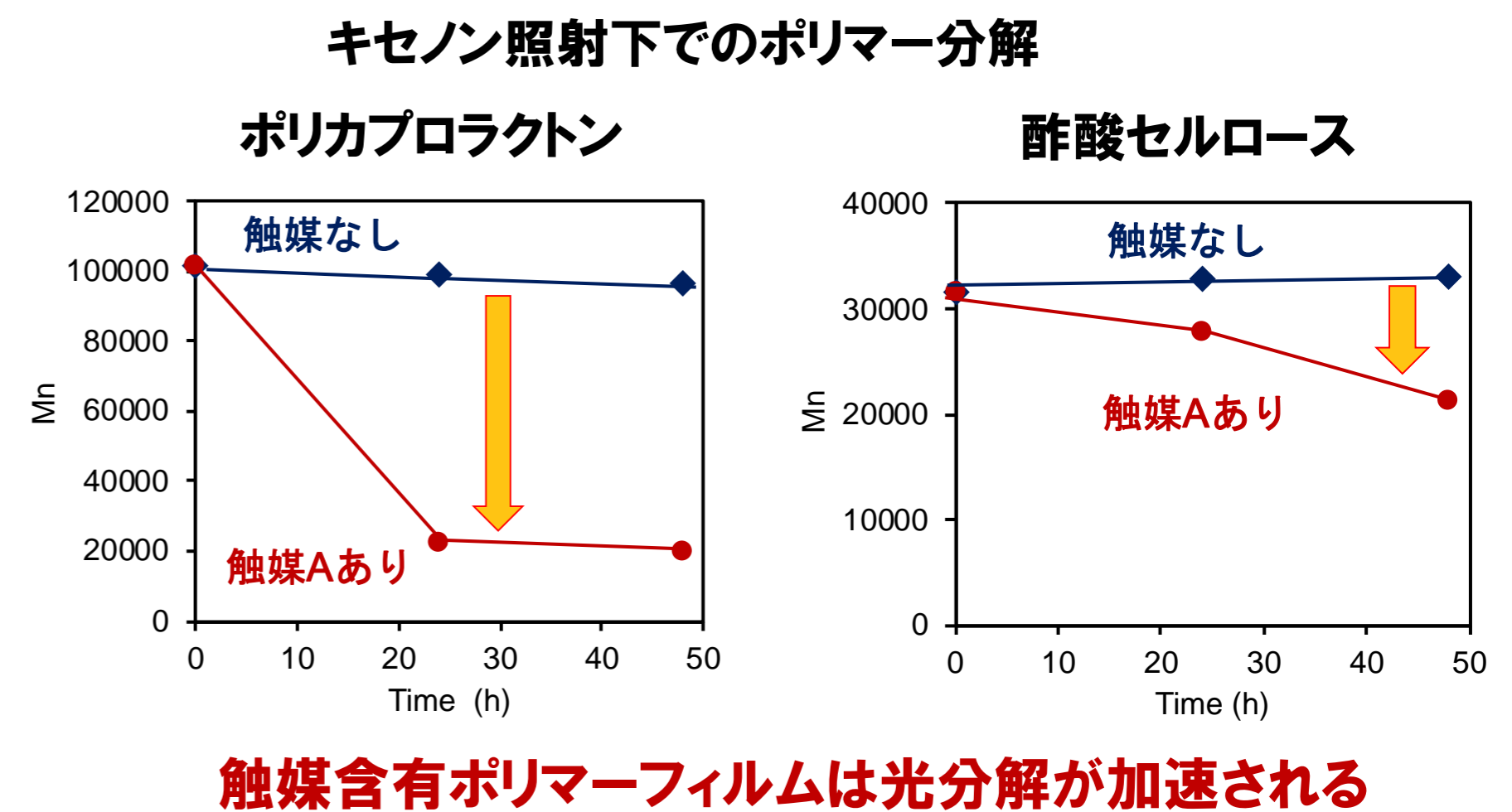
触媒含有ポリマーフィルムの作成



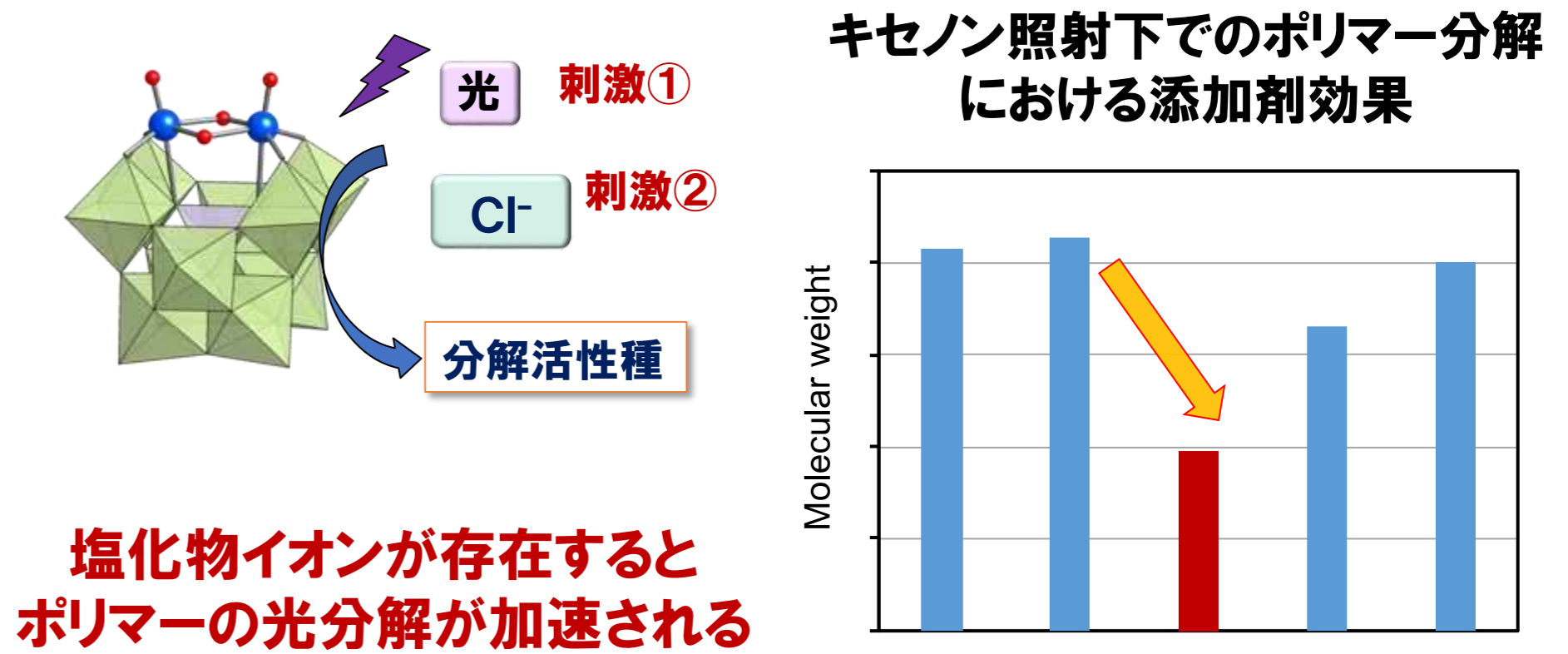
| サンプル | M_n |
|------------------|--------|
| ポリカプロラクトン | 112458 |
| ポリカプロラクトン + 触媒 A | 106664 |
| ポリカプロラクトン + 触媒 B | 115858 |

フィルム作成時には触媒の有無はポリマー分子量に影響しない

触媒含有ポリマーフィルムの光分解試験



塩化物イオン(Cl⁻)を利用したマルチロック分解



4. アカデミアとの連携

東京大 反応機構の解明に向けた計算化学の取り組みを実施中

山形大 ポリマーへの触媒の混練を実施中

5. 今後の予定

- 反応機構の解明に向けて、計算化学と実験の連携
- 触媒量や添加材量の低減に向けた検討
- 新しいマルチロック分解機構 (ポイント制御) の開発
- 触媒による低分子化と生分解を組み合わせた検討