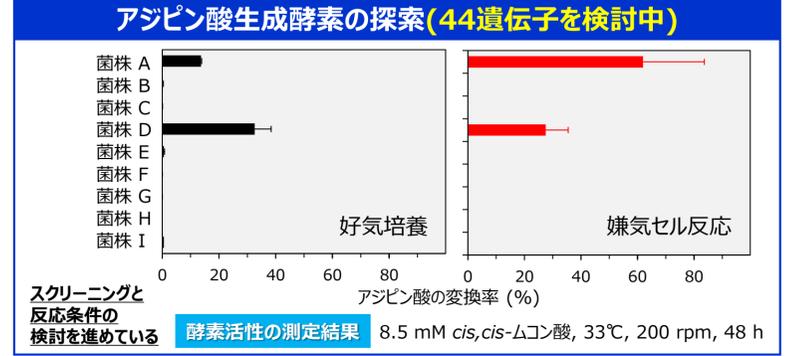
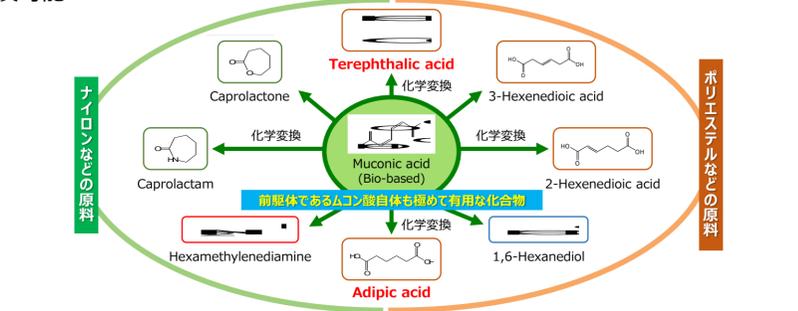
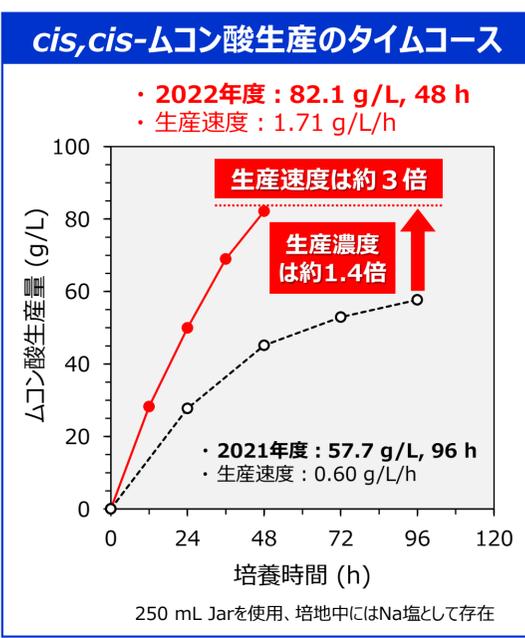
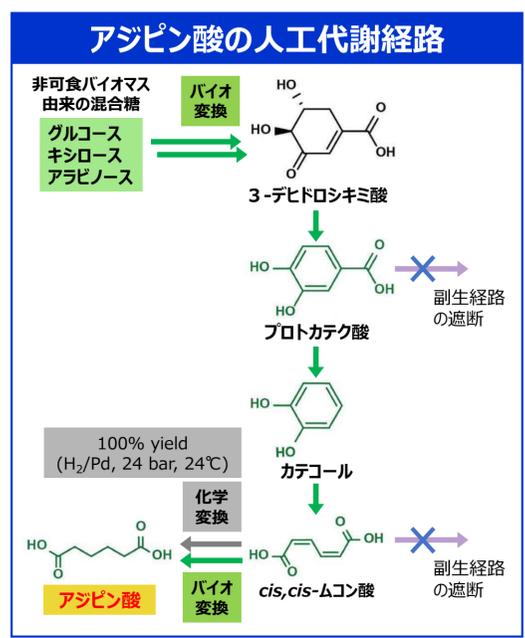


【目的】海洋プラスチック問題を解決するため、使用時は分解を抑えてタフネスを発揮するが、海洋環境中に散逸した場合、複数の刺激によって高速分解が始まり、最終的にCO₂と水にまで分解される「マルチロック型バイオポリマー」を開発。従来極めて難しいとされてきた「タフネス」と「生分解性」を両立させる「マルチロック型バイオポリマー」の開発を通じて全く新しい持続可能な資源循環の実現を目指す。



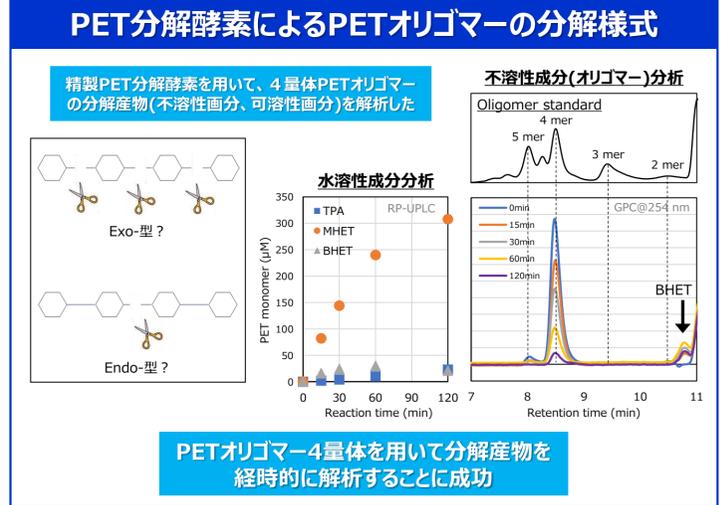
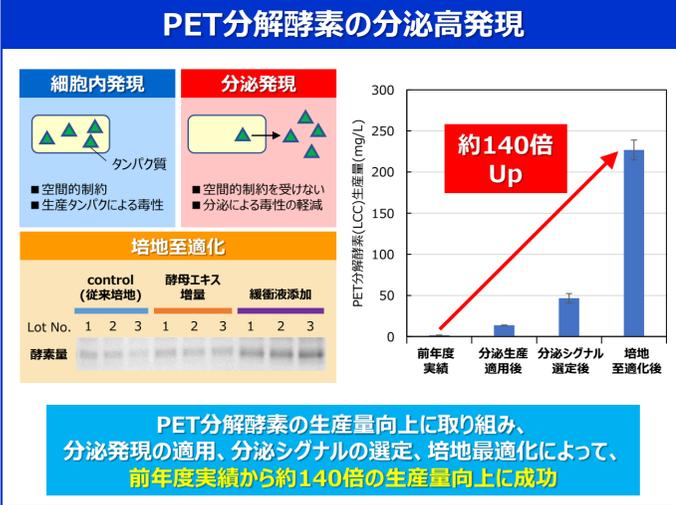
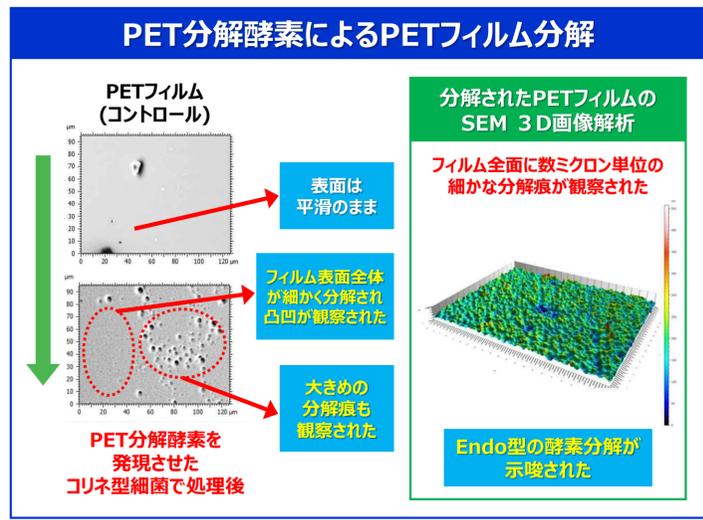
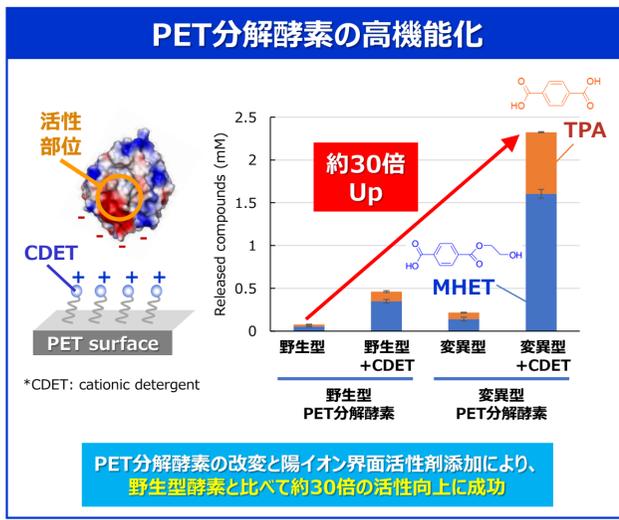
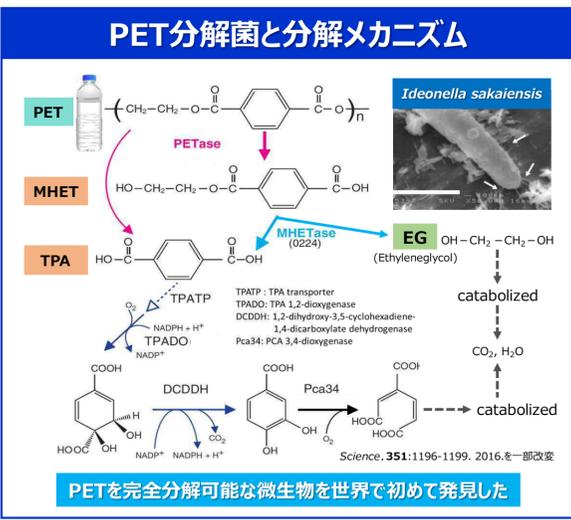
横断的共通課題 バイオモノマー生産

- 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



横断的共通課題 ポリマー分解酵素

- PET分解酵素の高機能化と高発現に成功
- PETオリゴマーの分解産物を経時的に追跡し、主たる分解産物を特定



- 2022年度の目標を達成(共通課題、競争課題)
- ・ 25 g/L以上のモノマー生産。
- ・ 野生型酵素活性の5倍以上の酵素活性。
- 今後の開発ポイント
- ・ 化学合成チームと連携し、バイオ合成可能な化合物の追加選定、人工合成経路設計と菌株作製。
- ・ スイッチ機能(分解開始のポイント制御、分解のスピード制御)への対応。
- ・ バイオモノマーや高機能化した分解酵素を実際にマルチロック型バイオポリマーに適用。

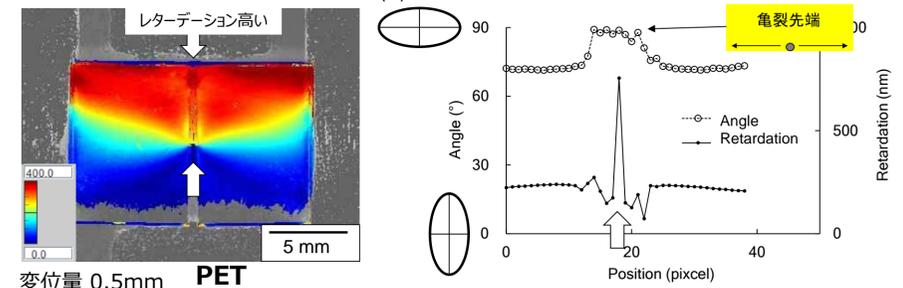
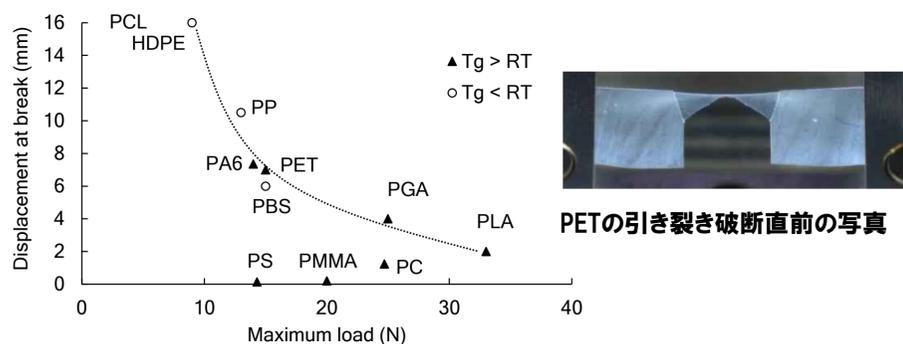
1. 本PJでの実施内容

(1) 共通課題

環境分解性ポリマーの耐久性および強靱性の向上
(海洋生分解に適した結晶構造の制御)

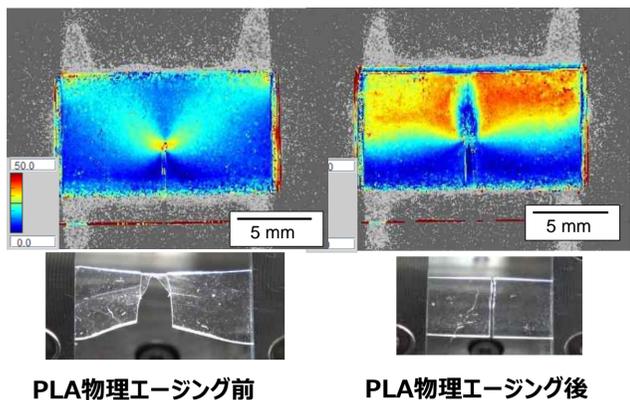
強度試験を通して、強靱化の手法を提案

	PLA	PGA	PMMA	PA6	PS	PC	PET	PBS	PCL	HDPE	PP
T _g (°C)	60	40	100	50	90	145	70	-35	-65	-110	0
Max. load (N)	33	25	20.3	14	14.3	24.7	15	15	8	9	13
Max. displacement (mm)	2	4	0.2	7.35	0.14	1.24	7	6	>16	16	10.5
Apparent modulus (MPa)	3510	4040	3370	890	3000	2660	2170	745	452	1030	1460



PLAは、30°C90%相対湿度環境で、物理エージングして非晶構造のまままで脆化する

タフニングの指針が必要



(2) 企業との連携

三菱ケミカル研究プロジェクト



マルチロック型で強靱性を有するバイオプラスチックの開発

ポリマーブレンドによる強靱化、特に、引き裂き強度の向上

有機チタン触媒を利用してPBS中にPRを微細分散。タフネスを年度目標の2倍に増大した。

PBS: BioPBS™:FZ91PB

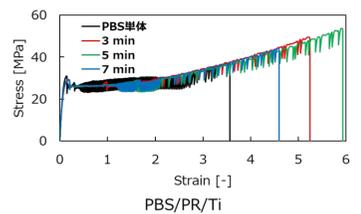
PR: SH3400P (ASM社製)

反応促進剤:有機チタン化合物

テトラノルマルブチルチタネート (TBT)

(マツモトファインケミカル社製) オルガチックス

TA- η (O-n-C₄H₉)₄



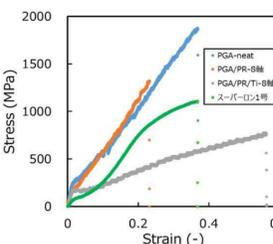
一般社団法人繊維学会秋季大会発表 (2022年11月9~10日)
山田佑太1)、石神明1.2)、小林豊2)、伊藤浩志1.2)
1) 山形大院、2) 山形大GMAP
連携研究:三菱ケミカル 稲野篤志 他

クレハ研究プロジェクト



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

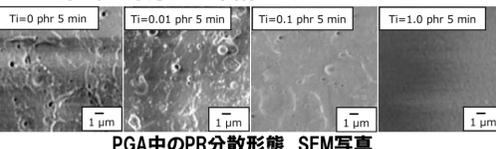
特殊熔融混練法を用いた強靱化検討、成形加工による結晶・分子配向制御



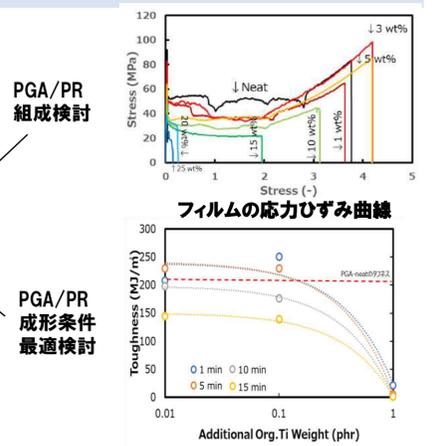
緑のPA6糸に対して、青のPGA糸は硬すぎる。灰色の混練反応PGAは柔らか過ぎる。

PA6釣り糸に相当するPGAの開発

釣り糸の応力ひずみ曲線



PGA中のPR分散形態 SEM写真



一般社団法人繊維学会秋季大会発表 (2022年11月9~10日)
熊井一也1)、澤田祐子2)、小林豊2)、正木崇士3)、伊藤浩志1.2)
1) 山形大院、2) 山形大GMAP、3) 株式会社クレハ

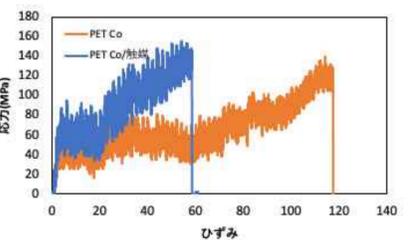
帝人研究プロジェクト



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

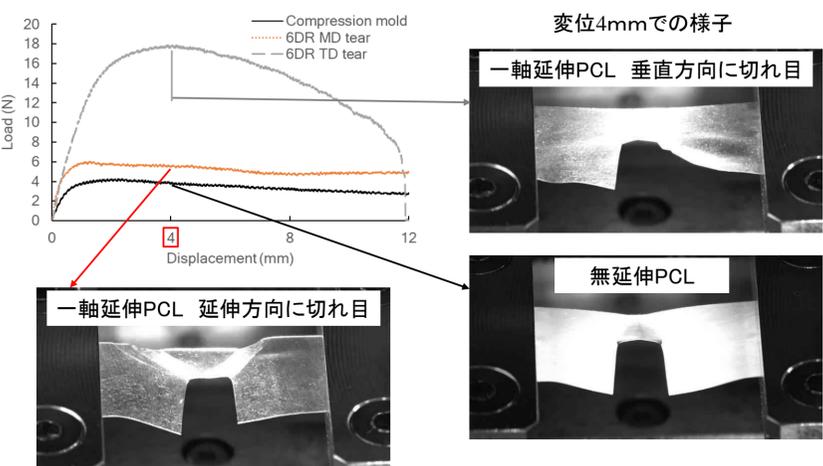
成形加工によるナノ構造制御、熔融紡糸成形による物性制御

PETの易分解化触媒の熔融混練。延伸後に繊維の物性が変化することを確認した。



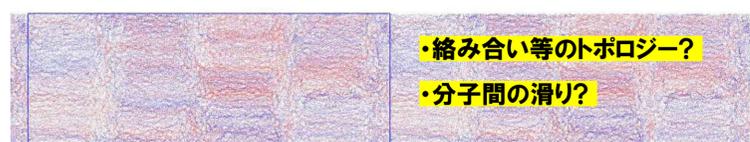
連携研究:帝人 山本智義 他、東京大学 鈴木康介 他

成形加工技術により多様な結晶構造の制御

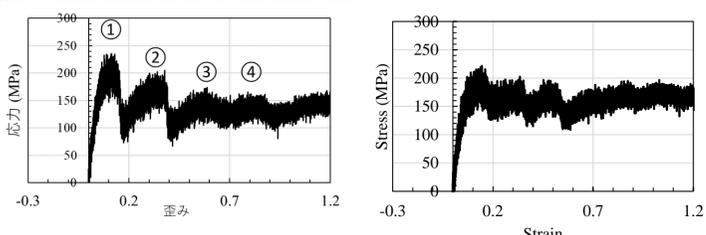


(3) アカデミアの連携(東京大学岡崎Gr)

PCLとPBSとを同じ4層ラメラ構造で比較すると、PBSの方が壊れやすい



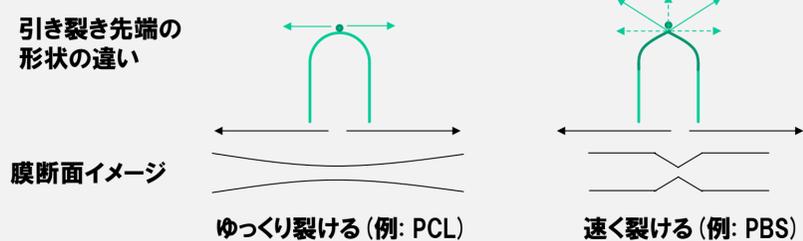
・絡み合い等のトポロジー?
・分子間の滑り?



2. 今後の予定

- 結晶性かつ海洋生分解性プラスチック成形品の実現
 - 特殊混練技術によるポリマーブレンド・コンポジット化による強靱化
- 強靱性、海洋生分解性とポリマー構造の間にある基本原理の解明
 - 強靱性 (引き裂き強度) の発現機構
 - 様々な結晶形態のサンプルの作製とその分解性

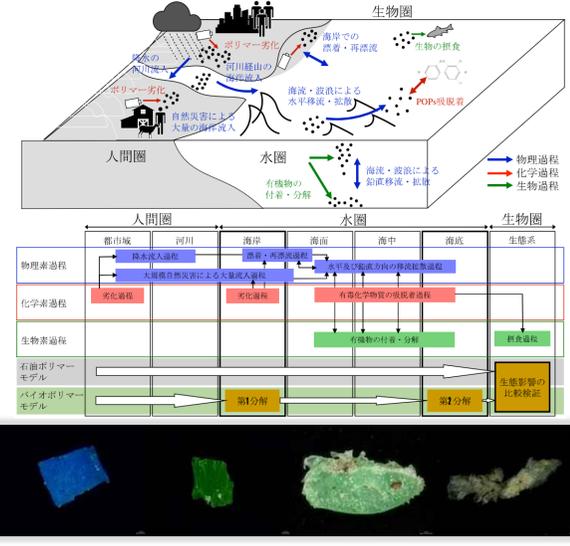
マクロな引き裂き挙動と分子構造との関係を、MD法シミュレーションを用いて解析 → 材料開発の指針を得る



愛媛大学研究概要

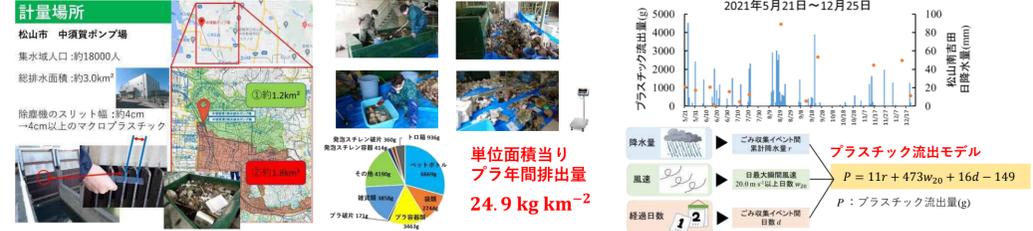
マルチロック型バイオポリマーの海洋環境における長期動態及び生態影響を予測するためのシステムを開発する。対象とする領域を複数のレザパーに分割し、レザパー内のポリマーストックと滞留時間、及びレザパー間のポリマーフラックスをプロセスベースの物理-生物-化学モデルにより定量化し、最終的にはシステム論的な視点から包括的に全体を理解していく。

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。



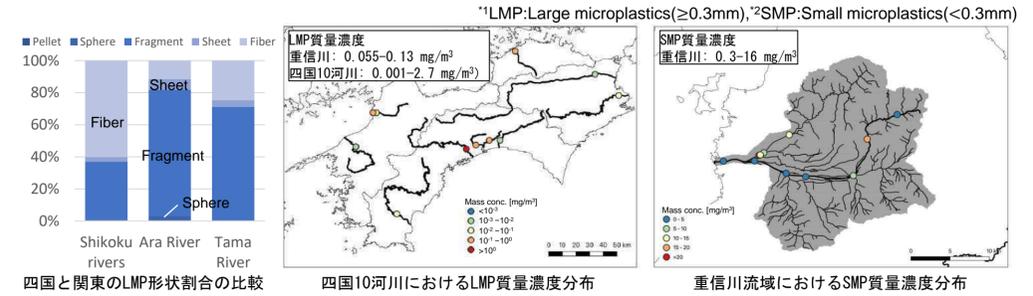
都市域発生源モデルの開発

- ・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



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



海岸過程・海岸での分解モデル開発

①基礎方程式: 2次元移流拡散方程式

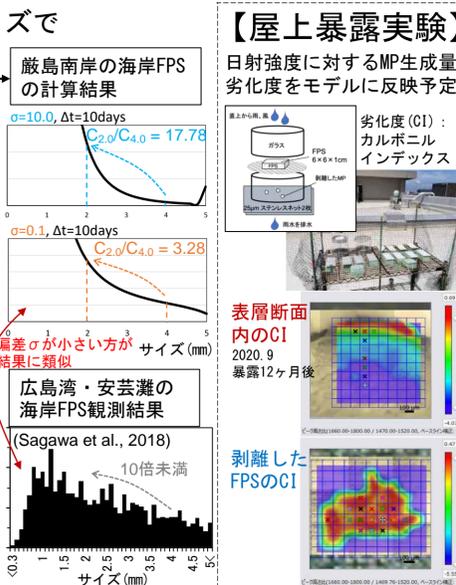
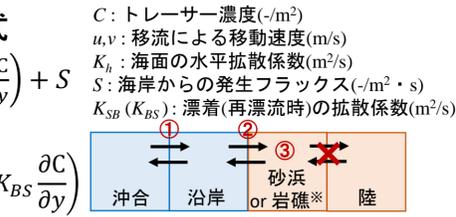
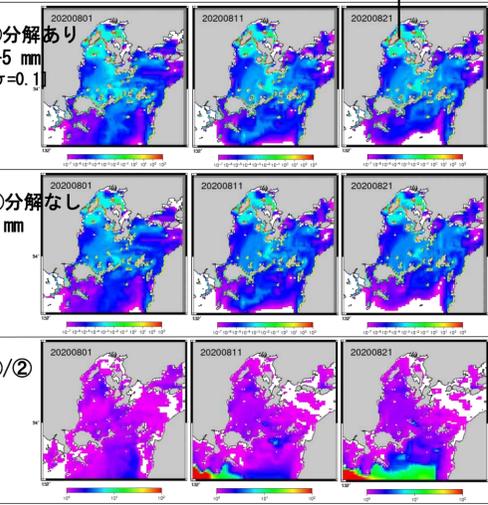
$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\left(\frac{\partial(uC)}{\partial x} + \frac{\partial(vC)}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(K_h \frac{\partial C}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(K_h \frac{\partial C}{\partial y}\right) + S$$

②海岸過程 ※岩礁では考慮しない

$$K_h \frac{\partial C}{\partial x} + K_h \frac{\partial C}{\partial y} = \left(K_{SB} \frac{\partial C}{\partial x} + K_{BS} \frac{\partial C}{\partial x}\right) + \left(K_{SB} \frac{\partial C}{\partial y} + K_{BS} \frac{\partial C}{\partial y}\right)$$

③分解過程: 10日経過後, 海岸FPSの各サイズで

正規分布曲線に基づいたサイズ分配を実施



瀬戸内海における生分解性MPの動態

基礎方程式:

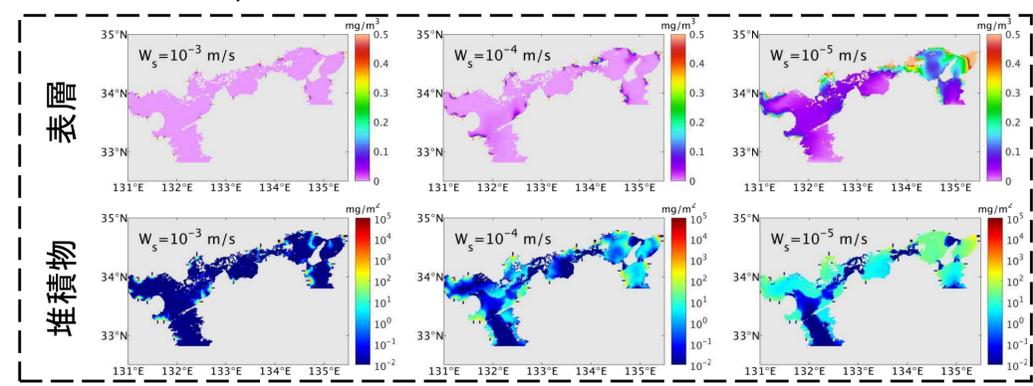
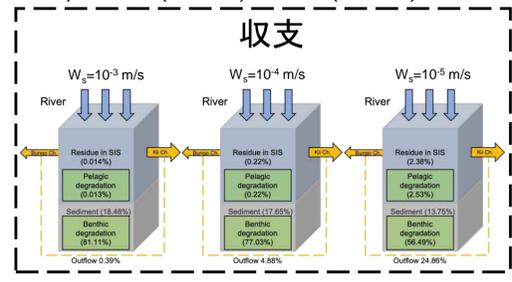
$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial UC}{\partial x} + \frac{\partial VC}{\partial y} + \frac{\partial(W - W_s)C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}\left(A_H \frac{\partial C}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(A_H \frac{\partial C}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K_H \frac{\partial C}{\partial z}\right) + S$$

底面境界条件:

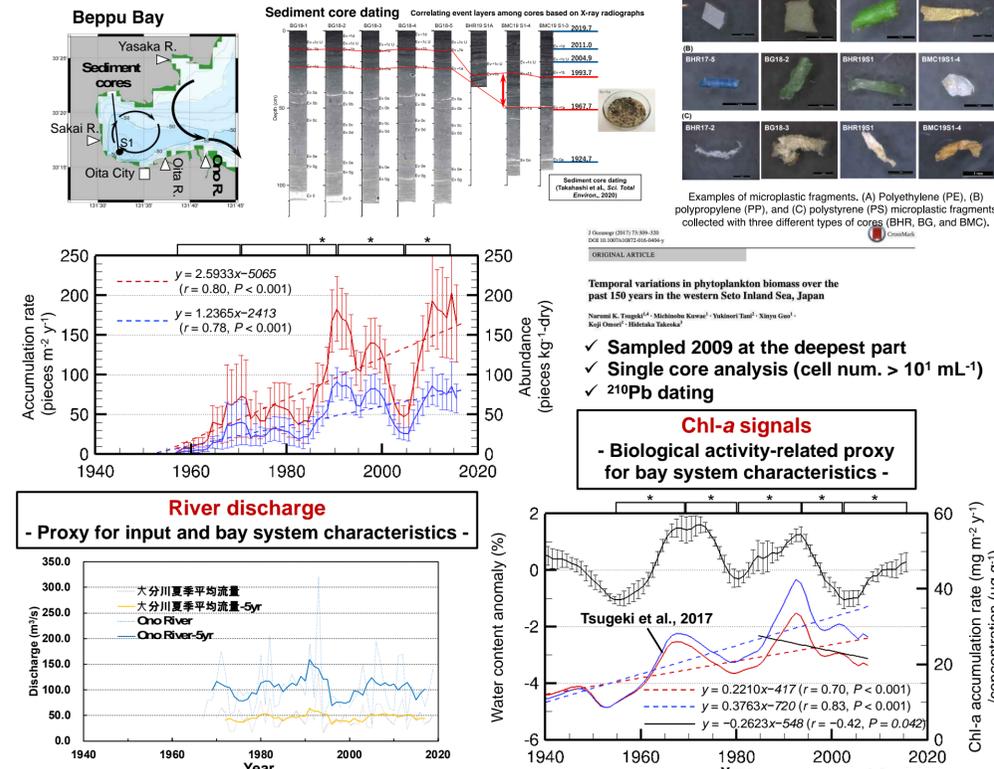
$$K_H \frac{\partial C}{\partial z} = E_k - D_k, z \rightarrow -H$$

$$\begin{cases} E_k = E_0 \left(\frac{|\tau_b|}{\tau_c} - 1\right), & \text{if } |\tau_b| > \tau_c \\ D_k = C_b W_s \left(\frac{|\tau_b|}{\tau_c} - 1\right), & \text{if } |\tau_b| < \tau_c \end{cases}$$

分解項: S = -γC

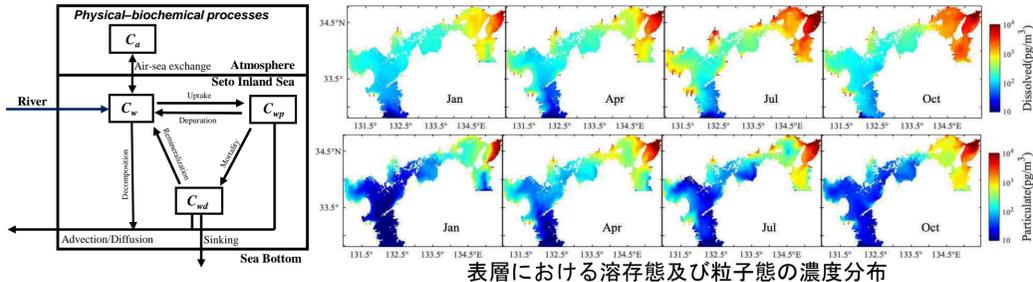


海底堆積モデル開発

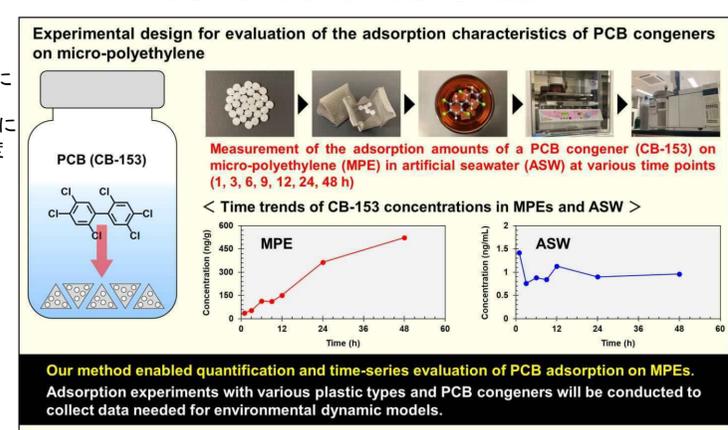


海洋生態系とポリマーを考慮したPOPs動態モデル開発

瀬戸内海におけるCB153及びプランクトンのシミュレーション



- ✓ 溶存態 (C_w)
- プランクトン形態 (C_{wp})
- C_{wps}: 植物プランクトン表面に吸着したCB153濃度
- C_{wpm}: 植物プランクトン基質に取り込まれたCB153濃度
- デトリタス態 (C_{wd})
- ✓ 溶存態 > 粒子態
- 東部 > 西部
- 河口域で高濃度に分布



1. 背景・目的

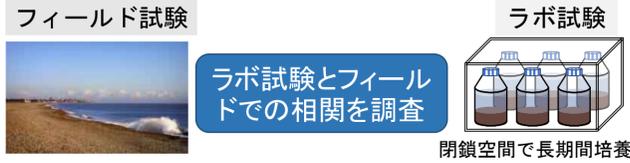
- 海洋生分解性プラスチックの普及、社会実装の実現のためには、信頼性が確保された評価法が必要不可欠
- 分解メカニズム、分解制御、環境への影響、安全性等を科学的に評価

◆ 海洋環境と対応する好氣的生分解度を評価するISO規格



既存のISO規格も、規格化のラウンドロビンテストにおいて、ばらつき、再現性、試験期間の長期化(6か月~24か月)等が課題となっている。

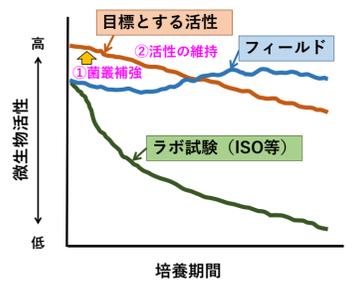
◆ 海洋生分解性評価の課題



海洋環境の特徴

- 採取場所によって、分解性が異なる(→菌叢・菌量による影響)
- 採取時期によって、分解速度が異なる(→微生物活性の季節変動)
- ばらつきが大きく、再現性が低い(→微生物数の絶対量が少ない)

微生物活性と高活性化モデル図



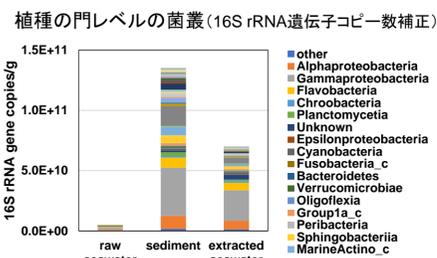
ラボ試験では、任意の地点から採取した海水・堆積物を用いて評価
⇒ 採取した地点の影響が大きい

植種を高活性化することで、生分解性を加速的に評価する手法を開発

2. 加速試験法の開発

◆ 堆積物の豊かな菌叢を海水に抽出した抽出海水の調整 ◆

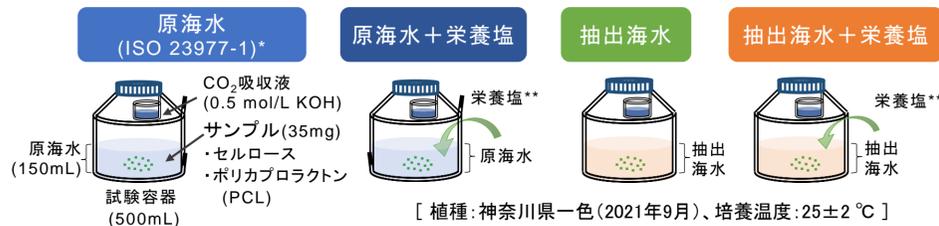
- 堆積物中の豊富な微生物を海水に抽出
 - 菌数の増加により、ばらつきが抑えられ、再現性が良くなること期待される。
 - 菌叢の多様性が向上し、分解の確率が高くなる。
- 抽出海水に栄養塩(窒素、リン)を添加
 - 微生物の活性低下の抑制が期待される。



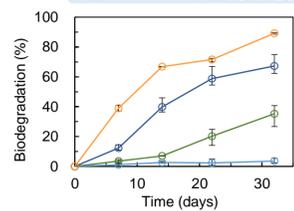
【抽出海水の調製方法】



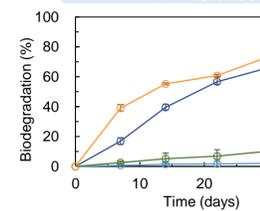
◆◆ 抽出海水及び栄養塩添加の効果 ◆◆



セルロースの生分解度



PCLの生分解度

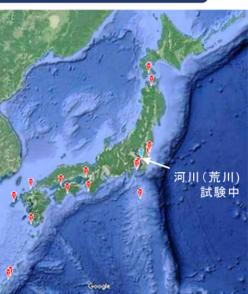


* ISO 23977-1:2020 Plastics — Determination of the aerobic biodegradation of plastic materials exposed to seawater — Part 1: Method by analysis of evolved carbon dioxide

◆◆◆ 異なる海域の植種を用いた加速試験の有効性の検証 ◆◆◆

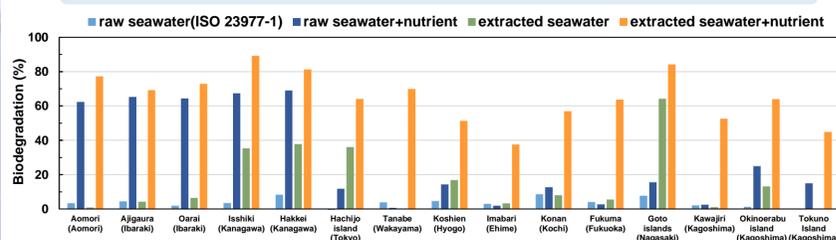
国内15地点(北海道から鹿児島まで)から採取した植種を用いて、海洋生分解度を測定

植種の採取場所

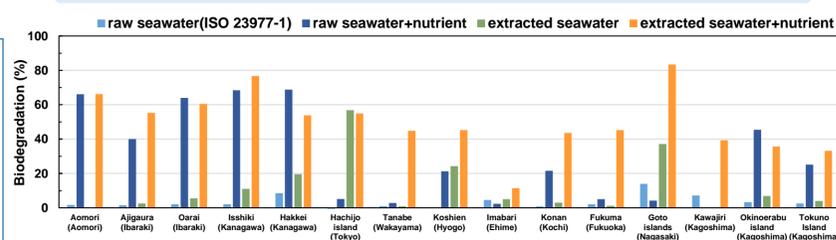


採取時期
2021年11~2022年9月

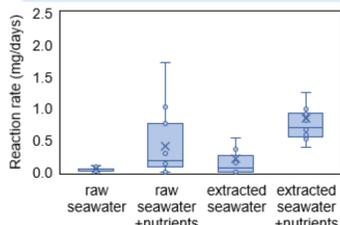
セルロースの培養1か月後の海洋生分解度



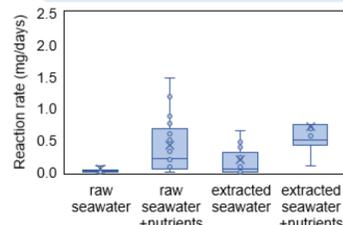
PCL(ポリプロピラクトン)の培養1か月後の海洋生分解度



セルロースの初期生分解速度

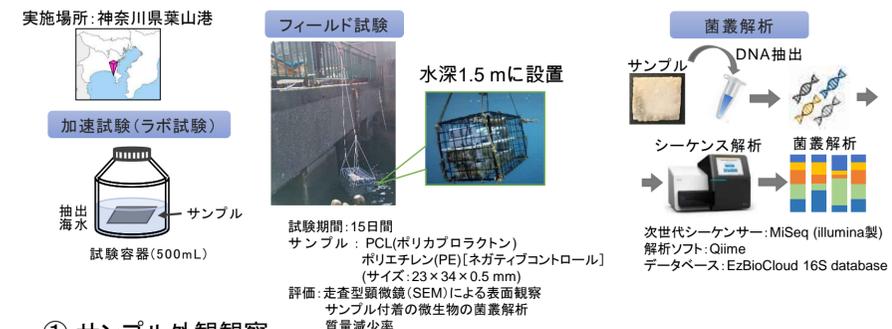


PCLの初期生分解速度

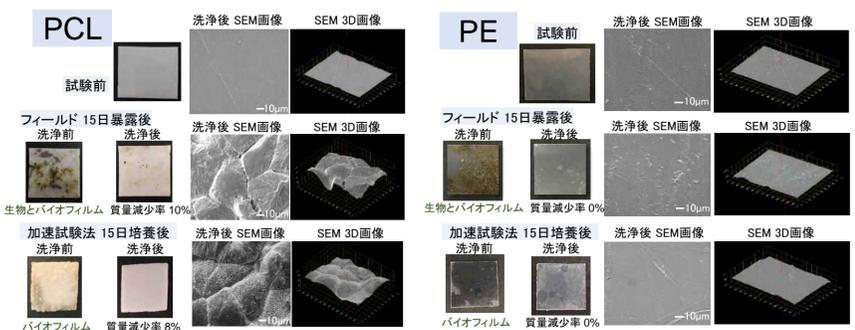


- 原海水+栄養塩では、分解速度が向上する地点もあったが、ばらつきは大きかった。
- 抽出海水に栄養塩を添加した加速試験法では、全ての地点で分解速度が向上し、地点間のばらつきも小さくなった。

◆◆◆ 加速試験法とフィールド試験の比較検証 ◆◆◆

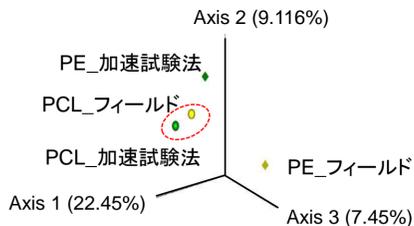


① サンプル外観観察



② サンプルに付着した菌叢解析

付着菌叢の類似性(β多様性 Weighted unifracs)を主座標分析(プロットの距離が近い程、菌叢の類似性が高い)



- PEは、外的環境に由来する菌が付着していた。(加速試験法及びフィールドでの類似性は低かった。)
- 生分解の進行が認められたPCLは、加速試験法とフィールドでサンプル表面に付着した菌叢の類似性が高かった。
- 加速試験法は、実環境を反映できている可能性が示唆された。

3. まとめ

- 堆積物中の微生物を利用し、栄養塩を添加した活性の高い抽出海水を植種として用いる、簡便な加速試験法を開発した。
- 開発した加速試験法の有効性について、国内15地点での植種で検証した。結果、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、短時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。
- 本加速試験法(ラボ試験)による培養後の試料をフィールドで暴露した試料と比較した結果、分解に寄与する菌叢には高い類似性が示され、本加速試験法が、実海域での分解性のシミュレーションにも活用できることが示唆された。
- 今後、分泌される分解酵素量と初期分解速度の相関性等について調査し、加速効果の定量的な評価について検討を行う予定である。