

# 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：高原 淳（九州大学）

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

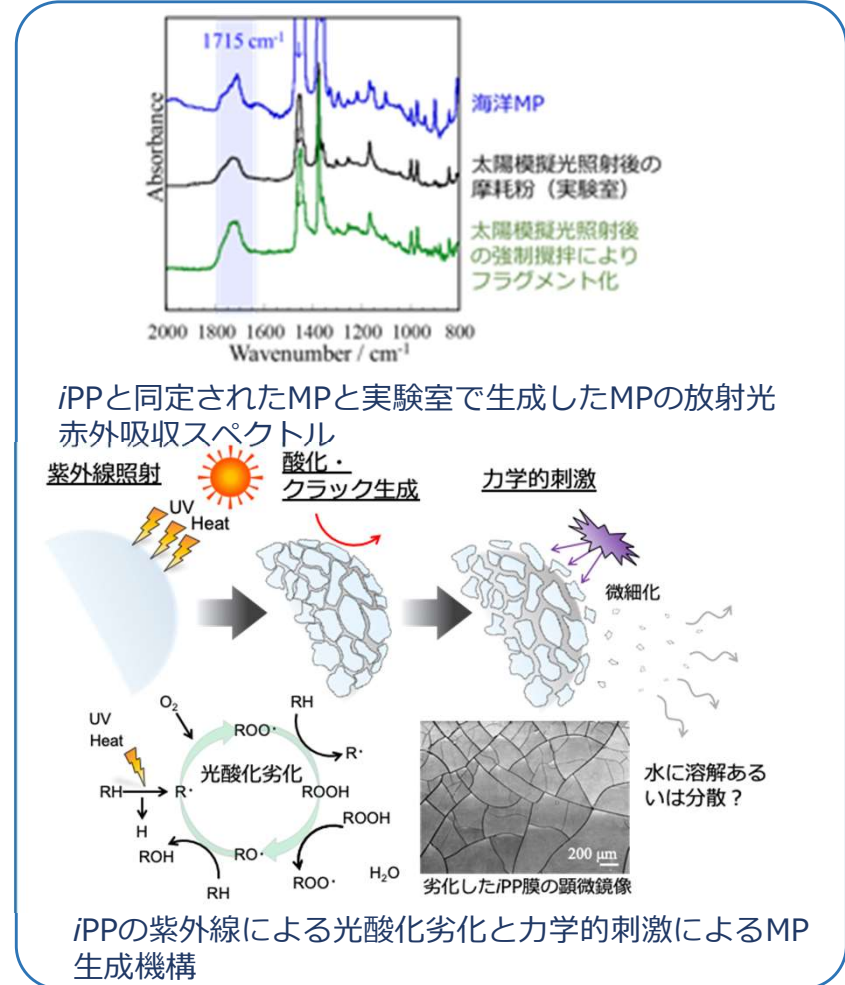
PJ参画機関：国立大学法人東京大学、三菱ケミカル株式会社、株式会社ブリヂストン、  
帝人株式会社、株式会社クレハ、国立大学法人九州大学、  
国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学、国立大学法人山形大学、  
公益財団法人地球環境産業技術研究機構、国立研究開発法人産業技術総合研究所、  
国立大学法人愛媛大学、国立大学法人東京工業大学

# 九州大学ネガティブエミッションテクノロジー研究センター 「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」



日本近海の表層から採取したマイクロプラスチック（MP）でアイソタクチックポリプロピレン（iPP）と帰属された試料の断面の構造と物性を評価し、表面層から酸化が進行し、試料が脆化していることを明らかにした。

環境分解過程におけるMP生成を実験室で再現するためにiPPフィルムに対してウェザーメーターを用いて300-400 nmの波長範囲で紫外線（UV）を照射した。ウェザリング試験後のiPP試料の顕微鏡像にはUV照射時間が増えるに従い、光酸化劣化により表面にクラックが多く観察された。また光酸化劣化に伴い、カルボニル基が生成し試料が脆化した。この試料に力学刺激を与えMPサイズの欠片生成を確認した。さらに顕微赤外吸収分光測定により生成したMPサイズの欠片の酸化劣化状態と海洋のMPの酸化状態が一致することを明らかにし、MP生成が実験室で再現可能なことを明らかにした。



# 九州大学ネガティブエミッションテクノロジー研究センター 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

[研究開発の内容] 既存の汎用高分子、バイオポリマー及び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について海洋環境を中心に評価し、環境分解とマルチロックに必要な材料の高次構造因子を明らかにする。

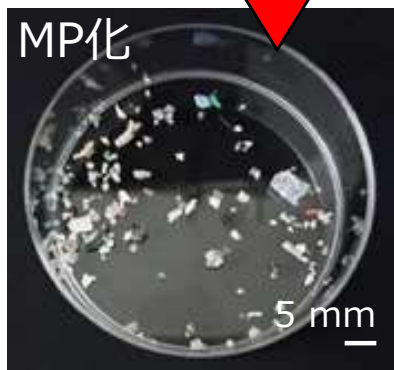
## 先端分析法を駆使したマイクロプラスチックの生成機構の解明

太陽光の紫外線



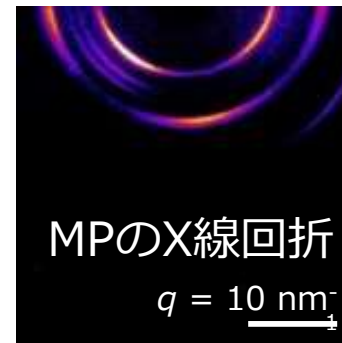
高分子固体  
(ポリプロピレンなど)

力学刺激

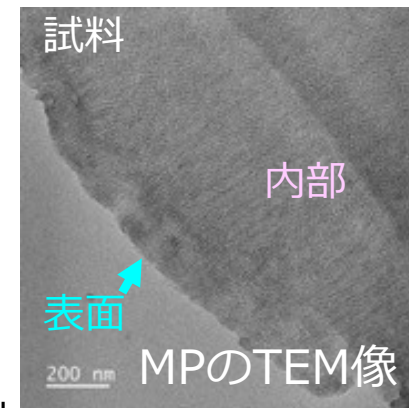


日本近海で回収したマイクロプラスチック（海水1m<sup>3</sup>あたり数個程度）大部分は生産量の50%を占めるポリオレフィン

### 非晶部分からの劣化の進行を確認



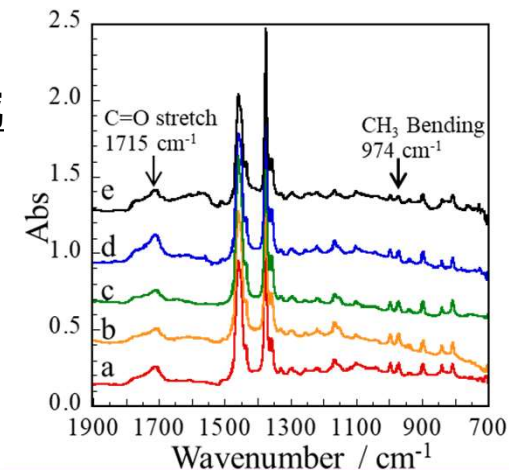
ポリプロピレンの結晶性の回折を観測



海洋MP (PP) の高分解能電子顕微鏡像（非晶相の劣化、内部はPPの結晶ラメラが見える）

### 光酸化の確認

#### - カルボニル基の生成

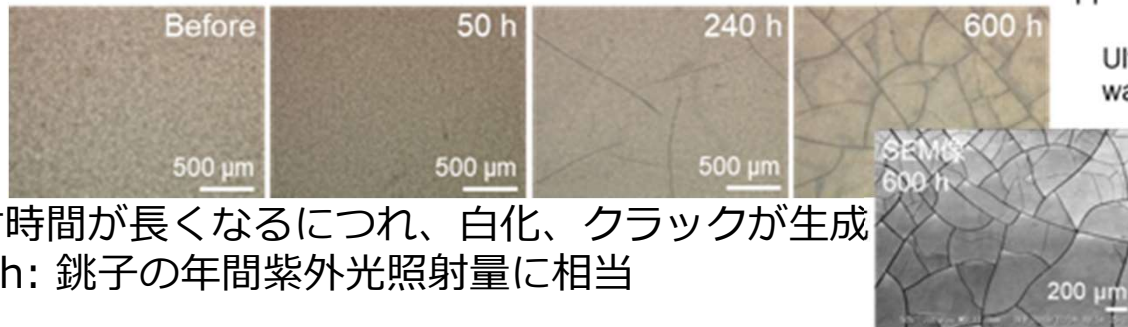
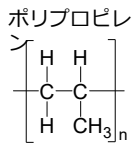


海洋MP (PP)断面の赤外吸収スペクトル（表面から酸化が進行）

# 九州大学ネガティブエミッションテクノロジー研究センター 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

## 実験室でのマイクロプラスチック(MP)の生成 —高分子のMP化の可能性を実験室で予測する

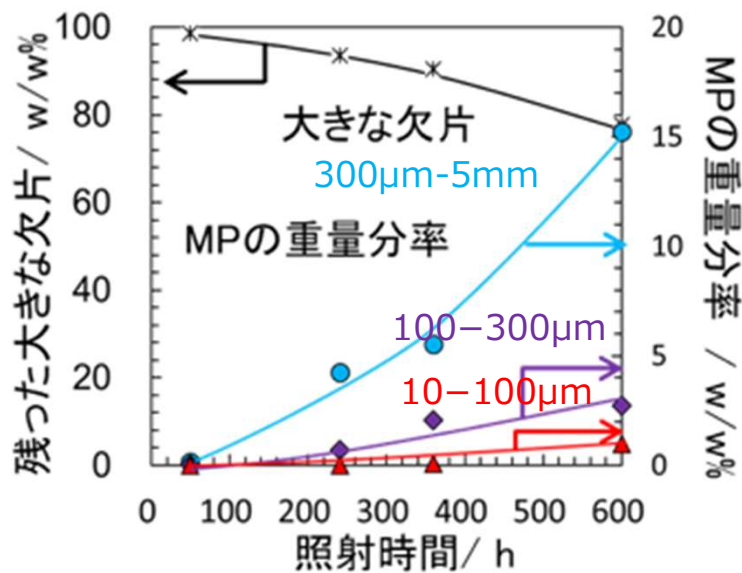
### 光酸化によるポリプロピレンの表面形態変化



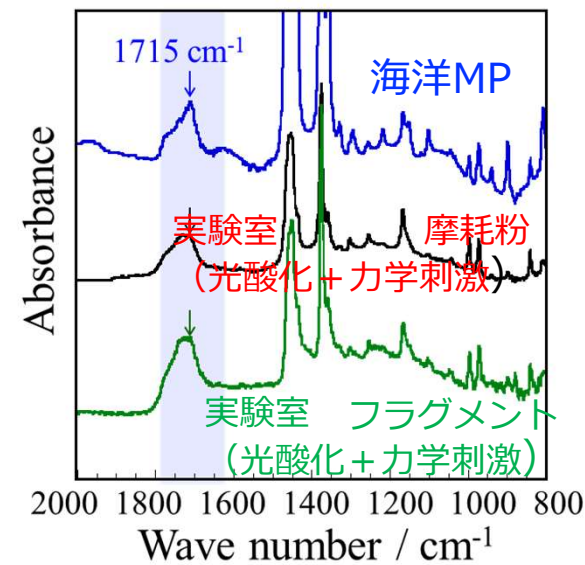
照射時間が長くなるにつれ、白化、クラックが生成  
600h: 銚子の年間紫外光照射量に相当



力学刺激によるMPの発生

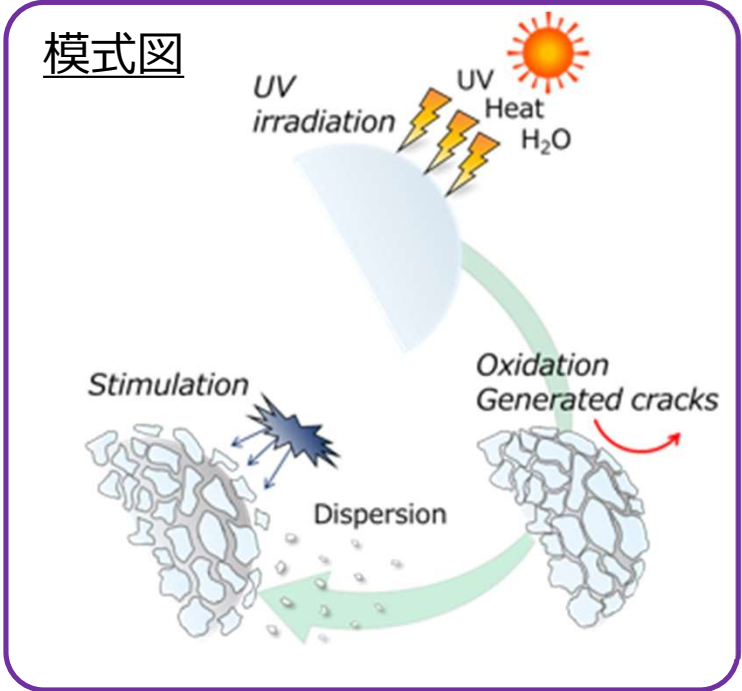


紫外光照射時間が増えるにつれ小さなMPが生成



実験室系でも海洋MPと同じようなカルボニル基の生成

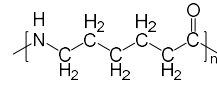
### 模式図



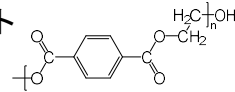
# 九州大学ネガティブエミッションテクノロジー研究センター マルチロック型バイオポリマーの環境分解過程における 構造と物性の変化

## 高分子配向物（釣り糸）の環境分解挙動

Nylon 6 ナイロン6



PET ポリエチレンテレフタレート



PVDF ポリビニリデンフロライド



環境に流出後の高分子繊維によるゴーストフィッシングが生態系に大きな影響

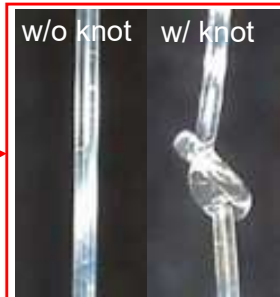


<https://www.wwf.or.jp/activities/basicinfo/4452.html>

## 環境分解（光酸化実験）

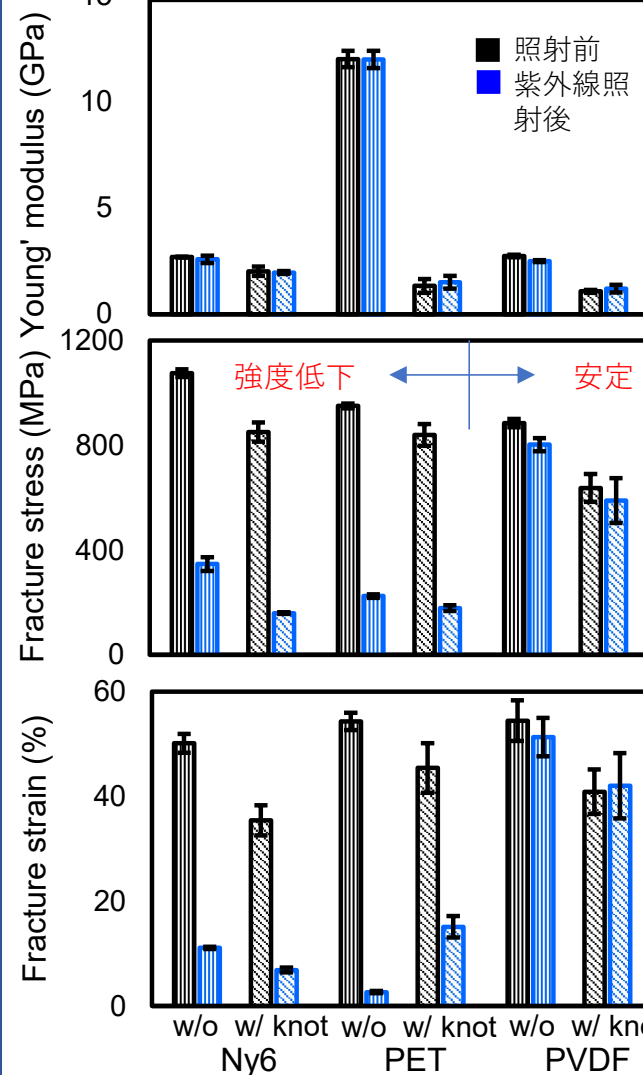
ウエザーリング装置

高分子繊維

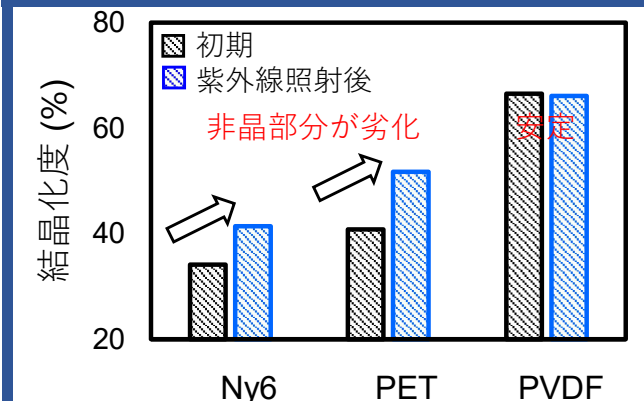
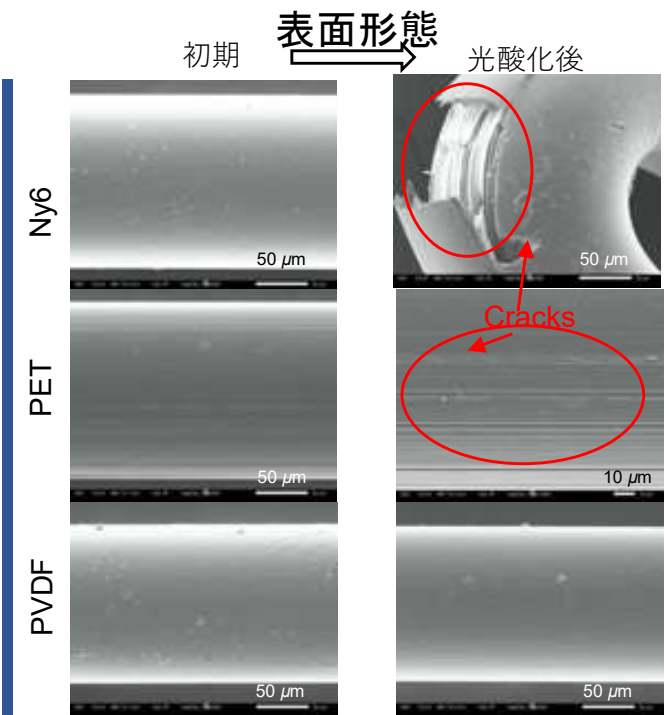


釣り糸（結節無し、結節有り）に銩子の1年間紫外線量相当の約300 MJ/m<sup>2</sup> (300-400nm)を照射後、力学物性、表面形態、結晶化度を評価

## 紫外線照射（光酸化劣化）後の力学物性変化



## 紫外線照射（光酸化劣化）後の表面形態

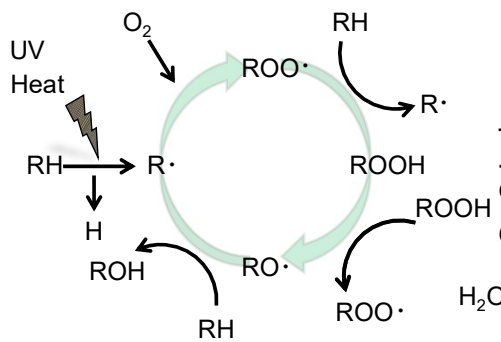


PVDF以外は非晶が劣化して力学物性が低下

## 光酸化分解添加剤によるポリオレフィンの環境分解挙動

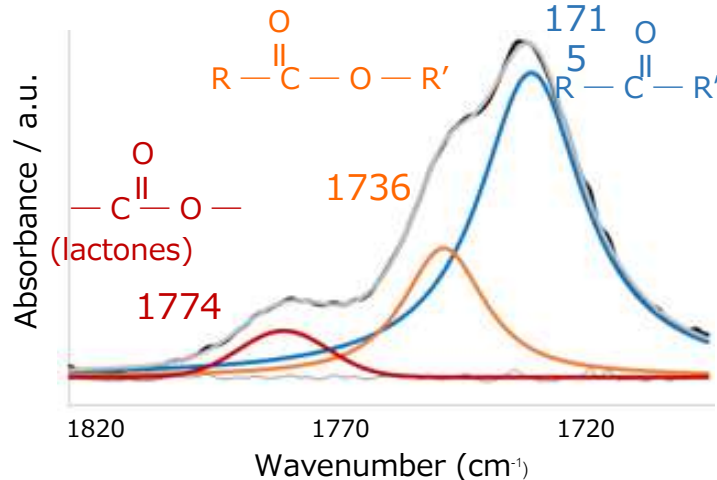
表面の走査電子顕微鏡像

脂肪酸の遷移金属塩Mn触媒を含む市販の光酸化分解添加剤をポリオレフィンに添加しその環境分解によるMP生成の危険性を検証

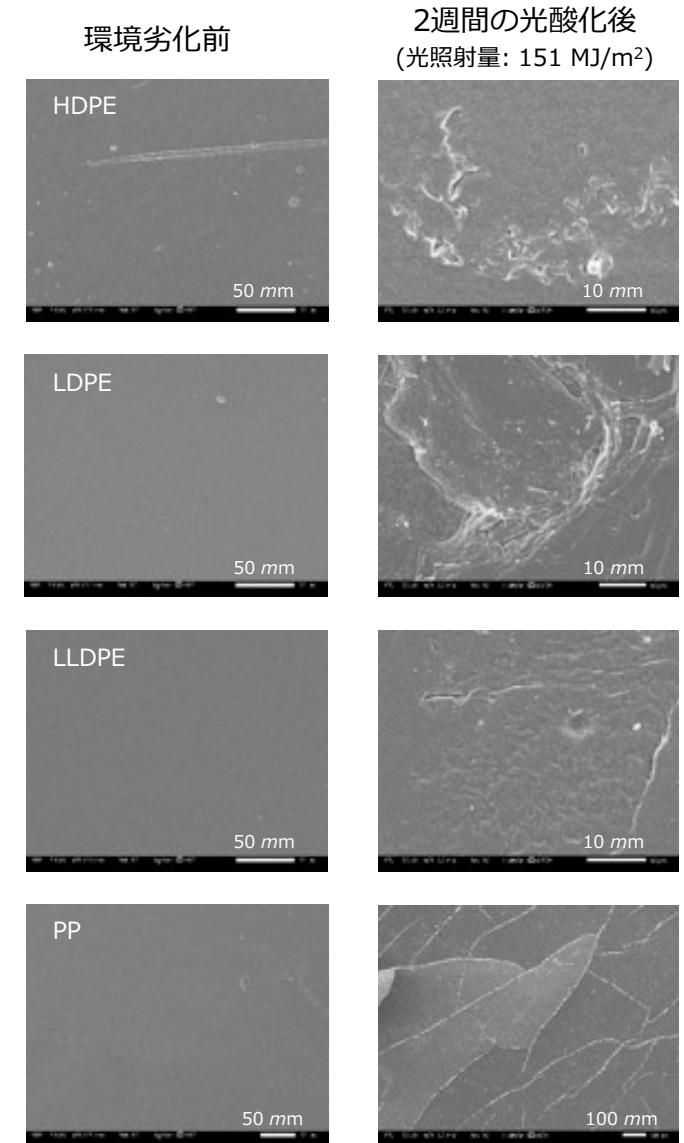
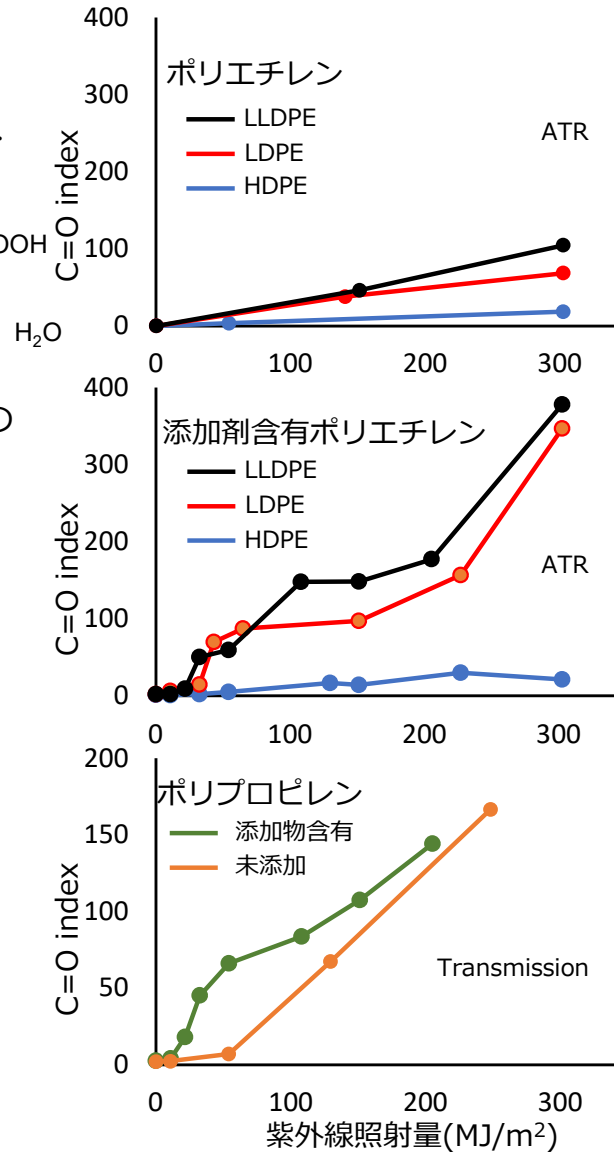


紫外線照射（光酸化）によるポリオレフィンの酸化反応を赤外吸収スペクトルにより評価

$$\text{酸化の尺度} \quad \text{C=O index} = \frac{\text{C=O band area (1840-1660 cm}^{-1}\text{)}}{\text{CH band area}}$$



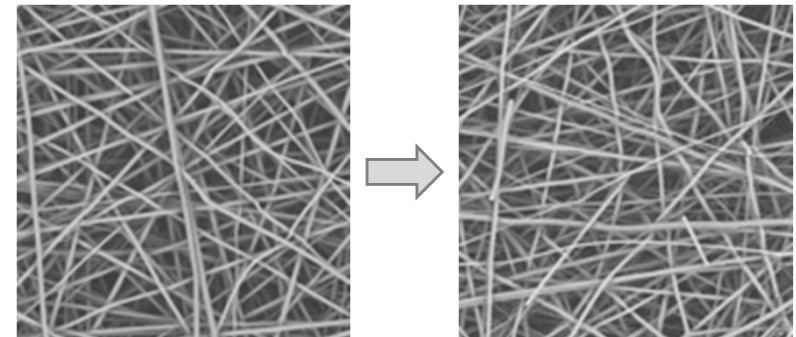
2週間の紫外線照射後の光酸化分解添加剤含有ポリエチレンのATR赤外吸収スペクトル



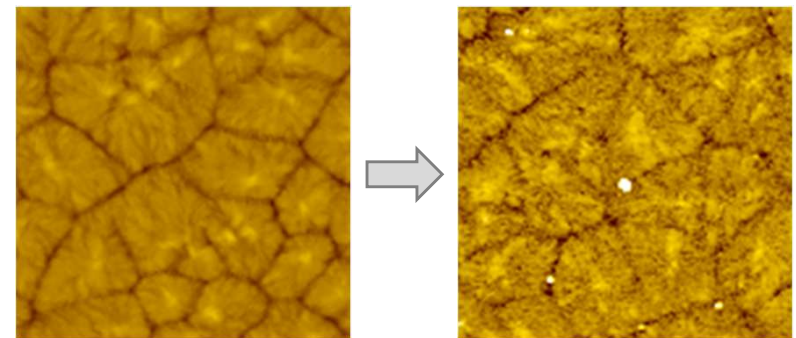


水環境下におけるポリマー材料の分解に伴う構造および物性の変化を特に表面/界面化学の立場から理解し、さらには、その制御法を確立することで、海洋環境下で多重刺激により分解されるマルチロック型バイオポリマーの開発に繋げる。試料モデルとして、熔融紡糸ファイバーや電解紡糸ファイバーマット、薄膜などの表面材料を用いる。水環境下における試料の形態、膨潤率や弾性率を走査型フォース顕微鏡等を用いた観察に基づき解析する。また、試料の分子鎖熱運動性および力学物性を、それぞれ、環境制御下における動的粘弾性測定および力学試験に基づき評価する。界面領域におけるポリマー鎖の局所コンフォメーションを和周波発生分光測定に基づき解析する。ハイパーブランチポリマーや酵素等の異種高分子をブレンドした表面およびバルク試料を作製し、各種解析を実施する。各因子と分解挙動との相関を明らかにし材料設計にフィードバックすることで、河川・海洋等環境下における分解特性を任意に制御可能な材料の創出を目指す。

### ポリマーの分解挙動 ファイバーマット



### 薄膜

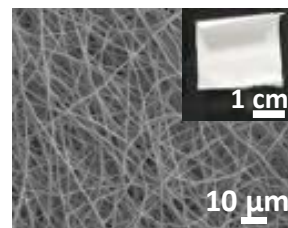
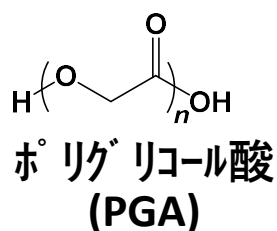


水環境下におけるバイオポリマーの分解挙動の解析および  
制御法の研究開発

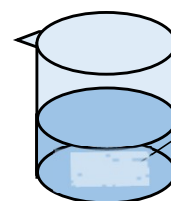
MS伊藤PJ

概要：水環境下におけるポリマーの分子鎖凝集状態ならびに熱運動性と分解特性との関係を理解することを目的とした。モデル試料として、ポリエステルからなる表面材料（ナノファイバー、薄膜、etc.）を用い、加水分解および生分解特性に及ぼす種々の構造・物性因子について明らかにした。

## 電解紡糸ポリグリコール酸ナノファイバーマット(PGA-NF)



## リン酸生理緩衝液(PBS)中におけるPGA-NFの分解試験



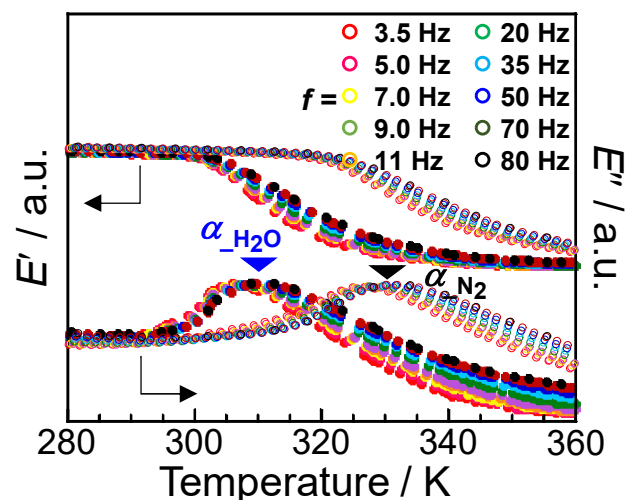
PGA-NF

 $T_{g\alpha\_H_2O} = 297 \text{ K}$ 

試験条件：

0.1 M PBS

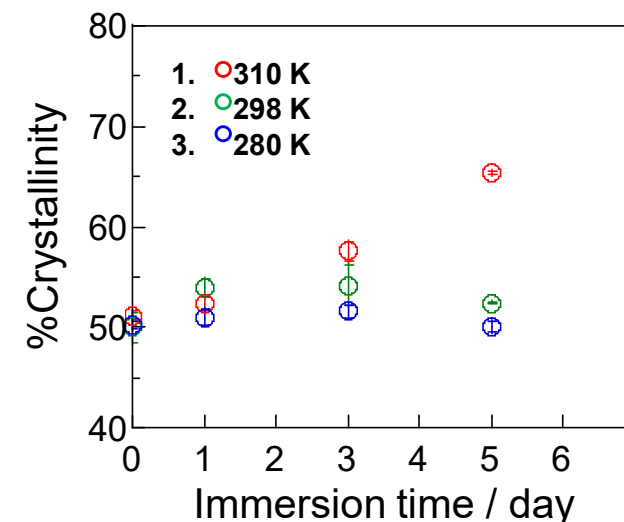
温度(310, 298, 280 K)

N<sub>2</sub>雰囲気および水中におけるPGA-NFの  
動的貯蔵および損失弾性率( $E'$ ,  $E''$ )の温度依存性

Vogel-Fulcher-Tamman式に基づき決定した  
緩和時間  $\tau = 100 \text{ s}$  におけるガラス転移温度( $T_{g\alpha}$ )

$T_{g\alpha\_H_2O} = 297 \text{ K}$ ,  $T_{g\alpha\_N_2} = 317 \text{ K}$

## PGA-NFの結晶化度のPBS浸漬時間依存性



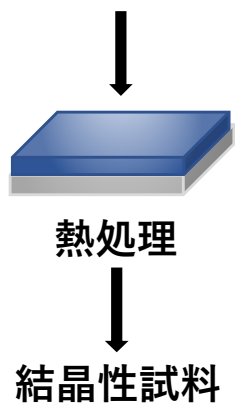
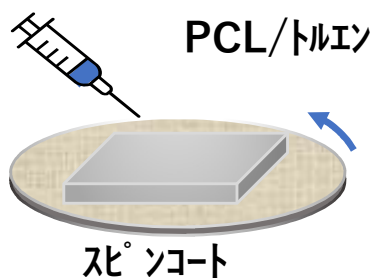
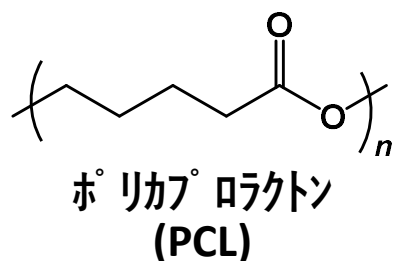
PGA-NFの加水分解は、試験温度が $T_{g\alpha}$ より高いとよく進行したが、試験温度が $T_{g\alpha}$ と同等もしくは低くなるに伴い抑制された。また、加水分解は非晶領域から進行した。



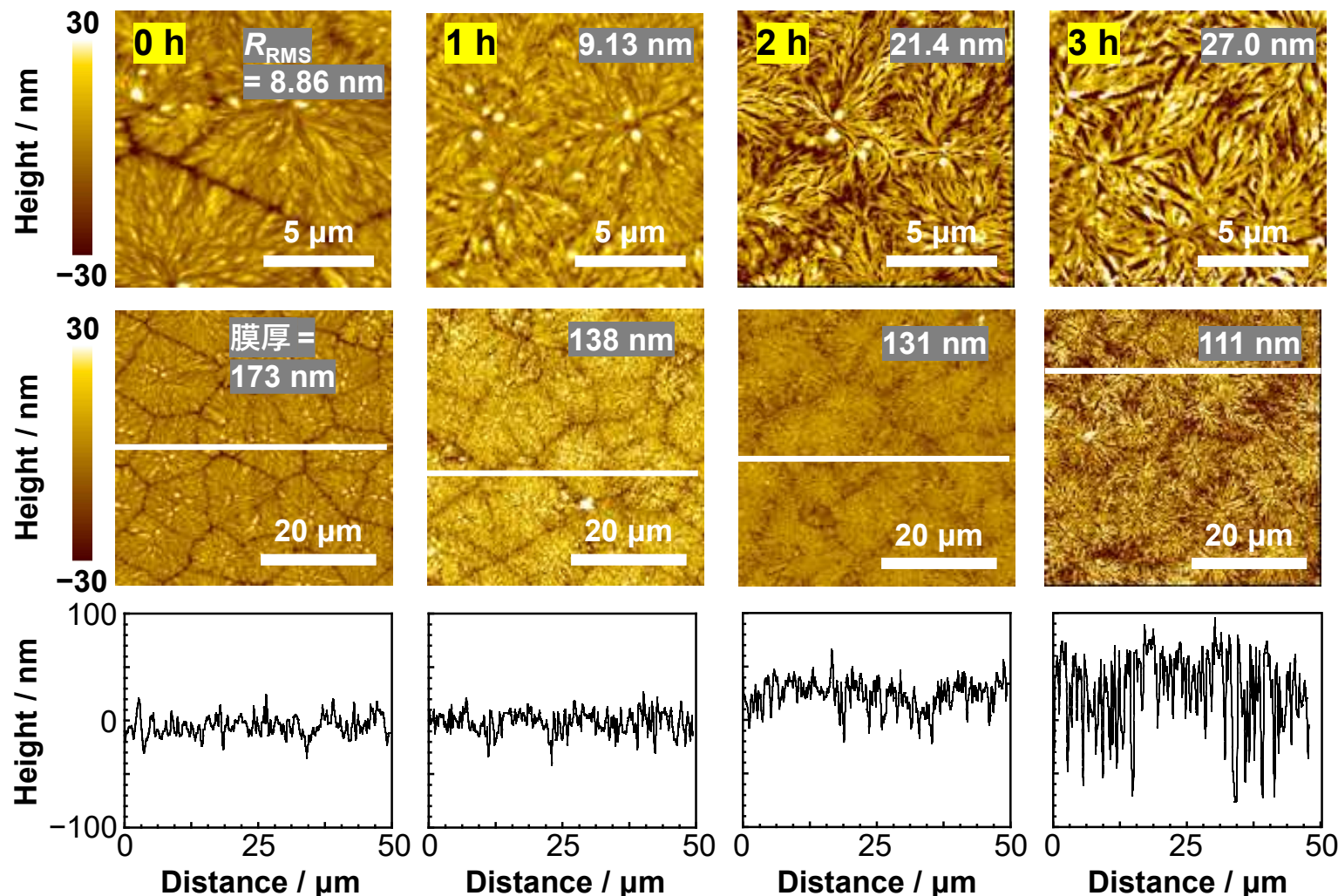
水環境下におけるバイオポリマーの分解挙動の解析および制御法の研究開発

MS伊藤PJ

ポリカプロラクトン(PCL)薄膜



リパゼによるPCL薄膜の分解 ~AFM高さ像の酵素反応時間依存性



酵素溶液との接触時間の増加に伴い、PCL薄膜の表面は粗くなり、膜厚が減少した。また、分解は結晶の粒界付近から進行する傾向があることを見出した。

原子間力顕微鏡(AFM)観察

## E2a: 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 まとめ

- 海洋MPの生成機構の解明と実験室系でのMPのモデリングに成功
- 光酸化生分解添加剤のポリオレフィンへの作用機構を解明
- 環境分解に及ぼす高分子繊維の化学構造と高次構造の影響の解明

### 2029年の最終目標

- マルチロック型バイオポリマーの環境分解過程の解明
- 環境分解後の生成物の物性と安全性評価法の確立

## E2b: 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 まとめ

- ポリエステルナノファイバーの水中における熱運動性と加水分解特性との関係を解明
- 酵素反応によるポリエステル薄膜の表面形態変化の観察に成功

### 2029年の最終目標

- 水環境下におけるマルチロック型バイオポリマーの分解機構の解明とその制御法の確立