

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

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

PM 伊藤 耕三（東京大学大学院新領域創成科学研究科）

副PM 吉江 尚子（東京大学生産技術研究所）

委託機関

【アカデミア】東大、九大、名大、山形大、RITE、産総研、愛媛大、東工大

【産業界】三菱ケミカル、ブリヂストン、帝人、クレハ

NEDO

担当

材料・ナノテクノロジー部
バイオエコノミー推進室

伊藤PJ
伊藤耕三PM

事務局

委託先 : 12機関
再委託先 : 7機関

企業 : 4機関
アカデミア : 14機関
(18Gr)

	委託先	再委託先	機関代表
			leader
2	三菱ケミカル		加藤 聡TL
3	ブリヂストン		浜谷 悟司TL
4	帝人		山本 智義TL
	帝人フロンティア		森島 一博
5	クレハ		正木 崇士TL
1	東京大学		伊藤 耕三
			岡崎 進
			吉江 尚子
			鈴木 康介
	京都工芸繊維大学		佐々木 園
	神戸大学		佐藤 晴実
	大阪市立大学		佐藤 絵理子
	信州大学		高坂 泰弘
6	九州大学		長岡技術科学大学
			化学物質評価研究機構
7	名古屋大学		菅井 大輔
			菊地 貴子
8	山形大学		高原 淳
			松野 寿生
9	地球環境産業技術研究機構		上垣外 正己
10	産業技術総合研究所		伊藤 浩志
11	愛媛大学		乾 将行
12	東京工業大学		森田 裕史
			日向 博文
			佐藤 浩太郎

(敬称略)

PM

副PM

	Aプラスチック 三菱ケミカル TL 加藤聡	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、京都工繊大、 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）
- ・ 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）

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

スイッチ機能(マルチロック化)の開発

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

- **コポリマー** + 水 and/or 海洋微生物 and/or 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、大阪市大)
- **酵素** + 海洋環境
酵素(RITE、長岡技科大)
- **添加剤** + 光 and/or 塩 and/or 海洋微生物
クラスター触媒(東大)、ポリロタキサン(東大)
- **動的架橋** + 水 and/or 海洋微生物
水素結合(東大)

スイッチ機能の開発／強靱性の向上

東京大学 吉江尚子

「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」



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

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

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

以上の3点を統合して、マルチロック型分解性と力学特性を両立したポリマー材料を開発する。

また、動的結合として、“**エントロピー駆動型多重水素結合**”を発展させ、物理架橋のみで化学架橋材料に匹敵する力学特性を実現する

The diagram illustrates the multi-lock polymer structure and its properties. It shows a green polymer chain with purple and blue locks. The structure is shown in a coiled state (low entropy) and an extended state (high entropy). The diagram is divided into several sections:

- 生活空間** (Living Space): Shows the polymer in a coiled state.
- 海洋環境** (Marine Environment): Shows the polymer in an extended state.
- 廃棄後の分解加速** (Accelerated Decomposition after Disposal): Shows the polymer breaking down into smaller fragments.
- 材料のタフ化** (Material Toughening): Shows the polymer chain with multiple locks, indicating increased strength.
- 低速分解性主鎖** (Low-speed Decomposition Main Chain): Shows the polymer chain with a specific lock structure.
- 優れたゴム弾性** (Excellent Rubber Elasticity): Shows a photograph of a blue polymer strip being stretched and then returning to its original shape.
- 迅速な自己修復** (Rapid Self-healing): Shows a photograph of a blue polymer strip being cut and then healing back together.
- 500g weight**: Shows a photograph of a blue polymer strip supporting a 500g weight.

エントロピー駆動型水素結合ビシナルジオールの有効性を検証

エントロピー駆動型の強靱な水素結合

スイッチ機能の開発／強靱性の向上 東京大学 伊藤耕三 「マルチロック機構と強靱性を両立した分解性超分子ポリマー の研究開発」



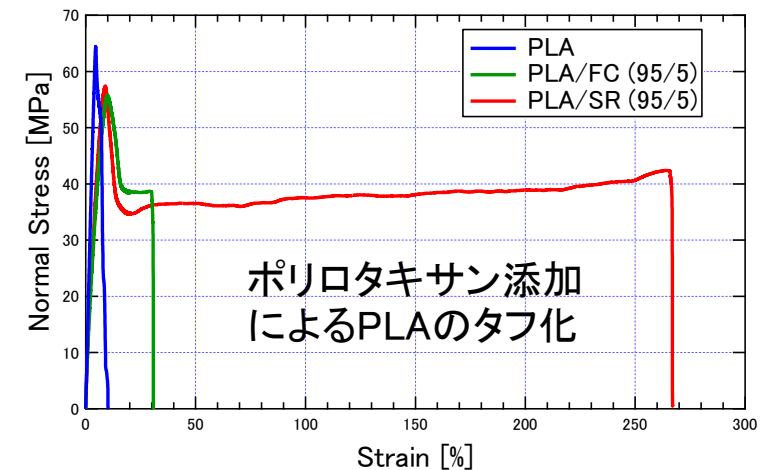
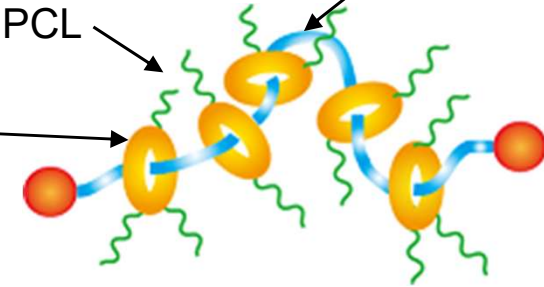
高分子材料では、強靱性と分解性はトレードオフの関係にあり、両者を同時に実現することは一般に困難である。我々は、ポリロタキサンを様々な高分子材料の添加剤として利用することで、**高分子材料の強靱性と海洋生分解性を同時に向上**することを目指している。ポリロタキサンは、ネックレス状の超分子であり、環状分子がスライドすることで局所的な応力を分散し、亀裂の進展を抑え、材料の引き裂き強度などを向上することが知られている。実際にポリ乳酸にポリロタキサンを5%添加することで、破断伸度が20倍以上向上した。また、ポリロタキサンはシクロデキストリンやポリカプロラクトンなどの海洋生分解性の分子から構成されていることから、添加剤として利用することで、高分子材料の生分解性を促進することが期待できる。

ポリロタキサン

PEG

PCL

α -CD

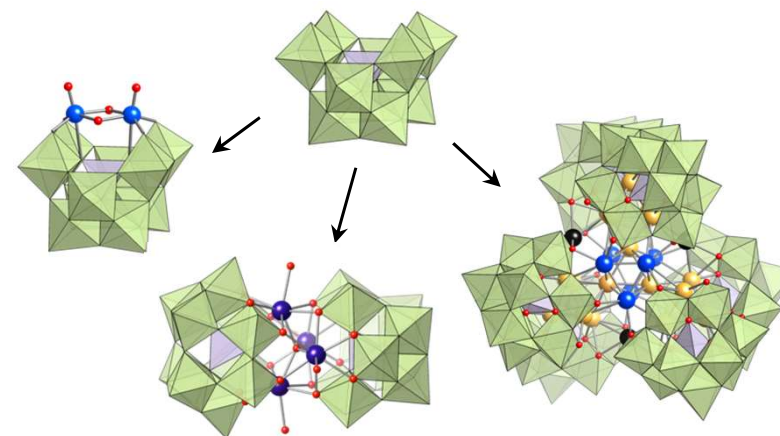


スイッチ機能の開発／強靱性の向上 東京大学 鈴木康介 「金属酸化物ハイブリッドクラスター触媒による多重刺激分解性 バイオポリマーの研究開発」

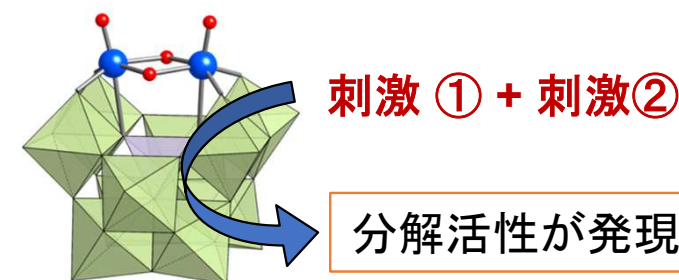


本研究では、海洋中でのマルチロック分解機構と強靱性を両立したバイオポリマーを開発することを目的としています。海洋中におけるポリマーのマルチロック分解を実現するためには、通常の使用環境下においては分解が起こらず安定な高分子であるが、海洋に流出した際に速やかにオンデマンド分解できる機構を導入することが重要です。我々が開発してきた金属酸化物クラスターの合成技術を活用して、海洋で想定される光、熱、酸素、水、塩、酵素、微生物などの刺激のうち**2つ**またはそれ以上が同時に存在するときに分解作用を示す金属酸化物クラスター触媒を開発し、これらの触媒を用いてポリマーのオンデマンド分解を行います。

金属酸化物クラスター触媒の設計



マルチロック分解の実現





1. タフネス化設計

結晶性の生分解性ポリマーであるポリカプロラクトン（PCL）が取るラメラ構造に対し、弾性、降伏、**破壊の分子機構を全原子分子動力学計算に基づいて明らかにする**。また、ポリ乳酸（PLA）の非晶領域に侵入する水が力学特性にどのように影響するか、分子レベルで解析する。

2. 分解設計

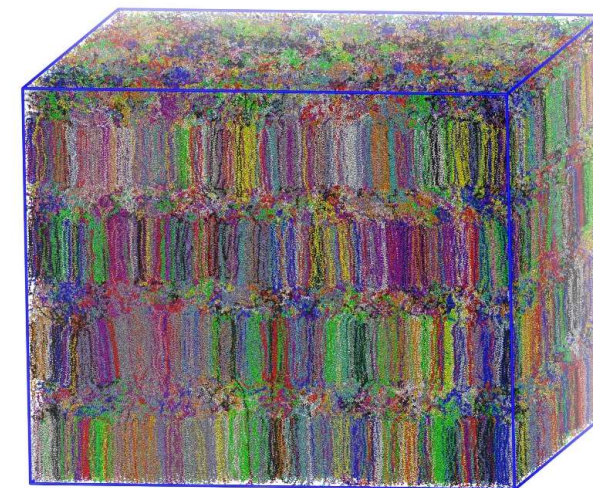
ポリエステル、ポリアミドの分解設計に向けて、東大鈴木グループによる**金属クラスター触媒の触媒機能発現機構を量子化学計算に基づいて解明**する。特に、分解反応に対するマルチロック機構の基本要素となる光と海水の役割について検討する。

3. データ管理

ImPACT資産を活用し、**高分子分解・破壊標準データベース管理・入力ソフトを開発**し、NIMSとの連携の下でこれを運用する。データベースにおいては、メタデータ形式としてタグツリー法を採用し、体系的なデータ管理を行う。



原子数：9,900,825
鎖重合度：2000
鎖数：275
長周期：10 nm
ラメラ厚み：7 nm
非晶厚み：3 nm



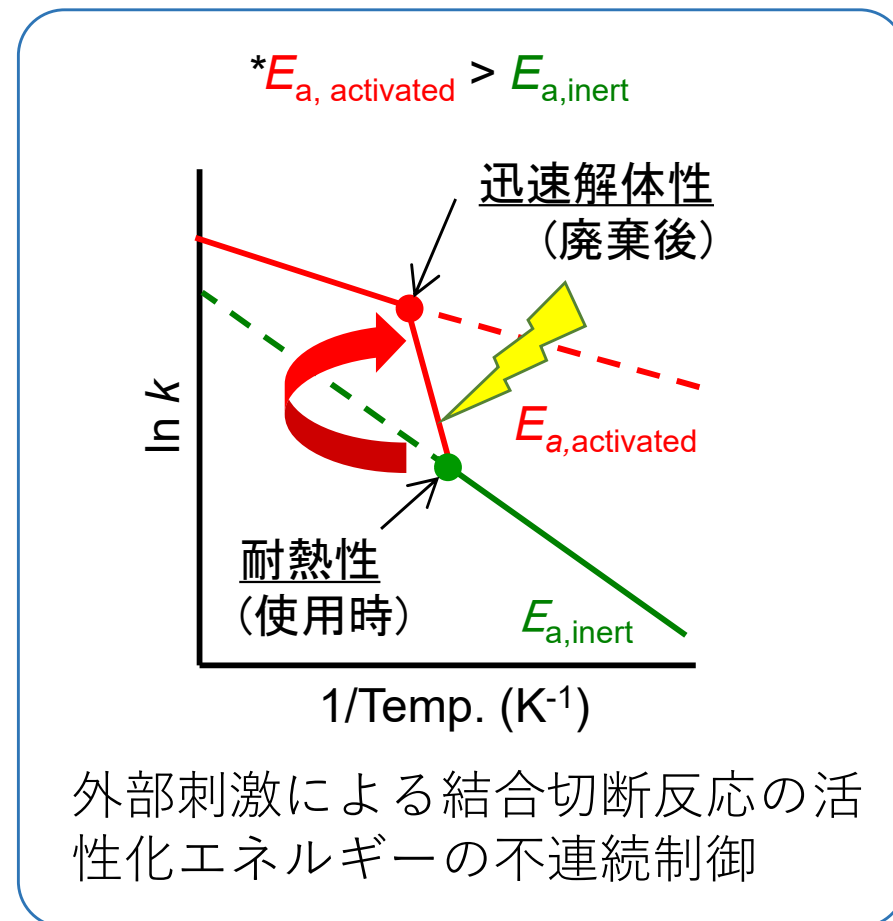
1000万原子系でPCLのラメラ構造を再現

スイッチ機能の開発 大阪市立大学 佐藤絵理子 「分子解体可能なバイオポリマーの設計と評価:マルチロック 化と易解体化」

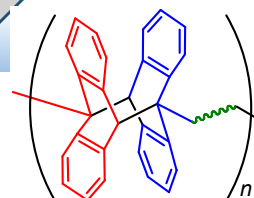


分子解体可能なバイオポリマーの開発を目指し、**加熱や紫外光照射などの外部刺激によって共有結合の選択的な切断が起こる分子解体ユニットの設計・開発**に取り組んでいます。特に、共有結合の切断反応の活性化エネルギーを温度に対して不連続に変化させることで、使用時の安定性と廃棄後の解体促進の両立を目指すマルチロック機構の開発に取り組んでいます(右図)。

分子解体ユニットを導入したポリマーの合成に加え、**分子解体ユニットを含む低分子量化合物の反応挙動を追跡**することによって、モデル系における精密な反応追跡にも取り組んでいます。



新規分子解体ユニット9A-Br dimerの開発



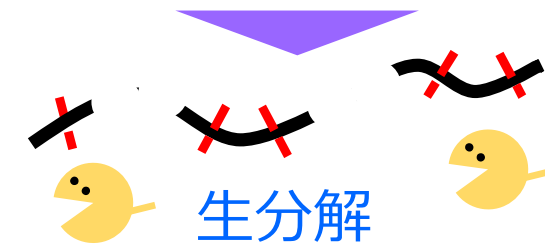
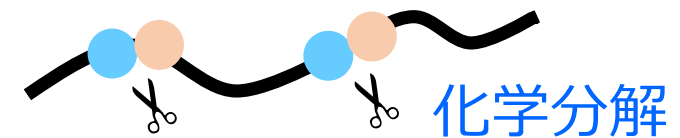
スイッチ機能の開発 信州大学 高坂泰弘

「マルチロックを実現する非可食性バイオマス由来化学分解性ユニットの開発と実装」

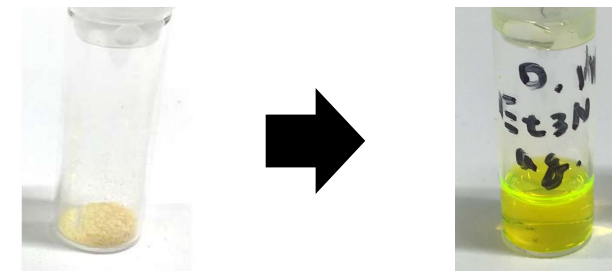


本研究では、生分解を補助し、分解のスピードやタイミングを制御する技術として、自然界に存在する化学物質により高分子が分解する仕組みを開発します。例えば、**アミノ酸やアンモニアと化学反応を起こして分解する化学分解性ユニットを提供**し、これらを実装した生分解性ポリマーを合成します。さらには、現在、生分解性がないとされている既存の高分子材料についても、化学分解による炭素鎖の切断をきっかけとして、生分解性の物質に変換できる可能性があります。

研究の根幹となる化学分解には、活性アミドの加水分解や逆アルドール反応などいくつかの候補があります。その中でも、 **α -（置換メチル）アクリル酸エステルの共役置換反応**は、適度な安定性と分解性を両立する機構として魅力的です。これまで、共役置換反応による高分子分解が水系や固体状態でも進行することを確認し、生分解性ポリマーに分解機構を導入する手法を開発しました。今後はこれらの分解機能のさらなる改良と実装を目指します。



ポリエステルが水中で分解



化学分解ユニットを導入した
ポリエステルの合成

スイッチ機能の開発 長岡技術科学大学 笠井大輔 「非可食性バイオマスポリマーである天然ゴム生分解技術確立 のためのポリイソプレン分解酵素の開発」



実環境下でのマルチロック型生分解性ポリマー生分解可能な酵素系の確立を目指して、主要な工業製品で利用されている**天然ゴム（ポリイソプレン）を分解できる酵素（LCP）**の機能解明を行うとともに、酵素機能の向上と効率的生産系の開発を進めている。

1) LCPの高活性化と安定化

海洋環境（高塩濃度、低温）下で効率的にはたらく酵素を開発するために、不均衡変異導入法を用いた変異酵素の作出、立体構造情報を基にした構造改変を行い、LCPの触媒至適温度の改変と酵素安定性の向上に取り組んでいる。

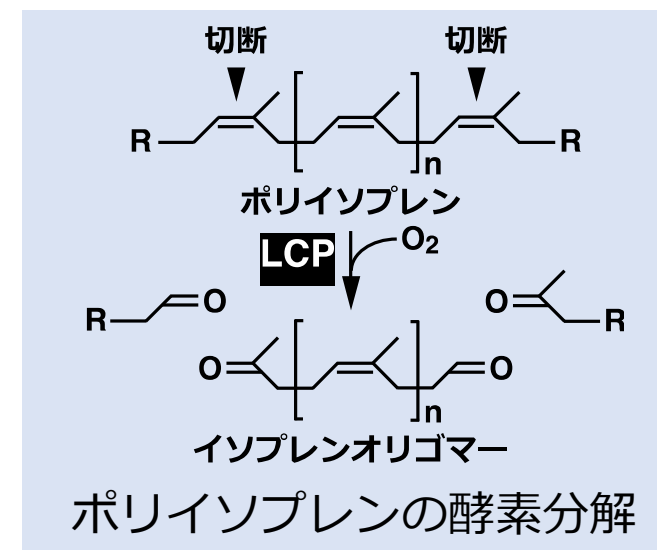
2) LCPの効率的生産

LCPを効率的に生産するために、異種宿主を用いた分泌生産系を確立するとともに、酵素生産条件と宿主培養条件の最適化に取り組んでいる。

遺伝子改変によってLCP生産性が向上



天然ゴム分解細菌によるラテックスグローブの生分解



分解機構の解明

京都工芸繊維大学 佐々木園

「放射光X線を利用した高分子の精密構造解析」



本研究の目的は、①**放射光の高輝度X線マイクロビーム**を利用した**海洋分解条件下における物質表面／微細構造評価システム**を構築し、種々の海洋分解条件がポリマー材料の表面／繊維構造に与える影響を分子レベルで解明することである。そして、②**ポリマー材料の結晶構造（結晶欠陥やパラクリスタル格子乱れ）、結晶化挙動、高次構造（結晶と非晶の凝集構造）の詳細を明らかにし、物性と海洋分解性の両方でバランスのとれた新規ポリマー材料の階層構造モデルを提案する。**

実験は、**大型放射光施設SPring-8**（（国研）理化学研究所、兵庫県佐用郡）の高輝度X線を利用して実施する。

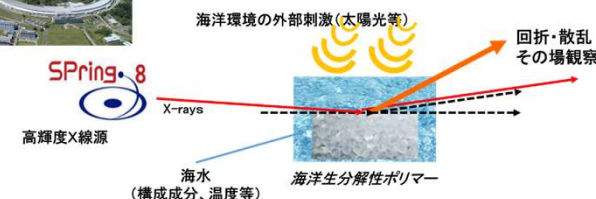
本研究の成果は、海洋分解性バイオポリマーの新規開発と性能向上に資する知見となる。
共同研究者：増永啓康（JASRI/SPring-8）

海洋分解条件下における放射光物質表面/微細構造評価システムの構築

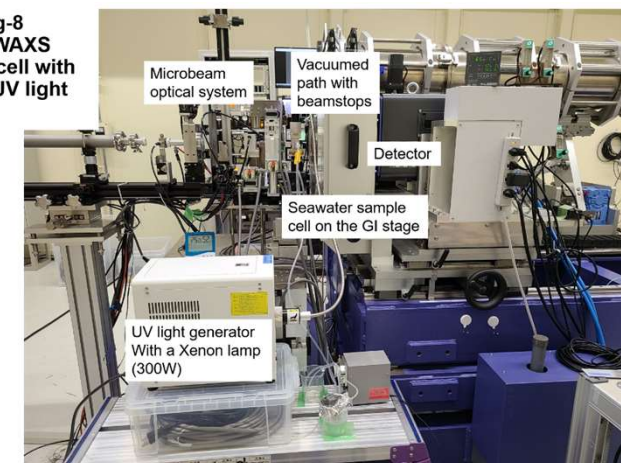
大型放射光施設(兵庫県、理研)



- ・（環境分解は材料表面から内部へ進行するため）ポリマー表面近傍の階層構造情報
→ **微小角入射X線散乱法**
- ・ 5mm以下の微小試料1個に対する構造情報
→ **放射光（マイクロビーム）**



BL05XU/SPring-8
Microbeam GIWAXS
with a sample cell with
seawater and UV light
July, 2021



海洋生分解のリアルタイム・マイクロビーム測定

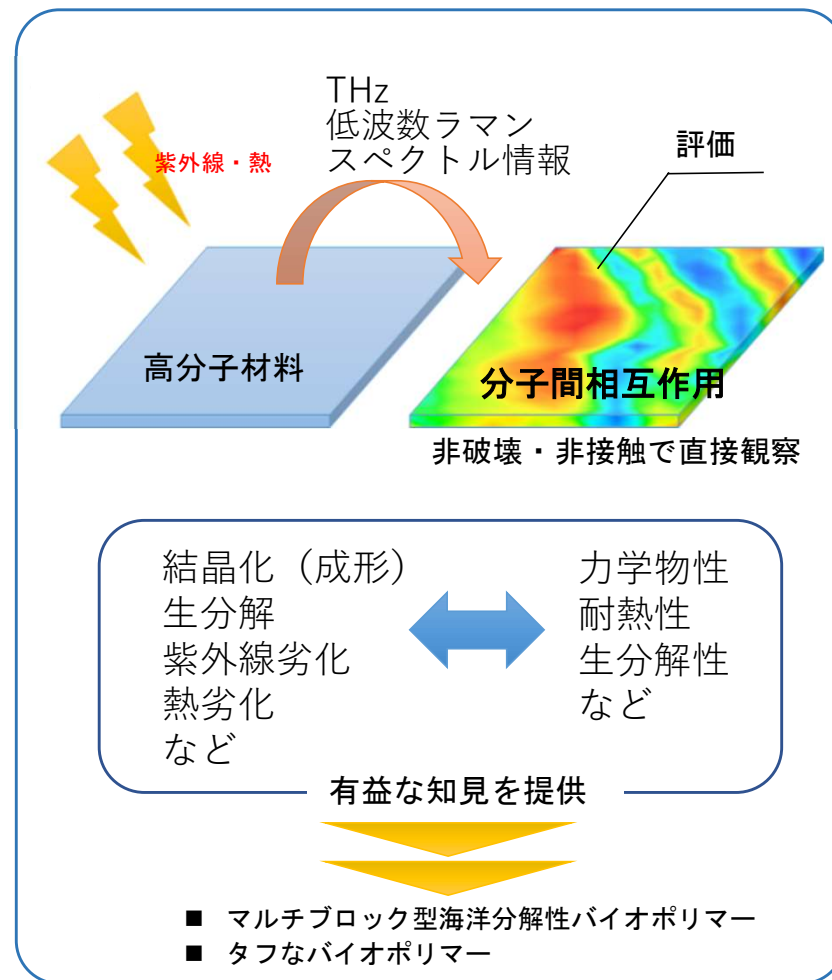


テラヘルツスペクトルおよび低波数領域のラマンスペクトルには、高分子の結晶構造に由来する分子間振動や分子間水素結合に起因する振動のモードが含まれる。特にラマンスペクトルは同じサンプルで、低波数領域から高波数領域まで一度に測定することが可能なため、分子間水素結合と高次構造に関する情報を同時に得ることができる。

本研究では、さらに2次元イメージング (THz, Raman) および3次元イメージング (Raman) により、高分子材料の表面と内部の情報を捉えることを試みる。

本研究グループでは、非可食バイオマスポリマーの生分解過程、紫外線劣化過程、熱劣化過程等における分子間相互作用の変化を非破壊で観察することを試みる。それにより、バイオポリマーの海洋分解機構の解明に有用な知見を提供する。

生分解されたポリマー表面の結晶と非晶の空間分布をマッピング

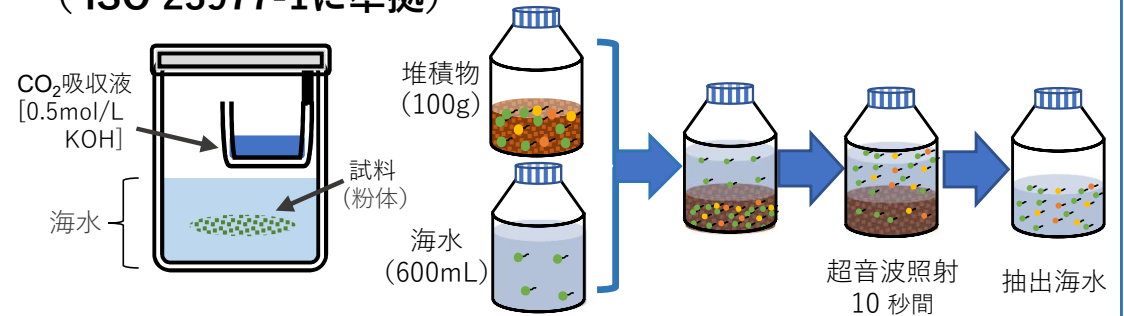




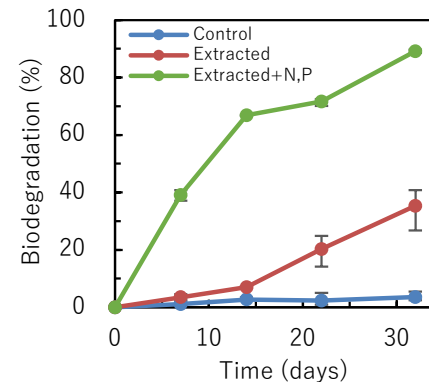
ISO規格による海洋生分解性の評価法は、植種である海水の採取する季節や海域によって、微生物の数や活性が大きく変動し、評価に長期間を要し、さらに、ばらつきやすく再現性が得難いことが課題である。そこで、海底堆積物中の微生物を抽出し、植種の微生物活性を高めることで、**生分解速度を加速する手法を開発**した。また、栄養塩を加えることでさらに加速化できることを明らかにした。

生分解性評価は、ISO 23977-1に準拠した試験装置で実施した。2021年8月に神奈川県一色海岸で採取した海水・堆積物を用いて、原海水[Control]、微生物を抽出した海水[Extracted]、抽出した海水に試験開始時に栄養塩 (0.1 g/L KH_2PO_4 , 0.05 g/L NH_4Cl) を加えた海水[Extracted + N,P]を植種として実験を行った。

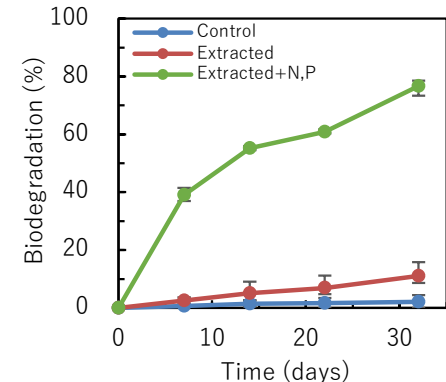
装置概要 (ISO 23977-1に準拠)



抽出海水を用いたセルロースの生分解度



抽出海水を用いたポリカプロラクトン(PCL)の生分解度

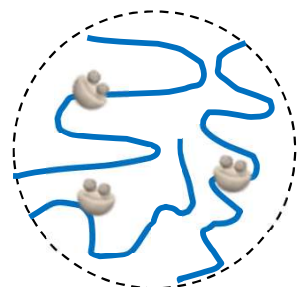


成果トピックス

海洋中を想定した複数の環境下(刺激下)での選択的な高分子分解

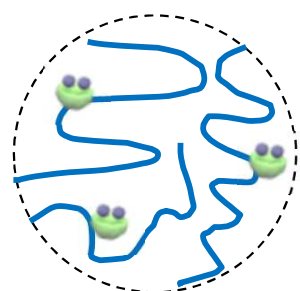
MS伊藤PJ

1種類の環境下
(通常使用環境)



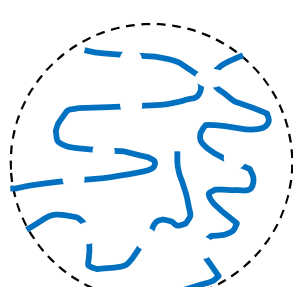
分解活性 無

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



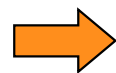
低分子化

触媒
生分解

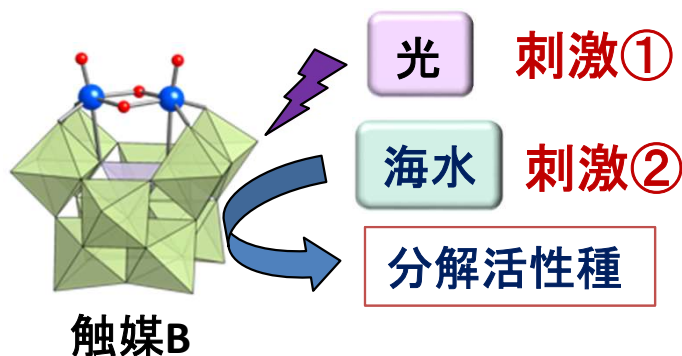
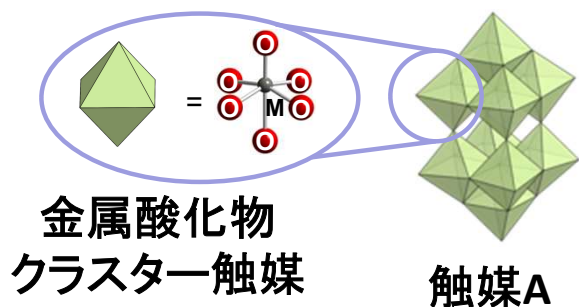
CO₂
H₂O

完全分解

触媒Bと海洋環境を想定した添加剤Cの両方があると分解

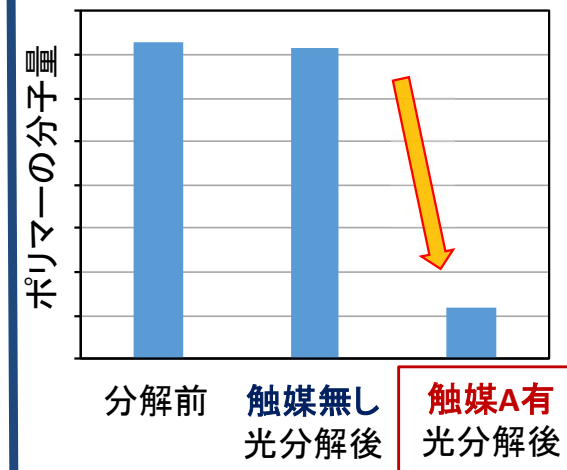


スイッチ機能を実現

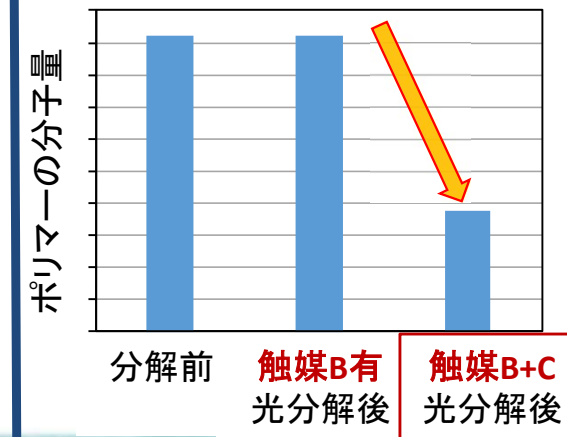


東大 鈴木

ポリアクリル酸ブチルの分解



ポリテトロヒドロフランの分解

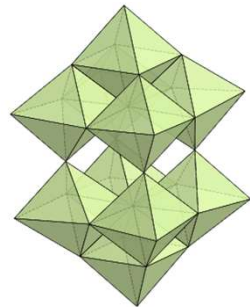


推定される反応機構

東大 岡崎

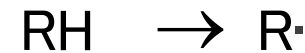
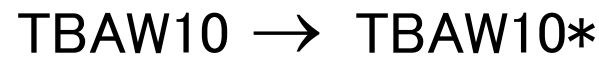
MS伊藤PJ

光刺激のみ



触媒A

1. 安定な電子励起状態の生成



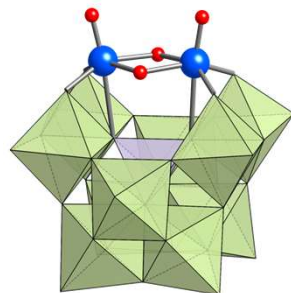
2. 水素引き抜き反応 or 電子移動反応

量子化学計算を用いて分解機構を解明



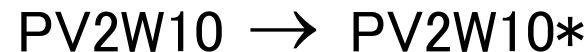
スイッチ機能の理論的説明

光+海水

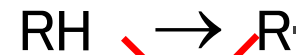


触媒B

1. 安定な電子励起状態の生成



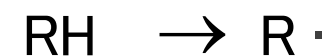
2. 直接には反応しない



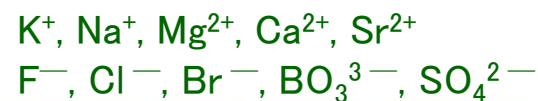
海水



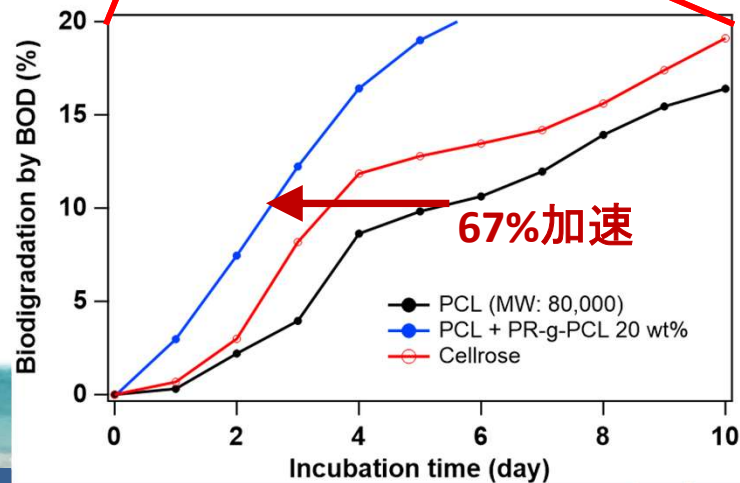
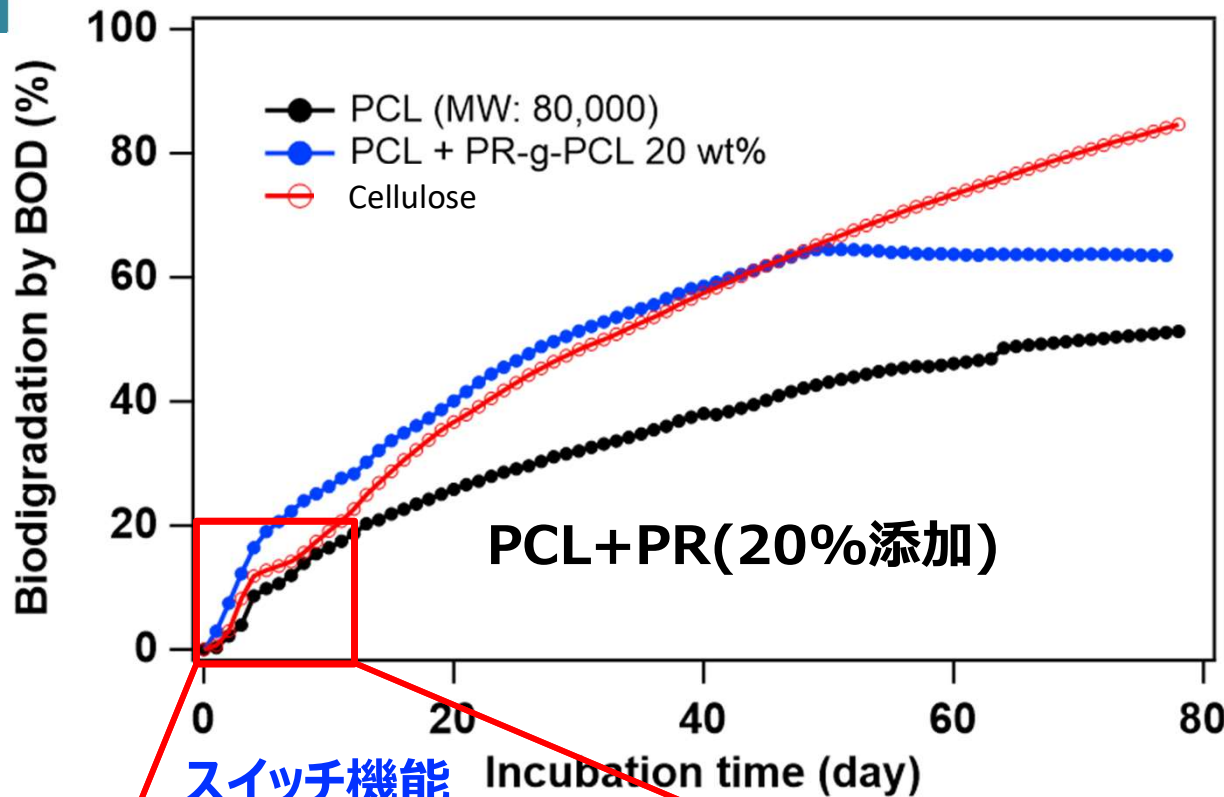
3. Cl⁻のラジカル化



4. 水素引き抜き反応 or 電子移動反応



ポリロタキサン添加PCLの海洋生分解性試験

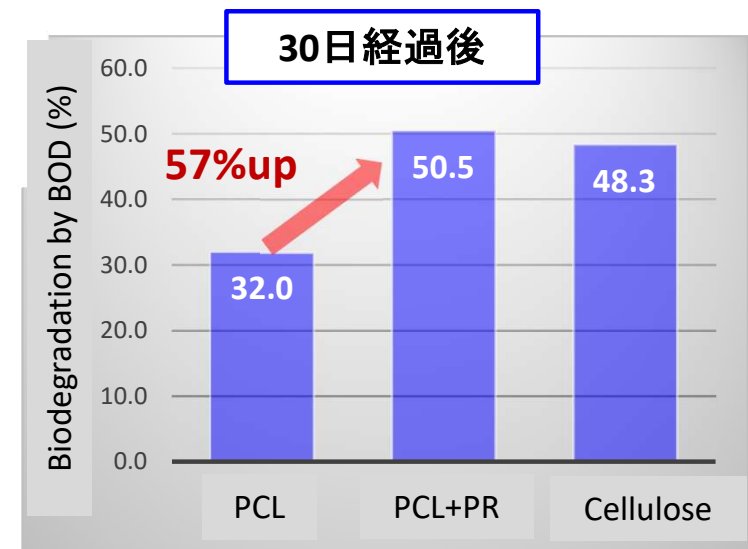
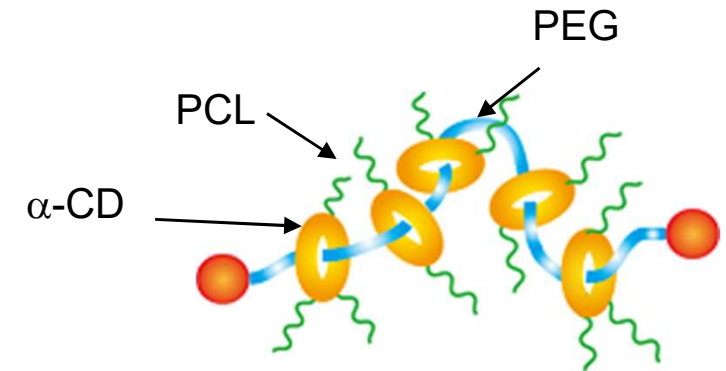


PRの添加によって
PCLの生分解が加速



スイッチ機能

ポリロタキサン (PR) 海洋生分解性分子によって構成

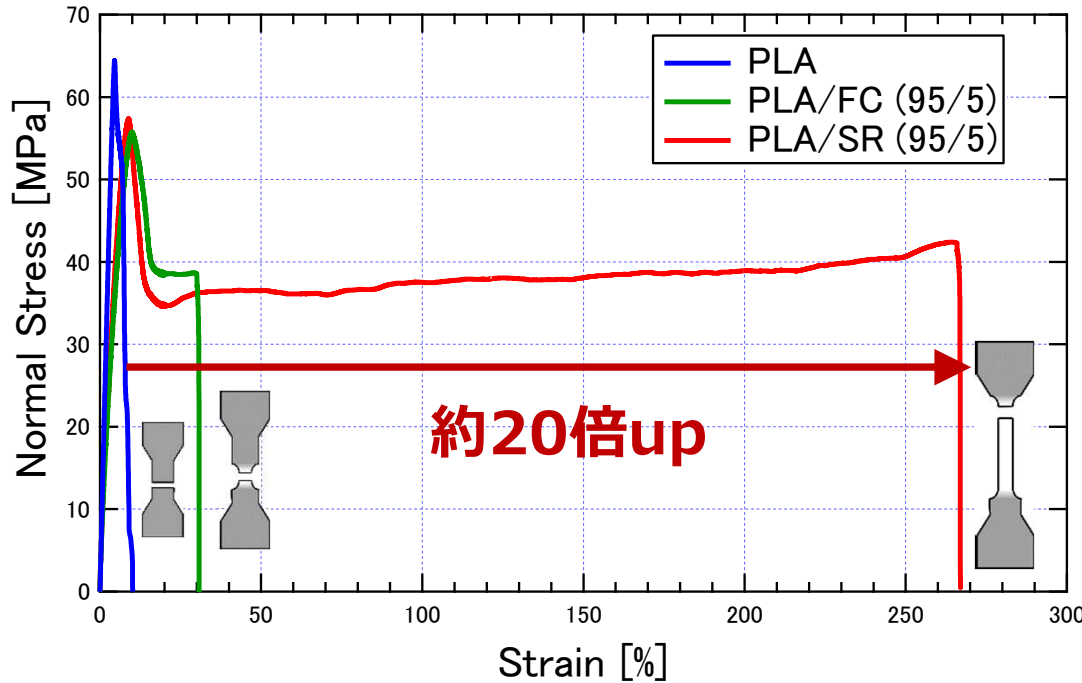


海洋生分解性促進添加剤としての可能性

PLAの力学特性（1軸伸長試験）

MS伊藤PJ

東大 伊藤



PLA

- 破断伸び15%（脆性）

PLA/FC (95/5)

グラフトコポリマー5%添加

- 破断伸度がPLAの2倍（やや延性）

PLA/SR (95/5)

ポリロタキサン5%添加

- 破断伸度がPLAの20倍（延性）

ポリロタキサンの5%添加でヤング率や降伏応力を大きく低下させることなく、PLAの破断伸度を20倍に増加（タフ化）

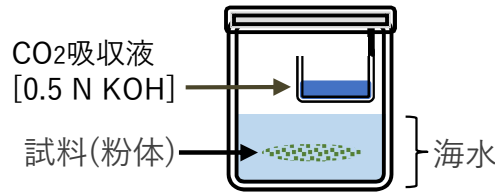


ポリロタキサンを添加剤として、海洋生分解性のスイッチ機能と強靱性向上の同時実現を目指す。

	Young modulus	Elongation at break	Yield stress
PLA	3.7 GPa	15 %	64 MPa
PLA/FC (95/5)	3.0 GPa	30 %	55 MPa
PLA/SR (95/5)	3.1 GPa	287 %	57 MPa

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、試験期間が長い
(6ヵ月～2年)



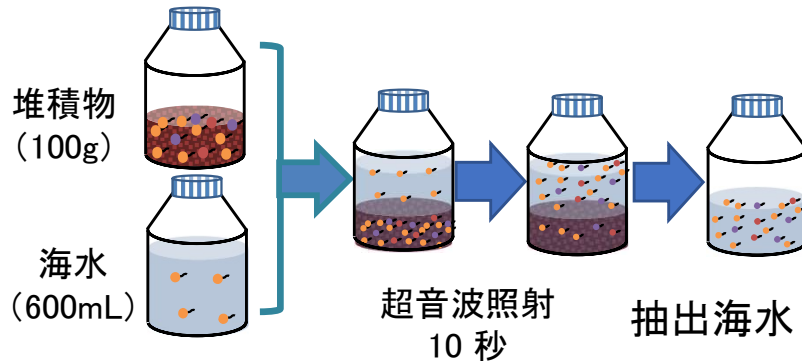
💡 植種を高活性化し、海洋生分解の加速化を図る

ISO 23977-1による海洋生分解度 装置概要

実験

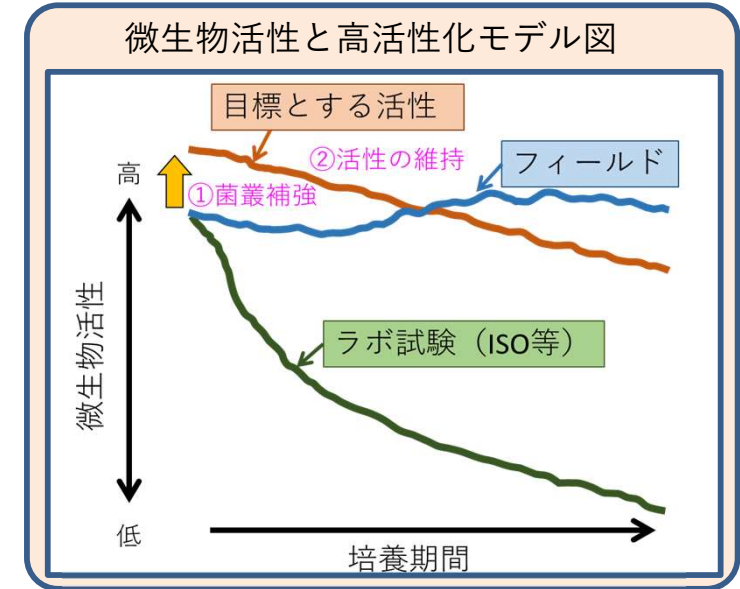
(1) 初期活性の向上：堆積物を用いた抽出海水

1) 抽出海水の調整



(2) 活性の維持：N、P添加

・ 栄養源となるNH₄Cl 0.05 g/L、KH₂PO₄ 0.1 g/Lを添加



2) 海水・堆積物中の菌叢解析



抽出海水を用いることで、海水のみと比較して菌叢の多様化が期待される。

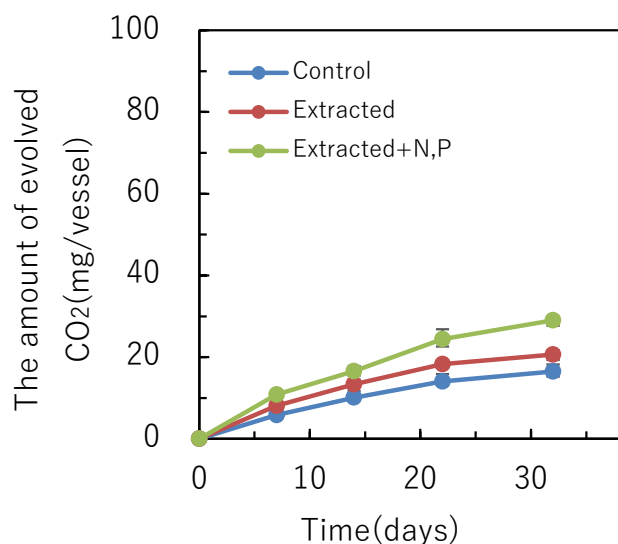
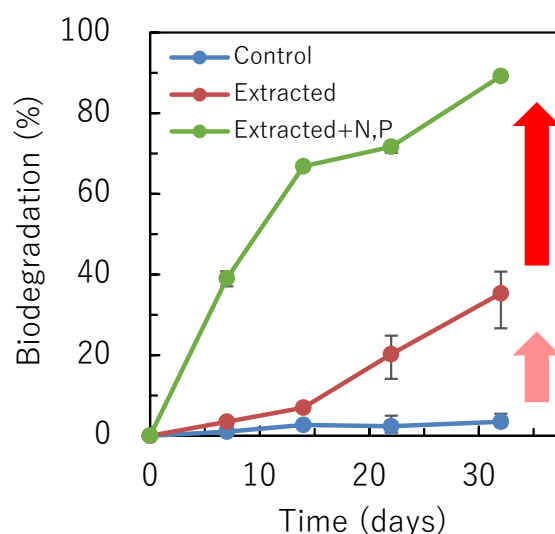
結果と今後の予定

植種源：神奈川県一色海岸（2021年8月）

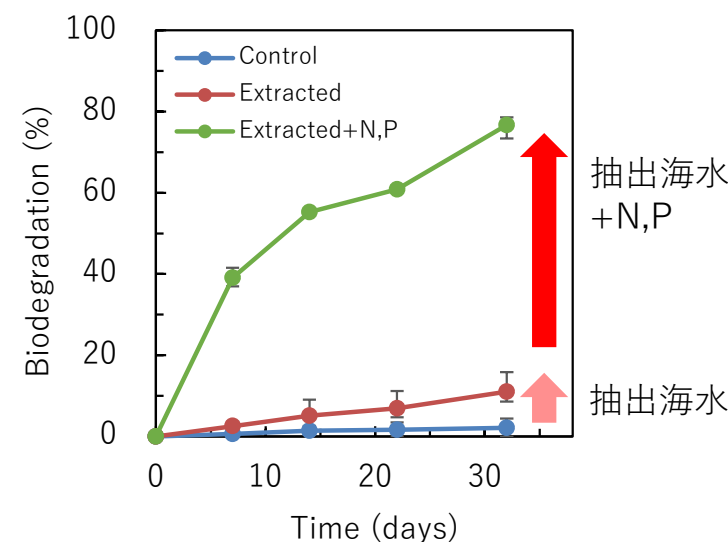
植種：原海水 (control)、
抽出海水 (extracted)

抽出海水 + N,P添加 (KH₂PO₄ [0.1 g/L], NH₄Cl [0.05 g/L]、培養開始前に添加)

	全有機炭素	全窒素量	全リン量
海水	2.0 mg/L	2.6 mg/L	0.1 mg/L
堆積物	1.3 mg/g	0.4 mg/g	0.2 mg/g

ブランク容器のCO₂発生量Reference material,
Cellulose

PCL (ポリカプロラクトン)



- ✓ 海水による海洋生分解度試験において、抽出海水を用い、栄養源N、Pを添加することで、**海洋生分解速度の加速化**が図れた。**海水によるバラツキも減少**。
- ✓ 分解過程の中間生成物の分析及びオリゴマー等の**安全性の評価**を実施予定
- ✓ ラボ試験と並行して、**フィールド試験での分解過程**を調査予定

