

光スイッチ型海洋分解性の可食プラスチック の開発研究

発表者：金子達雄、山口政之、谷池俊明、小川誠（北陸先端科学技術大学院大学）

PM：金子 達雄

国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 教授

PJ参画機関：国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学、国立大学法人神戸大学、
国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学、国立大学法人鹿児島大学、
学校法人東京理科大学、国立大学法人東京農工大学、
国立研究開発法人産業技術総合研究所、地方独立行政法人大阪産業技術研究所

北陸先端科学技術大学院大学としての最終目標

【研究項目①-1】

イタコン酸と各種ジアミンを反応させることでピロリドン環を含有する各種バイオナイロンブロックを得る。この時アミノ酸型、ジカルボン酸型、ジアミン型、末端修飾型のいずれにおいても代表的なサンプルに関しては1kg規模で純度99%以上の化合物を生産することを目標とする。また、各種バイオナイロンブロックから、各種ナイロン、PET、ポリウレタンの中で代表的なサンプルに関しては10kgのパイロットスケールで、分子量5万以上、純度99%以上のポリマーを生産することを目標とする

【研究項目①-2(赤字の部分が担当)】

これまで得られた成果と知見からプラスチックに対して光学的、力学的に悪影響を及ぼさず、海洋に出るまでの間の物理的、化学的、生物的な刺激により表面が破損した時に初めて光触媒活性を発現し、酸化分解活性と光誘起超親水性の2つの効果により、内部に水と菌を入り込みやすくさせることで、内部から生分解を起こすような調湿材料と光触媒の複合体を開発とそのメカニズムを明らかにする。

【研究項目①-3】

光スイッチ型分解性ポリマーに添加することで、塩分非存在下に染色堅牢度5級以上に相当する耐候性を有し、且つ、塩分存在下で速やかに分解する添加剤システムを開発し実用化する

【研究項目①-4】

ON型およびON/OFF型光スイッチ生分解性プラスチックの成形加工方法を確立すると共に、汎用材料を上回る性能を付与する普遍的技術を構築する

【研究項目②-2(赤字の部分が担当)】

使用中は樹脂表面に生分解菌が増殖しないような光触媒による抗菌性を示し、使用後に海中、海底、コンポストなどの暗所で抗菌活性が失われ、生分解が進行するOFF型光スイッチシステム開発とそのメカニズムを明らかにする。

【研究項目⑦-1】

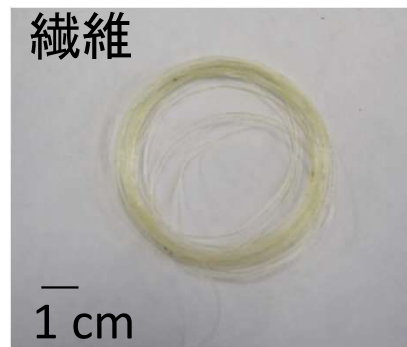
低炭素型の量産プロセスで製造された海洋分解性プラスチック素材を用いた製品が普及した場合の世界規模のGHG(温室効果ガス)削減効果を算定する。

最終目標のイメージ

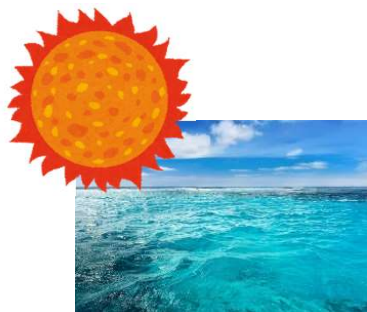
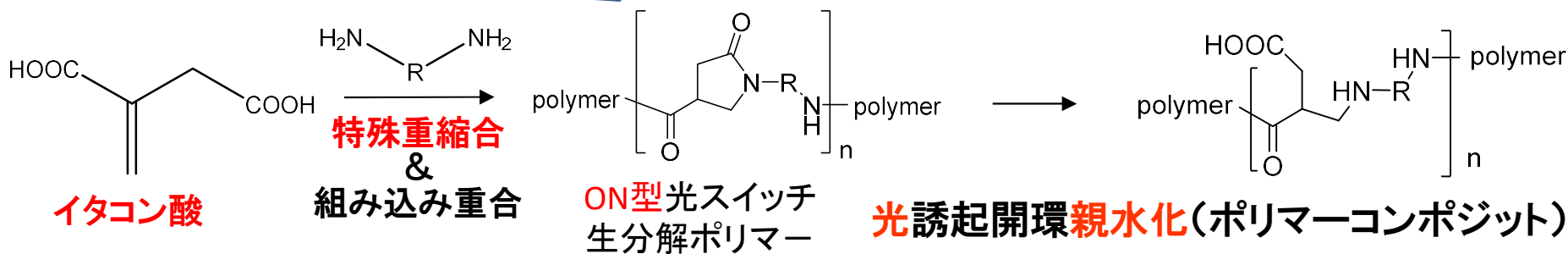
光スイッチ海洋分解システム



イタコン酸/生分解性プラ/光触媒の組み合わせで達成

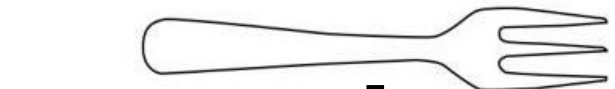
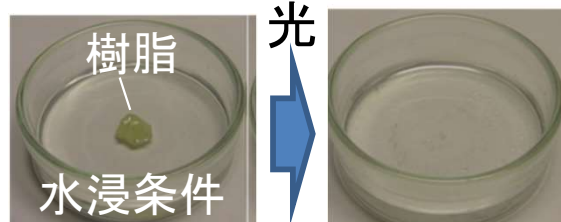


成果物:光触媒との複合体

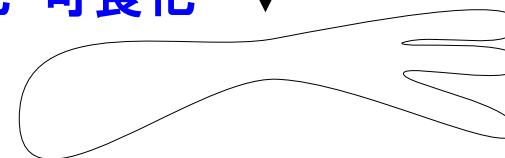


海水+太陽光

ON型光スイッチにより海洋分解性を与える(海面浮遊型)

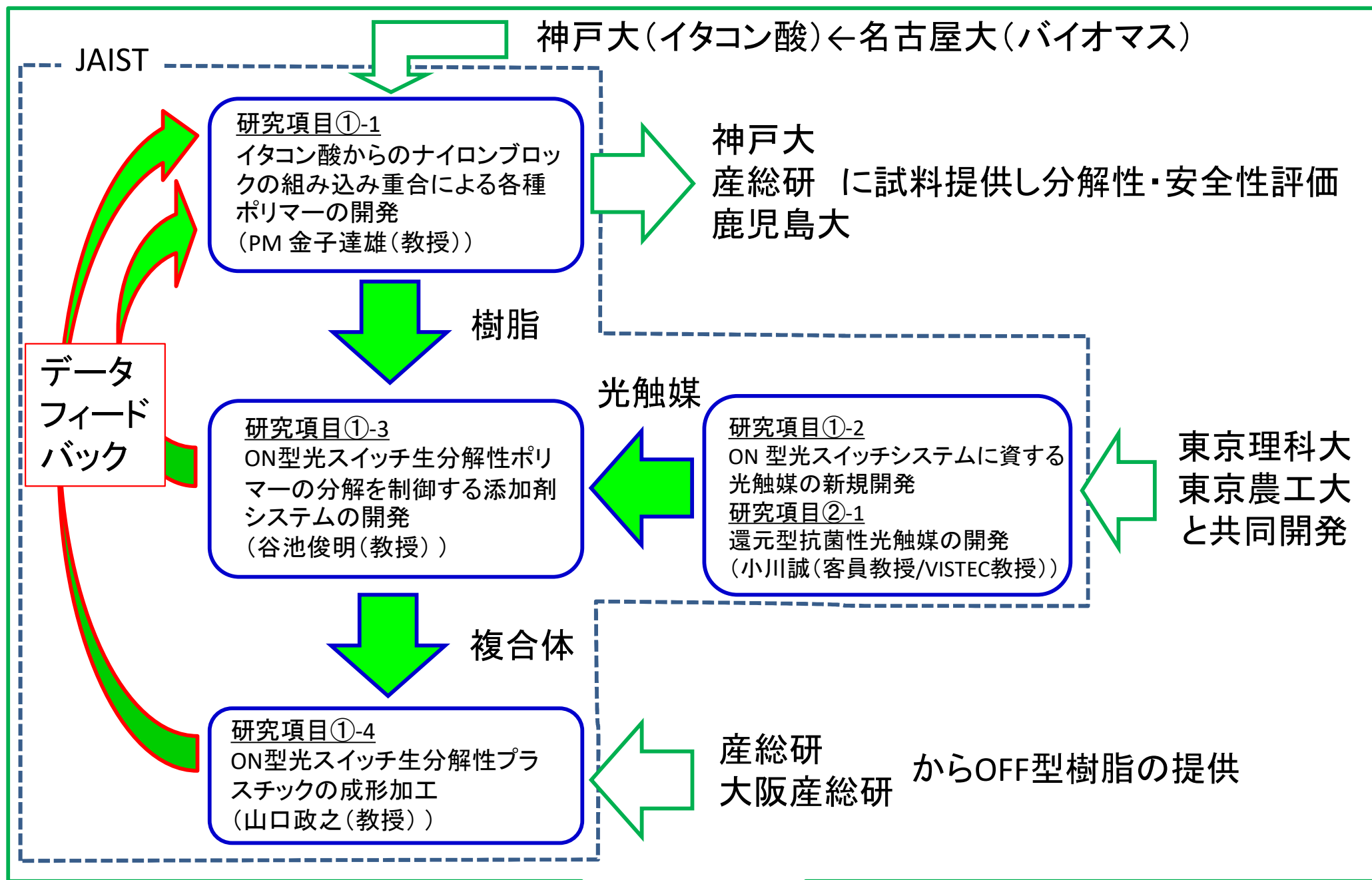


軟化・可食化



軟化と共に消化分解するため、捕食しても鋭利にならず軟化を伴い安全に消化管から排出

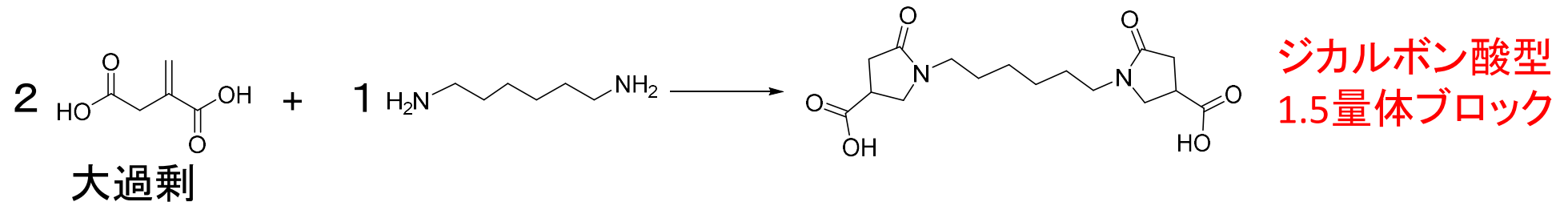
JAIST 研究体制(他機関との関係)



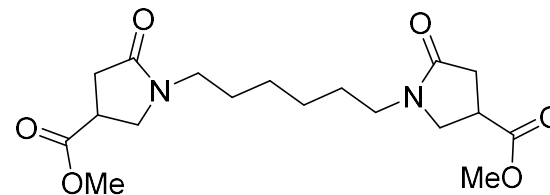
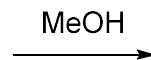
研究項目①-1

①様々な構造のバイオナイロンブロックの合成に成功した

計画書に記載した混合比をずらした塩モノマーからは明確な構造のブロックとはならなかった。そこで以下のような逐次合成法を用いた



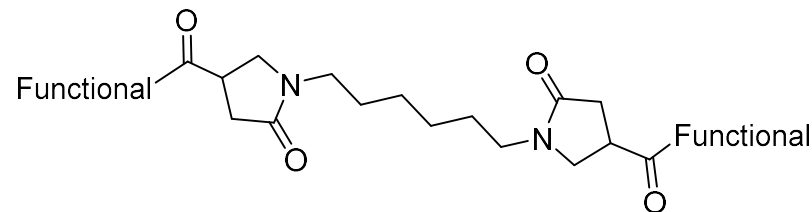
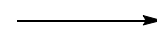
ジカルボン酸型
1.5量体



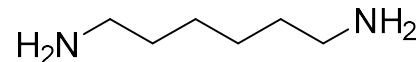
ジエステル酸型
1.5量体ブロック

ジカルボン酸型
1.5量体

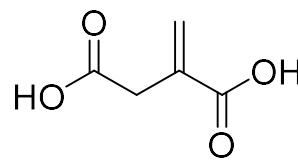
機能性物質



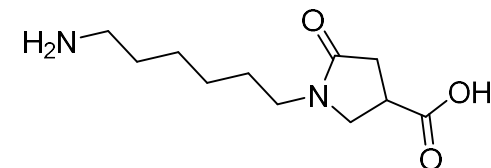
末端機能化ナイロンブロック



protection



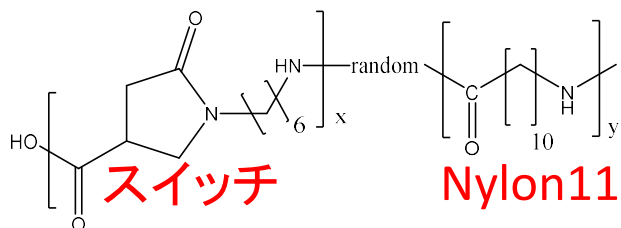
deprotection



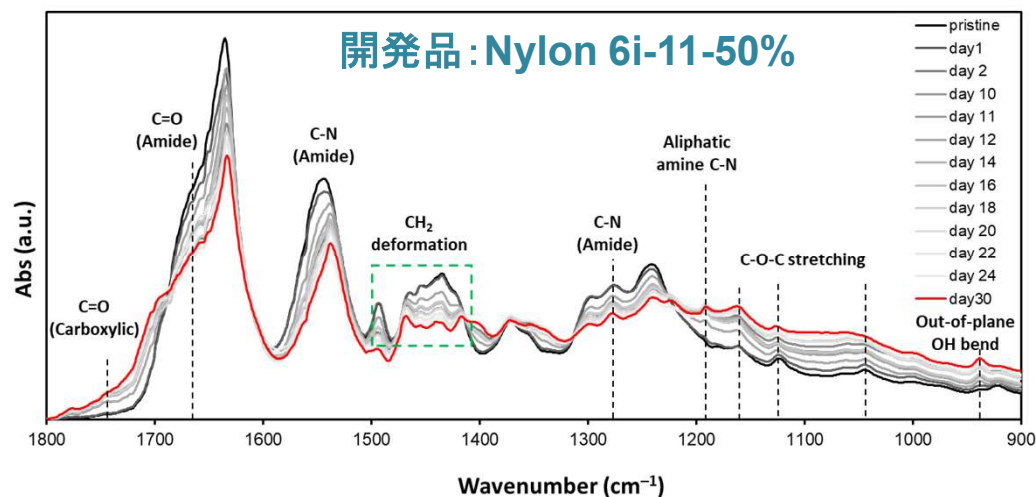
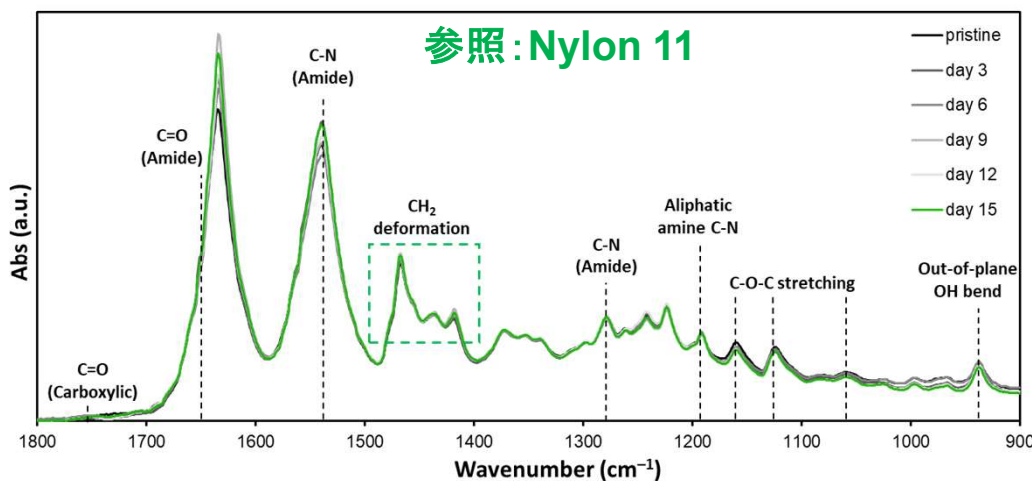
アミノ酸型1量体ブロック

研究項目①-2、①-3、②-2

② Nylon11に組込したON型光スイッチは「太陽光」+「水」共存下で分解を飛躍的に促進した



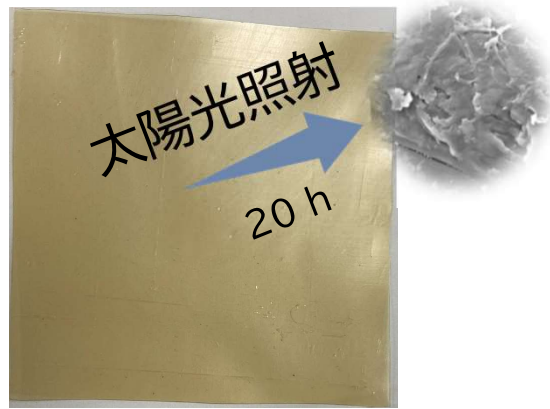
「太陽光」+「海水」で
ゲル状物質へと分解



③ 光触媒とのナノコンポジット化フィルム（溶融混練）にて光劣化促進を確認した



Nylon 6i-11-50%-CuI



Nylon 6i-11-50%-CuI/TiO₂ (0.5 wt%) Nylon 6i-11-50%-CuI/開発光触媒 (0.5 wt%)



- ・調湿材料としては粘土鉱物が適正と判断
- ・抗菌性光触媒としては窒化炭素が適正（農工大から詳細説明）

④ON型光スイッチ組込Nylon11の熱架橋を抑制する添加物を見出した

試料 Nylon6i,11-75%

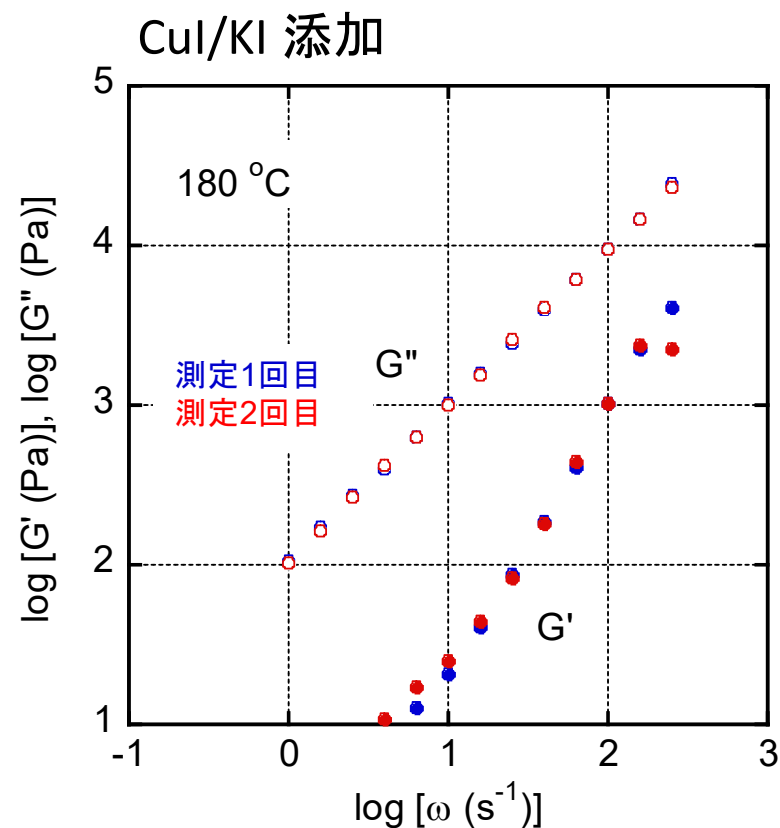
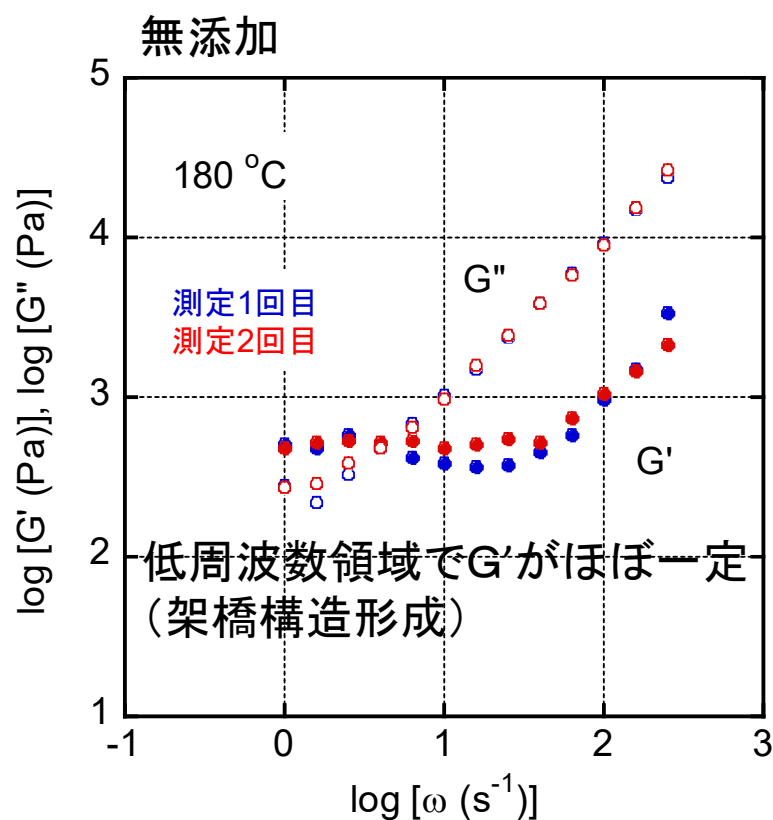
安定剤:ヨウ化カリウム、ヨウ化銅(I) (関東化学) 共に1%添加

安定剤の混合

樹脂は50°Cで4時間真空乾燥

30 cc のミキサーを用いて, 180°C, 60rpmで5分間溶融混合

サンプルセット(10分) → 1回目測定(90秒) → 2回目測定(90秒) 合計測定時間13分

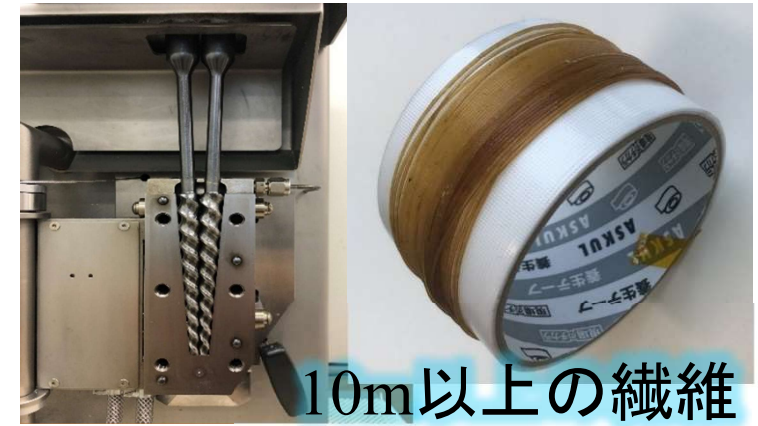


CuI/KIの添加により架橋反応は大幅に抑制可能と判明

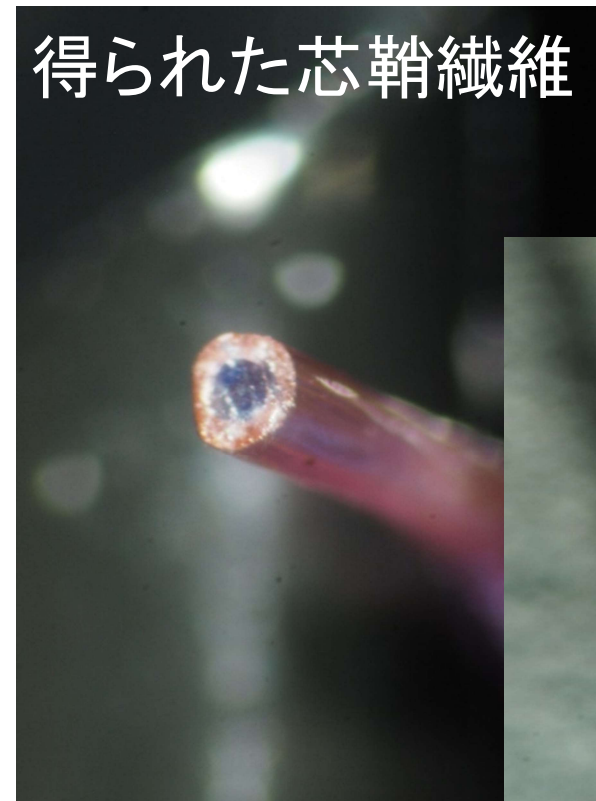
研究項目①-4

⑤ON型光スイッチ組込Nylon11に最適な加工温度範囲を見出し長繊維を作製した

Temp (°C)	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180
Resin Force (N)	5000 <	5000 <	5000 <	2700	1500	900	850	700	600	550



⑥モデルポリマー(ポリスチレン)で芯鞘構造繊維の作製システムを構築した



LCA評価は、狭義の製品LCA（テーマ1）と広範囲に削減貢献量の算定（テーマ2）に区分けして検討

	概要	対象とする製品	進捗内容
テーマ1 製品LCA	新素材による新製品（衣類等）のライフサイクルのCO2排出量を詳細に算定する。 今期は新素材の原材料調達段階(ソルガム育成~イタコン酸~光触媒ナイロンブロック~紡糸)におけるラボデータを収集しCO2算定を行い、CO2の発生状況を把握する。	光触媒を混練した新素材ナイロン糸	原材料調達段階のLCA(2回) ①1回目のLCAを実施し、CO2排出量削減ポイントをフィードバック。 ②ラボデータ再収集。 ③LCA計算及びさらなる削減の方向性の考察。
テーマ2 削減貢献量	新素材が普及した場合に、海洋マイクロプラスチック(以下MP)汚染防止を通じてどのように世の中のCO2削減に貢献するかを検討し、モデル化し可能な限り定量化する。 新素材がない現在において衣類からのMPの放出を抑制するための手段とそれに伴うCO2排出量を削減貢献量として見積もる。	衣類、PETボトル、被覆肥料	①海洋プラスチックごみの現状調査。 ②衣類以外の対象製品・プラスチックの選定（PETボトル、被覆肥料）。 ③対象製品・プラスチックの環境への排出スキームの調査

テーマ1：製品LCA アウトプット例

原材料調達段階のLCA計算結果(2回目)

プロセス	最終製品1kgあたりのCO2排出量[kg]			
	①投入物質起源CO2	②エネルギー起源CO2	③排出物起源CO2	合計
紡糸	0.00	132.63	5.94	138.58
混練	0.22	518.18	0.99	519.39
NaNbO3の合成	1.30	14.33	0.03	15.66
C3N4の合成	11.13	42.58	0.00	53.71
ナイロン合成	72.49	2.68	0.14	75.30
イタコン酸製造(発酵)	242.94	12,437.59	2.00	12,682.53
イタコン酸製造(酵素糖化)	108.34	1,555.05	0.00	1,663.39
イタコン酸製造(バイオマス前処理)	3,581.05	3,182.90	3.99	6,767.94
ソルガム生産				0.00
合計				21,916.49

紡糸（最終製品）1kg製造時CO2排出量は収率増などの取り組み結果として、前回LCAの1/100のCO2排出量にまで削減効果が得られた。

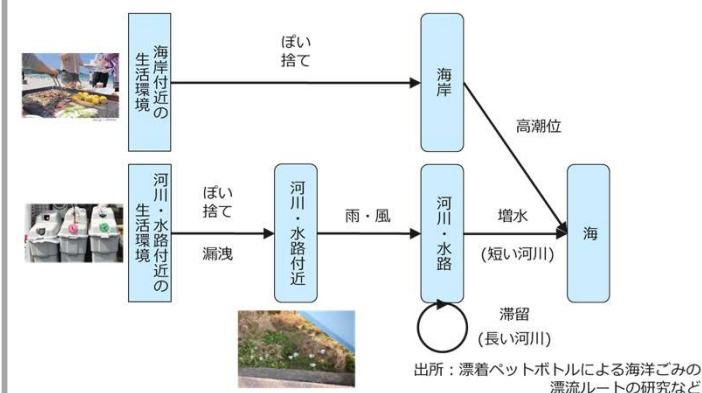
さらなる削減の方向性について

プロセス	削減の方向性
紡糸	収率向上の検討。スケールアップ係数の見直し。
混練	スケールアップ係数の見直し。
NaNbO3の合成	活性増加による配合比率の低減。
C3N4の合成	活性増加による配合比率の低減。
ナイロン合成	CO2排出量の高い溶媒の見直し。
イタコン酸製造	菌体の遺伝子改変による発酵収率の向上。ワットモニターによる電力量精査。
ソルガム生産	引き続きのデータ収集。

引き続き収率向上や、触媒の活性増加による配合比率の低減等を切り口に排出量削減を目指す。

テーマ2：削減貢献量 アウトプット例

PETボトルの排出スキーム



今回の調査結果に基づき、本プロジェクトの素材が普及しなかった場合に起こり得る、製品・プラスチックの環境流出抑制シナリオを作成する。

達成状況:

研究項目①-1

イタコン酸から明確な構造のジカルボン酸型、ジアミン型およびアミノ酸型のナイロンブロックの合成手法を確立し、ポリエステル等への組み込みの準備がなされた。

研究項目②-2

調湿材料として粘土鉱物(モンモリロナイト)を選択してコンポジット化し、力学物性等を測定した所、力学強度、弾性率、延伸率の全てにおいて改善された。

研究項目①-3

劣化試験法を確立し、ON型光スイッチを組み込んだナイロン11に関して、(海)水中で光照射することで劣化が飛躍的に促進される現象を初めて確認した。

研究項目①-4

ON型光スイッチを組み込みナイロン11の架橋防止にはCuIが効果的であることを確認し、150-180°Cが最適な加工温度であることが分かった。同時に芯鞘構造繊維作製のシステムを構築した。

研究項目②-2

抗菌性を持つ光触媒としては $g\text{-C}_3\text{N}_4$ などの窒化炭素が適していることが判明した。

研究項目⑦-1

イタコン酸由来新素材の原材料調達段階におけるラボデータを収集しCO₂の発生状況を把握した。また、衣類からのMP放出抑制に伴うCO₂排出量を見積り、MPの発生しない新素材が普及した場合のCO₂削減貢献量とした。

