# 持続可能開発目標達成支援事業 (aXis) A タイプ研究分野「環境・エネルギー」

研究課題名「持続可能な天然ゴムエコシステムの社会実装拡大に向けた

技術開発と新産業の創出」

相手国名:ベトナム

## 終了報告書

### 研究期間

2020年4月1日から2022年3月31日まで

研究代表者: 河原成元

長岡技術科学大学·教授

## I. 国際共同研究の内容 (公開)

### 1. 当初の研究計画に対する進捗状況

(1)研究の主なスケジュール

TUNNER D. VC 41		2020	年度			2021	年度	
研究題目・活動	4~6月	7~9月	10~12月	1~3月	4~6月	7~9月	10~12月	1~3月
(当初計画) 1. タンパク質フリー天然ゴム大量生産に向けたゴム固形化技術の確立 1-1 SDD装置の作製 1-2 SDD法による固形ゴムの調製	加熱方法 の決定 ◆→ 脱タンパク 価法決定		を駆使) → 固形ゴム記 検証(日2	評価 評価	ゴム  検証			
(修正計画) 1. タンパク質フリー天然ゴム大量生産に向けたゴム固形化技術の確立 1-1 SDD装置の作製 1-2 SDD法による固形ゴムの調製	加熱方法 の決定 ◆→ 脱タンパク ムの評価法	, <u>19</u> 71.		■形ゴム評価検証	HUST に記 ・ 天然 =	条件の決 设置) 『ム・脱タン Sよび構造角	/パクゴム(	表置を → ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
(当初計画) 2. タンパク質フリー天然ゴム製品開発のための加硫技術の確立 2-1 ラボスケールでのラテックス加硫配合最適化 2-2 SDD法による加硫配合最適化	タンパク 質フリー 天然ゴム ラテック スの調製 ◆	加硫配	合の最適化	加硫配合の最適化				
(修正計画) 2. タンパク質フリー天然ゴム製品開発のための加硫技術の確立 2-1 ラボスケールでのラテックス加硫配合最適化 2-2 SDD法による加硫配合最適化	<i>タンパク</i> ◆	質フリー天		ックスの訓	<b>引製</b> 		加硫配合	の最適化
(当初計画) 3. 天然ゴム製品の生分解技術の確立とその 国際標準化 3-1 天然ゴム分解菌と脱硫酵素による天然 ゴム製品分解系の拡大 3-2 天然ゴム分解能評価系の確立 3-3 天然ゴム分解反応条件の最適化	脱硫と低語との形成と	の分系	解能評価の確立と物の同定応の融合家	』果の検証 <del>→</del>				
(修正計画) 3. 天然ゴム製品の生分解技術の確立とその国際標準化 3-1 天然ゴム分解菌と脱硫酵素による天然ゴム製品分解系の拡大 3-2 天然ゴム分解能評価系の確立 3-3 天然ゴム分解反応条件の最適化	脱4	流と低分子	化反応の融		上 能評価系の 脱硫と個	確立と産物 :分子化反応	<b></b>	長の検証 ▶
(当初計画) 4. 資源回収型廃水処理を核とした環境保全技術の開発 4·1 天然ゴム製造廃水からの有機物・窒素除去とメタン回収の技術開発 4·2 密閉型DHSによるアンモニア及び揮発性有機化合物除去技術の開発 4·3 現行処理システムの水質調査と温室効果ガス排出削減の評価	ラボスク	アール処理。 密閉型 DH	リアクタ <sup>、</sup> →	-	ンモニア処	理実験		

(修正計画) 4. 資源回収型廃水処理を核とした環境保全技術の開発 4·1 天然ゴム製造廃水からの有機物・窒素除去とメタン回収の技術開発 4·2 密閉型DHSによるアンモニア及び揮発性有機化合物除去技術の開発 4·3 現行処理システムの水質調査と温室効果ガス排出削減の評価	4			よる連続原	ア処理実験 → 現2	た テ処理プロ・ つ現地調査	実規模 ターのi せ	リ <i>ア</i> ク 設計 データ 解析
(当初計画) 機材導入 SDD装置	装置仕様 の決定	本邦調達	ベトナム 税関通過 <b>◆</b>	相手国設置工事				
(修正計画) 機材導入 SDD装置	装置仕様 の決定	<b>-</b>	本邦調達		輸出	手続	ベトナム 党関通過 → <b>◆</b>	相手国設置工事
(当初計画) 機材導入 ガスクロマトグラフ装置	本邦調達							
(修正計画) 機材導入 ガスクロマトグラフ装置	本邦調達							
(当初計画) 渡航活動	SDD 所パ稼査・3 設脱ク働(2) 理ム上・ 成立(2) 理ム上・	廃水処理	人・5 日)	SDD 装  ◇開ワ	置立ち上げ 置立ち上け パークショッ	*(3人・5 ップ (3人・	日) 4日)	
(修正計画) 渡航活動			<b>1</b>				SDD 装置 (1 人・)	

#### (2) プロジェクト開始時の構想からの変更点(該当する場合)

新型コロナウイルスの影響により、当初1年間の予定であった研究期間が2年間に変更された。変更後のスケジュールは上記の通りである。

#### 2. プロジェクト成果の達成状況とインパクト (公開)

#### (1) プロジェクト全体

人類未踏の挑戦的研究課題である「タンパク質フリー天然ゴム(窒素含有率 0.00 w/w%)の大量生産」は、年間約 5 千万トンの  $CO_2$  排出を食い止める技術として注目を集めている。これは、タンパク質フリー天然ゴムが、新しい精製技術の産物であり、化石資源由来の合成ゴムを植物由来の天然ゴムに置き換えるポテンシャルを秘めていることによる。本研究では、タンパク質フリー天然ゴムの大量生産を将来目標に掲げ、そのゴム固形化技術を含む周辺技術を確立する検討を行った。

天然ゴムは、パラゴムノキ(Hevea brasiliensis)から得られる植物由来の二次代謝産物である。その消費量は年間約1,300万トン(全ゴム消費量の約46%)と膨大であり、パラゴムノキのプランテーション(約1,000万 ha)は年間約3.3億トンのCO2を固定している。この天然ゴムの約10%(自動車以外の手袋、医療衛生用品等)が合成ゴムに置き換えられ、パラゴムノキのプランテーションの約10%が未利用地になる可能性が出てきた。これに加え、天然ゴムはタンパク質や脂質等の非ゴム成分を取り除くことによりタイヤの原料として自動車の低燃費化に貢献できるはずであるが、現行の精製技術では非ゴム成分の除去が不十分であるため要求を満たせないことが問題となっている。それ故、天然ゴムは、脱化石資源化、CO2排出削減及び持続可能開発ゴール(SDGs)の13(気候変動)への貢献が大きいと期待されているにもかかわらず、その市場の一部が合成ゴムに置き換えられている。この状況を打開するためには、JST-JICA SATREPS(2010年)「天然ゴムを用いる炭素循環システムの構築(ESCANBER)」を基盤とし、タンパク質フリー天然ゴムを大量生産することを目標とする新たな国際共同研究を天然ゴム生産国と実施する必要がある。

本国際共同研究の目的は、SDGs 達成に向け、ラテックスアレルギーの影響により化石資源由来の合 成ゴムに置き換えられた天然ゴムの市場(天然ゴムの約 10%)を取り戻すことにより、パラゴムノキの プランテーション拡大と合成ゴム生産減を図り、CO2 排出量を年間約 5 千万トン削減することである。 さらに、タンパク質フリー天然ゴムを固形化することにより天然ゴムから低燃費タイヤを製造する先鞭 をつけ、年間約6千万トンのCO2排出を伴う化石資源由来の合成ゴムを天然ゴムに置き換えるための基 盤(技術科学イノベーション(STI for SDGs))を築くこと及び天然ゴムの利用増に基づく気候変動の適応 策として未利用のブッシュにパラゴムノキのプランテーションを拡大するための基礎を築くことであ る。具体的には、①タンパク質フリー天然ゴムの大量生産に向けたゴム固形化技術の確立、②タンパク 質フリー天然ゴム製品開発のための加硫技術の確立、③天然ゴム製品の生分解技術の確立とその国際標 準化及び④資源回収型廃水処理を核とした環境保全技術の開発を行う。これにより創出される新産業は、 精製天然ゴムを原料とする新産業、合成ゴムを天然ゴムに置き換える新産業、分解天然ゴムを原料とす る新産業及び廃水処理の資源循環・環境保全技術による新産業である。さらに、ベトナム及び周辺国の 科学技術を支え、天然ゴム産業を先導する技術者及び研究者を養成するための真に連携が強い科学・技 術アカデミーを構築するための活動を行う。2020年度は、新規ゴム固形化技術であるスプレードラムド ライ(SDD)装置の設計と製造、実際のロールを用いた天然ゴムラテックスの乾燥状態の検証、天然ゴ ムラテックスを 150 ℃、45 秒間乾燥した実証試験、加硫剤を配合した実証試験、加硫天然ゴムの生分解 におけるパイロットスケールでの反応を構築するための微生物分解の実証試験、天然ゴム廃水からのメ タン回収を向上するためのラボスケールの ABR の設置、脱タンパク質化天然ゴムを製造する工程から 排出される廃水処理の実証試験を実施した。2021年度は、モデル SDD 装置を用いて調製した固形天然

ゴムの FT-IR 測定・ゲル含有率測定・グリーン強度測定による劣化評価、加硫天然ゴムの TEM 元素マッピング分析および FIB-SEM-EDS 深さ方向分析による ZnO の分散解析、加硫天然ゴム分解に関わる白色腐朽菌成分の抽出、ポリイソプレン低分子化酵素生産系の確立、加硫天然ゴム分解評価系の試作、電気伝導物質を含有したゲルビーズを添加したバイオリアクターの連続処理実験、新しい微生物保持担体の開発、既存の廃水処理システムからの温室効果ガス排出量の算出を実施した。なお、SDD 装置は、3月11日に天然ゴム生産国であるベトナムのハノイ工科大学に設置した。実証試験は、3月中に完了する予定である。

国際コーディネーターは、コロナ禍の影響によりベトナムではなく、2020年6月1日より日本で国際コーディネーターとしての職務に従事した。具体的には、計14回のTV会議の準備と進行、3回の長岡技術科学大学への出張、電話・メールを通じた関係者との連絡、ベトナム周辺国(タイ)における研究動向及び市場動向の調査等、国内外における国際コーディネーター活動を行った。また、タンパク質フリー天然ゴムの市場調査、および、これに関連する東京の企業2社への訪問も行った。主な活動内容は以下の通りである。

- 1) SDD 装置: SDD 装置作製に関する調査および打合せ、予備試験に関する日程調整、入札のための情報収集、落札者決定後の装置搬送・据付業者の検索及び決定、SDD 装置設置に関する現地調査(遠隔)、装置を設置する部屋の床耐荷重調査、配管調査
- 2) ベトナムの状況調査: 在ベトナム日本国大使館公使へのコンタクト、Hitachi Zosen Vietnam Co., Ltd., Hanoi Branch へのコンタクト、国際コーディネーター(JST aXis『ベトナム在来豚の特性を活用した内在性レトロウイルス(PERV)フリー系統の開発』)との情報交換、ハノイ工科大学教員との情報交換、外務省の情報確認、旅行代理店情報収集
- 3) ベトナム進出企業への訪問調査(日本)
- 4) ベトナムおよびタイの天然ゴム産業に関する調査

これらの情報に基づき、SDD 装置作製の進捗状況、コロナ禍の影響下におけるベトナムの状況、渡航の可能性、天然ゴム産業の状況を把握し、対策を検討した。

博士研究員は、ベトナムのハノイ工科大学で SDD 装置の実証試験を行うため、2021 年 11 月より雇用した。ベトナム渡航を 12 月に予定していたが、コロナ禍の影響が再度深刻となったため日本に留まり、長岡技術科学大学で天然ゴムの構造解析、精製、架橋に関する研究を行った。更に、共同研究企業を訪問し、SDD 装置の操作を習得した。コロナ禍が収束した後、ベトナムへ渡航し、直ちに活動できるように準備を整えた。

(2)研究題目1:「タンパク質フリー天然ゴム大量生産に向けたゴム 固形化技術の確立」

研究グループ A (リーダー:河原成元)

- ① 研究題目1の当初の計画(全体計画)に対する当該年度の成果の達成状況とインパクト
  - 1-1 研究活動: SDD 装置の作製

天然ゴムは、現在、130°Cでラテックスを2時間乾燥する ことにより製造されている。この乾燥工程は、天然ゴムにと



図 1 誘電加熱装置 【終了報告書】【210531】

って過酷であり、劣化が起きるため、新たな乾燥技術を開発 することが望まれていた。2020年度は、SDD装置の作製に 関する調査(図1)、デモ機を用いた予備試験、仕様策定、 入札、落札業者決定、SDD 装置のハノイ工科大学ゴム科学 技術研究所への搬送・据付業者の決定、SDD 装置設置に関 する現地調査(遠隔)、装置を設置する部屋の床耐荷重調査、

配管調査を行った。2021 年度は、SDD 装置 を製造し (図2)、日越間で MOU を締結し てから SDD 装置をハノイ工科大学に設置 するための輸入ライセンスを取得後、動線 を確認した。SDD 装置は、コロナ禍の下で ベトナムへ輸送するために立てた周到な計 画に基づき、2月15日名古屋港発、2月24 日ハノイ港着の船便で輸送した。2月24日 に勃発したロシアのウクライナ侵攻により 税関手続きに時間を要したが、3月11日に ハノイ工科大学に設置することができた (図3)。これにより、2022年度内に実証試 験を完了できるようになった。実証試験で は、消費電力量を計測し、二酸化炭素排出 削減量を現行法と比較することにより、 SDD 装置の優位性を検証する。



図 2 SDD 装置













図3 ハノイ工科大学への SDD 装置の搬入作業

#### 1-2 研究活動: SDD 法による固形ゴムの調製

2020年度は、SDD装置のデモ機を用いた予備試験により、固形天然ゴムが調製できることを 確認した。また、日本側及びベトナム側研究機関に SDD 装置のモデルとなる加熱装置を設置し た。このモデル SDD 装置に市販の高アンモニア天然ゴム(HANR)ラテックスおよび脱タンパ ク質化天然ゴム (DPNR) ラテックスを噴霧し、150℃で45秒間乾燥することにより、水分含有 率が 0 w/w%程度の固形天然ゴムを調製した。さらに、得られた固形天然ゴムは、酸化および分

子鎖切断が抑制できたことにより、天然ゴムの高い立体規 則性 (cis-1,4-イソプレン) を保持できていることが検証され た(図4)。2021年度は、SDD法により調製した固形天然ゴ ムの構造解析および物性試験を行った。構造解析では、FT-IR スペクトルの 1720~1730 cm<sup>-1</sup> にカルボニル基に由来す る吸収帯が現れなかったこと及び「H-NMR スペクトルの 2.7、3.5~4.3、9.5 ppm 付近にエポキシ基、ヒドロキシ基、 ホルミル基に由来するシグナルが現れなかったことから酸 化劣化は起きていないことを確認した。さらに、物性試験で は、SDD 法により調製した固形天然ゴムの未加硫状態での



NMR 測定による天然ゴ ムの劣化評価

【終了報告書】 【210531】

応力-歪曲線が研究室で調製した固形天然ゴムの未加硫状態での応力-歪曲線と同じであり、応力は市販の固形天然ゴムより大きな値であったことから劣化は起きていないことを確認した。これにより、タンパク質フリー天然ゴムの大量生産に向けたゴム固形化技術を確立した。

② 研究題目1の当初計画では想定されていなかった新たな展開

SDD装置を用いた天然ゴム乾燥技術は、コロナ禍の影響で装置作製の工期に遅れを生じたが、研究期間が延びたことにより実験条件を検討し、有用性が高いことを十分に検証することができた。このとき重要な役割を果たしたのがコロナ禍で急速に普及したオンライン会議である。オンライン会議により、日本で作製中のSDD装置をベトナム研究者に見てもらいながら研究打ち合わせを行うことができた。このオンライン会議は、住友理工、長岡技術科学大学、ハノイ工科大学および関係企業の間でSDD装置のダクトに関して議論を行うのにも役立った。遠隔で頻繁に打合せが行えるようにようになったことは、大きな収穫であった。オンライン会議は、SDD装置をハノイ工科大学に設置した後も活用し、国境を越えて打ち合わせを頻繁に行いながら研究を進めたいと考えている。一方、SDD装置を用いて固形化した天然ゴムの劣化は、当初計画ではNMR測定により評価する予定であったが、これに加えてFT-IR測定、ゲル含有率測定、引張試験により多角的に評価したことで、SDD法の有用性を実証することができた。これらの解析技術の適用により、SDD法で得られた固形天然ゴムの物性が優れていることを評価できるようになり、SDD法の長所を定量的に検証できるようになった。

③ 研究題目1の研究のねらい(参考)

タンパク質フリー天然ゴムは、天然由来の老化防止剤であるタンパク質を完全に除去しているため、現行技術(130℃で2時間乾燥)を用いて固形化することはできない。そこで、既に小規模な実証試験(FS)を実施した低タンパク質化天然ゴム(タンパク質フリー天然ゴムのモデル)の生産技術と新規ゴム固形化技術(SDD法)とを組み合わせ、タンパク質フリー天然ゴムの固形化技術を確立する。

④ 研究題目1の研究実施方法(参考)

天然ゴムラテックスを SDD に噴霧し、140~170℃で 15~60 秒間乾燥することにより、固形 天然ゴムを回収する。固形天然ゴムの劣化評価は、FT-NMR や FT-IR 測定による構造解析により実施し、天然ゴムラテックスを乾燥するための最適な温度および時間を決定する。また、モデル SDD 装置を用いて決定した最適条件を実機に適応し、天然ゴムラテックスの固形化の実証試験を実施する。

(3)研究題目2:「タンパク質フリー天然ゴム製品開発のための加硫技術の確立」

研究グループ B (リーダー:山本祥正)

- ① 研究題目2の当初の計画(全体計画)に対する当該年度の成果の達成状況とインパクト 2-1 研究活動: ラボスケールでのラテックス加硫配合最適化
  - SDD 装置は、配合剤を処方したラテックスを一様に固形化できるため、加熱プレスすることにより物性に優れる加硫ゴムを製造できる技術である。また、天然の老化防止剤であるタンパク質を除去したタンパク質フリー天然ゴムを劣化させずに加硫ゴムを作製する技術として応用が期待される。2020 年度は、ラテックスに硫黄、ZnO およびステアリン酸を加え、モデル

SDD 装置を用いて得られた配合ゴムを加硫した。また、SDD 法により調製した加硫ゴムの物性は従来法により調製した加硫ゴムよりも優れていることを見出した。さらに、「Single-use medical examination gloves —Specification for gloves made from natural rubber latex」の ISO 原案作成を始めた。2021 年度は、タンパク質フリー天然ゴムのラボスケールでの製造、SDD 法および混練法により調製した加硫天然ゴムの TEM 元素マッピング分析および FIB-SEM-EDS による深さ方向分析を行った。その結果、タンパク質フリー天然ゴムは窒素含有率が 0.00 w/w%だけではなくアレルゲンも 0.00  $\mu$ g/g 以下であり、SDD 法により調製した配合ゴムは ZnO がゴム中に数 $\mu$ m のオーダーで一様に分散していることを見出した。さらに、タンパク質を含む天然ゴムでは、ZnO が非ゴム成分と密に接触することにより加硫ゴム中に数~数十 nm オーダーで均一に分散し、加硫促進助剤として顕著な効果を発揮することを見出した。

#### 2-2 研究活動: SDD 法による加硫配合最適化

SDD 装置のデモ機を用いて SDD 法による加硫配合の最適化を検討した。2020 年度は、SDD 装置のデモ機を用いて、硫黄、ZnO およびステアリン酸を配合した天然ゴムラテックスの乾燥を行った。得られたアズキャスト膜を加硫することにより、優れた物性を示す加硫天然ゴムが調製できることを検証した。2021 年度は、天然ゴムの非ゴム成分がタンパク質、脂質、炭水化物、アミン化合物の混合系であることに基づき、それぞれのモデル化合物を用いて加硫への効果を検討した。その結果、アミン化合物は加硫を促進し、アリル位の水素引抜きから始まるラジカル的な加硫反応を抑制することにより優れた物性を示す加硫ゴムが調製できることを見出した。タンパク質フリー天然ゴムは、タンパク質を除去する際に非ゴム成分の多くが失われるため、少なくともアミン化合物は添加する必要があることが明らかとなった。

#### ② 研究題目2の当初計画では想定されていなかった新たな展開

2020 年度、TEM 元素マッピング解析により、タンパク質は ZnO を天然ゴムに均一分散させる重要な役割を担うことを見出した。2021 年度、研究期間が延長されたため、未加硫天然ゴムを加硫剤(S)、加硫促進助剤(ZnO およびステアリン酸)および加硫促進剤の混合物に埋設し、150 ℃で加熱した後、表面から深さ方向への ZnO の拡散を FIB-SEM-EDS 観察した。その結果、ZnO は、天然ゴムでは表面から深さ方向に均一に検出できるが、タンパク質フリー天然ゴムでは表面以外の領域で検出できないことを見出した。これにより、タンパク質は ZnO の天然ゴムへの分散に欠かせないことがわかった。タンパク質フリー天然ゴムは、タンパク質が完全に除去されているため、ZnO をゴム中に数μm のオーダーで分散するためには工夫が必要である。この解決策として、SDD 法は有効であることを見出した。さらに、未処理の天然ゴムは、SDD 法により加硫剤、加硫促進助剤および加硫促進剤を配合して加硫すると ZnO とタンパク質が密に接触するため、混練法で作製した加硫ゴムよりも優れた力学物性を示すことがわかった。以上より、SDD 法は、単に二酸化炭素の排出削減に貢献するだけではなく、優れた加硫天然ゴムの調製に有効であり、タンパク質フリー天然ゴムに加硫剤、加硫促進助剤および加硫促進剤を数μm のオーダーで分散できる唯一の配合方法であることが明らかとなった。

#### ③ 研究題目2の研究のねらい(参考)

タンパク質フリー天然ゴムは、加硫に重要な役割を担うタンパク質を完全に除去しているため、天然ゴムの加硫条件を適用することができない。それ故、タンパク質フリー天然ゴムのた

めの加硫配合処方を検討する必要がある。本研究では、この配合処方をラテックスの状態で最適化する。また、この加硫技術を SDD 法と組み合わせることにより 1 年間で新しい加硫技術を確立する。さらに、加硫技術の一部は国際標準 (ISO) 化する。

④ 研究題目2の研究実施方法(参考)

天然ゴムラテックスに硫黄、加硫促進剤を混合し、SDD 法によりラテックスを乾燥することにより、固形状の配合ゴムを調製する。配合ゴムの加硫特性はレオメーターにより求め、加硫曲線から最適加硫時間を決定する。また、得られた加硫天然ゴムの物性を評価し、SDD 法による加硫天然ゴムの調製を最適化する。

#### (4)研究題目 3:「天然ゴム製品の生分解技術の確立とその国際標準化」

研究グループ C (リーダー: 笠井大輔)

① 研究題目3の当初の計画(全体計画)に対する当該年度の成果の達成状況とインパクト 3-1 天然ゴム分解菌と脱硫酵素による天然ゴム製品分解系の拡大

天然ゴム材料の生分解系を拡大することを目的として、硫黄架橋した市販の天然ゴムシートの生分解技術の構築を行なった。先ず、天然ゴムシートの脱硫を行い、ポリイソプレン分解細菌による分解性を向上させることを狙って、公立鳥取環境大にて白色腐朽菌酵素による天然ゴムシートの分解試験を行なった。現在、得られた反応後のゴムシート試料とポリイソプレン分解細菌の反応試験を長岡技科大にて行なっている。2021年度は、白色腐朽菌酵素成分の特定を目指して、天然ゴムシートの脱硫活性を持つ菌成分の抽出液の調製に成功した。

#### 3-2 天然ゴム分解能評価系の確立

ポリイソプレン分解細菌酵素を反応させた際の天然ゴムの分解性を評価するために、天然ゴムまたは合成ポリイソプレンを基質としたポリイソプレン分解酵素の反応系を構築した。得られた反応系で上記ゴムを反応させた後、各種クロマトグラフを用いた反応産物の検出、シッフ試薬による染色法、反応に利用される酸素の消費量を指標とした分解能評価系を構築できた。2021年度は、それらに加えて、引張試験機(図 5)を用いた反応後ゴムシートの物性評価系を試作することで、生分解評価系の確立に貢献できる成果を得た。さらに、LC-MS分析によってポリイソプレン分解産物を同定できた。



図 5 引張試験機によるゴムシ ート分解の評価

#### 3-3 天然ゴム分解反応条件の最適化

ポリイソプレン分解細菌の分解反応を最適化するために、ジャーファーメンターを用いて、温度、攪拌速度、酸素濃度、pH 等の反応条件の最適化を行った。そして、ポリイソプレン分解酵素が 35℃、pH 7.5 の条件で最も効率的に働くことを明らかにした。さらに市販ゴムシートの脱硫反応に関わる白色腐朽菌の菌体外粗酵素は、35℃でゴムの軟化傾向が認められたことから、天然ゴム生分解は 35℃が最も効率的であることが示唆された。2021 年度は、ポリイソプレン分解酵素の生産を効率化する目的で、ポリイソプレン分解細菌の分子育種を行なった。そして、

分解細菌培養時にポリイソプレン分解酵素の生産性が3倍向上した変異株の作出に成功した。

② 研究題目3の当初計画では想定されていなかった新たな展開

2020 年度はコロナ禍の影響により渡越できずに国内での基礎研究となった。そのため、現地での実証実験の予定には遅れが生じた。しかしながら、その時間を国内での検証に充てることができたため、天然ゴムの生分解評価法に関する基礎的知見が深まったと考えている。また当初は対面での実施を予定していた会議等も実施不可能になったが、オンラインでの打合せ変更することでその影響は最小限に抑えられたと考えている。当初の計画では、引張試験機によるゴムシートの分解評価系を確立する予定であったが、これまでの打合せによって引張試験に加えてBOD(生物学的酸素要求量)を測定することによる天然ゴム分解評価系の構築を視野に入れた。それにより、天然ゴムの物性のみならず、生分解に関わる微生物の動態を評価する多角的な評価法の確立につながると期待される。

③ 研究題目3の研究のねらい(参考)

これまでに天然ゴム分解菌によるフラスコスケールでの天然ゴム分解を達成した。さらに、ゴム製品中の配合剤除去に関わる白色腐朽菌の脱硫酵素を発見し、天然ゴムの生分解技術を実装するための基盤を構築した。しかし、本技術を実装するために必要な工業規模への反応系拡大を達成するためには、分解反応の最適条件を検討する必要がある。加えて、これまでに天然ゴムの生分解技術の国際標準化に向けた取り組みはなされていなかった。本研究では、反応系の拡大と最適な反応条件の決定、そして生分解の国際標準化に向けた評価系の確立を目指す。

④ 研究題目3の研究実施方法(参考)

引き続きジャーファーメンターを用いて、天然ゴム生分解反応におけるデータ取得を行う。 さらに、引張試験によるゴムシートの物性評価の検体数を増やすことで、再現性の高い試験結果を得る。加えて、天然ゴム生分解時のBODを測定することで、天然ゴムの生分解評価系の確立を行う。

(5)研究題目 4:「資源回収型廃水処理を核とした環境保全技術の開発」

研究グループ D(リーダー:山口隆司)

① 研究題目4の当初の計画(全体計画)に対する当該年度の成果の達成状況とインパクト 4-1 研究活動: 天然ゴム製造廃水からの有機物・窒素除去とメタン回収の技術開発

高濃度のアンモニアを含む天然ゴム廃水から有機物除去及びメタン回収を行う技術の開発を目的として、微生物間の電子伝達を促進する電気伝導物質を添加し、連続処理試験を行った。15 g/L を添加した系で最大の有機物除去率を示した一方で、20 g/L 以上すると有機物除去率の低下が見られた。2021 年度は、電気伝導物質を含有したゲルビーズを作製し、嫌気性バイオリアクター(図 6)に投入したところ、アンモニア濃度 500 mg-N/L、COD 濃度 10,000 mg/Lの模擬ラテックス廃水で溶解性 COD 除去率 88.5%を達成した。



図6 ラボスケールリアクター

4-2 研究活動:密閉型 DHS によるアンモニア及び揮発性有機化合物除去技術の開発

脱タンパク質ゴムの製造工程から発生するアンモニアおよび揮発性有機化合物を除去可能な新しいバイオリアクターの開発を目的として 2020 年度は装置の設計を行った。装置は現地で簡単に動かせるように太陽光パネルから給電する形とした。また運転管理を簡素化するため電気伝導度計やpH 電極を設置し随時モニタリングを行える形とした。2021 年度は、微生物保持担体の形状について検討を行った。

4-3 研究活動: 現行処理システムの水質調査と温室効果ガス排出削減の評価

2020 年度はベトナムの大学と連携して、天然ゴム工場の 廃水処理システムの調査を行い、処理水質やその処理コストを明らかにした。SATREPS で行った現地調査 (2014 年)で見られなかった、工業団地内に設置されている集合型の産業廃水処理システムで同時に処理されているケースが見られた(図7)。2021 年度はこれまで得られている処理水質や消費電力量から温室効果ガス排出量を算出し、ベトナム国内の天然ゴム生産工場の廃水処理プロセスから年間約



図7 工業用廃水処理装置

453 万 ton-CO<sub>2</sub>eq 相当の温室効果ガスが排出されている可能性が示唆された。また、天然ゴムの世界シェアから算出した全世界での天然ゴム生産工場の廃水処理プロセスから温室効果ガス排出量は年間約 0.52 億 ton- CO<sub>2</sub>eq 相当と算出された。

② 研究題目4の当初計画では想定されていなかった新たな展開

2020 年度は新型コロナウイルスの感染拡大により当初予定していた相手国ベトナムでの研究活動が制限された。特に、4-2 および 4-3 について現地での研究と調査を予定していたため、一部の内容を国内で行った。4-3 については、ベトナム国内でのベトナムチームの行動も制限されていたため、新たに国家大学ホーチミン市自然科学大学の研究者の協力によって現地処理システムの調査を行った。その結果、これまで調査で取得できなった形態の工場のデータを得ることができた。

③ 研究題目4の研究のねらい(参考)

天然ゴム製造工程では高濃度の有機物及び窒素分を含む廃水が大量に発生する。既往の研究でゴム・メタン回収の技術を確立した。一方で、高い窒素除去率と有機物分解・メタン回収との両立には至っていない。本申請では、有機物及び窒素の除去とメタン回収を高いレベルで実現し、かつ、温室効果ガス排出を抑制できる密閉型 DHS リアクターを核とした高度資源回収型廃水処理技術を開発する。

④ 研究題目4の研究実施方法(参考)

4-1 については引き続き、長岡技術科学大学内にラボ機を設置し連続処理実験を行う。4-2 は、模擬廃水およびガスを作成し、処理実験を行う。4-3 は、現地に渡航できる場合は、日本人研究者が渡航し廃水処理システムから排出される温室効果ガス量の測定を行う。渡航できない場合は、現地の研究者と協力して温室効果ガスの測定や試算方法について検討を行う。

#### Ⅱ. 今後のプロジェクトの進め方、および成果達成の見通し(公開)

本プロジェクト開始当初、ベトナムへの渡航制限や日本国内の移動自粛により計画の遅れが心配されたが、オンライン会議を効果的に活用することにより、SDD 装置の作製における遅れを最小限に留めることができた。この遅れも既に解消されており、2021年度に日越間の MOU の締結、ハノイ工科大学の輸入ライセンス取得および SDD 装置の設置を実施した。

また、長岡技術科学大学はスーパーグローバル大学創成支援事業に採択されており、国際連携教育 (GIGAKU 教育ネットワーク)及び国際的な産学官連携 (GIGAKU テクノパークネットワーク)を核としたネットワークを構築している。ベトナムのハノイ工科大学にも GIGAKU テクノパークハノイオフィスが設置されており、日本で博士号を取得したベトナム人コーディネーターが勤務している。令和元年度には先端研究基盤共用促進事業 (研究機器相互利用ネットワーク導入実証プログラム (SHARE))にも採択され長岡技術科学大学分析センターの先端分析機器がインターネット回線を通じて完全遠隔もしくは半遠隔で利用可能となっている。このような現地との緊密した共同研究体制や遠隔においても研究を継続できる基盤を活用し、渡航が制限される状況においても研究を遂行してきた。長岡技術科学大学とハノイ工科大学が相互に研究設備・機器を利活用し、成果を達成してきたインパクトは絶大である。各研究項目における今後の展開は下記の通りである。

研究題目1:「タンパク質フリー天然ゴム大量生産に向けたゴム固形化技術の確立」

#### 1-1 研究活動: SDD 装置の作製

長岡技術科学大学とハノイ工科大学は MOU を締結し、ハノイ工科大学は輸入ライセンスを取得した。これにより、2022 年 3 月 11 日に SDD 設置をハノイ工科大学に設置することができた。2021 年度内に実証試験を完了し、SDD 装置を社会実装するために種々の条件でデータを取得する予定である。また、モデル SDD 装置を用いた実験により、SDD 法は未処理の天然ゴムから優れた物性を示す加硫ゴムを調製する技術であることが実証されたため、現行装置を SDD 装置に置き換えるように産業界に働きかける。さらに、将来的には、天然由来の老化防止剤であるタンパク質を完全に除去したタンパク質フリー天然ゴムラテックスを劣化させることなく固形化する乾燥装置として SDD 装置を利用したいと考えている。2022 年度からは、SDD 装置は JST-JICA SATREPS で調製するタンパク質フリー天然ゴムラテックスを固形化するために利用し、タンパク質フリー天然ゴムをゴム製品の原料として産業界に供給することを目指す。

#### 1-2 研究活動: SDD 法による固形ゴムの調製

これまでの研究により、モデル SDD 装置を用いて固形天然ゴムを調製する最適条件を決定した。今後は、SDD 装置を用いて、実機で条件検討を行い、最適条件を決定する。まずは、未処理の天然ゴムラテックスの固形化技術として SDD 装置の普及を図る。次に、JST-JICA SATREPS で大量生産するタンパク質フリー天然ゴムラテックスの固形化を最適条件で実施できるように検討を行う。

研究題目2:「タンパク質フリー天然ゴム製品開発のための加硫技術の確立」

2-1 研究活動: ラボスケールでのラテックス加硫配合最適化

モデル SDD 装置を用いて、ラテックスに硫黄、ZnO、ステアリン酸および加硫促進剤を配合するための最適条件を決定した。

【終了報告書】【210531】

#### 2-2 研究活動: SDD 法による加硫配合最適化

ハノイ工科大学に設置する SDD 装置を用いて、今後、硫黄、ZnO、ステアリン酸および加硫促進剤を配合するための最適条件を検討する。さらに、JST-JICA SATREPS で硫黄、ZnO、ステアリン酸および加硫促進剤を配合したタンパク質フリー天然ゴムラテックスの固形化を実施し、タンパク質フリー天然ゴム製品を製造するための加硫技術を確立する。

研究題目3:「天然ゴム製品の生分解技術の確立とその国際標準化」

3-1 研究活動: 天然ゴム分解菌と脱硫酵素による天然ゴム製品分解系の拡大

天然ゴム材料の微生物分解系の拡大を目的に、硫黄架橋した市販の天然ゴムシートを使って菌抽出液による前処理(公立鳥取環境大)、ならびにそれらを基質としたポリイソプレン分解細菌酵素による生分解を行う(長岡技科大)。また上記の生分解系で分解可能な天然ゴム材料のモデルゴムシートを作製する(住友理工)。

3-2 研究活動: 天然ゴム分解能評価系の確立

これまでの予備実験によって確立した引張試験による分解ゴムシートの物性試験、生分解反応系の溶存酸素濃度の測定、分解産物生成量の定量によって、加硫天然ゴムの生分解評価系の確立を目指す(長岡技科大)。

3-3 研究活動: 天然ゴム分解反応条件の最適化

予備実験により取得した天然ゴム分解酵素高生産変異株を用いて、天然ゴム分解反応の最適化を行う。 既に野生株で決定した最適条件(温度、攪拌速度、酸素濃度、pH)の適用について検討する。

研究題目4:「資源回収型廃水処理を核とした環境保全技術の開発」

4-1 研究活動: 天然ゴム製造廃水からの有機物・窒素除去とメタン回収の技術開発

2020 年度はメタン発酵を促進する電気伝導物質の添加による影響について模擬天然ゴム廃水を用いて評価したところ、アンモニア阻害を回避できる可能性が示唆された。2021 年度は、電気伝導物質の添加による嫌気性処理プロセスの性能向上のメカニズムについて明らかにする。今後は実用化に向けて、最適な電気伝導物質濃度の選定とメタン回収効果について検討を行う。

4-2 研究活動:密閉型 DHS によるアンモニア及び揮発性有機化合物除去技術の開発

密閉 DHS リアクターの設計条件について検討を行い、ベトナム側の研究者と連携して密閉型 DHS の設置改良に向けて協議する。

4-3 研究活動: 現行処理システムの水質調査と温室効果ガス排出削減の評価

2020 年度はベトナムの大学と連携して、天然ゴム工場の廃水処理システムの調査を行い、処理水質やその処理コストを明らかにした。2021 年度は、排出される汚泥量や温室効果ガス量について明らかにした。今後は、SATREPS 事業を通じて再度現地調査を行い、現行の処理法から排出される温室効果ガス量を明らかにすると共に、タンパク質フリー天然ゴム生産時の処理が排出量に与える影響を明らかにする。

#### Ⅲ.社会実装に向けた課題とそれを克服するための工夫、教訓など(公開)

(1) プロジェクト全体

研究成果を社会実装につなげるための課題は、ハノイ工科大学ゴム科学技術研究所に設置した SDD

【終了報告書】【210531】

装置の運用および製造された固形ゴムの優位性の周知である。オンライン会議による複数回の打合せにより、2022年3月11日にハノイ工科大学に設置したSDD装置の実証試験は2011年度内に完了する見通しは立った。これまでのモデル実験の結果に基づき、SDD装置を用いてハノイ工科大学で天然ゴムラテックスの乾燥および加硫を行い、社会実装に向けてデータを蓄積する予定である。また、加硫ゴムの生分解および天然ゴム廃水の資源回収型廃水処理の実証試験も並行して実施し、持続可能な天然ゴムエコシステムを社会実装する。各研究項目の状況は下記の通りである。

(2) 研究題目1:「タンパク質フリー天然ゴム大量生産に向けたゴム固形化技術の確立」 研究グループA(リーダー:河原成元)

新型コロナウイルスの影響により、SDD 装置の作製に若干の遅れは生じたが、オンライン会議を複数 回実施することにより、ハノイ工科大学における SDD 装置の設置場所やインフラ情報を共有し、遅れ は解消できた。今後は、ハノイ工科大学に設置した SDD 装置を用いて、天然ゴムを固形化するための実 証試験および条件検討を行う。ベトナムに派遣予定の若手研究者の確保および教育は順調に進んでおり、 渡航制限解除後、直ちにハノイ工科大学で実証試験および条件検討を行うことができる。

社会実装に向けた課題は SDD 法の産業界への宣伝であり、克服するための工夫は人員配置である。 教訓はハノイ工科大学の教員を信頼することであり、スケジュールが遅れていてもハノイ工科大学の教 員を信じていれば必ず良い成果が得られることを学んだ。SDD 法の産業界への宣伝は、ハノイ工科大学 の教員が中心になって精力的に行ってくれると信じている。

(3) 研究題目 2:「タンパク質フリー天然ゴム製品開発のための加硫技術の確立」 研究グループ B (リーダー:山本祥正)

研究期間を通じてコロナ禍の影響は深刻であったが、日本側研究者およびベトナム側研究者は、モデル SDD 装置を用いて得られた成果をオンライン会議で共有することにより、効率よく国際共同研究を実施することができた。また、SDD 装置のデモ機を用いて加硫剤を配合した天然ゴムラテックスを乾燥し、加熱プレスを用いて加硫することにより優れた物性を示す加硫天然ゴムを調製することができた。さらに、雇用したポスドクは、SDD 装置のデモ機を用いて必要な技術を修得することができたため、渡航制限解除後にハノイ工科大学で SDD 装置を用いて実証試験を実施することができるようになった。社会実装に向けた課題は、SDD 法により配合ゴムを作製し、そこから加硫ゴムを調製することによりゴム製品を製造することおよび産業界へのその周知である。工夫は宣伝方法であり、メディアを通じて製品と共に SDD 法を宣伝することが重要であると考えられる。教訓は、ベトナムは全てにおいて決定までにかなりの時間を要するが、一度決定すると必ず実行し、予想以上の成果を上げることである。ベトナム研究者は提案の良否を見抜く力があるため、真に優れた研究であれば認めてもらえるまで根気強く説得することが成功の鍵であることを学んだ。

(4)研究題目 3:「天然ゴム製品の生分解技術の確立とその国際標準化」

研究グループ C (リーダー: 笠井大輔)

天然ゴム生分解の国際標準化を達成するためには、ベトナム国内をはじめとして、さまざまな地域に おいて設置が簡便な機器を用いて、かつ現位置による生分解の評価を可能とする必要がある。そのため には、「必要とする機器が簡易であること」、「簡便な操作によって評価できること」に重点を置き評価系を確立する必要があると考えた。それらの課題を解決するためには、引張試験による物性評価やBODによる分解微生物の動体評価が適していると考えている。

(5)研究題目 4:「資源回収型廃水処理を核とした環境保全技術の開発」

研究グループ D (リーダー:山口隆司)

天然ゴム製造工程から排出される廃水の処理方法と排出される温室効果ガスの全容把握に向けて、引き続きベトナムと日本の研究者が密接に連絡を取り合い、調査を行うことが必要である。そのためこれまで通りオンライン会議によって情報交換を行うとともに、渡航制限解除後にすぐに調査や実証試験を行えるように準備を進める。

#### IV. 日本のプレゼンスの向上(公開)

長岡技術科学大学は、卓越した SDGs への貢献実績により、国連から SDGs の目標 9(イノベーション)のハブ大学に任命され、UNESCO から UNITWIN 教育研究プログラム「技学 SDGs インスティテュート」が認証されており、本研究成果及び人材育成網の国際展開を組織として推進することができる。また、2021 年 6 月 1 日から 2024 年 5 月 31 日までの第 2 期においても、引き続き SDGs の目標 9 のハブ大学となることが正式に決定した。2020 年度に実施した SDD 装置のロールを用いた天然ゴムラテックスの乾燥状態の検証、天然ゴムラテックスを 150℃、45 秒間で乾燥することで得られた固形天然ゴムの構造解析による実証試験、加硫剤を配合した実証試験、加硫天然ゴムの生分解におけるパイロットスケールでの反応を構築するための微生物分解の実証試験、天然ゴム廃水からのメタン回収を向上するためのラボスケールの ABR の設置、脱タンパク質化天然ゴムを製造する工程から排出される廃水処理の実証試験は、SDGs の目標 9(産業と技術革新の基盤をつくろう)に貢献することができ、日本のプレゼンスの向上に寄与する。

#### V. 成果発表等【研究開始~現在の全期間】(公開)

#### VI. 投入実績【研究開始~現在の全期間】(非公開)

#### VII. その他(非公開)

以上

#### V. 成果発表等

#### (1)論文発表等【研究開始~現在の全期間】(<mark>公開</mark>)

①原著	論文(相手国側研究チームとの共著)	1	1		
年度	著者名,論文名,掲載誌名,出版年,巻数,号数,はじめーおわりのページ	DOIコード	国内誌/ 国際誌の別	発表済 /in press /acceptedの別	特記事項(分野トップレベル雑誌への掲載など、 特筆すべき論文の場合、ここに明記ください。)
2021	D. M. Pham, Q. H. Nguyen, Q. T. Nguyen, Q. A. Cao, N. K. Nga, S. Kawahara, A. T. Nguyen, "Graphene matrix formation in a natural rubber dispersoid", Polymer Journal (Tokyo, Japan), 2022, Ahead of Print.	https://doi .org/10.103 8/s41428- 022- 00620-4	国際誌	発表済	
2021	N. Thi, N. Thuong, N. Thang, N. T. Yusof, S. Kawahara, "Effect of naturally occurring proteins on graft copolymerization of vinyltriethoxysilane on natural rubber", Polymer Journal (Tokyo, Japan), 2022, Ahead of Print.	https://doi .org/10.103 8/s41428- 022- 00616-0	国際誌	発表済	
2021	N. T. Ha, V. H. Hieu, N. H. Nam, P. T. Nghia, T. Ougizawa, S. Kawahara, "Electrically conductive membrane based on epoxidized natural rubber- graft-polyaniline nanomatrix", Vietnam Journal of Chemistry, 2021, 59(5), 580–584.	https://doi .org/10.100 2/vjch.202 000182	国際誌	発表済	
2021	N. T. Ha, C. H. Ha, N. Hayakawa, R. Chujo, S. Kawahara, "Relationship between structure and some physico-chemical properties of funori from red seaweed Gloiopeltis", Journal of Cultural Heritage, 2021,Vol. 51, pp. 14-20	https://doi .org/10.101 6/j.culher.2 021.06.010	国際誌	発表済	
2021	T. H. Nguyen, VA. Nguyen, T. Ougizawa, S. Kawahara, H. H. Cao, "Electromagnetic shielding material based on hydrogenated natural rubber/expanded graphite blend: Preparation and characterization", Polym. Adv. Technol.	https://doi .org/10.100 2/pat.5313	国際誌	発表済	
2021	T. N. Thi, H. C. Hong, Y. N. Hayati, S. Kawahara, "Graft copolymerization of methyl methacrylate and vinyltriethoxysilane binary monomers onto natural rubber", J. Polym. Res., 2021, Vol. 28, pp. 246	https://doi .org/10.100 7/s10965- 021- 02606-x	国際誌	発表済	
2021	T. N. Thi, H. D. Van, H. C. Hong, H. N. T. Ha, Y. N. Hayati, S. Kawahara, "Preparation and properties of colloidal silica-filled natural rubber grafted with poly(methyl methacrylate)", Polym. Bull., 2021	https://doi .org/10.100 7/s00289- 021- 03786-8	国際誌	発表済	
2021	N. T. Ha, T. N. Anh, T. T. Thuy, S. Kawahara, T. Ougizawa, "Preparation and application of epoxidized natural rubber from Artocarpus heterophyllus gum", Polymer Bulletin, 2021, Vol. 78, pp. 5137–5152	https://doi .org/10.100 7/s00289- 020- 03361-7	国際誌	発表済	
2020	I. P. Mahendra, M. K. Linh, N. N. Thang, V. T. Thuy, L. T. Trang, L. X. Thinh, N. H. Phuong, N. T. Ha, N. T. Thuong, S. Kawahara, Y. Yamamoto, P. T. Nghia, "Protein removal from natural rubber latex with Fe3O4@Al2O3 nanoparticle", Journal of the Brazilian Chemical Society, 2021, Vol. 32, pp. 320–328	https://doi .org/10.215 77/0103- 5053.20200 182.	国際誌	発表済	
2020	N. T. Thuong, N. P. D. Linh, C. H. Ha, P. T. Nghia, S. Kawahara, "Preparation and properties of nanocomposite from NR and natural Na+-montmorillonite", Rubber Chemistry and Technology, 2020, Vol. 93, pp. 286–296.	https://doi .org/10.525 4/rct.20.80 408	国際誌	発表済	
2020	N. T. Ha, C. H. Ha, D. L. Viet Hung, N. P. Duy Linh, T. T. Thuy, P. T. Nghia, S. Kawahara, T. Ougizawa, "Preparation of Electromagnetic Shielding Coating Based on Natural Rubber", Materials Transactions, 2020, Vol. 61, pp. 1544–1549.	https://doi .org/10.232 0/matertra ns.MT- MN201901	国際誌	発表済	
2020	N. T. Thuong, T. A. Dung, N. H. Yusof, S. Kawahara, "Controlling the size of silica nanoparticles in filler nanomatrix structure of natural rubber", 2020, Polymer, Vol. 195, 122444.	https://doi .org/10.101 6/j.polymer .2020.1224	国際誌	発表済	
2020	N. T. Thuong, P. T. Nghia, S. Kawahara, "Formation of an in situ nanosilica nanomatrix via graft copolymerization of vinyltriethoxysilane onto natural rubber", Polymers for Advanced Technology, 2020, Vol. 31, pp. 482–491.	https://doi .org/10.100 2/pat.4785	国際誌	発表済	
2020	N. T. Ha, D. Q. Viet, T. A. Dung, S. Kawahara, "Preparation of hydrogenated natural rubber with nanomatrix structure", Polymers for Advanced Technology., 2020, Vol. 31, pp. 86–93.	https://doi .org/10.100 2/pat.4749		発表済	
2020	T. H. Nguyen, T. T. Tran, S. Kawahara, T. Ougizawa, "Preparation of polyaniline nanomatrix formed in natural rubber", Polymer Journal, 2020, Vol. 52, pp. 1357–1365.	https://doi .org/10.103 8/s41428- 020- 00403-9	国際誌	発表済	
2020	Nguyen, L.H., Nguyen, H.D., Tran, P.T., Nghiem, T.T., Nguyen, T.T., Dao, V.L., Phan, T.N., To, A.K., Hatamoto, M., Yamaguchi, T., Kasai, D., Fukuda, M., "Biodegradation of natural rubber and deproteinized natural rubber by enrichment bacterial consortia", Biodegradation, 2020, 4–6, pp. 303–317.	https://d oi.10.1007 /s10532- 020- 09911-0	国際誌	発表済	
		 論文数	10	件	

16 件 0 件 16 件 0 件 論文数 うち国内誌 うち国際誌 公開すべきでない論文

年度	論文(上記①以外) 著者名,論文名,掲載誌名,出版年,巻数,号数,はじめーおわりのページ	DOI⊐-F	国内誌/ 国際誌の別	発表済 /in press /acceptedの別	特記事項(分野トップレベル雑誌への掲載など 特筆すべき論文の場合、ここに明記ください。)
2021	S. Kawahara, H. Nishioka, M. Yamano, Y. Yamamoto, "Synthetic Rubber with the Tensile Strength of Natural Rubber", ACS Appl. Polym. Mater., in press.	https://doi .org/10.102 1/acsapm. 1c01508	国際誌	in press	
2021	M. Yamano, Y. Yamamoto, T. Saito, S. Kawahara, "Preparation and characterization of vulcanized natural rubber with high stereoregularity", Polymer, 2021, 235, 124271.	https://doi .org/10.101 6/j.polymer .2021.1242	国際誌	発表済	
2021	A. Gannoruwa, Y. Zhou, K. Kosugi, Y. Yamamoto, S. Kawahara, "Origin of energetic elasticity and entropic elasticity of natural rubber with nanodiamond nanomatrix structure", Rubber Chem. Technol., 2021, 94 (4): 704–719.	https://doi .org/10.525 4/rct.21.79 923		発表済	
2021	Q. Tévenot, S. Kawahara, "ATRP-ARGET of a Styrene Monomer onto Modified Natural Rubber Latex as an Initiator", Langmuir, 2021, 37, 6151-6157	https://doi .org/10.102 1/acs.lang muir.1c001	国際誌	発表済	
2021	Y. Akahori, M. Hiza, S. Yamaguchi, S. Kawahara, "Protein influence on the mechanical properties of NR", Rubber Chem. Technol., 2021, 94 (4): 657–668.	https://doi .org/10.525 4/rct.21.79 916		発表済	
2021	T. Saito, M. Yamano, K. Nakayama, S. Kawahara, "Quantitative analysis of crosslinking junctions of vulcanized natural rubber through rubber-state NMR spectroscopy", Polymer Testing, 2021, Vol. 96, 107130.	https://doi .org/10.101 6/j.polymer testing.202 1.107130	国際誌	発表済	
2021	Sitthi, S., Hatamoto, M., Watari, T., Yamaguchi, T.(2022) Accelerating anaerobic propionate degradation and studying microbial community using modified polyvinyl alcohol beads during anaerobic digestion. Bioresource Technology Reports,17,100907	https://d oi.org/10. 1016/j.bit eb.2021.1 00907	国際誌	発表済	
2020	Y. Yamamoto, K. Endo, Q. Tevenot, K. Kosugi, K. Nakajima, S. Kawahara, "Entropic and Energetic Elasticities of Natural Rubber with a Nanomatrix Structure", Langmuir, 2020, Vol. 36, pp. 11341–11348.	https://doi .org/10.102 1/acs.lang muir.0c021	国際誌	発表済	
2020	S. Kawahara, A. Gannoruwa, K. Nakajima, X. Liang, I. Akiba, Y. Yamamoto, "Nanodiamond Glass with Rubber Bond in Natural Rubber", Advanced Functional Materials, 2020, Vol. 30, 1909791(2020).	https://doi .org/10.100 2/adfm.201 909791	国際誌	発表済	分野トップレベルの雑誌
2020	Luu Thanh Huyen, 程傲然, 山本祥正, 河原成元, "水に浸せきしたタンパク質フリー天然ゴムおよびその加硫物の引張強度", 日本ゴム協会誌, 2020, Vol. 93, pp. 293-299.	https://doi .org/10.232 4/gomu.93. 293	国内誌	発表済	
2020	Gibu, N., Arata, T., Kuboki, S., Linh, D.V., Fukuda, M., Steinbüchel, A., Kasai, D., "Characterization of the genes responsible for rubber degradation in Actinoplanes sp. strain OR16", Appl. Microbiol. Biotechnol., 2020 Vol. 104(17), pp. 7367-7376.	https://doi 10.1007/s0 0253-020-	国際誌	発表済	
2020	Watari, T., Wakisaka, O., Sakai, Y., Hirakata, Y., Tanikawa, D., Hatamoto, M., & Yamaguchi, T. (2021). Anaerobic biological treatment of EG/PG water- soluble copolymer coupled with down-flow hanging sponge reactor. Environmental Technology & Innovation, 21, 101325.	https://d oi.org/10. 1016/j.eti. 2020.1013	国際誌	発表済	

11 件 1 件 10 件 0 件 論文数 うち国内誌 うち国際誌 公開すべきでない論文

③その他の著作物(相手国側研究チームとの共著)(総説、書籍など)

年度	著者名,タイトル,掲載誌名,巻数,号数,頁,年		出版物の 種類	発表済 /in press /acceptedの別	特記事項
-		-			
	公開すべきで	著作物数 い著作物	0	件 件	

④その他の著作物(上記③以外)(総説、書籍など)

0 000					
年度	著者名,論文名,掲載誌名,出版年,巻数,号数,はじめーおわりのページ		出版物の 種類	発表済 /in press /acceptedの別	特記事項
	河原 成元, "ゴムに関する衛生問題", 日本ゴム協会誌, 2021, 94(6), 170-		総説	発表済	
2021	ファン・チュン・ニア, ホアン・テ・バン, "ベトナム高分子産業と日越連携による天然ゴム化学の創成に関する基礎研究", 71, 110-111 (2022)	/	総説	発表済	
	公開すべきで	著作物数 ない著作物		件 件	

#### ⑤研修コースや開発されたマニュアル等

年度	研修コース概要(コース目的、対象、参加資格等)、研修実施数と修了者数	開発したテキスト・マニュアル類	特記事項

#### Ⅴ. 成果発表等

#### (2)学会発表【研究開始~現在の全期間】(<mark>公開</mark>)

①学会発表(相手国側研究チームと連名)(国際会議発表及び主要な国内学会発表)

<u>U</u> + <del>X</del> X .	20.19 一百时间。	ガナームと連右八国际去議光衣及び主安は国内子云光衣/	
年度	国内/ 国際の別	発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、年月日等	招待講演 /ロ頭発表 /ポスター発表の別
2020	国内学会	Nguyen Thu Ha (HUST), Tran Thi Thu Huong (HUST), Toshiaki Ougizawa (Tokyo Inst. Tech.), Seiichi Kawahara (NUT), "Prevulcanization of natural rubber/polyaniline blend in latex stage", 第 31回エラスト マー討論会, オンライン, 2020年11月26日~27日	招待講演
2020	国内学会	Nghiem Thi Thuong (HUST), Do Thi Thanh Hoa (HUST), Tran Duc Chien (HUST), Phan Trung Nghia (HUST), Nurul Hayati Yusof (NUT), Seiichi Kawahara (NUT), "Mechanical and viscoelastic properties of natural rubber with a hybrid nanomatrix structure", 第 31回エラストマー討論会, オンライン, 2020年11月26日~27日	招待講演

招待講演 2 件 ロ頭発表 0 件 ポスター発表 0 件

②学会発表(上記①以外)(国際会議発表及び主要な国内学会発表)

<b>②学会発</b>	表(上記①以外)	)(国際会議発表及び主要な国内学会発表)	
年度	国内/ 国際の別	発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、年月日等	招待講演 /ロ頭発表 /ポスター発表の別
2021	国内学会	河原成元(NUT), 西岡央成(NUT), 山本祥正(NIT, Tokyo), "ナノマトリックス構造を有する合成ゴムの調製と物性", 第70回高分子学会年次大会, オンライン, 2021年5月26日~28日	口頭発表
2021	国内学会	山本祥正(NIT, Tokyo), 河原成元(NUT), "水反応系での天然ゴムの電気化学的エポキシ化における塩基の効果", 第70回高分子学会年次大会, オンライン, 2021年5月26日~28日	ポスター発表
2021	国内学会	山野将輝(NUT), 河原成元(NUT), "ゴムNMR 法を用いた加硫天然ゴムの構造解析", 日本ゴム協会 2021年年次大会, オンライン, 2021年5月20日~21日	口頭発表
2021	国内学会	Yayoi Akahori (NUT), Misao Hiza (Yokohama Rubber Co.), Seiichi Kawahara (NUT), "Effect of water on the ionic reaction of natural rubber", 日本ゴム協会2021年年次大会, オンライン, 2021年5月20日~21	口頭発表
2021	国内学会	河原成元(NUT), 佐藤皓大(NUT), 山本祥正(NIT, Tokyo), "天然ゴムの加硫におけるタンパク質の効果", 第70回高分子討論会, オンライン, 2021年9月6日~8日	口頭発表
2021	国内学会	山本 祥正(NIT, Tokyo), 遠藤航太(NUT), 河原成元(NUT), "ナノマトリックス構造を有する天然ゴムのエントロピー弾性とエネルギー弾性の同時発現", 第70回高分子討論会, オンライン, 2021年9月6日~8	口頭発表
2021	国内学会	山野将輝(NUT), 山本祥正(NIT, Tokyo), 河原成元(NUT), "ゴムNMR法による加硫天然ゴムの構造解析", 第70回高分子討論会, オンライン, 2021年9月6日~8日	口頭発表
2021	国内学会	山野将輝(NUT), 西岡央成(NUT), 河原成元(NUT), 山本祥正(NIT, Tokyo), "ナノマトリックス構造を有する合成シスポリイソブレンの調製と物性", 第 32 回エラストマー討論会, 九州大学, 2021年11月24日~	口頭発表
2021	国内学会	山野将輝(NUT), 西岡央成(NUT), 河原成元(NUT), 山本祥正(NIT, Tokyo), "ナノマトリックス構造を有する合成シスポリイソブレンの調製と物性", 第 32 回エラストマー討論会, 九州大学, 2021年11月24日~	ポスター発表
2021	国内学会	瀬下涼太(NUT), 河原成元(NUT), "非ゴム成分が天然ゴムの加硫に及ぼす影響", 第 32 回エラストマー討論会, 九州大学, 2021年11月24日~25日	口頭発表
2021	国内学会	Luu Thanh Huyen(NUT), 河原成元(NUT), "天然ゴムの加硫に及ぼす MgO ナノ粒子の効果", 第 32 回 エラストマー討論会, 九州大学, 2021年11月24日~25日	口頭発表
2021	国内学会	鈴木大輔(NUT), 河原成元(NUT), "ポリアダマンチルメタクリレートのナノマトリックス構造を有する天然ゴムの調製と物性", 第 32 回エラストマー討論会, 九州大学, 2021年11月24日~25日	口頭発表
2021	国内学会	河原成元(NUT), 佐藤皓大(NUT), 山本祥正(NIT, Tokyo), "天然ゴムにおける Zn の分散へのタンパク質の効果", 第 32 回エラストマー討論会, 九州大学, 2021年11月24日~25日	口頭発表
2021	国内学会	重野弘行(NUT)、渡利高大(NUT)、幡本将史(NUT)、山口隆司(NUT)、高濃度アンモニアを含有する天然ゴム廃水へのFe304添加による影響評価、土木学会全国大会第76回年次学術講演会、オンライン	口頭発表
2021	国内学会	山口隆司(NUT) 化石資源消費を抑える天然ゴムの製造とその廃水処理技術の開発、第 58 回環境工学研究フォーラム、オンライン、2021年11月16日	招待講演
2021	国内学会	渡利高大(NUT)「脱炭素社会構築に向けた新しい水処理技術の開発 ~天然ゴム製造工場の廃水を事例に~」、オンライン、第52回水環境懇話会、2022年2月24日	招待講演
2021	国内学会	重野弘行(NUT)、渡利高大(NUT)、幡本将史(NUT)、山口隆司(NUT)、)、新規微生物保持担体の添加による天然ゴム廃水処理システムへの影響評価、第56回日本水環境学会年会、2022年3月	口頭発表
2021	国際学会	珠坪一晃(NIES)他、Effect of inflow of formic acid on microbial properties of anaerobic granular sludge in UASB reactor、The 2021 International Conference on the "Challenges in Environmental Science and Engineering" (CESE-2021), 2021年11月6日、オンライン	口頭発表
2020	国内学会	河原成元(NUT), Gannoruwa Asangi(NUT), 中嶋健(東工大), 梁暁斌(東工大), 秋葉勇(北九州市立大), 山本祥正(NIT, Tokyo), "ゴム結合ナノダイヤモンドガラスのキャラクタリゼーション", 第69回高分子討論会, オンライン, 2020年9月16日~18日	口頭発表
2020	国内学会	河原成元(NUT), 山本祥正(NIT, Tokyo), "ゴムNMR法による加硫機構の解析", 第69回高分子討論会, オンライン, 2020年9月16日~18日	口頭発表
2020	国内学会	山野将輝(NUT), 河原成元(NUT), "ステアリン酸が加硫天然ゴムの分子構造へ与える影響", 第 31  ロエラストマー討論会, オンライン, 2020年11月26日~27日	口頭発表
2020	国内学会	山口颯毅(NUT), 河原成元(NUT), "球状タンパク質のナノマトリックス構造を有する天然ゴムの構造と物性", 第 31回エラストマー討論会, オンライン, 2020年11月26日~27日	口頭発表
2020	国内学会	津野貴之(NUT), 河原成元(NUT), 齋藤俊裕(東ソ一(株)), 永谷直人(東ソ一(株)), "ゴムNMR法によるクロロプレンゴムの構造解析と物性への影響の検討", 第 31回エラストマー討論会, オンライン, 2020年11月26日~27日	口頭発表
2020	国内学会	Seiichi Kawahara (NUT), Takayuki Saito (CERI), Yoshimasa Yamamoto (NIT, Tokyo), "Vulcanization mechanism of natural rubber", 第 31回エラストマー討論会, オンライン, 2020年11月26日~27日	招待講演
2020	国内学会	Yayoi Akahori (NUT), Misao Hiza (Yokohama Rubber Co.), Souki Yamaguchi (NUT), Seiichi Kawahara (NUT), "Effect of proteins on the mechanical properties of natural rubber", 第 31回エラストマー討論会, オンライン, 2020年11月26日~27日	口頭発表
2020	国内学会	Yuanbing Zhou (NUT), Hirotaka Mihara (NUT), Seiichi Kawahara (NUT), "Study on the preparation and properties of natural rubber with model nanomatrix structure", 第 31回エラストマー討論会, オンライン, 2020年11月26日~27日	口頭発表
2020	国内学会	Yoshimasa Yamamoto (NIT, Tokyo), Seiichi Kawahara (NUT), "Electrochemical Bromination and Epoxidation of Natural Rubber in Latex Stage", 第 31回エラストマー討論会, オンライン, 2020年11月26	口頭発表
2020	国内学会	Asangi Gannoruwa (NUT), Seiichi Kawahara (NUT), "Preparation of a chemically linked nanodiamond nanomatrix structure onto natural rubber", 第 31回エラストマー討論会, オンライン, 2020年11月26日	口頭発表

2020	国際学会	Seiichi Kawahara (NUT), "Properties Inherent to Hierarchical Structure of Natural Rubber", International Online Conference on Macromolecules (ICM 2020), November 13-15, 2020, Kottayam Kerala, India (Online)	招待講演
2020	国際学会	Seiichi Kawahara (NUT), "Characterization of vulcanized natural rubber through rubber-state NMR spectroscopy", 260th ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, CA, United States, August 23-27, 2020 (2020), POLY-0149.	招待講演
2020	国際学会	Seiichi Kawahara (NUT), Asangi Gannoruwa (NUT), Yoshimasa Yamamoto (NIT, Tokyo), "Preparation and Properties of Natural Rubber with Nanodiamond Nanomatrix Structure", 197th Spring Technical Meeting ACS Rubber Division, April 28–30, 2020, Independence, Ohio, USA (Online)	口頭発表
2020	国内学会	重野弘行(NUT)、渡利高大(NUT)、幡本将史(NUT)、山口隆司(NUT)、酸化鉄添加による嫌気性天然ゴム廃水処理プロセスへの影響評価、日本水環境学会年会、オンライン,2021年3月11日	口頭発表
2020	国内学会	重野弘行(NUT)、渡利高大(NUT)、幡本将史(NUT)、山口隆司(NUT)、天然ゴム廃水を処理する嫌気性リアクターへの酸化鉄添加による影響評価、第38回 土木学会関東支部新潟会研究調査発表会、オンライン、2020年11月17日	口頭発表
2020	国内学会	渡利高大(NUT)、Development of Biological Wastewater Treatment System for Rubber Industrial Wastewater、第31回エラストマー討論会、オンライン、2020年11月26日	口頭発表

招待講演 5 件 ロ頭発表 27 件 ポスター発表 2 件

V. 成果発表等 (3)特許出願【研究開始~現在の全期間】(公開) ①国内出願

	~ ~										
	出願番号	出願日	発明の名称	出願人	相手国側研究メン バーの共同発明者 への参加の有無	登録日 (未登録は空欄)	出願特許の状況	関連する論文の DOI	発明者	発明者 所属機関	関連する外国出願※
No.1											
No.2											
No.3											

国内特許出願数 公開すべきでない特許出願数

0 件 0件

#### ②外国出願

. •//											
	出願番号	出願日	発明の名称	出願人	相手国側研究メン バーの共同発明者 への参加の有無	登録日 (未登録は空欄)	出願特許の状況	関連する論文の DOI	発明者	発明者 所属機関	関連する国内出願※
No.1											
No.2											
No.3											

外国特許出願数 公開すべきでない特許出願数

0 件 0件

## V. 成果発表等 (4)受賞等【研究開始~現在の全期間】(公開)

①受賞

年度	受賞日 (例:2020/4/1)	賞の名称	業績名等 (「〇〇の開発」など)	受賞者	主催団体	プロジェクトとの関係 (選択)	特記事項
2021	2022/5/26	高分子学会賞(科学)	天然ゴムのナノ海島構造の 発見とその応用	河原成元	高分子学会	3.一部当課題研究の成果 が含まれる	
2020	2020/11/27	界31回エフストマー討論   全帯語傷系祭主営	and Epoxidation of Natural	山本祥 正,河原 成元	日本ゴム協 会	その他	
2020	2020/4/24	長瀬研究振興賞	有機廃棄物からのプラスチック生産を目指した微生物直 接変換技術の開発	笠井大輔	公益社団法 人長瀬科学 技術振興財 団		

## 3 件 ②マスコミ(新聞・TV等)報道

© 77.14 (M)[A] 1. (7.1K-2							
年度	掲載日 (例:2020/4/1)	掲載媒体名	タイトル/見出し等	掲載面	プロジェクトとの関係 (選択)	特記事項	
2021	2021/4/27		Rubber Division keynote: Increased use of natural rubber can helt with global worming		2.主要部分が当課題研究 の成果である		
2021	2022/3/8	日本テレビ	超無敵クラス		その他		

2 件

#### V. 成果発表等

(5)ワークショップ・セミナー・シンポジウム・アウトリーチ等/実証試験等【研究開始~現在の全期間】(公開)

①ワークショップ・セミナー・シンポジウム・アウトリーチ等

年度	開催日 (例:2020/4/1)	名称	場所 (開催国)	参加人数 (相手国からの招聘者数)	公開/ 非公開の別	概要
2020	2020/6/4	キックオフミーティング日本	日本	15人(0人)	非公開	「持続可能な天然ゴムエコシステムの社会実装拡大に向けた技術開発と新産業の創出」に関する日本の研究者のミーティングを行った。
2020	2020/6/12	キックオフミーティング日本・ベトナム	日本・ベトナム	22人(5人)	非公開	「持続可能な天然ゴムエコシステムの社会実装拡大に向けた技術開発と新産業の創出」に関する日本・ベトナム合同シンポジウムを行った。
2020	2020/7/17	進捗状況報告会	日本	17人(0人)	非公開	プロジェクトの概要説明および進捗報告を行った。
2020	2020/9/11	全体進捗状況報告会	日本・ベトナム	25人(5人)	非公開	各グループの進捗状況を報告し、今後の対策を検討し
2020	2020/11/26	第 31回エラストマー討論会, オンライン, 英語セッション	日本・ベトナム	90人(3人)	公開	日本ゴム協会と本研究が共同でゴムに関する国際会議 をオンライン開催した
2020	2020/12/4	宇部高専出前講義	日本	5人	非公開	天然ゴム化学の創成
2020	2020/12/19	早稲田佐賀中学SDGs講演会	日本	44人	公開	SDGsに関する長岡技術科学大学の取り組みとして本研究を紹介した。
2020	2021/1/19	東京高専出前講義	日本	14人	非公開	天然ゴム化学の創成
2020	2021/1/20	久留米高専出前講義	日本	10人	非公開	天然ゴム化学の創成
2020	2021/2/2	新発田高校アウトリーチ活動	日本	7人	非公開	天然ゴムを植物から抽出する実験を行った。
2021	2021/4/27	ACS Rubber Division	アメリカ	100人	公開	Development of Sustainable Natural Rubber Ecosystem toward Creation of New Industry
2021	2021/6/7	向陵高校講演会	日本	60人	非公開	天然ゴム化学の創成~新しい化学の創成を目指して~
2021	2021/6/29	The Deutsche Kautschuk- Gesellschaft (DKG) 2021	ドイツ	200人	公開	Discovery of Nanomatrix Structure Playing Important Role in Degradation and Vulcanization of Natural
2021	2021/7/31	4th GLowing Polymer Symposium in KANTO	日本	60人	公開	Discovery of Nanomatrix Structure of Natural Rubber and Structural Design of Its Mimetic Composites
2021	2021/9/18	チュラロンコン大学講演会	タイ	50人	非公開	Development of Sustainable Natural Rubber Ecosystem toward Creation of New Industry
2021	2021/10/18	日本化学会フェスタ	日本	70人	公開	持続可能な天然ゴムエコシステム~新しいソフトマテリアル開発~
2021	2021/11/18	RubberCon2021	韓国	100人	公開	Discovery of Nanomatrix Structure of Natural Rubber and Preparation of Its Mimetic Composites
2021	2021/12/13	長岡技術科学大学令和3年度 産学連 携フォーラム 技術連携説明会	日本	30人	公開	持続可能な天然ゴムエコシステム〜新しいソフトマテリアル開発〜
2021	2021/12/22	宇部高専出前講義	日本	5人	非公開	天然ゴム化学の創成
2021	2022/1/21	東京高専	日本	20人	非公開	天然ゴム化学の創成

### 20 件

#### ②実証試験等 (5/14 追加)

年度	実施期間(実施日)	実証項目	実施場所	概要
2020	2020-4-12	  誘電加熱式ロールでのラテックス乾燥  検証	トクデン(株)	加熱方法の決定を行うため、実際のロールを用いて乾燥状態の検証を実施した。
2020	2020年6月1日~	150 ℃、45秒間乾燥		天然ゴムラテックスを150°C、45秒間で乾燥し、劣化の有無をFT-IRおよびFT-NMRを用いて解析することにより実証試験を行った。
2020	2020年6月1日~	150 ℃、45秒間乾燥	ハノイエ科大学	ベトナムの天然ゴムラテックスを用いて、150°C、45秒間で十分乾燥できること及びこの乾燥方法で天然ゴムは劣化しないことの実証試験を行った。
2020	2020年6月1日~		東京工業高等 専門学校・沼津	ベトナムの天然ゴムラテックスに加硫剤を混合し、150 °C、45秒間乾燥する配合の実証試験を 行った。
2020	2020∙7∙1∼	<b>件</b> 模訨	任友埋上(株)	脱タンパク化したラテックスを用いて乾燥条件の検証を実施した(誘電加熱方式ではない既存設 備で検証)。
2020	2020-6-1~	加航大然コム生分解技術の開発	大学	加硫天然ゴム生分解におけるパイロットスケールでの反応系を構築するために微生物分解の実証試験を行った。
2020	2020-6-1~		長岡技術科学 大学	天然ゴム廃水からのメタン回収率を向上するためラボスケールのABRを設置し実証試験を行っした。
2020	2020⋅6⋅1~	素除去とメタン回収の技術開発	ハノイエ科大学	脱タンパクゴムを製造する工程から排出される廃水を処理する実証試験を行った。
2021	2021-4-23	HUSTに導入する乾燥設備でのラテックス乾燥検証		HUSTへの輸送前に実機での乾燥検証を実施した(渡航に関する情勢より、輸送前に日本での検 証を追加)