

# 地球規模課題対応国際科学技術協力

(環境・エネルギー研究分野「地球規模の環境課題の解決に資する研究」領域)

## 天然ゴムを用いる炭素循環システムの構築

(ベトナム社会主義共和国)

平成22年度実施報告書

代表者:福田雅夫

国立大学法人長岡技術科学大学・教授

<平成22年度採択>

## 1. プロジェクト全体の実施の概要

本プロジェクトは、ベトナムが目指す天然ゴムの大幅な生産拡大と地球温暖化対策を背景に、ベトナムにおいて実装できる天然ゴムの高度精製有機材料生産技術とゴムナノテクノロジーを核とする天然ゴムの利用の高度化と用途の拡大を実現する技術、天然ゴム生産現場で有効な排水処理技術やゴム廃木からの次世代バイオ燃料生産技術をベトナム側と共同で開発することを目的とする。この技術開発により年間約 5.0 億トンの膨大な二酸化炭素排出を伴う化石資源由来の合成ゴムの利用をカーボンニュートラルな天然ゴムに置き換えるとともに新たな機能性ポリマーを創成して新産業基盤の構築につなげ、地球温暖化・気候変動緩和策となる天然ゴム廃水処理およびエネルギー生産への天然ゴム利用の基礎の構築をめざす。新たな機能性ポリマーの創成には超軽量タイヤなどの高機能性製品の開発だけでなくゴム製品以外の高付加価値な高機能性ポリマーへの利用展開も含め、生物資源の持続可能な利用への本格的展開をめざす。また、天然ゴムの増産により現状の嫌気池（ラグーン）処理で放出されるメタン等の温室効果ガスの増加、周囲への水質汚濁物質汚染や地下水汚染の拡大、廃木の放置蓄積が危惧されるが、これらを解決する先進廃水処理技術と次世代バイオ燃料生産技術の構築をめざす。さらに、本プロジェクトでは、研究開発と同時に、研究の成果で創成される天然ゴムにかかわる新産業を支える人材および環境保全に資する人材の育成にも努める。本プロジェクトで確立される基盤技術と人材が、他のアジア天然ゴム生産国に優れた波及効果をもたらすものと期待される。平成 22 年度は本格開始に向けた MOU 案作成と R/D 案作成を 8 月と 10 月のベトナム訪問で果たし、それぞれの署名式を平成 23 年 1 月と 2 月におこなうに至った。平行して共同研究にかかわる打合せを 8 月、10 月、12 月、1 月、3 月と 5 回のベトナム訪問でおこない、研究方針や研究手法等における情報共有を進め、双方で本格開始に備えた共同研究に着手した。また、ハノイ工科大学において本プロジェクトのための新規研究施設（平成 24 年度に竣工予定）建設が内定した。本格開始に向けた実施態勢がほぼ整ったと考えられ、共同研究の順調な開始を確信できる状況にある。

## 2. 研究グループ別の実施内容

### (1) 新規天然ゴム評価法の開発

#### ① 研究のねらい

天然ゴムの末端構造とタイヤ性能には相関があり、新開発の磁場勾配固体 NMR プローブにより末端構造の解明が可能になる。この末端構造の解析技術を確立し、工業原料として品質を合理的に等級化できる新規天然ゴム評価法の開発する（図 1）。

#### ② 研究実施方法

ベトナム新鮮天然ゴムおよびベトナム市販天然ゴムについて磁場勾配マジック角回転プローブを用いて固体 NMR 測定によるシグナルを帰属し、末端構造と物性との関係に基づく新しい標

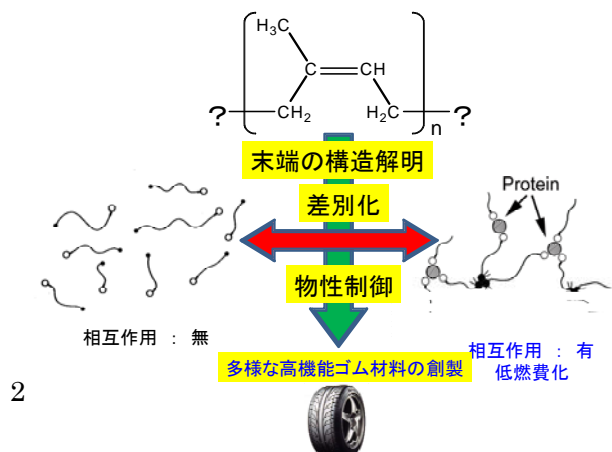


図1 天然ゴムの末端構造の解明

準の策定をめざしている。新鮮天然ゴムおよび市販天然ゴムについて、新しい標準にかかわるラウンドロビン方式試験を民間企業の協力を得て実施し、その妥当性を検証する。新しい標準に基づくベトナム国内標準案を標準化委員会へ提出し、さらに国際標準案を作成する。

### ③当初の計画(全体計画)に対する現在の進捗状況

長岡技術科学大学で開発した磁場勾配マジック角回転プローブを用いた固体 NMR 測定による天然ゴムの架橋点の構造解析結果を、ハノイ工科大学の研究者に紹介し、基礎から応用について議論を行った。平成 23 年度からスタートする『ベトナム新鮮天然ゴムについて磁場勾配マジック角回転プローブを用いて固体 NMR 測定により得られたシグナルの帰属』に関する詳細打ち合わせを行った。

### ④カウンターパートへの技術移転の状況(日本側および相手国側と相互に交換された技術情報を含む)

磁場勾配マジック角回転プローブを用いた固体 NMR 測定知識の移転を行った。

### ⑤当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況(あれば)

当初想定されていなかった天然ゴム研究センターの設置をハノイ工科大学が決定した。センターの竣工は平成 23 年度後半～平成 24 年度となるため、磁場勾配マジック角回転プローブ付固体 NMR 装置の導入は平成 24 年度を予定している。

## (2) 高性能ゴムの開発

### ① 研究のねらい

天然ゴムの脱タンパク質精製技術を改良してより高度精製技術を確立する。また天然ゴムを高純度精製してモノマー共重合とナノ相分離構造の制御を施し、制振性に優れたナノマトリックス構造を有する高性能ゴム(図 2)を開発する。高性能ゴムの開発で、天然ゴムの使用量抑制と合成ゴムの天然ゴムへの転換を図る。

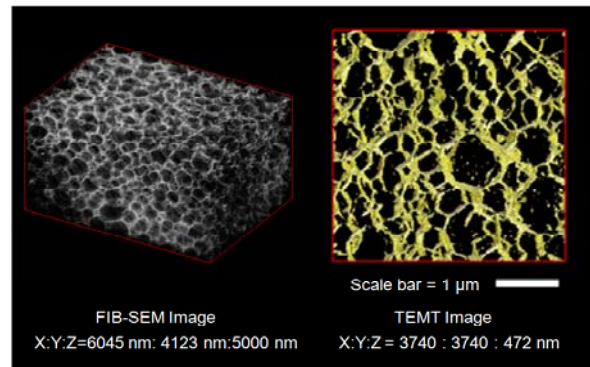


図2 ナノマトリックス構造の3次元イメージ

### ②研究実施方法

ベトナムにおいてラボスケールでのタンパク質非含有天然ゴム調製実験をおこなうため、現地に天然ゴム精製装置(テストプラント)を設置する。テストプラントを用いてタンパク質非含有天然ゴムの試験調製を実施し、条件検討を行う。テストプラントを用いて試験調製したタンパク質非含有天然ゴムのプロトタイプ試料について物性測定を実施する。

### ③当初の計画(全体計画)に対する現在の進捗状況

平成 23 年度からスタートする『ベトナムにおいてラボスケールでのタンパク質非含有天然ゴムを調製』の予備実験を日本で行い、市販の高アンモニア天然ゴムラテックスを用いて窒素含有率が 0.0004w/w%以下の天然ゴムを作製した。

### ④カウンターパートへの技術移転の状況(日本側および相手国側と相互に交換された技術情報を含む)

市販の高アンモニア天然ゴムラテックスを用いて窒素含有率が 0.0004w/w%以下の天然ゴムを作製するための技術を紹介し、勉強会を実施した。

### ⑤当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況(あれば)

ハノイ工科大学において、大学構内に土地を確保し、本プロジェクトのための新規研究所（天然ゴム研究センター）を建設することが決定した。天然ゴム精製装置(テストプラント)を新規研究センターに設置する予定である。

### (3) 新規高機能ポリマーの開発

#### ①研究のねらい

ナノマトリックス構造を有する高性能ゴムのスルホン化や脱タンパク質精製天然ゴムのエポキシ化とリチウム塩添加により、イオン電池・燃料電池用電解質などに適した新規高機能ポリマー素材を開発する。

#### ②研究実施方法

脱タンパク質精製天然ゴムのグラフト共重合によりナノマトリックス構造を形成した高性能ゴムを調製し、電子顕微鏡による3次元形態観察をおこなってナノマトリックスの3次元ナノネットワーク構造を確認する。さらに、スルホン化によりナノマトリックス構造のイオン伝導性を向上させ、新規高機能ポリマーを開発する。また、ナノマトリックス構造形成過程のスケールアップを行う。

#### ③当初の計画(全体計画)に対する現在の進捗状況

ナノマトリックス構造を形成した高性能ゴムの調製を行った。また、平成 23 年度からスタートする研究の示唆計画にかかわる詳細な打ち合わせを行った。

#### ④カウンターパートへの技術移転の状況(日本側および相手国側と相互に交換された技術情報を含む)

ナノマトリックス構造を形成した高性能ゴムを調製するためのノウハウの移転を実施した。

#### ⑤当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況(あれば)

なし

### (4) ゴム廃木からの次世代バイオ燃料生産技術の開発

#### ① 研究のねらい

ゴム廃木からの次世代バイオ燃料生産技術の開発：パラゴム樹の廃木に適した破砕法、分解微生物、分解酵素を選抜・改良し、効率的に次世代バイオ燃料を生産する技術を開発する。成果目標は、残存ゴム成分分解菌 3 株以上およびゴムの樹の廃木を原料とする次世代バイオ燃料生産技術の確立（糖化率 50%）である。

#### ② 研究実施方法

ゴム廃木からの次世代バイオ燃料生産技術の開発：パラゴム樹の廃木に適した破砕法、分解微生物、分解酵素を選抜・改良し、効率的に次世代バイオ燃料を生産する技術を開発するために、H22年度は、廃木の確保および微生物スクリーニング系について、日本・ベトナム双方で統一した研究が可能となるように共通プロトコールを作成する。

#### ③ 当初の計画(全体計画)に対する現在の進捗状況

- ・ ゴム農園からパラゴム樹廃木を収集
- ・ 天然ゴム分解微生物スクリーニング系の確立とプロトコール作成
- ・ パラゴム樹廃木糖化微生物スクリーニング系の確立とプロトコール作成

以上の様な作業を通し、ベトナム側と情報共有を行った。

④ カウンターパートへの技術移転の状況(日本側および相手国側と相互に交換された技術情報を含む)

- ・ ゴム分解微生物スクリーニング系のプロトコール供与
- ・ パラゴム樹廃木糖化微生物スクリーニング系のプロトコール供与

⑤ 当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況(あれば)  
なし

(5) 資源回収型廃水処理技術の開発

① 研究のねらい

ゴム廃水の温室効果ガス排出能・分解機構の評価、および資源回収型廃水処理技術の開発を行う。

② 研究実施方法

ゴム製造・加工廃水の成分やその分解機構の解明、現状調査等により、ゴム製造廃水の温室効果ガス排出能を評価する。また、廃水の分解機構に関する基礎知見を廃水処理技術の開発にフィードバックする。同時に、ゴム製造・加工廃水からのゴム資源回収・ゴム残渣液分解処理を含む廃水処理技術の開発を行い、ゴムやメタンの回収率を向上することで、高度資源回収型廃水処理技術を確立する。

③ 当初の計画(全体計画)に対する現在の進捗状況

ゴム製造廃水の分析方法を検討し、確立した。また、ゴム製造廃水の生分解性評価方法を検討し、確立した。

④ カウンターパートへの技術移転の状況(日本側および相手国側と相互に交換された技術情報を含む)

省エネの資源回収型廃水処理に関するプロトタイプ・プロセスについて情報交換を行った。温室効果ガス排出量計測のためのサイトについて相互に情報交換を行った。

⑤ 当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況(あれば)  
なし。

### 3. 成果発表等

(1) 原著論文発表

- ① 本年度発表総数(国内 1 件, 国際 10 件, 国際 in press 7 件, 国際 first published online 2 件)
- ② 本プロジェクト期間累積件数(国内 1 件, 海外 19 件)
- ③ 論文詳細情報

Sakamoto Y, Ike M, Tanaka N, Suzuki Y, Ogasawara W, Okada H, Nonaka T, Morikawa Y, Nakamura KT. Crystallization and preliminary X-ray crystallographic studies of an exo-beta-D-glucosaminidase from *Trichoderma reesei*. Acta Crystallogr Sect F Struct Biol Cryst Commun. 66(3):309-312 (2010).

Takeda, H., Shimodaira, J., Yukawa, K., Hara, N., Kasai, D., Miyauchi, K., Masai, E., Fukuda, M., Dual two-component regulatory systems are involved in aromatic compound degradation in a

polychlorinated-biphenyl degrader, *Rhodococcus jostii* RHA1. J. Bacteriol. 192(18):4741-4751 (2010).

Kasai, D., Kitajima, M., Fukuda, M., Masai, E., Transcriptional regulation of the terephthalate catabolism operon in *Comamonas* sp. strain E6, Appl. Environ. Microbiol. 76:6047-6055 (2010).

Okai, M., Kubota, K., Fukuda, M., Nagata, Y., Nagata, K., Tanokura, M., Crystal structure of  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane dehydrochlorinase LinA from *Sphingobium japonicum* UT26, J. Mol. Biol., 403(2):260-269 (2010).

Kamimura, N., Aoyama, T., Yoshida, R., Takahashi, K., Kasai, D., Abe, T., Mase, K., Katayama, Y., Fukuda, M., Masai, E., Characterization of the protocatechuate 4,5-cleavage pathway operon in *Comamonas* sp. strain E6 and discovery of a novel pathway gene. Appl. Environ. Microbiol. 76(24):8093-8101 (2010).

Yoshimasa Yamamoto, Patjaree Suksawad, Nanthaporn Pukkate, Tatsuya Horimai, Osamu Wakisaka, Seiichi Kawahara, Photoreactive nanomatrix structure formed by graft-copolymerization of 1,9-nonandiol dimethacrylate onto natural rubber, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 48(11):2418-2424 (2010).

Takayuki Saito, Warunee Klinklai, Yoshimasa Yamamoto, Seiichi Kawahara, Yoshinobu Isono, Yoshito Ohtake, Quantitative analysis for reaction between epoxidized natural rubber and poly(L-lactide) through <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, J. Appl. Polym. Sci., 115(6):3598-3604 (2010).

熊倉真也, 佐藤浩太, 山下拓也, 幡本将史, Pairaya Kucivilize CHOEISAI, 珠坪一晃, 荒木信夫, 山崎慎一, 山口隆司, 2槽式UASB反応槽とDHS反応槽による高濃度硫酸塩含有天然ゴム製造廃液の連続処理, 環境工学研究論文集 47巻, pp.579-584 (2010).

Seiichi Kawahara, Oraphin Chaikumpollert, Keiichi Akabori, Yoshimasa Yamamoto, Morphology and properties of natural rubber with nanomatrix of non-rubber components, Polym. Adv. Technol., published online ASAP, article first published online: Dec 29 (2010).

Ohmori, T., Morita, H., Tanaka, M., Miyauchi, K., Kasai, D., Furukawa, K., Ogawa, N., Masai, E., Fukuda, M., Expression in *Escherichia coli* of biphenyl 2,3-dioxygenase genes from a gram-positive polychlorinated biphenyl degrader, *Rhodococcus jostii* RHA1, Biosci. Biotechnol. Biochem., 75(1):26-33 (2011).

Araki, N., Niiikura, Y., Miyauchi, K., Kasai, D., Masai, E., Fukuda, M., Glucose-mediated transcriptional repression of PCB/biphenyl catabolic genes in *Rhodococcus jostii* RHA1. J. Mol. Microbiol. Biotechnol., 20(1):53-62 (2011).

Patjaree Sukusawad, Yoshimasa Yamamoto, Seiichi Kawahara, Preparation of thermoplastic elastomer from natural rubber from grafted with polystyrene, Eur. Polym. J., 47(3):330-337 (2011).

Ohmori, T., Morita, H., Tanaka, M., Miyauchi, K., Kasai, D., Furukawa, K., Miyashita, K., Ogawa, N., Masai, E., Fukuda, M., Development of a strain for efficient degradation of polychlorinated biphenyls by patchwork assembly of degradation pathways. *J. Biosci. Bioeng.*, in press (2011).

Araki, N., Suzuki, T., Miyauchi, K., Kasai, D., Masai, E., Fukuda, M., Identification and characterization of uptake systems for glucose and fructose in *Rhodococcus jostii* RHA1. *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.*, in press (2011).

Oraphin Chaikumpollert, Yoshimasa Yamamoto, Krisda Suchiva, Phan Trung Nghia and Seiichi Kawahara, Preparation and characterization of protein-free natural rubber, *Polym. Adv. Technol.*, in press (2011).

Patjaree Suksawad, Kenichiro Kosugi, Yoshimasa Yamamoto, Keiichi Akabori, Hirofumi Kuroda, Seiichi Kawahara, Polymer electrolyte membrane with nanomatrix channel prepared by sulfonation of natural rubber grafted with polystyrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press (2011).

Takayuki Saito, Yoshimasa Yamamoto, Seiichi Kawahara, Yoshito Ohtake, Characterization of poly(1-methyl-1,4-butanediol-1,4-diyl/2,3,4-trihydro-5-methylfuran-2,5-diyl) prepared from natural rubber through 2D NMR spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press (2011).

Patjaree Suksawad, Kenichiro Kosugi, Seiichi Kawahara, Morphology and properties of natural rubber with nanomatrix structure, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, in press (2011).

Patjaree Suksawad, Yoshimasa Yamamoto, Keiichi Akabori, Seiichi Kawahara, Sulfonation of hydrogenated natural rubber grafted with polystyrene, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, in press (2011).

Neudeck C, Kim Y, Ogasawara W, Shida Y, Meldrum F, Walsh D. General route to functional metal oxide nanosuspensions, enzymatically deshelled nanoparticles, and their application in photocatalytic water splitting, *Small*, article first published online (2011).

## (2) 特許出願

- ① 本年度特許出願内訳(国内 0 件, 海外 0 件, 特許出願した発明数 0 件)
- ② 本プロジェクト期間累積件数(国内 0 件, 海外 0 件)

## 4. プロジェクト実施体制

(1) 「新規天然ゴム評価法の開発」グループ

- ① 研究グループリーダー名: 河原 成元 (国立大学法人 長岡技術科学大学・准教授)
- ② 研究項目: 天然ゴムの末端構造の解析技術を確立し、工業原料として品質を合理的に等級化できる新規天然ゴム評価法を開発する。また、天然ゴムの末端基の構造と力学物性の関係、および、この関係に基づく天然

ゴムの評価法と規格を作製する

(2)「高性能ゴムの開発」グループ

- ①研究グループリーダー名：河原 成元（国立大学法人 長岡技術科学大学・准教授）
- ②研究項目：天然ゴムの精製技術を改良し、ベトナムに実装する高度精製技術を確立する。窒素含有率が0.01w/w%の脱蛋白質化天然ゴムを1日1.5トン生産するプラントを製造する

(3)「新規高機能ポリマーの開発」グループ

- ①研究グループリーダー名：山本 祥正（国立大学法人 長岡技術科学大学・助教）
- ②研究項目：ナトマトリックス構造を有する高性能ゴムをスルホン化することによりスルホン基を有する天然ゴムを作製する。スルホン基は、H<sup>+</sup>の輸送が可能であるため、燃料電池用電解質等を開発する

(4)「ゴム廃木からの次世代バイオ燃料生産技術の開発」グループ

- ①研究グループリーダー名：小笠原 渉（国立大学法人 長岡技術科学大学・准教授）
- ②研究項目：パラゴム樹の廃木に適した破砕法、分解微生物、分解酵素を選抜・改良し、効率的に次世代バイオ燃料を生産する技術を開発する

(5)「資源回収型廃水処理技術の開発」グループ

- ①研究グループリーダー名：珠坪 一晃（独立行政法人 国立環境研究所・主任研究員）
- ②研究項目：ゴム製造・加工廃水からのゴム資源回収・ゴム残渣液分解処理を含む廃水処理技術の開発を行い、ゴムやメタンの回収率の向上により高度資源回収型廃水処理技術を確立する

以上