

《様式B》

研究テーマ 「マイクロプラスチックの生成機構解明と数値シミュレーションモデルの開発」

研究責任者 所属機関名 東海国立大学機構名古屋大学

官職又は役職 助教

氏名 石田崇人 メールアドレス ishida@mp.pse.nagoya-u.ac.jp

共同研究者 所属機関名

官職又は役職

氏名

(令和6年度募集) 第37回 助成研究 完了報告書

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1,000字程度)

本研究は、地球環境上の重要課題となっているプラスチックの微細化、すなわちマイクロプラスチック (MP) 化を、計算機上で再現・予測できる理論・計算モデルの構築を目指したものである。研究支援期間中は、その基盤整備として、i) メソスケール劣化シミュレーション手法の高度化と、将来的な MP 化モデル構築に向けた基礎知見の獲得、ii) 劣化樹脂を機械的に微細化した際に生じる MP のサイズ分布と物理化学的特徴の解明、の二点に重点的に取り組んだ。

まず i) については、樹脂の劣化から MP 放出までを一体的に扱う統合モデルの完成には至らなかったものの、MP 放出の起点となる結晶性高分子の非晶領域における劣化進展を表現できるメソスケール計算手法を確立した。特に、結晶相同士をつなぎ、結晶性高分子の力学特性を支えるタイ分子鎖に着目したところ、その分解は平均場的な反応速度論が予測するよりも著しく速く進行することを明らかにした。これは、材料破壊や微細化の初期過程を理解するうえで重要な知見である。

次に ii) では、本助成によりウシオ電機社製のキセノンランプ照射装置 OPM2-502XQ を導入し、実環境に近い光劣化試料を実験室内で効率よく作製できる体制を整えた。そのうえで、単一の劣化フィルムを水面に浮かべ、ボルテックスミキサーで攪拌することにより、微細化試験法を確立した。偏光板付き光学顕微鏡を用いた観察により、剥離した MP の個数およびサイズを定量的に評価できるようになった。その結果、自然界で回収された MP にしばしば見られるべき分布とは異なり、放出初期の

MP サイズ分布は小粒径側に偏った指数分布に従うことを見いだした。さらに局所結晶度の解析から、光劣化に伴う化学結晶化によって表面近傍の結晶度が増加し、そうした高結晶化領域が MP 生成源になっていることが支持された。一方、攪拌後に MP が剥離した箇所では比較的低い結晶度が観測され、これは表面よりやや深部の、化学結晶化が十分進んでいない層が露出したためと考えられる。光の侵入長や酸素拡散の制約により、劣化および化学結晶化は深さ方向に不均一となる。この厚さ方向の結晶度プロファイルは、試験片内部に曲げ応力を生じさせ、亀裂形成の起源となる可能性が高い。したがって、このプロファイルが MP サイズ分布を支配する要因の一つである可能性が示唆され、今後の発展的検討が期待される。

総括すると、計算パートに関してはメソ-マクロの計算を連成させた実験で観測している微細片スケールのシミュレーションを実施するまでには至らなかったが、そのモデル構築を強力に後押しする実験データを収集することができた点は評価できると考えている。今後、当該のシミュレーション技法拡張に取り組んでいくことで、微細化の起源となるスケールに適宜着目することで微細化に重要な材料パラメータを突き止め、MP 化しにくい樹脂材料の設計指針を炙り出すことも可能であると考えている。

2. 実施内容および成果の説明 (A4で、5ページ以内)

本研究は、地球環境に極めて深刻な影響を与えているプラスチックの微細化現象、所謂MP化現象を計算機上で表現しうる理論・計算モデルを構築することを目的としており、研究支援期間中には、i) メソスケールの劣化計算モデルの拡張と将来的な微細化モデリングの基礎データ収集を目的として、ii) 劣化樹脂を攪拌することによって得られるMPサイズ分布と物理化学的キャラクタリゼーションに関して詳細な検討を行った。

ここでは、上述の目的を達成するために、ここでは汎用樹脂の一種であり結晶性高分子に分類されるPPをモデル材料として取り上げる。食品容器やポリ袋として頻繁に利用されているポリエチレン樹脂やPP樹脂が海洋プラスチックごみの多くを占める。これらは何れも結晶性高分子に分類され、結晶性高分子は、硬く堅牢な結晶ラメラ層と比較的柔らかい非晶質層からなる。非晶質層が紫外線によりダメージを受け、ラメラ層間のクラックを生じる。それが海洋力学刺激で剥がれることでMP化する。

1) 高分子の非平衡劣化計算手法の確立

樹脂材料の劣化シミュレーションには、申請者が独自に開発した分子動力学ソフトウェア LAMMPS をベースに熱酸化劣化の反応速度論を連成した粗視化劣化計算フレームワーク[Ishida et al., *Macromolecules*, 2023]を用いる。本研究ではこれを拡張し、分子運動に拘束を与えることで結晶ラメラ層間に位置する非晶質部の分子鎖を表現する系を計算機上で構築し、非平衡劣化ダイナミクスを計算する手法確立に成功した。非晶質部の分子鎖は結晶ラメラ間を繋ぐ

タイ分子鎖とそうでないものが混在する。高分子の微細化にはタイ分子鎖の残存率が強く影響しており、分子鎖切断によりタイ分子が消失すると結晶ラメラ層間の縁が切れ、剥離の起源となるクラックが生じる。その結果、力学的に重要な役割を担っていることが知られるタイ

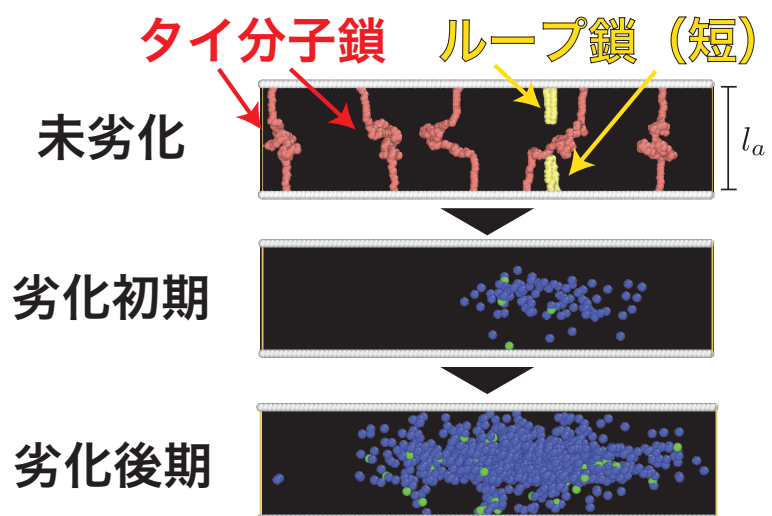
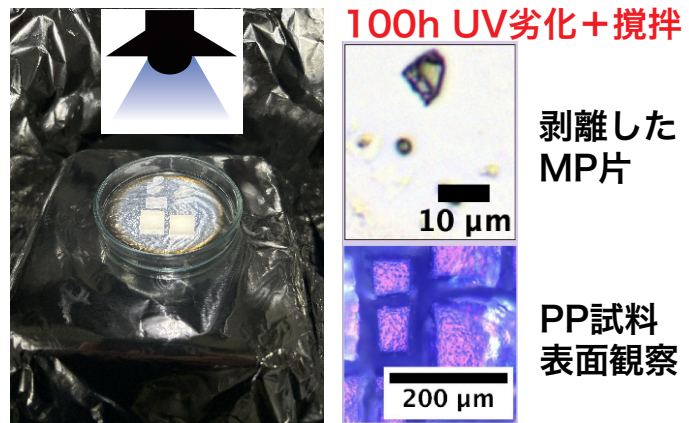


図1 劣化計算スナップショット
切断サイト (青), ラジカル (緑)

分子がループ鎖と比して優先的に切断されること、非晶厚さが大きいほどタイ分子の減少速度が大きいことがわかった（図1）。加えて、結晶ラメラ近傍の強く拘束されたループ鎖領域で劣化進展が遅れ、一方で大域的運動が許容されるタイ鎖・loose ループ鎖が分布する領域が先行して劣化することを確認している。本成果に関しては、現在論文執筆中であり、2026年度中の出版に向けて準備中である。

2) MP サイズ分布とそのキャラクタリゼーション

まず、本助成を活用してウシオ電機社製 OPM2-502XQ キセノンランプ照射装置を導入し、現実に即した光劣化試料を実験室で効率的に作成することが可能となった。その上で、単一の劣化フィルムを水に浮かべ、ボルテックミキサーで攪拌することにより微細化試験の手法を確立した。偏光板を組み合わせた光学顕微鏡に



**図2 (左) PP試料紫外線照射の様子
(右) 光学顕微鏡による観察**

より剥離 MP を観察することで MP の数・サイズに関する情報を収集することが可能となった（図2）。

結果として、下記図3に示すように、攪拌時間初期は MP サイズ分布は指数分布に従うが、攪拌が長時間に及ぶと MP サイズ分布は指数分布ではなくべき分布に従う、MP サイズ分布様式の時間遷移現象を新規に見出すことができた。これまでに海洋に存在する MP のサイズ分布がべき分布に従うことが報告されており、べき分布を説明する破壊モデルでは試料全体で一様に破壊が進行すると仮定し、空間次元を反映したべき指数 3 が予言されている。しかし、本研究で得られたべき指数は 3 より大きく、これは表面付近での選択的な破壊か、あるいはまだサイズ分布が時間発展している中での過渡的な分布を切り出して見ているために生じている可能性がある（図3）。

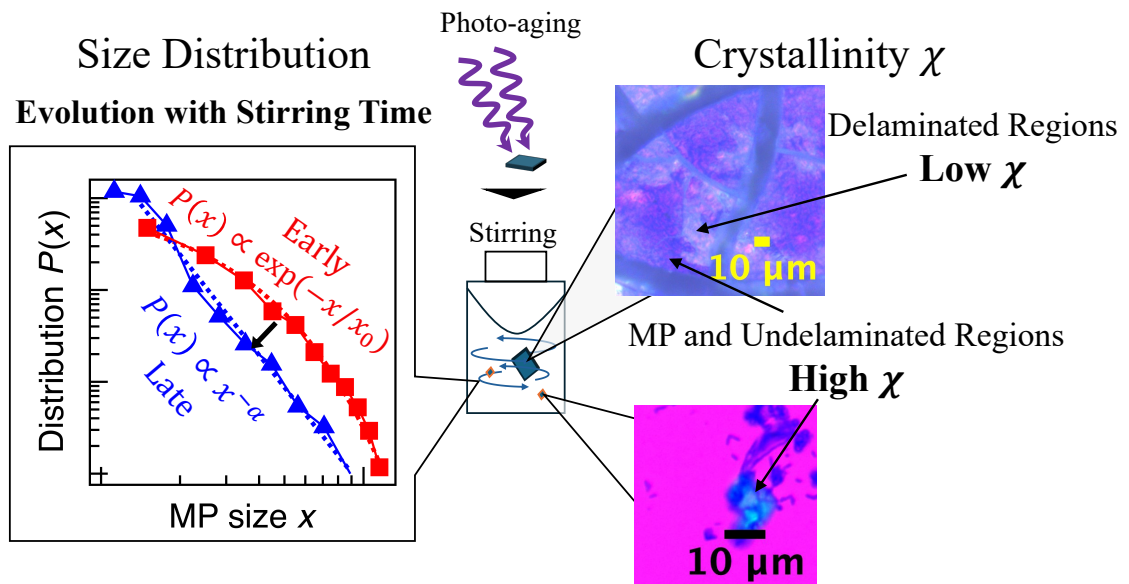


図3 攪拌時間に伴う MP サイズ分布様式の変化と局所結晶度

局所結晶度評価により、光劣化に伴う化学結晶化による結晶度増加と、その結晶度が高い劣化表面からの MP 生成が支持された。さらに、水中攪拌後の試験片において MP が剥離した部分の結晶度は低い値を示したが、これは比較的化学結晶化が進んでいない、劣化表面からやや深い部分が露出したためと考える。光劣化の進行には光の侵入長や酸素拡散が影響し、深部ほど劣化が進まず、それに伴い化学結晶化も深部ほど進行しない。この結晶度の厚さ方向のプロファイルは試験片に曲げ応力を印加し亀裂形成の起源となる。これを踏まえると、このプロファイルが MP サイズと関係を持つ可能性があり今後検討が必要である。

成果総括

上記項目 ii)に関して、研究代表者が最終責任著者を務める論文が環境材料分野で最高峰の国際誌に掲載された[1]。また、項目 i)の派生となる成果として高分子劣化のシミュレーションにおいて、耐久性を高めるために用いられる安定剤（酸化防止剤）を導入した計算を実施し、主著論文が国際誌に掲載された[2]。

[1] Kazuya Haremaki, Takumitsu Kida, Yusuke Koide, Takashi Uneyama, Yuichi Masubuchi, Takato Ishida “Effects of Stirring Time on Formation of Microplastics Fragmented from Photo-aged Polypropylene”, Marine Pollution Bulletin, 228, 119556 (2026).

[2] Takato Ishida, Emmanuel Richaud, “Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations of Oxidative Aging and Stabilization in Polymer Melts with Primary Antioxidants: Effects of

Antioxidant Concentration and Molecular Architecture”, submitted to Journal of Vinyl and Additive Technology, the special issue on “Current Trends in Polymer Degradation and Stabilization in Honor of Professor Norman S. Allen”, available at <https://www.arxiv.org/abs/2602.10954>, accepted.