

次世代環境調和型(バイオ)プラスチックの開発を目指して

大学院システム工学研究科 (生物化学クラスタ)
工学部生物化学工学科 教授 白石浩平

1. はじめに

「レスポンシブル・ケア, RC」と呼ばれる化学製品を環境調和型とする努力が, 以前から日本で取り組まれてきた(図1)⁽¹⁾. これには化学プロセスも含まれた概念となっている. 1990年代に米国で発信された「グリーンケミストリー」は「環境にやさしい化学合成」, 「汚染防止につながる新しい合成法」, 「環境にやさしい分子・反応の設計」と言い換えられ, より具体的には, 「有害な化合物をなるべく使わない, 出さないように物質や反応を設計し, 有用な化学製品を作ること」と表現されている. 「グリーンケミストリー」の立場は, Anastas, P.T.らが12ケ条として原則を表している⁽²⁾. 2000年に「グリーン・サステイナブルケミストリー(GSC)ネットワーク」が日本で設立されている. GSCはグリーンケミストリーの概念に「持続的社会的化学技術」を強調して進められる日本の運動で, 浸透してきており, 優れた研究成果が出ている⁽³⁾.

創刊号テーマ「次世代」という用語は, 「次の時代」, 「技術や製品の機能などが格段に進歩した段階」と説明されるが, 「未来」, 「これまでにない」, 「新しい」の一言で表現できない新規性と機能性, 「次世代を担う」等々の著者の想像を掻き立てる魅力的な言葉で, 現在様々に多用される用語であるが, 限定しづらい面もある. 本稿では, グリーンケミストリー12ケ条の考え方の中で, 「再生可能資源」, 「省エネルギー」, 「生分解性」の原則をキーワードに, 著者らも, 2006年から取り組み, GSCの概念に合致する素材として実用化研究が進むバイオプラスチックポリ(L-乳酸)(PLA)についてフォーカスして, 「次世代を担える」素材であるかについて考えてみたい. また, 産業用素材として, PLA実用化の課題解決に対する著者らの取り組みから, PLAに限定せずに「次世代を担える」プラスチック素材開発の一側面を示すことができると考える.



図1 国際化学工業協議会 (ICCA) の RCのロゴマーク

2. 実用段階に入ったバイオプラスチック PLA

PLAは米国カーギル・ダウ・ポリマー社によって開発された植物を原料にした新しいプラスチックである. 光沢があり, 曲げたり折ったりしても形状を保つといった従来までの石油系プラスチックよりも優れている. PLAは天然の繊維として使用できる, 強度や耐久性, 加工しやすさなどの点でナイロンなど合成繊維と互角に競争できるとされる⁽⁴⁾. PLAは植物の糖質を原料とするため, 生産に必要な化石燃料は従来のプラスチックよりも20~50%少なく, リサイクルやもとの化学成分に分解して再利用できる等の特長を有する.

バイオプラスチックの製造法には, ①植物中の糖質を抽出してプラスチックに転換する.

②微生物の働きでプラスチックを作る。③トウモロコシなどの農作物の中でプラスチックを直接育てる三つが代表的である。ポリヒドロキシアルカノエート(PHA)という生分解性プラスチックはICI社を始めとする複数の企業が②の方法によって開発したもので、トルエン資化菌(*Ralstonia eutropha*)と呼ばれる細菌の体内で糖質をプラスチックに転換する。遺伝子組換え技術を用いて菌体内のプラスチック産生量を飛躍的に増大させているが、PHAには生分解性以外に利点がなく、PLAが1kgのプラスチックを作るために必要な化石燃料が56MJ/kgであるのに対し、81MJ/kgと大幅にコストがかかる欠点もある(2001年度データ)。モンサント社らの研究グループは③の方法に重点を移して植物の遺伝子組換え、農作物中で直接プラスチックを”栽培”する方法を提案している。生物多様性への影響から、人工的遺伝子組換え生物の環境中への拡散に対するリスクが示される他、実用化には困難な点も多いと考えられる。このような状況下、PLAは2005年20万t生産規模にて450円/kg(汎用プラスチックポリスチレンは安い時で100円/kg以下)で、生産規模が3,000万tレベルになれば、150円/kgに収束するとの試算もあり、石油系の汎用プラスチックとコスト競争できる可能性もある。現在、実用化に向かって最も多くの研究開発が行われているプラスチックである。

3. 産業用部品としてのPLAの物性改善

石油系原材料コストの高騰と乱高下によって、工業用材料の安定的な入手が困難となっている。その一方で、産業革命以後に急速に増大している炭酸ガスの排出量を削減することが、急務の課題となってきた。カーボンニュートラルなPLAは量産化され、比較的廉価に入手できる唯一のバイオプラスチックとされる。しかしながら、耐熱性に劣る、固くて脆い、加水分解するため屋外で使用する耐久部材としては使用できない等の弱点が指摘されていた。以下に著者らの、実用化に向けてのこれら弱点改善への取り組みを示す。

3.1. 耐熱性の改善

PLAは射出成形可能である特長をもつが、金型内で短時間の結晶化が必須となる。非晶質から結晶化させることによりPLA耐熱性は向上する。一つの結晶が大きくなるには時間がかかるが、多くの核で結晶化が同時に起こると速く結晶化する(図2)⁽⁵⁾。西川ゴム工業㈱の共同研究者らは、L-体のPLAと反対のD-体のポリ(D-乳酸)のステレオコンプレックスがPLAの結晶化を促進することに注目し⁽⁶⁾、植物由来成分のみからなる新規な結晶化促進剤(COPLA-D™)を開発した⁽⁷⁾。初めての高分子型の結晶化促進剤は低分子促進剤よりも長期の物性の安定が高いと

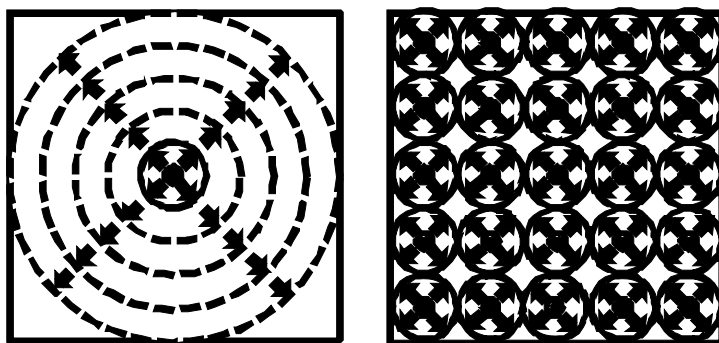


図2 PLAの結晶化のモデル図

考えられる。COPLA-D™配合のPLA射出成形品の荷重たわみ温度(JIS K7191-2Be)は、無添加PLAの53℃から約2倍の110℃以上を示した。COPLA-D™には他の低分子結晶化促進剤に認められる極性基を分子内に含み、ステレオコンプレックスとの両機能が高速な結晶化を誘導したと考えている⁽⁸⁾。PLAの融点は160℃と高いが、ガラス転移温度60℃以上で

は形状維持が難しい欠点も指摘されている。3.2.項のポリカルボジイミド(PCDI)等による PLA 鎖の架橋や強化剤等の配合が必要となろう。なお、自動車用の部品はプラスチックの使用による軽量化も目的とされており、配合等による密度の増大を避ける必要もある。

3.2. 耐衝撃性の改善

結晶化促進剤の配合によって耐熱性を改善した PLA の耐衝撃性(アイゾット衝撃強度：JIS K7160)は実用レベルと離れた 1~2 kJ/m² と低かった。耐衝撃性を改善するため、石油系由来プラスチックではあるが生分解性柔軟性プラスチックを配合した。しかし、単純配合では、互いに非相溶な柔軟剤と PLA 界面の結合が弱く、柔軟剤の分散が不均一で、応力が集中する界面で、衝撃時の破壊の起点となりやすい⁽⁹⁾。ポリマーアロイと呼ばれる非相溶な界面を結合させる素材あるいは著者らが新規に開発した柔軟剤とアロイ化剤の両機能をもつブロックポリマーを添加した。100℃程度の荷重たわみ温度を維持したまま、耐衝撃性は最大で約 27 kJ/m² 程度まで増大した。走査型プローブ顕微鏡(SPM)の位相モードでの測定結果を図 3 に示す。連続相の中に、硬軟両相が均一に分布しており、軟質相の径は数 μm であった。強く繋がれた非相溶な両相となり、応力を効果的に緩和したと考えている⁽¹⁰⁾。

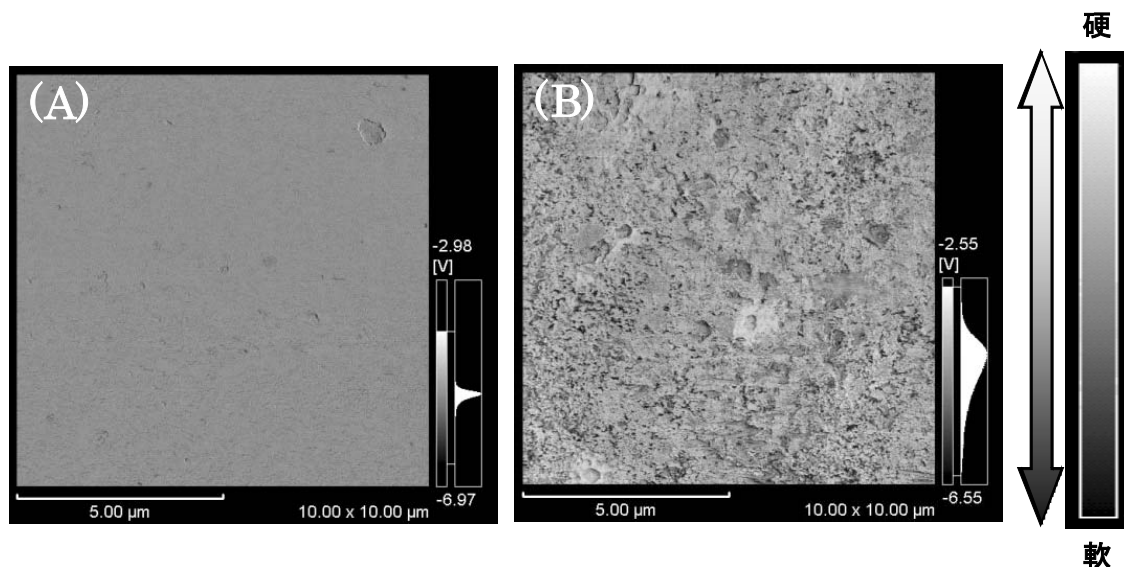


図3 走査型プローブ顕微鏡(SPM)位相差像(10μm×10μm)；(A) PLA，
(B)柔軟剤およびポリマーアロイを配合したPLA

本開発素材は、すべて生分解性の素材で構成されているが、天然素材の含有率は最大で 80 重量%程度であった。また、新規開発品も含まれており、実用化コストではなかった。そこで、天然素材の含有率向上とコスト低減するため、柔軟剤を天然ゴム(NR)とした素材開発に西川ゴム工業㈱らと着手した。本素材の構成は、PLA、各種結晶化促進剤、NR、PLA と NR の界面を結合させるため、エポキシ化天然ゴム(ENR)と反応性の PCDI からなる単純な配合とした。すなわち、ポリマーアロイは添加せず、プラスチック素材中での天然素材の含有率は最大で 97 重量%とした⁽¹¹⁾。アイゾット衝撃強度約 20 kJ/m²、荷重たわみ温度約 100℃の実用化レベルの物性を達成した⁽¹²⁾。添加 PCDI は下記 3.3.項で示す加水分解抑制剤としての機能のみならず、PLA と ENR の両者と反応できるため、成形中にポリマーアロイが形成され、PLA と NR の両界面を強固に結合させたと考えている。結晶化促進剤存在下、成形したプラスチックをマイクロトームで超薄膜切片を作製し、OsO₄で染色後撮影した透過型電

子顕微鏡 (TEM) 像を, PLA/NR/PCDI=100/10/10(重量比)[図 2-(A)]配合, PLA/ENR/PCDI=100/10/10(重量比)[図 2-(B)]配合で比較すると, 図 2-(A)では, PCDI と考えられる粒が PLA 中に全体に分散しているが, 図 2-(B)では, 殆ど認められない. これは, ENR と PCDI が成形中に反応し, ENR 界面に濃縮したためと考えられ, PCDI は添加 ENR と反応して, 互いに非相溶な PLA と NR/ENR 界面を結合して, 強化していると考えられる.

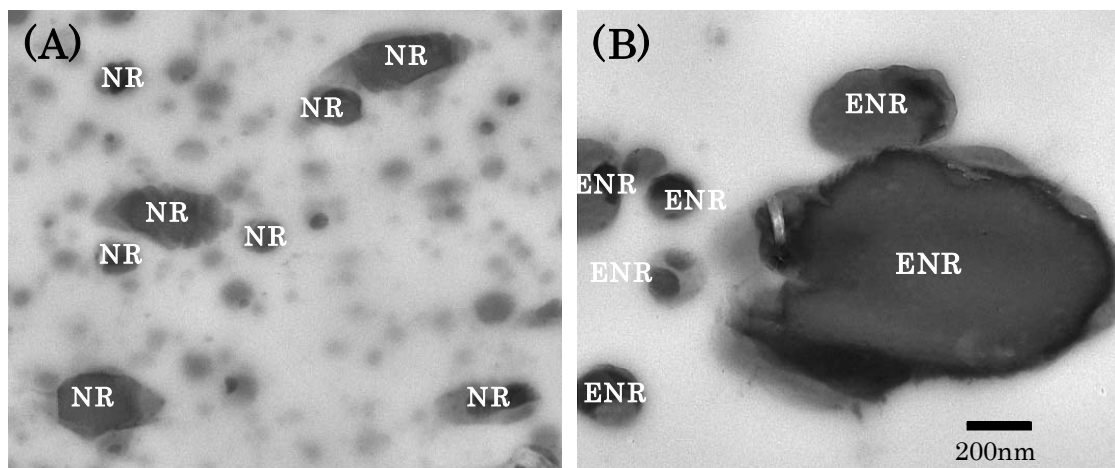


図4 透過型電子顕微鏡(TEM)像:(A)PLA/NR/PCDI=100/10/10(重量比),
(B)PLA/ENR/PCDI=100/10/10(重量比)

3.3. 耐加水分解性の改善

PLA は多数の乳酸がエステル結合によってポリマーとなったものである. エステル結合は水との接触で分解してしまう. ポリエチレンやポリプロピレン(PP)といった石油系汎用プラスチックと異なり, 環境中で PLA が生分解するのは, この性質のためであるが, 加水分解により, 強度や耐衝撃性などが低下する. 2009 年 5 月のトヨタ自動車のプリウスの内装部品となった PLA は, PLA を PP で包み込みこんだポリマー材料で加水分解を抑制できると考えられている. しかし, 配合比率は 25 重量%(2006 年 7 月 1 日施行のバイオマスプラスチック表示制度では, 製品中に 25 重量%以上含むことをバイオプラスチックとされる)と PLA が少なく, 相溶化剤なくしては PP 中の PLA の分散が均一でなく耐衝撃性も低下する⁽⁹⁾. 著者らは, PLA/NR/ENR 系で, 加水分解抑制剤 PCDI を数%添加することによって, 80℃, RH 95%の環境下の耐加水分解試験において, 加水分解前の物性をほぼ維持することに成功している⁽¹²⁾. 耐加水分解性は添加 PCDI が水と反応して, PLA 骨格の加水分解を防ぐものであるから, 廃棄後, 環境中では分解時間に差はあるものの, 生分解性は保持されている. PP 等のビニル系汎用プラスチックが環境中で, 約 200 年を経ても分解しない性質とは全く異なる. なお, PCDI 配合は, PLA の結晶化等にも影響し, 耐熱性, 耐衝撃性, その他の物性を最適化するには PCDI の化学構造, 分子量および配合等の高度な技術的ノウハウがある.

4. 環境調和型プラスチックの開発

カーボンニュートラルや環境中で分解する等の環境調和型のプラスチックとして開発が進む PLA であるが, PLA の実用化をさらに進めるためには, 単なる環境調和型という特徴でなく, 従来の汎用プラスチックにない上記 2 節に示した特性を生かす必要がある. 環境調和型のみでは, 汎用プラスチックの代替素材としてのコスト競争には勝てないためである.

PLA の物性改善でとくに耐加水分解性の改善で、PCDI の配合が有効であった。PCDI は耐加水分解性を強化するのみならず、PLA と異なる第二成分の異種ポリマーとの界面を接着する多機能性ハイテク素材である。PCDI は著者らが開発中のバイオプラスチックでは唯一の石油系素材であるが、コストの上昇および過剰機能を避けるため、配合量は数重量%以内と制約している。PLA は加水分解性を示すが、ライフサイクル(素材寿命)の短い用途では結晶化度を向上させると PCDI の添加は必要ない。産業用部品には、使用時に必要のない過剰機能をしばしば与えている場合があるように思われる。PLA/NR/ENR 系複合プラスチック素材で、PCDI は添加量によって、ライフサイクルを制御できる素材でもある。

PLA に限らず「次世代を担える」素材には、上記 1 節で示した「グリーンケミストリー」の多くの考え方を含む必要最小限の機能とライフサイクルを設計段階で十分に考えることが求められる。さらに、シックハウス症候群に代表されるように素材からの揮発性有機化合物(VOCs)や焼却処分や環境中で分解されて有毒物質を放出しない設計も重要となる。また、素材の使用前後での生態系への安全性確保への設計は、RC の概念そのもので、コストの安い海外からの素材に対抗する PLA 等に限らず、素材の新たな特長となりうる。従来までの安全性指標に加えて、独自の基準を先行して定め、VOCs や環境中に放出された使用後の化学物質の長期間の暴露による生体影響を、材料設計のための研究の一つと考えて、販売前に十分な安全性を担保して示す必要があるのではないだろうか。著者らはすでに、2009 年採択文部科学省私立大学戦略基盤形成支援事業「地域連携による次世代自動車技術の研究」で、PLA/NR/ENR/PCDI 系の VOCs について、マウスを使用した生態影響の検討を開始した。なお、このような取り組みは、企業よりも大学や公設試験機関に委ねられるものであろう。

表 1 に再生可能資源の一覧を示す。持続可能な社会を実現する GSC の考え方からも、今後積極的な活用が期待されるポリマーの例であるが、大量生産を考えると資源の供給(エネルギーコスト含)の可能性から、その種類および量も決して多いとは言えない。シベリアの森林を伐採したために、永久凍土が溶け、温暖化ガスの一つであるメタンが環境中の放出された例があるが、天然素材の利用促進が返って、温暖化を加速するのでは本末転倒となる。

表 1 再生可能資源⁽¹³⁾

Natural Polymer	<u>Polysaccharides</u> ; Cellulose(regenerated/modified), Chitin & Chitosan, Stach(fermentation), Glucose, Sucrose, Oligo-saccharides. <u>Lignin and Hemicellulose</u> <u>Protein</u> ; Sericine, Collagen, Kasein, etc. <u>Fats</u> ; Castor oil, etc.
Synthetic Polymers for Chemical Recycle	Polyester(PET), Nylon 6, etc.
Carbon Dioxide	(Supercritical solvent)

日本では森林資源の存在量から現実的でないとい部いわれるが、木材等セルロースからのバイオエタノールの生産技術が進歩して、実用化の可能性が高まっている。木材には資源利用されていない間伐材の活用も環境調和型技術の例とされている。木質からのセルロース抽出後に残るリグニン等成分は再生可能資源であり、プラスチックの物性強化に有望な素材と考える。一方、天然素材利用は品質および原料の供給が安定しないリスクも存在する。最近、再生可能資源であるセルロース、甲殻類の外骨格等から得られるキチン、キトサンが再び注

目されている。これは、加工技術と生成素材の分散技術等の進歩で、ナノ繊維が調製できたことが一躍を担っている。以前は不可能と思われていた透明な紙も調製されている。著者らの研究の過程から、天然素材を使用して「次世代を担える」素材を開発するには、天然素材を簡便かつ機能的に使用できるようにする新規な加工法や、新規な化学物質の利用、および配合・調製法の開発は必要不可欠であると考ええる。すなわち、天然素材の活用には、「グリーンケミストリー」12 条制約の下に、いわゆるハイテクを駆使しなければならない。

5. おわりに

地球環境の究極的な保全を目的として、非化石資源の利用が進んでおり、新しい資源・生産体系の確立が目指されている。繰り返しになるが、何を再生可能資源とするかその選択の余地は広くないとされる⁽¹³⁾。さらに、トウモロコシのような可食性デンプンをプラスチックにすることも問題視されている。「次世代を担える」素材には、RC およびグリーンケミストリーの考え方の中で、供給可能な原料開発、エネルギーコストの低減、リサイクルも含めたライフサイクルの設計と創成といった総合的かつ分野横断的な技術革新が求められている。

参考文献

- (1) 岩本公宏, 化学と工業, Vol.53, No.10(2000), pp.1226-1227.
- (2) Anastas, P. T., Warner, J. C., (渡辺 正, 北島昌夫訳), ”グリーンケミストリー”, 丸善, (1999).
- (3) Collins, T. J., Walter, C., (辰巳 敬監修), ”汚染物質を分解するグリーン触媒”, 別冊日経サイエンス, Vol.162, (2008), pp.84-92.
- (4) Gerngross, T. U., Slater, S. C., (日経サイエンス編集部訳), ”資源リサイクル社会の落とし穴”, 別冊日経サイエンス, Vol.135, (2001), pp.96-103.
- (5) ソニー(株), ”銅フタロシアニン系結晶核剤を開発・採用, 射出成形が従来の半分に短縮”, グリーンプラジャーナル, Vol.25, (2007), pp.5-9.
- (6) Brochu, S., Prud'homme, R. E., Jérôme, R., ”Stereocomplexation and morphology of polylactides”, *Macromolecules*, Vol.28, (1995), pp.5230-5239.
- (7) 矢野 徹, 作田伸幸, 橋本邦彦, 大寺純蔵, ”ポリ乳酸の耐熱性の改良”, 日本化学会講演予稿集, Vol.84, No.1(2004), p.327.
- (8) 白石浩平, 杉山一男, 石橋 賢, 相良宗作, 矢野 徹, 阪口敬子, ”新規結晶化促進剤による生分解性ポリ乳酸の物性改善”, 工業技術研究所研究報告書, Vol.9, (2009), pp.1-6.
- (9) 日経ものづくり, Vol.2009, No.8(2009), pp.45-48.
- (10) 白石浩平, 相良宗作, 杉山一男, 矢野 徹, 阪口敬子, 橋本邦彦, ”天然ゴムをマイクロ分散したポリ乳酸複合材料の開発”, プラスチックエージ, Vol.54, No.12(2008), pp.97-102.
- (11) 白石浩平, 杉山一男, 橋本邦彦, 矢野 徹, ”植物由来ポリ乳酸と天然ゴムの複合化による工業用材料の開発”, *GSCN News Letter*, Vol.33, No.10(2009), p.3.
- (12) 白石浩平, 相良宗作, 原田 大, 杉山一男, 矢野 徹, 阪口敬子, ”天然ゴム複合化による高強度ポリ乳酸樹脂の開発”, 日本接着学会誌, Vol.47, No.4(2011), 印刷中.
- (13) 木村良晴, ”再生可能資源からの分解性高分子の合成”, 日本レオロジー学会高分子加工技術研究会第 52 回研究例会講演予稿集, (2003), pp.5-6.