

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

バイオプラスチック

元出光興産 蔵本正彦

1. はじめに

高分子化学工業は石油系原料を中心に安定性、安全性、製造面やコスト面での優位性をもとに発展してきた。一方、原料枯渇や地球温暖化（排出 CO₂ 削減）などの問題からバイオマス原料の利用に関する検討も広がっている。更に海洋汚染（プラスチックごみやマイクロプラスチック）の問題から生分解性プラスチックなどの利用も増加している。プラスチック廃棄物問題に対しては、紙などの代替品検討や昨年7月からプラスチック袋の有料化などもスタートしている。本稿では、このように資源問題や環境問題対応として種々とりあげられてきているバイオプラスチックについて紹介する。

2. バイオプラスチック

2.1 バイオプラスチックとは

バイオプラスチックとは、微生物によって生分解される「生分解性プラスチック」及びバイオマスを原料に製造される「バイオマスプラスチック」の総称である(図-1)。国内プラスチック生産量は、2019年実績で1,050万トン（熱可塑性樹脂940万トン、熱硬化性樹脂92万トン）と報告されている¹⁾。

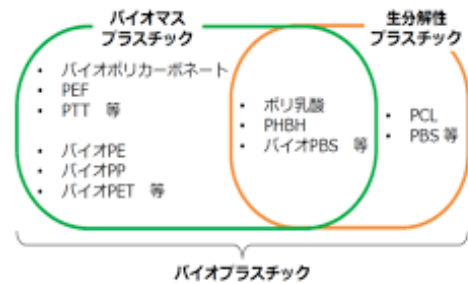


図1 バイオプラスチックと生分解性プラスチックの定義

2020年の世界のバイオプラスチックの生産量は、2,189千トン（生分解性プラスチック987千トン、バイオマスプラスチック1,202千トン）と推計されている²⁾。

バイオプラスチックについては、昨年、日本化学会編「持続可能社会をつくるバイオプラスチック」(化学同人)³⁾が出版されており、よくまとめられているので詳細はこちらをご覧ください。また、本稿では、新化学技術推進協会（JACI）バイオマス分科会主催の講演会情報なども参考として記載している。

まず、「生分解性プラスチック」と「バイオマスプラスチック」についての状況を紹介する。

2.2 生分解性プラスチック

代表的な生分解性プラスチックとしては、ポリ乳酸（PLA）やポリブチレンサクシネート（PBS）、ポリグリコール酸（PGA）、ポリヒドロキシアルカン酸（PHA）があげ

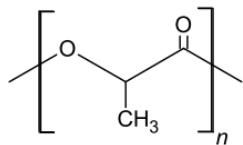
られる。

a. ポリ乳酸 (PLA)

さとうきび、トウモロコシなどからでんぷんを取り出し、糖化によりグルコースを得た後、発酵により乳酸を得る。

ポリ乳酸の重合法には、直接脱水縮合法と乳酸の環状二量体(ラクチド)を合成し、それを開環重合させる方法がある。開環重合触媒としては Sn 触媒などが使用されている。光学異性体 (D 体、L 体) があり、L 体の重合物は Tg60°C、Tm175°Cである。耐熱型としてステレオコンプレックス Tm230°Cも開発されている。

ステレオコンプレックスについては木村研(京都工繊大)にて精力的な研究がなされている。



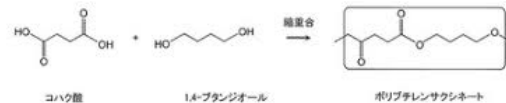
PLA

PLA は、通常の室温環境下ではほとんど分解せず、長期間使用可能。通常のプラスチックと同様である。使用後にコンポストまたは土中などの水分と温度が適度な環境下に置くことで加水分解が促進され、その後、微生物による分解(生分解)が進行し、最終的には CO₂ と水に完全に分解する。

ユニチカ(株)はポリ乳酸商品「テラマック」を1998年に事業化した。結晶性の熱可塑性プラスチックなので、熔融押出しや射出成形、発泡成形によりさまざまな形状に成形することができる。ポリ乳酸は再生医療分野などで利用されている⁴⁾。

トウモロコシは、食用の他に工業用として大量に栽培されているため、現在、ポリ乳酸は工業用トウモロコシからの製造が主流となっている。

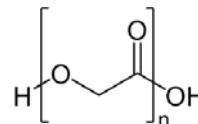
b. ポリブチレンサクシネート (PBS)



[式中、nは100~200である。]

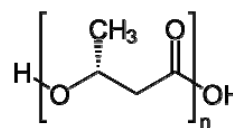
PBS はコハク酸と1,4-ブタンジオールの直接重縮合で得られる脂肪族ポリエステルであり、Tmは114°CとPEに近い。PEに近い物性と生分解性を両立した特徴を有している。昭和電工(株)では2012年にコハク酸を植物原料由来のコハク酸に切り替えた「バイオノーレ」の製造を開始したが、環境が整わず2016年に事業撤退を発表した⁵⁾。他方、三菱ケミカル(株)では植物原料由来のコハク酸、1,4-ブタンジオールを原料とした「BioPBS」をタイ国PTT社と共同で2016年に20,000トン製造プラントを建設し、製造販売を開始している。常温での生分解性、生分解性プラスチックとして高い耐熱性や様々な素材と相溶性が良いなどの特徴を有しているとのこと⁶⁾。

c. ポリグリコール酸 (PGA)



石油を原料にして合成されるポリグリコール酸の脂肪族ポリエステルで生分解性である。縫合糸、人工硬膜補強材などに利用されている。(株)クレハが世界初の工業化生産を可能とし、シェールオイル・ガスの掘削材料などに利用されている。商標「クレダックス」⁷⁾

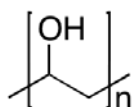
d. ポリヒドロキシアルカン酸 (PHA)



糖や脂肪酸を炭素源として微生物によって直接得られるポリエステルである。

Tg -50°C~4°C、Tm 50°C~180°C
(株)カネカでは 3-ヒドロキシブタン酸 (3HB) と 3-ヒドロキシヘキサン酸 (3HHx) が共重合した共重合ポリマー[PHBH]「アオニレックス」を開発した。1991年に菌体を発見し、2011年に1,000t/yのパイロットに2019年に5,000t/yの実証プラントが完成した⁸⁾。現在、問題になっている海洋プラスチックごみの代替材料としても注目されている。
PHAの微生物発酵については田口研(北大)でも検討されている⁹⁾。

e. ポリビニルアルコール (PVA)



Tm 200°C 水溶性 別名「ポバール」と呼ばれる。

(株)クラレが世界では初めて事業化した機能性樹脂である。水溶性、造膜性、接着性、乳化性、耐油性、耐薬品性などの特性を有しており、生体への安全性や生分解性などから液体のりや使い捨てコンタクトレンズ基材などに利用されている¹⁰⁾。

2.3 バイオマスプラスチック

バイオマス原料を用いたプラスチックをバイオマスプラスチックというが、これには、原料はバイオマスを使用するが、そこから得られる化合物が石油由来のものと同じでその後の重合プロセスは石油系と同じものが利用できるものと、バイオマス由来の原料を用いることにより、バイオマス由来の特殊な構造を利用したものが特に耐熱性樹脂を狙った試みが多く行われている。

a. バイオマスから汎用プラスチック

前者としては、PEやPPの原料であるエチレンやプロピレンを穀物から得るものであり、

さとうきび→エタノール→エチレン

ブラジルやアメリカなどで精力的に事業化されている。その他、ポリ塩化ビニルやポリスチレン、ポリアクリル酸などもバイオ化が検討されている。

b. エラストマー分野

天然ゴムは、天然樹液から抽出された高シスポリイソプレン (NR) である。新型コロナの影響で生産、消費とも落ち込んでいるが2020年の世界生産量 (1,313万トン) 消費量 (1,290万トン)が見込まれている。¹¹⁾

杜中エラストマーは TPI (トランス型ポリイソプレン全樹体) であり、落葉樹のトチュウから抽出・精製されたトランス型ポリイソプレンで分子量が100万を超えるハイポリマーである。低い温度域で形状を変える低温熱可塑性や高い耐衝撃性などの特性を有し、これらの性質から、スポーツ、医療、化粧品用材料としての展開が期待されている。

日立造船(株)では、原料の安定供給体制を構築し、トチュウエラストマーを製造している。また、大阪大学に Hitz 協働研究所を設立し、産学連携により機能性材料・用途開発を進めている¹²⁾。

c. バイオマスから特殊プラスチック

ポリアミドとして PA11 は古くから知られており、ヒマを原料として製造されている。

ヒマ (トウゴマ) の種子 (ヒマシ) → ヒマシ油 → モノマー (11 アミノウンデカン酸) → ポリマー (ポリアミド 11)

アルケマ(社)によって1930年代に開発、1940年代に量産化され、2000年頃から植物由来のプラスチックとして注目され始めた。天然由来のプラスチックであるが、生分解性はなし。特に自動車分野の部品などに利用されている¹³⁾。

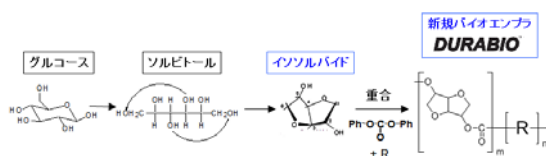
d. バイオPC

バイオマスプラスチックとしては、複素環

や脂肪族環、芳香環などの剛直分子を有することで耐熱性プラスチックの製造が可能となることを期待して種々検討がなされている。

代表例としては、三菱化学（株）がグルコースから得られるイソソルバイドを原料としてポリカーボネートの製造に成功している。^{3),6),14)}

「DURABIO」

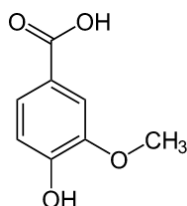


耐熱性に加え、透明性樹脂であり、光学特性を活かしたガラス代替用途にも展開がなされている。また、製造法においても溶解法プロセスにより環境負荷を抑えるなどの工夫もなされている。

イソソルバイドは、ロケット（社）が北フランスで、数万トンレベルで製造している¹⁴⁾。

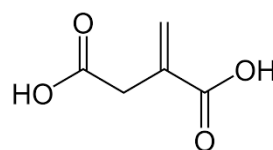
e. その他

バニリン酸



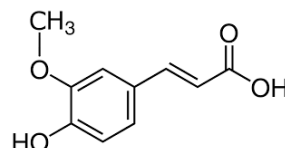
リグニン由来のバニリン系高耐熱性、耐溶剤性ポリエステル(Tm275°C、Tg82°C)の合成検討が帝人（株）にて行われている¹⁵⁾。バニリン酸ポリマーよりも更に耐熱性が向上したバニリン酸とp-ヒドロキシ安息香酸の共重合体にも成功している。渡辺研（京大）では、スギ材からマイクロ波照射でバニリンの直接合成を検討している。¹⁶⁾

イタコン酸



金子研（北陸先端大）では、イタコン酸由来のバイオナイロン合成を検討している。Tgは一般的なナイロンよりも高め、力学的物性値は一般的ナイロンとほぼ同じのこと¹⁷⁾。

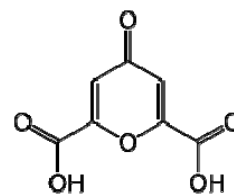
フェルラ酸



フェルラ酸（米ぬか由来）は植物の細胞壁などに存在する有機化合物。稲わらや小麦のもみがら等、農産廃棄物から多量に抽出可能な未利用バイオマスのひとつである。

福島研（名古屋大）ではフェルラ酸を用いた電解重合で新規ポリマーの創生研究を行っており、多孔性フィルムを得ている¹⁸⁾。

PDC (2-ピロン 4,6-ジカルボン酸)



森林総合研究所では、リグニンから微生物発酵により 2-ピロン 4,6-ジカルボン酸 (PDC)の生産の検討を行っており、この化合物を利用したポリエステルやポリアリレートなどの耐熱性材料開発を行っている。

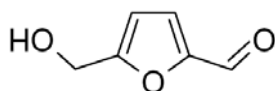
PDC の重縮合物からエポキシ樹脂の3倍の強度をもつ接着剤を開発したと報告している¹⁹⁾。

その他、住友ベークライト（株）ではリグニン成分を利用した変性フェノール樹脂を開発している²⁰⁾。

園木研（室蘭大）では、多様なリグニン

由来のフェノール類からムコン酸 (ccMA) を生産する微生物株を見出している²¹⁾。

HMF (5-ヒドロキシメチルフural)



海老谷研 (北陸先端大) では、固体触媒 (Amberlyst-15/Hydrotalcite;HT) により糖類から HMF の製造検討を行っている²²⁾。福岡研 (北大) ではセルロース加水分解触媒として高活性担持金属触媒(Ru/CMK-3) 触媒を見出した。更にセルロースから得られたグルコース液に、続いて酵素触媒を用いることより、二段階バイオポリマー P(3HB)の製造が行えることを見出している²²⁾。また、中島研 (北大) では、固体ルイス酸 (Phosphate/TiO₂) 触媒により、糖類から HMF などの有用フラン類合成検討を行っている²³⁾。

岩田研 (東大) では、P(3HB)の物性向上を検討しており、グルコースから遺伝子組み換え大腸菌を用いて分子量 400 から 1400 の高分子量化ができるという。また、繊維も冷延伸・二段階延伸法により高強度繊維が得られるという。その他、微生物ミドリムシがつくる多糖類 (パラミロン: β -1,3 グルカン) をエステル化し各種パラミロンエステルを合成、鎖の長さにより Tm287°C ~167°C (Tg171°C~69°C) と制御されたものを得ている²⁴⁾。(株) ユーグレアはパラミロンを利用した「パラミロンレーヨン」を開発した²⁵⁾。更に岩田研 (東大) では、微生物産生ポリエステル他に天然多糖類誘導体<キシラン (木材) やグルコマンナン (こんにゃく)、カードラン (微生物合成) エステルなどの各種合成を検討している²⁶⁾。

3. 繊維分野

古くから綿花、麻、絹 (蚕) などの天然物を利用した繊維は使われている。最近で

は、その他、天然素材を利用したバイオマス繊維の開発が増えてきている。特に木材などから得られるセルロースナノファイバーの開発が、大学、企業の連携として進んでいる。結晶化しやすく、軽量・高強度・高弾性率など多くの利点がある。重さは鋼鉄の 5 の 1 で強度は 5 倍である。きわめて薄い膜状に加工でき (比表面積が大きい、250m²/g 以上)、熱による変形が小さい (ガラスの約 50 分の 1)。

環境省も注目しており²⁷⁾、大学では磯貝研 (東大)、矢野研 (京大)、熊木研 (阪大) などが、企業では日本製紙や王子製紙などを中心に開発が行われており、実用化が進んでいる。2003 年に矢野研でナノフィブリル化セルロース (CNF) が開発され²⁸⁾、2006 年には磯貝研 (東大) にて TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN) が開発された²⁹⁾。熊木研 (阪大) ではセルロースナノファイバーを基板とした電子材料としての利用が検討されている³⁰⁾。

田島研 (北大) では、酢酸菌によるセルロース合成と発酵ナノセルロース (NFBC) の大量生産を検討している³¹⁾。

衣本研 (大分大) や近藤研 (九大) は木材でなく日本に多く存在し、成長も早く、安価な竹から得られるセルロースナノファイバーの研究を行っている³²⁾。また、成長が早く、CO₂ を多く吸収するとされるケナフも繊維資源として注目されている。

その他、カニなどの甲殻類から得られるキチン・キトサンから得られるナノファイバーも注目されており、伊福研、上中研 (鳥取大) などで実用化検討が進められている。キチンの年間合成量は 1×10⁹~10¹¹ トン であり、高い生体適合性、生分解性を有しており、農業では土壌改質剤、生長促進剤、食品添加剤、医療用 (手術用糸、創傷治療) などに利用されている³³⁾。

(株) スギノマシンでは、ウオータージェット技術 (超高压技術) を応用した湿式微細化製造により、高効率で低環境負荷な方

法でナノファイバー「BiNFiber」の製造に成功している。2011より販売を開始している³⁴⁾。

4. おわりに

バイオプラスチックは、資源問題、環境問題の解決策の一つとして注目されている。また、バイオマス特有の構造に基づいた新たな材料も提供しつつある。更に発展していくには、安定かつ安価な大量原料確保など持続可能な形が求められていくことになるかと思う。資源のリサイクルも考えていかなければならない。木材や穀物から特定の化学品を得るには、分解や変換などの高性能触媒開発がキーとなる。今が開発のチャンスととらえ、将来的な方策に繋がっていくことを期待したい。

参考文献

- 1) 日本プラスチック工業連盟ホームページ統計資料
- 2) バイオプラスチック概況、日本バイオプラスチック協会資料 (2018.9.19)
- 3) 持続可能社会をつくるバイオプラスチック、日本化学会編、化学同人 (2020)
- 4) 上田一恵、日本ゴム協会誌,86(6),194 (2013)、ユニチカ (株) ホームページ
- 5) 木村秀治、JACI 講演会,2013.3.25
昭和電工 (株) 2012.7.12 及び 2016.11.2
ニュースリリース
- 6) 佐野浩,日本化学会講演会,2019.11.1
- 7) (株) クレハ ホームページ
- 8) 佐藤俊輔,JACI 講演会,2012.2.16
福田竜司,JACI 講演会,2018.11.15
福田竜司,化学と工業,738(11) 849
- 9) 杉本陽一、田口精一、未来材料,8(1),56
- 10) (株) クラレホームページ
- 11) 天然ゴム生産連合(ARNPC)発表
- 12) 日立造船 (株) ホームページ
- 13) 宮保淳、JACI 講演会,2014.8.26
安田真穂、宮保淳、繊維と工業,66(4)
137-142(2010)
- 14) 内田典一、JACI 講演会、2016.6.7
- 15) 帝人 (株)、高分子学会及び NEDO
成果報告書 (2016)
- 16) 渡辺隆司、JACI 講演会,2017.11.20
- 17) 金子達雄、JACI 講演会,2019.5.21
- 18) 福島研 (名古屋大) ホームページ
- 19) 森林総合研究所プレスリリース、
2009.1.22
中村雅哉、JACI 講演会,2019.5.3
- 20) 住友ベークライト (株) ニュースリリース、2020.9.3
- 21) 園木和典、JACI 講演会,2019.5.1
- 22) 海老谷幸喜、JACI 講演会,2011.8.1
福岡淳、JACI 講演会,2011.8.1
- 23) 中島清隆、JACI 講演会,2017.4.20
- 24) 岩田忠久、JACI 講演会,2019.5.21
- 25) (株) ユーグレア、ニュースリリース,2020.3.9
- 26) 岩田忠久、JACI 講演会,2013.7.26
- 27) 峯岸律子、JACI 講演会,2015.5.18
- 28) 矢野浩之、日本化学会 R&D 懇話会、
2014.9.5
- 29) 磯貝明、JACI 講演会,2013.6.26
- 30) 熊木雅也、JACI 講演会,2015.10.29
- 31) 田島健次、JACI 講演会,2014.3.13
- 32) 衣本太郎、西日本新聞、2018.1.17
近藤哲男、JST 2017.7 月号
繊維と工業、65(1) 45-48(2009)
- 33) 上中弘典、JACI 講演会,2015.2.3
- 34) 杉野岳、JACI 講演会,2015.2.3