

生分解性プラスチック(グリーンプラ)の新しい展開

東京工業大学大学院教授・理化学研究所 土肥義治

1 はじめに

石油化学工業の発展とともに、数多くの優れた性能と機能をもつ合成高分子が生み出されてきた。現在、石油、天然ガスを原料として合成高分子(プラスチック)は、全世界で約1.5億トンが生産されている。これら合成高分子は衣・食・住のみならず、各種産業、運輸、建設、医療、レジャーなどのさまざまな分野で使用され、現代の便利で快適な生活を支えている。

反面、長期安定性を求めて開発されてきた合成高分子の多くは、自然環境中で分解されないために、さまざまな環境問題を引き起こしている。たとえば、水環境中に流出したプラスチック製品が、年々蓄積して海洋や湖沼の生態系に大きな害を与えているといった問題が発生している。また、生活や産業の場から排出される大量のプラスチック廃棄物の処理方法が、大きな社会問題となっている。このような背景から、自然環境中で微生物により安全に分解される生分解性プラスチック(グリーンプラ)の開発が世界的に大き

な課題となっている。

理想的な生分解性プラスチックは、安価に生産でき、使用している間は優れた性能を持続的に発揮し、使用期間が終了した後は環境中に蓄積することなく微生物により水と二酸化炭素へと分解され、自然界の炭素サイクルに組み込まれる材料である。すなわち、土にかえる炭素循環材料である。現在、生分解性プラスチックの実用化に向け、材料の高性能化、寿命コントロール、低コスト化という課題に対し、世界各国において基礎と応用の両面から研究が活発に進められている。ここでは、生分解性プラスチック研究の新しい展開について述べる。

2 生分解性高分子の種類と用途

現在、生分解性高分子素材として研究が進められている高分子物質には、微生物のつくる高分子(セルロース、プルラン、ポリグルタミン酸、ポリヒドロキシアルカン酸など)、植物や動物由来の高分子(セル

分類	成分	商品名	メーカー
化学合成高分子	ポリ乳酸	NatureWorks	カーギル・ダウ
	ポリ乳酸	ラクティール	島津製作所
	ポリ乳酸	レイシア	三井化学
	ポリカプロラクトン	セルグリーン PH	ダイセル化学工業
	ポリカプロラクトン	TONE	UCC
	ポリブチレンサクシネート	ピオノーレ 1000	昭和高分子/昭和電工
	ポリ(ブチレンサクシネート/アジペート)	ピオノーレ 3000	昭和高分子/昭和電工
	ポリ(ブチレンサクシネート/カーボネート)	ユーベック	三菱ガス化学
	ポリエチレンサクシネート	ルナーレSE	日本触媒
	ポリ(ブチレンアジペート/テレフタレート)	Ecoflex	BASF
	ポリ(ブチレンアジペート/テレフタレート)	EasterBio	EastmanChemicals
	ポリ(エチレンテレフタレート/アジペート)	Biomax	DuPont
ポリビニルアルコール	ポパール	クラレ	
ポリアスパラギン酸	アクアデュウ SPA	味の素	
ポリアスパラギン酸		三井化学, 日本触媒, 三菱化学	
微生物合成高分子	ポリ(3-ヒドロキシブタン酸)	ピオグリーン	三菱ガス化学
天然高分子	修飾デンプン	コーンボール	日本コーンスターチ
	酢酸セルロース	セルグリーン PCA	ダイセル化学工業
	デンプン/合成生分解性高分子	マタービー	日本合成化学
	キトサン/セルロース/デンプン	ドロソCC	アイセロ化学

表1 実用化をめざす代表的な生分解性高分子

分野	用途	
自然環境中で利用される分野	農林水産用資材	多目的フィルム、農薬・肥料用の徐放性被覆剤、移植用苗ポット、釣り糸、漁網、ノリ網など
	土木・建設用資材	荒地地、砂漠の緑化用保水素材、工事用の保水シート、土のう、植生ネットなど
	野外レジャー製品	ゴルフ、釣り、マリンスポーツなどの使い捨て製品
	水処理用資材	沈殿剤、分散剤、洗剤
有機廃棄物のコンポスト化に有用な分野	食品容器包装用	食品包装フィルム、飲食用バックの内部コーティング、生鮮食品のトレー、ファーストフードの容器、弁当箱など
	衛生用品	紙オムツ、生理用品など
	日用品、雑貨類	ゴミ袋、コップなど

表2 生分解性高分子の期待される用途

ロース、アミロース、キチン、キトサンなど)、化学合成でつくられる高分子(ポリ乳酸、ポリアスパラギン酸、ポリカプロラクトンなど)がある(表1)^{1) 3)}。

これら生分解性高分子の期待される用途は、自然環境中で使用されるか、自然環境中への流出の可能性が高く、使用後は完全に分解されることが期待される分野、容器包装用品、衛生用品、日用品などリサイクル使用が困難な製品であり、使用後は生ゴミとともにコンポスト(堆肥)化処理によって速やかに分解されることが期待される分野である(表2)。現在使用されているプラスチックのうち10~20%が生分解性プラスチックに代替されると、高分子材料の環境への負荷が大きく低減するものと予測されている。生分解性プラスチックが広く利用されるためには、利用目的に応じた物性をもつ多様な素材の開発が必要である。

ポリ乳酸(PLA)は、発酵法によって得られるL-乳酸を原料として化学重合法により合成される。PLAは180前後に融点をもつ熱可塑性高分子である。また、ガラス転移点が室温以上にあり、透明性が高く、ポリエチレンテレフタレートと似た性質を示し、繊維、フィルム、ボトルなどへの利用が検討されている。

ポリブチレンサクシネート(PBS)やポリエチレンサクシネート(PES)は、1,4-ブタンジオールまたはエチレングリコールとコハク酸の脱グリコール反応によりエステル化することによって合成されるが、高分子量ポリマーが得られず、長い間、実用化されなかった。しかし、触媒や結合剤を検討することにより、高分子量化に成功し、実用材料として活発に研究開発が進められている。PBSおよびPESは、融点がポリエチレン並みであり、その成型性もポリエチレンに近く、射

出、押し出し、中空、発泡等の加工ができ、包装用資材やコンポストバッグとしての用途が期待されている。また、PBSの物性と生分解性を制御するために、アジピン酸を共重合させた生分解性プラスチックが開発生産されている。

ポリアスパラギン酸(PAA)は、水溶性の生分解性高分子素材としてその利用が検討されている。このポリマーは、アスパラギン酸の重縮合によって得られるポリスクシンイミドを加水分解することにより合成される。PAAは水に可溶性高分子電解質であり、洗剤のビルダーや廃水処理用の分散剤としてポリアクリル酸と同等の性能を有している。また、架橋反応によって吸水性ゲルとして、紙おむつや生理用品といった衛生材料としての利用が期待されている。

ポリ(3-ヒドロキシブタン酸)(P(3HB))は、糖、植物油、アルコールなどを原料として微生物を用いて合成される。P(3HB)は、融点が180であり、破壊強度が43MPaとポリプロピレンに近い性質を示す。しかしながら、破壊伸びはポリプロピレンが400%であるのに対し、P(3HB)は6%と著しく低く、硬くて脆い高分子材料であると考えられてきた。

近年、筆者の研究室において、遺伝子組み換え微生物を用いることによって、分子量が1千万以上の超高分子量のP(3HB)を合成することに成功した⁴⁾。この超高分子量P(3HB)フィルムは延伸加工が可能であり、延伸したP(3HB)フィルムは破壊強度と破壊伸びが飛躍的に向上し、ナイロン-6,6と同程度までその性能を引き出すことに成功した。P(3HB)の延伸加工技術の発展によって、高性能フィルムや高性能繊維が開発されるものと期待している。

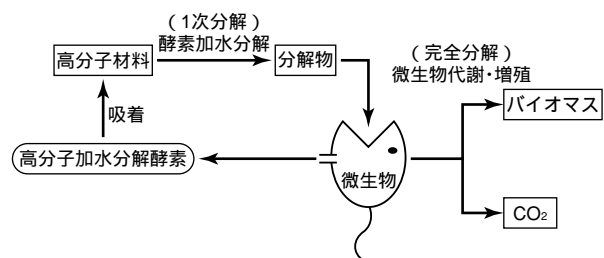


図1 生分解性プラスチックの微生物による分解過程

また、微生物の培養条件を検討することにより幅広い組成範囲で共重合ポリエステルを発酵生産することができる。このような共重合ポリエステルは、モノマー組成を変えることによって、結晶性のプラスチックから弾性に富むゴムまでの多様な物性を示す素材となることがわかった³⁾。

天然高分子のなかではデンプンやセルロースといった多糖類が生分解性プラスチックの原料として検討されているが、単体での使用は耐水性や成型性に問題があり、他の生分解性高分子とのブレンドあるいは化学修飾を施しての利用が進められている²⁾。

3 高分子材料の生分解性制御技術の開発

生分解性プラスチックは、その利用目的に応じた生分解速度を有していることが望まれる。すなわち、生分解性高分子が多用途に用いられるためには、合理的な生産技術の開発とともに、高分子材料の寿命を制御する方法論の構築が必要である。そのためには、環境中における生分解性高分子材料の分解機構を明らかにする必要がある。

ポリヒドロキシアルカン酸(PHA)は生分解機構が最もよく調べられているポリエステルであり、これまでに数多くのPHA分解微生物が土壌や海水などから単離・同定されている²⁾。分解微生物は、水不溶性のPHAを加水分解するために菌体外に加水分解酵素(PHA分解酵素)を分泌する。この酵素の加水分解作用によってポリエステルを水溶性の低分子量化合物に変換した後、微生物体内に取り込み分解・資化する(図1)。これまで微生物の分泌するPHA分解酵素が数多く精製され、その性質が調べられている。PHA5鎖から成り立っている。酵素は多機能を有し、ポリエステルを加水分解する触媒部位とポリエステル材料表面に結合する吸着部位とこれら2つの機能部位を連結

するリンカー部位の3つの部位から構成されている。さらに、PHA分解酵素は、PHA結晶表面に均質に吸着し、加水分解は結晶の側面からのみ起こることが明らかにされている³⁾。

PHA分解酵素を用いたP(3HB)フィルムの分解実験において、加水分解速度はポリエステルフィルムの結晶化度の増加とともに著しく低下した。このように、PHA分解酵素によるPHAフィルム分解反応は、フィルム表面の非晶領域から進み、結晶部の分解が律速段階になっていることが明らかになっている。このことから、PHA材料の結晶化度を調整することによって、材料の分解速度を制御できることがわかってきた。現在、ポリエステルの酵素分解機構が分子レベルで徐々に解明されてきており、近い将来において生分解性の制御法が確立されるものと確信している。

4 持続可能な生分解性高分子生産システムの開発

生分解性プラスチックの実用化における大きな問題点の1つに、その生産コストがある。長い年月をかけ生産システムの合理化がなされてきたポリオレフィンなど汎用プラスチックに比べ、生分解性プラスチックの生産には現在のところ数倍のコストがかかる。しかし、生分解性プラスチックの大きな特徴の1つは、再生可能な炭素資源を利用して生産ができるという点にある。これまでの合成高分子が石油や天然ガスなどの化石資源を原料として生産されているのに対して、糖や植物油などの再生可能な資源を用いる生分解性高分子の生産はポスト石油時代に向けた大きな可能性を有している。また、石油、石炭、天然ガスの化石資源の大量消費による大気中の二酸化炭素濃度の増大が警告され、その増加を抑制することが世界的な課題となっている。そこで、大気中の二酸化炭素を直接あるいは間接的に糖や植物油を介して有用な高分子物質に転換できれば、大気中の二酸化炭素濃度の増加を抑制しうる高分子生産が可能となる。二酸化炭素を出発原料とする高分子生産プロセスとして次のような3つの方法がある(図2)。

3ステップ生産法は、植物によって大気中の二酸化炭素をデンプンなどの糖へと変換し、これを原料として微生物発酵によって有機酸、アルコール、アミノ酸などのモノマー生産を行い、得られたモノマーから

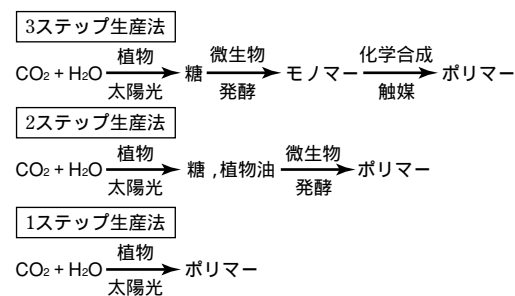


図2 二酸化炭素からの生分解性高分子の生産プロセス

化学合成によってポリマーを生産する方法である。3ステップ生産法による高分子素材としては、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、ポリアスパラギン酸などがある。この方法は、既存の有機酸やアミノ酸発酵技術と化学合成技術を併用することができることから、他の2つの方法に比べて、実用化に向けて活発な研究開発が行われている。

2ステップ生産法は、微生物により糖や植物油からポリマーを生産する方法である。2ステップ生産法による高分子生産プロセスとして、微生物によるポリヒドロキシアルカン酸(PHA)の合成がある。2ステップ生産法は、3ステップ生産法に比べて生産工程が簡略化できることから低コスト化が期待できる。有用微生物の探索、培養条件の検討など、多方面から高性能PHAを低コストで生産するためのプロセス開発が進められている。さらに、遺伝子組み換え技術を用いることによってポリエステルの生産量を向上させたり、優れた物性の共重合ポリエステルを生産することができるようになってきた。たとえば、ある微生物に他の微生物のポリエステル合成系酵素遺伝子を導入することにより、菌体乾燥重量当たり80%以上もの共重合ポリエステルを蓄積する遺伝子組み換え微生物が創出された³⁾。また、前述したように、従来では合成できなかった超高分子量のP(3HB)を合成することも可能になっている。このように、有用微生物に対してポリヒドロキシアルカン酸合成系酵素遺伝子を導入することにより、高い生産性や高性能なポリエステルを合成できるようになり、PHAの2ステップ生産法は実用化に大きく近づきつつある。

1ステップ生産法は、植物により二酸化炭素から直接ポリマーを生産させる方法である。1ステップ生産法による高分子には、天然高分子のデンプンやセルロースがある。近年、ポリエステルPHAの生産を植

物から1ステップ生産法で合成する技術開発が進められている。本来、植物はポリエステルを生合成しないが、遺伝子組み換え技術を用いることにより、ポリエステルの植物生産が可能になってきた。これまでに、代表的なモデル植物であるシロイヌナズナに微生物のポリエステル合成酵素系遺伝子を導入することによって、乾燥重量当たり14%のP(3HB)を蓄積するトランスジェニック植物の作成が報告されている⁵⁾。また、トウモロコシやタバコなどの実用植物を用いて少量ではあるがP(3HB)を蓄積させることが可能になってきている。植物に大量のポリエステルを合成させることができれば、非常に安価にポリエステルの二酸化炭素から直接生産できることになる。遺伝子組み換え植物を用いたPHA合成法の開発は、近年始まったばかりであるが、この技術が実用化レベルまで進展すれば、生分解性高分子の低コスト化に大きく寄与するものと期待されている。

5 おわりに

これまでの高分子設計の考え方は、物質・材料の性能を最大化し、コストを最小化するという2つの目標を同時に達成することであった。しかしながら、循環型社会の形成が世界的課題となるにつれ、低コスト化と高性能化に加えて、環境負荷を低減するように高分子を設計するという考え方が必要となってきた。生分解性プラスチック(グリーンプラ)は環境負荷を低減しうる高分子材料として大きな発展が期待されているが、その実用化には克服すべき多くの研究課題が残っている。現在のところ、生分解性高分子の科学と技術は発展途上である。しかしながら、この50年間の活発な研究活動によって究極にまで完成されつつあるポリオレフィンの生産技術の発展に裏付けされるように、生分解性プラスチックも革新的な技術開発によって今後大きく発展するものと確信している。

参考文献

- 1) 辻肥義治編, "生分解性プラスチックのおはなし", 日本規格協会(1991)
- 2) 辻肥義治編, "生分解性プラスチックハンドブック", NTS(1995)
- 3) 辻肥義治, 現代化学 1月号, 19(1998)
- 4) 岩田忠久, 日下聡, 土肥義治, 高分子加工, 48(10), 434(1999)
- 5) Poirier Y., Curr. Opin. Biotechnol., 10(1999)