<総 説>

(受理：平成 27 年 7 月 31 日)

バイオマスプラスチックの新たな展開
～バイオマスの持つ特徴的な構造を活かして～
New Development of Biomass Plastics
～Utilization of Characteristic Structures of Biomass～

岩田 忠久*・石井 大輔*
Tadahisa IWATA and Daisuke ISHII

1. はじめに

これまで人類は石油を原料として開発された数多くの合成高分子（石油合成プラスチック）と共に発展してきたと言っても過言ではない。しかしながら、石油資源の枯渇や二酸化炭素増大による地球温暖化問題などから、再生産可能資源であるバイオマスのプラスチック原料としての利用に期待が高まっている。

現在、研究開発されているバイオマスプラスチックは、大きく 3 つに分けることができる。

- ① バイオポリエチレン（バイオ PE）やバイオポリエチレンテレフタレート（バイオ PET）など、石油合成高分子と全く同じ化学構造を有するプラスチック
- ② ポリ乳酸や微生物産生ポリエステルなど、化学構造は異なるが、石油合成高分子と同じような熱的・機械的性質を持つプラスチック
- ③ バイオマスからでしか合成されない、全く新たな構造および性質を有するプラスチック

① のカテゴリーのプラスチックは、出発原料こそ異なるが、最終製品は石油合成プラスチックと同じであることから、基礎物性は同じである。さらに、既存の装置や成型加工技術をそのまま用いて製品化できるため、企業を中心にこの分野の研究開発は今後大きく加速すると思われる。

② のカテゴリーのプラスチックは、生産コストや最終的な物性および加工性に対して改良すべき点はまだ残っているが、バイオマスから生産される利点に加え、環境中や生

岩 田 忠 久

現職：東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻 専攻長・教授

略歴：1994年京都大学大学院農学研究科博士課程単位取得認定退学，京都大学博士（農学）。1995年理化学研究所，基礎科学特別研究員，研究員，副主任研究員。

2006年東京大学現所属助教授，准教授を経て，2012年同教授，2013年同専攻長。

専門：環境関連高分子材料学，高分子構造

受賞歴：繊維学会賞（2006年），ドイツイノベーションアワード（2010年）

趣味：1000円以下のおいしいワイン，水泳

石 井 大 輔

現職：東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻 特任助教

略歴：2005年京都大学大学院農学研究科博士課程単位修了，京都大学博士（農学）。

2005年理化学研究所協力研究員。

2007年日本学術振興会特別研究員。

2008年龍谷大学助教。

2013年東京大学現所属特任助教。

専門：環境関連高分子材料学，高分子物性

受賞歴：日本材料学会木質材料部門委員会業績賞（2010年），IUPAC MACRO2014ベストポスター賞（2014年）

趣味：自転車，雑学

* 東京大学大学院農学生命科学研究科
東京都文京区弥生 1-1-1 〒113-8657
Graduate School of Agricultural and Life Sciences,
The University of Tokyo
1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657, Japan

体内で分解する生分解性・生体吸収性を有していることから、環境保全や医療材料の観点からも着目されている。

【微生物産生ポリエステルに関しては、本会誌 (Vol. 45, 357-364, 2009) に詳述しているのでご参照いただきたい¹⁾。】しかし、これらのプラスチックは、トウモロコシ、サトウキビ、植物油などを出発原料に用いていることから、バイオエタノールから製造されるバイオ PE と同様、非可食系原料である木質バイオマス構成成分への転換が期待されている¹⁾。

さらに、これまで開発されてきたバイオマスプラスチックは、デンプンを始めとする様々な多糖類を一旦糖化してグルコースにしたのち、発酵により乳酸などの有用モノマーを生合成し、その後、化学合成の手法によりプラスチック化している。しかしこの方法では、せっかく自然界が作り出した様々な構成糖 (グルコース、キシロース、マンノースなど) を有し、特徴的で優れた結合 (α 結合や β 結合などのグリコシド結合) と分子鎖構造 (らせん構造や平面ジグザグ構造など) を有する高分子多糖類を活かすことが出来ない。これからはバイオマスの持つ特徴的な構造を活かしたバイオマスプラスチック (③のカテゴリー) を開発することで、これまでにない新しいプラスチックの世界が展開されると考えられる。さらに、これからのバイオマスプラスチックは、生産コストに見合う高強度・高耐熱性・高光学特性などの優れた性質が要求されると考えられ、そのためには植物由来芳香族化合物の積極的な利用が必要不可欠である。

本総説では、現在当研究室で積極的に推進している様々な構成糖と結合を有する高分子多糖類の特徴的な分子鎖構造を活かした高性能なバイオマスプラスチックとコーヒー滓や米ぬかなどの農産廃棄物から抽出される芳香族化合物を用いた新規な高耐熱性バイオマスプラスチックについて紹介する。

2. 高分子多糖類からのバイオマスプラスチック

セルロースは高等植物などから抽出され、グルコースが β -1,4 結合した構造多糖の一つである。一方、デンプンは、グルコースが α -1,4 結合したエネルギー貯蔵物質であり、主に直鎖状のらせん構造をとるアミロースと分岐構造をとるアミロペクチンから構成される。この2種類は非常によく知られている高分子多糖類であるが、自然界には様々な構成糖と結合を有する高分子多糖類が存在する (図1)。例えば、微生物により生合成されるカードラン (グルコースが β -1,3 結合) やプルラン (グルコースが α -1,4 結合と α -1,6 結合)、空気中の二酸化炭素からミドリムシにより生合成されるパラミロン (グルコースが β -1,3 結合)、広葉樹や針葉樹から抽出されるキシラン (キシロースが β -1,4 結合) やグルコマンナン (グルコースとマンノースが β -1,4 結合した共重合体)、カニやエビの殻などから抽出されるキチン (*N*-アセチルグルコサミンが β -1,4 結合) などである。これらは、主にピラノース環を基本骨格として、水酸基やアセトアミド基などの反応基を2つあるいは3つ持っており、強固な水素結合により安定な構造をとっている。

セルロースは古くから水酸基をエステル基やエーテル基などの官能基に置換することにより、フィルムや繊維などに成型加工され、様々な分野で利用されてきた。一方、他の高分子多糖類は、ゲル化剤や安定化剤などの食品添加物として、あるいは塗料の増粘剤として良く利用されているが、熱可塑性プラスチックとしての利用は行われていない。

ここでは、グルコマンナン、プルラン、キシラン、カードランに着目し、炭素数が2 (アセチル基) から14 (ミリスチル基) までの長さの異なる同一のエステル基で置換したホモエステル誘導体の様々な基礎物性について紹介する。

図1 高分子多糖類の化学構造

2.1 グルコマンナンエステル

グルコマンナン (GM) は、松やスギなどの針葉樹に、*O*-アセチル-ガラクト-グルコマンナンの形で5-15%含まれている。また、コンニャク (*Amorphophallus konjac*) の塊茎に多く含まれる貯蔵多糖でもある。コンニャクグルコマンナンは、グルコースとマンノースが1:1.6のモル比で β -1,4結合した直鎖状多糖であり、高い分子量(約20～200万)や水可溶性などの特徴を持つ(図1)。今回は、抽出のしやすさ、主鎖構造の均一性、分子量の高さなどを考慮し、コンニャクグルコマンナンを用いてプラスチック材料化を試みた。

コンニャクより抽出したグルコマンナンを用いて、トリフルオロ無水酢酸を用いた不均一反応によりエステル化を試みた結果、グルコース及びマンノース単位あたりそれぞれ3つずつ存在する水酸基が全て置換されたグルコマンナントリエステルの合成に成功した^{2,3)}(図2)。グルコマンナントリエステルの重量平均分子量は約50～200万で、多分散度は約2であった。

グルコマンナントリエステルは、10%重量減少温度で、グルコマンナンの275℃よりも熱分解温度が60℃程度高い335℃付近になることが分かった。DSC測定では、明瞭な結晶由来の融解ピークが見られなかったことから、非晶質

ポリマーである。すべての試料で明瞭な T_g が観察され、アセテート及びプロピオネート誘導体ではそれぞれ178℃と135℃と高い T_g を有し、石油合成プラスチックの非晶性ポリマーであるポリスチレン(PS)やポリメタクリル酸メチル(PMMA)より熱的に安定であることが分かった(図3a)。また T_g は、置換基の種類により178℃から59℃の間で制御できることも分かった。さらに、グルコマンナントリエステルの熱圧成型プレートの作製にも成功し、熱可塑性樹脂としての性質を十分に有していた(図3c)。

作製した熱圧成型プレート及びソルベントキャストフィルムは、いずれの試料においても非常に高い透明性を有していた。フィルムの引張試験から、短鎖のカルボン酸エステルでは高強度(約40MPa)を示し、長鎖のカルボン酸エステルは軟質で高い伸び性(約450%)を有していることが分かった(図4)。このように、置換基の種類を変えることにより、強い性質から軟らかい性質を有する材料を合成することが可能であり、様々な分野での応用展開が期待される。

前述のように、グルコマンナントリエステルは導入する置換基の種類により、熱的性質や機械的性質を制御できることが分かった。そこで筆者らは、成型加工性および物性に考慮して、アセチル基とブチリル基の両方を有する混合

図2 高分子多糖類 (グルコマンナン) のエステル誘導体の合成

図3 グルコマンナンエステルと石油合成プラスチックのガラス転移点: (a) グルコマンナントリエステル (●), (b) グルコマンナンアセテートブチレート (●), 石油合成プラスチック: PC (□)=ポリカーボネート, PMMA (○)=ポリメタクリル酸メチル, PS (◇)=ポリスチレン, PVC (△)=ポリ塩化ビニル, (c) グルコマンナンプロピオネート (上) とグルコマンナンラウレート (下) の熱圧成型プレート

図4 グルコマンナントリエステルの破壊強度と破壊伸び

エステルの合成を試み、両者の置換度による更なる物性の制御を試みた。今回、アセチル基とブチリル基の合計置換度は全て3のまま、アセチル基の置換度が0.2~2.8までの6種類の混合エステルを合成した⁴⁾。

図 3b に混合エステル の T_g を、アセチル基の置換度と 共に示す。混合エステル の T_g はトリアセテートとトリブチレートとの間の値をとり、アセチル基の置換度が大きくなるほど T_g も上昇した。またその増加は、線形的に近似された。この結果から、置換度比によって T_g の調節が可能であると 考えられる。さらに、今回合成したグルコマンナン混合エステル の T_g は、PS、PMMA 及びポリカーボネート (PC) の全ての T_g 領域をカバーするだけでなく、その値を制御することが可能である (図 3b)。よって単なる代替プラスチックでなく、熱的特性の制御された非晶質ポリマーとしての応用展開が期待できる。

2.2 プルランエステル

プルランは、酒造における汚染菌である *Aureobasidium pullulans* が細胞外に産生する水溶性の粘質多糖である。プルランは、 α -1,4 結合したマルトトリオースユニットが α -1,6 結合により繰り返したつながった階段状の構造をしている (図 1)。プルランは分岐構造を持たず、5000 から 900 万までの幅広い分子量範囲で生産可能であり、一般的にランダムコイル構造をとっており、結晶性を持たない。これまでプルランエステル誘導体については、プルランアセテートのみが報告されている^{5,6)}。そこで、本研究ではグルコマンナン同様、エステル鎖長の異なるプルランエステルを合成し、その物性評価を行った⁷⁾。

プランエステルの熱分解温度は、グルコマンナンと同様、エステル化により 305℃から 335℃に上昇すると共に、エステル鎖長が長くなるにつれ、さらに 365℃にまで上昇することが分かった。プランエステルは、グルコマンナンエステルと同様に融点を持たない非晶性ポリマーであり、ガラス転移点はグルコマンナンエステルとほぼ同じで、熱的安定性に非常に優れた材料であることが分かった。また、プランエステルは、容易にフィルムやナノファイバーにも成型加工することが可能である（図 5）。一方、機械的

図5 プルランエステルの溶ベントキャストフィルム（上）
と電界紡糸ナノファイバー（下）

性質においては、エステル鎖長の増加により柔軟性が非常に高まり、炭素数の最も大きいプルランミリステート（C=14）では、破壊伸びが約 1100% にまで増大した。さらに、プルランエステルの特徴として、特に透明性の高さが挙げられる。可視光線の波長領域である 380～780nm における光透過率はエステルの種類によらず 85% 以上であり、光学素材への応用が期待される。

2.3 キシランエステル

ヘミセルロースの中でも、キシランは最も多く存在する成分であり、無水キシロース単位が β -1,4結合している多糖である（図1）。セルロースと同様、直鎖状の高分子であるが、セルロースがグルコース単位あたり3つの水酸基を有するのに対し、キシランは無水キシロース単位あたり2つの水酸基しか有していない点が特徴である。

グルコマンナンに用いた方法により、無水キシロース単位あたり2つ存在する水酸基が全て置換されたキシランエステルの合成を行った。合成したキシランエステルの数平均分子量は、約4-7万で、重合度は100-200程度で、クロロホルムによく溶解し、透明度の高いキャストフィルムやナノファイバーを作製することにも成功した^{8,9)}。しかし、現段階では機械的性質に乏しく、単独での利用には更なる検討が必要である。

筆者らは、合成したキシランエステルの利用法として、同じバイオマスプラスチックであるポリ乳酸に対して優れた造核剤としての機能を有していることを見出した^{10,11)}。

図6 キシランプロピオネートのポリ乳酸に対する結晶核剤効果：(a) 半結晶化時間，(b) 偏光顕微鏡写真：(上) ポリ乳酸のみ，(下) 0.1%添加

種々のキシランエステルをポリ乳酸に添加して作製したブレンド体の結晶化挙動をDSC測定や偏光顕微鏡観察により詳細に解析した。等温結晶化過程での半結晶化時間では、キシランエステルを添加した際に半結晶化時間は108秒から48秒以下（結晶化温度＝100℃）へと短くなった（図6a）¹⁰⁾。この現象は、ポリ乳酸の光学異性体であるポリ（D-乳酸）に特に顕著であり、150秒から18秒へと大幅に減少した¹¹⁾。ポリ乳酸とキシランエステルとのブレンド体の等温結晶化における球晶成長の様子を偏光顕微鏡により観察したところ、キシランエステルを添加したものではポリ乳酸単独のものよりも核の数が多く小さな球晶が観察された（図6b）。また、結晶化度もキシランエステルを添加することにより、短時間で50%近くまで増加することが分かった。すなわち、キシランエステルはポリ乳酸に対し、非常に優れた造核剤として機能していることが示された。

2.4 カードランエステル

カードランは、*Alcaligenes faecalis*等の微生物によって生合成され、D-グルコースが β -1,3結合した直鎖状の高分子多糖類である（図1）。水に加えて熱すると寒天状に固まる性質を持っている。カードラン分子鎖はらせん構造をとっており、60℃以下では絡み合いの少ない1重らせん構造であるが、80℃以上では絡み合いの強い3重らせん構造をとるなど、温度によって異なる性質を有する。カードランは、抗腫瘍性や抗HIV性といった生理学上の効果があることから医療への応用を意図した誘導体化はこれまでなされているが、プラスチック材料への応用を考慮した研究開発はなされていない。

そこで他の高分子多糖類と同様、グルコース単位あたり3つつ存在する水酸基が全て置換されたカードラントリエステルの合成を行った¹²⁾。カードラントリエステルの重量平均分子量は約60～160万で、多分散度は約2であった。

熱重量測定（TGA測定）より、カードラントリエステルは、5%重量減少温度で、カードランの307℃よりも熱

図7 カードラントリエステル、他のバイオマスプラスチックと石油合成プラスチックのガラス転移点と融点およびカードラントリプロピオネートの溶融紡糸繊維（写真）
●カードラントリエステル：CDAc＝カードラントリアセテート，CDPr＝カードラントリプロピオネート，CDHe＝カードラントリヘキサノエート
○バイオマスプラスチック：PHB＝ポリヒドロキシブチレート，PHBHx＝ポリヒドロキシブチレートヘキサノエート，PLLA＝ポリ乳酸，CTA＝セルローストリアセテート，CTP＝セルローストリアセテート
○石油合成プラスチック：PE＝ポリエチレン，PCL＝ポリカプロラクトン，PP＝ポリプロピレン，Nylon-6＝ナイロン6，PET＝ポリエチレンテレフタレート

分解温度が50℃程度高い360℃付近になることが分かった。示差走査熱量測定（DSC測定）では、ガラス転移点（ T_g ）に加え、カードラントリアセテート（CDAc）からカードラントリヘキサノエート（CDHe）までの試料では明瞭な結晶由来の融解ピークが観察されたことから、結晶性を有することが分かった。

図7は、カードラントリエステルの T_g と融点（ T_m ）を、代表的な石油合成結晶性プラスチックおよびバイオマスプラスチックの値と共に示した図である。カードラントリエステルは、いずれにおいても70℃以上の非常に高い T_g を有することから、汎用石油合成高分子に比べ耐熱性に優れていることがわかった。一方、 T_m に関しては、置換基の種類により287℃から168℃まで変化する。これらの値も、汎用石油合成プラスチックの T_m よりはるかに高く、同じ高分子多糖類であるセルロースから合成されたエステル誘導体の T_m に近い。セルロースエステルの場合、熱可塑性に乏しく、低分子可塑剤の添加や混合エステル化などによる材料変性が必要である。一方、カードランの場合、カードラントリアセテートに関しては同様の問題が生じたが、カードラントリプロピオネートなどは単独での成型加工が可能であり、熱分解を生じない温度域での融点と熱流動性を有することから、繊維や射出成型品への展開が期待できる。実際に、当研究室は可塑剤などを全く添加していないカードラントリプロピオネートから、透明性の高い溶融紡糸繊維の作製に成功している（図7）。

3. 植物由来芳香族からのバイオマスプラスチック

芳香環骨格を高分子主鎖中に含む芳香族系高分子は、芳

図8 (a) フェルラ酸およびカフェ酸の分子構造, (b) カフェ酸からポリカフェ酸の合成スキーム

香環の共役構造に起因する剛直性や π - π スタッキングによる強い分子間相互作用を示し、これにより高い耐熱性や力学強度を有するエンジニアリングプラスチックとして利用されている。これまでに実用化ないし開発が行われてきたバイオマスプラスチックは脂肪族主鎖からなるものが大多数であったが、高強度・高耐熱性用途への展開という観点では芳香族系バイオマスプラスチックの開発が今後の重要な課題である。

植物においては、チロシンなどの芳香族アミノ酸を出発物質として、カフェ酸やフェルラ酸などの芳香族ヒドロキシ酸が生合成されている(図8a)。これらの芳香族ヒドロキシ酸はコニフェリルアルコールなどのモノリグノールに還元されてリグニンの生合成に用いられるほか、クロロゲン酸や γ -オリザノールなどの配糖体の形で植物体中に蓄積される。米ぬかやコーヒー滓等の農産・食品系廃棄物には、これらの芳香族ヒドロキシ酸が一定量含まれており、これらの未利用バイオマスの潜在的な蓄積量から有望な芳香族系バイオマスプラスチック原料として期待される。すでにフェルラ酸に関しては米ぬかを出発原料とした生産プロセスが実用化されており、フェノール骨格に起因する紫外線吸収性や抗菌性・抗酸化性を活かした化粧品配合成分や食品添加物として利用されている¹³⁾。一方、これらの芳香族ヒドロキシ酸をプラスチック原料として用いるに当たっては、分子内に含まれる水酸基とカルボキシル基を反応点として重縮合を行うことで、芳香族ポリエステルとすることが可能である。ここではカフェ酸の重縮合により合成したポリカフェ酸について、合成条件と熱物性の関連について検討した結果を紹介する¹⁴⁾。

3.1 ポリカフェ酸

ポリカフェ酸の合成は無水酢酸と酢酸ナトリウムによるカフェ酸のアセチル化後、160°Cないし200°Cでの減圧加熱により行った(図8b)。ホットステージ付光学顕微鏡により熱溶解性の有無を調べたところ、160°Cで重合したものは溶解性を示したが、200°Cで重合したものは熱溶解性を示さなかった(図9)。しかしながらDSC測定より100°C

図9 160°Cと200°Cでそれぞれ重合したポリカフェ酸の25°Cおよび250°Cにおける光学顕微鏡像

図10 200°Cで重合したポリカフェ酸の動的粘弾性スペクトルと300°Cまで昇温前後の外観

から110°Cにかけてガラス転移が観測され、ホットプレスによりフィルム状に熱圧成形が可能であった。得られた熱圧フィルムの動的粘弾性測定を行ったところ、110°C付近までは約3GPaの貯蔵弾性率をほぼ保持しており、それ以上の温度ではガラス転移に伴う熱軟化を示したが、300°Cにおいても1MPa程度の弾性率を示した。測定後のサンプルは濃色化が認められるもののほぼ原形をとどめていた(図10)。こうした熱的挙動は芳香族系汎用プラスチックであるポリスチレンとほぼ同等であり、従来の石油系芳香族プラスチックが用いられてきた成形材料などに応用できると期待される。さらに熱重量分析によりポリカフェ酸の

熱分解耐性を調べたところ、5%重量減少温度 340℃、50%重量減少温度 533℃という高い熱分解耐性を示した。脂肪族ポリエステルであるポリ乳酸は 300℃以上でラクチド化に伴う顕著な重量減少を示すが、ポリカフェ酸においては芳香環骨格が主鎖中に導入されていることで熱分解が抑制されたと考えられる。また 500℃以下で灰化するポリスチレンと比較しても十分に高い熱分解耐性を持ち、耐熱性用途への応用が今後期待される。

4. おわりに

高分子には結晶性高分子と非晶性高分子があり、それぞれの特徴を活かして、様々な分野で利用されている。具体的には、結晶性高分子は、機械的強度、耐薬品性、耐疲労性、剛性などに優れていることなどから高強度繊維や機械的部品に適している。一方、非晶性高分子は寸法安定性、耐衝撃性、耐候性、透明性などに優れることから耐衝撃性部材、パイプ、光学フィルムに用いられている。現在開発されているバイオマスプラスチックの大半は、結晶性高分子である。今回紹介した高分子多糖類誘導体は、多糖類の種類、エステル基の種類、置換度などにより、結晶性と非晶性を自在に発現させることが出来るため、多様な高分子材料の要求に答えられると考えられる。今後は、官能基の導入位置の制御、精密ヘテロエステル化法の開発などにより、更なる高性能な高分子多糖類誘導体の創出を行う予定である。さらに、植物由来芳香族化合物と高分子多糖類の組み合わせにより、バイオマスならではの新規な構造と性質を

有するバイオマスプラスチックの創製を基軸とした新しいバイオマスプラスチック化学産業の創出を目指している。

謝辞

本研究の一部は、JST-CREST「二酸化炭素資源化」領域研究（共同研究者として）と科研費－基盤研究 A（26248044）および挑戦的萌芽（15K13778）（研究代表者として）の助成を受けて行われた。ここに深く感謝する。

文 献

- 1) 岩田忠久, 日本接着学会誌, **45**, 357 (2009).
- 2) Y. Enomoto-Rogers, *et al.*, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 1827 (2013).
- 3) Y. Enomoto-Rogers, *et al.*, *Carbohydr. Polym.*, **101**, 592 (2014).
- 4) T. Danjo, *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, **109**, 373 (2014).
- 5) Y. Motozato, *et al.*, *J. Chromatograph.*, **355**, 434 (1986).
- 6) N. Teramoto, *et al.*, *Carbohydr. Polym.*, **63**, 476 (2006).
- 7) Y. Enomoto-Rogers, *et al.*, *Euro. Polym. J.*, **66**, 470 (2015).
- 8) N. G. V. Fundador, *et al.*, *Carbohydr. Polym.*, **87**, 170 (2012).
- 9) N. G. V. Fundador, *et al.*, *Polymer*, **53**, 3885 (2012).
- 10) N. G. V. Fundador, *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, **98**, 1064 (2013).
- 11) N. G. V. Fundador, *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, **98**, 2482 (2013).
- 12) H. Marubayashi, *et al.*, *Carbohydr. Polym.*, **103**, 427 (2014).
- 13) 谷口久次他, フェルラ酸の製造方法, 特許 2095088 号
- 14) D. Ishii, *et al.*, *ACS Symp. Ser.*, **1144**, 237 (2013).