

Accounts of Materials & Surface Research

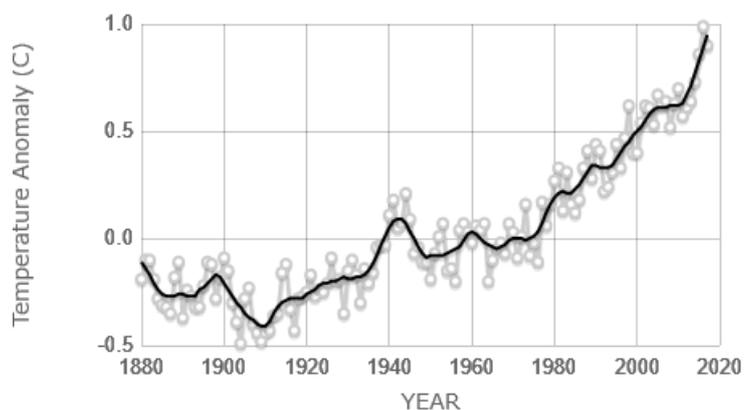
Current challenges of bioplastics

Fumio Sugawara

Department of Applied Biological Science, Tokyo University of Science
Noda, Chiba 278-8510, Japan
sugawara@rs.noda.tus.ac.jp

Global warming causes huge natural disasters and will destroy our lives. The world mean temperature of 2017 is with the second highest value after 1980 (rise in the ratio of 0.9 degrees Celsius in 100 years). Global warming includes many factors, in which carbon dioxide emission reduction becomes the global problem above all. As a strategy to reduce a carbon dioxide emission, biodegradation of plastic has been expected, because those are “carbon neutral” materials. In addition to the global warming, environmental preservation from the pollutions by fossil-fuel plastics (petroleum based polymers) must be solved hastily (Charlevoix Blueprint for Healthy Oceans, Seas and Resilient Coastal Communities. G7 Official documents, June 15, 2018). In these general remarks, author will represent the present conditions and a problem of the bio-plastics including the biodegradable polymers which assume a chemical article derived from some creature raw materials.

Fig. GLOBAL LAND-OCEAN TEMPERATURE INDEX. (Data source: NASA's Goddard Institute for Space Studies (GISS). Credit: NASA/GISS).



Source: climate.nasa.gov

Keyword: global warming, carbon dioxide (CO₂), bioplastics, biodegradation

Fumio Sugawara is an emeritus professor of Tokyo University of Science, who received his Ph.D. from Tohoku University in 1979. He then studied in RIKEN, a federal research institute for science and technology. He worked on organic syntheses and structural determinations of biologically active compounds. During 1983 to 1985 and 1987, he was a research scientist in Montana State University, MT and Cornell University, NY. He was awarded JSBBA Award for Young Scientists in 1987. He has been promoted to professor of Department of Applied Biological Science, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science in 1996, and then retired in 2016.

His research activities focused in interdisciplinary area including isolation of natural products, structural determination, total syntheses, determinations of drug binding proteins, covering Organic Chemistry, Biochemistry, Biotechnology, Cell Biology and Computer Science. Nowadays it is named as Chemical Biology, one of the most exiting research field in science. He promoted this interdisciplinary area as an editor of Chemistry and Biology (Cell Press) over 10 years.

After his retirement, he has been studied on Green Chemistry, not only producing rare sugars from biomass but also protecting global warming of the Earth.



バイオプラスチックの課題

菅原 二三男

東京理科大学理工学部応用生物科学科 名誉教授

地球温暖化への対策が提唱されている。しかしながらその効果は限定的で、2017年の世界の平均気温は、気象庁調べでは1981年以降で3番目に高い値となっている（100年で0.9℃の割合で上昇している）（Fig. 1）。地球温暖化には多くの要因が挙げられているが、中でも二酸化炭素の排出削減が世界的な課題となっている。二酸化炭素の排出を減らす戦略として、バイオプラスチックの活用が期待されている。本総説では、生物由来の化学品を原料とするポリマーと生分解性ポリマーを含めたバイオプラスチックの現状と課題について述べる。

参考：（気象庁）正偏差が大きかった年（1～5位）

- ① 2016年 (+0.80℃) ②2015年 (+0.71℃) ③2017年 (+0.69℃) ④2014年 (+0.44℃) ⑤2007年 (+0.38℃)



Fig 1. オーストリア最高峰 グロースグロックナー山 (左 Großglockner: 3797 m) とパステルツェ氷河 (右 Pasterze Glacier)。年 10 m の速さで短くなっている。(2018年6月、筆者撮影)

地球温暖化の原因となる温室効果ガスは、二酸化炭素（76%）とメタン（16%）が主要因とされる。地球上の二酸化炭素の量は、動物による異化と植物による同化のバランスによって決まる。しかしながら、過去20年間における二酸化炭素の増加は、その4分の3以上が石炭や石油などの化石燃料の燃焼によるものとされる（全国地球温暖化防止活動推進センター）。ノルウェーの科学技術大学（NTNU）の研究によると、世界で最も多く二酸化炭素を排出する都市は、1）ソウル、2）広州、3）ニューヨーク、4）香港、5）ロサンゼルス、6）上海、7）シンガポール、8）シカゴ、9）東京・横浜である。[1]

環境中の二酸化炭素の排出量と吸収量が同じ場合、カーボンニュートラルと言われる。植物は大気中の二酸化炭素を吸収（炭素固定）して作られるため、燃焼によって発生する二酸化炭素はもともと大気中にあったものとして相殺される。そこでバイマスエタノール、木質ペレット、バイオプラスチックなどのカーボンニュートラルの植物原料の利用が行われている（Fig. 2）。

バイオプラスチックは、化石資源ではなく植物などの有機資源を素材とする。現在のところ、トウモロコシ（デントコーン：家畜飼料）などの穀物資源、サトウキビから得られる糖類が資源である。

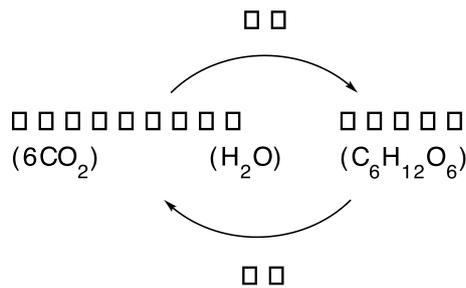


Fig. 2 二酸化炭素の同化と異化の関係

(注 1 異化：有機物を分解して水と二酸化炭素にし、エネルギーを取り出す 同化：二酸化炭素と水から有機物を合成し、エネルギーを蓄える)

(注 2 二酸化炭素による地球温暖化に対する懐疑論が存在する。すなわち、1) 気温は上昇していないとの懐疑論 2) 温暖化は太陽活動、宇宙線、地球内部の活動、磁気圏の活動などが原因とするなどの懐疑論に対し、反論も存在する。)

食物との競合のない非可食セルロースの活用は、今後の課題となっている。セルロースやヘミセルロースを単糖に分解すればグルコースであり、サトウキビから得られる単糖と同じであるが、製造コストの削減技術の開発が必須である。現在、実用化されている主要なバイオプラスチックはポリ乳酸 (PLA) である。ポリヒドロキシアルカン酸 (PHA)、酢酸セルロース、ナイロン 4、ナイロン 11 などもバイオプラスチックである。

現在求められるプラスチックの特性の一つに、生分解性がある。微生物などによって分解し、最終的に二酸化炭素と水になる生分解性は、土壌や海洋の環境汚染の観点から極めて重要である。生分解性プラスチックは、医療材料 (手術用縫合糸、骨の固定材、DDS) に使われる。バイオプラスチックの素材は植物などの有機資源由来のため、生分解性であることが多い。

そのため、本総説では化石資源を素材とする生分解性プラスチックも環境保護、二酸化炭素の排出削減、化石燃料の枯渇対策などの観点から、その可能性が注目されている。

以下、代表的なものを紹介する。

(1) PHA (ポリヒドロキシアルカン酸)

PHA は、微生物が生合成する PHB (ポリヒドロキシ酪酸) に代表される生分解性プラスチックである。PHB と PHV (ポリヒドロキシ吉草酸) 共重合体の生産株が発見されて市販されている。

PHB は、3-ヒドロキシ酪酸のポリエステルである。当初は細菌から製造されていたが、遺伝子組換えにより PHB 産生植物の開発が試みられていたが、実用化には至っていない。PHV は、3-ヒドロキシ吉草酸のポリエステルである (Fig. 3)。

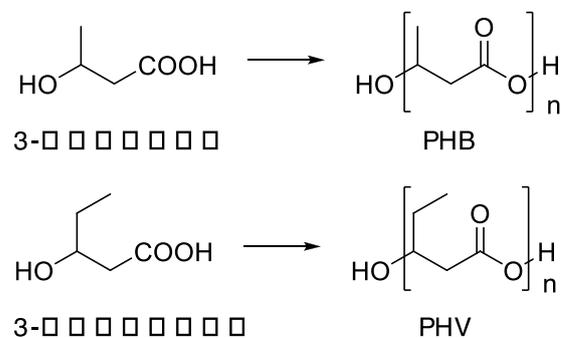


Fig. 3 PHB は 3-ヒドロキシ酪酸の、PHV は 3-ヒドロキシ吉草酸のポリエステルである。

PHB の原材料 3-ヒドロキシブチリル CoA は、生物体 (細菌、古細菌) のアセチル CoA 2 分子が縮合したアセトアセチル CoA から産生される (Fig. 4)。アセチル CoA は補酵素 A (coenzyme A、CoA) と酢酸がチオエステル結合したもので、糖、脂肪酸、アミノ酸などの代

謝によって生成するアセチル基の代謝中間体である。高エネルギーリン酸エステルであり、生体内におけるアセチル基の供与体として機能する。

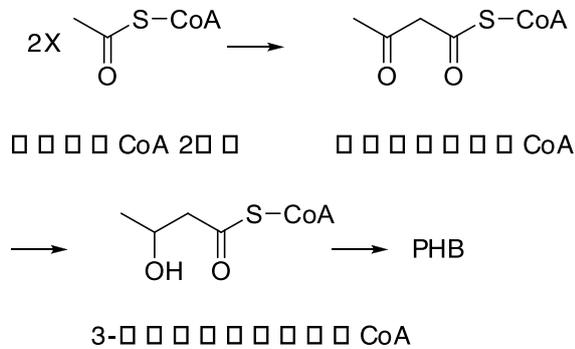


Fig. 4 細菌などの生体内では、アセチル CoA₂分子からアセトアセチル CoA、3-ヒドロキシブチリル CoA を経由して PHB が産生する。

(2) PLA (ポリ乳酸)

原料の乳酸はトウモロコシの発酵によって、重合化は化学合成によって生産される。微生物による生分解性であり、再生可能なバイオマス資源から生産される。ポリ L 型乳酸(PLLA)とポリ D 型乳酸(PDLA)の熔融混合体、ステレオコンプレックス型ポリ乳酸 (SC-PLA)は強度に優れた物性を持つ。

乳酸には 1 個の不斉炭素があるため、D 型: (R)-2-ヒドロキシプロピオン酸と L 型: (S)-2-ヒドロキシプロピオン酸が存在する。D 型の重合からはポリ-D-乳酸 (poly-D-lactic acid, PDLA) が、L 型の重合からはポリ-L-乳酸 (poly-L-lactic acid, PLLA)が生成する。ラセミ体の乳酸からはポリ-DL-乳酸 (poly-DL-lactic acid, PDLLA)が生成する (Fig. 5)。

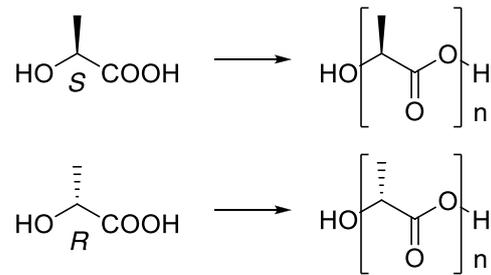


Fig. 5 D 型乳酸からはポリ-D-乳酸が、L 型乳酸からはポリ-L-乳酸が、ラセミ体からはラセミ体のポリ乳酸が生成する。

(3) PBS (ポリブチレンサクシネート)

コハク酸と 1,4-ブタンジオールの共重合による生分解性のプラスチックである (Fig. 6)。

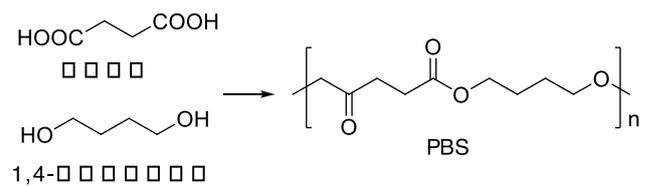


Fig. 6 PBS はコハク酸と 1,4-ブタンジオールの重合で生成する。

3-アルコシキ-1,2-プロパンジオールを添加することで柔軟性の改良が、またアルコシキ基の鎖帳の改変により生分解性の速度を制御することが可能である。石油化学製品ベースであるが、バイオ素材への変更が期待できる (Fig. 7)。PBS は、1,4-ブタンジオールを改変することによって、ポリマーの性質を変えることができる。これらの素材は、すべて生物材料とすることが可能である。

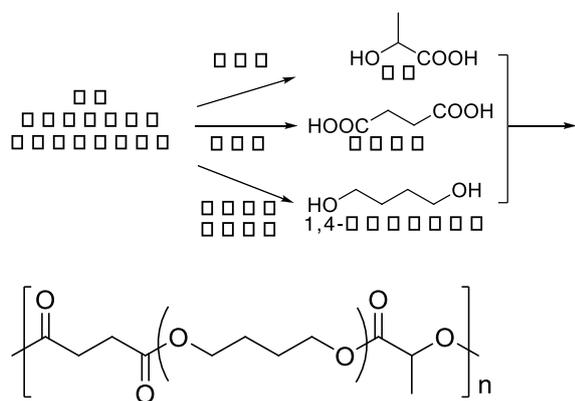


Fig. 7 バイオベースのPBS。

(4) PGA (ポリグリコール酸)

最も単純な鎖状ポリエステルで、古くから生分解性として知られるプラスチックである。グリコール酸の環状ジエステルを開環重合して生成する (Fig. 8)。石油化学製品ベースの生分解性プラスチックであるが、グリコリドの原材料グリコール酸はサトウキビなどの植物に含まれるため、バイオ素材になり得る。

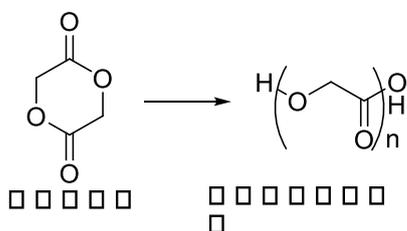


Fig. 8 グリコリドの開環重合には、様々な触媒が開発されている。

(5) バイオ PET とバイオ PE

ポリエチレン (PE) やポリエチレンテレフタレート (PET) は、バイオエタノールから作ることができる (Fig. 9)。この場合、再生可能資源由来でありカーボンニュートラルのためバイオ PE あるいはバイオ PET と呼ぶことができる。資源や環境問題の対策として、再生可能資源の利用が進められている。

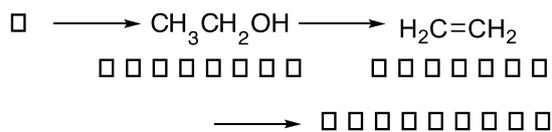


Fig. 9 PE はバイオエタノールからも生産可能である。

(6) PEF (ポリエチレン 2,5-フランジカルボン酸)

PET ボトルに変わると期待されている新規なバイオプラスチックである。フルクトースを脱水素してヒドロキシメチルフラールとし、酸化してフランジカルボン酸 (FDCA) とする (Fig. 10)。エチレングリコール (バイオ由来) と縮合して PEF とする事ができる。PET は石油化学品のテレフタル酸とバイオ由来のエチレングリコールを使うが、PEF ではバイオ由来のフランジカルボン酸を使う。PET よりも Tg (ガラス転移温度) が 12℃高く、結晶融点が 30℃低いいため加工しやすい、引張強度が 1.6 倍高いなど、PEF は非常に優れた性能を持つ。また PET と混在してもリサイクルが可能である。

モノマーの FDCA は、植物の糖 (フルクトース) を原料に HMF (5-ヒドロキシメチルフラール) を経由して合成するため、コストの削減と原料供給が課題である。[2]

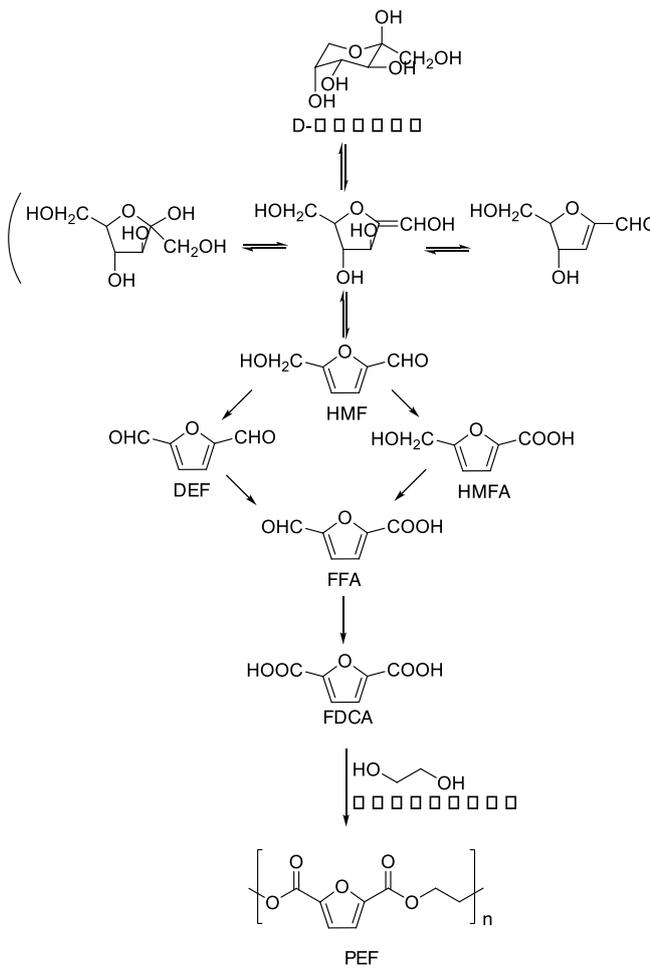


Fig. 10 FDCA の製造工程。1 : β-ピラノース型の D-フルクトースは、酸触媒の存在下でフラノース型を経由して HMF を生成する。一般的にこの過程は、種々の副産物の生成を伴う。2 : 塩基性下で金属触媒によって HMF を酸化し、FDCA を生成する。3 : エチレングリコール(これも生物系素材が可能)と縮合・重合して PEF とする。

(7) PIC (ポリイソソルバイドカーボネート)

デンプンや糖などの植物原料から誘導される糖アルコールを原料に、水 2 分子を脱水して合成されるイソソルバイド類 (1,4:3,6-dianhydrohexitol) は、ジフェニルカーボネートとエステル交換させて高分子量重合体を得る事ができる (Fig. 11)。

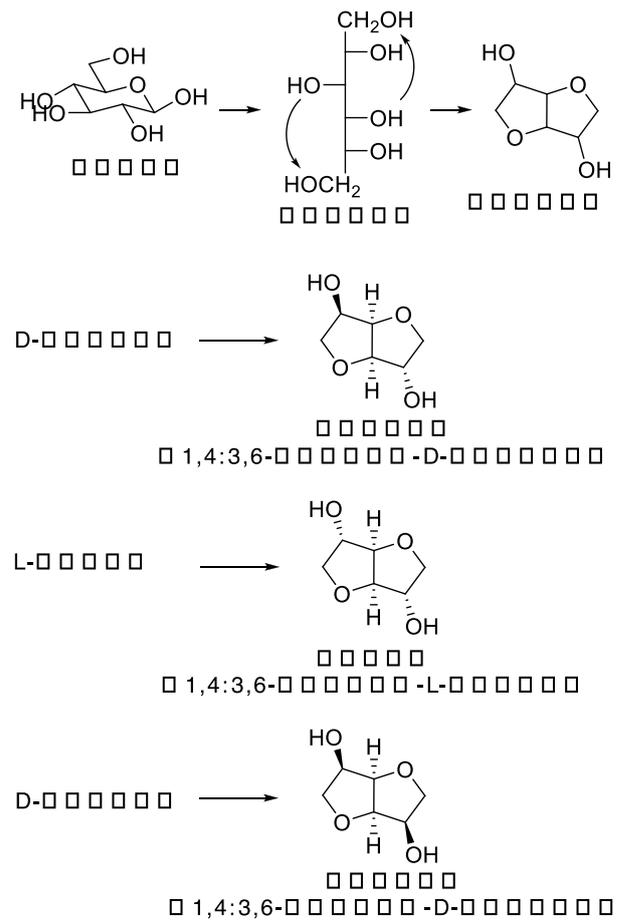


Fig. 11 イソソルビドはグルコースを原料とし、ソルビトールを経由して合成される。イソイジドはイジトールから、イソマンニドはマンニトールから合成される。

マンニトールやソルビトールなどのヘキシトールから 2 分子が脱水し、ジアンヒドロヘキシトールとなる。ヒドロキシ基 (OH 基) の立体異性により、イソソルビド、イソマンニド、イソイジドなどがある。イソソルビドは、利尿剤として処方される医薬品イソバイドとして知られる。

ポリイソソルバイドカーボネート (PIC) は、イソソルビド、炭酸ジフェニル、脂肪族ジオール化合物の重合による生成する。第 1 段階は、エステル交換反応によるイソソルビドおよび

ジオールの炭酸ハーフエステルの生成、第二段階は重合反応に付して生成する (Fig. 12)。[3]

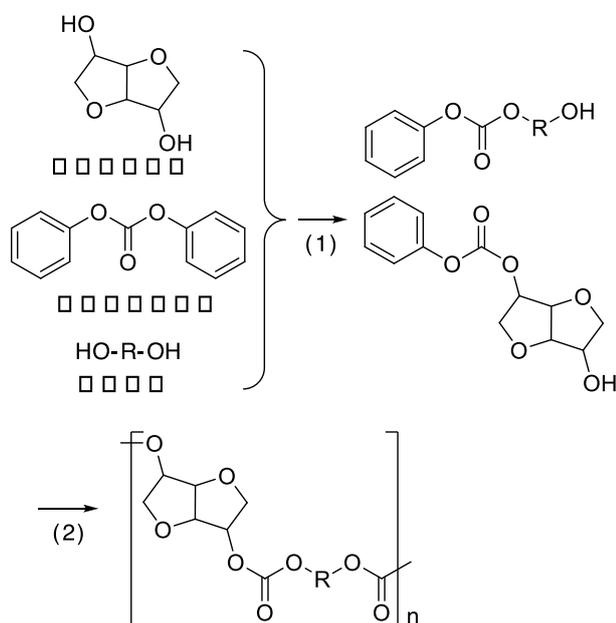


Fig. 12 ポリイソソルバイドカーボネート(PIC)は、(1) イソソルビド、炭酸ジフェニル、ジオールのエステル交換によるハーフエステルの生成、(2) 重合反応の 2 段階で生成する。

文献

[1] D. Moran, K. Kanemoto, M. Jiborn, R. Wood, J. Többen, K.C. Seto. *Environmental Research Letters*. **2018**, 19 June.

[2] Y. Roma'n-Leshkov, J.N. Chheda, J.A. Dumesic. *SCIENCE*, **312** JUNE30 2006 1933-1937.

[3] W. Sunab, F. Xu, W. Cheng, J. Sun, G. Ning, S. Zhang. *Chinese Journal of Catalysis*. **2017** 38(5) May, 908-917