

● バイオプラスチックとは？

環境汚染、ごみ問題などの問題を背景に**生分解性プラスチック**（通称：**グリーンプラ**）の研究開発が1980年代からスタートした。生分解性プラスチックは通常のプラスチックと同様に使用が可能で、使用後は環境中の微生物で炭酸ガスと水に分解される高分子である。一方、資源枯渇ならびに地球温暖化への対応から、化石資源に依存せず再生可能な有機資源（**バイオマス**）を原料として生産される**バイオマスプラスチック**の研究開発も2000年代以降、活発化した。バイオマスプラスチックはバイオマスを原料としている点に特徴があり、必ずしも生分解性という機能を有するわけではない。生分解性プラスチックとバイオマスプラスチックを総称して**バイオプラスチック**と呼ばれる。

生分解性	石油由来	バイオマス由来
生分解性が高い	PVA, PGA, PBAT	PLA, PBS, PHA (PHBH)
生分解性が低い	PE, PP, PVC, PS, PET	Bio-PE, Bio-PET, Bio-PA

生分解性プラスチック（通称：グリーンプラ）

バイオマスプラスチック

● 代表的な生分解性プラスチック

ポリマー名	原料由来	重合プロセス	生分解性 ¹⁾		生産能力 ²⁾ (ton/y)
			コンポスト	海水	
ポリ乳酸 (PLA)	バイオマス	化学合成 (開環重合)	●	×	140,000 ³⁾
ポリブチレンサクシネート (PBS)	バイオマス	化学合成 (縮重合)	●	●	20,000 ⁴⁾
ポリグリコール酸 (PGA)	現状石油	化学合成 (開環重合)	●	●	4,000 ⁵⁾
ポリ1,3-ジオキソランカン酸 (PHAs)	バイオマス	微生物生産	●	●	5,000 ⁶⁾
ポリビニルアルコール (PVA)	石油	化学合成 (逐次重合)	●	●	-
ポリカプロラクトン (PCL)	石油	化学合成 (開環重合)	●	●	?
ポリアミド 4 (PA4)	バイオマス	化学合成 (開環重合)	●	?	研究段階

注) 1)コンポスト環境は高温多湿、2)生産能力は公表値、主要メーカー：3) Nature Works LLC、4)三菱ケミカル、5)クレハ、6)カネカ

● 生分解性ポリエステルの基本物性

項目	単位	PLA	PGA	PCL	PBS	PHBH
		上段非晶部 下段結晶部	1.25 1.29	1.50 1.70	1.15	1.26
比重						
ガラス転移温度 (Tg)	℃	57~62	40	-60	-30	0~2
融点 (Tm)	℃	165~167	220	60	115	100~160
結晶化温度 (Tc)	℃	100~110	95	22	80	60
引張降伏応力	MPa	-	-	-	40	-
引張破断応力	MPa	60	110	-	30	28
引張弾性率	GPa	3.5	7.0	-	-	1.2
引張伸び	%	4	2.1	-	170	26
曲げ強さ	MPa	106	198	-	40	-
曲げ弾性率	GPa	4.3	7.7	-	0.6	1.4
シャルピー衝撃強さ	kJ/M ²	1.6	2.2	-	-	-
アイソット衝撃強さ	J/M	25	-	-	7	-
衝撃たわみ温度 (0.45MPa)	℃	58	-	-	95	121
# (1.82MPa)	℃	56	168	-	-	-

● 生分解性プラスチックの課題と改善策

材料名	課題	改善策
PLA	脆い、結晶化が遅い	共重合、結晶核剤、 靱性付与、 熱分解温度が高い
PGA	脆い、加水分解が遅い、 熱分解温度が低い	共重合
PCL	低融点で耐熱性に欠ける (単体での利用が制限)	共重合 (改質成分)
PHBH	結晶化が非常に遅い (成形加工が難しい)	結晶核剤、 成形加工条件
PA4	熱分解温度(280℃)が融点 (265℃)に近接し成形が難しい	共重合、湿式加工 (溶融成形は避ける)

● これまでに上市されたPBS系ポリエステル

略称 ¹⁾	PBS	PBSA	PBSL	PBAT	PES	
商品名	バイオール1001 (昭和電工)	バイオール3001 (昭和電工)	GS PLA AZ91T (三菱ケミカル)	エコフレックス (BASF)	ルナレSE (日本電業)	
原料	ジオール ジカルボン酸 オキシ酸	ブタンジオール(B) ジオール(S) アジピン酸(A)	ブタンジオール(B) ジオール(S) アジピン酸(A)	ブタンジオール(B) アジピン酸 テレフタル酸	EG(E) ジオール(S) -	
組成 (GPC ²⁾)	B/S = 50/50	B/S/A = 50/40/10	B/S/L = 48/50/2	B/A/T = 50/26/24	E/S = 50/50	
GPC	Mn (×10 ⁴) Mw/Mn T _m	13.2 1.68 111.8	6.4 1.72 96.7	7.8 2.45 106.8	4.4 2.33 43.3, 123.8	9.4 3.40 94.6
DSC	-ΔH _m T _g	129.3 -31.2	85.6 -41.2	80.9 -30.3	28.2 -31.3	69.9 -6.8

1) ポリマーの略称：PBS：ポリブチレンサクシネート、PBSA：ポリブチレンサクシネートアジペート、PBSL：ポリブチレンサクシネートラクトン、PBAT：ポリブチレンアジペートテレフタルート、PES：ポリエチレンサクシネート
2) 昭和電工生製バイオールは2017年末で製造販売終了(譲渡)、日本電業社製ルナレも同様に譲渡した模様 (時期は不明)

● 生分解性試験規格

JIS規格	ISO規格	環境	菌種源	測定項目
K6950	14851	好気的水系	活性汚泥懸濁液	BOD
K6951	14852	好気的水系	活性汚泥懸濁液	発生CO ₂ 量
K6953-1	14855-1	好気的コンポスト系	完全コンポスト	CO ₂ 発生量(58℃)
K6953-2	14855-2	好気的コンポスト系	完全コンポスト	同上 (28℃)
K6952	16929	同上	完全コンポスト	崩壊度(回収率%)
K6954	20200	同上	完全コンポスト	BOD CO ₂ 発生量
K9595	17556	好気的土壌	腐葉土	BOD CO ₂ 発生量
-	18830	海水	海水	BOD CO ₂ 発生量

注) BOD:生物化学的酸素要求量

- ・BOD測定：閉鎖圧力測定型呼吸装置（圧力変化）
- ・ThOD測定：CHN元素分析
- ・NetCO₂測定：滴定法

● 生分解度の測定方法

好気的水系環境下での生分解性試験は、水系培養液に菌種となる活性汚泥（微生物）と炭素源（試料）を加えて、酸素存在下での生分解度を下記から求める。

好気的コンポスト、土壌中で生分解性試験は、菌種源（コンポスト、土壌）と粉末化した炭素源（試料）を混合して、酸素存在下での生分解度を求める。

$$D_{O_2} = \frac{BOD}{ThOD} \times 100$$

$$D_{CO_2} = \frac{NetCO_2}{ThCO_2} \times 100$$

注1) D_{O₂} : 酸素要求量による生分解度
注2) D_{CO₂} : 二酸化炭素発生量による生分解度

● バイオマスプラスチック

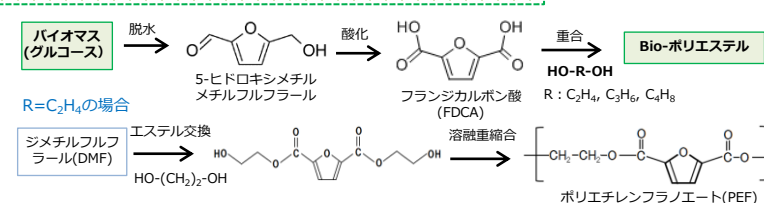
バイオマスの発酵により、酸、グリコールなど様々なプラスチック原料が作られる。また、バイオマスを化学法により有用な基幹物質に変換し、各種の原料に展開する研究開発が進められている。非可食バイオマス成分のキシロースを脱水して得られるフルフラールからはTHF、コハク酸、BDO、FDCAなどが得られる。下表はバイオマスから得られる原料（酸、グリコール、シアン）と、それらから得られるポリマーを示した。このほか、バイオPEの生産量も増えている。

● バイオマス由来プラスチック原料の開発状況

製法	内容	進捗
C2	発酵法 エタノール	商業生産
	化学法 エチレン (Bioエタノールの還元) エチレングリコール(EG) (Bioエチレンの酸化・水相)	商業生産
	発酵法 乳酸	商業生産
C3	発酵法 1,3-プロパンジオール (PDO)	商業生産
	発酵法 3-ヒドロキシプロピオン酸	開発段階
	発酵法 コハク酸 (グルコース由来)	商業生産
C4	化学法 コハク酸 (キシロース由来のフルフラール原料) ⇒ 非可食	開発段階
	微生物生産 コハク酸 (光合成微生物による生成)	開発段階
	化学法 ブタンジオール(BDO) ⇒ Bioコハク酸の還元	開発段階
	発酵法 ブタンジオール(BDO)	開発段階
	化学法 テトラヒドロフラン(THF) (キシロース脱水⇒フルフラール⇒脱CO⇒フラン⇒水添)	開発段階
C6	化学法 アジピン酸 グルコース硝酸酸化⇒ケルガール酸⇒水素化	開発段階
	化学法 ヘキサメチレンジアミン キシロース⇒フルフラール⇒THF⇒アジピントリオール⇒	商業生産
	化学法 イソソルバイド (グルコースの水酸化でソルビトール、脱水環化)	商業生産
化学法 フランジカルボン酸(FDCA) グルコース異性化⇒フルクトース⇒脱水⇒ヒドロキシメチルセルビトール(HMF)⇒アールコールと反応⇒酸化	商業化	
C8	化学法 p-キシレン (Bioフタル酸を二酸化炭素に脱水)	開発段階
C10	化学法 セシレン (ひまじ油をアルカリ熱分解)	商業生産

参考文献：ARCLレポート、RS-978、p.39 (2014)

● バイオマスプラスチックの合成事例① - バイオポリエステル (PEF)



● PEFの物性 (PETとの比較)

	PET	PEF
密度 (g/cm ³)	1.36	1.43
O ₂ バリア性	1	10倍
CO ₂ バリア性	1	4倍
水蒸気バリア性	1	2倍
ガラス転移温度 (℃)	76	88
融点 (℃)	250-270	210-230
結晶弾性率 (GPa)	108	117

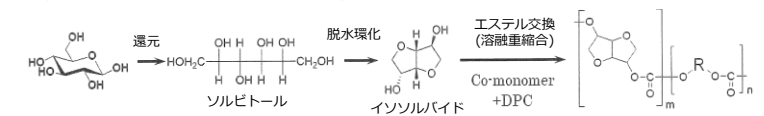
●PEFの特長…PETに比べてパッキングが高く、分子運動しづらい剛直な構造。

●PETに比べて…
・ガラス転移温度(Tg)が約10℃高い
・弾性率が高い
・ガスバリア性に優れている
・結晶化速度が遅い

⇒ PETの代替として飲料用ボトルへの応用化検討

● バイオマスプラスチックの事例② - バイオポリカ

バイオマス(グルコース)の還元で得られるソルビトールを脱水環化する、2級OH基を持つ環状ジオール「イソソルバイド」が得られる。このイソソルバイドと共重合モノマー（脂環型ジオール、カーボネート源を組み合わせてエステル交換法・溶融重合）により新たなポリカーボネート（バイオポリカ）が合成される。既に実用化されている。



DJKでの合成結果

原料名	仕込み量 (g)	仕込みモル数
イソソルバイド	27.7 g	0.516 mol
1,4-CHDM	13.0 g	0.246 mol
配合 DPC	59.2 g	0.752 mol
炭酸セシウム	2.21×10 ⁻⁴	1.84×10 ⁻⁶ mol
Mn		3.66×10 ⁴
GPC Mw		6.55×10 ⁴
Mw/Mn		1.8
DSC ガラス転位温度		128℃

