

生分解性プラスチックの生分解機構と 分解(開始・速度)制御技術 ～ポリ乳酸の本格的実用化時代の到来～

元京都工芸繊維大学 望月 政嗣
Mochizuki Masatsugu

元特任教授、工学博士、高分子学会フェロー。専門は高分子材料科学、特にバイオプラスチックや生分解性高分子、高分子の高性能・高機能化材料設計と成形加工技術、繊維・不織布の構造と物性。京都大学工学部助手を経てユニチカに入社。テラマック事業開発部長などを歴任。2007年から京都工芸繊維大学繊維科学センター特任教授(常勤)として5年間勤務。この間、日本バイオプラスチック協会(JBPA)識別表示委員会委員長、(社)繊維学会理事関西支部長などを歴任。繊維学会功績賞、日経BP技術賞、その他を受賞。著書に「生分解性ポリマーのはなし」(日刊工業新聞社)など多数。

E-Mail: mmochizuki@vega.ocn.ne.jp

地球の自然生態系の存続を危うくする地球温暖化ガスや海洋プラスチック汚染問題が顕在化した今日、生分解性プラスチックは、本格的な実用化時代を迎えようとしている。

では、既存の石油系プラスチックや合成繊維・不織布を代替していく上で、真にその任務に耐え得る本命素材は何か。

近年、数ある生分解性プラスチックの中で、ポリ乳酸(PLA)生産設備の新設や増産計画が相次いでいる。それは、非酵素分解(加水分解)型のPLAが生分解性プラスチックであるにもかかわらず、長期使用耐久性や抗菌・防カビ性を発現し得るからだと考えられる。

本特別企画では、PLAの本格的な実用化時代の到来を裏付ける、PLAの分子論的基礎について平易に解説する。

はじめに

筆者はユニチカ(株)中央研究所在籍中の1986年頃から今日までの約37年間、生分解性プラスチックの理想の化学構造を求めて基礎・応用研究から技術・事業開発までを産学両分野にわたり先進的に取り組んできた^{1)~11)}。旧来の既成概念・価値観を根底から覆す真に革新的な新素材・技術がたどる社会的認知度曲線からすれば、生分解性プラスチックは1980年代の「黎明期」から新規性が喧伝される過度な期待ピークの「流行期」(2000年代)を経て、その後技術改良やコスト低減、さらにはインフラや法的整備に時間を要する「幻滅期」(2010年代)に入った。しかし、私たちの棲む地球の自然生態系の存続を危うくする地球温暖化ガスや海洋プラスチック汚染問題^{12)、13)}が顕在化した今日、再びその存在意義と役割が正しく見直され、今後本格的な実用化時代を迎えようとしている。

しかし、既存の石油系プラスチックや合成繊維・不織布を代替えていく上で、真にその任務に耐え得る本命素材は何なのか。今、私達に問われているのは、その正しい素材選択と材料・製品設計技術である。近年、数ある生分解性プラスチックの中でもポリ乳酸(PLA)の世界的な新設・増産計画が相次いでいるが、なぜPLAが選択されるのか。

本稿では、生分解性プラスチックの正しい素材選択と材料設計に資するために、まず生分解性プラスチックに存在する決定的に異なる2つの生分解機構、すなわち酵素分解型と非酵素分解(加水分解)型について、具体例として下記2種類の代表的素材を取り上げることでより懇切丁寧に解説

する。そして、その分解(開始・速度)制御機構や技術と共に、それら素材が発現する性能・機能についてもあらゆる側面から徹底的に検証する。そして、非酵素分解(加水分解)型のPLAが生分解性プラスチックであるにもかかわらず、長期使用耐久性や抗菌・防カビ性を発現し得る分子論的基礎について可及的平易に解説したい。

①酵素分解型…(R)-3-ヒドロキシ酪酸と(R)-3-ヒドロキシヘキサノ酸をモノマーとする共重合ポリエステルP(3HB-co-3HH)(PHBH)

②非酵素分解(加水分解)型…PLA

生分解性プラスチックの生分解機構

生分解性プラスチックの生分解機構には、表1に示すように決定的に異なる2つの生分解機構、酵素分解型と非酵素分解(加水分解)型が存在する²⁾。酵素分解型とは微生物が分泌する分解酵素により材料表面から分解が進行する(surface erosion)タイプであり、PHBHなどの微生物産生ポリエステルに代表される。一方、非酵素分解(加水分解)型は合成高分子のPLAに代表される特異的な2段階2様式の生分解機構から構成される¹⁴⁾。PLAの加水分解を促進する微生物(分解酵素)は自然界には存在せず、第一ステップでPLAの化学的加水分解による分子量低下を主導するのは単なる水分子であり、強度保持率がゼロとなるレベルまで加水分解が進行すると全体的にグシャと形状崩壊(bulk degradation)と碎片化を起こし、そこで生成する水溶性モノマーやオリゴマーは第二ステップで微生物菌体内に取り込まれて資化・代謝(生分解)される。

したがって、非酵素分解(加水分解)型の分解指標としての重量減少、分子量低下や強度保持率の測定が可能であるのは第一ステップに相当する分解の初期～中期過程であり、第二ステップ以降の後期課程においては全体的に形状崩壊を起こし被検試料の欠損や汚染物質の付着・混入は避けられず正確な測定は困難となる。

表1に示す通り、これら2つの相異なる生分解機構の間には共通の分解指標は1つもないことに注目していただきたい。すなわち、酵素分解型の分解指標は重量減少であるのに対し、非酵素分解

表1 生分解性プラスチックの生分解機構(分解初期～中期)

	酵素分解型	非酵素分解型(加水分解型)
素 材	PHA(PHBH他)	PLA
分解サイト	表面	表面～内部
重量減少	あり(分解指標)	なし
表面形状	凹凸	平滑
分子量低下	ほとんどなし	あり(分解指標)
分解様式	表面分解 (surface erosion)	塊状分解 (bulk degradation)

(加水分解)型は分子量低下が指標となる。

1. 分解サイト

酵素分解型とは微生物が分泌する分解酵素により分解が進行するタイプであるが、微生物は言うに及ばず酵素も巨大な高分子であるところからして、基質である樹脂マトリックス内部へ浸透・拡散することはできず、分解は必然的に材料表面からしか進行しない。一方、非酵素分解型(加水分解型)の分解の主役は小さな水分子であるところからして、樹脂マトリックス内部へ浸透・拡散することが可能であり、分解は表面のみならず内部からも進行する。

2. 重量減少と表面形状

酵素分解タイプにおいては、微生物が分泌する分解酵素が基質である材料表面にとりつき加水分解を促進することによりモノマーあるいはオリゴマーレベルまで容易に低分子化され、分解産物は微生物菌体内に取り込まれて重量減少が顕著に進行する。その結果、写真1左に模式的に示すように浸食された材料表面には凹凸形状が形成される(surface erosion)。

一方、非酵素分解型(加水分解型)は材料表面および内部に存在する単なる水分子による化学的加水分解であり、第一ステップの分解の初期から中期にかけて重量減少は全く観察されず、写真1右に模式的に示すように材料表面はあたかも全く分解されていないかのような平滑な表面形状を維持している。試験材料の重量減少が観察されるためには、材料内部から系外への拡散、溶出が可能な水溶性モノマーが生成され始める第二ステップ以降まで分解が進行しなければならないが、この段階では試験材料は形状崩壊と碎片化を起こすために被検試料の採取並びに測定は困難であることはすでに述べた。

ポリマーは分子量の異なる分子の集合体であるが、このタイプの代表例であるPLAの水溶性モノマーやオリゴマーが生成され始めるレベルは数平均分子量 M_n で3万以下である。後述するように、PLAが自然環境下(土中あるいは海水中)で重量減少を招来する水溶性モノマーやオリゴマーが生成されるレベルまで加水分解が進行するには少なくとも4年程度の年月を必要とする。その後、強

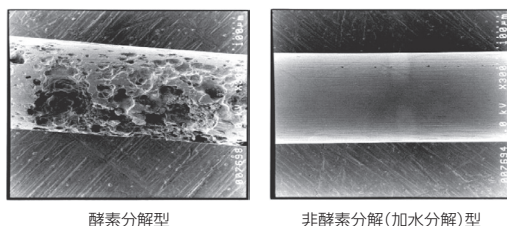


写真1 分解(初期～中期)過程における重量減少と表面形状のイメージ標本

度保持率が実質的にゼロとなる M_n が1万のレベルまで加水分解が進行すると全体的にグシャと形状崩壊(bulk degradation)を起こし、そこで生成する水溶性モノマーやオリゴマーは微生物菌体内に取り込まれて資化・代謝(生分解)され、最終的には完全に分解消滅する。

以上より、重量減少速度は酵素分解型の直接的な分解指標とはなり得ても、非酵素分解型の分解指標とはなり得ない。しかるに、PLAの土中や海水中での分解試験において1～3年後の重量減少がゼロであることを論拠に、「PLAは土中や海水中では分解しない」との言説が一部に存在するが、これが果たして正しいか否かは後述の3年半にわたる土中分解試験(図4)のところで検証する。

3. 分子量低下

酵素分解タイプは材料表面から分解が進行し分解産物は順次表面から削りととられ除去されていくところから、残された被検試料は未だ分解がほとんど進行していない部分であるため、分子量低下はほとんど認められない(分解途上の部分が若干含まれるところから若干の分子量低下は認められる)。

それに対して、非酵素分解タイプの重量減少は全く認められず表面も平滑のままで、見かけ上は全く分解していないかのような様相を呈しているが、加水分解は材料内部でも着実に進行するところから分子量の低下は顕著である。

以上より、分子量低下は非酵素分解型の直接的な分解指標となり得るが、酵素分解タイプの分解指標とはなり得ない。

4. 生分解性の評価指標

ところで、上述の分解性指標としての重量減少や分子量低下は、そのまま生分解性の指標とはな