

Thermoplasticization of Plant Resources and Biodegradable Plastics

Masaharu OHMI

植物資源の熱可塑性と生分解性プラスチック

近江正陽

東京農工大学大学院共生科学技術研究部 〒183-8509 府中市幸町3-5-8

弾性と塑性：物質に力を加えると変形が生じる。ある大きさの力までは力を取り除けば、変形は回復する。このような性質を弾性 (elasticity) と呼ぶ。しかし、ある一定以上の力を加えると、変形が回復しない状態となる。このような性質を塑性 (plasticity) と呼び、その変形を塑性変形という。物質によって塑性を示す力の大きさは異なり、温度等の因子によっても変化する。

物質の熱的性質と熱可塑性：物質には、固体状態、液体状態、気体状態が存在し、熱により固体から液体に変わる温度を融点 (MP: melting point)、液体から気体になる温度を沸点 (BP: boiling point) と呼ぶ。これらの熱に対する変化は物質の分子の熱運動の違いにより生じ、化学変化をともなわないことから状態 (物理) 変化と呼ばれている。また、高分子固体では融点以下に、弾性がガラス状弾性 (低温側) からゴム状弾性になる温度としてガラス転移点 (T_g : glass transition temperature) が存在する。一方、熱によって化学変化 (主に分解) が生じる温度も存在し、この温度を熱分解点 (thermal degradation point) と呼ぶ。これらの温度は純物質であれば、常圧下で物質固有となる。合成高分子であるポリエチレン (polyethylene) やポリプロピレン (polypropylene) は熱分解点以下にガラス転移点、融点があり、熱可塑性 (thermoplasticity) 材料である。そのため、これらのプラスチックは熱分解点以下の温度域で力により任意の形状に成形することができる。

植物資源の成分と熱的性質：サゴヤシをはじめとする植物資源は、主にセルロース (cellulose)、ヘミセルロース (hemicellulose)、デンプン (starch) 等の多糖類、およびリグニン (lignin) 等のフェノ

ール性物質といった高分子化合物により構成されている。構成成分の大部分を占めるセルロースは β -D-グルコース (glucose) が β -1,4 結合した直鎖状高分子であり (図1)、主に細胞壁を構成する。分子量の高さと分子間および分子内で水素結合を形成している (結晶性が高い) ことから、熱に対する運動性が低く、熱分解点が融点、ガラス転移点以下にあり、熱可塑性は示さない。デンプンはアミロース (amylose) とアミロペクチン (amylopectin) の混合物であり、柔細胞中に粒状で存在する。アミロースは α -D-グルコースが α -1,4 結合したらせん状高分子であり (図2)、セルロースと同様に分子間水素結合を形成するが、分子量は低い。アミロペクチンは分子内での分枝構造により水素結合を形成することはなく、これらの混合物であるデンプンはセルロースに比べ、熱分解点が低い。ヘミセルロースはグルコース、キシロース (xylose)、マンノース (mannose) 等の多種の単糖により構成された多糖類であり (図3)、アミロペクチンと同様に分枝構造をとる。リグニンは主に細胞間層に存在し、基本単位であるフェニルプロパンが不規則に高分子化・三次元化した不定形高分子物質である。木本植物では図4に示す構造が示されており、耐熱性が高く、熱可塑性があるとされている。

内部可塑性：熱可塑性を持たない植物資源に熱可塑性を付与するためには、構成成分の主鎖分子の熱運動性を高める必要がある。特に、主鎖分子間で水素結合を形成するセルロース、デンプンの熱運動性を改良することが必要となる。セルロースおよびデンプンで形成される水素結合は、アルコール性水酸基間で形成される結合であることから、水酸基を非極

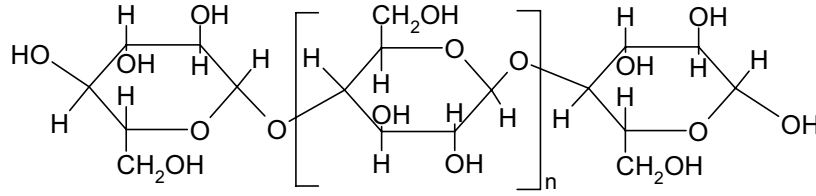


図1 セルロース (Poly (1,4'-O-β-D-glucopyranoside)) の構造

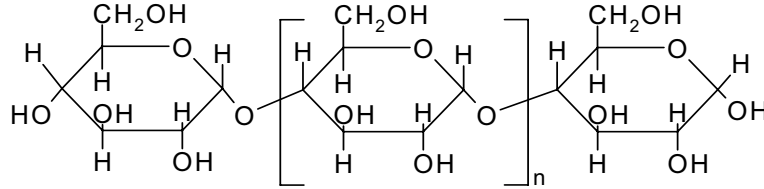


図2 アミロース (Poly (1,4'-O-α-D-glucopyranoside)) の構造

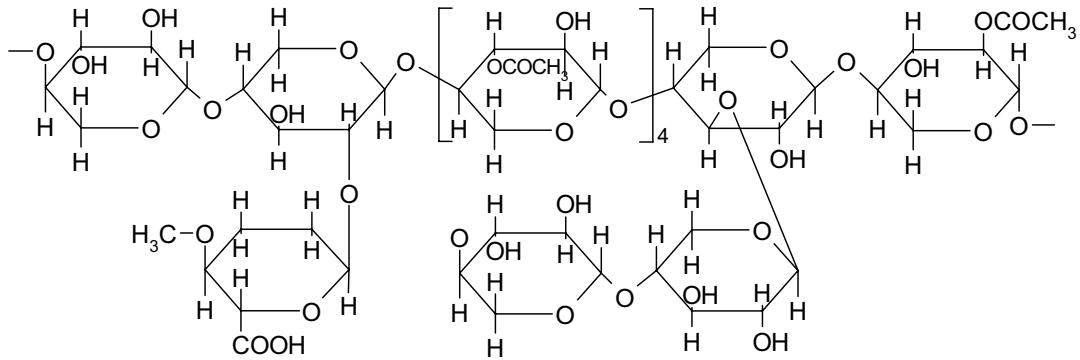


図3 ヘミセルロースの構造の一例 (Glucuronoxylane)

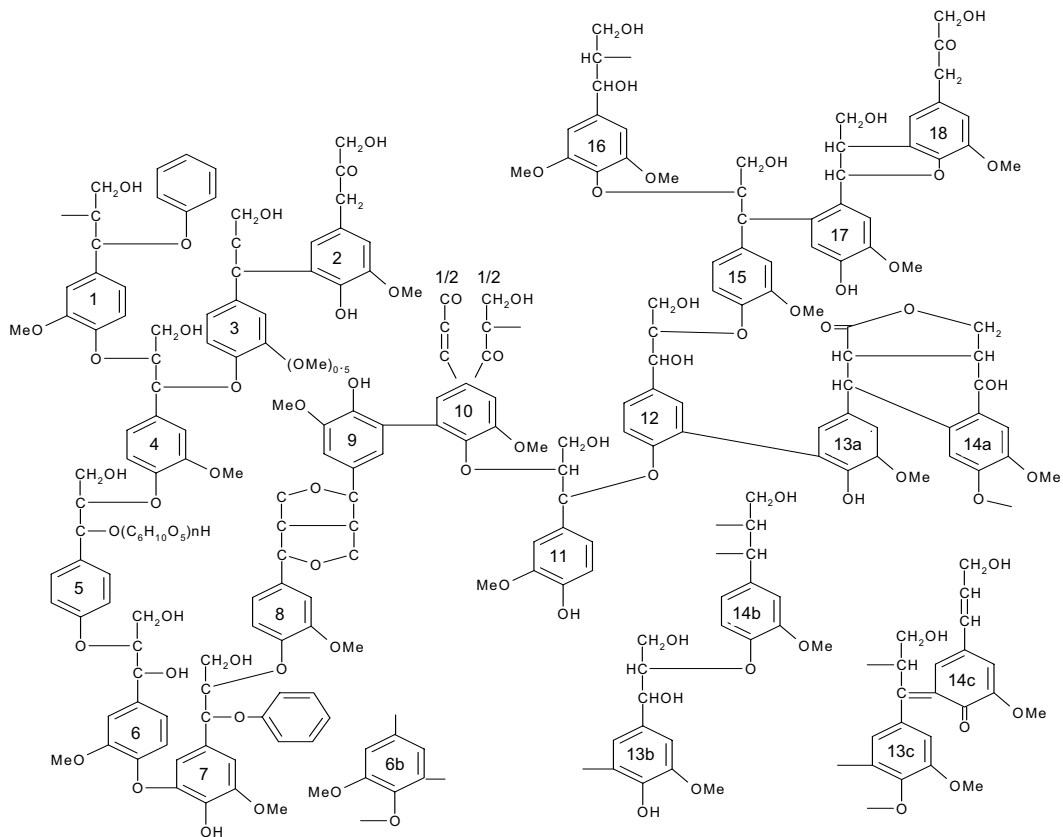


図4 リグニンの構造の一例 (スプリース)

性基で置換する化学修飾が有効となる。反応としてはエステル化反応，エーテル化反応が行いやすいことから，木本植物ではアセチル化（図5）（Shiraishi et al. 1986），ラウロイル化（図6）（Funakoshi et al. 1979），ベンジル化（図7）（Kiguchi 1990）などによる熱可塑性が報告されている。一般に，置換基の分子量が大きいほど熱可塑性の付与効率が高いが，反応しにくい。このように，化学修飾により植物資源自体に熱可塑性を付与する方法を内部可塑化（internal plasticization）（図8）と呼ぶ。

外部可塑化：化学修飾により植物資源自体を熱可塑化する内部可塑化に対し，植物資源に反応しない可塑剤（plasticizer）を添加し，分子間の相互作用を低下する方法を外部可塑化（external plasticization）と呼ぶ（図9）。合成プラスチックであるポリ塩化ビニル（polyvinyl chloride）は分子内に極性が高い塩素原子を持っているため，可塑剤未添加では，固く，もろいプラスチックとなるが，可塑剤としてフタル酸エステルを用いることにより軟質となり，成形加工が容易となる。植物体の熱可塑化でも外部可塑化は有効な方法であるが，内部可塑化の併用が必要であり，可塑剤の選択に関しては不明な点が多い。

プラスチックの生分解性：石油由来のプラスチックは耐久性が高い反面，廃棄後分解されることがなく環境中に残留し，生態系に影響を及ぼすことが指摘されている。そのため，今日ではリサイクルの対象とされているが，用途によっては回収が不可能なプラスチック類も多く，回収が不可能なプラスチックに関しては生分解性（biodegradability）であることが望まれている。プラスチックの生分解の評価法は，日本工業規格ではJIS K 6950，JIS K 6951およびJIS K 6953に規定されている。

生分解性プラスチック：生分解性プラスチック（biodegradable plastics）として市場を流通しているものは，1. 化学合成型，2. ポリ乳酸，3. 微生物生産型，4. 植物資源誘導体型の4タイプに分けられる。タイプ1にはポリブチレンサクシネート（PBS：polybutylene succinate），タイプ3にはポリヒドロキシ酪酸-ポリヒドロキシ吉草酸共重合体（PHB-co-PHV：copolymer of polyhydroxybutyrate and polyhydroxyvalerate），タイプ4には酢酸セルロース（cellulose acetate）などが含まれる。また，タイプ2のポリ乳酸はデンプンを乳酸醗酵し，生成した乳酸を工業的に重合したものである。これらのプラスチックは環境中で最終的には水と二酸化炭素

に分解されることから，環境に優しい材料であることは明らかだが，価格が高いこと，石油由来プラスチックに比べると耐久性が低く，用途が限られるなどの問題点もある。

サゴ残渣からの生分解性プラスチック：サゴヤシからデンプンを採取した後に残るサゴ残渣は，大部分が廃棄されており，未利用植物資源となっている。その成分組成はデンプンの抽出プロセスによって異なるが，セルロース，デンプンが大部分を占め，ミセルロース，リグニンが含まれている（Watanabe et al. 1997）。成分としてデンプンとセルロースを含有している特徴から，脂肪酸およびその誘導体を用いたエステル化による熱可塑化が試みられ，反応する脂肪酸の分子量と反応性の関係，反応生成物の熱可塑性の評価，および成型物の土壌中での生分解性の評価が報告されている（Sasaki et al. 2002，Ohmi et al. 2003）。サゴ残渣由来のプラスチックは，原料として農産廃棄物を用い，最終的には水と二酸化炭素に分解されると予想されることから，資源リサイクルによって創成される環境調和型材料として有望な材料である。しかし，プラスチックの物性の向上や製造プロセスにおけるエネルギー消費量の低減化など，実用化には多くの課題が残されている。

引用文献

- Funakoshi, H., N. Shiraishi, M. Norimoto, T. Aoki, H. Hayashi, and T. Yokota 1979 Study on the thermoplasticization of wood. *Holzforshung* 33: 157-166.
- Kiguchi, M., 1990 Chemical Modification of Wood Surfaces by Etherification I. Manufacture of surface hot-melted wood by etherification, *Mokuzai Gakkaishi* 36: 651-658.
- Sasaki, S., M. Ohmi, H. Tominaga, and K. Fukuda 2002 Degradability of plastic sheeting prepared from esterified sago residue. *Sago Palm* 10: 1-6.
- Shiraishi, N. and M. Yoshioka 1986 Plasticization of wood by acetylation with trifluoroacetic acid pretreatment. *SEN-I GAKKAISHI* 42: 346-355.
- Watanabe, T., and M. Ohmi 1997 Thermoplasticization of sago palm by acetylation. *Sago Palm* 5: 10-16.
- Ohmi, M., H. Inomata, S. Sasaki, H. Tominaga, K. Fukuda 2003 Lauroylation of sago residue at normal temperature and characteristics of plastic sheets prepared from lauroylated sago residue. *Sago Palm* 11: 1-7.

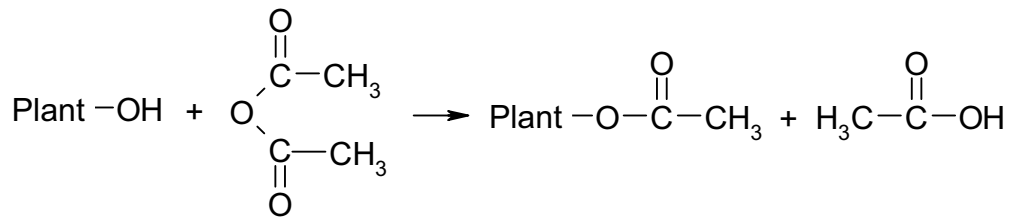


図5 無水酢酸によるアセチル化反応

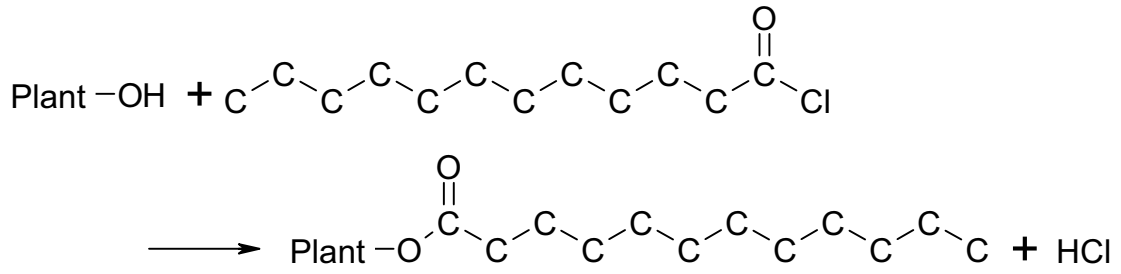


図6 塩化ラウロイルによるラウロイル化反応

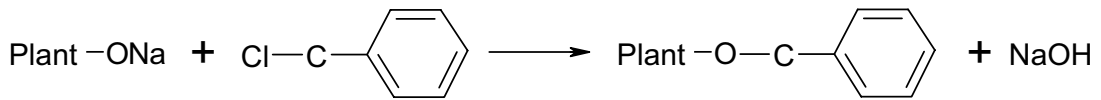
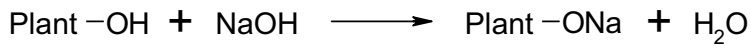


図7 塩化ベンジルによるベンジル化反応

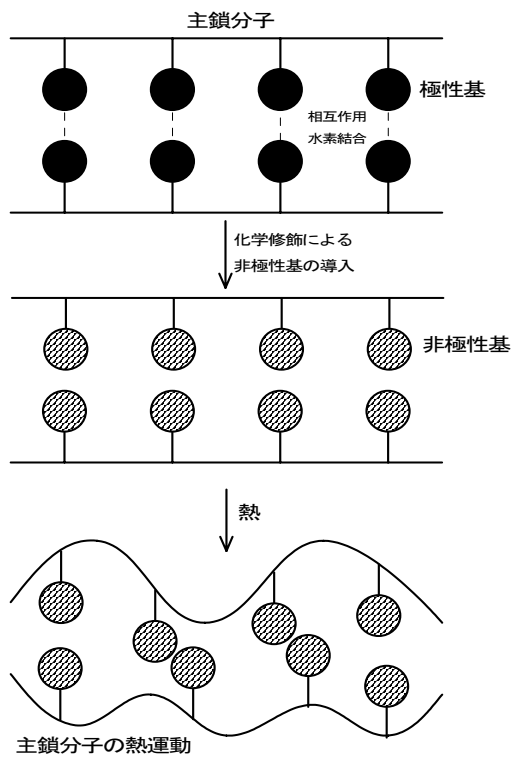


図8 内部可塑化

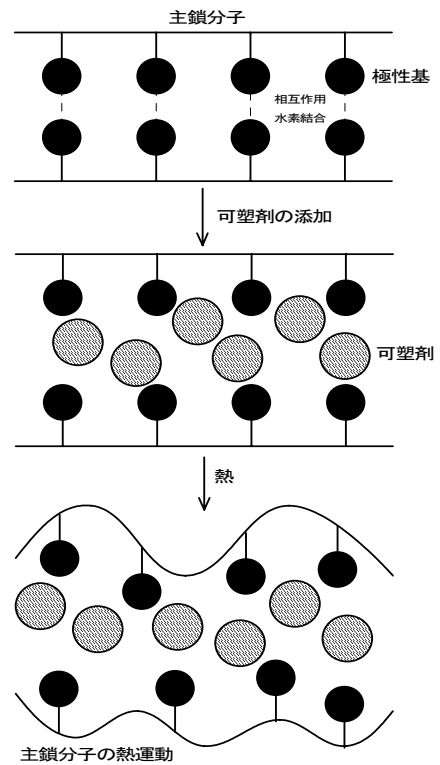


図9 外部可塑化