

バイオマスプラスチックの現状と課題

- ポリ乳酸を中心に -

ユニチカ株式会社 中央研究所 研究開発グループ
グループ長 上田 一恵



特集

今回のハイテクセミナーのテーマは、非バイオ系と語るバイオマスの活用ということですが、私はプラスチックの技術者であり、まさに非バイオ系です。非バイオ系技術者がバイオマスをどう使おうとしていて、どのようなところで使われているかを中心に、課題などについても話したいと思います。

●ユニチカの歴史

当社、ユニチカは1969年に大日本紡績(ニチボー)と日本レイヨンが合併してできた会社です。ニチボーは1889年に尼崎紡績として創業し、当初はコットン、ウールが中心のいわゆる紡績でスタートしています。コットンは最近、セルロースということで注目を集めていますが、最初は天然繊維、いわゆるバイオマスをやっていたわけです。一方の日本レイヨンは、レイヨンの名称が付いているようにバイオマスを原料にしていたが、ナイロンなど石油を使う方向で発展したという経緯があります。紡績のほうも石油を使うものが出てきて、1960年代、70年代以降は石油系のいろんな製品をつくるようになっていきました。最初の天然繊維分野は今も細々とやっていますが、会社の歴史を振り返れば、石油に転換することで維持・発展してきたといえます。

●バイオマスプラスチック使用の背景

石油の残余年数があと数十年と見えてきましたので、石油で成り立っている企業としてこのままでいいのかと考える中で、最初は生分解が切り口でしたが、1980年頃からバイオマスの研究を始めました。基礎的な研究から始め、当時はポリ乳酸がよさそうだということからポリ乳酸分野の事業を95年に開始、現在もこの分野で事業を進めています。必ずしもポリ乳酸にこだわっているわけではなく、他の樹脂への視点を含めて研究を進めたいと思っています。バイオプラスチックの事業展開は、やはり石油の枯渇に起因しているところが大きいと思います。もちろん地球温暖化問題から考えても、できるだけ化石資

源を使わずに、バイオマスからいろんな展開をしていかなければなりません。

エネルギーに関しては、太陽光、地熱、風力、そしてバイオマス、いろんな選択肢があります。しかし素材に限ると、例えば風からは、ものは生まれてきません。ですから、素材、高分子産業のものとしては、バイオマスを使っていかなければいけないということです。もちろん、食料とバイオエネルギーとも共存共栄していくことになりますが、バイオ技術者が力を合わせ互いに持続的な発展をしていかなければならないと思います。私たちもバイオマスプラスチックを普及できるように、研究開発に取り組んでいこうとしています。

●バイオマスプラスチックの分類

現在、石油からの多くの種類のプラスチックが作られ、使われています。安くて汎用性のあるポリプロピレン、逆にポリイミドなど付加価値の非常に高いものなど、コストと性能を差別化しているような樹脂が使われています。ひるがえって、バイオマスプラスチックにはどんなものがあるのかについて、硬質系、軟質系に分けてまとめてみました。何万トン以上のレベルで工業化されているものとして、硬質系ではポリ乳酸だけです。軟質系のもものではポリア



講師 上田 一恵 氏

ミド11(ナイロン11)という樹脂があり、これは古くから使われています。バイオポリエチレンがブラジルで来年には工業化段階(20万トン規模)に入ると聞いています。それ以外に開発中なのは、ペットの親戚のようなPPT樹脂、あるいは微生物が作り出す脂肪族ポリエステル、技術的には難しいもののバイオポリプロピレン。さらに石油から作られているポリブチレンサクシネートを、バイオマスを原料とするものに転換する動きもあります。いろんな樹脂が開発中ですが、これら1つや2つでは石油依存で普及してきたプラスチックを変えることはできません。もっと多くの種類が出てきてほしいものです。

●ポリ乳酸の循環

これからの話は、バイオプラスチック分野の中では開発が進み、よく使われるようになってきたポリ乳酸を中心に進めたいと思います。ポリ乳酸は今のところコーンといったような植物から作られていて、ぐるぐる酸素が循環するためにカーボンニュートラルといわれています。また、デンプンから乳酸までのプロセスはバイオ技術を使っています。乳酸ができた後、私たちはポリ乳酸をフィルムにしたり、使いやすい樹脂にしようと改質技術などに取り組んでいます。バイオと化学の両方の技術のよいところを融合させることで、ポリ乳酸が比較的安い価格で出回るようになってきました。まさにバイオと非バイオの技術者が一緒に考えていくべきだと、連携の重要性を感じます。

ポリ乳酸の化学式は、ここに示したように非常にシンプルです。真ん中の炭素に4つ違うものが付いているので光学活性があります。アメリカのネイチャーワークス社が現在14万トンプラントを稼働中ですが、かなり稼働率が上がってきていると聞いています。中国では5,000トン級のプラントが稼働中で、それ以外にも数千から数万トンのクラスのもの为建设中、または稼働開始の予定で、1~2年内には数社の供給体制が整いそうです。

●ポリ乳酸の長所

ポリ乳酸の長所をまとめてみました。物理特性では、非常に透明性が高い、機械的な引っ張りや曲げ強度が高い、また、ひねり特性があります。例えば



フィルムで包んだキャンディやチーズをご存知だと思いますが、これはポリエチレンと異なり、ひねった時に保持されるという特性があります。臭いや香りを通しません。逆に酸素などのガス透過性、水蒸気の透湿性があります。フィルムに適していて、フィルムから応用範囲が広がっています。化学特性ですが、加水分解しやすいものの、50以下の水では耐水性があり、油にも強いという特長があります。熱特性としては、ヒートシールができるとか、燃焼カロリーが低いので防燃性といった特長があります。加工性では、溶かした時に粘度がぐっと下がるために加工しやすい。また、固まりそうなところで引っ張ってやると結晶化します。結晶化すると、耐熱性が上がると考えられるので、延伸性が求められるフィルム、繊維などに使われるようになりました。

●ポリ乳酸の用途

<フィルム(二軸延伸)>

具体的にどんな所に使われているのかを紹介しします。透明性という特長を生かして、まずは封筒の窓の所に使われました。ガス透過性がよいことで、袋の中が湿気ると困る用途のほか、オレフィン類と複層することで、応用範囲を広げています。カット野菜を入れた袋をイトーヨーカドーで使っていただくことになりました。ガスバリアが悪く、水蒸気透過性がよいので、野菜や果物などの包装材には適しているわけです。耐水性がよいので紙袋にラミネートを施して、手下げ袋にしたりキャンディラップに活用したりしています。透過性がよいので、例えばイチゴの入ったトレイの下側にも使っていただいています。

繊維でも、延伸性がよいのでいろんな繊維に使われています。よく売れているのは風呂で使うボディタオルです。ボディタオルはもともとナイロン製が主流ですが、ポリ乳酸の繊維は非常にあわ立ちがよいということで使っていただいています。逆に耐熱性が足りないので、アイロンがかけられないという欠点が指摘されています。ポリ乳酸は融点が170程度。ポリエステルといわれるペット(PET)が260であり、ペットのつもりでアイロンをかけてしまうと溶けてしまいます。そのあたりの周知がまだ浸透していないため、今のところアイロンかけを伴う用途には出していません。一方でドレスなどはアイロンかけが不要であるため、シルクライクな感じだということから使っていただいています。

繊維ではやはり産業用が主流で、掲示板などに使われています。また、短く切って綿状にして、枕の中の詰め綿にも使われています。不織布の事例として、新幹線のヘッドレストカバーにも採用されています。植樹ポットでは、植え込んだ後に取り出さなくてもよいという生分解性の利点から使っていただいています。それ以外にも、衛材、バッグ、フィルター、カーペットバックキングなど、活用される量は多くないものの、最近が増えてきています。

<生分解性用途>

生分解性用途としては、例えばティーバッグ(袋)はそのままコンポストができるというのがうたい文句になっています。水切り袋や生ゴミ袋にも使っていただいています。残念なことにゴミ処理は焼却がほとんどであり、富良野市などでは生ゴミ袋を使っているという状況ですが、日本ではコンポスト処理の普及が進んでいないというのが現状です。今はコンポストよりも、ゴミを嫌気分解してメタンをエネルギーとして回収することのほうが注目されています。ポリ乳酸も嫌気分解でよく分解することが分かっていたので、そうしたプラントにも期待しています。

最近売れているのが軟弱地盤安定材で、これは埋立地など水分を多く含んだ所によく使われます。不織布が入っているのですが、地中深く入れて、毛細管現象を利用した地盤改良が行われています。以前はポリエチレンなど石油系のものだったのですが、水抜きはできても回収が大変な作業でした。ポリ乳



酸は生分解するので、入れたそのまま構わないわけです。コスト的には高くても、回収費用を考えれば十分いけるということで、東京方面では使用例が多くなっていますし、土嚢袋とあわせて使っていただけます。

●ポリ乳酸の技術的課題

このようにフィルム、シート、繊維、不織布などを中心にポリ乳酸が使われるようになってきましたが、やはり技術的課題はたくさんあります。課題の中で目立つのが耐熱性です。ポリ乳酸は融点が170程度なので、ポリプロピレンと変わらないくらいの耐熱性が期待できるのですが、ガラス転移点が58。融点を生かすためには結晶化しないといけません。結晶化しないとガラス転移点に支配されて50くらいで変形してしまい、耐熱が足りないという問題点があります。延伸すると結晶化するので、フィルムや繊維などではそれなりに使っていただいています。射出成形では延伸過程がありません。シートもそうです。こうしたことから、耐熱性に対し何とかできないかという課題が出てきます。

例えば射出成形では、樹脂を溶かし、その後温度を下げて熱の変化で結晶化しなければならないが、それがポリ乳酸は非常に遅く、射出成形では結晶化できないとして長らく使われていませんでした。その点をどうにかしたいと取り組んだ事例を紹介します。また耐久性も問題です。生分解ということで売り出した樹脂ですが、耐久性が必要な用途には展開できないというのが課題でしたが、改良が進んだのでそのことも含めて紹介したいと思います。

●耐熱性の問題

まずは耐熱性の問題ですが、延伸性を伴わない場



合に耐熱を上げるのにどんな方法があるのかと考えてみると、1つはガラス転移点を上げることです。ガラス転移点を上げるといのは、骨格構造を変えてしまう。すなわち、ポリ乳酸でなくなってしまうため転移点をあげることはできない。耐熱フィラーを加えるという方法もありますが、どうもポリ乳酸には合わない。熱による結晶化は有効な手段ですので、もう少し改良すれば結晶化が進み、射出成形でも使うことができるのではないかとということで、温度をコントロールしていかに結晶化するかを検討しました。結晶化というのは、まず結晶の核ができ、さらにその後に結晶が成長していくことの2つが必要ですが、ポリ乳酸はどちらも遅い。結晶核の生成には核剤を入れてやればよいということから、核剤を検討してポリ乳酸に適した核剤があることが分かり、この課題はクリアできました。

難しいのは結晶の成長速度を上げることで、分子鎖を動きやすくすればよいのですが、あまり動かしすぎるとアモルファスが残りますので、耐熱性がかえって下がるという問題もありましたが、何とかそれらにも対応して耐熱性の高いものが得られるようになりました。

●いつ結晶化させるか？

もう1つのポイントとして、加工プロセスを考えた時に結晶化の手法は大きく2種類あります。まず溶かしたものを固めるのですが、固める途中の温度が下がる時に結晶化させるのが1つのやり方です。樹脂を溶かして押し出し、金型の中に入れて冷やすわけですが、その冷える過程で結晶化をしてしまいます。ポリプロピレンなどは結晶化速度が速い優れ

た樹脂で、金型温度を10℃とかに冷やしておいても、わずか10～20秒で結晶化を起こし、冷えた時には結晶が出来ています。ポリ乳酸は熱の上がり下がりの中では、なかなか結晶化しません。結晶化しないものはガラス転移点に耐熱性が左右されるので、50

℃までしか耐熱がないわけです。検討してみたら、ポリ乳酸は110℃程度ですと割りと結晶化が進むということでした。時間がかかり、とても工業化は難しいということから、核剤を入れることを検討することにしました。

もう1つとして、溶かしておいてから固めるのですが、いったんシートで巻き取っておいて、その後に再び温度を上げて、例えばトレイのような形にする。この場合、固める時に結晶化しては困るわけで、この段階ではアモルファスで、次に温度を上げた時に結晶化する。このように2つのパターンがあり、それぞれに適した方法を検討して、何とか使えるようにしたということです。

●ポリ乳酸の降温熱結晶化速度

結晶化速度がどのくらい速くなるかを示したのがこのグラフで、DSCという装置を使って結晶化するのに何分かかったかを示したものです。ニートのポリ乳酸ですと、結晶化するまでに100分もかかり、なかなか使えなかったのです。結晶化核剤を検討し、例えばタルクという核剤は、確かに10倍は速くなりますが、それでも10分と遅い。いろいろ検討を重ねて、1分程度で結晶化が終わる組成を見つけ、これなら何とか工業化できるということから、現在ではいろんな所に展開しています。

●耐熱ポリ乳酸射出成形品の採用実績

それを使った例ですが、その1つが熱いものを入れても大丈夫な耐熱食器の漆器です。ウレタン塗装する場合と漆を塗る場合の2種類がありますが、漆を塗るほうがじつは上手に塗れました。給食用の食器として数件の採用が決まりました。高級プリンの容器にも採用されました。プリンですから容器に入れた後に卵の固まる温度で湯煎をして、プリンとして固めるという工程が入ります。70～80℃のお湯の中で耐えなければいけないという当初のポリ乳酸にとっては、厳しいレベルであったのですが、十分に耐えられるものができ、今年3月から採用して

いただいています。携帯電話ではNECと共同開発し、NTTドコモの携帯電話に採用していただいています。私も4年前から今までその携帯を使っていますが、落としても大丈夫で、耐久性も合格だと思っています。じつは最近の採用実績はあまり伸びていません。それは携帯電話が非常に薄くなり、金属製になってきたからですが、ポリ乳酸も通常のレベルなら十分に使えることは実証されています。そのほかに、ボトルやお灸の台紙にも使われています。ボトルはオレフィンとの複層でよく使われています。応用分野は徐々に広がっているといえます。

●アロイ系耐熱ポリ乳酸

これまでは複層を除けばPLA100%系の話をしてきましたが、これは結晶化させるために金型温度を110℃くらいにしなければいけないわけです。従来の樹脂と同じように使えるものはできないものかということから、最近ではアロイ系を出しています。これは従来の樹脂とポリ乳酸とを混ぜています。そのぶんバイオマスの比率は下がりますが、使用量が増えればバイオマス使用も増えるという視点から、アロイ系が増えています。採用例として、難燃性が求められる複写機部品や、ヘルスメーター、電子部品など、いろんな部分に使っていただいています。

このように様々な分野での使用が増えてきたのですが、生分解樹脂の宿命で、耐久性がよくないため、耐久性に関しても検討してきました。このグラフは、ポリ乳酸だけで60・95%RHというかなり厳しい条件で放置した時に、どの程度の時間で強度が落ちるかを示したものです。家電製品ですと、この条件で500～1,000時間もてば十分使えるというレベルになります。自動車用では、この条件で最低1,000～2,000時間はもってほしい、部位によっては80、90もあるため、ポリ乳酸では厳しいのですが、家電製品には十分使えて、自動車もゆるい所では使えるということです。

●発泡特性と発泡方法

もう1つ紹介するのは発泡特性です。ポリ乳酸は溶かすと粘度がずっと下がるので、射出成形や繊維には加工性がよいのですが、発泡に使う場合は、粘度が低いと泡が破裂してしまう。泡が破裂しないような伸長粘度が高くないといけません。引っ張った



時に粘度が上がるという歪硬化性を付与することをいろいろ検討した結果、何とかポリ乳酸の改質に成功しました。それによって発泡に使っていただけるようになりました。

発泡には2つの方法があります。1つがシート状に作る方法で、溶融押出シート発泡法といいます。スーパーマーケットにあるようなトレイは、まず押し出してガスを入れて、発泡したシートを作り、平らなシートを巻き取ります。巻き取ったシートを金型に入れて、成形するというものです。溶融張力をつけること、これにも耐熱処方を併用することで、耐熱性のある発泡のトレイができるということです。

もう1つ、発泡にはビーズ発泡法という方法があります。家電製品用のダンボール内の四隅に入っている発泡体などがそれです。ポリスチレンが多いのですが、ポリスチレンはビーズ状に重合します。そこにガスを注入し、金型内にビーズを入れて、熱をかけて2次発泡を行って形を作る。金型の形を変えることが出来るので、いろんな形状が可能となります。付加価値が高く、シート法より高く売れます。ポリ乳酸の場合は、ポリスチレンのような方法では作れないため悩んでいたのですが、積水化成品で押し出しを行ってカットする方法を開発されましたので、ポリ乳酸でもビーズ発泡ができるようになりました。現在はヘルメットのインナーに採用されるなど、徐々に採用例も増えてきました。発泡体にも今後は展開していきたいと思っています。

●今後の展望

バイオプラスチックの中で、とくにポリ乳酸に関してどこまで使われているかを紹介させていただきました。しかし、まだまだ使用量は少なく、当社の場合で年間2,000トン、日本全体で1万トンまでに

は至っていません。プラスチック全体の使用量が1,400万トンですから、まだ0.1%程度です。引き合いはかなりのあるのですが、性能とコストのバランスで従来の石油系樹脂にはまだまだ太刀打ちできていません。いかに安くで性能のよさを引き出せるかが今後の重要な課題です。力はあるそうなので、その点について今後も注力し、バイオマスプラスチックの普及に頑張っていきたいと思っています。最近では、ポリ乳酸に適合した機械も出てきましたので、大いに期待したいと思っています。

質疑応答

< Q > コストダウンの可能性はどうか。

< A > コストが高い1つの要因は、ポリ乳酸をネイチャーワークス社から購入し、それを改質しており、改質費が高い状況にある。そのあたりを検討しているところで、もう少し待ってほしい。



< Q > ポリ乳酸の原料は何を使っているのか。

< A > 購入先のネイチャーワークス社では飼料用のコーンを使っている。

