

海洋生分解性バイオマス複合プラスチック材料と その可能性

三宅 仁 アイ-コンポロジー (株) 代表取締役

1 はじめに ー海洋プラスチックごみ問題ー

2012年に刊行された「プラスチックの海」¹⁾で、北太平洋の巨大ゴミベルトの存在が一般に知られるようになった。アメリカと日本の間には貿易摩擦以外に、太平洋の海に巨大なプラスチックごみのたまり場が渦を巻いていることが実地調査で判明し、そこにはアジアやアメリカの陸地近海から流出したプラごみのほかに東日本大震災の漂流ゴミまでも混ざっているという。

日本から周辺海域に流出するプラごみの量は2万～6万トンと推定されている。ちなみに2010年世界全体では780万トン、第一位は中国240万トン、第2位はインドネシア88万トンと推定されている²⁾。このまま増え続けると2050年には世界全ての魚の量を追い越すともいわれる³⁾。

さらにプラごみは紫外線や潮力によって細かく砕かれ、マイクロプラスチックとなって有害物質を吸着し、食物連鎖でヒトへの蓄積も懸念されていることから、海のプラごみ問題は気候変動問題と並ぶ「今そこにある危機」と捉えるべき問題である。この解決には、3Rを徹底し陸上での適切なごみ処理が何よりも重要である。

2 生分解性プラスチックについて

2.1 生分解性のメカニズム

生分解とは、バクテリアや菌類の微生物によって分子レベル、さらに二酸化炭素CO₂と水H₂Oにまで分解されることをいうが、プラスチックのような長く強固な有

機物においては、生分解を行えるバクテリア種は極めて少ない。従ってまずプラスチック側を生分解されやすい構造にする必要がある。生分解性プラスチックといわれるポリマーは、一部のものを除きほぼ全てが主鎖にエステル基をもつポリマーであるが、限られた種類しか報告されていない。

生分解には大きく2段の過程がある。図1にマンガチックな説明図を示す。第1段でまずポリマー鎖はバクテリアが出す酵素が触媒となって加水分解反応により細かく断断される。第2段では、バクテリアは大きな分子は無理だが、加水分解によって細かくなった分子をエサとして食べることができるようになり、バクテリア

1) 加水分解

ポリマーは超長い分子だが、バクテリアが出す酵素によりエステル結合が切れることで寸断される



2) バクテリア分解

細かくなった部分をバクテリアが食べて【水】と【二酸化炭素】に分解して無くなる

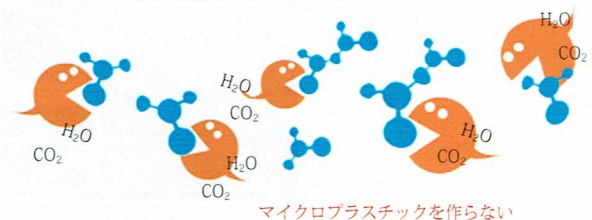


図1 生分解のメカニズム

の栄養源となって最終的に CO₂ と H₂O に分解し排出され、マイクロプラスチックを発生させない。さらに植物由来ポリマーの場合は、このとき発生する CO₂ はカーボンニュートラルなので温暖化ガスに当たらない。

2.2 よくある誤解

2.2.1 誤解1・・・バイオマスプラ≠生分解性プラ

「バイオマスプラスチックは生分解性である」と誤解される場合がたいへん多くみられるが、両者は全く意味が異なることを強調したい。バイオマスプラは原材料がバイオマスであるという原料由来を示すが、生分解性プラは生分解するという機能を示すものである。バイオマス由来のバイオPEは石油由来PEと同様に生分解性を持たないため、バイオPE製のレジ袋を間違ってもポイ捨てしてはいけない。また稀な例であるが、反対にポリカプロラク톤は石油由来プラであるが生分解性を持つ。図2にバイオマスプラと生分解プラの分類について筆者なりにまとめてみた。

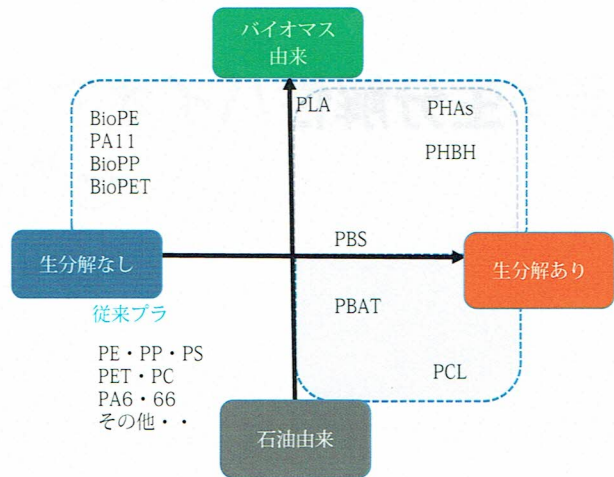


図2 バイオプラスチックの分類

2.2.2 誤解2・・・生分解性には環境グレードがある

生分解性プラといわれるポリマーは、置かれる環境状況によって生分解の難易度の幅がある。図3に5段階でその例を示す。海洋生分解性の新しいISO国際標準規格はまだ制定されておらず現在は民間機関による認証

環境	TÜV 認証マーク ベルギー	認証 市販品	文献等
業務用高温 コンポスト施設		PLA	種類多い
家庭用 常温 コンポスト		PBS PBAT	
土壌 畑や庭		PBSA	
水中 淡水			少ない PCL・PA4
海洋 海水		PHAs	

図3 生分解性の難易度

制度がある。最も有名なベルギーの TÜV Austria では独自規格を定めている。それによると業務用コンポスト分解機で高温高湿でやっとな分解する「OK compost」、欧州で普及している家庭用コンポスターで生分解できる「HOME, OK compost」、土壌で生分解できる「SOIL, OK biodegradable」、湖や河川の淡水で生分解する「WATER, OK biodegradable」、そして海水で生分解する「MARINE, OK biodegradable」に分類される。一見よく似たマークだがじっくり見ると違いが分かる。

バクテリアが極めて少ない海水で生分解する 5 番目の「MARINE, OK biodegradable」は、最も困難な環境でも生分解するので、コンポスト、土壌や淡水環境でも生分解するいわばオールマイティグレードといえるがたいへん種類が少ない。ちなみに生分解性プラの代名詞といわれるポリ乳酸 PLA は、最も低位の「OK compost」生分解性しか持たず業務用の専用分解機しか生分解しない。

2.3 海水で生分解可能なポリマー

前項で述べた最も生分解が困難な海水で生分解性する樹脂の代表的なものとして、ポリヒドロキシアルカノエート類 PHAs がある。この種のポリマーの歴史は古く、1926 年にフランスの Lemoigne によってポリヒドロキシブタン酸 PHB が発見された⁴⁾。その後第一次の生分解性プラ開発ブームで 1981 年に英国の ICI 社により発明され特許出願された。ICI はバイオポールという商品名で事業展開したものの、その後米国モンサント社に技術譲渡された。PHAs は化学合成ではなく、ある種類のバクテリアが植物油や糖類をエサにして自身の体内に樹脂を作り貯め込んで生成するもので⁵⁾、これを集めて人間が利用するというまさに「養殖プラスチック」と言えよう。

この種のポリマーは海水中でバクテリアによる生分解性をもつが、生物生産の難しさもあり実用化は容易でないといわれる。こうした中で日本の(株)カネカが製造するポリヒドロキシブチレート-ヘキサノエートコポリマー PHBH は有名であるが、そのほかアメリカ、イタリア、中国、韓国でも PHAs を生産している。メーダイ

ン日本で第二第三の PHAs が待たれる。そのほか、化学合成のポリカプロラクトンも海水での生分解性を示すことが知られている⁶⁾。

いずれも石油由来汎用ポリマーと比べて少量生産のため価格は高価であるものの、今後その特異の特長である生分解性に着目されれば生産量増加とともに使いやすい価格に収れんすることが期待できる。これまでのプラスチックはとかく機械強度・物性や価格が重視されたが、今後は環境性能も重要視される時代になってくるはずである。

3 海洋生分解性バイオマス複合プラスチック「BiofadeTM、ビオフィイド」

3.1 原理と手法

アイ-コンポロジー(株)は「成形性の優れた先進バイオマス複合材、i-WPC」を製造販売している。これは木粉を代表とするバイオマス粉 30～55%を含むポリプロピレン等の複合材で、射出成形をはじめ中空成形や真空成形も可能な複合材料である。弾性率はバイオマス濃度が増すほど上がり(51%でPPの2.6倍)、熱変形温度も 30℃上昇するなどの特長がある。

この技術を基に生分解性ポリマーを用いて応用したのが「BiofadeTM」である。木粉等のバイオマス粉体自体は天然物であり、自然界の海洋で生分解されるものである。その価格は比較的安価であるためバイオマス粉体の濃度が増すほどその原料コストが低減されることを期待し、そして複合界面が増えることでの生分解性促進効果、さらに複合材自体の弾性率や熱変形温度等の機械物性の改善、なによりもバイオマス度をアップさせられるカーボンニュートラル環境調和材料としての特長を持つ。

バイオマス粉体は非可食性の未利用バイオマスの使用が好ましい。日本は国土の3分の2が森林であり豊富にある森林には実に年間800万トンもの間伐材・未利用木材があるといわれるが、有価物としてごく一部でも里に持ち帰りができれば貴重な材料資源として活用できる。また稲わらや麦わらなども未利用バイオマスとして活用できる。BiofadeTMは主に間伐材や端材の木粉を使用するが、i-WPCではもみ殻・そば殻、針葉樹の葉でも

製造した経験がある。日本各地の未利用バイオマスを地域で活用した町おこしも可能でSDGsにも役立つだろう。

ポリマーはPHAsをはじめいくつかの生分解性ポリマーをブレンドすることで、成形法に適した物性変化の検討を行っている。複合材にすることで原料ポリマーやフィラーを多種多様に変化させることができるのはたいへん奥の深いことであり、バイオマス複合プラスチックの可能性が広げられる。図4参照。



図4 バイオマス複合生分解性プラ「Biofade™」

3.2 生分解度と海水での実地試験

3.2.1 生分解度

生分解度の試験は、(一財)化学物質評価研究機構(CERI)に委託した。試験は、ASTM D6691を参考に実施し、酸素消費量に基づき試験サンプルの生分解度を求めた。木粉40%添加系の複合材開発品を細かい粒子に加工し、試験サンプルとした。試験には博多港の海水を使用し、試験温度は30℃とした。得られた平均生分解

度を図5に示す。

試験開始から28日(4週間)後の生分解度は約36%を示した。試験サンプルは木粉40%が含まれるが、木粉自体は天然物で生分解することは明らかだが、セルロース成分は早く生分解するもののリグニン成分は遅れて生分解するといわれているので、すべてが生分解するにはまだ時間がかかるものと推察される。

参考までに、(株)カネカ様の公表資料によるとPHBHは28日後で約23%の生分解度であった。もちろん全く同じ条件ではなく横並びの試験ではないため直接比較はできないが、数値上はBiofade™の生分解度が上回った。

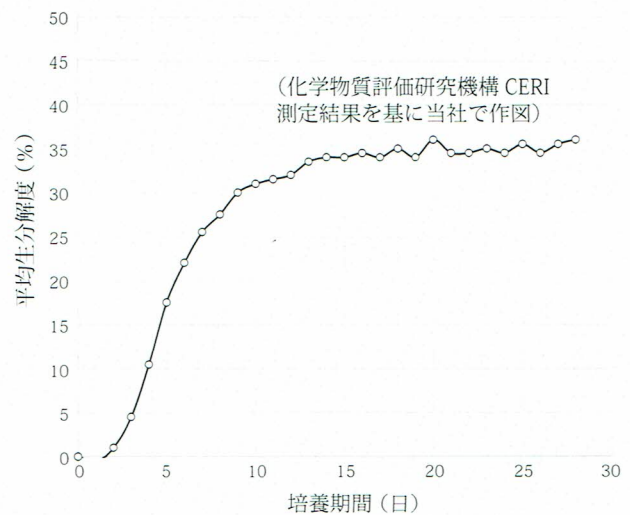


図5 Biofade™の生分解度

3.2.2 海水実地試験

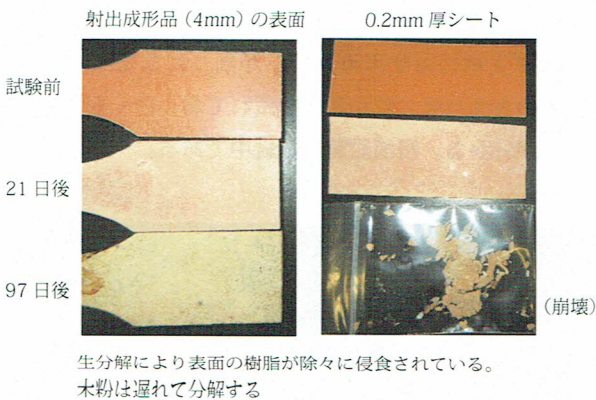
海洋環境活動を行っているNPO気候危機対策ネットワークの協力を得て、実際の海での検証を行った。物性測定用の射出成形ダンベルやその他射出成形品と共に約0.2mm厚のプレス成形シートも同時に海に沈めた。横須賀の内湾と葉山沖に、サンプル個々を柔軟素材ネットで保護したものを網かごに入れて沈めたが、台風の海波や海流で一部行方不明になったものもあり予定通りにはいかなかったものの、いくつかの貴重なサンプルが得られた。

代表的なサンプル写真を図6に示す。写真は横須賀

湾の21日後と97日後のものであるが、21日後には明らかに成形体表面が白色化しスキン層の樹脂が生分解により浸食されている様子が分かる。さらに97日後では表面からやや深く浸食され表面の木粉が露出している状況が分かる。97日後ダンベルでの曲げ試験では曲げ強さにおいて初期の77%程度を保持していた。

0.2mm厚のシートにおいては、21日後にダンベルと同様生分解の浸食による白化が見られ、97日後においては既にバラバラに崩壊寸前であった。つまり約100日後でシート両面から0.1mm以上生分解による崩壊が進んだことが分かる。また写真には示さないが、木粉20%添加品の場合も40%添加品とほぼ同様にシートは崩壊となっていた。

成形品の場合は厚みがある分、生分解が進行しても内部まで完全に崩壊するにはまだ多くの日数がかかること



生分解により表面の樹脂が徐々に侵食されている。
木粉は遅れて分解する

図6 Biofade™の海水中生分解試験(横須賀)

が分かったが、2年3年の耐久性が必要な用途によっては生分解が進み過ぎることも逆に問題かもしれない。

3.3 バイオマス度 (バイオベース度)

表1に木粉20%添加のBiofade™の物性表を示す。この場合のバイオマス度は87%であった。バイオマスフィラーの添加率や生分解性ポリマーの選択配合によって数値は変わるが70%以上は確保できそうである。もちろんバイオマス粉増量によりバイオマス度は上昇するが、衝撃強度のような機械物性が低下する傾向は免れないだろう。

バイオマス度は材料を焼却処分した場合のカーボンニュートラルに直接関係する数値であるが、十分大きな脱炭素性能が得られる可能性を示唆している。今後の素材メーカーによる基材ポリマー開発に大いに期待したい。

3.4 成形性

一般的に生分解性ポリマーは汎用ポリマーと比べて成形しにくいという固定観念がある。今回得られたBiofade™は、かなり改善できていた。図7は成形品の一例であるが、いずれも容易かつ生産性よく射出成形が可能であった。射出成形専門家によれば問題なく生産可能とのことであった。これは添加された木粉による結晶化促進効果があるかもしれない。当初は比較的小さなス

表1 Biofade™の物性表

試験項目	試験方法	単位	Poly propylene	Biofade™ (開発品)
比重	JIS K-7112	—	0.91	1.2 ~ 1.3
曲げ試験	弾性率	MPa	1350	4900
		曲げ強度	MPa	41
シャルピー衝撃試験	JIS K-7111	KJ/m ²	3.3	2.3
熱変形温度	JIS K-7191 (0.45MPa)	℃	100	125
バイオマス度	—	%	0	> 87

※本資料に記載されたデータは、特定条件下で得られた測定値の代表例であり、用途・製品の物性値を保証するものではありません。

※バイオマス度は成分比から算出した計算値であり実測値ではありません。



図7 Biofade™の射出成形例

ブーンや歯ブラシの成形であったが、さらに大型の成形体も可能である。

3.5 物性

表1に木粉20%添加のBiofade™の機械物性を示す。ポリプロピレンとの比較を示したが、曲げ弾性率は3.6倍、曲げ強度もPPよりも高かった。衝撃強度は木粉複合の負の効果もあり低い値を示す。これをカバーするには厚みを増すのが手っ取り早いものの補強フィラー添加や補強形状も考えられる。熱変形温度はPPよりも25℃上回り短期間の耐熱性はPPよりもよさそうだが、長期熱履歴ではポリマー自体の加水分解が懸念される。

表1の物性はフィラーに木粉20%使用した場合のものであるが、フィラー種をセルロースやでんぷんに置きかえたり、ポリマー種を変更あるいは組成比を変えることにより、様々な物性を得ることができると分かった。

4 Biofade™の応用

4.1 応用開発テーマ

海水で生分解性を持つという特長を活かして、何の用途に使えるかを考えるに、まず海で使用し不可抗力により海に流出してしまうもの、そして海の生物に悪影響を与えないものに利用するのが最も社会に役立てられる。逆に飲料ボトルやレジ袋等のプラスチックは、陸上で集めて

再利用の方が環境に負荷を与えない。

海のプラスチックごみで最も多いのは、漁網やロープ、浮き玉やフロート、沿岸の岩場のルアーや釣糸であろう。太平洋の海鳥はPETボトルの蓋やライター、変わったものではカキ養殖用のパイプを飲み込み死んでしまう例が後を絶たない。

私達はBiofade™の用途について漁具や養殖具に活用できないかと考え、令和2年度の東京都ものづくりベンチャーBEAM事業に「浮き玉漁具(モデル)プロジェクト」のテーマで応募し採択された。

4.2 浮き玉, 漁具類

4.2.1 浮き玉モデル

今回Biofade™を使って射出成形により小さい浮き玉のモデルを作った。

図8に海水浸漬試験60日後の球体を示す。白いひも状の海洋生物のカサネカンザシが周りに繁殖していたが、素の表面は生分解が起きて荒れており白く変色しているのが分かる。浸漬試験は継続中である。



図8 浮き玉モデルと海水浸漬試験

また海流調査用などに使用するブイは洋上に廃棄される運命のものであり、生分解性が望まれている。短期間で生分解する材料で厚みの薄いブイが必要な場合を想定し図9のような真空成形ブイも作ってみた。



図9 真空成形浮き玉モデル

4.2.2 かき養殖パイプ

瀬戸内海特にかき養殖の盛んな広島県では、かき養殖用ワイヤーに種付けしたホタテの貝殻を一定間隔に取り付け海に沈めるが、これに使うポリエチレン製パイプが海に流出して海ごみ問題になっている。このパイプは陸地から1,000km離れた小笠原父島の海岸にも多く漂着しているという。

Biofade™をパイプ状に成形してみた。収穫まで1年半程度かかるというが、生分解速度が速すぎると使い物にならないということも考えられる。

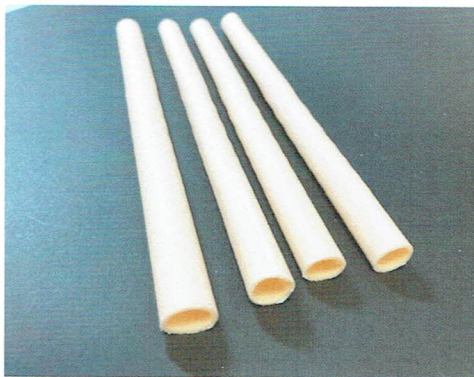


図10 Biofade™製かき養殖パイプ

4.2.3 ルアー

沿岸部でのルアーフィッシングが盛んになってきたが、ルアーが海中の岩に引っ掛かって多く残っていると

いう報告がある。これらのルアーを海洋生分解性材料で試作する試みを行った。射出成形で作った半身を二枚貼り合わせることでルアーの原型を試作した。非加飾品の写真を示す。

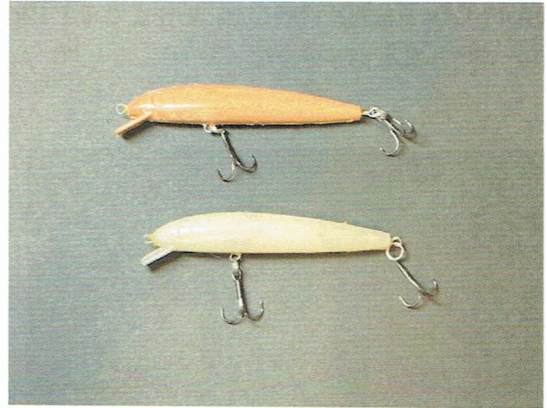


図11 Biofade™製ルアー（非加飾）

4.2.4 発泡フロート

発泡スチロール製のフロートは、ぶつかって白い破片となり海岸を汚したり、フロート自体が流出して海に漂流する。これらの生分解速度は極度に遅く海面に長く漂いマイクロプラスチックを作る。海洋生分解性プラを発泡成形して、フロートにできないかを試みた。現状は低発泡体で水に浮く発泡体はできたが、今現在は発泡スチロールのような高発泡体を作ることは出来ていない。材料の改良が必要である。

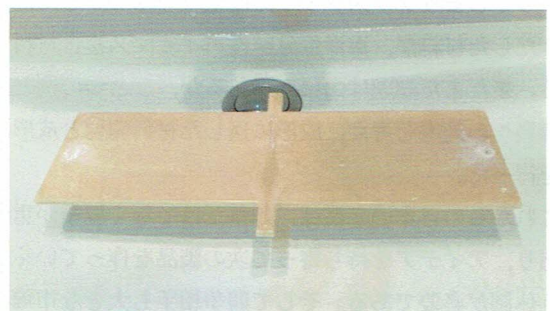


図12 Biofade™製フロートモデル

4.2.5 ブローボトル

海岸に行くとやたらにペットボトルがめ目立つことがある。海洋生分解性のボトルができれば沿岸の海のプラごみが減らせるはずである。また大型ボトルができれば小さなフロートとして応用できるかもしれない。そこでボトルのブロー成形に挑戦した。現在まで高さ 12cm 程度の小型ボトル成形ができた。



図 13 Biofade™ 製中空ボトル

日本の材料や製品を作り上げる、いわゆるオープンイノベーションを実践していきたい。

謝辞

本研究に関して、東京都立産業技術研究センターの森様、海洋環境活動家の武本様にお礼申し上げます。さらに、「東京都ものづくりベンチャー BEAM 事業」に厚く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) チャールズモア他, プラスチックスプの海, NHK 出版, 2012
- 2) J. Jambeck etc., Science **347**, 768TableS2 (2015)
- 3) エレンマッカーサー財団, World Economic Forum (IndustryAgenda), 14 (2016)
- 4) 岩田忠久, 生分解性プラスチックの現状と展望, マテリアルライフ学会誌, 32 (2), 27 (2020)
- 5) 日本化学会編, 持続可能社会を作るバイオプラスチック, 45 (2020)
- 6) シーエムシー出版, 生分解性プラスチックの環境配慮設計指針, 71 (2019), 柘植丈治, 他
- 7) 26 生分解性プラスチックの適正使用のための分解菌使用のための分解菌データベース作成に関する研究報告書 2014-16, 中山敦好, 他

5 おわりに

世界の海で年間 780 万トンが海のプラごみとなっているといわれるが、全て人間が捨てた行為が原因である。今既にあるプラごみをすぐに人為的に自然に戻すことはできないが、せめてこの先不可抗力でどうしても出ていってしまうプラスチックだけでもなんとかしたいと絞りだした材料が、海洋生分解性バイオマス複合材料である。まだまだ課題は山積みであるが、ひとつの例として漁具への適用を考え、成形に適した材料開発と成形試作を行った。

これからの日本の産業は、競争だけでなく協業が重要であり、アイデアを持ち寄って次の製品を作っていくという体制が必要である。そして競争相手も大きな市場も世界に広がる。日本人は古代からエゴで動くのではなく、エコロジックエコノミーで生きる民族であった。日本の資源である天然バイオマスを活かし、日本人の頭で考え