

非可食性バイオマスを利用したトチュウエラストマーの開発

大阪大学大学院工学研究科

Hitz (バイオ) 協働研究所 特任教授

応用化学専攻 教授

中澤 慶久

宇山 浩

1. はじめに

本邦化学品の大半は石油由来の原料から製造されており、現状では石油消費量の約 23% を原料として使用するなど化学産業は化石資源を大量に消費している。さらに、化学品製造では産業部門全体の約 13%、日本全体の約 5% の CO₂ を排出しており地球温暖化原因のひとつとされている。

世界的に石油消費量が拡大する中、石油の価格上昇や枯渇リスク、CO₂ 排出量の増大に伴う温暖化問題等の課題を乗り越えていくためには、非可食バイオマスの利用等、様々な非石油由来原料への転換が必要となっている。しかし、非可食性バイオマスからの化学品製造の実用化に達しているものは現状少ない。そこで、再生可能な原料である非可食性バイオマスを利用した省エネルギーな化学品製造プロセスの実現により二酸化炭素の排出量削減により、持続可能な低炭素社会を目指すことが社会的に強く要求されている。

著者らは、木本植物のトチュウが産出するトランス型ポリイソプレン (トチュウエラストマー®=EuTPI) に注目し、非可食性バイオマスであるトチュウの栽培から原料生産、用途開発までの一貫通貫による工業原料の開発と実用化を進めている。大阪大学として産学連携制度によるオープンイノベーションとオープンディベロプメントを平行した課題への対応について、本稿ではその取り組みと成果を紹介する。

2. トチュウバイオマスの紹介

トチュウ (*Eucommia ulmoides* Oliver) は中国起源の落葉性であり、海拔 2,500m 以下の山間地に分布する樹高 20m 以上の喬木である。雌雄異株であり風媒受精し繁殖する。栽培分布は東アジア全域の広範囲に適應する。トランス型ポリイソプレン産生植物として産業的に利用されてきたグッタベルカノキやバラタ

ゴムノキは熱帯域で生育するのに対し、トチュウは広く温帯域で生育するため、広大な半乾燥の未利用地での栽培が可能である。

近年の環境意識への高まりにより、バイオポリマーの活用が進められている中で、トチュウ由来のトランス-1, 4-ポリイソプレンの価値が見直されている。トチュウには葉や樹皮、根、果皮など全草に EuTPI を含んでいるが、器官により含有量や分子量分布が異なる特徴がある (図 1)。樹皮や根を起源とした場合には、伐採手段が必要となるため持続可能でなく不適となる。一方、永年結実する種子をバイオマス原料とする持続可能な手段はサステイナブル手段として有効である。しかも、種子の果皮に含まれる EuTPI の含有量は 20% を超え、その分子量分布は 200 万に達することから産業的に有意であり、理想的な非可食性バイオマス器官と結論付けている。すなわち、トチュウを傷つけることなく目的となるバイオマスを安定確保することが可能となった。

トチュウバイオマス器官別TPI含有量 (%)

Organs	Leaves	Barks	Roots	Seeds	Pericarps
Content	2 - 6	8 - 12	5 - 10	13 - 20	25 - 32

トチュウ器官別TPI分子量分布 (SEC)

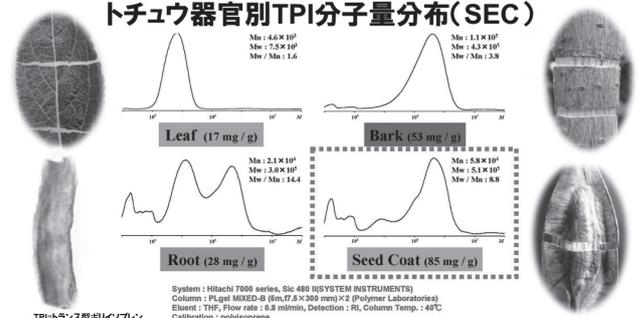


図 1 トチュウ器官の EuTPI含有量と分子量分布

3. 製造方法

トチュウに含まれる EuTPI は単乳管細胞内で結晶化しており繊維状として含まれている。乳液のようにタッピングで回収することは困難である。ラボレベルでは良溶媒による溶解抽出は可能であるが、コストや環境負荷という点で実用化は困難である。筆者らのグループでは、環境負荷を掛けずに安全かつ簡便な方法として、木材腐朽菌によるバイオエンジニアリングによって、EuTPI 含有量 85% 以上を主成分とする製造方法を発明し PCT 出願を行っている¹⁾。

この手法では木材腐朽菌によりセルロースやリグニ

ン等の一部を軟弱に分解した後、水洗により除去することで、EuTPI 85% 以上含んだ組成物を得ることが可能である。そして酸化影響を受けることなく、高い分子量を保った状態で EuTPI を生産することが可能となった。この腐朽分解バイオプロセス開発については、NEDO 海外助成事業としてパイロット装置による生産実証試験を完了し量産化技術を確認している(図 2)。

現在、日立造船(株)の中国独資法人として実用化生産されており、年産 50 トン程の生産体制と自社農園によるバイオマスの安定供給を実行している。

採取方法(植物)	採取器官(細胞)	性状	生産の特徴	実績
タッピング法 (バラゴムノキなど)	連結乳管細胞	乳液	プランテーションによる乳液の回収生産	100年以上の実績 (東南アジア、アフリカ実績、 1000万トン/年)
有機溶媒法 (ゴムタンポポなど)	単乳管細胞	乳液 固形	溶媒分離による物理的回収方式の生産	米国・ロシアなどで実績
生物的腐朽分解法 (トチュウ)	単乳管細胞	固形	木材腐朽菌等によるバイオエンジニアリングと水洗による生産	実績なし→実証生産可能 NEDO助成事業(O DA) パイロット試験、生産事業開始



図 2 EuTPIの生産技術のブレイクスルー

4. 一般的性質

EuTPI は溶媒への溶解性の違いからゾル、ゲル、固形分に分類できる。溶媒への可溶部であるゾルは EuTPI である。しかし、工程上貧量の低分子成分を含む。ゲルは赤外分析の結果から、主成分(トランス-1, 4-ポリイソプレン)であるが、ゲルの詳細な構造は不明である。固形分はセルロースやリグニンなどの成分であり、熱分解等により EuTPI を除去し取得可能である。EuTPI の良溶媒としてはクロロホルムやトルエン、THF などがあり、メタノールやアセトン等には溶解しない。

EuTPI にはイリドイドやテルペノイド系の多様な天然由来の成分やその一部を含んでいるが、変異原性と皮膚感作性について評価ではともに陰性であり、ヒトへの健康被害を有する化合物は含んでいないことが判明している。

5. 組成

EuTPI のゾル部分を NMR で測定結果を示す(図 3(a)(b))。EuTPI の基本単位はイソプレン構造であり、メチル基、メチレン基、メチン基を有している。それぞれ、¹H-NMR において 1.6、2.00、2.06、5.12ppm に割り当てられる。

また、¹³C-NMR においては EuTPI のシグナルは、16、27、40、124、135ppm に現れる。3, 4-ビニル基に由来するシグナルは¹H-NMR スペクトル上で 4.6ppm 付近に現れ²⁾、シス-1,4-ポリイソプレンのメチル基に由来するシグナルは、¹³C-NMR において 23ppm (メチル基)、26.5ppm (メチレン基)などに現れるが、これらに由来するシグナルは EuTPI の¹H-NMR、¹³C-NMR で検出されない。すなわち、EuTPI はトランス-1, 4-ポリイソプレンより構成されると考察される。

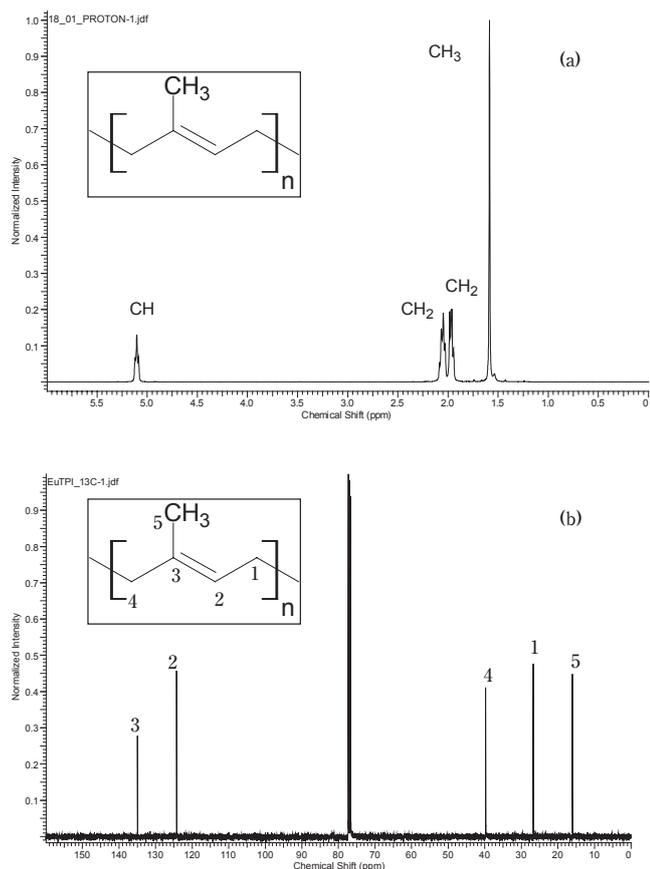


図3 EuTPIのNMRスペクトル
(a)1H-NMRスペクトル (b)13C-NMRスペクトル

EuTPIの分子量は、樹皮で数平均分子量 (\overline{Mn}) 1.1×10^3 、重量平均分子量 (\overline{Mw}) 3.3×10^5 であり、葉では (\overline{Mn}) 1.8×10^4 、(\overline{Mw}) 2.2×10^5 であり、樹皮は単峰性、葉は二峰性である³⁾。EuTPIはトチュウ果皮を由来としており、そのトランス-1, 4-ポリイソプレンの分子量分布を、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC-RI) により、調べた結果を図4に示す。標準ポリスチレン換算による分子量測定によれば、EuTPI

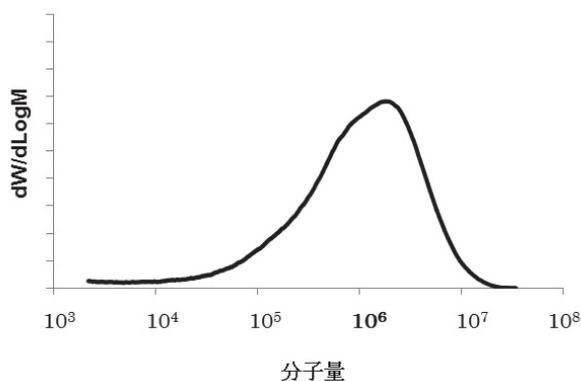


図4 EuTPIの分子量分布

の数平均分子量 (\overline{Mn}) 1.2×10^5 、重量平均分子量 (\overline{Mw}) 1.8×10^6 であり、単峰性ポリマーの分子量分布を示し、葉や樹皮よりも分子量が高いポリマーである。EuTPIは酵素反応によって規則正しく重合するため、直鎖構造であると考えられる。

6. 物性

EuTPIの諸物性を表1にまとめた。また、EuTPIの示差走査熱量測定 (DSC) サーモグラムを図5に示した。熱的性質の特徴として、20℃近辺から70℃近辺までの広い範囲に渡って、結晶の融解による吸熱が続く。融点はおおよそ60℃であり、比較的低い融点をもつポリマーである。そのため、低温での加工・成型が容易であると考えられる。一方、ガラス転移点はおおよそ-60℃である。

表1 EuTPIの物性

		EuTPI	試験方法
ガラス転移点 (℃)		約 -60	DSC
融点 (℃)		63	DSC
引張特性	引張強さ (MPa)	17.8	JIS K6251
	破断時伸び (%)	310	
メルトフローレート (160℃ x 10kg) (g/10min)		0.55	ASTM D1238
曲げ試験	曲げ強さ (MPa)	16.6	ASTM D790
	最大点曲げひずみ (%)	8.8	
	曲げ弾性率 (MPa)	316	
アイゾット衝撃試験 (J/m)		318	ASTM D256
脆化温度 (℃)	50% 衝撃脆化温度	-51	ASTM D746

EuTPIの熱重量分析 (TG) サーモグラム (N2 雰囲気下) を図5に示した。熱重量分析の結果から、おおよそ320℃近辺で重量減少が開始することから、この付近の温度から分解が開始されることが考えられる。すなわち、320℃以上でのEuTPIの加工や使用は難しいと考えられる。脆化温度は-51℃であり、ポリプロピレン (PP) よりも低く、低温での使用がある程度可能である。

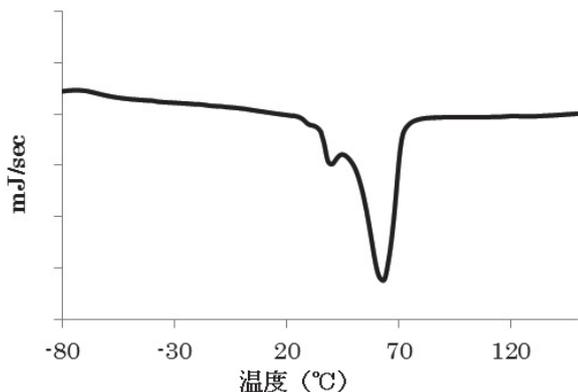


図5 EuTPIのDSCサーモグラフ

EuTPIの引張試験の応力-歪曲線(S-Sカーブ)を図6に示した。引張特性として、初期の歪に対して高い応力があり、初期弾性率(ヤング率)が高い傾向にある。また、S-Sカーブ上にわずかであるが降伏点が出現する。引張破断強度、破断伸びは双方17.8MPa、310%であり、低密度ポリエチレン(LDPE)やPPなどに近い。曲げ特性は曲げ強度で16.6MPaであった。曲げ弾性率は316MPaであり、LDPEに近い。

耐衝撃性に関する物性値は、アイゾット衝撃試験において318J/mを示し、高密度ポリエチレン(HDPE)やPPより高く、ABS樹脂や耐衝撃性ポリスチレンに近い。これらの機械的性質からEuTPIはPEやPPなどのプラスチックに近い素材であるが、耐衝撃性に優れているため、耐衝撃性に劣るプラスチックの改質剤などの用途が考えられる。

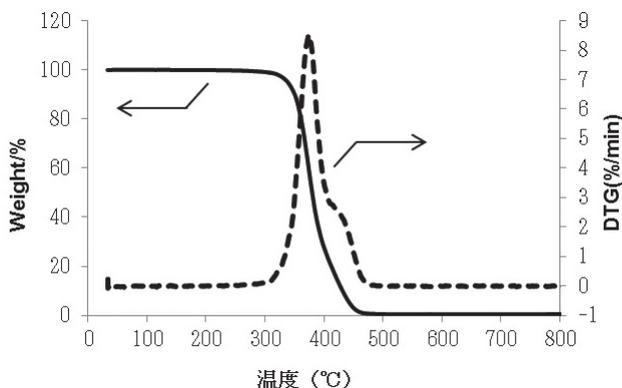


図6 EuTPIのTGサーモグラフ

7. 加工性

EuTPIは硬質の素材であるが、融点が約60°Cであるため、比較的低い温度で軟化を示す。そのため、80°C程度のロール表面温度で、ゴムと同様にオープンロールによる練りが可能である。すなわち、一連の混練方法により、樹脂、ゴム、フィラー、各種薬品との混練が可能である。オープンロールにより得られたシートは、約100°Cの熱プレスにより板成型が可能であり、各種物性試験の試験片を作製することができる。一方、メルトフローレート(MFR)は低いため、二軸押出成型などには不向きであると考えられる。

8. 用途

EuTPIはトランス-1,4-ポリイソプレンを主成分であるため、資源枯渇したガッタパーチャの代替品としての用途が見込めるほか、実用ポリマーと同等の機械的性質を持ち、耐衝撃性に優れたバイオポリマーと言える。主剤として用いるよりも添加剤や可塑剤として活用されることが高いと想定される。

用途としては、環境商品だけではなく、日用品分野から電子材料分野まで広く用途が見込める。また、変異原性や皮膚感作性に対して陰性であることから、医療器具などのようにヒトに接触するような部材などにも適用が可能と考えられる。著者らのグループではこれらの製品化検討を進め、市場のニーズに応じていくとともに、バイオポリマーによる環境問題解決に貢献していきたい。

- 1) 中澤慶久、原田陽子、小林昭雄、前田峻太郎、武田 強、馬場健史、公開特許公報 2009-221306.
- 2) F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, Macromol. Rapid Commun. 25, 873 (2004).
- 3) J. Tangpakdee, Y. Tanaka, K. Shiba, S. Kawahara, K. Sakurai, Y. Suzuki, Phytochemistry, 45, 75, (1997).

中澤慶久 (学界)
宇山 浩 (学界)