

藻類産生オイルを基盤とする新しい熱可塑性エラストマー製造技術の開発
 Development of Synthetic Process of Thermoplastic Elastomer from Algae Oil

はじめに

光合成によって増殖する藻類が生み出すオイルは高い生産性を有することから、石油などの化石燃料の代替（バイオ燃料）への利用が期待され、持続生産可能な炭素資源として注目されている。藻類は細胞内に脂質をため込む性質を有しており、蓄積量の多い種では 50%以上の油脂を含有する。さらに、藻類は数時間～数日で分裂・増殖を繰り返す。パームオイルの原料植物であるパームヤシでは数ヶ月～年に一度の収穫しかできないうのと対照的である。従って、藻類の油脂生産性は、現存する地球上の全ての生物の中で最も高い。¹⁾

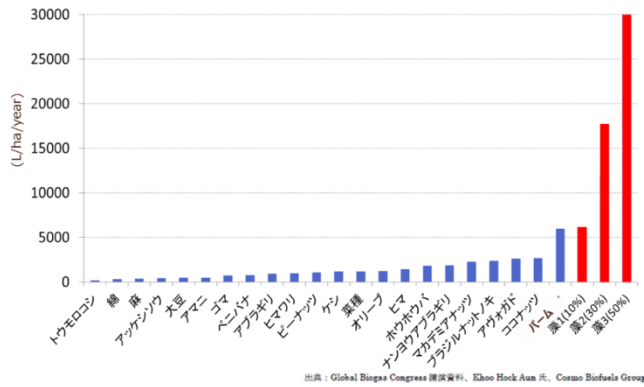
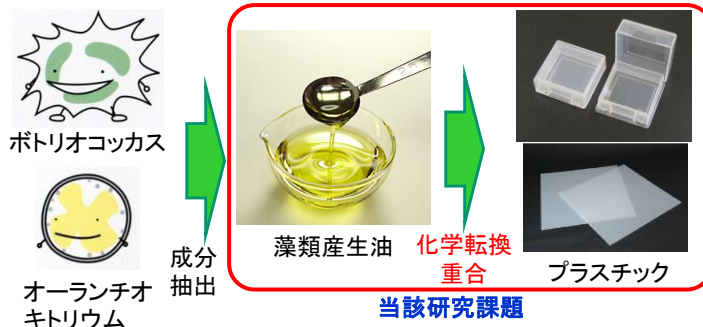


図 植物の油脂生産性の比較¹⁾

筑波大学の生命環境系グループは、ポトリオコッカスやオーランチオキトリウムなどの藻類が、良質な重油に相当する長鎖炭化水素を生産することを見出し、藻類オイルの製造において世界をリードしてきた。さらには、生活系排水や食品工場の排水を栄養源として、これらを効率よく増殖して石油代替用バイオ燃料を抽出・精製する技術開発を精力的に進めている。我々は、筑波大学の生命環境系グループが先導してきた藻類オイルの研究を、新たに高分子化学・触媒化学と融合させて、藻類由来の新たな化学生産プロセスを創出することを目標としている。本研究では、この藻類オイルの高い生産性に注目し、これを原料としてプラスチックに転換する研究を行うことを目的とする。特に、

藻類オイルからバイオプラスチックを製造する技術開発

藻類が生産する油脂をユニークで価値のある炭素資源として注目し、これを効率よく転換することで、新しい熱可塑性エラストマー素材を創製することを目指す。



結果と考察

藻類はその種類・株毎に、また培養方法によっても生産する脂質の組成や含有量は様々に変化する。研究をスタートするにあたり、藻類オイルの生産性と持続的な入手容易さ、化学転換の工程数や効率、並びに得られるポリマーへの付加価値の付与などを考慮し、オレイン酸の化学転換に注目した。オレイン酸はオリーブ油や椿油の主成分であり天然に豊富に存在する脂肪酸であるとともに、藻類の一つのクロレラが生産する油脂の主成分でもある。さらに近年では、遺伝子組み換えや重イオンビーム照射などによる変異体の生成により、高効率なオレイン酸生産性を持つクロレラ株が見出され、椿油の代替品の生産も始まりつつある。²⁾

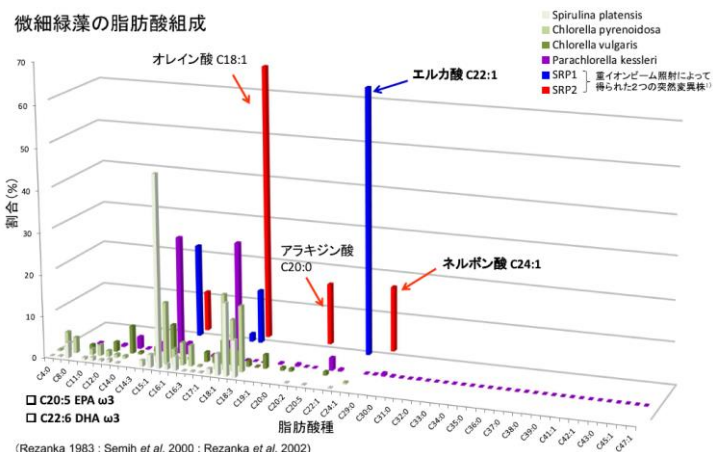


図 クロレラが生産する脂質組成²⁾

オレイン酸は Pd 錯体触媒を用いる脱カルボキシル化反応により高収率で長鎖不飽和炭化水素(MO)へと転換できた。MO は末端と内部に二重結合を有することから、末端の α -オレフィン部位でのみ重合を進行させることにより、側鎖に反応性の内部オレフィンを有する新規のポリオレフィン(PO)が生成できる。モデル反応による重合触媒の探索の結果、Zr 錯体系の触媒を用いることで、末端の α -オレフィン部位でのみ効率よく重合が進行することが分かった。さらに、Zr 錯体の配位子を適切に選択することで、生成するポリマーの立体規則性の制御も可能であり、ほぼ完全にイソタクチック選択的に重合が進行することも確認できた。

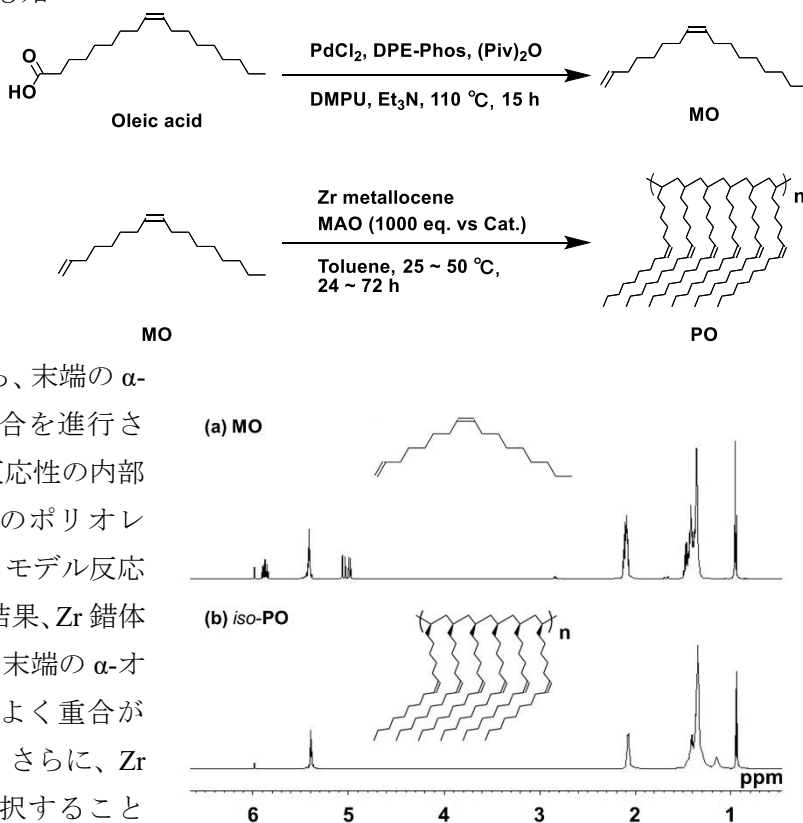


図 MO と PO の ¹H NMR スペクトル

生成した PO は、 $M_n > 10,000$ 以上の分子量を持ちながら、室温では粘性のあるオイル状態で存在する。一方、これをガラス板などの基板に塗布し、 100°C 以上で加熱すると、硬く透明なフィルムへと変化した。これは、側鎖の内部オレフィンが大気中の酸素と反応し、架橋構造を形成するためと考えられる。同様な反応は、不飽

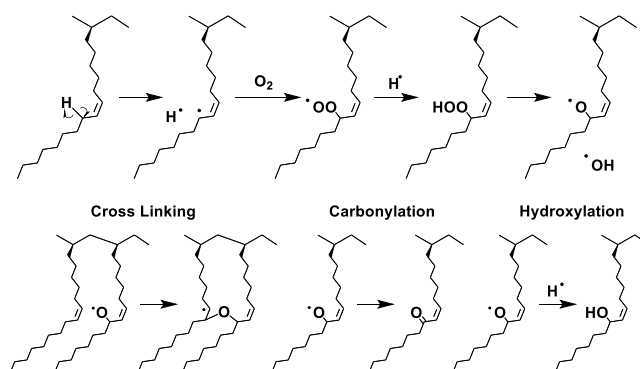


図 POの自動酸化反応

和脂肪酸中の内部オレフィンが空気中の酸素と反応する、自動酸化反応として知られている。³⁾実際、架橋反応前後のポリマーの IR スペクトルからは、内部オレフィンの消失とともに、自動酸化によって生じるオキシラジカルから生成するカルボニル基やヒドロキシ基などの生成が確認された。この結果は、PO の側鎖での自動酸化反応の進行を支持している。

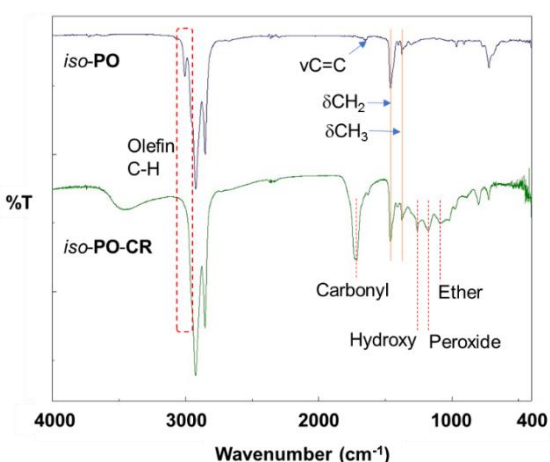
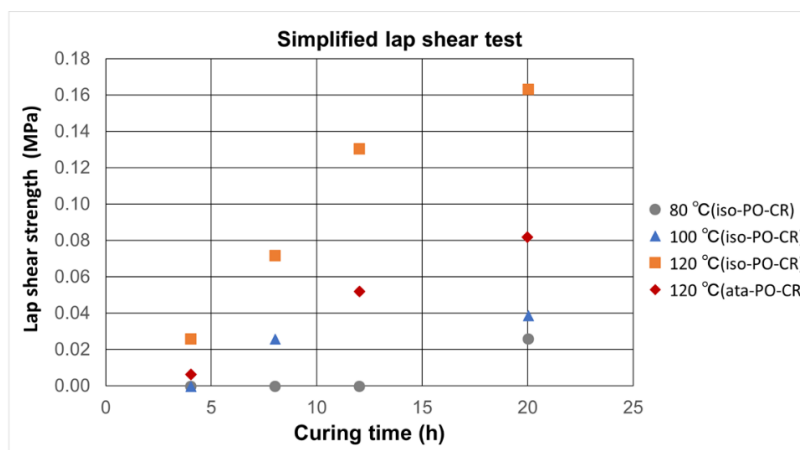
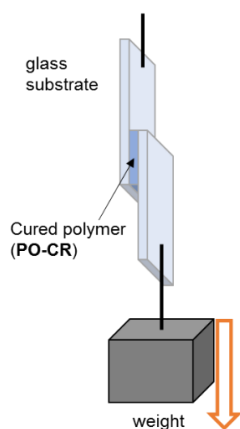


図 架橋反応前後の PO の IR スペクトル

PO の熱硬化性が確認されたことから、次に、ガラス基板への接着性を評価するために、JIS 規格(JISK6850)に則った引張せん断接着強さ試験を行った。その結果、大気下での加熱処理によって、 $49\text{ N}(0.16\text{ N/mm}^2)$ の接着性が確認された。また、各種基板に対する接着試験を行ったところ、ポリエチレンやポリプロピレンに対しては接着性を示さなかったものの、ステンレス鋼やアルミ板には高い接着性が見られた。これは、PO の自動



酸化の際に生じるカルボニル基やヒドロキシ基と基板表面の水素結合や配位結合などの相互作用の差に起因するものと考えられる。⁴⁾

さらに、PO の側鎖の内部オレフィン、臭素化やエポキシ化反応に対しても活性を示し、ほぼ定量的に化学転換することが可能な反応性高分子として機能することが確認された。

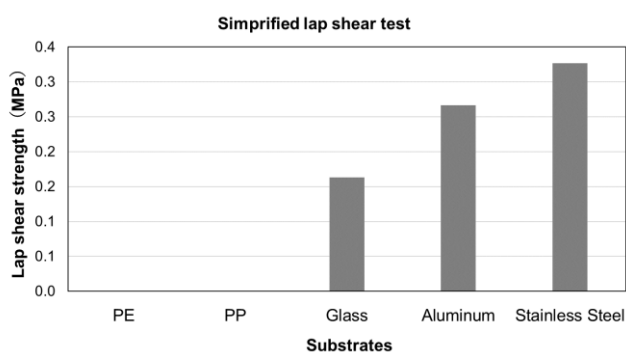


図 PO の接着性評価

おわりに

本研究により、藻類が生産するオレイン酸から新しい反応性ポリオレフィンが合成することが確認された。この反応設計は、ステアリン酸やリノール酸など他の植物性長鎖脂肪酸の化学転換にも適用でき、それらの単独重合並びに共重合体の合成も可能である。藻類バイオマス資源から得られる油脂の多くは、石油化学原料からは容易には得られない特徴的な化学構造を有する。従って、これらの合成技術・材料開発を進めることで、藻類産生オイルならではの新しいバイオプラスチックの創出が期待できる。

本研究により、次世代の炭素資源である藻類オイルの利用付加価値を高めるとともに、藻類オイルと化学産業を直接結びつけるための足掛かりは得られたものと考えている。今後は、対象とする藻類及びそれらが生産する油脂成分をさらに拡張し、新たなバイオプラスチックの開発を進める。また、生命環境系研究者との連携をさらに深めることで、耕作放棄地を使った藻類の大量培養生産など、農資源の生産基盤の強化にもつながる重要な基盤技術としての展開が期待される。

参考文献：

- 1) ちとせ研究所 HP, https://modia.chitose-bio.com/articles/algae_and_oil/
- 2) 河野重行, 「TIA かけはし」 研究報告資料, https://www.tia-nano.jp/data/doc/1498180960_doc_6_3.pdf
- 3) H. Wexler, *Chem. Rev.*, 1964, **64**, 591–611.
- 4) M. Han, X. Liu, X. Zhang, Y. Pang, P. Xu, J. Guo, Y. Liu, S. Zhang and S. Ji, *Green Chem.*, 2017, **19**, 722–728.