

京都大学生存圈研究所

生物機能材料分野 矢野浩之





化石資源の枯渇

原油の残り 165兆リットル 富士山というでかいバケツ で計ると何倍分残っているか?

*富士山の体積は 1060 兆リットル。

(http://www.fujigoko.co.jp/fujigoko-5/guide.html)



世界中の原油の残りは、 富士山のバケツでたった <mark>六分のー!</mark>

2合目より上の バケツで計ると およそ<mark>2杯分</mark>のみ (標高約1800mより上)

(京大·松本副学長提供)

植物の高度有効利用:持続的発展のために







地球上でもっとも巨大な生き物



木質資源:これまでの材料利用(11.5兆円産業)





特徴とアドバンテージ

- ボトムアップ(酵素)により高度に制御された 均一ナノ構造
- ボトムアップにより作られた伸びきり鎖結晶:
 フレキシブル、高強度・低熱膨張
- バイオテクノロジーにより、結晶構造、繊維幅等、
 更なる構造制御が可能
- 人体内での代謝はないが、生体適合性がある。生分解も可。
- 環境負荷の少ない"水系"による処理、加工
- 100年以上にわたり集積された膨大なセルロース化学(衣類、紙、化成品)の蓄積(インフラ)に立脚。
- 種々の化学修飾(タンパク質の結合、耐熱・導電・圧電性の付与等)、構造改質(結晶 性制御)、構造化・ウェブ化が容易。
- 金属・ポリマーのフィルム、粒子で得られない繊維材料ならではの特性発現(フィルター、透過膜、等)にも期待
- 安価な自国の持続型資源(木材、農産廃棄物)が原料。間伐材等の利用による森林の炭素吸収能強化
- 人類に受け入れられやすく、社会の基盤となる材料:ナノペーパー
- 環境と経済が両立した持続的社会のためのキーマテリアル













セルロースミクロフィブリル

•伸びきり鎖結晶

ヤング率:138GPa, 引張強度:3GPa

→ アラミド繊維(ケブラー)

熱膨張係数(CTE): 0.1 ppm/K

→ 石英ガラス

•ナノファイバー (幅4nm)



農産廃棄物・産業廃棄物から作ったナノファイバー



カスを加寿に

バクテリアの作るセルロースナノファイバー

生存研、杉山淳司先生提供

00nm



バクテリアセルロース ペリクル



ナタデココ



パルプのナノファイバー化



ミクロフィブリル化セルロース:MFC



伸びきり鎖微結晶ナノファイバーからなる クモの巣状ネットワーク



混練機 : ラボプラストミル (60rpm, 20min)

矢野:2003年

固形分30%

Refiner







ミクロフィブリル化セルロース(MFC)を用いた 高強度複合材料





セルロースナノファイバーによるポリ乳酸樹脂の補強

PLA(LACEA H-280, 三井化学, 非晶性)



セルロースナノファイバーのアルカリ処理によるじん性向上



Resin content: 6~8.5wt%



Resin content: 13.5~19wt%



<section-header><section-header><section-header><section-header><section-header><section-header><section-header><complex-block><complex-block><complex-block>

ガスバリア性、耐衝撃性に優れ、

環境に優しい容器



耐衝撃に優れ、

リサイクル容易な筐体材料

セルロースナノファイバーから作る透明ナノ材料

ナタデココはバクテリア(酢酸菌)が作るセルロースナノファイバーである。可 視光波長より十分細いために、透明材料 を補強すると、透明性を保ったまま高強 度・低熱膨張の材料が得られる(下)。 透明基板に用い、次世代ディスプレー:有機 ELの発光に成功(下右)。 (京大アライアンスでの成果)





ナノファイ

透明樹脂

光



可視光波長に対し十分に小さいコンポーネントは 散乱を生じない。透明な複合材料になる。

繊維強化プラスチック

強い・成形できる







ビデオタイム

高植物度ナノコンポジットの開発

平成17-18年度地域新生コンソーシアム研究開発事業 「バイオマスナノファイバーの製造と高植物度ナノコンポジットの開発」

解繊済パルプからバイオ マスナノファイバーの安 価な製造技術を開発し、 鋼鉄に匹敵する強度か つガラス並みの低熱膨 張を有する高植物度ナ ノコンポジットを開発す ることで、これまで応用 が困難であったIT端末 薄型ボディ、自動車外装 材、歯車・軸受等機械要 素部品などへの製品化、 事業化を図る。





パルプを二軸混練機で処理することで安価なナノファイバー製造を可能に (数百円/kg) (木村化工機(株)との共同研究)。

BNF地域コンソで開発された技術

世界初

世界初

安価なバイオナノファイバーの製造

酵素処理パルプ(紙の原料)を二軸混練機で処理 することで安価なナノファイバー製造を可能に (400円/kg) (木村化工機)。



竹を原料とすることで、木材パルプよりさらに均 ー・微細なナノファイバー製造を実現(京都市産技 研)

竹もバイオナノファイバーに



現行抄紙装置によるBNFシート化を可能に



BNFにポリ乳酸繊維を混合することで、抄紙時の濾水時間を大きく低下(19秒、歩留まり89%)。 実機を用いたBNF抄紙を開始(阿波製紙)。

自動車・機械部品の試作



フェノール樹脂複合BNFシートから自動車フェン ダー、歯車・軸受けを試作(トヨタ車体、スターライト 工業)耐衝撃性、耐摩耗性の向上が目的。



環 境 に優しい容器



自然環境の変化や重力に耐えて・・・・





99.99%は植物の仕事。あと0.01%、 人間の知恵を足して、21世紀を生き抜







竹繊維ナノファイバーの特長と高植物度ナノコンポジットの開発

京都市産業技術研究所工業技術センター 研究部長 北川 和男

1. はじめに

生分解性プラスチックは、現在ではどちらかと言うと生分解性という機能だけでな く、植物由来の原料、すなわち1)石油等の化石資源の節約と、2)地球温暖化ガスの削 減を目的としたバイオマス(又は植物由来)プラスチックとして注目を集めるように なって来た。これは、例えばトウモロコシなどの植物は大気中の炭酸ガスを光合成に より取り込んで成育し、そこから採れるデンプンから発酵法により乳酸を生成し、そ れを化学重合によりポリ乳酸という樹脂、すなわちバイオマスプラスチックが製造さ れる。そして、一旦使用もしくはリサイクル利用して、最終的にそれらをコンポスト 中で加水分解/微生物分解なり、場合によっては焼却場で焼却処理したとしても、大 気中から取り込んだ炭酸ガスを元に戻すだけで、決して増やしはしないという点で地 球温暖化ガスを削減するという考え方である。この概念はカーボンニュートラル¹⁾ と言われている。

ただし、これらバイオマスプラスチックは基本的に脂肪族のポリエステルであるこ とから、その性能がまだまだ既存の石油系プラスチックと比較して十分であるとは言 い難く、その物性改良並びに機能性付与の一つの手段として竹、ケナフなどの植物繊 維を用いた複合化が検討されている。これらは、昨今の状況から高植物度を志向でき る複合材料として世界的に研究開発され^{2~3}、既に一部ではその実用化が始まってい る⁴)。本研究所では、これまでに日本に元来広く分布し、古くから建築材、生活材等 に利用されてきた竹材に着目し、短繊維化(ミクロサイズ)並びにナノファイバー化 することでバイオマスプラスチックの補強材として複合化し、環境調和型複合材料 (エコ・コンポジット)の開発を実施して来た^{5~8})。さらに、植生管、コンクリート 型枠、服飾用資材などについて試作品を開発し^{9~12}、服飾用ボタンは既に商用生産さ れている。

ここでは、竹繊維 / ポリブチレンサクシネート(PBS) 複合材料において、1)竹繊維の(ミクロサイズ) 繊維形状並びに竹材の種類の違いが力学的特性に及ぼす効果、2) 竹繊維のナノファイバー化など最近の研究開発内容について紹介する。

2. 竹繊維の繊維形状並びに竹材の種類の違いが複合材の力学的特性に及ぼす効果

2-1.竹繊維の形状効果

竹繊維は、国産孟宗竹並びに真竹の枝、根を払った稈部全体を機械的粉砕又は解繊 により繊維状に加工したものを用いた。従来^{5~12)}、我々が使用して来た竹繊維は孟 宗竹を機械的に磨砕したものであり、平均直径 70 µm、平均繊維長 500 µm というもの の、繊維部分はほとんど既に屈曲し綿状になったものであり、また実際には微粉末も 一部含んでいた(以後これを 孟宗竹 と呼ぶ)。今回、D/L アスペクト比が得られる ように意識して解繊、分級した竹繊維(三木竹材店、直径 50-100 µm、繊維長 3-5mm、 以後これを 孟宗竹短繊維 と呼ぶ)、並びに真竹を同様に機械的解繊した後、60 で湯洗した竹繊維(三木竹材店、以後これを 真竹短繊維 と呼ぶ)を用意した。母 材樹脂には PBS (GS-PIa, AZ91T, 三菱化学(株))を用いた。

混練は二軸押出成形機(日本製鋼所㈱)を用いて、混練温度135 で行なった。竹

繊維含有量は 5、10、20 wt%とした。射出成形は、インラインスクリュー式射出成形 機(Plaster TI-60 東洋機械金属㈱)を用いて、金型温度 40 、シリンダー温度 170 の成形条件でダンベル型試験片を作製した。引張試験はインストロン万能試験機を用 い、試験条件はスパン間距離 115 mm、クロスヘッドスピード 5 mm/min.で、曲げ試験 はオートグラフを用い、試験条件は支点間距離 48 mm、クロスヘッドスピード 10 mm/min. で、衝撃試験はアイゾット衝撃試験機(㈱安田精機製作所 258 型)を用い、いずれも 室温下で行なった。

得られた複合材の引張弾性率、引張強度を Fig.1、Fig.2 に各々示した。引張弾性率については、繊維含有率が増加するにつれて各々増加し、含有率が 20wt%になると、 孟宗竹短繊維の弾性率は孟宗竹の 21%、真竹短繊維は孟宗竹を 45%上回った。引張強度は、繊維含有率が増加するにつれて僅かに低下傾向若しくは 0wt%値を維持していた。 これらは、今回何れも特に繊維の表面処理は施しておらず繊維/樹脂界面が不良なためと考えられるが、20wt%点では真竹短繊維、孟宗竹短繊維、孟宗竹の順で強度が大きかった。次に、複合材の曲げ弾性率と曲げ強度を Fig.3、Fig.4 に各々示した。曲 げ弾性率、曲げ強度共に繊維含有率が増加するとともに各々増加し、20wt%点で孟宗 竹短繊維の弾性率は孟宗竹の 15%、真竹短繊維は孟宗竹を 38%上回り、また曲げ強度 も 20wt%点で孟宗竹短繊維が孟宗竹の 13%、真竹短繊維は孟宗竹の 26%各々大きな値を 示した。アイゾット衝撃値は、Fig.5 に示した。軟質樹脂である PBS 系複合材の場合、 繊維含有率 5wt%で衝撃値は何れの繊維とも大きく低下し、その後のほとんど値が変化 しない傾向にあるが、20wt%点で孟宗竹短繊維、真竹短繊維グループが孟宗竹より 30-43%高い値を示した。今回の短繊維化による引抜き効果が現れていることがわかる。 以上、綿状の竹繊維と比較してアスペクト比を有する短繊維化の効果が認められた。



Fig. 1 Tensile moduli of bamboo fiber/PBS moldings.



Fig. 2 Tensile strength of bamboo fiber/PBS moldings.





Fig. 3 Flexural moduli of bamboo fiber/PBS moldings.

Fig. 4 Flexural strength of bamboo fiber/PBS moldings.



Fig. 5 Izod impact energy of bamboo fiber/PBS moldings.

2-2.竹の種類の影響

Fig.1からFig.4において、孟宗竹短繊維複合材と真竹短繊維各複合材の各々引張 弾性率と引張強度、曲げ弾性率と曲げ強度を示したが、真竹短繊維を用いた複合材は 孟宗竹短繊維を用いた複合材と比較して、特に繊維含有率が高くなるにつれてそれぞ れの物性が高い値を示した。Fig.6に、孟宗竹と真竹の稈部の断面写真及び今回の機 械的解繊により得られた各短繊維の外観写真を示した。真竹の短繊維は孟宗竹の短繊 維と比較して、明らかに繊維直径が小さい(15µm以下、結果的にアスペクト比が大き い)ものが多く、このことが上記の違いをもたらしたものと考えられる。また、京都 の竹材専業者によると真竹は孟宗竹と比較して維管束の密度が小さく、固く締まって いて竹材としての材質が優れており、古来より本邦において建築材や細工用材として 用いられて来たとのことであり、今回の樹脂補強効果をねらった短繊維化を検討する 際にも、真竹の方が孟宗竹より適しているとの示唆を得ていた。



Short fiber of Madake

Fig. 6 Difference of bamboo short fiber between Madake and Mousotiku.

3.竹繊維のナノファイバー化

次に、真竹の機械的解繊繊維を用いて所定の方法により脱リグニン後、グラインダ ー処理することにより、竹繊維をナノファイバー(BNF)化することに成功した。Fig.7 に、BNFの10wt%水分散液の外観写真を示す。また、Fig.8にはシート化した BNFの走 査型電子顕微鏡(FE-SEM、日本電子 JSM-6700F)写真を示した。繊維直径が約20nmで均 ーにナノファイバー化している様子がよくわかる。



Fig. 7 Nano-sized bamboo fiber aqueous solution in concentration 10 wt%.



Fig.8 SEM photograph of nano-sized bamboo fiber.

4.おわりに

バイオマス繊維の中でも非木質繊維の一種である竹繊維を中心に、複合化すること によるプラスチック材料の高性能化技術について述べたが、繊維(ミクロサイズ)の 表面処理技術と併用することで、母材樹脂と比較して土壌生分解性を速くしたり、遅 くしたりすることも可能である^{7~9)}。また、真竹短繊維等のサンプル供給も京都の竹 材専業社において平成 17 年秋から開始された。さらに、バイオナノファイバーと樹 脂を複合化することで、ミクロファイバー複合材料では得られない、例えば高強度 (300-400MPa)、超低熱膨張(10-20ppm/)で高精度精密加工が可能な複合材料が得ら れることが判っており^{13~15)}、現在産学公連携でそれらの研究開発、実用化開発に取 り組んでいる所である。今後のバイオナノファイバーおよび同ナノコンポジットの展 開に少しでも寄与できれば幸いである。

5.付 記

竹繊維のナノファイバー化並びに高植物度ナノコンポジットの開発については、京都大学生存圏研究所矢野浩之教授と共同で、平成17-18年度経済産業省地域新生コンソーシアム研究開発事業の一環として行っている。

参考文献

- 1) 長野麻子, 生分解性プラスチックの改質技術と成形加工における課題と対策, (2003, 技術情報協会, 東京都).
- 2) I. V. Weyenberg, B. Berghmans, B. Vangrimde, I. Verpoest, Compos. Sci. Technol., 63, 1241(2003).
- 3) A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal(ed.), "Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites", (2005, CRC Press, Newyork).
- 4) 岩野昌夫, プラスチックス, 57(3), 1(2005).
- 5) K. Kitagawa, K. Tsutsui, K. Watanabe, M. Mizoguchi, H. Hamada, Proc. 1st. Int. Conf. on Eco-Composites (EcoComp-2001),p.22(2001, London).
- 6) S. H. Lee, T. Ohkita, K. Kitagawa, Holzforschung, 58, 529(2004).
- 7) K. Kitagawa, U. S. Ishiaku, M. Mizoguchi, H. Hamada, "Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites", A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal(ed.), p.391(2005, CRC Press, Newyork,).
- 8) Kori Y., Kitagawa K., and Hamada H., J. Appl. Polym. Sci., 98, 603(2005).
- 9) 北川和男, 現代林業, No.450, 26(2003).
- 10) 財団法人京都高度技術研究所, 平成 15 年度地域新生コンソーシアム研究開発事業 「バイオマス繊維 / 生分解プラスチックの界面制御型複合材料の開発」, (2004, 近畿経 済産業局, 大阪市).
- 11) 北川和男, プラスチックス, 55(7), 52(2004).
- 12) 北川和男, プラスチックス, 55(8), 75(2004).
- 13) H. Yano, S. Nakahara, J. Mater. Sci. 39, 1635(2004).
- 14) A. N. Nakagaito, H. Yano, Appl. Phys. A78, 547(2004).
- 15) A. N. Nakagaito, H. Yano, Appl. Phys. A80, 155(2005).















試料		密度	引張弾性 率	引張強 度	比弾性 率	比強 度
		(g/cm ³)	(GPa)	(MPa)	(GPa)	(MPa)
BNF	真竹/綿	1.3	11.4	165	8.8	127
	真竹/粉	1.0	8.8	123	8.8	123
	孟宗/綿	1.3	12	166	9.2	128
MFC		1.3	9.5	100	7.3	77

















The potential for new cellulose nanocomposites

LA Berglund Biofibre Materials Centre KTH, SE-100 44 Stockholm

Acknowledgements: SA Samir, M Henriksson, A Svagan M Bergenstråhle

















with molar mass					
	Strength (MPa)	Molar mass Mw			
A	214	330 000			
В	185	200 000			
C	158	140 000			









Moment to bend fiber: $M = \frac{\pi E \kappa d^4}{64}$ Curvature: $\kappa = \frac{1}{r}$
Flexibility: $\frac{\kappa}{M} = \frac{64}{\pi E d^4}$
Stress to bend fiber: $\sigma = \frac{E\kappa d}{2}$
Max curvature: $\kappa_{\text{max}} = \frac{2\sigma^*}{Ed}$

		26.11			
Fiber	Diameter	Modulus	Flexibility	Strength	Curv _{max}
	d (µm)	E (GPa)	<i>K</i> /m	(GPa)	$K_{\max}(\text{mm}^{-1})$
Kevlar	12	130	7.6x10 ⁶	3.0	3.8
Glass	11	76	1.8x10 ⁷	2.0	4.8
Carbon,HS	8	250	2.0x10 ⁷	2.7	2.7
SiC	1	450	4.5x10 ¹⁰	5.0	22.2
MFC	30x10 ⁻³	130	2x10 ¹⁷	3	1500

Cellulose nanocomposites

summary

- E higher than glass fibers at density 1500 kg/m^3
- Improved strength requires structural control at finer scale (cell, microfibril, molecular)
- Monomers soluble in fiber, fiber soluble, chemically active surface, max Vf>0.65
- Moisture disadvantage as aramide
- Microfibrils (new constituent) for films, composites and foams (networks), also for fibers
- Cooking removes lignin/hemicelluloses, but reduces Mw