

樹の気持ちを材料に — セルロースナノコンポジット —

京大大学生存圏研究所 矢野浩之

1. はじめに

樹木は、小さな種にはじまり、厳しい環境に耐え、やがて地球上で最も巨大な生き物となる。植物が陸上に上がったのは約5億年前のことであるが、その後、決して快適とは言えない地球環境の中で進化を遂げ、今では、樹木は地球上のバイオマスの約95%を占めるに至った。この樹木の圧倒的な存在感を拠り所として材料を開発出来ないものだろうか。この地球上で数億年にわたり種をつないできた生き物の力を借りて、21世紀を生き抜くための材料を開発することが出来ないだろうか。この様な思いのもと、植物やバクテリアの作るセルロースナノファイバーで、鋼鉄より強い材料や有機EL用の透明繊維強化材料の開発を進めている。生物の叡智とシンクロナイズした材料開発には、分子レベルからの構造制御を目指す金属やセラミックスあるいはプラスチックといった人工材料の開発に無い面白さがある。作り手である生き物の思いとシンクロナイズすると、時として人知を越えた材料作りに踏み込むことができる。

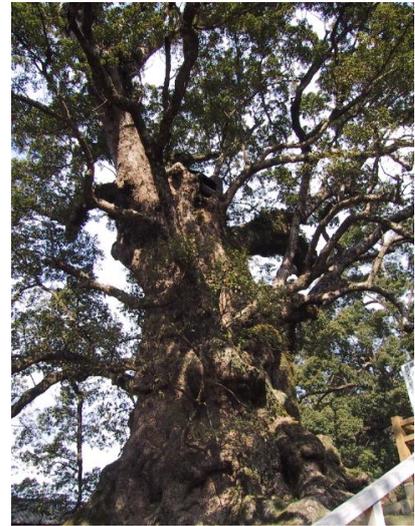


図1 蒲生の大楠 樹齢1500年。樹高30メートル、幹周り24.2メートル。鹿児島県蒲生町。

2. 地上で最も豊富なナノファイバー

樹木は地球上で最も巨大な生き物である。その中には、高さが100mに達するものもある。水をたっぷり含んだ状態では、樹は1立方メートルあたり1トン近くもあるもので、100mとなると、その重さは数百トンにもおよぶ。それが、風が吹いても、地震にあっても倒れず、何百年と立ち続ける。

樹木が、その巨体を支えられる秘密は、細胞の構造にある。図2に見られるように、木材の細胞は先端的高強度材料である繊維強化複合材料(FRP)と似た構造を有している。細胞を形成している繊維は、セルロースマイクロフィブリルという約4ナノメートルの細い糸である。細胞壁の約5割を占めるこのナノファイバーは驚くべきことに鋼鉄の5倍以上の強さを持つ。図2に示すように、セルロースマイクロフィブリルという分子鎖の束の長さ方向に沿って、セルロース分子鎖がピンと伸びた状態ではほぼ結晶化した、伸びきり鎖結晶となっているからだ。伸びきり鎖結晶は、高強度繊維を得る目的で多くの高分子研究者が追求している構造である。この様な高強度ナノファイバーがほぼ無尽蔵にこの地上に蓄積されており、しかも、日々植物によって作り出されている。廃棄にあたっての環境負荷も少ないなど、セルロースナノファイバーは、未来

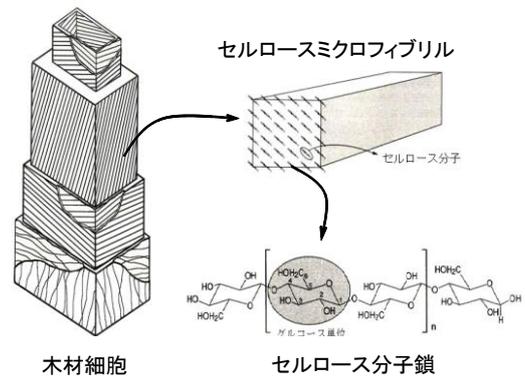


図2 木材細胞の構造とセルロースマイクロフィブリル

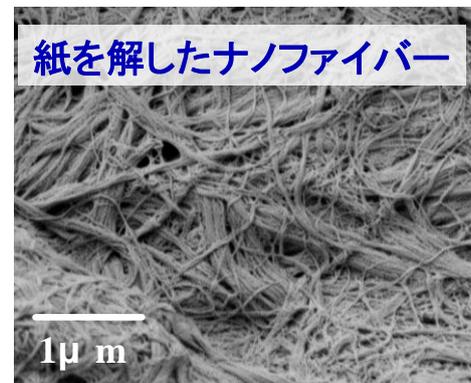


図3 コピー紙を機械でさらに解すとナノファイバーが得られる。

材料の原料として極めて高いポテンシャルを有しているといえる。

機械的な処理でパルプをナノファイバー化し（図3）、接着剤を加えて固めてみた。クモの巣のようなネットワーク構造を有しているナノファイバーが、お互いに密着することで材料は粘り強くなり、結果として鋼鉄に近い強度が得られた（図4）。軽さは、鋼鉄の1/5である。先端的な軽量金属材料であるマグネシウム合金と比べても同程度等の強度で、さらに軽い。この材料で自動車のボディを作れば、平均的な自動車において、一台あたり約300kgの軽量化が図られ、20%程度の燃費向上が可能になる。それは日本で排出されている炭酸ガスを約4%低減することになる。

また、トウモロコシなどのデンプンから作られるバイオプラスチック、ポリ乳酸（PLA）の繊維とセルロースナノファイバーを混ぜ合わせ、加熱しながら成型すると、100%植物由来のナノコンポジットが得られる。ガラス繊維で補強した繊維強化材料（GFRP）の倍以上の強度を示す。本材料の重要な特徴は、GFRPと異なりリサイクルが容易な点である。多くの化学企業、部材製造メーカーから、PP樹脂やエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂といった汎用樹脂を用いた繊維強化材料におけるガラス繊維代替としてセルロースナノファイバーを求める声があがっている。

我々は、複合材料の開発を進める一方で、ナノファイバーを製造する技術についても精力的に研究を進めている。現在、高圧ホモジナイザーを用いて解繊したセルロースナノファイバーが、食品添加剤やパルプ添加剤として製造、販売されている。高品質のナノファイバーではあるが、販売量が少ないこともあり、価格は乾燥重量で5000円/kg前後であり、汎用の複合材料用繊維として利用することはできない。これに対して、我々は、リファイナーによりパルプの外層を傷つけておくと、吸水後、混練することでナノファイバーレベルまで容易に解繊できることを見いだした。その知見を基に企業と2軸混練機を用いた解繊技術について共同研究を行い、現時点で400円/kg程度でパルプをナノファイバー化する技術の目途が立ちつつある。

セルロースナノコンポジットの実用化においては、製造コストとナノファイバーの品質とのバランスを考えた原材料選びも重要である。そこで、木材パルプ以外に、例えば、ジャガイモのデンプン絞りカスや焼酎カスといった農産廃棄物や産業廃棄物からのナノファイバー製造についても研究を行い、いずれからも均一なナノファイバーを得ている（図5）。最近では、エネルギー資源作物からの廃棄物、例えば、サトウキビの絞りかすであるバガスやキャッサバ絞りかすからの

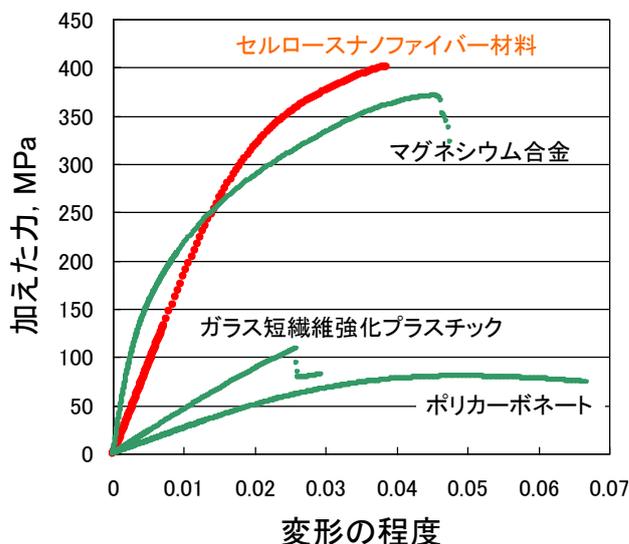


図4 セルロースナノファイバーをシートに加工し、樹脂を含ませてから積層、加熱プレスすると鋼鉄のように強い材料が得られる。

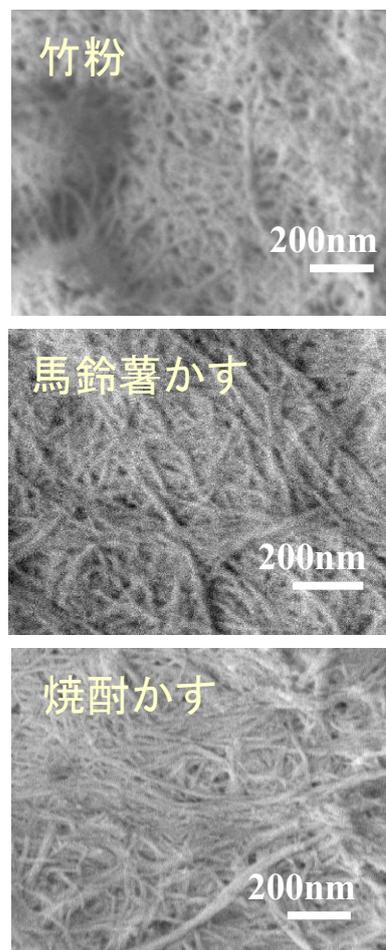


図5 種々のバイオマス資源から得たナノファイバー

最近では、エネルギー資源作物からの廃棄物、例えば、サトウキビの絞りかすであるバガスやキャッサバ絞りかすからの

ナノファイバー製造についても注目している。急激なバイオエタノールの需要増加は、一方でこれら廃棄物を大量に排出することが必至だからだ。水分を含み簡単に燃やせないこれら廃棄物に、ナノファイバー原料としての新たな用途を拓きたいと考えている。

3. ナタデココから透明材料

10年ほど前に一世を風靡したデザートがある。ナタデココ。ゼリーに似た透明感と歯ごたえのある食感で、瞬く間に日本中に広まった。椰子の実の果肉とされていることが多いが、実は、ココヤシの実のジュースで作る発酵食品である。酢酸菌（バクテリア）がジュースの糖類を栄養にして細い糸を体外に紡ぐ。その糸が堆積してゼリー状になり、ナタデココ独特の触感を産み出している。

このナタデココの糸もセルロースのナノファイバーである（図6）。強さは植物のナノファイバーと同じ鋼鉄の5倍で、細さは1mmの1万分の1。可視光波長の約1/10である。しかも、伸びきり鎖結晶であるセルロースナノファイバーは熱膨張も極めて小さく、それは、もっとも熱膨張が小さい材料の一つである石英ガラスにも負けない。現在の最先端ナノテクノロジーをもってしても、この様な高性能のナノファイバーを、均一かつ大量に作り出すことはできない。

我々は、企業の研究者と共同で、このナノファイバーで透明のプラスチックを補強するという研究を行っている。光の波長より十分細い物体は光の散乱を生じない。そのため、ナタデココを使えば、透明性を損なうことなくプラスチックの強度や熱的特性を改良出来るのでは、と考えた。ナタデココを押しつぶして乾かしたフィルムに透明樹脂をしみ込ませたところ、繊維を6-7割も含んだ状態で透明なフィルムを得ることができた（図7）。

バクテリアの作るナノファイバーで補強されたこの透明材料は、鋼鉄の様に強く、ガラスのように熱膨張が小さい。しかも、プラスチックの様に曲げることができる。これには、曲げられるディスプレイの開発を目指している企業の研究者が驚いた。彼らが長年探し求めていた材料だった。それが身近なデザート、ナタデココから作られるとは。早速、共同で曲げられるディスプレイの基材（透明基板）への応用について研究を進め、試行錯誤の結果、ついに次世代の発光素子である「有機EL」をナタデココ透明材料上で光らせることに成功した（図7）。

これは、京都大学が、三菱化学やパイオニアといった5社との包括的アライアンスに基づいて行っている産学共同研究「有機エレクトロニクス・デバイスの開発」の成果である。全く異なる専門性を有する研究者が出会い、生物の力を借りて、高いレベルで共同研究を行ったことで、誰もが想像しなかった

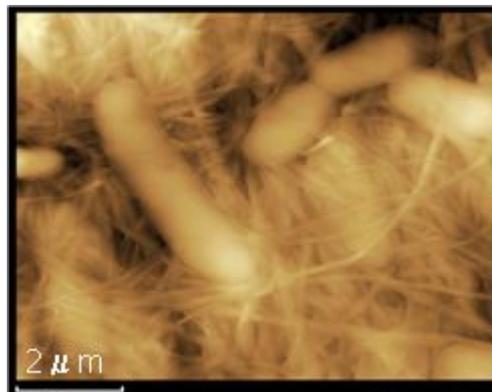


図6 酢酸菌とセルロースナノファイバー



図7 セルロースナノファイバーで補強した透明材料(上)を透明基板に用いて有機EL発光に成功(下)。

材料を開発することができた。最近では、植物繊維をバクテリアセルロースレベルまで均一にナノファイバー化する技術を開発し、植物からも透明繊維強化材料が作れるようになっている。

4. おわりに

透明基板上で有機ELが発光するまでには、数多くのきびしい化学的プロセスを経る。それにセルロースナノファイバーが耐えられるだろうか？当初はこの点に大きな不安があった。それだけに、特別な化学処理無しで有機ELが発光した時には、幸運の女神が微笑んでくれた様に思った。しかし、しばらくして有機ELの発光が決して女神の仕業ではないことに気がついた。細胞の基本骨格：セルロースナノファイバーが数々の化学的プロセスに負けない強い材料であったという事実は、逆に、そうで無ければ植物は5億年にもわたって種をつないでこられなかった、という事を強く物語っているのだ。それぞれの戦略で進化を遂げ、今地球上に存在している生物の構造とその機能には、現在人類が作り出した材料では及びもつかない強さやしなやかさがあるということである。そうなるに至った必然を強く意識し、その強さやしなやかさを借りた材料開発は、これからの生物材料の一つの方向性であろう。全ての生物を尊敬し、生物の思いとシンクロナイズした共生型科学とでも言うべきものだろうか。そこには、人間以外の生き物にも魂を感じる日本人ならではの感性が生きてくると思っている。

<関連論文> 詳しくは下記論文・総説をご覧ください。

1. H.Yano, K.Mori, P.J.Collins and Y.Yazaki: Effects of element size and orientation in the production of high strength resin impregnated wood based materials, *Holzforschung*, **54**(4), 443-447(2000).
2. H.Yano: Potential strength for resin impregnated compressed wood, *J. Materials Science Letters*, **20**, 1127-1129 (2001).
3. H.Yano and S.Nakahara: Bio-composites produced from plant microfiber bundles with a nanometer unit web-like network, *J. Materials Science*, **39**, 1635-1638 (2004).
4. A.N.Nakagaito and H.Yano: The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites, *Applied Physics A*, **78**, 547-552 (2004).
5. A.N.Nakagaito and H.Yano: Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure, *Applied Physics A*, **80**, 155-159(2005).
6. A.N.Nakagaito, S.Iwamoto and H.Yano: Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites, *Applied Physics A*, **80**, 93-97(2005).
7. H.Yano, J.Sugiyama, A.N.Nakagaito, M.Nogi, T.Matsuura, M.Hikita and K.Handa: Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers, *Advanced Materials*, **17**(2), 153-155(2005).
8. S. Iwamoto, H. Yano, A. N. Nakagaito and M. Nogi: Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers, *Applied Physics A*, **81**(6), 1109-1112(2005).
9. M. Nogi, K. Handa, A. N. Nakagaito and H. Yano: Optically transparent bionanofiber composites with low sensitivity to refractive index of the polymer matrix, *Applied Physics Letters*, **87**, 1 (2005).
10. M. Nogi, S. Ifuku, K. Abe, K. Handa, A. N. Nakagaito and H. Yano: Fiber-content dependency of the optical transparency and thermal expansion of bacterial nanofiber reinforced composites, *Applied Physics Letters*, **88**, 133124 (2006).
11. M. Nogi, K. Abe, K. Handa, F. Nakatsubo, S.Ifuku and H. Yano: Property enhancement of optically transparent bio-nanofiber composites by acetylation, *Applied Physics Letters*, **89**, 233123 (2006).
12. 矢野浩之：バイオナノファイバーを使った複合材料、工業材料、No.5,40-43(2005)
13. 矢野浩之：樹の気持ちを材料に、紅萌（京都大学広報誌）、No.9、(2006)
14. 矢野浩之：セルロース系ナノコンポジット、繊維と工業、62(12), 356-358(2006)