バイオベースファイバー・ポリマー

Biobased Fibers and Polymers

木村 良晴

1. はじめに

21世紀になって人間の生産活動の持続性(sustainability)がクローズアップされてくるとともに、環境保全、省資源、省エネルギー、リサイクルなどあらゆる面で新思考に基づく持続性社会への移行が検討されるようになった。特に、エネルギー・資源の観点から、有限の化石資源を再生可能資源(renewable resource)へ転換して、極度の石油依存からの脱却が図られようとしている。バイオマス(biomass)は、もともと植物が光合成により大気中の二酸化炭素を同化して作り上げたものであるため、その利用後に廃棄処理をしても大気に新たな二酸化炭素の負荷を与えることにはならない。このため、バイオマスを循環利用する生産社会では、生産－廃棄による環境破壊を伴うことなく持続的な生産を恒久的に維持することができると考えられている。このように、最終処分段階で環境中の二酸化炭素を増やさない性格に対して「カーボンニュートラル」¹⁾もしくは「high-carbo diet」²⁾というキャッチコピーが当てられるようになったが、これらは地球温暖化現象の主因と考えられる二酸化炭素の大気濃度の上昇を軽減する運動への理解を促進するために用いられている。

素材面でも、石油化学製品からバイオマスを中心とする天然素材へのシフト、すなわち持続性材料(sustainable materials)の開発が進められている。このような動きに呼応して、(1)未利用のバイオマス資源の開拓、(2)バイオマスリファインリー(biomass refinery)による新基礎化学原料の開発、(3)新しいバイオマスプラスチック、複合材料の開発等が重要な課題となってきている。しかしながら、現在の技術ではバイオマスの効率的利用は困難であり、その利用を進めるには新技術の開拓、すなわち、21世紀の中心になるであろうバイオ技術を利用した大規模バイオインダストリー(bio-industry)あるいはバイオマスベース産業(biomass-based industry)とも言うべき産業の確立が重

要となってくる。繊維・高分子の技術開発においてもこの大きな流れから逃れるべくもなく、新たな変革が求められてくる。

2. バイオマスのケモ・バイオ変換と バイオベースマテリアル

バイオマスを素材原料として目的物に誘導していく過程では、エネルギーを節約しながら副生物による環境汚染を防ぐ新たな生産方式の開発が不可欠である。そのためには、これまでの熱化学的変換にのみ依拠するのではなく、温和で効率的な生物反応によるバイオ変換を巧みに利用した新しい生産プロセスが必要となる。このプロセスでは、バイオプロセスを軸に従来の化学プロセスを組合せて目的物を得るところに特徴があり、筆者はこのようなプロセスを「ケモ・バイオプロセス(chemo-bio process)」と名づけている³⁾。また、この新しいプロセスを用いてバイオマスから合成される材料をバイオベースマテリアル(biobased materials)と総称している⁴⁾。

図1に、典型的なバイオマスの材料化プロセスを示す。高分子状のバイオマスをまず低分子原料にブレイクダウンし、その後に適当な変換過程を経ながら、必要に応じて再びポリマー化するのが最も効率的とされる⁵⁾。バイオマスを直接ポリマーとして利用しようとすると、多くの場合、精製工程に多大な労力と費用を費やすこととなり、かえってコスト増を引き起こす。そのため、精製の容易な低分子原料へのブレイクダウンが不可欠であり、また、その方が大量生産によるコストダウンも図りやすい。その代表例はポリ乳酸の製造に見ることができる。図2に示すように、デンプンを糖化後、生物発酵して乳酸を合成し、続いて化学的な重合によりポリ乳酸の合成が行われる。このように、生物の代謝経路を巧みに利用しながら、バイオマスの化学原料化を図るプロセスがバイオマスリファインリーであり、バイオベースマテリアルの基本製造プロセスとなる。ここでは微生物の司る糖や脂肪酸代謝を活用した変換反応が、分解だけでなく有用物質の合成にも応用される。しかしながら、現在の技術で効率的にブレイクダウンできるバイオマスは数少なく、デンプンの酵素加水分解によるグルコース化が工業的規模で実施されている唯一のバイオプロセスである。今後、デンプン以外のバイオマス、特にセルロースに対しても、効率的でかつ環境対応のバイオマスリファ

YOSHIHARU KIMURA
京都工芸繊維大学 大学院 工芸科学研究科 生体分子工学部門 教授
同大学 繊維科学センター長
繊維学会 副会長 工学博士
E-mail: ykimura@kit.ac.jp
〈専門〉高分子材料化学、繊維科学
〈趣味〉ゴルフ、囲碁

図1 バイオマスの材料化プロセス

図2 コーンを原料とするポリ乳酸の合成(重量%)

イナリーが行われていくであろう。

3. バイオマス由来の新基礎化学物質

最近、バイオマスリファイナリーによって合成が期待できる12種の基礎化学物質(platform chemicals)が米国で報告された⁶⁾。それらを表1に示す。12種のうち8種はカルボン酸誘導体であることが分かる。現在のところ、どのようなバイオマス変換プロセスを経てこのような物質が誘導されるのかは確定していないが、これらを出発原料にして化学変換を加えて材料化もしくは高分子化されて実用に供される。8種のカルボン酸誘導体に対して予測されているコスト、用途、市場規模を表2に示す。特に、レブリン酸(levulinic acid)、グルカリン酸(glucaric acid)、フランジカ

ルボン酸(2,5-furandicarboxylic acid)などに対する予測生産量が多い。いずれも樹脂原料としての期待値であり、これらの材料化プロセスがどのように開発されるのか興味深いし、また、直近の重要な研究開発対象となるであろう。

ケモ・バイオ変換では、微生物の有する機能、すなわち生物の1次、2次代謝を積極的に利用する必要がある。図3に微生物の示す糖の代謝プロセスを示す。このスキームからどのような有用化合物が糖代謝の中間生成物として取り出すことができるかが類推できる。上述のバイオマスリファイナリーで有望視されているコハク酸やアセト酢酸(β -ブチロラクトンに変換)などのC4化合物だけでなく、基礎化学物質には入っていない乳酸やトリメチレングリコールなどのC3化合物の合成も糖代謝により可能である

表1 バイオマスリファイナリーにより合成が有望とされる基礎化学物質(12種)

コハク酸 succinic acid		β -ブチロラクトン 3-hydroxybutyrolactone	
2,5-フランカルボン酸 2,5-furandicarboxylic acid		グリセリン glycerol	
フマル酸/リンゴ酸 1fumaric and malic acids		ソルビトール sorbitol	
3-ヒドロキシプロピオン酸 3-hydroxypropionic acid		キシリトール/アラビニトール xylitol/arabinitol	
アスパラギン酸/グルタミン酸 aspartic and glutamic acids			
グルカリン酸 glucaric acid			
イタコン酸 itaconic acid			
ルベリン酸 levulinic acid			

表2 基礎化学物質となる8種のカルボン酸類の用途展望

Commodity Chemical	価格 (\$/kg)	市場 (10 ⁶ t/y)	主要な誘導体
succinic acid	1.1	0.015	医薬、食品、界面活性剤 繊維、プラスチック
2,5-furandicarboxylic acid	1.87-6.61	5.9	PET・PBT・ナイロン原料
fumaric and malic acids		(5.8x10 ⁹) ^a	食品添加物
3-hydroxypropionic acid		(70x10 ⁹) ^a	アクリル酸、アクリルアミド プロピレングリコール
aspartic and glutamic acids	8.01	0.5	サプリメント、ポリマー
glucaric acid	1.87-4.85	4.1	界面活性剤、サプリメント 高分岐ポリエステル
itaconic acid	1.83	0.8	アクリル樹脂、SBR
levulinic acid	2.86-6.61	14.0	アクリル樹脂、ポリカーボネート 除草剤

a) 年間市場(ドル/年)

図3 微生物による糖代謝

ことが分かる。実際に、乳酸とトリメチレングリコールは発酵による工業生産が現在行われている。

4. バイオベースポリマーの分類

バイオマスを出発原料に用いて生産されるポリマー類をバイオベースポリマー(biobased polymers)とよび、それを用いたプラスチックをバイオベースプラスチック(biobased plastics)、もしくは「バイオマスプラスチック」、

「バイオプラスチック」とよんでいる⁷⁾。バイオマスプラスチックはバイオベースプラスチックとほとんど同義語であるが、原料に石油や天然ガス由来のメタノールを用いて微生物合成されるポリマーはバイオベースプラスチックの中に入るのに対してバイオマスプラスチックの範疇で捉えることはできない。したがって、バイオベースポリマーの方が、より広い範囲をカバーする。

バイオベースポリマーはその製造過程の違いにより、表

表3 バイオベースポリマーの分類

種類	ポリマー	例	原料
天然系 (高分子)	多糖 タンパク	アミロース セルロース、デキストラン フィブロイン、ケラチン、 コラーゲン	デンプン パルプ、綿、麻 絹、羊毛、羽毛、牛皮
	核酸 天然ゴム リグニン シェラック	ポリイソプレノイド	白子 ゴムの木
(低分子)	脂質 多糖由来物質 うるし	油脂 ポリフェノール	植物油、動物油 樹液
バイオ合成系	ポリエステル セルロース ペプチド	PHA 微生物セルロース ポリ- γ -グルタミン酸	糖
ケモ・バイオ系	ポリエステル	ポリ乳酸、PBS PTT	乳酸、コハク酸、 トリメチレングリコール
	ビニルポリマー	PMBL	チューリパリン
化学変換系	酢酸セルロース エポキシ化油脂		セルロース 油脂

PBS：ポリコハク酸ブチレン； PTT：ポリテレフタル酸トリメチレン；
PMBL ポリ(α -メチレン- γ -ブチロラクトン)；PHA：ポリヒドロキシアルカン酸

3のように分類される。天然系(natural)素材は、バイオマスから得られる高分子素材をそのまま活用するものと天然から得られる低分子物質を樹脂化して利用するものとに分けることができる。バイオ合成系(biosynthetic)素材は微生物発酵や植物への遺伝子導入(transgenic plant)などバイオテクノロジーの手法を駆使して合成されてくるポリマーである。それに対して、ケモ・バイオ系(chemo-bio-synthetic)の素材は、バイオマスをブレイクダウンした素材を原料に用いて化学的に重合される高分子素材で、上述のケモ・バイオ変換過程を経て合成されるものである。化学変換(chemical modification)系は天然系素材を化学的に改変して利用するものであり、バイオマスのブレイクダウンを経由するものではない。一方、プランテーションによって大規模生産されてくるバイオマスはバイオマスエネルギーとして利用することが中心となるが、繊維状のバイオマスそのものをパルプや補強用の繊維素材として大量に利用することも考えられている。

5. 生分解性ポリマーとの関連

生分解性ポリマー(biodegradable polymer)は、自然界や生体の作用で分解して炭酸ガスや水などの地球物質に無機化(assimilation)される有機材料であり、環境に適合した理想的な材料として開発されてきた^{8,9)}。生分解性ポリマーは、その分解特性を考慮すると「代謝生成物を分解可能な結合でつなぎ合わせた高分子化合物」と定義され、この定義に沿って多くのポリマーの分子設計、スクリーニングが行われた。この概念は、とりもなおさず再生可能な生物資源を利用する「グリーン・サステナブル・ケミストリー(GSC: green sustainable chemistry)」の基本方針と軌を

一にしており、バイオベースポリマーの定義とも大きな違いはない。ただ、バイオベースポリマーでは生分解しないものも多くあり、ポリマーが生分解するか否かは問題とはならない。

表4に、これまでに生分解性ポリマーとして開発されてきた高分子材料が歴史的に有することとなった三つの性格を比較した。生分解性プラスチックでは特定の試験による生分解性の保持が不可欠であるが、天然の素材からバイオ変換されて生まれてくるバイオベースポリマー素材にはその性質が必然的に備わっているものが多いことにも留意したい。これらの生分解性プラスチック、バイオベースポリマー素材については、その用途展開の中で繊維化が検討され、生分解性繊維もしくはバイオベースファイバーとして開発が進められている。以下に、それらの新繊維素材について例示してみたい。

6. PLLA 繊維と sc-PLA 繊維

ポリ乳酸(PLA)はバイオマス(主としてデンプン)を出発原料としたケモ・バイオプロセスで合成される代表的なバイオベースポリマーである^{10,11)}。PLAにはD-乳酸、L-乳酸を単位とするものがあり、それぞれポリ-D-乳酸[po1y(D-lactic acid)；PDLA]、ポリ-L-乳酸[po1y(L-lactic acid)；PLLA]とよぶ。その他、乳酸単位のD、L比(光学純度)の異なるポリ-DL-乳酸(po1y(DL-lactic acid)；PDLLA)、PLLAとPDLAを混合して得られるステレオコンプレックス型のポリ乳酸(sc-PLA)、乳酸のD、L連鎖をブロック状に配置したステレオブロック型ポリ乳酸(sb-PLA)があり、いずれも異なった性質を示す。表5に各種ポリ乳酸の特性を示してある。比較のためにポリグリコール酸及びポリグ

表 4 生分解性ポリマーの性格と適用範囲

	第一段階 (生体吸収性ポリマー)	第二段階 (生分解性プラスチック)	第三段階 (バイオベースポリマー)
目的	生体内吸収性	生分解による環境適合	植物由来によるカーボンニュートラル、再生可能資源の利用
目標	生体の一時修復材料	汎用プラスチックの代替	エンジニアリング用の代替
用途	医用材料、DDS 手術糸、骨折固定材等	比較的短命な用途 ゴミ袋、日用品	長期に使用する用途 電気製品・自動車部品等
代表例	ポリ- α -オキシ酸 PGA, PLLA, Peptide, etc.	脂肪族ポリエステル PLLA (Nature Works®) PHB PBS (GS Pla®) PBSA (Ecoflex®) PEAT (Maxon®), etc.	ポリエステル等 sc-PLA, PTT, PMBL, etc.
社会認知	再生医療	法的インフラの支援	環境ブランド戦略
企業化	1980 年から	2000-2004 年	2005-2007 年

表 5 ポリ乳酸関連ポリマーの繊維物性

		Tm (°C)	Tg (°C)	Td (°C)	ΔH_m (J/g)	d (g/cm ³)	σ (GPa)	E (GPa)	ϵ (%)
PGA	結晶性	230	36	260	207	1.69	1.0	14	30
PGLA ^{a)}	結晶性	220	40	250	—	—	0.8	8.6	30
PLLA	結晶性	179	56	250	93, 203	1.29	0.8	10	25
PDLLA	非晶性	—	57	—	—	1.27	0.05	0.2	5
sc-PLA	結晶性	230	57	250	142	—	0.6	10	30

Tm：融点、Tg：ガラス転移点、Td：熱分解点、 ΔH_m ：融解熱量、d：密度、 σ ：繊維強度、E：引張弾性率、 ϵ ：破断伸度
a) polyglactin(グリコリド/ラクチド=9/1)、組成によって異なる

ラクチン(乳酸-グリコール酸共重合体)の特性も併記している。

結晶性高分子である PLLA の融解温度は 170-180℃ であり、その溶融紡糸・延伸によって得られる PLLA 繊維はつやのある美しい繊維素材となる¹²⁾。しかしながら、やや耐熱性が低く、高压染色やアイロンがけには耐えない。また、繊維強度は予想される強度(2 GPa)の半分以下であり、改良の余地が残されている。それに対して、sc-PLA の結晶融解温度は 230-240℃ であり、PLLA や PDLA の単独ポリマーの融点よりも 50℃ も高い。従って、sc-PLA は耐熱性の高い繊維素材となる可能性があり、PLLA と PDLA の溶融混合紡糸の検討が行われてきた。その結果、PLLA と PDLA の分子量が高い場合($M_w > 150,000$)、それぞれのポリマーの単独結晶化が生じやすく、完全な sc-PLA 繊維が得られにくいことが明らかとなった。最近、山根らは、溶融紡糸で得られた PLLA/PDLA 混合繊維を 2 段延伸して高温で緊張、ステレオコンプレックス化率の高い sc-PLA 繊維を得ることに成功した¹³⁾。図 4 に山根らが報告している 2 段延伸時の延伸倍率とステレオコンプレックス化率の関係を示す。2 段延伸を 190℃ で行うとステレオ結晶が優先的に形成されることがわかる。このようにして得られる

ステレオコンプレックス化率の高い sc-PLA 繊維の強度は 300-500 MPa であり、通常のポリエステル繊維と同様に 120℃ での高压染色(分散染料による)、180℃ でのアイロンがけにも耐えることが確認された。今後、混合法の検討、結晶核剤の利用などにより単独結晶化を防いでステレオコンプレックス化を上昇させながらさらなる高強度化が期待される。また、sc-PLA の繊維分野以外での応用も進むであ

図 4 PLLA/PDLA 混合繊維の単独結晶とステレオ結晶の結晶化度と 2 段延伸時の延伸温度との関係(第 1 段延伸：60℃で 3 倍、第 2 段延伸：各温度で 2 倍延伸、緊張熱処理：195℃、100 MPa、3 分間：山根らの報告から¹³⁾)

ろう。

7. PHB 繊維

Ralstonia eutropha を用いて微生物合成されるポリヒドロキシ酪酸(PHB)は178℃に融点を有する熱可塑性ポリマーであるが、結晶化度が高く脆いという欠点を有している。また、PHBは室温において結晶間に存在する非晶部の分子鎖が分子運動によって結晶部に取り込まれるという二次結晶化を起こすため、非晶部の分子鎖に張力が働いてクラックが発生しやすく、経時劣化を起こしやすい。このため、PHB単独ポリマーの実用化は難しく、共重合体化やポリマーブレンドによる実用化が検討されてきた。しかしながら、その誘導体においても繊維化は容易ではなく¹⁴⁾、今のところPHB繊維を大量に溶融紡糸することはできないと言っても過言ではない。

微生物として *Aeromonas caviae* を用いて脂肪酸や植物油を炭素源として与えることによって(R)-3-ヒドロキシブタン酸(3HB)ユニットと(R)-3-ヒドロキシヘキサン酸(3HH)ユニットからなる poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (P(3HB-co-3HH)) 共重合体が合成される¹⁵⁾。ポリマー鎖中の3HHユニットは3HB連鎖の結晶から離脱するため、P(3HB-co-3HH)の結晶化度は3HH組成の増加とともに低下する。従って、P(3HB-co-3HH)はPHBよりずっと紡糸しやすくなる。

最近、岩田らは遺伝子組換え大腸菌を用いて分子量数百万の超高分子量PHBを生合成し、その繊維化に成功した。図5は報告された超高分子量PHB繊維の引張り強度と延伸倍率の関係をプロットしたものである¹⁶⁾。2.3段階の延伸により高倍率に延伸されていること、また、延伸倍率とともに強度が増大していくことが示されている。高延伸されたPHB繊維の破壊強度はポリエチレンテレフタレート(Poly(ethylene terephthalate) : PET)繊維のそれに匹敵しており、この繊維では物性の経時劣化を生じないこと、また繊維自体が生分解性を保持していることも大きな特徴となっている。

図5 超高分子量PHB繊維における引張り強度の延伸倍率依存性(岩田らのデータをプロット¹⁶⁾)

8. PBS 繊維

二成分系の脂肪族ポリエステルの中で、コハク酸とブタンジオールから得られるポリコハク酸ブチレン(poly(butylene succinate) : PBS)が比較的高い融点を有し、優れた物性を有することが明らかにされた⁸⁾。このPBSに他のカルボン酸やジオール成分、もしくはヒドロキシ酸成分を共縮合することによりPBSの改質が行われている。例えば、少量のL-乳酸を共縮合した(poly(butylene succinate-co-L-lactate) : PBSL)、ε-カプロラク톤を共縮合した(poly(butylene succinate-co-hydroxycaproate) : PBSCL)、カーボネート単位を導入した(poly(butylene succinate/carbonate) : PBSC)などが工業化されている。一方、PBSにテレフタレート単位を導入したポリコハク酸/テレフタル酸ブチレン(poly(butylene succinate/terephthalate) : PBST)、ポリブチレンテレフタレート(poly(butylene terephthalate) : PBT)やPETにアジピン酸単位を導入したポリコハク酸/テレフタル酸ブチレン(poly(butylene adipate/terephthalate) : PBAT)、ポリコハク酸/テレフタル酸エチレン(poly(ethylene adipate/terephthalate) : PEAT)も工業化されている^{17,18)}。

表6に種々のPBS誘導体の特性を比較する¹⁹⁾。PBSは結晶化速度が比較的速く、成形しやすいポリマーであるが、ガラス転移点が-30~-40℃と低いため、繊維としてよりも柔軟なフィルムとして用いられることが多い。PBS繊維の強度はPLLA繊維とほぼ同等であるが、耐熱性に劣るため用途には限界がある。PBS誘導体においてもモノマー組成が3~5 mol%であるため、融点やガラス転移点に大きな違いは見られないが、共重合体の繊維では強度が低下する。一方、テレフタレート単位を含有するPBST、PBAT、PEATではコハク酸単位やアジピン酸単位の含有量に依存して性質は異なる。テレフタレート単位の多いPEATは硬い性質を保つのに対して、その量が50%程度となったPBST、PBATは柔らかい性質を示す。最近、Du Pont社はPEAT(Maxon[®])を繊維化して綿と混紡することにより、分解性の高いポリエステル/綿混紡糸を上市している。従来のPET/綿混紡にかわる素材として注目される。

PBSの原料となるコハク酸とブタンジオールは、一般的には石油から製造されているため、PBSは生分解性ではあるがバイオベース素材ではない。life cycle assessment (LCA)による評価では、この石油由来のPBSを利用しても環境負荷に対する寄与がほとんど期待できないことが明らかになっている²⁰⁾。従って、デンプン等の再生可能資源からコハク酸を製造するバイオ発酵プロセスが検討されている。コハク酸の還元によりブタンジオールも合成できる

表6 ポリコハク酸ブチレン誘導体の性質

	モノマー組成 (mol%)	Mn (10 ⁴ Da)	Mw/Mn	Tm (℃)	Tg (℃)	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	伸び (%)
PBS	0	4.4	2.5	114	-34	540	1.8	94
PBSL	3	5.7	2	111	-33	490	1.0	60
PBSCL	5	3.27	2	109	-36	210	0.44	27
PBSC	5	4.41	1.2	100	-34	90	0.47	39

ため、PBSの完全バイオベース化を図ることも可能である。

例えば、牛の胃袋から単離される *Actinobacillus succinogenes* 菌体は、グルコースやキシロース、また、それらの混合物に対して優れた資化性を示し、高収率でコハク酸を生成する²¹⁾。同様に、コリネ菌を用いて古紙や木材のような廃棄バイオマス为原料とするコハク酸発酵も報告されている²²⁾。このようにして、生合成されたコハク酸を「バイオコハク酸」とよんでいる。コハク酸はC4のカルボン酸であるため、C6のグルコースから生合成されるときには2分子の炭酸ガスが発生することになる。しかしながら、高压の炭酸ガス雰囲気中で発酵を行うと、2分子の炭酸ガスが固定されて1分子のグルコースから2分子のコハク酸が得られる。この挙動は、炭酸ガス収支の観点から注目を集めている。バイオコハク酸はポリマーを合成するモノマーとしてだけでなく、他の基礎化学品の出発物質として注目されており、バイオベース化学工業の基礎原料となる可能性が高い。

9. PTT 繊維

Du Pont社は、G3とよばれるポリトリメチレンテレフタレート (poly(trimethylene terephthalate): PTT)を開発している²³⁾。このポリマー自体は、新しいものではないが、ジオール成分であるトリメチレングリコール (1,3-Propanediol: 1,3-PD)をグリセリンやグルコースを原料にして発酵により生産できるため、原料・プロセスのバイオベース化が図れることが特徴となっている。一方、Shell社をはじめとする数社は1,3-PDも石油化学プロセスで生産して同じPTTをつくることを提案している²⁴⁾。

PTTは生分解しないというテレフタル酸の合成を石油化学に依存しているため、1部の原料がバイオベースになっているにすぎないが、表7に比較するように、これまでのPETやPBTと少し異なった性質を示すため、新しいポリエステル繊維素材としてスポーツウェアなどに利用されている。

10. バイオマス繊維による強化複合材

セルロースやタンパクという高分子系バイオマスの多くは繊維状態で存在しており、その性状を強調する意味で、

表7 テレフタレート系ポリエステル繊維の特性比較

	PTT	PET	PBT
融点 (°C)	230	260	230
ガラス転移点 (°C)	51	69	25
比重	1.34	1.38	1.35
引張強度 (MPa)	500-590	550-720	470
弾性率 (GPa)	3.1	13.4	3.1
伸度 (%)	42-48	30-38	30-40

これらを「繊維性バイオマス」もしくは「バイオマス繊維」(biomass fiber)とよぶことにした²⁵⁾。表8に各種のバイオマス繊維の特性を比較する。バイオマス繊維を直接利用する試みの一つとして、繊維プラスチック複合材料(FRP)の強化繊維として用いる例がある。ガラス繊維や炭素繊維のかわりにバイオマス繊維を利用することにより、使用後の廃棄処理が可能になるだけでなく、生分解性ポリマーとの複合化により完全生分解の可能な複合材料も開発される。後者をバイオコンポジット (bio-composite)とよぶことがある。

短繊維状のバイオマスは、粉末としてポリマー中に練り込まれるか、不織布としてポリマーを充填後固めて複合化される。繊維としては麻がガラス繊維に匹敵する弾性率を有するため最も有力視されているが、竹や葎の未利用繊維の利用も考えられている。これについては、筆者の総説を参照していただきたい²⁶⁾。最近、トヨタ自動車は、ケナフとPLLA繊維を70:30の比で混合してマット状に成形し、スペアタイヤのカバーとして、Raum[®]という車に搭載した²⁷⁾。これはバイオコンポジットを実用化した最初の例であり、PLLA繊維はケナフの融着材として機能している。この素材のライフサイクルアセスメントをみると、石油系のプラスチック素材と比較して、90%にのぼる二酸化炭素削減が可能であるという。これを「カーボンニュートラル効果」とよび、環境保全への貢献をうたっている。

バイオマス繊維を複合材料の強化用繊維として利用するときには、各繊維の特性だけでなく繊維と樹脂との界面接着性について考慮しなければならない。特に、セルロースを主体とするバイオマス繊維は表面親水性が高く、疎水性の強い樹脂との界面親和性が低下するうえ、バイオマス中

表8 バイオマス繊維の特性

種類	密度 (g/cm ³)	引張弾性率 (GPa)	種類	密度 (g/cm ³)	引張弾性率 (GPa)
大麻 (Hemp)	1.50	12.7	竹	0.9-1.2	21-38
亜麻 (Flax)	1.30	13-26	孟宗竹	1.20	21.1
黄麻 (Jute)	1.50	19-35	バナナ	1.35	27-32
ケナフ	1.50	15-37	ココナッツ	1.45	13.7
サイザル麻 (Sisal)	1.45	16-37	綿	1.50	11
苧麻 (Ramie)	1.50		ガラス繊維	2.50	70

に含まれる微量の水分や代謝物由来の不純物がマトリックスポリマーの分解を引き起こして、熱成形性の低下を招く。この微量成分は除去できないだけでなく、成形物の長期安定性にも多大な影響を与える。バイオマス繊維との複合材料を拡大するにはこの問題の解決が不可欠であろう。

11. おわりに

現在、資源問題、地球の温暖化等、種々の観点から、石油原料ではなくバイオマス原料へシフトすることが考えられるようになった。何よりも、昨今の原油価格の高騰がその動きを加速している側面が強い。PLLA や PTT などのバイオベースポリマー・ファイバーの開発はその「さきがけ」であろう。しかしながら、現在の技術ではバイオマスの利用には限界があり、その効率利用を進めるには新技術の開拓、すなわち、21 世紀の中核となるバイオ技術を利用した大規模バイオインダストリー、あるいはバイオマスベース産業の確立が重要となってくる。詳細については筆者の近著を参考にさせていただきたい²⁸⁾。

「バイオベース」という新規領域は、基本的に、「資源・環境・エネルギー」に関する先導分野に属するが、バイオテクノロジーやナノテクノロジー分野とも密接なつながりを有する境界領域分野である。大きなイノベーションを生み出すであろうこの境界領域分野に対して、これまでに培われた繊維技術が貢献できるところは多くあるように思われる。

参考文献

- 1) 築島幸三郎、グリーンブラジャーナル、(11)、5-7(2003)。
- 2) R. Wedin, *Chemistry, Spring 2004*, P. 23-27
- 3) 木村良晴、高分子、**54**(8)、576-577(2005)。
- 4) S. S. Im, Y. H. Kim, J. S. Yoon, I. -J. Chin, Ed., “Bio-Based Polymers: Recent Progress” *Macromol. Symp.*, 227, Wiley VCH(Weinheim), 2005.
- 5) R. P. Wool, X. S. Sun, “Bio-Based Polymers and Composites”, Elsevier(London, UK) (2005)。
- 6) T. Werpy and G. Petersen, “Top Value Added Chemicals from Biomass”, The National Renewable Energy Laboratory & DOE National Laboratory, 2004.
- 7) 日本有機資源協会、「平成 15 年度バイオ生分解性素材開発・利用評価事業報告書」、2004.
- 8) 生分解性プラスチック研究会編、「生分解性プラスチックハンドブック」、エヌ・ティー・エス(1995)。

- 9) 筏義人編著、「生分解性高分子の基礎と応用」、アイピーシー、1999.
- 10) 木村良晴、高分子、**54**(8)、576-577(2005)。
- 11) 筏 義人編：「ポリ乳酸—医療・製剤・環境のために—」、高分子刊行会(1997)。
- 12) L. Fambri, A. Pegoretti, R. Fenner, S. Incardona, C. Migliaresi, *Polymer*, **38**, 79(1997)。
- 13) Y. Furuhashi, H. Yamane, Y. Kimura, N. Yoshie, *Fiber Prepr. Jpn* **60**(1), 51(2005)。
- 14) H. Yamane, K. Terao, S. Hiki, Y. Kimura, *Polymer*, **42**, 3241(2001)。
- 15) Y. Doi, S. Kitamura, H. Abe, *Macromolecules*, **28**, 4822(1995)。
- 16) T. Iwata, Y. Aoyagi, M. Fujita, H. Yamane, Y. Doi, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1100-1104(2004)。
- 17) 水谷章子、OHM、2003・11、44-45.
- 18) 前田昌宏、OHM、2003・11、40-41.
- 19) S. Nakano, A. El Salmawy, T. Nakamura, Y. Kimura, *Sen'I Gakkaishi*, **58**(6), 209-215(2002)。
- 20) 染宮昭義：高分子、**49**(12)、822-825(2000)。
- 21) J. Yi, M. V. Guettler, S. Kleff, M. D. Stowers, 27th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, Denver(Colorado)5-06, May 1-5(2005)。
- 22) M. Inui, S. Murakami, S. Okino, H. Kawaguchi, A.A. Vertes and H. Yukawa, *J Mol Microbiol Biotechnol.* **7**: 182-196.(2004)。
- 23) S. L. Haynie, L. W. Wagner, USP 5599689(E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)1995-05-12.
- 24) H. H. Chuah, H. S. Brown, P. A. Dalton, *International Fiber Journal* (1995A)October.
- 25) 木村良晴、「第 3 版繊維便覧」、5.4.1 再生資源型繊維材料、丸善株式会社、874-878(2004)。
- 26) 木村良晴、近田英一、「ナノファイバーテクノロジーを用いた高度産業発掘戦略」、環境産業 3 繊維性バイオマスと植物由来材料、シーエムシー出版、pp. 385-395(2004)
- 27) 築島幸三郎、グリーンブラジャーナル、2003-11、05-07.
- 28) 木村良晴、「高分子先端材料 5、天然素材プラスチック」、共立出版(2006)。