京都大学 生存圏研究所 生物機能材料分野

矢野 浩之*・師岡 敏朗*・田中 文男*

1. 生存圏研究所

京都大学生存圏研究所は、人類の生存に必要な領域と空間、すなわち人間生活圏、森林圏、大気圏、および宇宙空間圏を「生存圏」としてグローバルにとらえ、その「科学的診断と技術的治療」に関する革新的学際領域の開拓と発展を目指して、平成16年4月1日に京都大学木質科学研究所と宙空電波科学研究センターが再編・統合して出来た新しい研究所である。

生存圏研究所では、以下の4つのミッションを研究の柱としている。

ミッション1：環境計測・地球再生

地球大気の観測とその技術、木質遺伝子生化学研究、木質資源の有効利用などの研究を深化させて、生存圏環境の現状と変動に関する認識を深めるとともに、環境を保全しつつ持続的に木質資源を蓄積・利活用するシステムの基盤の構築をめざす。

ミッション2：太陽エネルギー変換・利用

宇宙太陽発電所の研究、木質バイオマスのエネルギー・化学資源変換の研究を進展させ、化石資源の消費量を減らし太陽輻射およびバイオマスエネルギーを利用した再生産可能なエネルギー変換利用による持続的な社会の構築をめざす。

ミッション3：宇宙環境・利用

宇宙空間プラズマの研究を進展させ、地球周辺の宇宙空間の環境の探査とその探査技術の開発および宇宙自然環境・飛翔体環境の定量解析、さらにこれらの環境下の木質素材の開発利用などの研究で宇宙空間を21世紀の人類の新たな生活圏に拡大していく研究基盤の構築をめざす。

ミッション4：循環型資源・材料開発

生物資源のなかでも再生産可能かつ生産量の多い木質資源に関する研究を深化・発展させ、生産、加工・利用、廃棄・再利用に至る各段階での低環境負荷型要素技術開発を行って、持続的循環型社会を実現するための木質資源の循環システムの構築をめざす。

2. 分野の概要

生物機能材料分野は、主としてミッション4に関わっている。現在、矢野教授、師岡助教授、田中助教授に加え、博士研究員2名、博士課程4名、修士課程3名で、木質を初めとする生物材料の構造と物理的機能との関係について解析を行うとともに、それに基づいた先導的な生物材料加工技術、製造技術の開発を進めている。

現在の主なテーマは、セルロースナノファイバーの製造技術開発とそれを用いたナノコンポジットの創成（矢野）、樹木の樹皮タンニンの成型物原料としての利用（矢野）、水分と熱が関与する木材レオロジー（師岡）、機能性多糖の分子設計（田中）、多糖及び多糖誘導体の構造解析（田中）等である。

3. 当分野の研究内容

3.1 セルロースナノファイバー

セルロースマイクロフィブリル（図1）は、植物細胞壁（植物繊維）の50%以上を占める骨格物質で、伸びきり鎖結晶からなる幅4nmのナノファイバーである。その弾性率、強度はそれぞれ140 GPaおよび3 GPaに達する。これは代表的な高強度繊維、アラミド繊維（ケブラー）に等しく、ガラス繊維よりも高弾性である。さらに、その熱膨張係数は0.1 ppm/℃と石英ガラスに匹敵するほど低い。加えて、セルロースマイクロフィブリルは、地球上で最も大量に生産

図1 木材の細胞壁構造とセルロースマイクロフィブリル

* Yano, Hiroyuki/Morooka, Toshiaki/Tanaka, Fumio
京都大学 生存圏研究所 生物機能材料分野
宇治市五ヶ庄 (611-0011)
2005.2.2 受理

されている持続型資源(推定蓄積量:1兆トン)で、生産・廃棄に関する環境負荷が極めて小さい。

矢野らは、セルロースマイクロフィブリルを基本構成要素としたナノコンポジットについて研究を進めている。以下に述べるように、セルロースマイクロフィブリルが数本あるいは数十本の束となったセルロースナノファイバーで強化した複合材料について、興味深い強度的特性、熱機械的特性、光学的特性が見出されており、植物繊維からセルロースナノファイバーを安価に製造する技術の開発は、当分野の重要なテーマの一つとなっている。

3.2 ミクロフィブリル化セルロース (MFC) を用いた繊維強化材料

MFC (Microfibrillated Cellulose) は、植物繊維 (パルプ) をマイクロフィブリルのオーダーにまで機械的に解繊したもので、マイクロからナノレベルまでのクモの巣状ネットワークが特徴である (図2, $\times 2000$ 倍)。

MFC にフェノール樹脂 (PF) を 10-20% 複合した MFC-PF 複合成型物は、パルプ-PF 複合成型物に比べ破壊までのひずみが大きく増大し、曲げ強度は 400 MPa 近くまで達する。これは、軟鋼やマグネシウム合金に匹敵する値である。曲げヤング率は、20 GPa である。MFC 成型物は、密度 1.5 g/cm^3 であり、軟鋼 (密度 7.8 g/cm^3)、マグネシウム合金 (密度 1.8 g/cm^3) に比べ軽量である。

カーボンニュートラル、生分解性といった環境調和性も MFC の重要な特性である。この特性を生かした材料として、スラリー状の MFC (水分 90%) に酸化デンプンをバインダーとして MFC 乾燥重量に対して 2% 添加し、脱水、熱圧した成型物 (MFC-Starch) を製造した。成型物の曲げヤング率は 12.5 GPa であるが、破壊ひずみがデンプン無添加の時の倍以上にまで増大し、曲げ強度は 320 MPa に到達する。また、MFC とバイオプラスチック繊維 (ポリ乳酸: PLA) を水中で混抄し (MFC と PLA の重量比

は 7:3)、成膜後、積層熱圧した成型物 (MFC-PLA) では、曲げヤング率、曲げ強度は、それぞれ 17.5 GPa および 270 MPa に達する。これらの材料の曲げ変形特性を図3に示す。いずれも密度: 1.4 g/cm^3 でマグネシウム合金 (Mg alloy) に近い強度を示す。低環境負荷型の高強度成型材料として、モバイル型コンピュータや携帯電話の筐体 (ケーシング)、自動車部材等への応用が考えられる。

3.3 ナノファイバー繊維強化透明材料

携帯電話やモバイルコンピュータといった情報関連機器の急激な進歩に伴い、ディスプレイ材料や光通信関連部材に用いられる透明材料には、フレキシブルでかつ低熱膨張、高強度といった、既存のガラスやプラスチックでは得られない特性が求められる様になっている。光の波長に対して十分に小さなコンポーネントは光散乱を生じないことから、これまで、ゾル・ゲル法による低熱膨張の無機材料とプラスチックとの複合化やエレクトロンスピニング法で作成したナノファイバーによるプラスチックの補強などが検討されてきたが、いずれも、十分な特性は得られていない。

矢野らは、バクテリア (酢酸菌, *Acetobacter Xylinum*) が産出するセルロースマイクロフィブリル束が (図4)、幅 50 nm と、可視光波長に対して 1/10 のサイズで、かつ、高強度、高弾性、低熱膨張であることに着目して、バクテリアセルロースと透明樹脂との複合について検討している。

図3 MFC 成形材料と他材料の曲げ変形特性の比較

図2 クラフトパルプとそれを解繊したマイクロフィブリル化セルロース (MFC)

図4 バクテリアセルロース

これまでに、バクテリアセルロースシートにアクリル樹脂、エポキシ樹脂等の透明樹脂を含浸・硬化させることで、繊維を 60-70% も含有しながら、波長 500 nm で約 90% の光透過率を示す透明ナノコンポジットが得られている。

この透明材料は、シリコン結晶に匹敵する低い熱膨張係数 (3-7 ppm/°C) を有し、鋼鉄並の強度 (460 MPa)、高弾性 (30 GPa) で、かつフレキシブルであることから、ガラスの脆さ、ポリマーの高熱膨張を克服した新しい透明素材として、幅広い用途への展開が期待できる。

3.4 アカシア樹皮タンニンの利用

アカシアは短期間で大きく成長する代表的な早生樹である。すなわち、大気中の二酸化炭素を木質資源として固定する能力に優れている。現在、パルプチップ用に東南アジアで広く植林されており、例えば、インドネシアのスマトラ島南部には、19 万ヘクタール (東京都の面積に相当) に及ぶアカシヤマンギウムの大規模一斉産業造林がある。ここでは植林から伐採まで 7 年間のローテーションで、年間 240 万トンの木材が生産されている。これは、日本の木材生産量の約 1 割にあたる。

その際問題となるのが、樹木の約 1 割を占める樹皮である。現在、アカシアの樹皮は、パルプ原料として利用できないため大量に廃棄されているが、矢野らは、アカシア樹皮に大量のタンニンが含まれていることに着目し、その有効利用について検討した。その結果、樹皮を粉碎し、篩にかけると、タンニンを 6 割以上も含む微粉末が約 5 割の収率で得られることを見いだした。この微粉末は、木材を再構築する際の接着剤に硬化促進剤として添加することが可能で、ホルムアルデヒドのキャッチャー剤としても利用できる。また、適当な架橋剤を添加することで、熱硬化性樹脂の代替として利用できる可能性もある。現在は、タンニン高含有樹皮粉末の製造・販売を行う会社が関西に設立され、樹皮粉末の様々な用途への展開を検討している。

3.5 水分と熱が関与する木材レオロジー

水分と熱が関与する木材レオロジーは、木材の各種改良法の基礎として重要であるが、これまで、高温での測定が困難であったため 100°C 以下に限定して研究がなされてきた。師岡らは水分が関与する木材レオロジーの範囲を、一気に 200°C まで拡大することをめざしている。水分状態の異なる木材について 100°C 超温度域 (即ち過熱水蒸気雰囲気) で、応力-ひずみ関係、応力緩和、クリープ、圧縮変形の固定化の程度 (回復度) などの力学挙動を測定し、それらと高温での化学構造変化との関係を検討している。これに関連して、過熱水蒸気を用いて木材を乾燥すると、条件によっては乾燥応力が除去されることも見出している。最近はさらに進んで、100°C 超温度域での飽和あるいは各相対湿度の過熱水蒸気雰囲気と平衡する木材の含水率を正

確に求め、100°C 超温度域での各種の木材物性に及ぼす水分の影響を明らかにしようとしている。

3.6 機能性多糖の分子設計

生理活性の強い糖の高分子である多糖は様々な機能を発現することで知られているが、その主な特性は分子鎖の三次元構造、即ち多糖分子の周りの電子の存在確率の三次元分布に伴うポテンシャル表面の形状に依存している。多糖の示す代表的な機能としては、植物体の骨格を形成する構造機能、貯蔵物質としてのエネルギーの蓄積機能、生体に於ける認識機能などがよく知られている。これらの機能は多糖分子鎖が分子運動の過程で特定の三次元構造をとったときに効率よく発現している。その構造の出現頻度を見積もることのできる手法としては分子シミュレーションの応用がある。田中らは、様々な多糖分子並びにその誘導体の分子シミュレーションを通じて、多糖分子鎖の示す機能と構造の相関、更には多糖分子鎖と他の分子との相互作用を解析し、新たな機能を発現する時のポテンシャル表面を予測し、新たな機能性材料を設計する研究に取り組んでいる。

3.7 多糖及び多糖誘導体の構造解析

田中らは、結晶による回折現象 (X 線回折、電子線回折、中性子線回折) と分子シミュレーションを組み合わせた、分子モデル化法と呼ばれる解析法を用いて、多糖並びに多糖誘導体の結晶構造解析を行うことにより、多糖分子並びに多糖誘導体分子の絶対構造を決定する研究を行っている。この手法は、結晶構造解析に必要不可欠で、かつ極めて難しい位相問題を回避することにより、結晶構造解析を容易に遂行可能にする手法である。これまでにガラクトサンの結晶構造解析、並びに幾つかのセルロースエステル誘導体の結晶構造解析にこの手法を適用して数々の成果を収めてきた。

4. おわりに

21 世紀に入り、資源・エネルギーの枯渇が深刻度を増している。地球温暖化等、環境の危機的状況も顕在化してきた。これに対処する唯一の道は、環境保全と資源の持続的利用を図る環境共生型社会への変革であり、それを支えるのは、水と二酸化炭素から太陽の恵み (太陽エネルギー) によって無公害的に生産される植物資源である。全バイオマス量の 99.9% を植物が占め、さらに、その約 92% (1 兆 7,000 億トン) までは樹木であることを考えると、持続可能な社会の基盤資源・材料として、木材の重要性は、今後さらに増すであろう。生物機能材料分野では、これまでにない木材、植物資源利用技術の開発を、木材の構造、化学と物性の関係に関する知見をもとに、さらに推進していきたいと考えている。