

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K17840

研究課題名（和文）伸長成長過程における竹の細胞壁構造解析と竹独自の新規セルロースナノ複合材料の創製

研究課題名（英文）The analysis of bamboo cell walls at different maturation stages and production of cellulose nanofibers from bamboo

研究代表者

岡久 陽子 (Okahisa, Yoko)

京都工芸繊維大学・繊維学系・助教

研究者番号：70456804

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、竹材の新規利用システムの構築を目指し、竹の伸長成長過程および成熟後における細胞壁構造の解析とそれに基づく高性能セルロースナノファイバーおよびナノ複合材料製造手法の検討を行った。竹の伸長成長過程および成長完了後の細胞壁構造は細胞壁層の増加に伴い、セルロースマイクロフィブリル傾角やリグニン化学構造の変化が確認され、材の曲げ強度や動的粘弾性へ影響を与えている可能性が考えられる。また、様々な竹齢の試料からセルロースナノファイバーを製造し、特性評価を行ったところ、伸長成長過程初期の竹材からは軽微な機械解繊処理によりナノファイバー化が可能であり、耐熱性に優れていた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、植物材料由来のセルロースナノファイバーおよびそれを補強材料としたナノコンポジットの研究が、次世代の低環境負荷・持続型資源材料として注目を浴びており、ナノファイバー利用の可能性は急速に広がっている。本研究課題では、日本における未利用資源として伸長成長過程にある竹材および伐採適齢期以外の竹材の細胞壁構造の解析とそれに基づく最適なナノファイバー製造手法の提案を行った。これらは、これまで未知であった竹材本来の機能や特性を解明するという学術的意義に加え、全国で深刻化する放置竹林問題の解決の一助となり、その他の植物系バイオマス原料の新たな利用を促進する社会的意義を持つものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, the structural changes of cell wall in bamboo during maturation was analyzed. The microfibril angles and lignin structures of bamboo cell walls were changed during the maturation. Moreover, these changes might have an association with the bending strength and dynamic viscoelasticity of bamboo culms. The cellulose nanofibers could be obtained from immature bamboo by applying a mild mechanical treatment and thermal characteristics of them was superior to mature bamboo. Immature bamboo can be a very promising source of raw material to produce cellulose nanofibers.

研究分野：木質材料科学

キーワード：竹材 セルロースナノファイバー リグニン 伸長成長過程

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、植物細胞壁から製造可能であるセルロースナノファイバーが人類の持続的発展を支える新素材として急速に注目され、セルロースナノファイバーを用いたナノコンポジットの開発や原料であるナノファイバー製造技術の研究開発が世界中で加速している。

一方で今、有力なバイオマス資源の一つとして世界的に注目されているものが、竹である。竹は無性繁殖による成長の速さが高く評価され、木材科学をはじめ建築学、工学関連など多方面から新規利用法の開発や研究が進められている。しかし、その用途は装飾材など極めて限定的であるうえ、大部分が海外からの安価な輸入竹原料で賄われているため、国内の竹使用量は年々減少している。その結果、国内の竹林放置による里山や植林地の侵食、森林生態系の破壊が危惧されている。このような状況の改善のためにも竹材の新たな用途展開が求められている。

2. 研究の目的

竹に関する基礎的知見は木材などに比べて圧倒的に不足しており、ほとんどにおいて木材の技術そのまま転用したものにすぎないのが現状である。細胞壁成分の構造および分布形態の違いは化学処理時の溶脱の程度に関与しており、これらを総合的に解析することなく画一的な製造法を用いては、竹材からの高性能セルロースナノファイバーの製造は望めない。そこで本研究では竹の植物学的解析とそれに基づく新規セルロースナノファイバー製造手法の確立を行う。

3. 研究の方法

(1) 異なる成熟度における竹細胞壁構造の把握と最適なナノファイバー製造条件の検討

発筈後から伸長成長の完了する 60 日間および完了後の成竹 1 年生から 9 年生を用いて、細胞壁構造の解析を行った。また、異なる成長ステージにおいてセルロースナノファイバーを製造し特性解析を行った。

(2) 大型草本植物の異なる部位から製造したセルロースナノファイバーの特性解析

竹と同じ大型草本植物であるアブラヤシの異なる部位（空果房、中果部、内果皮、幹）から、物理解繊処理によりセルロースナノファイバーを製造し、各種物性評価を行った。

4. 研究成果

(1) 未木化竹材を用いた軽微な物理解繊処理によるセルロースナノファイバー製造

成長ステージの異なる竹材（未成熟材・全長：0.3 m、2 m、10 m および成竹）からセルロースを精製し、軽微な機械解繊処理（超音波ホモジナイザー）により解繊の程度がどのように異なるかについて検討した。

製造したナノファイバーを用いて作製したシートの表面の SEM 観察からは、成竹から製造したシート表面には太いパルプ繊維が確認されたのに対し、伸長成長初期の材においては未解繊のパルプ繊維は消滅しており、ナノ解繊に成功していることが確認された。

また、熱重量測定およびナノファイバーシートの線熱膨張係数測定においても伸長成長初期のものが最も性能が高いことが明らかになった（図 1）。これまで未利用資源であった未成熟竹材の新たな利活用法としてナノファイバー化が有効であると考えられる^①。

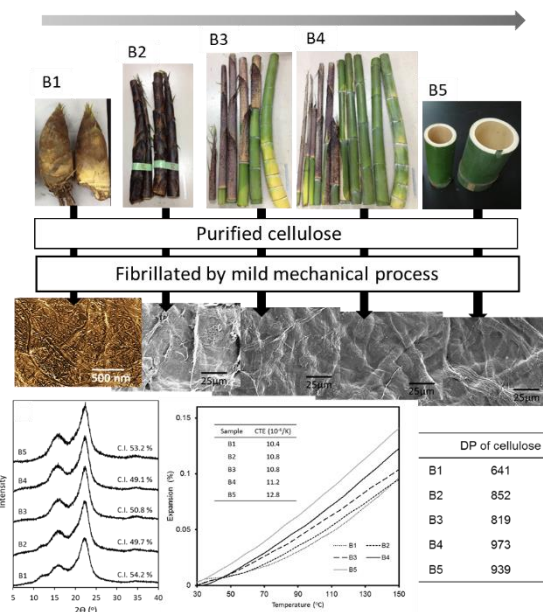


図 1 未木化竹材を用いた軽微な物理解繊処理によるセルロースナノファイバー製造

(2) 竹齢による細胞壁構成成分の変化と材質へ与える影響

セルロースマイクロフィブリル及びマトリクス成分の構造変化の解析として、竹齢の異なるモウソウチク（当年稈/2/4/5/7/9 年生）の節間中央部、内皮側および外皮側のそれぞれから試験片を作製し、3 点曲げ試験を行った。また、同部位の X 線回折試験により相対結晶化度、微結晶長、マイクロフィブリル傾角の測定を行った。

曲げ試験の結果では弾性率、強度ともに総じて内皮側に比べて外皮側の方が高かった。また、これらの値は竹齢 4、5 年生で最も高く、1、2 年生、7、9 年生は低かった。（図 2）

X 線回折による解析の結果、相対結晶化度の竹齢による違いは確認されなかったが、すべての竹齢で内皮側より外皮側の方が高く、マイクロフィブリル傾角は総じて外皮側に比べて内皮側の方が大きな値を示した（図 3）。また、当年稈では大きく、2 年生から 7 年生までは小さな値で安定した後、9 年生で再び大きな値を示した。細胞壁の形成が完了した 9 年生のマイクロフィブリル傾角が 2~7 年生に比べて大きな値を示しており、成長に伴う細胞壁の厚壁化の他に細胞壁マト

リクス成分の構造変化など他の要因がマイクロフィブリル傾角の変動に関与している可能性が考えられる^②。

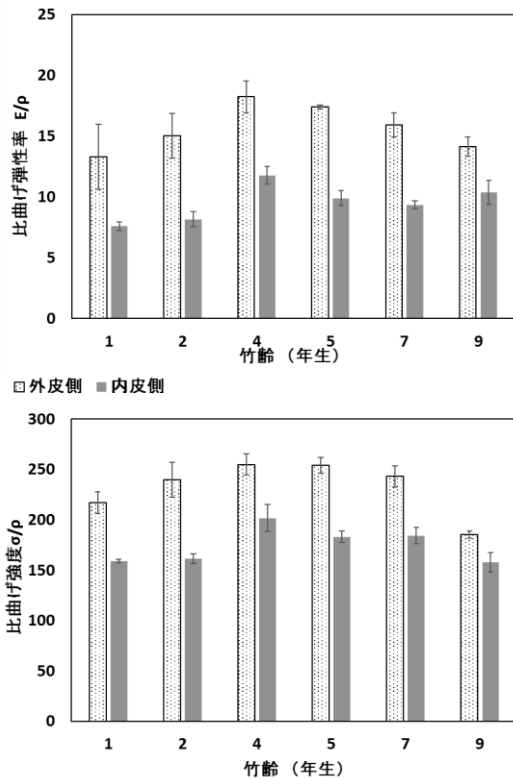


図2：異なる竹齢サンプルの曲げ試験結果

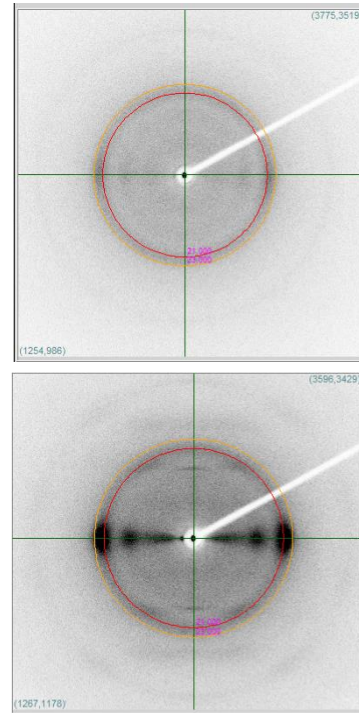


図3：異なる竹齢サンプルのX線回折図

当年稈・内皮側（上）4年生・外皮側（下）

(3) アブラヤシ各種搾油残渣を用いたセルロースナノファイバー製造

これまでに得られた成果を未利用バイオマス資源の有効活用に役立てるため、竹と同じ大型草本植物であるアブラヤシ・パーム搾油残渣からのセルロースナノファイバー製造を行った。搾油後のアブラヤシは空果房、中果皮、内果皮の3種類が廃棄物として処理され、それぞれの部位は構造や化学成分がそれぞれ異なることが報告されている。細胞壁構造の異なるこれらの試料からセルロースナノファイバーを製造し、それらの性能評価を行うとともに、アブラヤシ幹からもセルロースナノファイバーを製造し、比較検討を行った。

原料の成分組成は大きく異なり、Klason リグニン量は内果皮が最も高かったが、全ての原料からセルロースナノファイバーが製造可能であった。製造したセルロースナノファイバーを用いて作製したシートの外観は中果皮由来のもののみ白濁していた（図4）。

原子間力顕微鏡 (AFM) による表面観察の結果、中果皮、内果皮および空果房由来のシートでは未解繊の繊維が確認された。均一なナノファイバーが確認された幹由来のセルロースナノファイバーシートは結晶化度、比弾性率および比引張強度が最も高かった。一方で、耐熱性は中果皮および内果皮由来のシートが優れていた。以上の結果から、植物のどの部位からもセルロースナノファイバーの製造は可能であるものの、製造後のセルロースナノファイバーの特性は原料によって異なる可能性が考えられる^③。

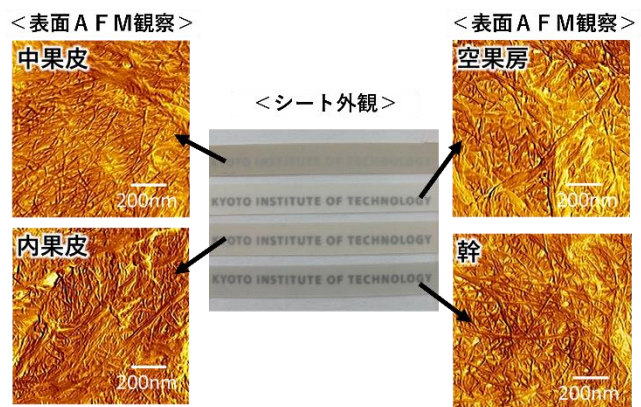


図4：アブラヤシの異なる部位から製造したセルロースナノファイバーシートと表面AFM観察結果

<引用文献>

- ① Yoko Okahisa*, Hiroki Sakata, *Fibers and Polymers* 20(8), 1641-1648 (2019)
- ② Yoko Okahisa*, Keisuke Kojiro, Tomoaki Kiryu, Takahiro Oki, Yuzo Furuta, Chizuru Hongo, *Journal of Materials Science* 53, 3972-3980 (2017)
- ③ Yoko Okahisa*, Yuma Furukawa, Kiyooki Ishimoto, Chieko Narita, Kamthorn Intharapichai, Hitomi Ohara, *Carbohydrate Polymers* 198, 313-319 (2018)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Okahisa Yoko, Sakata Hiroki	4. 巻 20
2. 論文標題 Effects of Growth Stage of Bamboo on the Production of Cellulose Nanofibers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Fibers and Polymers	6. 最初と最後の頁 1641 ~ 1648
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s12221-019-8581-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 岡久陽子	4. 巻 74
2. 論文標題 竹材の生物学的特徴と工業用材料への応用	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 木材工業	6. 最初と最後の頁 218 ~ 222
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Okahisa Yoko, Furukawa Yuma, Ishimoto Kiyooki, Narita Chieko, Intharapichai Kamthorn, Ohara Hitomi	4. 巻 198
2. 論文標題 Comparison of cellulose nanofiber properties produced from different parts of the oil palm tree	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymers	6. 最初と最後の頁 313 ~ 319
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbpol.2018.06.089	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 OKAHISA Yoko	4. 巻 55
2. 論文標題 Chemical Characterization of Bamboo and its Potential Use as Reinforcing Materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of The Adhesion Society of Japan	6. 最初と最後の頁 105 ~ 110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11618/adhesion.55.105	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okahisa Yoko, Kojiro Keisuke, Kiryu Tomoaki, Oki Takahiro, Furuta Yuzo, Hongo Chizuru	4. 巻 53
2. 論文標題 Nanostructural changes in bamboo cell walls with aging and their possible effects on mechanical properties	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 3972 ~ 3980
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-017-1886-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 OKAHISA YOKO	4. 巻 73
2. 論文標題 The Analysis of Bamboo Cell Wall Structures for Cellulose Nanofiber Materials	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Sen'i Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 P ~ 352-P-354
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2115/fiber.73.P-352	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計24件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Y. Okahisa, B. Pimthong, Y. Furukawa, K. Yano
2. 発表標題 Comparison of cellulose nanofiber properties produced from different land plants.
3. 学会等名 5th International symposium on advances in sustainable polymers (ASP-19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡久陽子、清都晋呉、今井友也、堀山彰亮、神代圭輔、古田裕三
2. 発表標題 小角散乱を用いた飽水竹材の熱軟化温度付近におけるナノ構造の観察
3. 学会等名 第70回日本木材学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 矢野香織、綿岡勲、岡久陽子
2. 発表標題 異なる竹齡のモウソウチクから製造したセルロースナノファイバーの特性解析
3. 学会等名 2019年纖維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清田裕介、綿岡勲、岡久陽子
2. 発表標題 筍皮由来セルロースナノファイバーの形態観察と特性解析
3. 学会等名 2019年纖維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoko Okahisa, Yuma Furukawa, Kiyooki Ishimoto, Kamthorn Intharapichai
2. 発表標題 The production of cellulose nanofibers from oil palm residue
3. 学会等名 The Fiber Society 's Spring 2018 Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡久陽子、棚橋光彦
2. 発表標題 未木化竹材からの爆砕処理による効率的セルロースナノファイバー製造
3. 学会等名 セルロース学会第25回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡久陽子、芦谷初樹、富田健、神代圭輔、古田裕三、山村正臣、梅澤俊明
2. 発表標題 異なる竹齡におけるリグニン構造解析と動的粘弾性の関連性
3. 学会等名 平成30年度 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 神代圭輔、小林（岡久）陽子、芦谷初樹、富田健、古田裕三、山村正臣、梅澤俊明
2. 発表標題 竹齡の異なるモウソウチクにおけるリグニン構造解析と動的粘弾性との関係
3. 学会等名 第69回日本木材学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡久陽子、古川裕真、Kamthorn Intharapichai、石本聖明
2. 発表標題 アブラヤシの異なる部位から製造した セルロースナノファイバーの性能評価
3. 学会等名 第68回日本木材学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 清田裕介、岡久陽子、吉村 剛
2. 発表標題 筍皮からの有機溶媒抽出物の抗菌活性試験
3. 学会等名 第68回日本木材学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢野香織、岡久陽子
2. 発表標題 竹齡の異なるモウソウチクから製造した セルロースナノファイバー
3. 学会等名 第68回日本木材学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古川裕真、岡久陽子、Kamthorn Intharapichai
2. 発表標題 油ヤシの異なる部位から精製したセルロースの物性評価とセルロースナノファイバーの応用
3. 学会等名 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 坂田洋基、岡久陽子、浦川宏
2. 発表標題 幼竹バルブ中の残存ペクチンによるセルロースナノ解繊の影響
3. 学会等名 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yoko Okahisa, Chizuru Hongo, Junji Sugiyama
2. 発表標題 The effect of cell wall thickening of bamboo culms with increasing age on the cellulose microfibril angle of bamboo (phyllostachys pubescens)
3. 学会等名 The 4th International Cellulose Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡久陽子、本郷千鶴
2. 発表標題 異なる竹齡における細胞壁中のセルロースマイクロフィブリル傾角 および結晶構造の解析
3. 学会等名 平成29年度纖維学会大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 坂田洋基、岡久陽子、浦川宏
2. 発表標題 伸長過程における竹から精製したセルロースの物性評価およびセルロースナノファイバーへの応用
3. 学会等名 平成29年度纖維学会大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 古川裕真、岡久陽子、浦川宏
2. 発表標題 各種バイオマスより精製したセルロースの物性評価と セルロースナノファイバーへの応用
3. 学会等名 平成29年度纖維学会大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考