

平成 21 年 5 月 13 日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19350112
 研究課題名（和文） 高性能植物油脂 - バイオフィ이버複合材料の創製
 研究課題名（英文） High-performance Composites of Plant Oil Polymer and Biofibers
 研究代表者
 宇山 浩 (UYAMA HIROSHI)
 大阪大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：70203594

研究成果の概要：植物油脂エポキシ化物をバイオフィ이버と複合化することでオール植物資源からなる高性能コンポジット材料を開発した。マイクロフィブリル化セルロース存在下にエポキシ化大豆油を硬化させて作製した複合材料は優れた機械的特性と熱的性質を示した。また、エポキシ化亜麻仁油ポリマーとケナフ不織布の複合化技術を開発した。電界紡糸ポリ乳酸ファイバーとの複合化により透明に優れたフィルム材料を創製した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	11,200,000	3,360,000	14,560,000
2008 年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
年度			
年度			
年度			
総計	15,600,000	4,680,000	20,280,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

キーワード：油脂 複合材料 ファイバー 電界紡糸 セルロース

1. 研究開始当初の背景

高分子材料は化学工業の主要分野を担うと共に、日常生活に欠かせないものである。日本では年間約 1400 万トンの高分子（主にプラスチック）が製造されている。しかし、その多くが自然環境で分解しないため、廃プラスチックによる環境汚染は炭酸ガス濃度の上昇による温暖化やフロンガスによるオゾン層の破壊と共に環境破壊に対する大きな原因の一つとして大きく社会問題化している。地球環境保護の立場から、毒性の危惧されるモノマー及び触媒の使用、高エネルギーを必要とする高温、高圧下での製造方法は早急な改善を求められている。同時に有限資源である石油の替わりとなる高分子の出発物質の開発が急務である。最近、世界的にバイオマスからの汎用高分子材料の開発が急速に進んでいる。これは省資源、脱石油の観

点のみならず得られる高分子材料が生分解性であり、循環型社会の構築に貢献できるためである。

近年、ポリ乳酸が実用化された数少ないバイオマスプラスチックとして注目されている。ポリ乳酸の合成では植物に含まれるアミロースを酵素的にグルコースに変換し、これを原料としてプラスチックが作られる。そのため、植物の作り出す物質の特性を直に活かした材料開発ではない。多くの植物が油脂を産出し、その構造（組成）は植物により異なる。植物の作り出す多様な油脂を材料開発に直接、利用することができれば、構造により幅広い用途の植物プラスチックを得ることができる。そのため、現在工業的に製造されている数多くの石油プラスチックの代替として、油脂ポリマーには高い潜在性がある。

2. 研究の目的

本研究では研究代表者が推進してきた油脂ポリマーに関する研究を更に展開する。植物油脂を基盤とする高性能植物プラスチックの開発を目指し、新しい複合化手法を開拓することで新材料創出に導く。エポキシ化植物油脂を主モノマーとし、単独硬化で不足する物性をバイオファイバーの添加により補強することで、オールバイオマスの複合材料を創製し、脱石油に貢献する。

具体的にはバイオファイバーと油脂ポリマーの精密複合化技術を確立し、それにより狙いとする機能の達成を目指す。ベースポリマーのみならず、樹脂強化にも安価な天然素材を利用することで、植物度100%の環境に優しい高性能複合材料の創製を目指す。高強度複合材料の合成にはケナフなどの天然ファイバー、ミクロンサイズのセルロースファイバー、電界紡糸ポリ乳酸ナノファイバーを用いる。液状油脂硬化モノマー系にバイオファイバーを均一に分散させ、その状態で硬化・成型する技術を確立することで、バイオファイバーを強化剤とし、油脂ポリマーをマトリックスとする高強度複合材料を創製する。

3. 研究の方法

十分に乾燥させたマイクロフィブリル化セルロース(MFC)あるいはケナフ繊維のシート成形物に触媒量のカチオン熱潜在性開始剤を含むエポキシ化油脂を含浸・熱硬化させることによりコンポジット材料を合成した。加熱硬化にはホットプレス機を用い、加熱開始前のプレス圧を変化させることでセルロースファイバー導入率の異なるコンポジットを合成した。なお、コンポジット中のセルロースファイバーの導入率は、エポキシ化油脂含浸前のセルロースファイバーシートの乾燥重量と得られたコンポジットの重量の差から算出した。

4. 研究成果

プラスチックの補強材としてガラス繊維が頻繁に用いられる。安価であり、プラスチックの物性・機能を容易に向上させることができるが、リサイクルにおいてはプラスチックとの分離が困難であるため、環境調和型のフィラーとは言えない。そこで、天然繊維で補強したプラスチックが積極的に開発され、実用化が進みつつある。ケナフ繊維を配合したポリ乳酸が携帯電話のパーツに用いられたのが好例である。

天然に最も豊富に存在するバイオマス資源であるセルロースは高強度の繊維であることから、セルロースファイバーとの複合化により油脂ポリマーの物性を向上が期待される。木質パルプの機械的な解繊によって直

径がナノからマイクロメートルオーダーにまで微細化されたMFCの存在下にエポキシ化大豆油(ESO)の硬化を行うことにより、植物油脂-セルロースファイバー複合材料を開発した。十分に乾燥させたMFCのシート成形物に触媒量のカチオン熱潜在性開始剤を含むESOを含浸・熱硬化させることにより複合材料が得られる。

ESO-MFC複合材料ならびに、ESO単独硬化物、MFCシートの動的粘弾性を測定したところ(図1) ESO単独硬化物では-30付近からガラス転移による貯蔵弾性率の大きな減少が確認され、MFCシート単独では測定温度範囲で貯蔵弾性率の大きな変化は見られず、熱的に安定な材料であることがわかった。このMFCシートにESOを含浸・硬化させることで得られるESO-MFC複合材料は多孔質なMFCシートに比べ高い貯蔵弾性率を示し、さらにMFCの補強効果によりESO硬化物のゴム領域における貯蔵弾性率の減少が大きく低減した。また、MFC導入率の高い複合材料ほど補強効果が大きく、高い貯蔵弾性率を維持した。一軸伸張試験では、ESO-MFC複合材料はESO単独硬化物やMFCシートより高い破断応力を示した(図2)。MFCの導入率の増加と関連して破

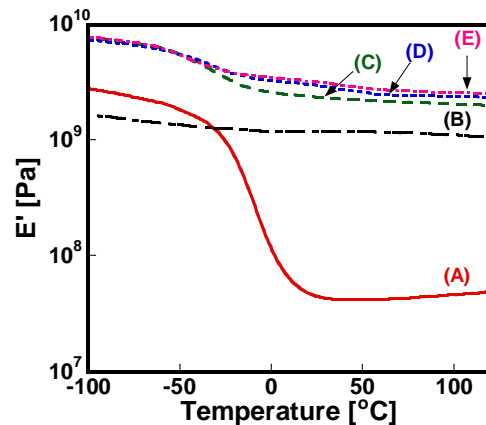


図1 植物油脂-MFC複合材料の動的粘弾性挙動：(A) ESO単独硬化物、(B) MFCシート、(C) ESO-MFC複合材料：MFC導入率35wt%、(D) 41wt%、(E) 52wt%

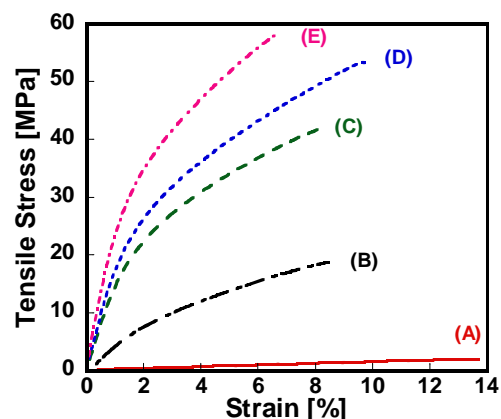


図2 植物油脂-MFC複合材料の力学特性：(A) ESO単独硬化物、(B) MFCシート、(C) ESO-MFC複合材料：MFC導入率35wt%、(D) 41wt%、(E) 52wt%

断応力が向上し、MFC 導入率 52wt%の複合材料において最大の 58MPa にまで向上した。これは ESO 単独硬化物の破断応力 2MPa の 29 倍となる。また、一軸伸張試験後の試料の破断面の SEM 観察により、複合材料の破断面でファイバーが分散していることがわかった。

ケナフはアオイ科フヨウ属の植物であり、非常に成長が早いために二酸化炭素を効率的に吸収することが知られている。半年ほどで高さ 3~4 メートルになり、茎は直径約 3 センチになる。また、生産性が高く、東南アジアでは二期作が可能である。ケナフの靱皮と呼ばれる皮の部分のファイバーが紙、繊維材料、建材、自動車部品に用いられている。

ESO よりも 1 分子当たりのエポキシ基数が多く高強度の硬化物が得られるエポキシ化亜麻仁油 (ELO) を油脂ポリマーに用いて、ケナフ繊維との複合材料を合成した。ELO 単独硬化物とケナフ繊維導入率 43wt% の ELO - ケナフ繊維複合材料の動的粘弾性を測定したところ (図 3) ELO 単独硬化物では -13 付近から ELO 硬化物のガラス転移による貯蔵弾性率の大きな減少を確認した。用いたケナフ繊維の配向に偏りがあるため、複合材料の物性評価が垂直 2 方向 (方向、) に沿って切り出した試料で行った。複合材料では高強度のケナフ繊維の導入によって複合材料中の ELO 硬化物のガラス転移による貯蔵弾性率の減少が低減し、補強効果はケナフ繊維の配向度の高い方向においてより顕著であった。一軸伸張試験では、ELO 単独硬化物の破断応力は 8MPa であり (図 4)、ケナフ繊維との複合化により破断応力が最大で 48MPa にまで向上した。

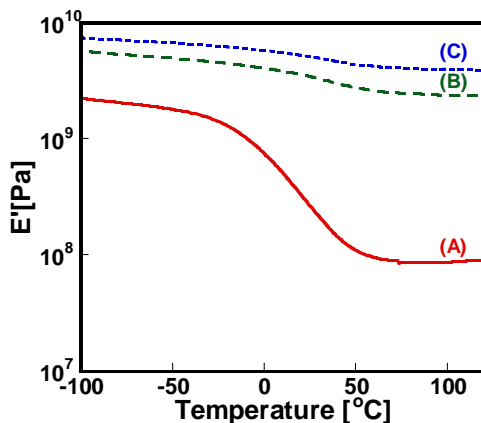


図3 ELO - ケナフ繊維複合材料の動的粘弾性挙動：(A) ELO単独硬化物、(B) ELO - ケナフ繊維複合材料 (ケナフ繊維導入率43wt%)：方向、(C) 方向

また、バイオプラスチックの代表格であるポリ乳酸のナノファイバー化技術を油脂ベース硬化材料と融合させることにより、高性

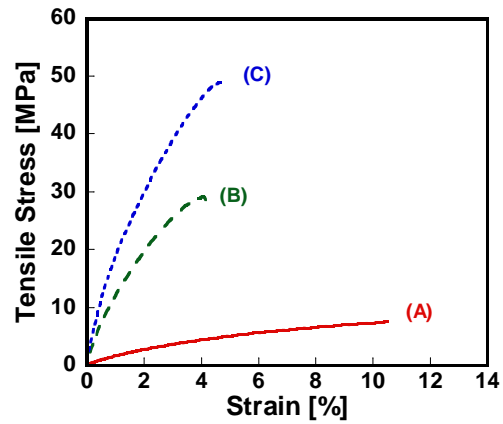


図4 ELO - ケナフ繊維複合材料の力学特性：(A) ELO単独硬化物、(B) ELO - ケナフ繊維複合材料 (ケナフ繊維導入率 43wt%)：方向、(C) 方向

能複合材料を開発した。近年、ナノファイバーの簡便な作製法として電界紡糸が注目されている。この手法は高分子溶液に高電圧を印加することによって溶液をスプレーして繊維を形成させるものであり、簡単な装置で紡糸ができる。電界紡糸法の特徴として、従来の紡糸技術では繊維化できない繊維形成に乏しい原料や加熱できない生体高分子からナノファイバーがつくることが挙げられ、更にシートやチップまで製造できる広範な技術である。主に機能性フィルター用途で応用研究が進み、実用化例も報告されている。

電界紡糸により作製したポリ乳酸ナノフ



図5 植物油脂 - ポリ乳酸ナノファイバー複合材料：(上) 透明フィルム、(下) 断面SEM写真

ファイバー不織布を補強材に用いて ESO の硬化を行うことで、オール植物資源からなる透明に優れたフィルム材料を開発した(図 5)。ポリ乳酸ナノファイバーの複合化により、ESO 単独の硬化物と比較して力学強度が著しく向上し、更にポリ乳酸不織布より高い強度を示した。また、複合材料の断面観察により、ポリ乳酸ナノファイバーが油脂ポリマーマトリックス中に均一に分散していることが確認され、このことが高強度と透明性機能の発現に重要な役割を果たしていると考えられる。

以上の結果より、高強度のセルロースファイバーを導入することにより、エポキシ化油脂コンポジットは油脂硬化物のゴム領域においても高い貯蔵弾性率が維持され、室温時における機械的強度が大きく向上することが明らかとなった。また、本コンポジットは植物資源である油脂とセルロースからなる高性能材料であり、カーボンニュートラルの観点から、炭素循環を通じて持続的に廃棄・再生産が可能で、循環型社会の構築に貢献できる新素材として期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

宇山 浩、再生可能資源を利用した油脂ベース複合材料の開発、日本接着学会誌、**45**, 102-107 (2009)、査読無

宇山 浩、電界紡糸による機能性不織布の開発、繊維機械学会誌、**61**, 481-486 (2008)、査読無

宇山 浩、ポリ乳酸ナノファイバー、高分子、**57**, 48 (2008)、査読無

宇山 浩、植物油由来ポリマー、機能材料、**28**(5), 30-36 (2008)、査読無

宇山 浩、植物油から植物樹脂へ、バイオインダストリー、**25**(4), 68-74 (2008)、査読無

宇山 浩、電界紡糸ナノファイバー不織布、化学と生物、**46**, 101-107 (2008)、査読無

宇山 浩、バイオプラスチックの新展開、化学工業、**59**, 48-54 (2008)、査読無

N. Imai, H. Kageyama, H. Uyama, High-performance Nanofiber-reinforced Composite from All Bio-based Materials, *Chem. Lett.*, **36**, 698-699 (2007)、査読有

辻本 敬、宇山 浩、天然油脂を基盤とするバイオベースポリマーの開発、ネットワークポリマー、**28**, 114-123 (2007)、査読有

〔学会発表〕(計 15 件)

宇山 浩、植物油を基盤とする高性能バ

イオプラスチック、化学工学会第 74 年会先端化学産業技術プログラム、平成 21 年 3 月 18 日、横浜国立大学

宇山 浩、高性能・高機能バイオベースポリマー、色材協会関西支部 色材用高分子材料講座、平成 20 年 12 月 3 日、大阪科学技術センター

宇山 浩、植物油を基盤とするバイオプラスチックの開発、バイオマス研究会 JBPA 技術委員会共催講演会、平成 20 年 11 月 10 日、大阪大学

宇山 浩、バイオプラスチックの新展開、BioJapan2008、平成 20 年 10 月、横浜パシフィコ

宇山 浩、バイオプラスチックの新展開、バイオマスセミナー、平成 20 年 8 月 22 日、大阪科学技術センター

宇山 浩、エポキシ化油脂を用いた高性能複合材料、エポキシ樹脂技術協会、平成 20 年 5 月 22 日、グランドヒル市ヶ谷

宇山 浩、高性能・高機能バイオベースポリマー、日本ゴム協会関西支部 4 月例会講演会、平成 20 年 4 月 24 日、大阪市立大学文化交流センター

宇山 浩、バイオプラスチックの新展開、日本化学会第 88 春季年会「アドバンスト・テクノロジー・プログラム」、平成 20 年 3 月 29 日、立教大学

宇山 浩、電界紡糸ファイバー不織布のバイオ分野への応用、日本繊維機械学会ナノファイバー研究会第一回研究例会、平成 20 年 3 月 12 日、大阪科学技術センター

宇山 浩、高性能・高機能バイオベース高分子材料、産業技術総合研究所環境・エネルギーシンポジウムシリーズ 4、平成 20 年 2 月 15 日、つくばカピオ

宇山 浩、植物油を基盤とするバイオマプラスチック、日本バイオプラスチック協会技術報告会、平成 20 年 1 月 18 日、ラフォーレ伊東

宇山 浩、ポリ乳酸系ナノファイバーのバイオマテリアルへの応用、第 29 回日本バイオマテリアル学会、平成 19 年 11 月 26 日、千里ライフサイエンスセンター

宇山 浩、植物油を基盤とするバイオベース高分子材料の開発、日本油化学会オレオマテリアル部会セミナー、平成 19 年 11 月 2 日、東京理科大学森戸記念館

宇山 浩、高性能・高機能バイオベース高分子材料、高分子学会関西支部 高分子サロン、平成 19 年 9 月 27 日、大阪弥生会館

宇山 浩、植物原料からつくる高性能高分子材料、科学工学技術研究会、平成 19 年 9 月 9 日、東京八重洲ホール

〔図書〕(計 2 件)

宇山 浩、バイオマスの資源利用：エポキシ化油脂を用いた高性能複合材料、「総説 エポキシ樹脂 最近の進歩」, エポキシ樹脂技術協会（東京）, pp202-207 (2009).
宇山 浩、植物油脂由来ポリマー、「ホワイトバイオテクノロジー；エネルギー・材料の最前線」, 木村良晴、小原仁美監修、シーエムシー（東京）, pp48-55 (2008).

〔その他〕

ホームページ

<http://>

www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~uyamaken/

6 . 研究組織

(1)研究代表者

宇山 浩 (UYAMA HIROSHI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70203594

(2)研究分担者

辻本 敬 (TSUJIMOTO TAKASHI)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90425041

(3)連携研究者