

バイオマスを原料とする プラスチック代替材料

同志社大学
理工学部 機能分子・生命化学科
教授 水谷 義



2023年2月21日

従来技術とその問題点

プラスチックは、優れた力学特性、加工性のよさ、軽量、安価などの理由で幅広く利用されているが、

生分解性の低さによる環境汚染
化石資源である石油に依存

等の問題がある。

カーボンニュートラルであるバイオマスを利用して、上記のような特性をもつ材料を開発する。

木材 セルロース

骨 リン酸カルシウム＋タンパク質

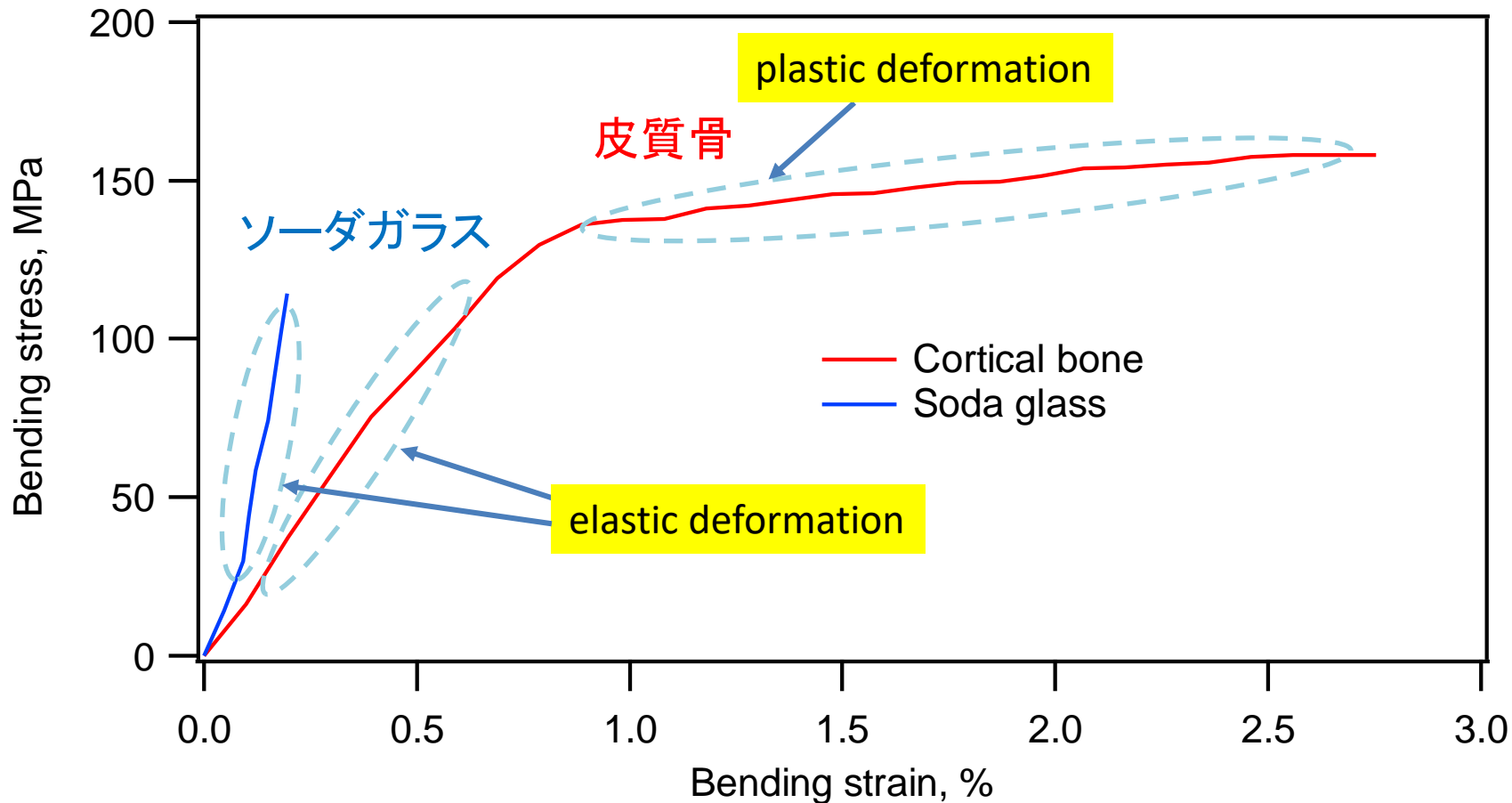
貝殻 炭酸カルシウム＋多糖類

歯 リン酸カルシウム＋タンパク質

カニの殻 キチン、炭酸カルシウム

	骨	歯象牙質	エナメル質	貝殻
密度 g/cm ³	1.96	2.16	2.88	2.8
無機物 Wt%	60-70	65-70	95-97	95
無機相	Hydroxyapatite (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂)	HAP	HAP	Aragonite (CaCO ₃)
有機物 Wt%	25-35	20	0.7-1	5
有機相	コラーゲン	コラーゲン	エナメルタン パク質	β-キチン

バイオセラミックスと ガラスの応力-歪曲線



R. Wang and H. S. Gupta, *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. 41:41–73

Y. Nishi, A. Kadowaki and T. Sinoda, *Materials Transactions*, 2004, 45, 3314.

塑性変形とクラック伝達に対する抵抗

板状の無機結晶(大きなアスペクト比、骨・貝とも、7~15)

有機-無機の層状構造、広い接触面積 150 m²/g

変形時に有機-無機界面がスリップしエネルギーを吸収



剛直な無機結晶
200 nm x 2 nm

柔軟な繊維状の有機高分子

レンガーモルタル構造

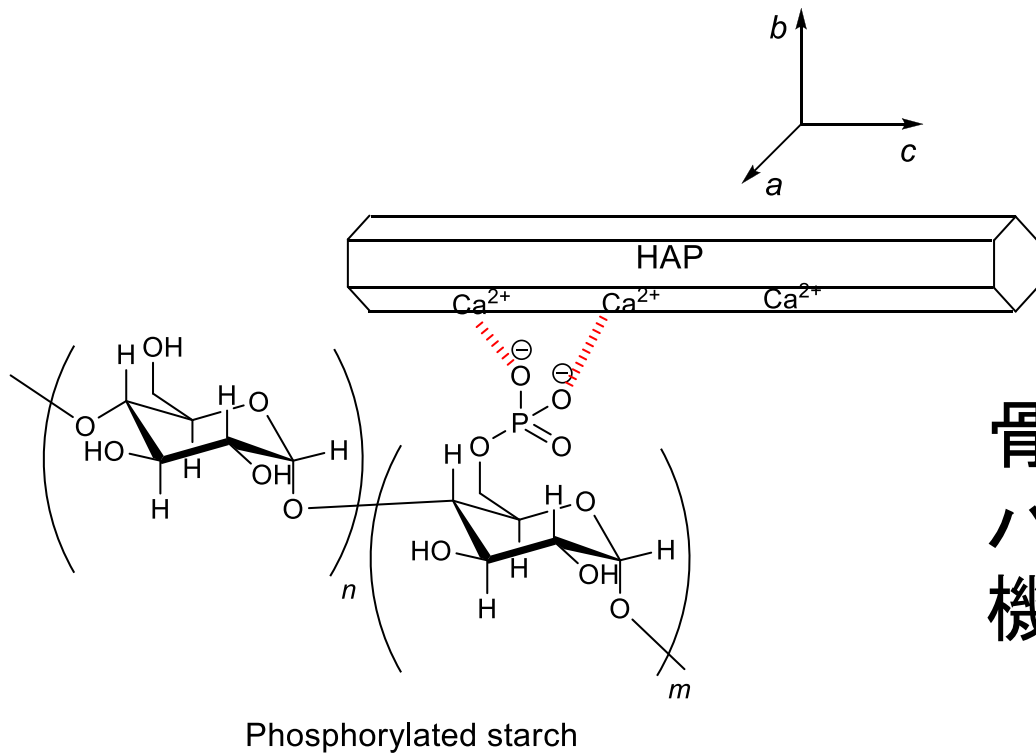
複合材料： ガラス繊維強化プラスチック、タイヤ

有機成分と無機成分の分離が困難
再生利用が困難

骨： 細胞質のイオンの恒常性に寄与

容易に無機成分を取り出せる
骨から温水で容易にゼラチンを抽出できる

リン酸基含有タピオカデンプンとHAPを共沈法で複合化

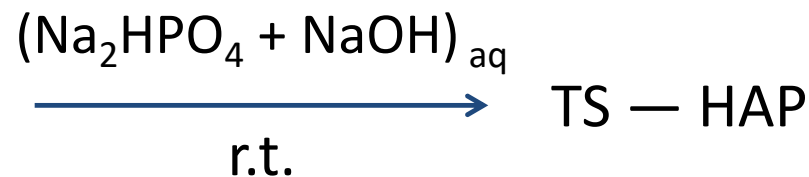
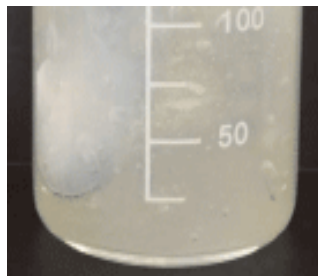


骨のような高靱性をもつ
バイオマスハイブリッド
機械材料へ

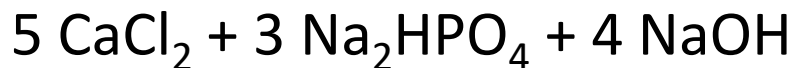
タピオカデンプンと ヒドロキシアパタイトの共沈殿



→
90 °C

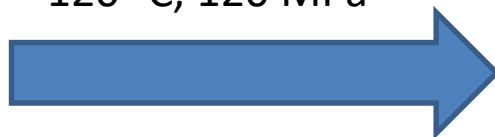


TS in CaCl_2 aq

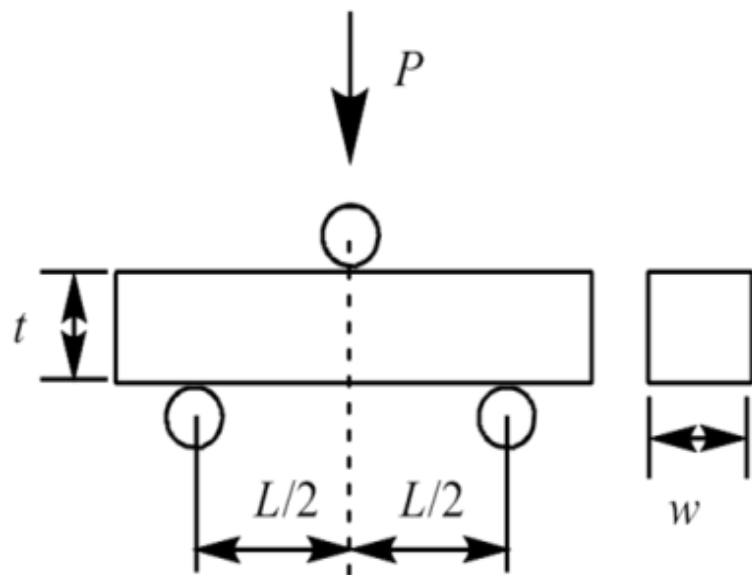
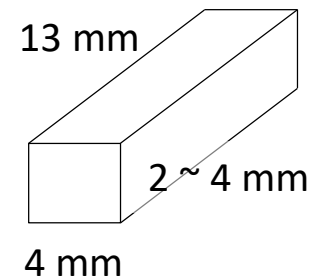


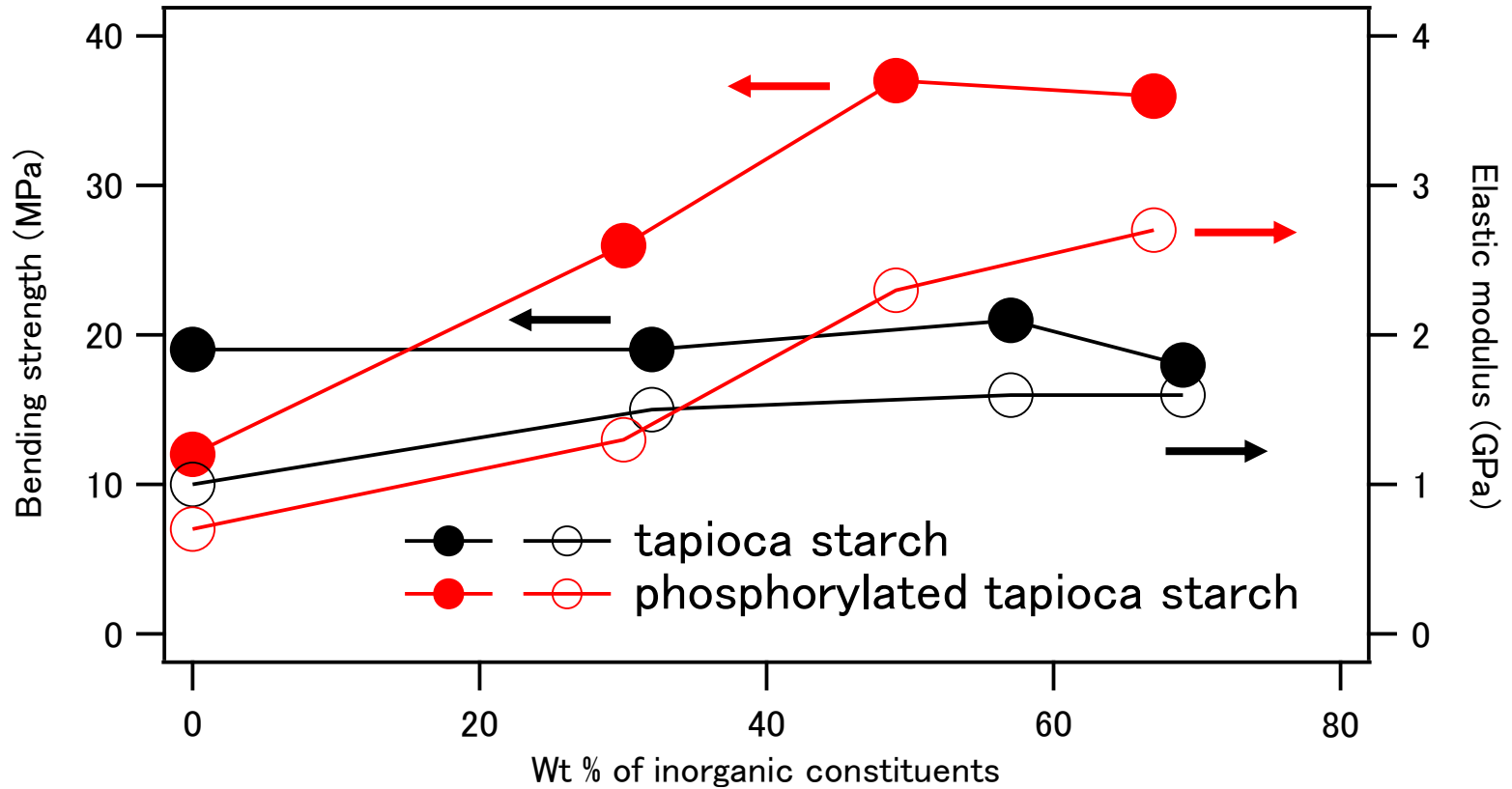


120 °C, 120 MPa



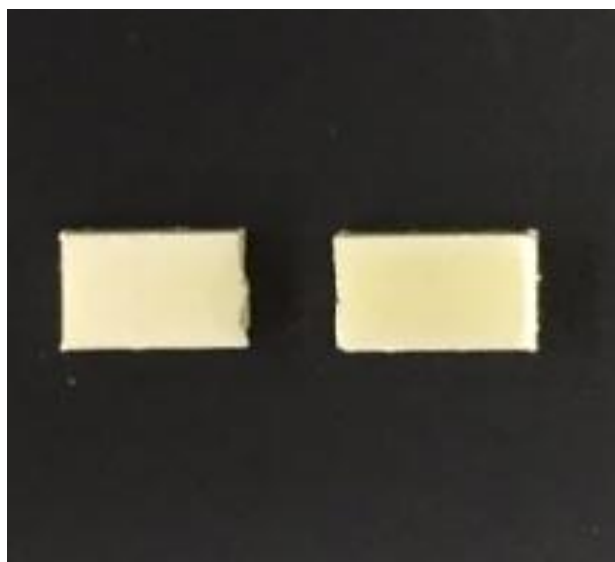
5 min





成形物の破壊のされ方を比較 (PTS-HAP vs TCNF-HAP)

PTS-HAP (共沈温度: 70 °C) TCNF-HAP (共沈温度: 70 °C)

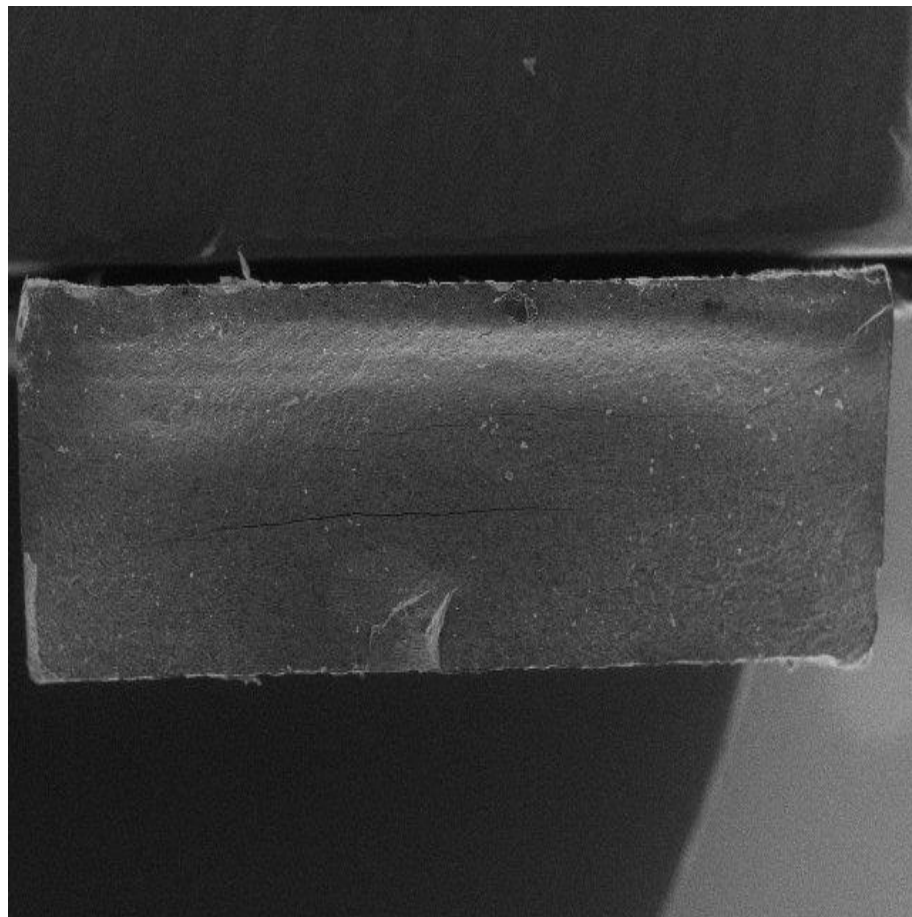


破断する(脆性破壊)

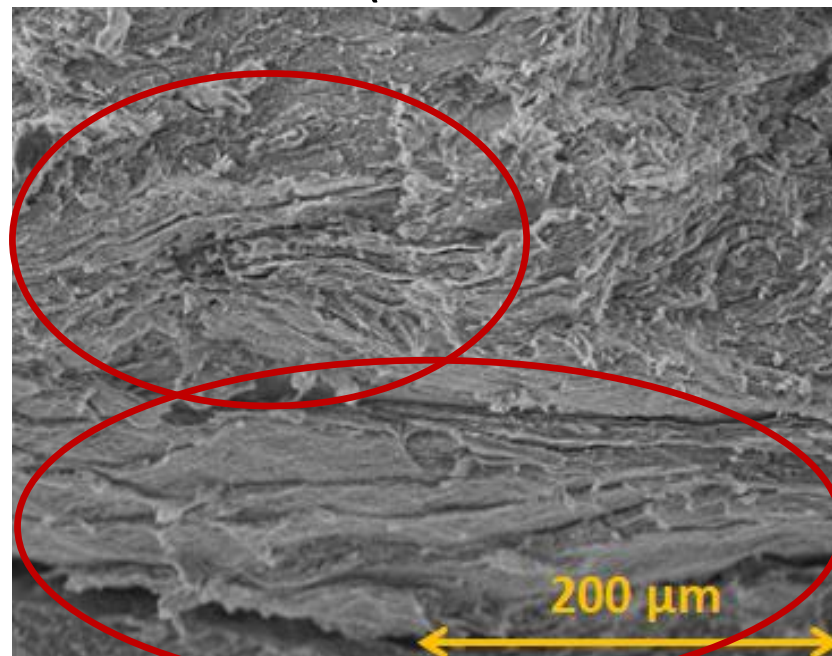


ヒビ、あるいは曲がるのみ
(破断されない)

デンプン-HAP (共沈温度: 70 °C)



TCNF-HAP (共沈温度: 70 °C)



$140 \pm 30 \mu\text{m}$ ($\gg 2\text{-}3 \mu\text{m}$)

Fibrous structure formed by TCNF₁₃

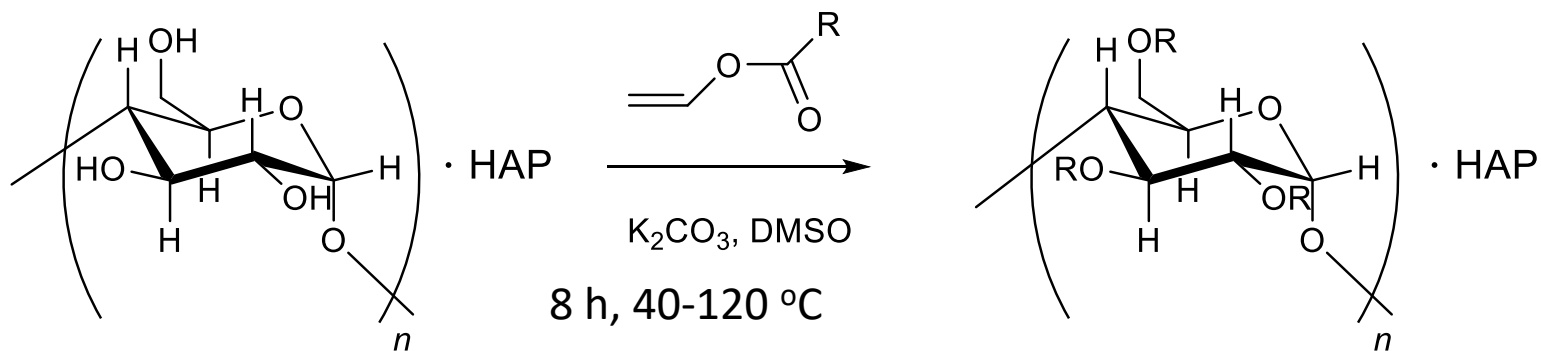


100 μm

V. Ziv, H.D. Wagner, S. Weiner, *Bone*, 18, 417-428 (1996)

曲げ強度、弾性率、密度の プラスチックとの比較

	σ_b (MPa)	E_b (GPa)	d (g/cm ³)
TCNF - HAP (IC: 70 wt%,)	57 ± 2	4.1 ± 0.1	1.59 ± 0.01
HD-PE	20	0.88	0.95
PP	37	1.35	0.91
PVdC	29 - 44	—	1.65 - 1.72
ABS	64	2.5	1.05
PET	96 - 131	2.4	1.29 - 1.40
PMMA	118	3.7	1.3



Composite 1 (HAP 45 wt%)

Composite 2 (HAP 66 wt%)

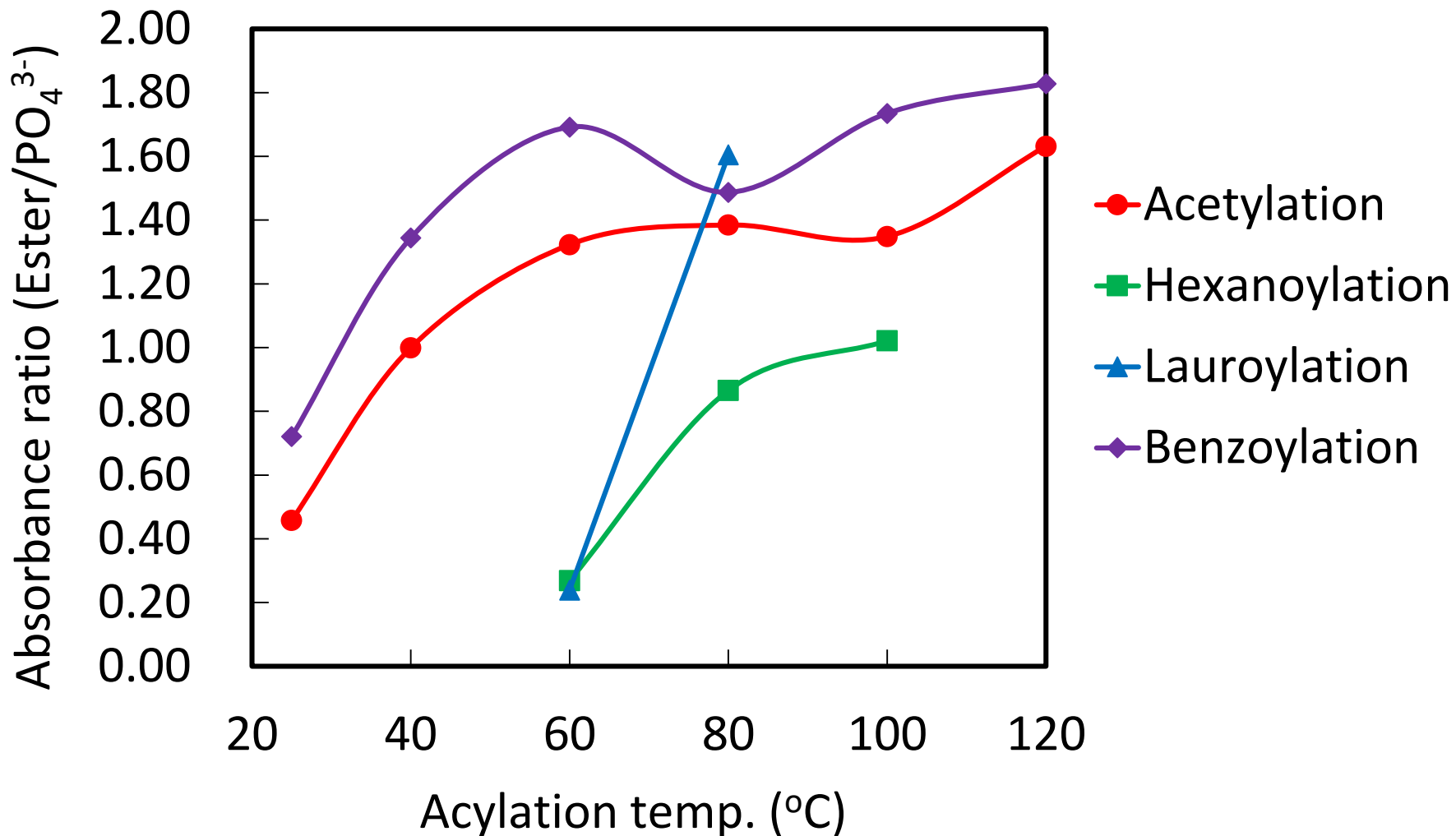
Composite Acetate (R = COCH₃ or H)

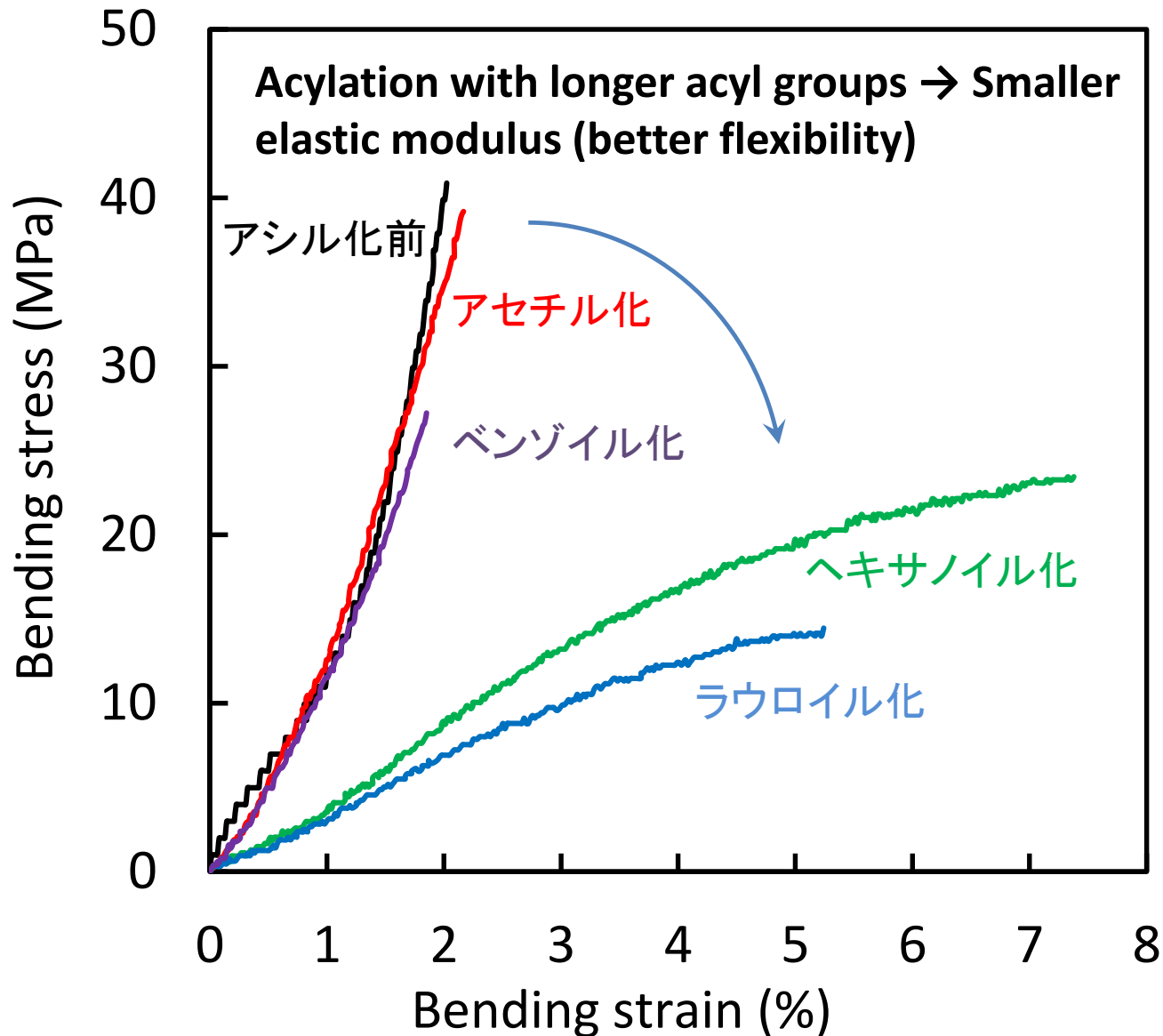
Composite Benzoate (R = COC₆H₅ or H)

Composite Hexanoate (R = CO(CH₂)₄CH₃ or H)

Composite Laurate (R = CO(CH₂)₁₀CH₃ or H)

K. Okuda, Y. Aoyama, K. Hirota, T. Mizutani, *ACS Applied Polymer Materials*, **2022**, 4, 1666-1674.





アセチル体
ベンゾイル体 : 120 °C, 120 MPa

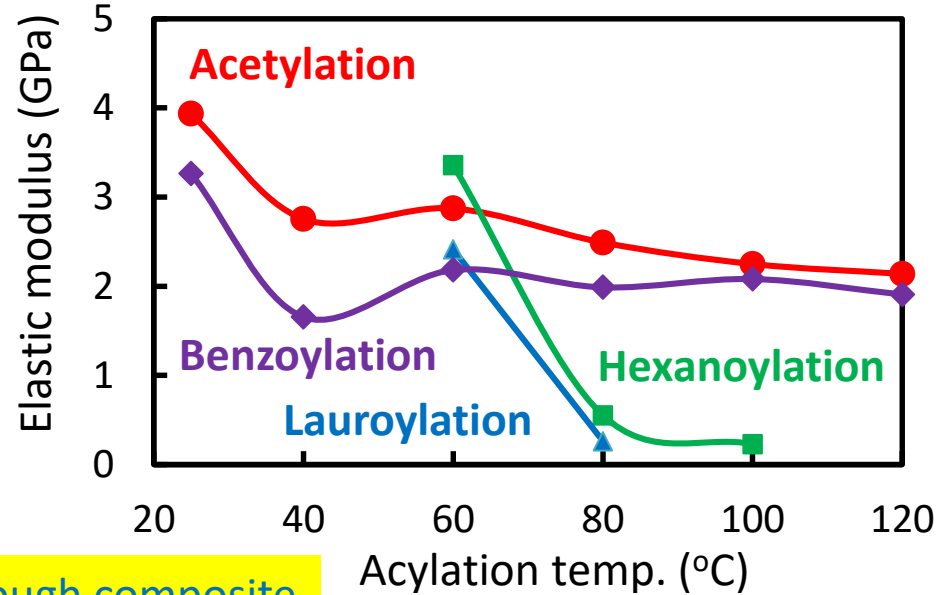
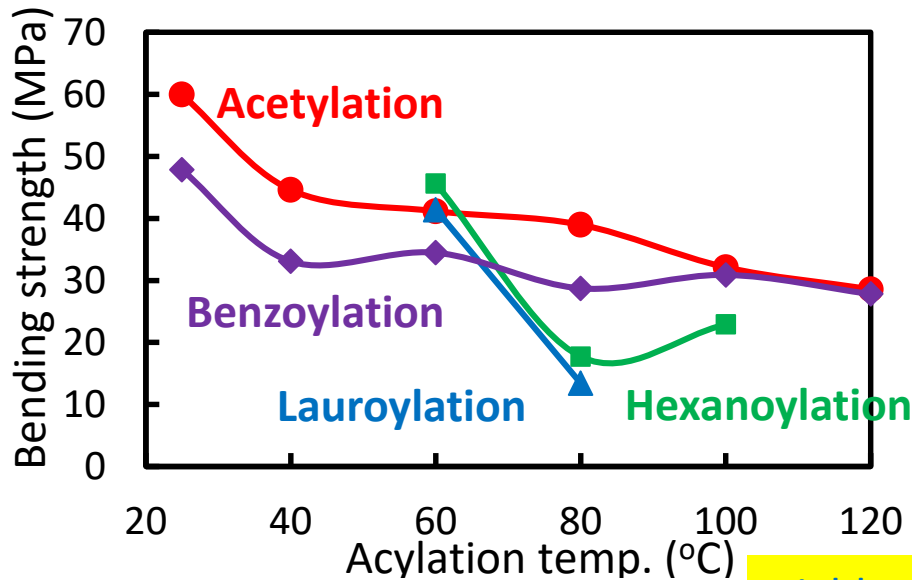
ヘキサノイル体 :
ラウロイル体

成型不能

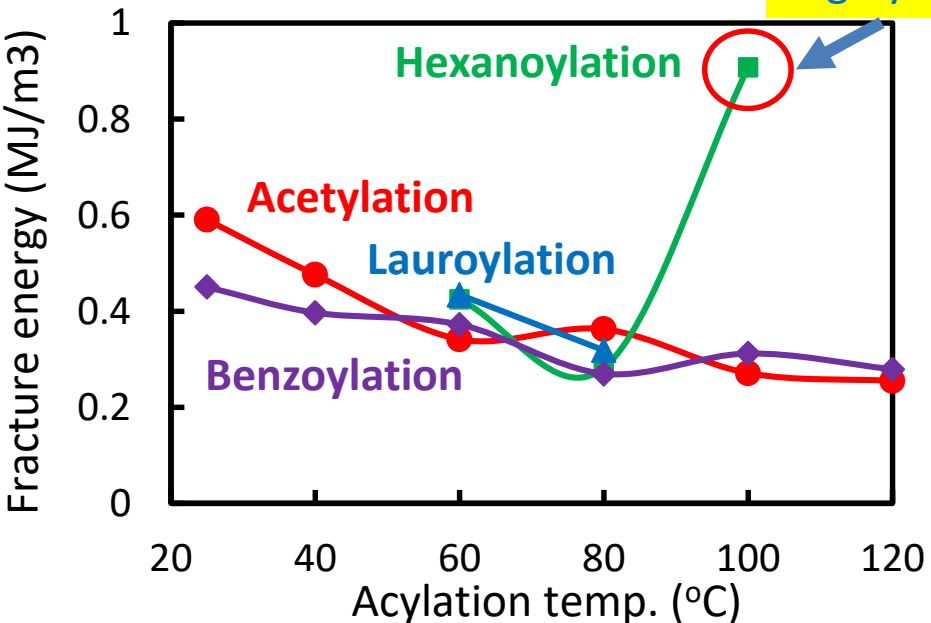


熱可塑性

60 °C, 120 MPa



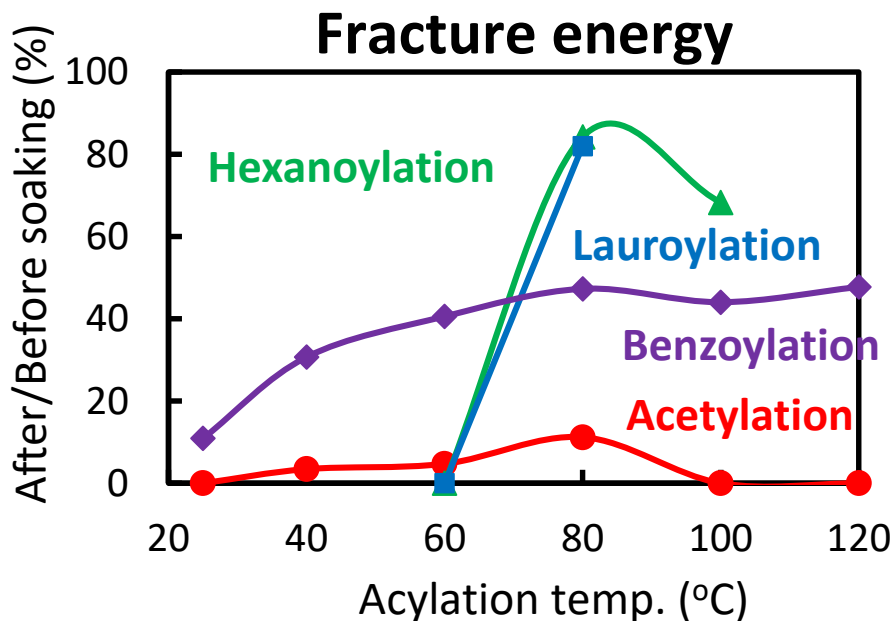
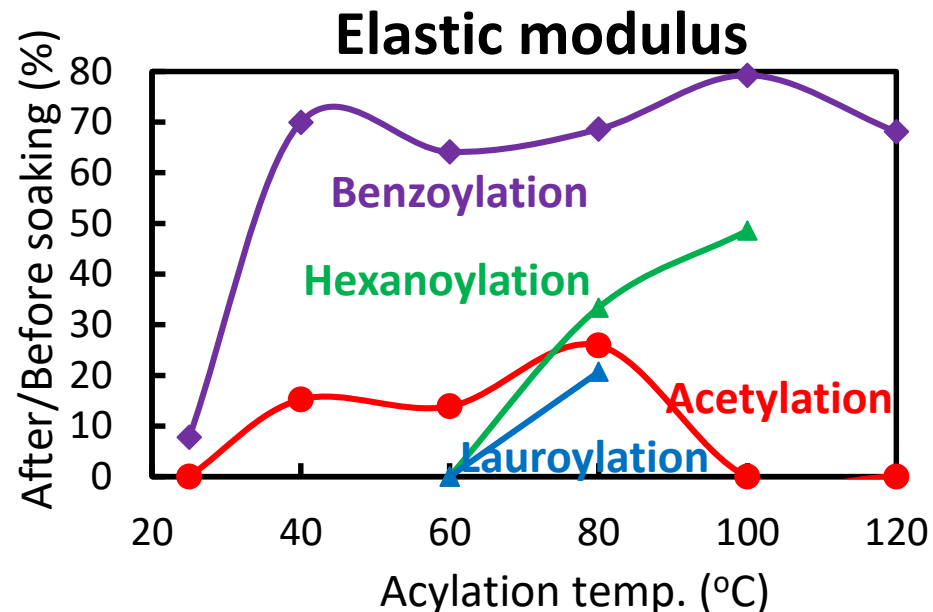
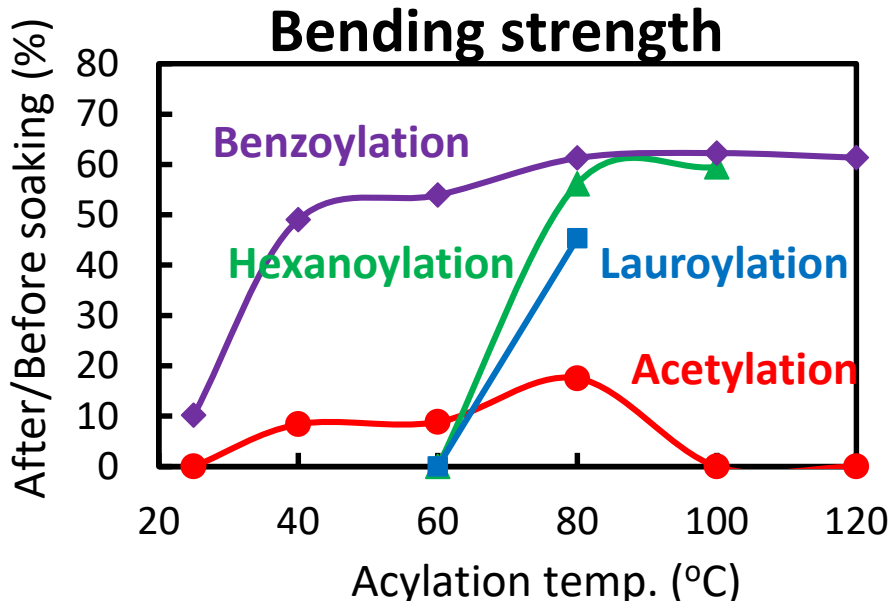
Highly tough composite



強度、剛性：アセチル体、
ベンゾイル体

靱性：ヘキサノイル体

	アセチル化			ベンゾイル化			ラウロイル化			アシル化前
	80	100	120	80	100	120	80	100	120	
アシル化温度 (°C)	80	100	120	80	100	120	80	100	120	
Composite 1 (HAP 45%)	9.1	6.2	6.0	3.0	3.7	3.0	6.8	2.9	0.9	121
Composite 2 (HAP 66%)	12.6	11	11	6	6.8	5.2	-1	3	1.0	136



水を吸収後

剛性を保持：ベンゾイル体

靱性を保持：ヘキサノイル、

ラウロイル体

- 天然由来のバイオマスによる力学材料の合成
(低環境負荷、カーボンニュートラル)
- 繊維構造の有機高分子による高靱性
- 複合体をアシル化することにより耐水性の向上、
熱可塑性の発現
- アシル基の種類によって弾性率、熱可塑性、
吸水率などを調整可能
- 化石資源に依存しない構造材料

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、環境負荷を改良することに成功した。
- 従来は耐水性の点で汎用の使用に限定があったが、耐水性を付与することで、使用範囲が広がった。

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、汎用プラスチックやエンジニアリングプラスチックに適用することで環境負荷を低減するメリットが大きいと考えられる。
- 生体適合性に着目すると、人工骨や人工関節といった分野や用途に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 現在、成型方法として金型を用いた加圧成型が可能なところまで開発済み。
しかし、他の成型方法の適用が可能かどうか、未検討である。
- 今後、生体適合性について実験データを取得し、人工骨などに適用していく場合の条件設定を行っていく。

企業への期待

- 未検討の新しい成型加工技術については、加工技術を専門とする企業との協力により克服できると考えている。
- プラスチックの製造技術を持つ、企業との共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 有機－無機複合体及びその製造方法並びに有機－無機複合体成形物
- 出願番号 : 特願2021-156320
- 出願人 : 学校法人同志社
- 発明者 : 水谷義、奥田耕平、青山安宏

お問い合わせ先

同志社大学 リエゾンオフィス

T E L : 0 7 7 4 - 6 2 - 6 2 2 3

E-mail : jt-liais@mail.doshisha.ac.jp