

アカシア材からのナノファイバー製造*

矢野 浩之**, 阿部 賢太郎***

Extraction of nanofibers from *Acacia mangium**

Hiroyuki Yano** and Kentaro Abe***

概要

パルプの主たる構成要素は、高強度・高弾性・低熱膨張のセルロースナノファイバーである。この様な高性能ナノファイバーでありながら、セルロースナノファイバーの工業的利用は解繊コスト、ナノファイバー故の取り扱いの難しさなどから、これまでほとんどなされてこなかった。しかし、持続型低炭素社会の早期実現に向け、新規の低環境負荷グリーンナノ材料として、近年、北欧や北米で急速に研究が活発化し、多くの新規技術が開発されている。本稿では、セルロースナノファイバーの製造技術と利用について概説した後、アカシヤマンギウムからのナノファイバー製造について紹介する。

1. はじめに

紙・パルプは、成長が旺盛なアカシヤマンギウム、ユーカリを始めとする早生樹の重要な用途の一つである。パルプは、言うまでもなく木材を始めとする植物資源を細胞レベルまで解したものであるが、その細胞が、幅 10 - 50 nm のセルロースナノファイバーで構築されていることは、ほとんど知られていない (図 1)。リグニンやヘミセルロースを取り除いた溶解パルプでは、そのほとんどを、このナノファイバーが占める。地球上には 1 兆 8 千億トンのバイオマス資源が存在すると言われているが、約半分はセルロースである。その全てがおそらくこのナノファイバーの形態を取っていると考えられることから、セルロースナノファイバーはほぼ無尽蔵のナノファイバーと言って良い。

驚くべきことに、このナノファイバーは細いだけでなく、セルロースの伸びきり鎖の微結晶で出来ているため、鋼鉄の 1/5 の軽さで、その 5 倍以上の強度 (2-3 GPa) を示す¹⁾。これは防弾チョッキに用いられるアラミド繊維に匹敵する強度である。また、線熱膨張係数 (CTE) がガラスの 1/50 以下 (0.1 ppm/K) と極めて小さい²⁾。さらに、弾性率が -200°C から +200°C の範囲でほとんど動かない³⁾。

このような高性能ナノファイバーでありながら、その工業的利用はナノファイバーレベルまでの解繊コ

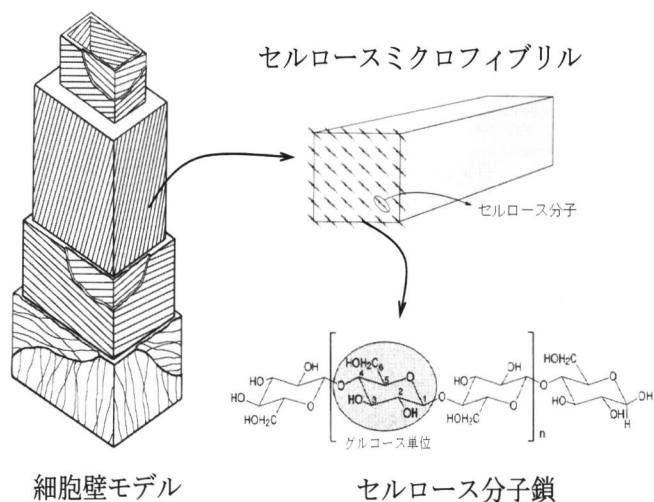


図 1 : 木材の細胞構造とセルロースナノファイバー

*2011 年 8 月 9 日受理

** 〒611-0011 宇治市五ヶ庄 京都大学生存圏研究所生物機能材料分野 E-mail: yano@rish.kyoto-u.ac.jp

*** 〒611-0011 宇治市五ヶ庄 京都大学生存圏研究所生物機能材料分野 E-mail: abekentaro@rish.kyoto-u.ac.jp

スト、ナノファイバー故の取り扱いの難しさなどから、これまでほとんどなされてこなかった。しかし、持続型低炭素社会の早期実現に向け、新規の低環境負荷グリーンナノ材料として、近年、北欧や北米で急速に研究が活発化している。昨年末からは国際標準化に向けた動きも始まった。本稿では、セルロースナノファイバーの製造技術と利用について概説した後、アカシアマンギウムからのナノファイバー製造について紹介する。

2. セルロースナノファイバー

セルロースナノファイバーには、解繊方法によって、もともと基本となる単位である幅 4 nm のセルロースマイクロフィブリル（シングルセルロースナノファイバー）から（図1）、それが数本のゆるやかな束となって細胞壁中での基本単位として存在するセルロースマイクロフィブリル束（図2、幅 10–20 nm）、マイクロフィブリル束がさらに数十–数百 nm の束となりクモの巣状のネットワークを形成しているマイクロフィブリル化セルロース（MFC）などがある⁴⁾。

木材パルプなど植物系繊維材料からのセルロースナノファイバー製造について種々の方法が開発されている⁵⁾。数% 濃度のパルプスラリーについて行う低濃度での解繊技術としては、高圧ホモジナイザー法、マイクロフリュイダイザー法、グラインダー磨砕法、凍結粉碎法、超音波解繊法がある。最近では、パルプ水溶液を高速で攪拌するだけでナノファイバー化出来るようになってきている⁶⁾。低濃度での解繊は均一なナノファイバーを得やすいが、解繊効率やその後の脱水プロセスに起因してコスト高である。これに対して、固形分が数十%程度のパルプ・水混合物を出発点とした解繊技術として二軸混練機などを用いた強せん断混練法やボールミル粉碎法などがある。ポリマー存在下での混練や粉碎によるナノファイバー化は、ポリマー中への均一フィラー分散を同時に行える可能性があり、複合材料におけるナノファイバー利用に有利である。

齊藤・磯貝らは、TEMPO (2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy radical) を触媒に使い、非晶領域にある 6 位のセルロース水酸基を水系で選択的にカルボキシル化すると、ナノファイバー相互の反発性が高まり、ナノファイバー化が促進されことを明らかにしている⁷⁾。ミキサー等の極めてゆるやかな攪拌処理でマイクロフィブリルのレベルまで均一にナノファイバー化できる。さらに、乾燥後、ナノファイバーを水中に再分散させることも可能である。同様の効果は、カルボキシメチル化処理でも認められている。ナノファイバー化の促進については酵素処理による検討も行われている⁵⁾。また、植物パルプや動物性セルロースナノファイバー（ホヤ）を強酸で処理し、ホモジナイザー等で切断すると針状結晶物質、ナノウィスカーが得られる⁵⁾。これら化学処理や酵素処理、酸処理等の複合で、解繊時のエネルギーを大きく低下させ、ナノファイバーの生産性を向上できるが、一方で、得られるナノファイバーの強度や耐熱性、吸湿性といった特性に注意を払う必要もある。また、実用化にあたっては、これらの処理にかかるコストも考慮しなければならない。

セルロースナノファイバーの特徴として、すべての植物資源を原料にできる点が挙げられる。木材以外に、稲ワラや麦ワラ等の農産廃棄物、古紙、砂糖大根やジャガイモの絞りかす、焼酎カス等の産業廃棄物からも幅 10–50 nm 幅のナノファイバーが得られている^{8–10)}。薄く広く分布するバイオマス資源の特徴を活かせば、ありふれた資源からの地域自立型高性能ナノファイバーの製造と利用が可能である。

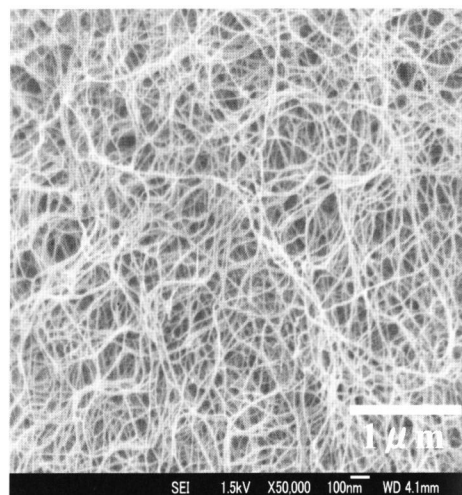


図2：木材細胞壁中のセルロースナノファイバー束の走査型電子顕微鏡写真。京都大学 粟野博士提供

3. ナノファイバー補強透明材料¹¹⁻²¹⁾



図3：セルロースナノファイバー補強透明材料（左）とそれを基板に用いた有機EL発光素子（右）

グラインダー処理で得た均一ナノファイバーは、光の波長（可視光波長：400-800 nm）に比べ十分に細いことから、透明性を損なうことなく透明材料を補強できる^{6, 12-20)}（図3）。セルロースナノファイバーで強化した透明材料（アクリル樹脂、エポキシ樹脂）は、プラスチックの様にフレキシブルでありながら、ガラスのように線熱膨張が小さい。また、熱伝導率もガラス並に高い。このことから、ロール状シートに有機発光素子や有機トランジスター、有機太陽電池を連続的に印刷していく、Roll to Roll プロセス用の透明基板として注目されている。セルロースナノファイバーの優れた環境調和性は、Roll to Roll プロセスで大量製造されたフラットパネルディスプレイや太陽電池の廃棄においても重要であろう。本材料については、三菱化学と王子製紙が事業化に向けた検討を共同で行っている（平成 22 年 1 月 7 日プレスリリース）。

さらに、ナノファイバー間の空隙をナノレベルにまで小さく制御し、シート表面を平滑化することにより、セルロースナノファイバーだけで透明な低熱膨張材料（CTE：8.5 ppm/K）が得られている（図4）。この材料は、紙の様に折りたたむことができる。

これまで我々は何世紀にもわたり紙に印字することで情報を伝えてきたが、セルロースナノファイバー材料がディスプレイの基板材料として実用化されれば、持続型で低環境負荷の“透明紙”に印刷された電子回路や発光素子を通じて情報を得ることになる。そうなれば 21 世紀も情報媒体は紙である。

4. 構造用ナノファイバー補強材料²²⁻³⁰⁾

軽量・高強度のセルロースナノファイバーには、構造用プラスチックの補強繊維としての期待も大

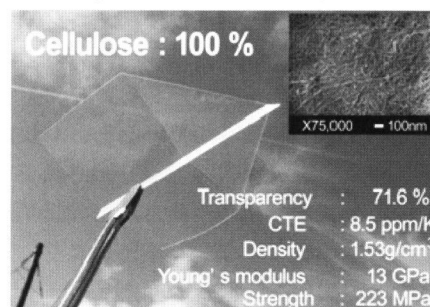


図4：100% セルロースナノファイバーで出来た透明材料

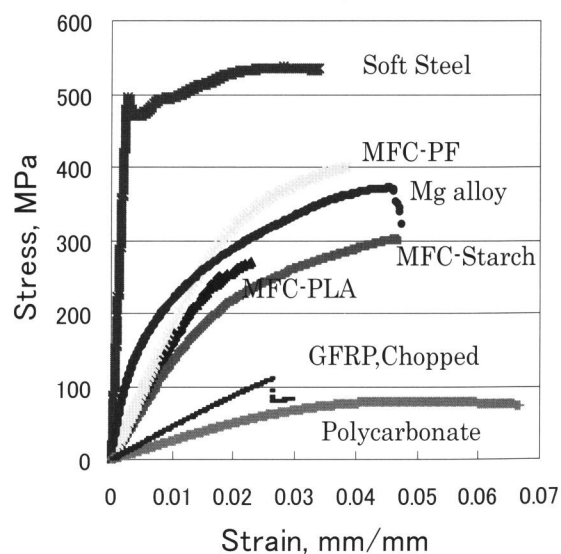


図5：マイクロフィブリル化繊維成形材料と他材料の強度特性比較

きい。高圧ホモジナイザーで解繊したナノファイバー（マイクロフィブリル化セルロース：MFC）を用いてシートを作製し、フェノール樹脂を注入後、積層、硬化すると（シートモールディング法）、鋼鉄の 1/5 の軽さで鋼鉄なみの強度の成形材料が得られる（図 5，MFC-PF、繊維率約 90%）²²⁻²⁶。軽量、高強度は材料の基本である。自動車・航空機・電車など移動体においては、車体の軽量化を通じた燃費の向上、炭酸ガス排出の削減が必須であることから、その特性は特に重要である。

バイオベースのナノファイバーとしての特徴を強調するのであれば、同じくバイオベースのポリマーであるポリ乳酸樹脂との複合化が考えられる²⁷⁻³⁰。100% バイオベースのナノコンポジットである。10% のセルロースナノファイバー添加で結晶性ポリ乳酸樹脂の弾性率および強度は、それぞれ約 1.3 倍にまで増大する。面白いのはナノファイバーネットワークにより、高温側で高い弾性率が保たれる点である²⁸⁻²⁹。通常、ポリ乳酸樹脂単体では完全に結晶化しないと高温の金型から取り出せないが、セルロースナノファイバーで補強すると結晶化度 15% の樹脂であっても変形せずに取り出すことが出来る。ここに結晶核剤を加え結晶化を促進すると、結晶化ポリ乳酸樹脂単体より優れた力学的特性を有する射出成形体を、ポリプロピレン樹脂に匹敵する短い成形サイクルで製造できる³⁰。

5. アカシアマンギウムからのナノファイバー製造

アカシアマンギウムの木粉から、亜塩素酸ナトリウムおよび水酸化カリウムによりリグニン、ヘミセルロースを除去しパルプを得た。その 0.8% 濃度懸濁液をグラインダーで処理することで、パルプのナノ解繊を試みた。パルプと得られたナノファイバーについて図 6 に示す。

図に示すスケールバーからアカシアマンギウムパルプ（幅約 20 μm ）の 1,000 分の 1 の細さのナノファイバーから構築されていることがわかる（図 6）。さらに、図 6 の右図より、そのナノファイバーが、同じ繊維径を保った状態で取り出されていることがわかる。アカシアマンギウムパルプは細胞壁が厚壁のためか、ヒノキやスプルスなどの針葉樹パルプに比べ解繊性に多少難があったが、ナノ化における大きな支障とはなっていない。本結果より、アカシアマンギウムもセルロースナノファイバー源として利用出来ることが明らかになった。

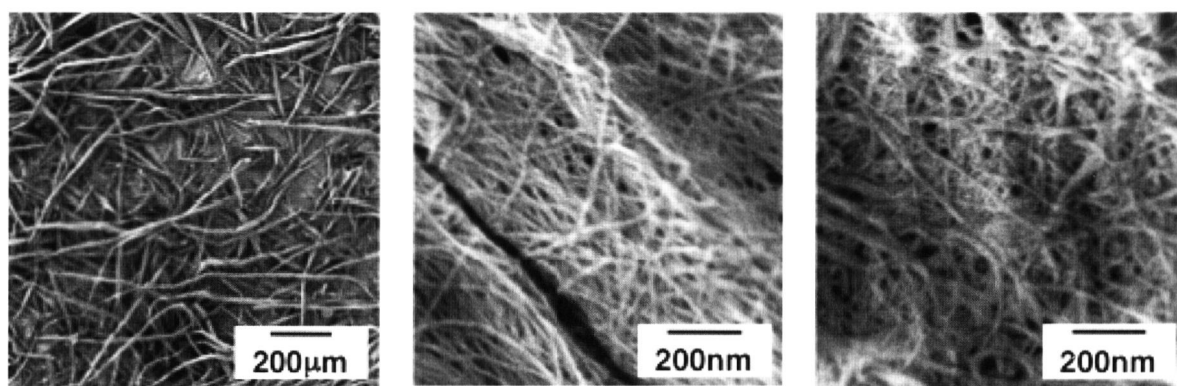


図 6 : アカシアマンギウムパルプ（左、中）とそれを解繊したセルロースナノファイバー（右）の走査型電子顕微鏡写真

6. おわりに

セルロースナノファイバーは、我が国における川上から川下までの幅広い産業、すなわち、製紙産業、化学産業、繊維産業、自動車産業、IT 産業、食品産業、医療産業、成型加工業等に関わる材料であり、即効性があるため、短期間で大きな経済効果が期待できる。

これまで我が国の化学産業は、海外から持ってきた石油を始めとする化石資源を使って、様々な材料や製品を作ってきた。また、それらが現在の快適な生活を支えている。しかし、10 数年前に 1 バレル 20 ド

ル前後を推移していた原油価格は、最近では 100 ドルを超え、工業原料としての利用が難しくなって来ている。将来的には、植林から紙・パルプの製造加工まで幅広い範囲でバイオマス利用に関する多くの技術を蓄積している製紙産業と、化石資源からの多様な材料製造について多くの技術を蓄積している化学産業が連携して、セルロースナノファイバーをベースに様々なナノ材料を製造し、自動車、家電、建材、IT、包装容器にどんどん使っていく時代が来るだろう。それにより化石資源ベースの材料の単なる置き換えではなく、もっと強い、もっと優れた材料を、植物資源から創ることが可能になる。

参考文献

- 1) Page, D. H. and EL-Hosseiny, F., The mechanical properties of single wood pulp fibres, *Journal of Pulp and Paper Science*, **9**, 99-100, 1983.
- 2) Nishino, T., Matsuda, I. and Hirao, K., All-cellulose composite, *Macromolecules*, **37**, 7683-7687, 2004.
- 3) Nishino, T., Kotera, M. and Kimoto, M., Temperature dependence of the elastic modulus of the crystalline regions of cellulose, *Proc. 2nd Intn'l Cellulose Conf. 2007*, 125pp, October, 2007.
- 4) Turbak, A. F., Snyder, F. W. and Sandberg, K. R., Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential, *Applied Polymer Symposium*, **37**, 815-827, 1983.
- 5) 矢野浩之, セルロースナノファイバーの製造と利用, 日本エネルギー学会誌, **89**(12), 1134-1140, 2011.
- 6) Uetani, K. and Yano, H., Nanofibrillation of Wood Pulp Using a High-Speed Blender, *Biomacromolecules, in press*
- 7) Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J., Vignon, M., Isogai, A., Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose, *Biomacromolecules*, **7**(6), 1687-1691, 2006.
- 8) Abe, K. and Yano, H., Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber, *Cellulose*, **16**(6), 1017-1023, 2009.
- 9) Abe, K. and Yano, H., Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates isolated from fiber and parenchyma cells of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*), *Cellulose*, **17**(2), 271-277, 2010.
- 10) 矢野浩之, H19 年度 NEDO 国際共同研究先導調査報告書
- 11) Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A. N., Nogi, M., Matsuura, T., Hikita, M. and Handa, K., Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers, *Advanced Materials*, **17**(2), 153-155, 2005.
- 12) Nogi, M., Handa, K., Nakagaito, A. N. and Yano, H., Optically transparent bionanofiber composites with low sensitivity to refractive index of the polymer matrix, *Applied Physics Letters*, **87**, 243110, 2005.
- 13) Nogi, M., Ifuku, S., Abe, K., Handa, K., Nakagaito, A. N. and Yano, H., Fiber-content dependency of the optical transparency and thermal expansion of bacterial nanofiber reinforced composites, *Applied Physics Letters*, **88**, 133124, 2006.
- 14) Nogi, M., Abe, K., Handa, K., Nakatsubo, F., Ifuku, S. and Yano, H., Property enhancement of optically transparent bio-nanofiber composites by acetylation, *Applied Physics Letters*, **89**, 233123, 2006.
- 15) Ifuku, S., Nogi, M., Abe, K., Handa, K., Nakatsubo, F. and Yano, H., Surface Modification of Bacterial Cellulose Nanofibers for Property Enhancement of Optically Transparent Composites: Dependence on Acetyl-Group DS, *Biomacromolecules*, **8**(6), 1973-1978, 2007.
- 16) 矢野浩之, 能木雅也, 半田敬信, 久保田広文, ナタデココから作る有機ELディスプレイ, バイオサイエンスとインダストリー, **63**(11), 28-29, 2005.
- 17) Nogi, M. and Yano, H., Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in electronics device industry, *Advanced materials*, **20**, 1849-1852, 2008.
- 18) Iwamoto, S., Nakagaito, A. N. and Yano, H., Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites, *Applied Physics A*, **89**, 461-466, 2007.

- 19) Okahisa, Y., Yoshida, A., Miyaguchi, S. and Yano, H., Nanofibrillation of Wood Pulp Using a High-Speed Blender, *Biomacromolecules, Composites Science and Technology*, **69**, 1958-1961, 2009.
- 20) Nogi, M., Iwamoto, S., Nakagaito, A. N. and Yano, H., Optically transparent nanofiber paper, *Advanced Materials, Advanced materials*, **21**(16), 1595-1598, 2009.
- 21) Nogi, M. and Yano, H., Optically transparent nanofiber sheets by deposition of transparent materials - A concept for a roll-to-roll processing -, *Applied Physics Letters*, **94**, 233117, 2009.
- 22) Nakagaito, A. N., Yano, H. and Kawai, S., Production of high-strength composites using microfibrillated kraft pulp, *Proceedings of 6th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium*, 171-176, 2002, Oregon State University.
- 23) Yano, H., Nakahara, S. and Nakagaito, A. N., The potential of microfibrillated plant fiber-based materials, *Proceedings of 6th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium*, 188-192, 2002, Oregon State University.
- 24) Nakagaito, A. N. and Yano, H., The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites, *Applied Physics A*, **78**(4), 547-552, 2004.
- 25) Nakagaito, A. N. and Yano, H., Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure, *Applied Physics A*, **80**(1), 155-159, 2005.
- 26) Yano, H. and Nakahara, S., Bio-composites produced from plant microfiber bundles with a nanometer unit web-like network, *Journal of Materials Science*, **39**, 1635-1638, 2004.
- 27) Iwatake, A., Nogi, M. and Yano, H., Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid, *Composites Science and Technology*, **68**(9), 2103-2106, 2008.
- 28) Suryanegara, L., Nakagaito, A. N. and Yano, H., The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites, *Composites Science and Technology*, **69**, 1187-1192, 2009.
- 29) Suryanegara, L., Nakagaito, A. N. and Yano, H., Thermo-mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced partially crystallized PLA composites, *Cellulose*, **17**, 771-778, 2010.
- 30) Suryanegara, L., Okumura, H., Nakagaito, A. N. and Yano, H., Acceleration of the injection molding cycle of PLA by cellulose nanofiber reinforcement, *Cellulose, in press*.