

セルロースナノファイバー —木の国ニッポンの資源—

矢野 浩之^{1*}

Cellulose nanofibers

- Future materials based on sustainable resource in Japan -

Hiroyuki Yano^{1*}

概要

植物が細胞の集まりであることは良く知られているが、その細胞が結晶性のナノファイバー（セルロースナノファイバー）から出来ていることはほとんど知られていない。木材はその半分がセルロースナノファイバーである。驚くべきことに、このナノファイバーは細いだけでなく、鋼鉄の 1/5 の軽さで、その 5 倍以上の強度を有している。近年、木材などの植物バイオマスからこのナノファイバーを取り出し、自動車や電子機器、医療、化粧品など幅広い用途に利用する取り組みが世界中で活発化している。先進国の中でも森林資源が豊富な我が国では、特にセルロースナノファイバーに対する関心が高く、産官学の様々な分野から注目が集まっている。

1. はじめに

凄い材料が世の中にある。結晶性のナノ繊維で補強され、3 次元的に構造制御された多孔性の高分子材料。アメリカの化学会でこの材料の化学的構造制御について紹介するといったら、立ち見が出るほど人が集まった。同じ内容を、その前の機会では、“木材の化学修飾”というタイトルで話した時には全く人が集まらなかったのに。アメリカの著名な木材研究者から聞いた笑い話である。

何億年も前から地球上に存在する木材は、古くから人類の生活に溶け込み、あまりに身近すぎて、その高性能素材としてのポテンシャルを考えることが無かった。改めて今風に木材の構造を眺めてみると、鋼鉄の 1/5 の軽さで鋼鉄の 5 倍以上の強度を持つ結晶性ナノファイバーから出来た 3 次元多孔性高分子複合材料という先端素材の匂いの濃い素材となる。製造過程で二酸化炭素を吸収固定し、廃棄にあたっては地球環境下での分解性をコントロールできる。しかも、その生産に要するエネルギーは、金属やプラスチック、セラミックスと比べ圧倒的に少ない。そのため価格も安い。

近年、木材から、その基本構成要素である結晶性ナノファイバーを取り出し、材料として使おうという取り組みが世界中で活発化している。セルロースナノファイバーの製造、機能化、構造・複合化に関する研究開発である。我が国は、製紙、化学、樹脂、自動車、電気・電子機器など世界に誇る高度なものづくり産業が狭い国土に集約的に存在している。一方、一步、街を離れば、そこには国土の 7 割を覆う森林がある。そのような地理的、資源的優位性を活かせば、森林において持続的に生産される高機能低炭素のセルロースナノファイバーから、我が国の得意な分野、技術を活かして高性能の大型部材を製造し、自動車や情報家電にどんどん組み込み世界に向けて売って行くことができる。

2018 年 7 月 9 日受理.

¹〒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

そうならば原料から最終製品までのすべてが **Made in Japan** の未来型産業になる。

本稿では、セルロースナノファイバーの構造や特性、その製造と用途について説明した後、我が国におけるセルロースナノファイバーに関する産官学の動向について紹介する。

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は、セルロース分子の鎖がピーンと伸びた状態で結晶を形成している幅 4-20nm のナノ繊維である (図1)。学術的にはセルロースマイクロフィブリルあるいはセルロースマイクロフィブリル束と呼ばれ、鋼鉄の1/5の軽さで、その7-8倍の強度を有する。線熱膨張係数はガラスの1/50。これは石英ガラスに匹敵する。こう書くと極めて特殊な繊維の様に思われるが、木材は、その半分がセルロースナノファイバーである。木材や竹の細胞はセルロースナノファイバーが鉄筋となりリグニンがコンクリートの役割を果たしている (図2)。そのコンクリートを取り除いて、細胞一つ一つに解したものが、コピー紙などの原料となるパルプである。我が国では、年間2000万トン近い紙用パルプが流通しているが、それらはすべてセルロースナノファイバーの集合体である。

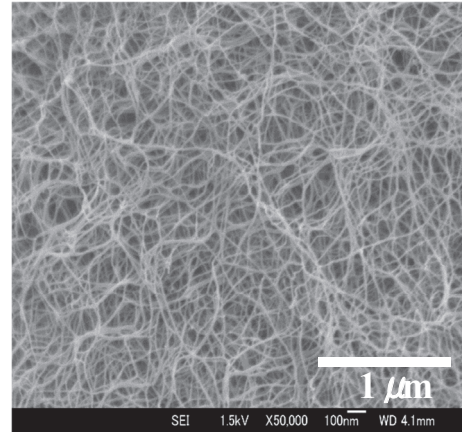


図1: 木材細胞壁中におけるセルロースナノファイバー
スケールバー: 1μm

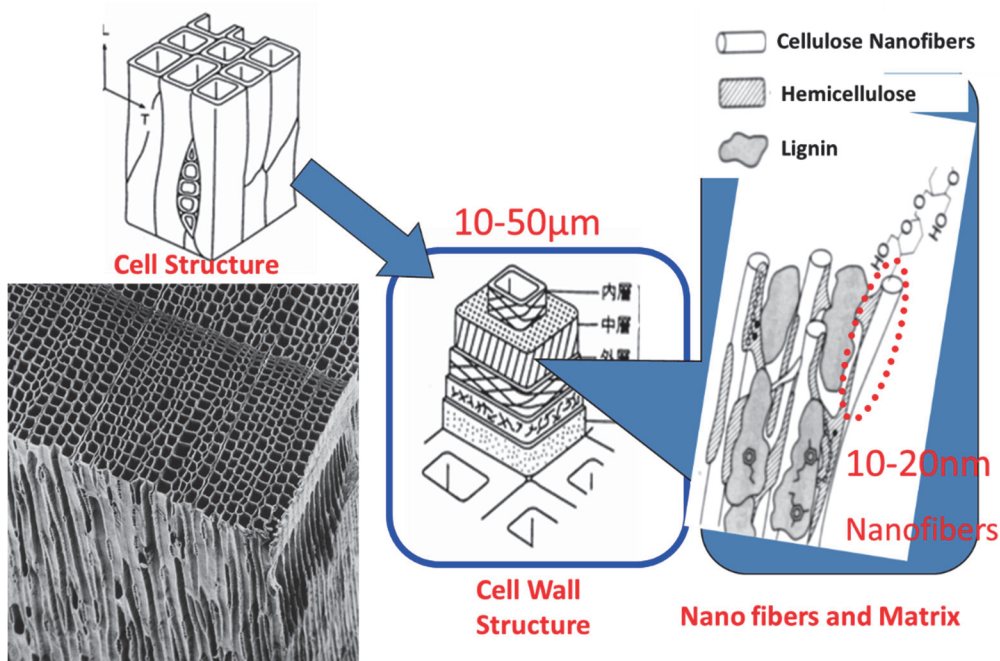


図2: 木材の階層構造

1950年代、電子顕微鏡の開発によってナノの世界を見ることができるようになると、植物細胞壁が均一な結晶性のナノ繊維で出来ていることが知られるようになった。1962年には、そのナノ繊維の結晶弾性率は鋼鉄の2/3の140GPaであることを京大の桜田グループがX線解析から報告している。さらに、1983年にカナダ、紙パルプ研究所のPageはパルプを一本引っ張って1.7GPaの強度(自動車用

鋼板の5倍)があることを明らかにしている。最も高い強度が得られたパルプでは、セルロースナノファイバーの約7割が配向していることから、セルロースナノファイバーの強度は、1.7GPaを0.7で除した値、すなわち2.5GPa以上はあると推測できる。しかし、その強度特性は材料科学の分野においてはあまり意識されてこなかった。

この高強度、高弾性のセルロースナノファイバーを木材などの木質バイオマスから抽出しナノ繊維として利用する研究が盛んになったのはナノテクノロジーが言われた2000年に入ってからである。ナノ素材としての研究の歴史はまだ15年ほどとあってよい。しかし、この15年の動きは目覚ましい。軽量、高強度、低熱膨張といった優れた特性を示すセルロースナノファイバーは、次世代の大型産業資材あるいはグリーンナノ材料として注目され、2004年以降、論文発表や特許出願はうなぎ上りに増えている。中心となっているのは、森林資源が豊かで製紙産業が盛んな北欧、北米、そして日本である。最近では、中国のキャッチアップも無視できない。2011年からは、フィンランド、カナダ、米国の主導で国際標準化の議論も始まり、まさに、国家レベルでの競争の様相を呈している。

3. セルロースナノファイバーの製造¹⁾

図3にパルプのミクロからナノまでの構造を示す。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、様々な方法が開発されている。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(図4)。水中カウンターコリジョン法(ACC)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、超音波解繊法などがある。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がある。ポリマー存在下での混練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、複合材料へのナノファイバー利用において有利である。

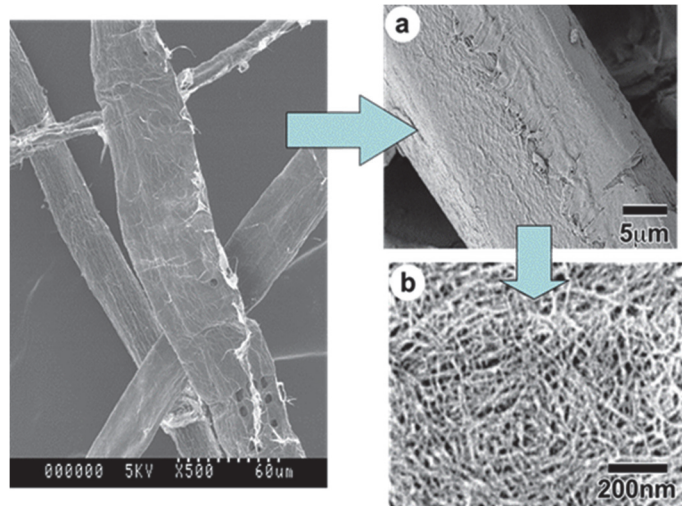


図3：針葉樹パルプの形態から微細構造

東京大学、斉藤、磯貝らは、TEMPO(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy radical)を触媒に用い、非晶領域にある6位のセルロース水酸基を選択的にカルボキシル化すると、水中で浸透圧により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ることを明らかにしている。ミキサー等の極めてゆるやかな機械処理によっても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。同様に、セルロースナノファイバー表面の水酸基をカルボキシルメチル化やリン酸エステル化してもナノ化は促進される。酵素を用いたナノファイバー化の促進に関する検討もある。

セルロースナノファイバーは全ての植物資源が原料となり得る。これまで木材パルプ以外に、竹、稲ワラ、コットン、バガス(サトウキビの絞りカス)、ジャガイモやキャッサバのデンプン絞りカス、砂糖ダイコン(シュガービート)の絞りカス、あるいはミカンの搾汁カスや焼酎カスといった農産廃棄物や産業廃棄物についても検討がなされ、いずれの原料からもグラインダー処理により幅20-50nm程度の均一ナノファイバーが得られている(図5)。

セルロースナノファイバーには、酢酸菌などのバクテリアが産出するものもある。ナタデココといった方が馴染みがあるかもしれない。身近なデザート食品である。植物原料は細胞壁からマトリック

ス成分を取り除き、機械的解繊によりナノファイバーを取り出す必要があるが、バクテリアセルロースではバクテリアが培養液中でナノファイバーを紡ぎながら移動し、かつ分裂するため、幅 50-100nm のセルロースナノファイバーが凝集することなく溶液中に均一に分散したネットワーク構造体が容易に得られる。このため、高弾性のゲル状シートとして、人工血管や傷口治療用シートなど医療関係への応用が多く研究されている。乾燥シートがスピーカ振動板として用いられている例もある。

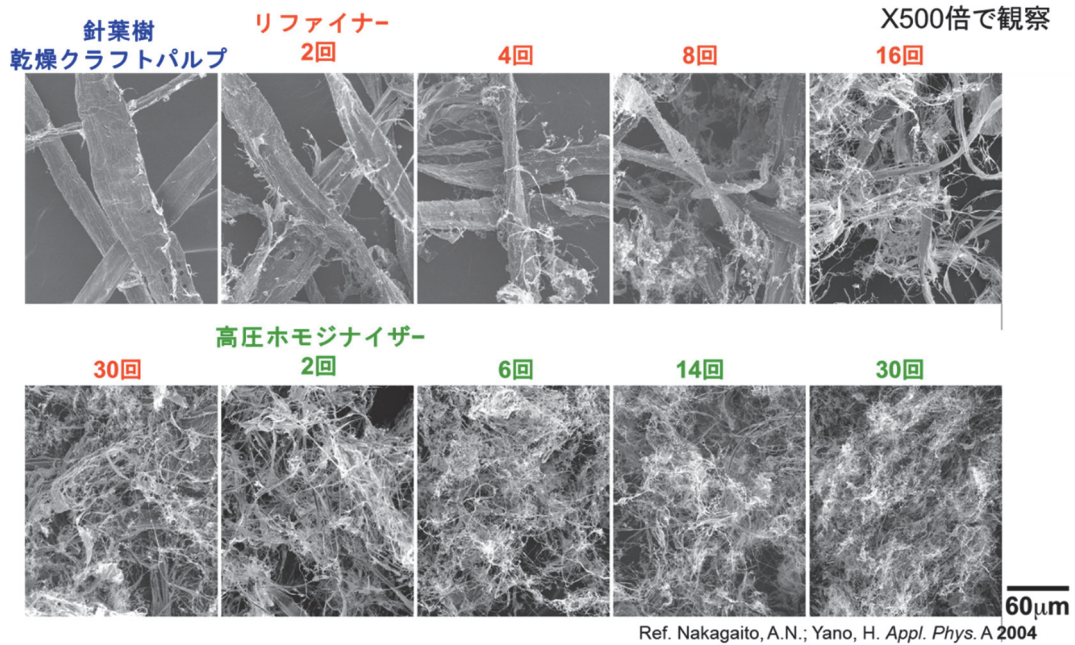


図 4：リファイナー処理と高圧ホモジナイザー処理を組み合わせた製紙用クラフトパルプの解繊

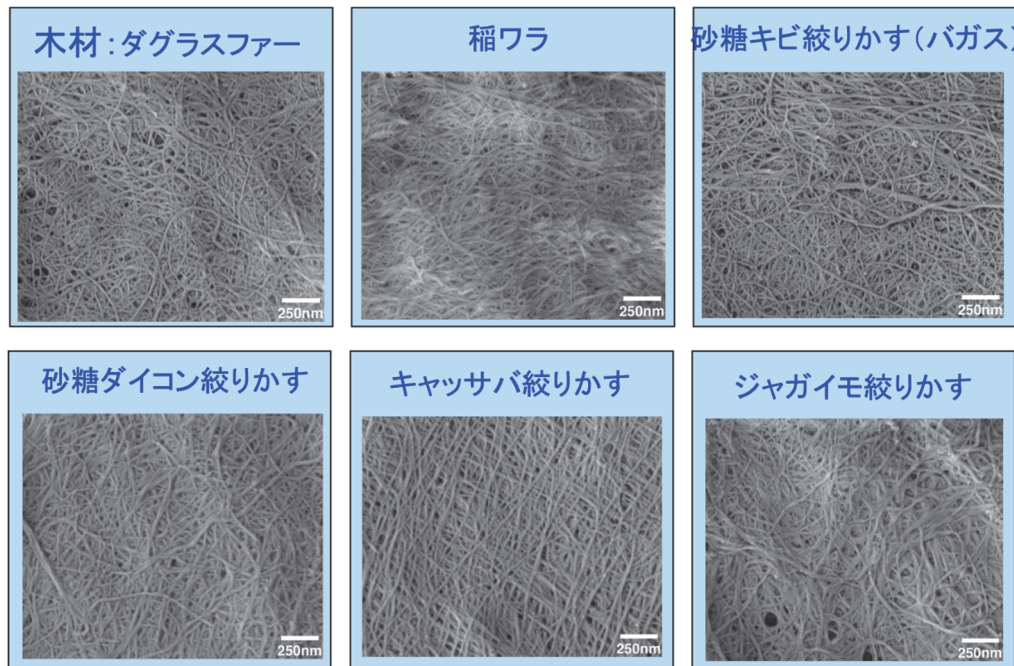


図 5：様々な原料からグラインダーで製造したセルロースナノファイバー。スケールバー：250 nm

4. セルロースナノファイバーの用途²⁾

セルロースナノファイバー、セルロースナノクリスタル（パルプやセルロースナノファイバーを高濃度の硫酸で処理して得るセルロース純度の高い結晶性素材）の高比表面積、可食性、軽量・高強度、低熱膨張性、生分解性、生体適合性などの特徴を活かし様々な用途開発が進められている。

可視光波長（400-800 nm）に比べ十分に細いセルロースナノファイバーは可視光の散乱を生じないため、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などの透明樹脂を、その透明性を大きく損なわずに補強できる。得られた複合材料は、高強度で低熱膨張、しかも自由に曲げることができることから（図6）、有機ELディスプレイや有機薄膜太陽電池の透明基板として研究開発が進んでいる。

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することで、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:8.5ppm/K)が得られる。この材料は、紙の様に折りたたむこともできるが、その表面はプラスチックのように平滑である。大阪大学の能木らは、これらの特徴を活かして、銀ナノワイヤを塗布した透明導電膜や金属ナノ粒子インクを用いた高導電性配線といった電極材料の開発や、フレキシブルアンテナ、ペーパー太陽電池・トランジスタアレイといった有機半導体デバイスの試作を行っている。また、セルロースの絶縁性を利用した電気抵抗変化記憶メモリ（ReRAM・メモリスタ）やフレキシブル高誘電率材料の開発にも成功している。



図6：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

TEMPO 触媒を用いた酸化処理により幅 10 nm 以下にまで解繊したセルロースナノファイバーのフィルムはそれだけで高い透明性を示す。適度な透湿性を保ちながら PET や PVC の 1/100 以下の酸素ガス透過性を示すことから、包装容器のコーティング素材として検討されている。

軽量・高強度の特性を活かした構造用途への検討も進められている。ナノファイバーシートにフェノール樹脂を注入後、積層、硬化すると繊維率約 90%で鋼鉄の 1/5 の軽さで鋼鉄なみの強度の成形体が得られる。また、化学変性したセルロースナノファイバーをポリプロピレンやナイロン6といった熱可塑性プラスチックに 10%混ぜると、強度は 2-3 倍も向上する。目指す用途は、軽量、高強度の特性が求められる自動車など輸送機用の構造部材である。

最近、我々は疎水化変性した乾燥パルプを押出機中で樹脂と溶融混練することで、パルプをナノ化し樹脂中に均一分散させる技術（京都プロセス）を世界に先駆けて開発した（図7）。従来は、パルプを水中でナノファイバーまで解繊し、水を除いてから疎水化変性を行い、それを樹脂と複合化していたが、この技術により CNF 強化樹脂材料の製造プロセスが大幅に簡略化された。

現在は、この京都プロセスに基づく、年間 3 トンのリグノ CNF 強化樹脂を原料となる木材や稲わらから始まり樹脂複合品や最終成形品までを連続して製造するテストプラント（将来的には 5 トン/年にまで拡張可能）を京都大学宇治キャンパス内に建設し、複数の企業や公的研究機関にテストプラントを用いて製造したサンプルを提供し、評価を受けている。これにより、植物由来の高性能ナノ繊維で強化した樹脂材料の用途開発が大きく進むことが期待される。

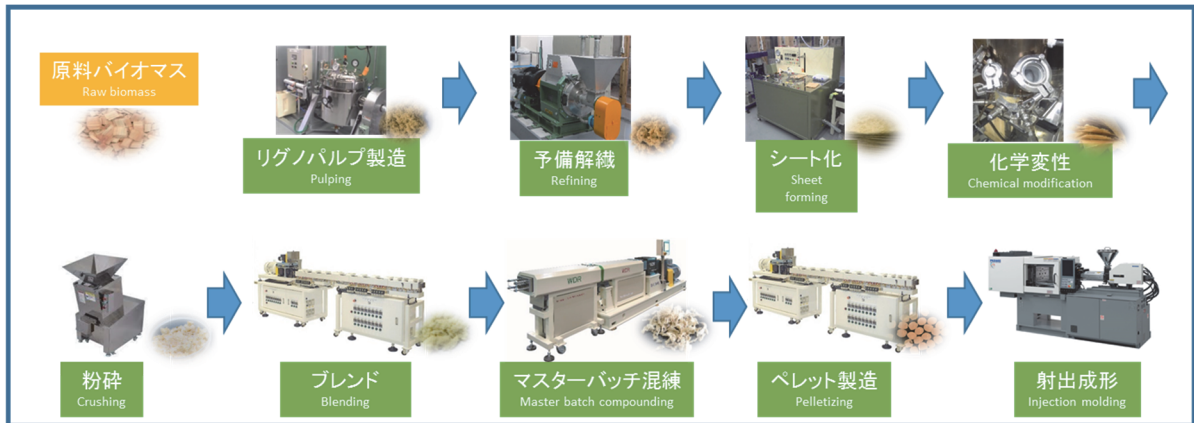


図7：セルロースナノファイバー強化樹脂材料の一貫製造プロセス（京都プロセス）

紙の表面平滑化や強度向上、食品・化粧品用添加剤、人工血管や人工腱といった医療用途、触媒等の担持体、フィルター素材、高断熱エアロゲル、二次電池セパレータ、スーパーキャパシタへの応用についても研究が進んでいる。細胞壁中のリグニンとセルロースナノファイバーの相互作用や細胞構造を上手く利用することで、より高機能で安価な材料の開発も可能であろう。

5. 日本再興戦略とナノセルロースフォーラム

2014年3月に経済産業省、農林水産省並びに産学の学識経験者の共同により、セルロースナノファイバーの将来展開プランについて技術ロードマップが策定された。続いて、6月24日に閣議決定された「日本再興戦略」改訂2014において、木質バイオマスについて“セルロースナノファイバー（超微細植物結晶繊維）の研究開発等によるマテリアル利用の促進に向けた取組を推進”することが明記された（改訂2015、改訂2016、未来投資戦略2017にも記載）。それを踏まえ、8月にはナノセルロースに関係する農林水産省、経済産業省、環境省、文部科学省、国土交通省が連携してナノセルロースに関する政策を推進することとし、政策連携のためのガバニングボードとして「ナノセルロース推進関係省庁連絡会議」が創設された。関係省庁は定期的に連絡会議を持ち、各省の取組について情報共有を図るとともに、各省間で施策の連携について模索している。

これらの動きと並行して、2014年6月にオールジャパン体制でナノセルロース（セルロースナノファイバー、セルロースナノクリスタル、およびそれらを用いた材料の総称）の研究開発、事業化、標準化を加速するためのナノセルロースフォーラムが発足し、木材、製紙、化学・樹脂、自動車、電気・電子製品など幅広い分野から200を超える企業の参画を得ている。また、ナノセルロース研究を進めている個人会員とともに、経済産業省、環境省地球環境局、特許庁、（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構、（株）産業革新機構、岡山県、高知県、愛媛県、京都市などの40を超える公的機関が特別会員として参加している。

ナノセルロースフォーラムの活動は、1) 技術トレンドの調査、共有、情報交換と発信、2) 共同研究開発の提案・事業化推進、3) ナノセルロースの標準化の推進、4) 研究開発設備の利用に関する情報提供、5) 人材育成、6) サンプル提供情報の公開である。毎回、技術セミナーや見学会後には、製造事業者と利用事業者、企業と大学・研究機関と行政との活発な情報交換や交流が行われている。

また、2016年5月にはセルロースナノファイバー活用推進議員連盟が発足し、セルロースナノファイバー材料の社会実装に向けて様々な観点から支援をいただいている。

6. おわりに

植物材料に基づくグリーンイノベーションは時代の要請である。セルロースナノファイバーには、それを可能にするポテンシャルがある。その際、植物が環境に優しいプロセスの中で作ってくれたものを人間が使わせて頂く、という姿勢が大事である。言い換えれば、セルロースナノファイバーを始めとする木質バイオマスの利用研究は、その作り手である樹木の力の借り方と言っても良い。どの様にこの材料を使うのが作り手の思いに沿うのか、樹木はどうありたいと思ってこの構造を創り出したのか、ということを一生涯懸念考え、その機能を借り受ける。その際、生物材料の構造や特性には、生物が長い進化の過程で創り出した必然があることを忘れてはいけない。その必然を損なうことなく材料の形を変えて行くことで、省エネルギー的に高機能材料を製造することができる。この観点から、未来のバイオマス材料の方向を予想すると図8に示す様になる。樹木にとっては、グルコースよりはセルロースナノファイバー。セルロースナノファイバーよりはパルプ。パルプよりは木材の方が、材料としての完成度が高い。すなわち、“結晶性ナノファイバーから出来た3次元多孔性高分子複合材料”である木材を、直接、飛行機や自動車の材料に変換する方が、セルロースナノファイバーを作り再構築するよりも高性能の材料を省エネルギー的に製造できるはずである。それは現在の木材加工技術や遺伝子組み換えとは異なるアプローチによる革新的技術である。それがどのようなものであるか、全く想像できない。ただ地球上に豊富に存在する持続型バイオマス資源を用い、人間の知恵を越えて未来社会を作るには、その様な方法しかないと考えている。21世紀型の発展として、我々は自然と共生し、そこに身を委ねても良いのではないだろうか。

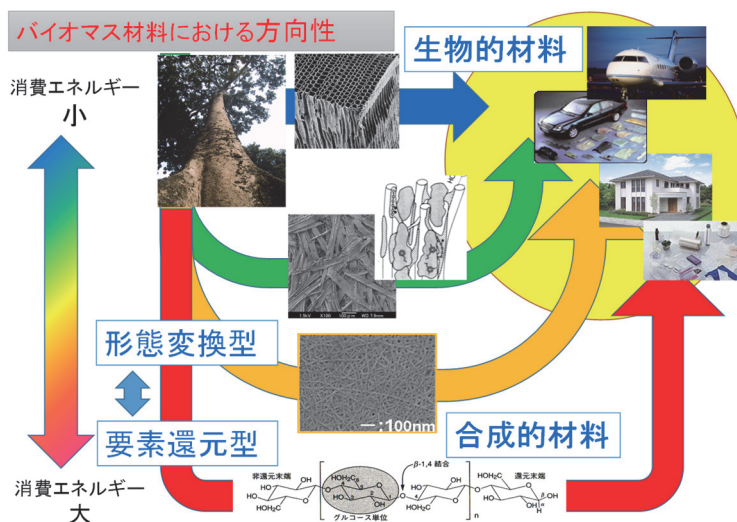


図 8：木材の階層構造と要素還元型から形態変換型への将来的利用について

参考文献

- 1) 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, 1134(2010).
- 2) 矢野浩之, 「セルロースナノファイバー研究開発の現況」, 工業材料, 61, 22(2013).

著者プロフィール



矢野 浩之 (Hiroiyuki Yano)

<略歴> 1986 年京都大学農学研究科博士課程中退。同年京都府立大学農学部助手、同講師、京都大学木質科学研究所助教授を経て、2004 年より現職。1988 年京都大学農学博士。

<研究テーマと抱負> 木質科学、生物機能材料学。

将来、持続型の植物バイオマスから様々な材料が作りだされる時代が来ることを信じています。それは人類の生存にとって不可欠と考えます。古来より木の文化を育ててきた日本がその先頭に立てれば嬉しく思います。