

植物由来の高強度ナノファイバー 「セルロースナノファイバー」の製造

阿部 賢太郎^{1*}

Preparation of Cellulose Nanofibers

Kentaro Abe^{1*}

概要

セルロースは天然で最も豊富に存在する高分子であり、紙や衣服など古来より様々な分野で活用されてきた。ところが、近年になってその利用に関する革新的な発見があった。1995年にナノサイズのセルロースを用いた高強度材料の研究について報告されて以来、その製造法や性質および応用について多くの研究がなされている。本稿では主に植物原料からセルロースナノファイバーを単離する手法について幅広く解説する。

1. はじめに

セルロースナノファイバーの話をする前に一つ説明しておく。ひとことにナノファイバーといっても一般にそれは二種類に分けられる。すなわち、“ナノ構造ファイバー”と“ナノサイズファイバー”である。ナノ構造ファイバーとは、繊維の内部や表面にナノレベルの精緻な構造を作製することによって新たな機能を付与した繊維を指す。つまり、直径がマイクロメートルサイズであっても、内部や表面にナノ加工が施されている繊維はナノ構造ファイバーと呼ばれる。

ナノサイズファイバーは、文字通り直径がナノメートルサイズの繊維のことであるが、基本的には直径 100 nm 以下かつ縦横比（アスペクト比）100 以上の繊維を指す。ナノ構造ファイバーのようにナノオーダーでの構造制御による機能付与とは異なり、ナノサイズファイバーは極小の大きさそのものによって機能が発現する。直径 10 μm と 10 nm の繊維を同じ重量分で比較したとき、10 nm のナノサイズファイバーは 1000 倍大きな表面積をもつことになる。よって、フィルターや複合体の補強繊維として用いる際に、より効果的な機能を発揮すると考えられる。また、ナノサイズファイバーから作られるフィルターはより小さな空隙を持つ。これから紹介するセルロースナノファイバーは全てこのナノサイズファイバーを意味する。また、セルロースナノファイバーはしばしばセルロースナノフィブリル（cellulose nanofibril）やナノフィブリル化セルロース（nanofibrillated cellulose）などとも呼ばれるが、ここでは全てセルロースナノファイバーまたは単にナノファイバーとして記した。

セルロースは、グルコースと呼ばれる単糖が直線状に結合（-1,4 グリコシド結合）した繊維状高分子である。セルロース分子鎖は、分子内・分子間水素結合によって水に不溶であり、植物細胞の原形質膜上で合成されたと同時に結晶化する。高等植物の場合、30-40 本の分子鎖が重合され束となり幅

2017 年 7 月 7 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: abekentaro@rishi.kyoto-u.ac.jp

3-4 nm の結晶性ナノファイバーを形成し、植物細胞壁に組み込まれる。植物学的にはこれを「セルロースマイクロフィブリル」と呼ぶ。植物だけでなく、天然に存在するセルロースは全てマイクロフィブリルの形をとる。高度に結晶化したセルロースマイクロフィブリルは繊維方向に優れた力学特性を示し、すべての植物細胞壁において骨格の役割を担っている。また、植物以外に、唯一セルロースを合成する動物がホヤ類である。

セルロースマイクロフィブリルの存在は古くから確認されており、エックス線応力測定の結果からも高い物理的強度を有するであろうことは知られていたが、30 年前にはマイクロフィブリルをナノ材料として利用する動きはなかった。1995 年にホヤから単離したナノサイズのセルロース（セルロースナノクリスタル、後述）を単離し、補強材として混ぜることでゴムの物性を飛躍的に向上させることが世界で初めて報告された^{2,3)}。それ以来、天然由来の高強度ナノファイバー材料としてマイクロフィブリルに注目が集まるようになった。実際、植物から単離されたセルロースナノファイバーの力学性能は非常に高い。木材から単離したセルロースナノファイバーの繊維方向強度をキャビテーション法と統計的手法によって解析したところ、1.3-3 GPa の引張破断強度を持つことが示されている⁴⁾。つまり、セルロースナノファイバーは鋼鉄の 1/5 の軽さ（密度: 1.5-1.6 g/cm³）でありながら、ステンレス鋼（500MPa 程度）の 6 倍程度の強度を有する繊維なのである。

2. セルロースナノファイバーの製造法

これから紹介するセルロースナノファイバーは概ね上記で紹介したセルロースマイクロフィブリルに基づいている。つまり、セルロースナノファイバーは新しく合成されるものではなく、元々ナノファイバーとして植物細胞壁中に存在するセルロースを単離することによって得られるものである。例外として、溶解したセルロースおよびセルロース誘導体からエレクトロスピンニング等の紡糸によってナノファイバーを製造する方法があるが、ここではその紹介は紙面の都合により省略する。

最初、ナノメートルサイズのセルロースは硫酸を用いてセルロースの非結晶領域を加水分解することによって単離された。1950 年頃、2.5 N の硫酸によってラミーやコットンを煮沸することにより、微結晶セルロース（MCC: microcrystalline cellulose）が製造された^{5,6)}。植物細胞壁中のマイクロフィブリルの繊維方向に存在する非晶領域が酸加水分解によって切断されることで、幅 10-20 nm の剛直な高結晶性セルロースが得られる。これはセルロースナノクリスタルなどと呼ばれ、セルロースナノファイバーと同様に現在、その利用に関する研究が進められている。セルロースウィスカー（ナノウィスカー）とも呼ばれる。微結晶セルロースはセルロースナノクリスタルの乾燥凝集物である。セルロースナノクリスタルは非晶領域の酸加水分解により、セルロースナノファイバーに比べて高い結晶性を示すが、長さが 200 nm 程度と一般的なナノファイバーに比べて短い。

2.1 機械的解繊

上記で紹介した酸加水分解法ではなく、植物細胞壁中に存在するマイクロフィブリルをそのまま単離するために一般的に用いられる手法が機械的解繊法である。植物資源から非セルロース成分（ヘミセルロースやリグニン等）を化学的に除去した後、様々な機械装置を用いて植物細胞壁をバラバラにほぐす（解繊）ことによってセルロースナノファイバーが得られる。1974 年、ホモジナイザーによって繊維が分子レベルにまで解繊されることが報告されている⁷⁾。機械的解繊には様々な装置が用いられるが、最も一般的なものは高圧ホモジナイザーによる解繊である。高圧ホモジナイザーとは、試料懸濁液を細いノズルから高圧下で押し出し、その際に生ずる高い剪断力によって液中の試料を粉碎する装置である。1983 年にこの高圧ホモジナイザーを用いて木材パルプの解繊が行われた^{8,9)}。この時の処理後パルプを観察すると、外側からリボン状の薄片が剥がれ、さらにその薄片がマイクロフィブリルへとほぐれており、これはマイクロフィブリル化セルロース（MFC: microfibrillated cellulose）と呼ばれ

ている。マイクロフィブリル化セルロースはパルプ表面が部分的にナノファイバー化したものであり、十分にナノファイバー化されたとは言えないため、セルロースナノファイバーとは区別して用いられるのが一般的である。現在では、技術が進み、高圧ホモジナイザー処理だけで均質なナノファイバーを製造することも可能である。

その他の機械的解繊法に、グラインダー（磨砕機）^{10, 11)}や超音波装置^{12, 13)}を用いた手法やカウンターコリジョン（対向衝突）法¹⁴⁾がある。グラインダーとは、高速で回転する2枚の砥石の微細な間隙を試料懸濁液が通過することにより試料を粉砕する装置である。超音波処理は酸加水分解処理と組み合わせればしばしば用いられるが、繊維長が短くなりやすく、ナノクリスタル状のものが得られることが多い。しかし、竹や絹糸のような多種類の原料から幅 25-120 nm かつアスペクト比の高いナノファイバーを作製している例もある¹³⁾。カウンターコリジョン法は、高圧ホモジナイザーの一種であるが天然セルロース繊維の水懸濁液を二つのチャンバーから同時に高速で噴射し衝突させることによりセルロースナノファイバーを調製する手法である。

上記の機械的解繊法では、基本的に繰り返し処理を必要とする。繰り返し処理が必要な理由の一つは、植物細胞壁の構造に由来する。先ほど植物細胞壁はセルロースマイクロフィブリルと呼ばれるナノファイバーを骨格としていること述べたが、植物細胞壁は多層構造（一次壁および二次壁）をとっており、これらの壁層はさらに薄い層の重なりから成っている。そのため、繰り返される機械的解繊によって木材パルプが外側から少しずつほぐれて、最終的に均質なナノファイバーを得ている¹⁵⁾。しかし、ここで一つ問題が生じる。機械的解繊の処理回数が増えるにしたがって、セルロースナノファイバーの結晶性や重合度が低下することである。ナノファイバーの劣化は、当然その利用にも大きな影響を及ぼす。つまり、解繊に要する機械的なエネルギーがセルロースナノファイバー自身にも大きく損傷を与えており、当然機械的解繊の処理回数ではできるだけ少ないことが望ましい。

2.2 Hornification

セルロースナノファイバーの単離を困難にするもう一つの理由として、マイクロフィブリル間に生ずる水素結合がある。セルロース分子は多数の水酸基を有するため、セルロースナノファイバーは乾燥下で水素結合により強力に凝集する。木材パルプ同士が強固に接着し、紙として形成されるのも水素結合によるものである。木材を構成する成分のうち、セルロースは約5割であり、残りの5割はリグニンやヘミセルロースといった非セルロース成分が占める。これらの成分はセルロースマイクロフィブリルの間隙を充填する形で存在している。植物原料からセルロースナノファイバーを単離する際、これらの非セルロース成分は必要ないため、乾燥した化学パルプのような精製原料がナノファイバーの単離には広く使われている。しかしながら、非セルロース成分を除去し乾燥することによって、隣り合うマイクロフィブリル同士が固く凝集し、結果としてナノファイバーの単離を妨げる。

上記二つの要因のうち、植物細胞壁の多層構造は避けることができないが、水素結合による繊維凝集は抑えることができる。本来セルロースマイクロフィブリルはリグニンやヘミセルロースによって分断され、細胞壁中に独立して存在しているからである。そのため、植物原料からリグニンおよびヘミセルロースを除去した後で試料を乾燥しなければ、マイクロフィブリル間の新たな水素結合の形成は起こらず機械的解繊が促進される。例えば、グラインダーによって解繊を行う場合、乾燥パルプでは10回以上の処理でナノファイバーが得られるが、未乾燥パルプではわずか1回の処理で幅約 15 nm のセルロースナノファイバーを得ることができる¹⁶⁾ (図1)。この手法は木材以外の原料にも適用が可能であり、図3に示すように様々な植物原料からグラインダー処理1回でナノファイバーが単離できる。このことから、乾燥時に起こる繊維凝集がセルロースナノファイバー製造に大きく影響することが示され、同時に試料の精製方法の重要性が示唆される。このような乾燥時のマイクロフィブリルの凝集は、紙・パルプ研究の間では角質化 (Hornification) と呼ばれて広く研究が行われている¹⁷⁾。この角質化は、パルプ中のヘミセルロース量が関与しているとされており¹⁸⁻²¹⁾、ヘミセルロース量が少ないほ

ど乾燥中の凝集が起こる。このことはナノファイバーの単離においても当てはまる。ヘミセルロース量の異なる精製木粉を乾燥した後でグラインダー処理を行ったところ、ヘミセルロース量が少ない試料では均一な解繊がなされず、マイクロメートルサイズの繊維が残った²²⁾。すなわち、マイクロフィブリル表面上のヘミセルロースが乾燥時の繊維凝集を防ぎ、水中での機械的解繊を促進するといえる。ただし、残存するヘミセルロースは熱に弱く、後にナノファイバーを利用する際に悪影響を及ぼす可能性があるので注意が必要である。

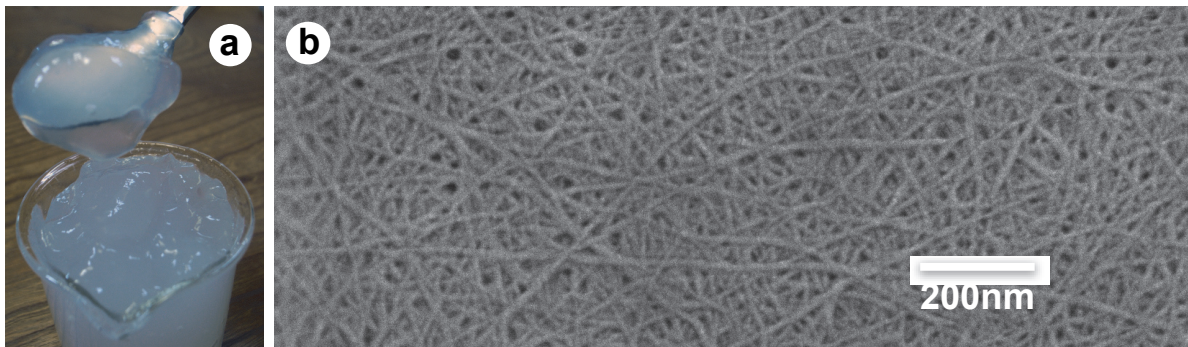


図1：未乾燥パルプから製造したセルロースナノファイバー水懸濁液 (a) と電子顕微鏡写真 (b)

上記の通り、ナノファイバー原料としては未乾燥パルプを使用するのが望ましい。しかし、依然として乾燥パルプが最も安価で入手しやすい原料であることに変わりはない。乾燥パルプ中のナノファイバーは強固な水素結合を緩めることができれば、解繊が促進されると考えられる。そのための手法としてアルカリ処理が提案されている。水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液にセルロース試料を浸漬すると、ナトリウムイオンと水分子の侵入により試料は膨潤する。膨潤の度合いは NaOH の濃度に依存し、12wt%を超えるとセルロースの結晶ですら膨潤し、最終的にはその結晶形をセルロース I 型から II 型へと変換してしまう。しかし、8wt% の NaOH 水溶液で処理すると、結晶は膨潤しないが、マイクロフィブリル間の水素結合だけが緩和される。そこで、8wt% の NaOH 水溶液中で機械的解繊することによって、乾燥パルプから均質なナノファイバーを得ることができることが分かっている²³⁾。この時使用された装置は比較的軽微な処理装置であるビーズミルだが、均質なナノファイバーが容易に得られることからアルカリ処理が乾燥パルプのナノ解繊を促進することがよく分かる。

2.3 化学的前処理

繰り返し処理を行っても行わなくても、機械的解繊に要する多大なエネルギー消費は、今でもセルロースナノファイバー製造における大きな課題である。そのため、機械的解繊時のエネルギーを軽減するためパルプに化学的な前処理を施すことがある。最も代表的な手法は、TEMPO 酸化法と呼ばれる。この手法は、パルプ中のマイクロフィブリル表面にカルボキシル基を導入することによってナノファイバーの単離を促進する^{24,25)}。2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル (TEMPO) による触媒酸化によって様々なセルロース原料のマイクロフィブリル表面の C6 位 1 級水酸基をカルボキシル基に変換することで、負の電荷を帯びたマイクロフィブリル間に静電的な反発力が生まれ、ブレンダーを用いた水中での簡単な機械的処理によって均質なナノファイバー懸濁液が得られる。パルプおよびコットンから得られたナノファイバーは 3-5 nm の非常に細い繊維径をもち、細胞壁中に存在するマイクロフィブリルが凝集なく独立して単離された状態である。

その他、過ヨウ素酸塩と塩素酸塩を用いた酸化によりセルロースの 2 級水酸基にカルボキシル基を導入する手法²⁶⁾や、スルホン基²⁷⁾やカルボキシメチル基²⁸⁾を導入する方法も用いられている。これらの化学修飾はいずれもセルロース結晶に影響を及ぼさないようにマイクロフィブリル表面にのみ行われ

るのが望ましい。

また、酵素によりセルロースの非結晶領域を分解し、解繊を促進する前処理法もある。酸加水分解法よりも軽度な分解であるため、得られるセルロースは高いアスペクト比をもつ^{29, 30)}。

3. セルロースナノファイバーの原料

セルロースマイクロフィブリルはすべての植物細胞壁の骨格成分であるため、原理的にはあらゆる植物がセルロースナノファイバーの原料になりうる。セルロースは植物を構成する主成分の一つであり、地球上で最も豊富に存在する天然のポリマーと言われる。よって、原理的には全ての植物をセルロースナノファイバーの原料として利用可能である。植物以外にも、微生物が生産するバクテリアセルロースや、脊索動物のホヤ類が生産するセルロースも原料として用いられる。現在ナノファイバー原料として使われているものについて以下に簡単にまとめる。

3.1 植物セルロース

ナノファイバー製造における植物系原料には、木材、農業副産物などが挙げられる。当然、木材は最も豊富に存在する植物系原料であり、また一般にパルプという形で我々の身近にあるため、ナノファイバー製造において多くの研究が進められている。間伐材や樹木伐採時に生じる枝、葉、根等の残渣を考えれば、今後さらなる利用が期待される。農業副産物とは、農業生産の過程で生まれる廃棄物や、農作物から食品を製造する際に生じる副産物のことで、例えば稲わら、バガス（サトウキビの搾りかす）、ポテトパルプ（ジャガイモからデンプンを製造した後の搾りかす）等が挙げられる。地域に適した数多くの農作物があることから、世界中で幅広い植物原料からのナノファイバー製造が行われている。列举すると、ポテトパルプ³¹⁾、シュガービートパルプ（シュガービート・甜菜の搾りかす）³²⁾、稲わら³³⁾、麦わら³⁴⁾、バガス³⁵⁾、大豆の豆皮や豆殻³⁶⁾、バナナの花軸や偽茎³⁷⁾、またその他の植物原料として大麻や亜麻等の靱皮繊維³⁸⁾が利用されている。

3.2 バクテリアセルロース

酢の醸造にも用いられる酢酸菌の一種が菌体外に生産するバクテリアセルロースは、ほぼ純粋なセルロースから成り、50-100nmの幅を持つナノファイバーである。非常に緻密な網目構造を有するバクテリアセルロースは物理的性質に優れており、プラスチックの補強材やスピーカ用コーン等の音響材として利用されている。また、その高い保水性から最近では医療用材料としても期待されている。ただし、初めからネットワークを形成しゲル状態で存在するため、独立したナノファイバー懸濁液が必要な場合、強力な解繊処理を要する。

3.3 ホヤセルロース

ホヤ類が生産するセルロースは結晶性が高く、酸加水分解により得られるナノウィスカーとしての利用が大半を占めている。原子間力顕微鏡を用いてホヤ由来のセルロースナノファイバーの繊維方向弾性率を測定したところ、145 GPaと非常に高い値を示すことが明らかになっている³⁹⁾。

3.4 原料の違い

様々な植物原料から単離されるセルロースナノファイバーであるが、それぞれの植物原料が有するセルロースマイクロフィブリルが同じ性質を持っているとは限らない。例えば、原料によってそれ構成する組織は異なる。針葉樹はそのほとんどが仮道管から成るが、ポテトパルプやシュガービートパルプは大部分を柔細胞が占め、それらの細胞壁構造も大きく異なる。ナノファイバーを補強繊維として

用いる場合、得られるナノファイバーの物理的性質が大きく問われる。先に紹介した未乾燥状態でのグラインダー処理によって針葉樹木粉、稲わらおよびポテトパルプからセルロースナノファイバーを単離し、その特性が比較されている。いずれの原料もグラインダー処理は1度しか行っていないため、機械的解繊によるナノファイバーの劣化は等しく少ないと考えられる。1回のグラインダー処理によりいずれの原料からも高粘度のセルロースナノファイバー懸濁液が得られた。詳細に観察したところ、木粉、稲わらおよびポテトパルプから得られたナノファイバーの平均繊維径は原料により少し異なるが、セルロース結晶性においては、原料間に大きな差は無かった³³⁾。また、ナノファイバーから作製した乾燥シートを引張試験に供したところ、シートのヤング率および引張強度は全ての原料において同様の値が得られた。引張試験の結果はナノファイバー自身の物理的性質のみを反映しているとはいえないが、これらの結果は異なる原料から単離されたセルロースナノファイバーの物理的性質に大きな違いはないことを示唆する。このことから出発原料によってナノファイバーの用途が制限されることはないと期待される。

4. まとめ

セルロースナノファイバーの特徴は、結晶性を保持しながらの均質性にある。樹脂の中に均一に分散しながら高い補強効果を発揮する。しかし、セルロースナノファイバーだけが特別なわけではない。紙も綿も、天然で存在するセルロースは全てマイクロフィブリルからできているので、それらもまたナノ構造ファイバーである。本質的にはどれも同じ性質を持つが、構造によって異なる機能を示す。セルロースナノファイバーには無い性質を紙が発揮し、紙にはない性質をセルロースナノファイバーが発揮する。紙の製造に長い歴史があるように、セルロースナノファイバーの製造の歴史が少しずつ進んでいる。製造の発展が幅広い応用につながり、幅広い利用が製造のさらなる発展につながることを望む。

参考文献

- 1) 本宮達也、ナノファイバーテクノロジーを用いた高度産業発掘戦略、シーエムシー出版、2004.
- 2) Favier, V., Chanzy, H., Cavaille, J.Y., Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers, *Macromolecules*, **28**, 6365-6367, 1995.
- 3) Favier, V., Canova, G. R., Cavailé, J. Y., Chanzy, H., Dufresne, A., Gauthier, C., Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers, *Polymer. Adv. Tech.*, **6**, 351-355, 1995.
- 4) Saito, T., Kuramae, R., Wohler, J., Berglund, Lars A., Isogai, A., An Ultrastrong nanofibrillar biomaterial: The strength of single cellulose nanofibrils revealed via sonication-induced fragmentation, *Biomacromolecules*, **14**, 248-253, 2013.
- 5) Nickerson, R. F., Habrie, J. A., Cellulose intercrystalline structure, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1507-1512, 1947.
- 6) Mukherjee, S. M., Woods, H. J., X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid, *Biochim. Biophys. Acta*, **10**, 499, 1953.
- 7) Fengel, D., 10 Å fibrillen in cellulose, *Naturwissenschaften*, **61**, 31-32, 1974.
- 8) Turbak et al., Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential, *J. Appl. Polym. Sci. Symp.*, **37**, 815-827, 1983.
- 9) Herrick F.W., Casebier R.L., Hamilton J.K., Sandberg K.R., *J. Appl. Polym. Sci. Symp.*, **37**, 797-813, 1983.
- 10) Taniguchi, T., Okamura, K., New films produced from microfibrillated natural fibres, *Polym. Int.*, **47**, 291-294, 1998.
- 11) Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., Yano, H., Nogi, M., Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers, *Appl. Phys. A*, **81**, 1109-1112, 2005.
- 12) de Souza Lima M. Miriam., Borsall, R., Static and dynamic light scattering from polyelectrolyte microcrystal cellulose, *Langmuir*, **18**, 992-996, 2002.

- 13) 近藤哲男, セルローステクノロジー 水中対向衝突による天然セルロース繊維のナノ微細化, *Cellulose Commun.*, **12**, 189-192, 2005.
- 14) Zhao, H. P., Feng, X. Q., Gao, H., Ultrasonic technique for extracting nanofibers from nature materials, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 073112, 2007.
- 15) Nakagaito, A. N., 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, *Appl. Phys. A*, **78**, 547-552, 2004.
- 16) Abe, K., Iwamoto, S., Yano, H., Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood, *Biomacromolecules*, **8**, 3276-3278, 2007.
- 17) Fernandes Diniz, J. M. B., Gil, M. H., Castro, J. A. A. M., Hornification-its origin and interpretation in wood pulps, *Wood Sci. Technol.*, **37**, 489-494, 2004.
- 18) Oksanen, T., Buchert, J., Viikari, L., The role of hemicelluloses in the hornification of bleached kraft pulps, *Holzforschung*, **51**, 355-360, 1997.
- 19) Duchesne, I., Hult, E.-L., Molin, U., Daniel, G., Iversen, T., Lennholm, H., The influence of hemicellulose on fibril aggregation of kraft pulp fibres as revealed by FE-SEM and CP/MAS ¹³C-NMR, *Cellulose*, **8**, 103-111, 2001.
- 20) Hult E.-L., Iversen, T., Sugiyama, J., Characterization of the supermolecular structure of cellulose in wood pulp fibres, *Cellulose*, **10**, 103-110, 2003.
- 21) Rebuzzi, F., Evtuguin, D. V., Effect of glucuronoxylan on the hornification of eucalyptus globulus bleached pulps, *Macromol. Symp.*, **232**, 121-128, 2006.
- 22) Iwamoto, S., Abe, K., Yano, H., The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics, *Biomacromolecules*, **9**, 1022-1026, 2008.
- 23) Abe, K., Nanofibrillation of dried pulp in NaOH solutions using bead milling, *Cellulose*, **23**, 1257-1261, 2016.
- 24) Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Vignon, M., Isogai, A., Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose, *Biomacromolecules*, **7**, 1687-1691, 2006.
- 25) Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A., Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose, *Biomacromolecules*, **8**, 2485-2491, 2007.
- 26) Liimatainen, H., Ezekiel, N., Sliz, R., Ohenoja, K., Sirviö, J. A., Beuglund, L. A., High-strength nanocellulose-Talc hybrid barrier films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 13412-13418, 2013.
- 27) Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J., Hormi, O., Niinimäki, J., Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment, *Cellulose*, **20**, 741-749, 2013.
- 28) Eyholzer, Ch., Bordeanu, N., Lopez-Suevos, F., Rentsch, D., Zimmermann, T., Oksman, K., Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form, *Cellulose*, **17**, 19-30, 2010.
- 29) Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Rukolainen, J., Laine, J., Larsson, P. T., Ikkala, O., Lindström, T., Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels, *Biomacromolecules*, **8**, 1934-1941, 2007.
- 30) Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L. A., Lindström, T., An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3434-3441, 2007.
- 31) Dufresne, A., Vignon, M. R., Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils, *Macromolecules*, **31**, 2693-2696, 1998., 他
- 32) Leitner, J., Hinterstoisser B., Wastym, M., Keckes, J., Gindl, W., Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites, *Cellulose*, **14**, 419-425, 2007., 他
- 33) Abe, K., Yano, H., Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber, *Cellulose*, **16**, 1017-1023, 2009., 他
- 34) Alemdar, A., Sain, M., Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues: wheat straw and soy hulls, *Bioresour. Technol.*, **99**, 1664-1671, 2008., 他
- 35) Bhattacharya, D., Germinario, L. T., Winter, W. T., Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibers

- obtained from bagasse, *Carbohydr. Polym.*, **73**, 371-377, 2008., 他
- 36) Wang, B., Sain, M., Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix, *Polym. Int.*, **56**, 538-546, 2007., 他
- 37) Zuluaga, R., Putaux, J. -L., Restrepo, A., Mondragon, I., Ganan, P., Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization, *Cellulose*, **14**, 585-592, 2007., 他
- 38) Bhatnagar, A., Sain, M., Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **24**, 1259-1268, 2005., 他
- 39) Iwamoto, S., Kai, W., Isogai, A., Iwata, T., Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy, *Biomacromolecules*, **10**, 2571-2576, 2009.

著者プロフィール

阿部 賢太郎 (Kentaro Abe)

<略歴> 2000 年名古屋大学農学部応用生命科学科卒業／2005 年名古屋大学大学院生命農学研究科博士後期課程修了（博士（農学））／同年京大生存圏研究所ポスドク／2011 年同大生存圏研究所助教／2013 年同大生存圏研究所准教授、現在に至る。<研究テーマと抱負> 樹木の樹体支持機構の解明。セルロース／キチンナノファイバーの材料開発や食品利用など。<趣味など> 生活全般