

セルロースナノファイバー - 木の国ニッポンの資源 -

Cellulose Nanofibers

- an abundant sustainable bioresource in Japan -

矢野浩之*

1. はじめに

2015年、トヨタ自動車は「トヨタ環境チャレンジ2050」として2050年までに自動車走行時の排出CO₂のゼロ化と自動車製造から廃棄、再利用までのライフサイクルにおける排出CO₂のゼロ化にチャレンジにすることを宣言した。この宣言に代表されるように、地球温暖化の原因となっている大気中のCO₂削減は産業界が総力を挙げて取り組む喫緊の課題である。英国中央銀行は2017年の定期報告書の中で、化石燃料に対する見方として、パリ協定で定めた2℃目標達成のためには、石炭、石油、天然ガスが燃やせなくなることを報告している。すなわち、これらの天然資源は近い将来において座礁資産化することが予想されている。この様な脱炭素社会に向けた動きに後押しされ、また、海洋プラスチックに代表される生分解性を有さないプラスチックによる環境汚染への対応から、カーボンニュートラルで環境中での生分解性制御が可能な植物バイオマスのマテリアル利用への取り組みが活発化している。

セルロースナノファイバー（CNF）は植物バイオマス資源の主要成分であり乾燥した木材の半分はCNFである。鋼鉄の1/5の軽さでその5倍以上の強度を有する結晶性ナノファイバーで、線熱膨張はガラスの1/50で石英ガラスに匹敵する。また、可視光波長（400～800nm）に比べ十分に細いCNF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。

バイオマス資源の先進的利用としてCNFの製造、機能化、構造・複合化に関する研究開発、開発品を自動車や電子機器、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。本稿

ではセルロースナノファイバーの構造、特性、製造方法、用途について概説する。

2. セルロースナノファイバーの構造と特性

木材や竹の細胞は鉄筋で強化したコンクリート構造物の様な構造の壁で出来ている。セルロースナノファイバー（セルロースマイクロフィブリル）が鉄筋として約半分を占め、リグニンがコンクリートの役割を果たしている（図1）。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り、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。それを機械的処理、化学的処理により解すことでほぼ100%の歩止まりでセルロースナノファイバーが得られる。

セルロースナノファイバーはセルロース分子鎖が伸び切り鎖となり水素結合により微結晶化している。最小単位は幅3～4nmのシングルセルロースナノファイバーである。それが数本の束となって細

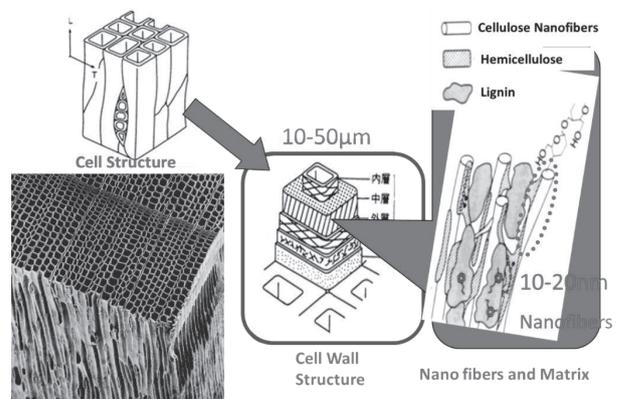


図1 木材の階層構造

* 京大大学生存圏研究所教授

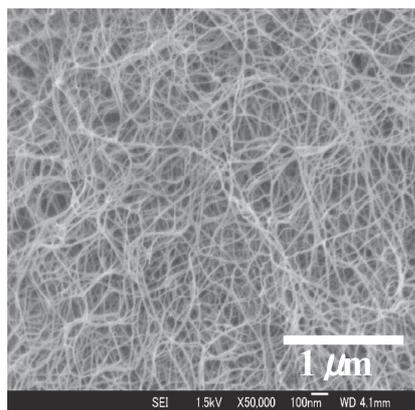


図2 木材細胞壁中におけるセルロースナノファイバー

胞壁中で観察される基本単位，セルロースナノファイバー（図2，幅15 - 20nm）となっている。鋼鉄の1/5の軽さでその7 - 8倍の強度があり，結晶弾性率は140GPaである。熱による伸び縮みが小さく，線熱膨張係数は0.1 - 0.2ppm/Kと推測されており，- 200℃から+ 200℃の範囲で弾性率が動かない。高分子材料であるにも関わらずガラス相当の熱伝導率を有している。

3. セルロースナノファイバーの製造

解繊方法や解繊時間によりシングルセルロールナノファイバーからマイクロフィブリル束が数10 - 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）まで様々な形態のナノファイバーが製造されている。機械的処理によるセルロースナノファイバー製造技術として高圧ホモジナイザー法，水中カウンターコリジョン法（ACC）法，マイクロフリユイダイザー法，グラインダー磨砕法，超音波解繊法，二軸押出機による混練法などがある。

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。ミキサー等のゆるやかな機械処理によってもシングルセルロールナノファイバーにまで解繊できる。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も行われている。

セルロースナノファイバーは植物細胞壁の基本物質であり，全ての植物資源が原料となり得る。これまで木材や竹から製造したパルプ以外に，稲ワラ，

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，あるいはミカンやブドウ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機械的解繊により幅15 - 50nm程度の均一ナノファイバーが得られている。コットンを原料とすると純度の高いセルロースナノファイバーが得られる。

4. セルロースナノファイバーの利用⁽¹⁻³⁾

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や塩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。それは金属材料，セラミックス・ガラス，高分子材料といった主要工業材料すべての用途にまたがるとともに，食品などこれら工業材料では対応できない用途にまで広がっている（図3）。

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（透明補強）（図4）。有機薄膜太陽電池や有機EL用の



図3 セルロースナノファイバー材料の拡がり

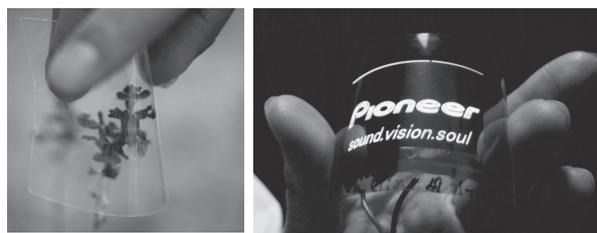


図4 セルロースナノファイバー補強透明材料（左）とそれを基板に用いた有機EL発光素子（右）

透明ガラス基板の代替として検討されている。

TEMPO 酸化触媒を用いた表面イオン化により幅 10nm 以下にまで解繊したシングル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・高強度繊維の特性を活かし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。

上記の他に、ゴムの補強材、紙の表面平滑化や紙力増強、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、二次電池セパレーター、キャパシターへの応用についても研究されている。

現在、国内では 10 を越える企業や公的機関からセルロースナノファイバーやセルロースナノファイバー複合樹脂材料のサンプル提供が始まっており、用途開発が活発化している。脱臭性を高めたセルロースナノファイバーを添加した大人用オムツやセルロースナノファイバー溶液のチクソトロピー性を利用し液ダレを防ぎ書きやすくしたボールペンインクなどがすでに商品化されている。

5. 京都プロセス

セルロースナノファイバーの用途で最も期待されているのは、軽量、高強度、低熱膨張という特性を活かした構造用途である。その多くでセルロースナノファイバーは熱可塑性樹脂を補強する強化材料として利用される。現在、世界のプラスチック消費量は年間 3 億トンになろうとしており、この 5% をセルロースナノファイバーで補強するとセルロースナノファイバーだけで 10 - 15 兆円のマーケットが期待できる。

CNF 強化樹脂材料の製造は、一般にパルプを水中でナノファイバーにまで解繊してから疎水化変性を行い、それを樹脂と複合化する方法によるが、こ

れらは製造コスト増を招き、結果として用途が限定される。このため、セルロースナノファイバー集合体としてのパルプの優れた価格競争力 (50 - 100 円/kg) を最終製品にまで維持するための、原料バイオマスの選択からパルプ化法、ナノ解繊法、化学変性法、成形加工法までを俯瞰した製造プロセスの開発が不可欠である。これに対して、我々は製紙メーカー、製紙薬品メーカー、京都市産業技術研究所との産官学共同研究で疎水化変性した乾燥パルプを押し出し機中で樹脂と熔融混練することで、パルプのナノ化と樹脂中への変性 CNF の均一分散を同時に行う技術 (京都プロセス) を開発した (図 5)。化学変性したパルプをポリプロピレンやナイロン 6 といった熱可塑性樹脂に 10% 混ぜると、混練時に変性パルプはナノファイバーとなり樹脂中に均一に分散することで強度が 2 ~ 3 倍も向上する。樹脂成形品の発泡化技術と組み合わせながら軽量、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への利用について検討している。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、京都プロセスによる商用テストプラントが星光 PMC により建設された。昨年 6 月から (株) アシックスは、星光 PMC (株) が製造した疎水化 CNF 強化エラストマーをミッドソール材料に採用したランニングシューズを世界中で販売している。発売開始から 1 年経たずに 500 万足を売り上げたと聞いている。並行して京都大学宇治キャンパス内にも原料となる木材から始まり、パルプ化、予備解繊、化学変性、樹脂複合化、射出成型による最終成形品製造までを連続して製造する京都プロセステストプラント (生産能力: 10%CNF 複合樹脂で 5 トン/年にまで拡張可能、図 6) を 2016 年 3 月に完成し、複数の企業や公的研究機関にサンプル提供を行っている。これまでに様々な樹脂部材について多くの評価を受け、京都プロセスや樹脂組成の改良に役立てている。

6. ナノセルロースヴィークル(NCV)プロジェクト

環境省プロジェクトにより CNF 軽量材料を自動

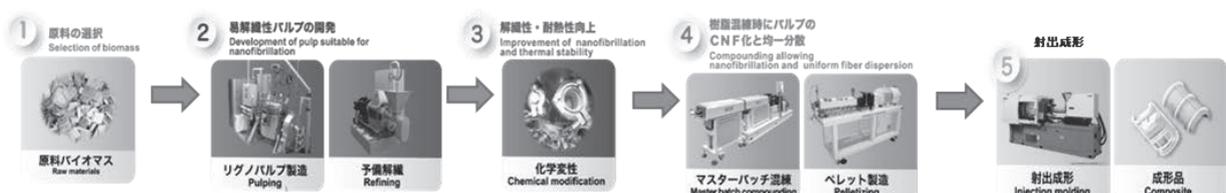


図5 セルロースナノファイバー強化樹脂材料の一貫製造プロセス (京都プロセス)



図6 京都プロセスに基づくテストプラント

車に搭載することで軽量化によるCO₂削減効果(例: 自動車の燃費改善)等の性能評価および早期社会実装に向けた導入実証を行っている。京都大学生存圏研究所、産業環境管理協会を中心に22の研究機関、企業等のサプライチェーンで構成されるCNF材料から自動車までの一貫通貫のコンソーシアムを設立し、令和元年秋の完成を目指して10%程度の軽量化を目標とするNCV(Nano Cellulose Vehicle)の試作に取り組んでいる。本プロジェクトは材料、部材評価とCO₂排出に関するLCA評価を2本柱として進めており、低炭素持続型社会の構築に向けた取り組みがCNF材料を核として様々な分野に広がっている。

7. 終わりに

日本は国土の70%近くが森林に覆われており、世界の先進国ではフィンランドやスウェーデンと並んで森林率の高い国である。特に、森林の2/3を占める人工林において木材の蓄積量が毎年8000万m³近く増加しており、資源的に有利な位置にある。スギ、ヒノキ中心の木材1m³の重量を400kgとすると、その半分がCNFであることから、人工林で毎年1500万トンのCNFが蓄積していることになる。それは日本における年間プラスチック消費量の約1.5

倍の量に匹敵する。

持続的に管理される人工林において生産されるCNFの製造と利用に関する研究開発が進めば、海外の原油や鉄鉱石に依存してきた日本の産業形態を、林業、製紙産業、高分子化学産業、部材加工業、自動車・家電・建築産業が垂直につながった自国の持続型資源による21世紀型産業形態へと大きく変革できる。化石資源に依存した21世紀型の発展は、長い地球の歴史の中で見れば短いタイムスパンで環境的には大きく負の方向に振れた出来事といえる。そのブレを本来の地球環境の状況に戻すことこそ、木の文化を育んできた日本が世界をリードして進めるべき取り組みである。

参考文献

- 1) 矢野浩之(2010)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
- 2) 矢野浩之(2015)未来の自動車は植物でつくる. 自動車技術 69(4): 71-76
- 3) 矢野浩之(2015)セルロースナノファイバー材料の社会実装に向けて. 化学経済 62(5): 1-5

講師略歴



矢野 浩之(やの ひろゆき)

京都大学生存圏研究所生物機能材料分野教授、農学博士。

1986年京都大学農学研究科林産工学専攻博士後期課程中退。1986年京都府立大学助手。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。2014年-2016年ナノセルロースフォーラム会長。セルロースナノファイバーの製造と利用に関する研究により、2005年セルロース学会 林治助賞、2009年日本木材学会賞、2016年第37回本田賞、2017年米国紙パルプ技術協会ナノテクノロジー部門賞を受賞。