

# 天然物由来の有機系ファイバーの調製及び応用に関する研究 —セルロースナノファイバーに関する研究開発及び産業界の動向—

柳明洋\*

\*工業化学担当

## Preparation and Application of Bio-based fibers —Trends in Research and Development and Industry concerning Cellulose nanofibers—

Akihiro YANAGI\*

\*Industrial Chemistry Section

### 要 旨

セルロースナノファイバーは、内閣が閣議決定した「日本再興戦略」改訂 2015 に「木質バイオマスについて、（中略）セルロースナノファイバーの国際標準化に向けた研究開発を進めつつマテリアル利用への取組を推進する。」と明記されている項目の一つである。セルロースナノファイバーは、主に持続型資源である森林資源を出発原料としており、枯渇が懸念される化石資源からの転換という意味でも注目を集めている。一方、大分県は豊かな森林があり、持続型資源に恵まれている。これらの状況を受けて、セルロースナノファイバーに関する研究開発について検討を開始した。実質的な着手初年度である今年度は、セルロースナノファイバーを中心にナノセルロースに関する研究開発や産業界の動向について調査した。

### 1. はじめに

近年、生物由来の有機系ナノファイバー（セルロースナノファイバー、キチンナノファイバーなど）が材料分野で注目を集めている。これらは木竹材や酢酸菌が生成するセルロース（Fig. 1）やカニやエビなどの甲殻類の殻などに含まれるキチンなどの天然多糖高分子より成り、ナノサイズの幅をもつ微小な繊維状物質である。これらの材料はナノサイズであるため、バルクの状態とは異なる特徴を持つことが明らかになってきた。

また、化石資源の枯渇については、数十年来、不安視されており、持続型資源への期待は高まっている。日本は、国土の7割を森林が占め、豊富な資源を有しているため、この森林資源の一部をセルロースナノファイバーとしての新たな利活用が可能になれば、持続型社会の実現に大きく寄与する。このような背景のもとに、セルロースナノファイバー（Fig. 2）は、内閣が閣議決定した「日本再興戦略」改訂 2015 に「木質バイオマスについて、（中略）セルロースナノファイバーの国際標準化に向けた研究開発を進めつつマテリアル利用への取組を推進する。」と明記される項目の一つとなっている。

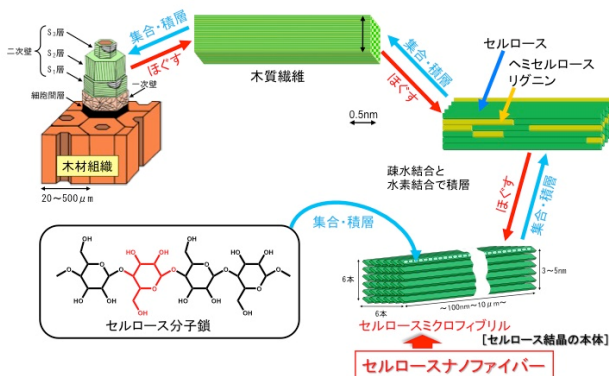


Fig. 1 木材組織中のセルロースの階層構造  
(ナノセルロースフォーラム HP から引用)

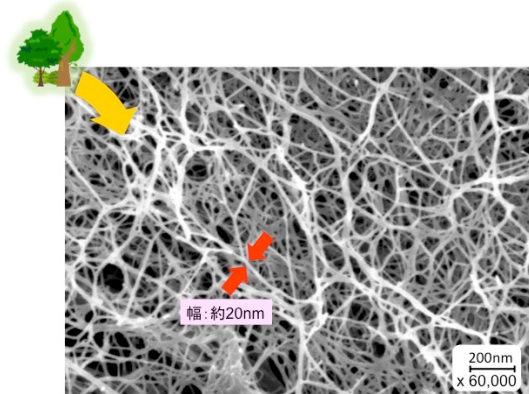


Fig. 2 ナノセルロースファイバーの SEM 像  
(ナノセルロースフォーラム HP から引用)

セルロースナノファイバーの主な特徴は、以下のとおりである。

- ・軽量・高強度：鉄の1/5の軽さで鉄の5倍の強度
- ・熱変形が小さい：石英ガラス並、 $-200\sim+200^{\circ}\text{C}$ で弾性率不変
- ・高比表面積： $250\sim 300\text{m}^2/\text{g}$
- ・低熱伝導率：ガラス並に熱を伝えにくい

これらの特徴を活かしてプラスチックの補強充填材やエレクトロニクス材料など幅広い分野での応用が期待され、製紙メーカーや化学企業などに限らず幅広い業種の企業が活発に検討を行っている。

一方、大分県は豊かな森林があり、持続型資源に恵まれている。これらの状況をもとに、セルロースナノファイバーに関する研究開発について検討を開始した。

実質的な着手初年度である今年度は、セルロースナノファイバーを中心にナノセルロースに関する研究開発や産業界の動向について調査した。

## 2. 調査方法

### 2.1 ナノセルロースフォーラム

ナノセルロースフォーラムは、2014年6月に発足した国立研究開発法人産業技術総合研究所に事務局をもつ組織である。ナノセルロースの研究開発、事業化、標準化に向けたコンソーシアムであり、大学や公的研究機関、産業界および行政機関により構成され、ナノセルロースの社会実装を実現するために以下の事業を行っている。

- 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情報の提供
- 5) 人材育成
- 6) サンプル提供情報

このナノセルロースフォーラムは、2016年1月18日時点で、283会員（法人会員：176社・機関、個人会員：69人、特別会員：38機関）でありナノセルロースに関する基幹組織である。2015年4月17日時点では、231会員（法人会員：149社・機関、個人会員：53人、特別会員：29機関）であり9か月弱で50を超える会員が新たに参加しており、国内でのナノセルロースへの関心の高さがうかがえる。なお、ここでいう個人会員とは国内の大学又は公的研究機関の研究者であり、特別会員とは、政府機関並びに地方自治体である。

平成27年6月より、筆者も個人会員として入会し、今年度は、技術セミナー2回（7月、12月）、シンポジウム1回（3月）に参加し情報を収集した。また、筆者のような地方公設試験研究機関研究者を対象とした地域

分科会が実施する技術研修会についても第2回（12月、東京大学）、第3回（3月、九州大学）に参加し、情報収集や意見交換を行った。

### 2.2 公的研究機関

ナノセルロースは大部分が木質原料より調製される。その観点から、森林関連の国立研究開発法人である森林総合研究所を訪問し、木質資源の観点からのナノセルロースの現状などを含めた多様な情報を収集した。

熊本県産業技術センターは、以前からセルロースに関する研究開発を実施しており、ナノセルロースフォーラムにも参加している。6月に開催された技術講演会に参加し関連する情報を収集した。

## 3. 結果

### 3.1 研究開発の動向

ナノセルロースは、セルロースナノファイバーとセルロースナノクリスタルの総称として用いられている（ただし、用語の国際標準化は現在進行中であり、厳密な用語の規定はまだなされていない）。

ナノセルロースに取り組んでいる主な国は、アメリカ、カナダ、スウェーデン、フィンランド、日本などであり、カナダ・アメリカは、セルロースナノクリスタルを中心に、スウェーデン・フィンランド・日本はセルロースナノファイバーを中心に研究開発や実用化がすすめられている。

セルロースナノクリスタルは、木材セルロースを硫酸で処理することで得られる低アスペクト比の結晶性ナノセルロースのことである。高濃度の硫酸で加水分解するため、その後の中和、洗浄が必要となり、コスト面で課題がある。

セルロースナノファイバーは、木材セルロースを機械解繊などの処理により得られる、幅数ナノメートル、長さ数ミクロン以上の高アスペクト比な繊維状材料である。製造方法（原材料、解繊方法など）によって、性状（外觀、物性など）が異なることが知られている。

解繊方法については、高圧ホモジナイザー法、マイクロフリュイダイザー法、グラインダー法、凍結粉砕法、超音波解繊法などが報告されている。最近のトピックスとしては、樹脂との複合化に限定されるが、京都大学矢野らにより、繊維のナノ化と樹脂への均一分散が同時に実施できる“Kyoto Process”（パルプ直接混練法）が発表された。この方法は、パルプの段階で変性処理し、これと樹脂を混練することで樹脂-セルロースナノファイバーの複合樹脂を容易に得ることができ、従来の水中でのセルロースの解繊操作が不要になる画期的な方法であ

る。これについては、3月22日開催のナノセルロースシンポジウム2016にて、詳細が報告される予定である。

解繊の前処理については、酵素（セルラーゼ）処理、リン酸エステル化、カルボキシメチル化、カチオン化など、解繊しやすくするために行われる。東京大学磯貝らが報告した TEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル・オキシラジカル) (Fig. 3)による触媒酸化処理では、幅3nmのセルロースナノファイバーが軽微な解繊処理で得られる点で優れている。

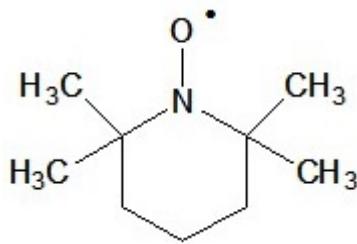


Fig. 3 TEMPO

(2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル・オキシラジカル)

一般的にこれらの前処理は、基本的に脱リグニンした原料について行われるが、脱リグニンを行わずに直接解繊する方法も提案されている（産業技術総合研究所、モリマシナリー（株））。脱リグニンの工程を省略できるだけでなく、疎水性であるリグニンを活かして樹脂との親和性向上が期待できる。

これまで、水媒体中での解繊操作を行うためにセルロースナノファイバーの濃度を低く抑える必要があった。しかし、工業的には輸送性（低濃度では水を運んでいるにほぼ等しい）、品質管理（微生物汚染）、扱いやすさ（高濃度添加）などの観点から高濃度化や粉末化が望まれてきた。しかし、微粒子分散液の粉末化は乾燥により凝集が起り、再分散時に乾燥前の分散状態を再現することが難しい場合が多い。これについては、日本製紙（株）、王子ホールディング（株）は、水に再分散可能な粉末化・スラリー化に成功している。星光PMC（株）も、疎水変性品では粉末化を行い、樹脂への配合に適した変性セルロースパウダーを開発している。

### 3.2 産業界の動向

産業界においてもセルロースナノファイバーへの関心が高まっている。その一例として、前述のとおり、ナノセルロースフォーラムの企業会員数が176社・機関（2016年1月4日時点）に及んでいることから明らかである。参加している業種も、パルプ・紙関係、林業、建設、食品、繊維、化学・石油・石炭、ゴム製品、金属

製品、機械、精密機器、輸送用機器、商社、受託分析・研究を行う技術サービス業など幅広い。

セルロースナノファイバーの生産・実用化に向けた研究開発にも活発に取り組み、すでに製造設備を建設しサンプル配布や販売を行っている企業もある。

セルロースナノファイバーの製造設備（パイロット設備を含む）を所有する企業としては、日本製紙（株）{生産能力：年産30トン（日産100kg）}、大王製紙（株）、中越パルプ工業（株）、第一工業製薬（株）、（株）スギノマシン（生産能力：日産1トン）、モリマシナリー（株）、星光PMC（株）{生産能力：月産1~2トン（変性セルロース）}などが挙げられる。これらの企業はサンプル提供・販売を行っており、多様な分野での実用化に向けて取り組んでいる。また、上記の一部の企業においては、持込原料のナノファイバー化を受託している企業もある。

セルロースナノファイバーの実用化が期待される分野は、例えば、フィルター・セパレーター、食品、化粧品、ヘルスケア、自動車部材、包装・容器材料、航空機部材、建築部材、電子デバイス、医用材料、繊維、紙力増強材、プラスチック補強充填材など多岐にわたる。

実用化に向けた研究開発の成果として、セルロースナノファイバーを用いた製品が発表されはじめた。日本製紙（株）は大人用紙おむつを2015年10月より販売開始している。これは、セルロースナノファイバーの表面に金属イオンや金属ナノ粒子を容易に担持でき、これが抗菌・消臭効果を持つことを利用している。第一工業製薬（株）と三菱鉛筆（株）はボールペン用インクの増粘剤として実用化している。セルロースナノファイバーの増粘性・チクソ性を活用し、速書きしてもかすれない（SKIP FREE）特徴を実現している。オンキョー（株）はセルロースナノファイバーをパルプに混抄しスピーカーの振動板として実用化している。セルロースナノファイバーの力学的特性に着目し、スピーカー振動板の物性値で重要なヤング率を2倍に向上させ、音質の向上を実現している。

### 3.3 国際標準化の動向

国際標準化は、近年の国際貿易において重要である。これまで産業界において標準化を怠ったために、市場シェアが激減した事例もある。

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）に関しては、まだ国際標準化はされておらず、その議論が始まった段階である。製品化およびその前段階としての研究開発において、国際標準化に積極的かつ組織的に参画する必要性がある。これを

受けてナノセルロースフォーラムでは、国際標準化についても知財・標準化戦略分科会を中心に活動している。今後、以下の項目について標準化されていく予定である。①用語・命名法、②計測・キャラクタリゼーション、③環境・健康・安全、④材料規格。

#### 4. まとめ

セルロースナノファイバーに関する研究開発、産業界、国際標準化について動向を調査した。その結果は、以下のとおりである。

セルロースナノファイバーの製造については、低エネルギー化、低コスト化などの改善すべき点があるものの、少なくとも7社で製造設備を有している。

セルロースナノファイバーの実用化については、今年度、初めて数例が発表された。

セルロースナノファイバーの国際標準化については、議論が進められている段階である。

#### 参考文献

- ・ 「日本再興戦略」改訂2015  
[http://www.kantei.go.jp/jp/headline/seicho\\_senryaku2013.html#c16](http://www.kantei.go.jp/jp/headline/seicho_senryaku2013.html#c16)  
(2016年3月3日アクセス)
- ・ ナノセルロースフォーラム  
<https://unit.aist.go.jp/rpd-mc/ncf/index.html>  
(2016年3月3日アクセス)
- ・ ナノセルロースフォーラム第5回技術資料
- ・ ナノセルロースフォーラム第6回技術資料
- ・ ナノセルロースフォーラム編，“図解よくわかるナノセルロース”，2015，日刊工業新聞社。