

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04624

研究課題名(和文)低コスト牧草由来のセルロースナノファイバー抽出技術の開発

研究課題名(英文)Development of low cost technology to extract cellulose nanofiber from grass

研究代表者

ナカガイト アントニオ・ノリオ(Nakagaito, Antonio Norio)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・准教授

研究者番号：50523156

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文):本研究は植物から低エネルギー消費で手頃な装置を用いて、セルロースナノ繊維を抽出する処理法の開発である。そのナノ繊維の抽出法をナノフィブリル化と言う。現在主流のナノフィブリル化過程では、高価な装置に依存しており、高エネルギーの入力に対して収率が非常に低い。研究成果は下記にまとめて示す。

1. ナノフィブリル化用に最適化された容器を備えた料理用ミキサーに基づく方法により、数分処理でナノ繊維の生産が実現できた。
2. 新たなナノ繊維強化ポリ乳酸が開発された。高強度で環境に優しい完全に生分解性複合材料である。

研究成果の概要(英文): This research consists on developing a treatment method for extracting cellulose nanofibers from plants, through affordable equipment and low energy consumption. The nanofiber extraction method is called nanofibrillation. Current mainstream nanofibrillation processes depend on expensive devices and the yield is extremely low considering the high energy input. The research results are summarized below.

1. Production of nanofibers could be achieved by a few minutes treatment using a kitchen blender equipped with a bottle optimized for nanofibrillation.
2. A new nanofiber-reinforced polylactic acid was developed. It consists of a completely biodegradable composite material that is high-strength and environmentally friendly.

研究分野：材料科学

キーワード：セルロース ナノ繊維 料理用ミキサー 超音波ホモジナイザー 複合材料

1. 研究開始当初の背景

セルロースは多糖類で植物細胞壁の骨格として存在し、地球で最も豊富なバイオマスである。その細胞の一種は植物繊維で、紙の原料でもある。一般に、植物繊維の直径は数ミクロンであるが、セルロースは常にナノファイバーの形で存在し、真っ直ぐな分子鎖がナノファイバーの軸に平行に配置され、半結晶な構造を持つ。分子の水酸基は水素結合で横方向に接続し、結晶化されている。この特有の構成により、長さ方向では約 140 GPa に近い弾性率と 2 GPa を超える引張強度を持つ。この顕著な機械的特性はアラミド繊維に匹敵する数字である。

しかし、当時では高品質なセルロースナノファイバーを大量生産する方法は非常に高コストであった。したがって日常のコモディティー製品に適用されるような低コストの抽出代替方法が必要とされていた。従来のナノフィブリル化方法では高圧ホモジナイザー、グラインダー、マイクロフルイダイザーなどの特殊な装置を使用し、機械的せん断力、衝撃力、圧力降下を与えて処理を行う技術であった(図1)。

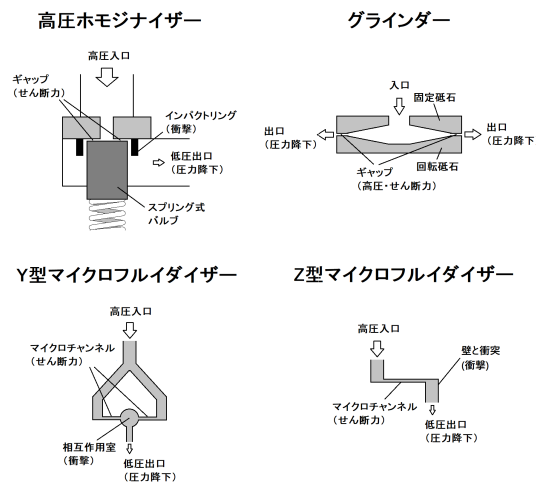


図1 主流の機械的ナノフィブリル化法

2. 研究の目的

本研究の目的は牛糞をセルロースナノファイバーの原料として最高のコストパフォーマンスを有するセルロースナノファイバー抽出技術の開発であった。現在の工業的なナノフィブリル化方法はスウェーデンで提案されたもので、繊維細胞壁への酵素露出度を向上させるためにディスクリファイナーを用いた機械的処理後、エンドグルカナーゼで非結晶質セルロース領域の選択的加水分解させ、高圧マイクロフルイダイザーでナノフィブリル化を行う。この酵素繊維分解は類似機構が自然界に存在する。牛のような反芻動物は第一胃の微生物との関係を介してセルロースを消化する。反芻とは飲み込んだ食べ物を口へ返し、咀嚼を繰り返すことで飼料が小さな粒子に分解されてセルロースの表面積を拡大するため、ディスクリファイナ

ー処理に相当する。第一胃はセルロースを加水分解する酵素を生成する嫌気性微生物の生息地となり、第一胃で起こる化学反応は酵素処理に相当する。分解されない結晶セルロースはそのままの状態が牛糞となるため牛糞をセルロースナノファイバーの原料として使用することで、リファイナー処理や酵素処理が不要になる。また牛の第一胃で繰り返し酵素処理が行われており、加水分解はかなり進んでいると考えられる。よって容易にナノフィブリル化することができると考えられるためマイクロフルイダイザーのかわりに料理用ミキサーや超音波等でナノフィブリル化が可能である。

3. 研究の方法

料理用ミキサーに基づくバッチ処理のため、牛糞からセルロース繊維を分離し、ナノフィブリル化を行う。得られたナノファイバーの品質を調べながら、そのデータをフィードバックし、ナノフィブリル化のパラメータを最適化する。洗浄剤及び化学薬品の使用により、繊維の適切な洗浄及び精製方法を確立する。料理用ミキサーは、ナノフィブリル化の完成の為に使用される。それにより得られたナノファイバーの形態論を評価するために走査型電子顕微鏡により直接的に観察する。ナノファイバー水性懸濁液のろ過によって得られた紙状シートの強度を引張試験で測る。市販の Celish (株式会社ダイセル) から作られたシートの強度を基準とする。

ミキサー処理はバッチ処理であるのでナノファイバーの生産効率を高めるために超音波ホモジナイザーで機械的処理を行い、連続処理過程に変換する。ナノフィブリル化有効性は、ナノファイバー紙状シートの引張試験から判断する。シートの強度は、ナノファイバーのアスペクト比が直接影響するため、走査型電子顕微鏡より調査する。大量のナノファイバーを生産するに伴い、得られたナノファイバーで樹脂を強化し、新しい複合材料を開発する。

4. 研究成果

ナノフィブリル化に適した料理用ミキサー容器の設計のため、以下の改良を行った：

- (1) 容器の容量の小型化。ブレードと繊維の接触の確立を向上させるため。
- (2) 正方形の断面。処理の際乱流を保ち、繊維に衝撃を与える確率を向上させるため。
- (3) 熱伝導率の高いアルミニウム及び二重壁で作成。水循環させ冷却を行いながら長時間処理を行うため。
- (4) 真空状態で処理できる仕組み。粘性の高い懸濁液を処理する場合、気泡封入を防ぐため。

その要件に従う最新バージョンのミキサー容器の画像を図2に示す。



図2 ナノフィブリル化を狙ったミキサー容器

元の計画の通り研究を進めている際に様々なナノファイバーの原料を調べた結果、牧草よりナノフィブリル化が容易な植物が見出された。植物組織は厚膜細胞、厚角細胞、柔細胞などで構成されている。厚膜細胞は木の幹に存在し、構造物で細胞壁は多層構造である。厚角細胞は小さな植物を支えるための茎や葉の組織に存在する。柔細胞は栄養などの貯蔵機能を有する細胞であり、解しやすい単層細胞壁を有する。柔細胞は果物の搾りかすに多く含まれているため、厚角細胞で構成される牧草や牛糞よりナノフィブリル化が容易でナノファイバーの抽出が低コストであることが明らかになった。

解繊が容易である柔細胞が含まれるトウモロコシの皮、キャベツの葉、里芋の葉、バナナの皮からナノファイバーの抽出を行った。トウモロコシは、世界三大穀物の1つであり、イネ科の植物で成長が早く、土質をあまり選ばない。さらに、高温や乾燥した環境下においても生産性に優れる。キャベツは、国内生産量が上位であり、1年を通じて安定的に生産される。里芋はアフリカで主食として生産されており、世界的にも生産量が多い。キャベツ及び里芋は廃棄される葉が多く、ナノファイバーの原料として回収がしやすい。バナナは東南アジアで非常に多く生産されていて、バナナ1本に対しての廃棄される皮も多く、さらに輸入量も多いため、ナノファイバーの原料として回収がしやすい。

図3~図7ではトウモロコシの皮、キ

ャベツの葉、里芋の葉、バナナの皮、広葉樹由来それぞれのシートの引張試験の結果を示す。ナノファイバーのアスペクト比に依存するシートの引張強度に対して、基準の広葉樹パルプナノファイバーシートの強度に比較すると30秒の短い処理時間でも強い値を示す。短い処理時間でシートの最大強度を達成する原料のナノファイバーシート強度をまとめたグラフを図8に示す。柔細胞を含むトウモロコシの皮、キャベツの葉、バナナの皮を短時間処理して得られたナノファイバーシートは厚膜細胞の広葉樹パルプを20分処理したシートの最大強度に匹敵する。里芋の葉は含む厚角細胞が多いので比較的シートの強度が全体的に弱いと考えられる。

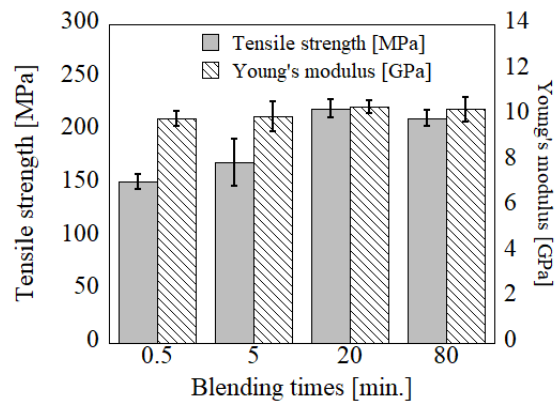


図3 トウモロコシの皮ナノファイバーシートの引張特性

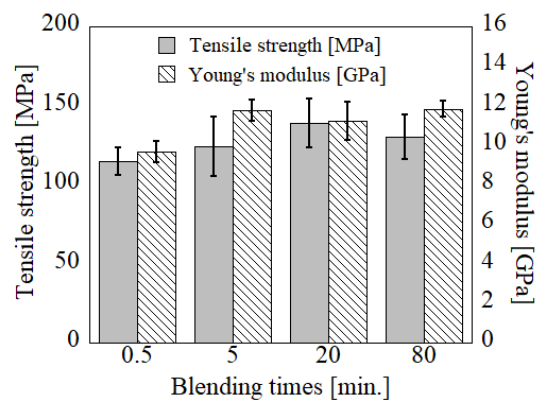


図4 キャベツの葉ナノファイバーシートの引張特性

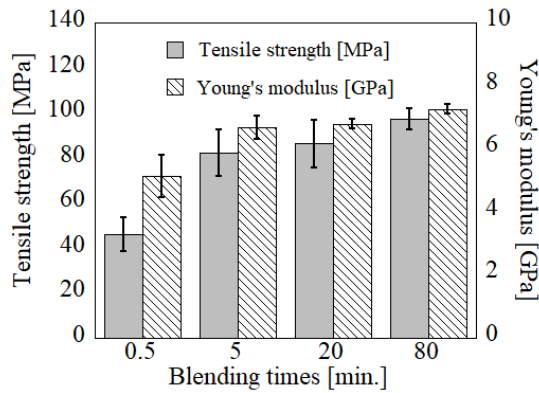


図5 里芋の葉ナノファイバーシートの引張特性

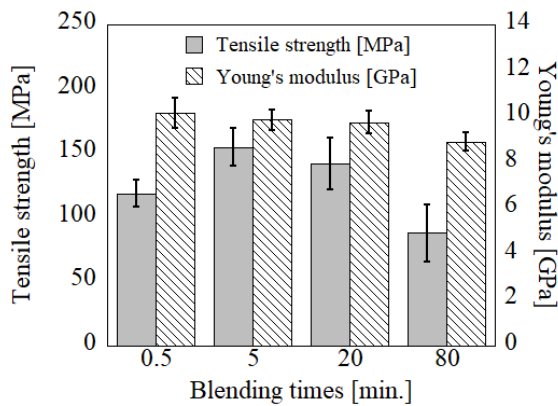


図6 バナナの皮ナノファイバーシートの引張特性

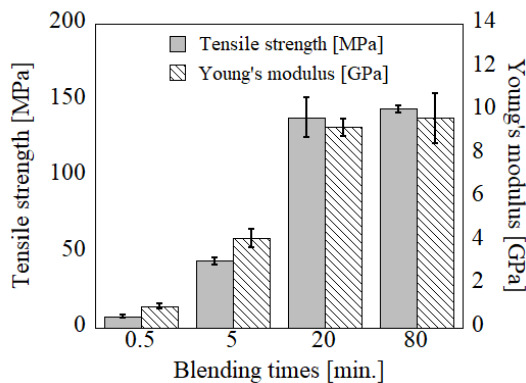


図7 広葉樹パルプナノファイバーシートの引張特性

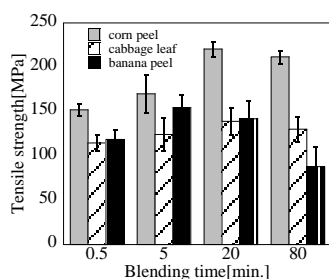


図8 植物柔細胞ナノファイバーシートの引張強度と

ミキサー処理時間の関係

超音波ホモジナイザーに基づく連続処理法はまだ完全に達成されていないが、柔細胞組織原料の超音波ナノフィブリル化は十分確認できた。

本研究のナノフィブリル化法はキチンナノファイバーの抽出にも有効であり、ナノファイバーに基づく新しい複合材料の開発を行った。セルロースとキチンナノファイバーで補強されたポリ乳酸ハイブリッド複合材料の開発に成功し、その結果発表の学術論文は投稿中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計6件)

A. N. Nakagaito, H. Takagi, Easy cellulose nanofiber extraction from residue of agricultural crops, International Conference on Advanced Materials Development & Performance 2017, Pune, India, 11-15 Jul 2017

A. N. Nakagaito, H. Takagi, Cellulose nanofiber extraction by kitchen blender and ultrasonication, Innovation in Polymer Science and Technology 2016, Medan, Indonesia, 7-10 Nov 2016

A. N. Nakagaito, H. Takagi, Affordable extraction of cellulose nanofibers from grass straw and their application in green composites, International Conference on Green Composites, Kobe, Japan, 2-4 Nov 2016

A. N. Nakagaito, H. Takagi, Cellulose nanofiber extraction from grasses by kitchen blender and ultrasonication, The Fiber Society 2016 Fall Meeting and Technical Conference, Ithaca, USA, 10-12 Oct 2016

A. N. Nakagaito, H. Takagi, Low cost extraction of cellulose nanofibers and their use in nanocomposites, EMN Taipei Meeting 2016 Energy Materials Nanotechnology, Taipei, Taiwan, 8-11 Mar 2016

A. N. Nakagaito, H. Sakaki, H. Takagi, Affordable extraction of cellulose

nanofibers by a modified kitchen blender,
Hong Kong International Conference on
Engineering and Applied Science, Hong
Kong, China, 16-18 Dec 2015

〔図書〕(計1件)

A. N. Nakagaito, K. Abe, H. Takagi,
Production of cellulose nanofibres in
Nanocellulose and Sustainability Production,
Properties, Applications and Case Studies,
edited by K.-Y Lee, CRC Press, 300 pages,
pp.17 - 25, 2018

6. 研究組織

(1) 研究代表者

ナカガイト アントニオ・ノリオ
(NAKAGAITO, Antonio Norio)
徳島大学・大学院社会産業理工学研究部
(理工学域)・准教授
研究者番号：50523156

(2) 研究分担者

高木 均 (TAKAGI, Hitoshi)
徳島大学・大学院社会産業理工学研究部
(理工学域)・教授
研究者番号：20171423

(3) 研究協力者

勝本 悠介 (KATSUMOTO Yusuke)