

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20380101

研究課題名（和文）

植物バイオマス資源からの均一ナノファイバー製造に関する基盤技術の構築

研究課題名（英文）

Fundamental study on the extraction of uniform nanofibers from plant-biomass

研究代表者

矢野 浩之（YANO HIROYUKI）

京都大学・生存圏研究所・教授

研究者番号：80192392

研究成果の概要（和文）：

様々なバイオマス資源から均質で機械的劣化の少ない構造用ナノファイバーを効率的に製造するための基盤技術の構築を目指した。グラインダー処理により木材、稲ワラ、ジャガイモ柔細胞か12-55nm程度のナノファイバーが得られた。また、その弾性率や結晶性には大きな差異が無かった。さらに、高速ブレンダーおよびビーズミルによりグラインダー処理と同等のナノファイバーが得られた。

研究成果の概要（英文）：

The fundamental technology to extract uniform cellulose nanofibers from various kinds of plant resources has been developed. The isolation of cellulose nanofibers (CNF) by the one-time grinding treatment from wood, rice straw and potato tuber was studied. FE-SEM images showed that the diameter range of isolated microfibril aggregates from wood, 12 - 20 nm, was smaller than those from rice straw and potato tuber, 12 - 35 nm and 12 - 55 nm, respectively. High-speed blender treatment as well as beads mill treatment has succeeded in achieving nano-fibrillation of CNF with a uniform diameter of 15-20 nm.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
総計	12,200,000	3,660,000	15,860,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・接着・木質材料

キーワード：セルロース、ナノ材料、バイオマス、ナノファイバー

1. 研究開始当初の背景

急激な人口増加と世界的な生活レベルの向上に伴い、石油を始めとし、ガス、鉄鉱石等々、資源という資源が高騰している。現在の生活レベルを下げることなく、将来の資源保証を図るには、20世紀を支えた枯渇性資源ベースの「もの作り」から、植物資源ベースで、それを性能的に凌駕する「もの作り」を実現する「植物材料イノベーション」が必要である。

研究代表者らは、植物細胞壁の基本骨格物質：セルロースマイクロフィブリルが、鋼鉄の5倍以上の強度、ガラスの1/50以下の線熱膨張を有するスーパーナノファイバーであることに着目して、機械的解繊によるバイオマス資源からのナノファイバー製造とそれをういた新素材の開発を進め、これまでに、鋼鉄に匹敵する強度の成形体や低熱膨張の透明材料の製造に成功した。また、平成15年-18年度の科学研究費（基盤研究B）で射出成形可能なセルロースナノファイバー補強ポリ乳酸の製造技術を開発した。

(A. N. Nakagaito and H. Yano: Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure, Applied Physics A, 2005, H. Yano, et al.: Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers, Advanced Materials, 2005、「セルロースマイクロフィブリルを用いた高強度材料」、特許第3641690号、他)。

一方、上記開発研究と並行して、研究代表者らは平成18年度新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の国際共同研究先導調査事業により、「欧米におけるセルロースナノファイバー研究の状況」について現地調査および文献・特許調査を行った。その結果、セルロースナノ材料は、①高強度・低熱膨張、②リニューアブル(持続性)、③CO₂排出抑制(カーボンニュートラル)、④安全・安心(生体適合性)、⑤マテリアル・サーマルリサイクル可能、⑥低環境負荷(生分解性付与)、⑦農産廃棄物の資源化、など未来材料としての優れた特性を有しており、2004年以降、北欧やフランス、北米においてナノファイバー製造技術やそれをういたナノコンポジットの開発研究が激化していることが明らかになった。

この様に、セルロースナノ材料は欧米においては持続型資源由来の高性能素材として急速に注目されている。我が国においても内閣府総合科学技術会議における議題「イノベーション創出加速に向けた技術革新戦略ロードマップ」で、「セルロースナノファイバの繊維部材量産化技術を開

発の視野に入れた供給基盤の整備」、「バイオナノファイバコンポジットの生産技術開発」の加速度的推進が明確に述べられた(平成19年5月18日会議資料)。特に、セルロースナノファイバーを補強繊維とした構造用繊維強化材料については、バイオポリマーとの複合による環境対応型材料として自動車、建築、家電、包装、IT機器等の幅広い分野から強い期待が寄せられている。

2. 研究の目的

構造用セルロースナノ材料の実現に向けて、これまで研究代表者らは、ナノファイバー製造技術とナノファイバー構造化技術の両面から研究を進めてきた(平成15年-18年度の科学研究費(基盤研究B)、平成17-18年度経済産業省地域新生コンソーシアム、等)。その過程で、バイオマス資源の種類(構造、化学成分)や乾燥履歴がナノファイバー化の難易、ひいてはコンポジットの強度特性に大きく影響することが明らかになった(S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, H. Yano: Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites, Applied Physics A, 2007、地域新生コンソーシアム報告書、等)。例えば、タケノコと成竹では、同じ脱成分前処理、ナノファイバー化処理であっても得られるナノファイバーの構造が異なり、また、それをういて製造したナノコンポジットの強度特性も異なった。

将来的には、多様なバイオマス資源を対象とし、様々な構造・包装用途に向けてナノファイバー製造・供給を行わなければならない。しかしながら、起源の異なる多様なバイオマス資源について機械的ナノ解繊に向けた適性を統一的に評価した研究はいまだ無く、また、効率的でユニバーサルな均一ナノファイバー製造技術を検討した例も、世界的に見て全く無い。

この様なことから、本研究では、様々なバイオマス資源について応用できる、均質で機械的劣化の少ない構造用ナノファイバーを効率的に製造するための基盤技術(汎用技術)を世界に先駆けて開発するとともに、本研究で確立した手法によって、ナノファイバー化の難易、複合材料原料としての適性(ポリマー中での分散性、耐熱性、補強特性、等)を統一的に明らかにすることを旨とした。

3. 研究の方法

3. 1 試料

実験には、木材（ベイマツ）、稲ワラ、ジャガイモ絞りかす（柔細胞）を粉末状に加工して用いた。これらの粉末から亜塩素酸水溶液処理によりリグニンを、水酸化カリウム水溶液処理によりヘミセルロースを取り除き、乾燥過程を経ることなく解繊処理に供した。

3. 2 解繊処理

解繊処理には、グラインダー、高速攪拌ブレンダーおよびビーズミルを用いた。

3. 3 形態および構造解析

解繊処理パルプの形態を、FE-SEM および光学顕微鏡により観察した。また、解繊後の試料についてX線解析により結晶性を評価した。

4. 研究成果

本研究では、様々なバイオマス資源について応用できる、均質で機械的劣化の少ない構造用ナノファイバーを効率的に製造するための基盤技術（汎用技術）構築を目指した。

4. 1 ナノファイバー原料に関する検討

最初に、木材（ベイマツ）、稲ワラ、ジャガイモ絞りかす（柔細胞）を原料とし、原料とセルロースナノファイバーの構造、機械特性の関係について検討した。これらの原料からリグニン、ヘミセルロース、デンプン等を除去後、同じ条件でグラインダーによる解繊処理を行った。木材からは12-20 nm、稲ワラからは12-35 nm、ジャガイモ柔細胞からは12-55 nmの均一ナノファイバーがそれぞれ得られた(Fig. 1)。ナノファイバーシートに関するX線解析より、これらの原料間ではナノファイバーの結晶性には差がないことが明らかとなった。また、同様にシートの引張弾

性率、引張強度においても有意な差は認められなかった。以上のことから、木材や稲ワラにおいて構造支持体としての役割を果たしている細胞組織とジャガイモにおいてデンプンの貯蔵の役割を果たしている細胞組織とでは細胞の機能は異なるが、その基本骨格であるセルロースナノファイバーの特性についてはほぼ同じであるといえる。このことは、どのような植物資源からも、高性能のセルロースナノファイバーが抽出出来ることを示唆するものである。

4. 2 高速攪拌によるナノ解繊

グラインダー処理より簡便で、同等のナノファイバーを製造する技術について検討した。その結果、亜塩素酸処理による脱リグニン処理木粉を0.5-1%濃度の水溶液とし、高速ブレンダー(攪拌機)により40000rpmで10-30分間攪拌することでグラインダーと同等の均一ナノファイバーが得られることが明らかになった。木粉パルプの高速ブレンダー攪拌によるナノ解繊過程についてSEMや光学顕微鏡を用いて観察したところ、パルプ表面のS1層が攪拌過程で剥がれ、続いてS2層が膨潤することで一気にナノ解繊が生じる機構(Fig. 2)とパルプがちぎれて微少なフラグメントとなり、その後、ナノファイバー化する解繊機構の、2種類があることが認められた。また、前者のナノ解繊機構では短時間の攪拌で均一ナノファイバー化が生じることが明らかとなった。さらに、水とDMSOの混合溶液を攪拌媒体として用いることで木粉パルプの解繊性を促進できた。このことより、セルロースとの親和性に優れた膨潤剤を水に添加することで、より高効率でナノ解繊できる可能性が示唆された。

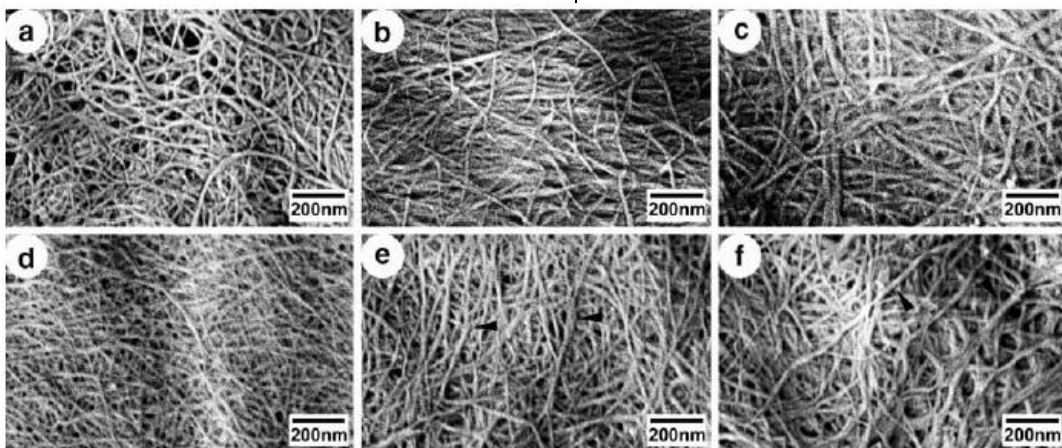


Fig. 1 FE-SEM micrographs of the isolated cellulose nanofibers from a wood, b rice straw, c potato tuber and microfibril aggregates in a purified samples before isolation from d wood, e rice straw, f potato tuber.

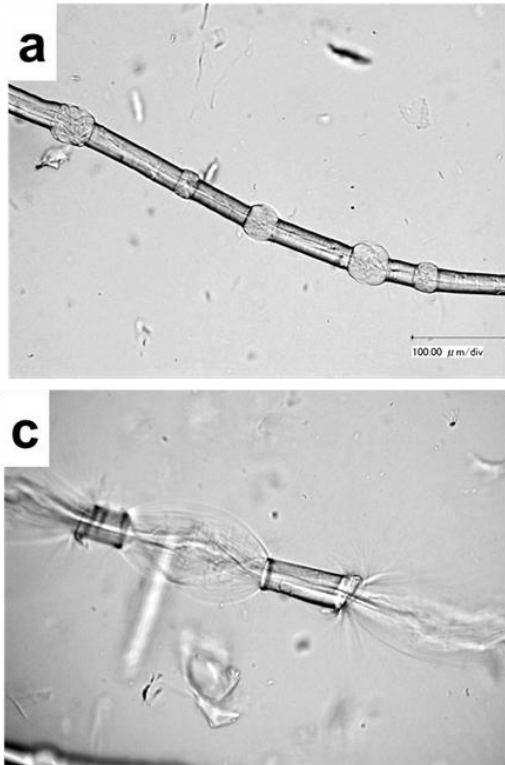


Fig.2 Optical microscope images of the treated pulp agitated for 1 min (a)-(c) The straw pulp is partially swelling to form balloons.

4. 3 ビーズミルを用いたナノ解繊

ビーズミルによる新規のナノ解繊技術について試みると共に、その効果を他の解繊技術と比較した。試料は 60mesh 以下のスギ木粉 (*Cryptomeria japonica*) を用いた。この木粉に対し抽出成分の除去、亜塩素酸ナトリウム水溶液による脱リグニン処理および水酸化カリウム水溶液による脱ヘミセルロース処理を行った。得られたパルプ状試料に蒸留水を加え適当な濃度に調製したスラリーをバッチ式ビーズミルによる解繊処理に供した。粉碎媒体であるビーズは、直径の異なる 3 種類 (0.5mm、1mm、2mm) のジルコニアビーズを用いた。処理条件を変えて得られたそれぞれの CNF について、FE-SEM による形態観察と共に窒素ガス吸着による比表面積測定 (解繊度の評価)、X 線回折 (結晶性の評価) 等の分析を行った。同様の検討をグラインダー処理、高圧ホモジナイザー処理についても行った。いずれのビーズ径でも時間の経過とともに比表面積値が上昇し、木粉パルプのナノ解繊が進んでいることがわかった。また各処理時間において、1mm ビーズを用いた場合が最も大きい比表面積値を示した。X 線回折のパターンから算出した結晶化度に関しては、ビーズ径の違いによる差は認められず、いずれのビーズ系でも同様の解繊に伴う結晶性低下がみられた。ビーズミルは、グライ

ンダー法に比べ生産効率に優れており、また、高圧ホモジナイザーより均一なナノファイバーを得やすいことが示唆された。

おわりに - 今後の展開と世界の動向 -

本研究の目的は、プラスチックの補強繊維として構造用途に用いるセルロースナノファイバーの製造技術に関する基礎的検討である。セルロースナノファイバーによるプラスチック補強技術を開発し、プラスチックの強度を 2 倍、3 倍に上げることが出来れば、全構造用プラスチック (国内生産量: 約 800 万トン) の 20% をセルロースナノファイバーに置き換え、自動車のボディや家電品筐体、建築資材、容器・コンテナ等の薄肉化、軽量化を図り、製品重量を平均で 20% 低減することが可能である。それにより自動車やトラック、バス、電車、航空機といった移動体からの排出炭酸ガスは大幅に削減され、我が国排出の温暖化ガスを少なくとも 4% 減少できる。また、物流時の輸送物の軽量化により輸送時の燃費向上にも貢献する。さらに、プラスチックをバイオベースにできれば、全構造用プラスチックの多くを、石油ベースから植物資源ベースに転換できる。

全構造用プラスチックの 20% 補強に必要なセルロースナノファイバー量は約 160 万トン。それは我が国における紙・板紙生産量の約 5% である。林野庁は、地球温暖化対策の一環として、2015 年までにパルプ材 (チップ) の使用量を 500 万 m³ 拡大させる目標値を設定し、地域の林業を活性化させ森林整備を促進するとしているが、ナノファイバー製造に必要な 300 万トンのパルプ材で、その目標使用量を十分達成できる。

以上の実現のためには、様々な産業分野が連携して、1) セルロースナノファイバーとともにリグニン、ヘミセルロースを工業原料として木材から分離する技術、2) 分離した成分を機能化する技術、3) セルロースナノファイバーを複合材料化する技術、4) 分離したリグニン、ヘミセルロースを高度有効利用する技術、といった基盤技術を早急に整備する必要がある。この様な取り組みを世界に先駆け大型プロジェクトにより進めているのが、フィンランドとスウェーデンである。

豊富な森林資源を有し、紙・パルプ産業が国の基幹産業である、フィンランドおよびスウェーデンは、セルロースナノファイバーの高いポテンシャルにいち早く注目し、3 年間の予備的研究を共同で行った後、フィンランドは 2008 年 2 月に、また、スウェーデンは 2009 年の 2 月に、それぞれ独立して 10 年間、5000 万ユーロ (約 70 億円) の大型プロジェクトを立ち上げた。森林資源を石油資源代替とすべく、木材からのセルロースナノファイバーやリグニンの分離、その化学変性、再構

築技術の開発に最先端の技術を駆使して取り組んでいる。北米では、出口を自動車用途に絞ったナノ材料製造技術開発に多額の研究費が投入されており、また、大量にナノウイスキーを製造する技術に特化した 40 億円規模のプロジェクトが立ち上がっている。

昨年末からは、こういった北欧・北米の国々の主導による国際標準化に向けた動きが始まった。ナノ材料を扱う ISO TC229 におけるナノセルロース作業部会設置の提案である。米国・カナダ・フィンランドの研究機関が共同で提案するナノセルロース国際標準化の枠組みには、1) すべての原料からナノセルロースを含有する製品までのセルロースナノ物質(Nanoscale objects)を含む、2) ナノセルロースおよびナノセルロースを含有する製品の全てのサプライチェーンとその製造から廃棄を含む、3) ナノセルロースおよびナノセルロースを含有する製品の研究開発、加工、輸送、ハンドリング、試験および評価において、ナノスケールであるか否かに関わらず、関連する事象、プロセスおよび装置を含む、としている。その中で、カーボンナノチューブやフラーレン、ナノクレイといった TC229 で議論されている他のナノ物質と同様に、「用語・命名法」、「計測・キャラクター化」、「健康・安全・環境」、「材料規格」の 4 つの WG が設立され、議論されると考えられる。同様の動きが、北米紙パルプ技術協会 (TAPPI) から提案され、少しの混乱を経て、双方が協力した国際標準化ワークショップが米国で 6 月に開催される。この様な欧米の動きを受けて、我が国も経済産業省のリードで関係者が集まり議論を開始したところである。ナノセルロースに関し、研究面、事業面、双方において世界をリードしている我が国としては、是非とも議論の中心に居たいところである。

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 5 件)

- ①Y. Okahisa, K. Abe, H. Yano, Effects of delignification in the production of plant-based cellulose nanofibers for optically transparent nanocomposites, *Composites Sci. & Technol.*, in press.
- ②K. Abe, H. Yano, Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates isolated from fiber and parenchyma cells of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*), *Cellulose*, 17 (2), 271-277 (2010)
- ③K. Uetani, H. Yano, Nanofibrillation of

Wood Pulp Using a High-Speed Blender, *Biomacromolecules*, 2011 (12), 348-353 (2010).

- ④M. I. Shams, S. Ifuku, M. Nogi, T. Oku, H. Yano, Fabrication of optically transparent chitin nanocomposites, *Applied Physics A: Material and processing*, 102 (2), 325-331(2010).
- ⑤K. Abe, H. Yano: Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber, *Cellulose*, 16 (6), 1017-1023 (2009)

[学会発表] (計 5 件)

- ①金谷太地、矢野浩之: ビーズミルによるセルロースナノファイバーの製造、日本木材学会年次大会、京都、2011年3月19日。
- ②上谷幸治郎、矢野浩之: 高速ブレンダーを用いたパルプのナノ解繊過程の観察、日本木材学会、宮崎、2010年3月18日。
- ③阿部賢太郎、矢野浩之: 竹の繊維および柔細胞壁中のセルロースミクロフィブリルの性質、日本木材学会年次大会、松本、2009年3月15日。

[図書] (計 1 件)

- ①矢野浩之、アントニオ・ノリオ・ナカガイト、阿部賢太郎、能木雅也: セルロースナノファイバーの製造と利用、“木質系有機資源の新展開Ⅱ、船岡正光監修、シーエムシー出版、東京、pp.183-190 (2009).
- ②矢野浩之、アントニオ・ノリオ・ナカガイト、阿部賢太郎、能木雅也: バイオナノファイバーの製造と利用、“Plastic Age Encyclopedia 進歩編 2010”, Plastic Age Encyclopedia 進歩編編集委員会 2010, プラスチックス・エージ、東京、pp.73-80 (2009).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

- ①名称: セルロースナノファイバーの製造方法
発明者: 矢野浩之、上谷幸治郎
権利者: 京都大学
種類:
番号: 特願 2009 - 034191
出願年月日: 2009年2月17日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢野 浩之 (YANO HIROYUKI)
京都大学・生存圏研究所・教授
研究者番号: 80192392