

特集 バイオマスからの高付加価値材料の創成

化学工学分野でのバイオマス利用は、エネルギー分野(ガス化、液体燃料製造など)に関する研究例が多いが、経済性などの技術以外の面で解決すべき課題も多い。一方で、バイオマスのある程度、大規模に取り扱うプロセスのノウハウは蓄積されつつあり、機会があればエネルギー分野以外の高付加価値材料の分野へも、これらの技術を展開したいと考えている企業も多い。本特集では、多くのバイオマスの主成分であるセルロース、デンプンやキチンなどの糖質から付加価値の高い材料への変換に関して、研究段階にある例や実用化例を取り上げ、大型化や連続化に際し、化学工学が果たせる役割を明らかにする。

(編集担当：長田光正・柳澤満則)†

新素材“セルロースナノファイバー”の開発

齋藤 継之

1. アベノミクス成長戦略に記載の新素材

我々が日常手にする紙は、木材パルプと呼ばれる繊維状の物質でできている。木材を熱水中で繊維質に解きほぐし、漂白剤で白くしたものが主原料パルプである。そして、パルプの繊維質をさらに細かく解きほぐしていくと、セルロースナノファイバーと呼ばれる新素材が得られる。この木材由来の素材は、鋼鉄の5分の1の重さで5倍強いとも言われている。内閣の日本再興戦略でセルロースナノファイバー関連の研究推進が宣言され、経済産業省が設立した産官学連携のプラットフォーム(ナノセルロースフォーラム)には約180社の企業が参画するなど、近年は社会的認知度も高まってきた。筆者らは、この新素材の開発に携わってきた¹⁾。本稿では、セルロースナノファイバーの歴史的な側面や、素材の特徴について、ざっくりと紹介していく。

セルロースという物質自体は、ご存知の方も多くはないだろうか。セルロースは、グルコースが直鎖状に連なっただけのシンプルな分子で、樹木の主成分として地球上で

最も多量に蓄積しているバイオマス(持続的に再生産される生物資源)である。実に、木材の約50%重量がセルロースである。我々人類は、木材・衣類・紙など、古くからセルロースに囲まれた生活を営んできた。昨今、石油等の枯渇性資源に依存した暮らしを脱却し、自然と持続的に共生する、言わばエコな取り組みが活発になっている。セルロースは脱枯渇性資源の要であり、木材・衣類・紙に限らず、多様にセルロースを高度利用する技術開発が今まさに必要とされている。

2. 樹木のセルロース構造

図1に、樹木のセルロース構造を示す。まず、まっすぐなセルロース分子鎖が約30本束になって、ナノファイバーを形成する。このナノファイバーは、組織学上「セルロースマイクロフィブリル」として構造が定義されている。さらに、100億本にも至るマイクロフィブリルが整列し、強固に結束することで、チューブ状の繊維質(パルプ繊維)を形成する。この繊維質は、汎用な鋼鉄の約2倍にも相当する引張強度(約1 GPa)を示す。すなわち、無数のマイクロフィブリルが文字通り強固に結束し、パルプ繊維1本を形成している。セルロースナノファイバーとは、パルプ繊維をマイクロフィブリルレベルにまで解きほぐした素材であり、一昔前は「マイクロフィブリル化セルロース」とも呼ばれていた。



The Development of New Bio-Based Material, Cellulose Nanofiber

Tsuguyuki SAITO

2008年 東京大学大学院農学生命科学研究科
生物材料科学専攻博士課程修了 博士(農学)取得

現在 東京大学大学院農学生命科学研究科
准教授

連絡先：〒113-8657 東京都文京区弥生1-1-1

E-mail asaitot@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

2017年1月4日受理

† Osada, M.

平成27, 28年度化工誌編集委員(4号特集主査)
信州大学繊維学部化学・材料学科

Yanagisawa, M.

平成28年度化工誌編集委員(同上)
宮城大学食産業学部環境システム学科



図1 樹木から精製したセルロース構造体

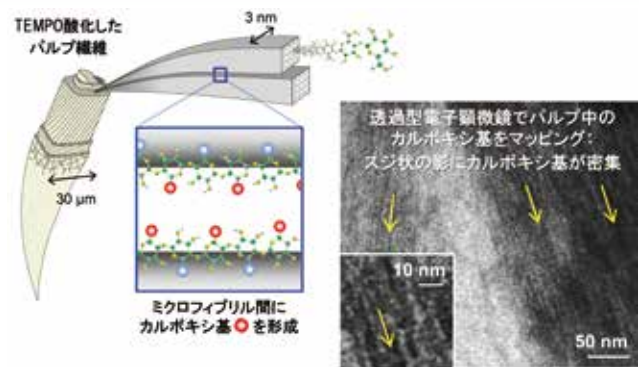


図2 化学改質したパルプの構造

3. 紙抄きからナノファイバー生産へ

木材を繊維質にほぐして精製するプロセス（蒸解と漂白）は、古くから確立している。製紙産業で流通しているパルプは、キロ100円以下の安価な素材である。しかし，“マイクロフィブリルがぎっしりと堅く詰まった”パルプ繊維を、さらに細かく（例えば、繊維径が100 nm以下となるまで）解きほぐすためには、30,000 kWh/tonもの粉碎処理が必要であった。そのため、従来セルロースナノファイバーは非常に高価で、繊維径もバラつきが大きく、産業利用は極めて限定的であった。

筆者は元々、木材パルプを化学的に改質し、高品質な紙を製造する研究に従事していた。とあるきっかけで、ナノファイバー生産へと目先を変えて、粉碎に要するエネルギー量を100分の1に低減させることができた。そもそもの始まりは15年程前になる。東京大学の卒業研究で、筆者は磯貝明先生の研究室、その名も製紙科学研究室に配属された。当時、磯貝先生はパルプに含まれる微量なカルボキシ基の重要性に着目しておられた。パルプ中のカルボキシ基は、抄紙工程で様々な薬剤を吸着し、紙の品質を向上させる。筆者は、TEMPO酸化と呼ばれる化学反応で、パルプのカルボキシ基量を増やすテーマに取り組み²⁾、修士課程では“濡れても強い紙”へと研究を展開していた。

転機は2005年、博士課程へと進学したときである。京都大学の杉山淳司先生の下で透過型電子顕微鏡を学ぶ機会を得て、パルプ中のカルボキシ基分布を解析していたところ、繊維内で結束しているマイクロフィブリル間にカルボキシ基が導入されていることが明らかとなった(図2)³⁾。カルボキシ基には素材に膨潤性を付与する機能もあるため、このとき「なぜ結束したままなのだろう？ ほぐれないものか」と不思議に思えたのである。これがきっかけとなり、紙抄きからナノファイバー生産へと研究の方向性を大きくシフトした。

4. コーヒーブレイクでブレイクスルー

その後、パルプ種や反応条件を変えて、半年程あれこれと日夜実験したが、依然パルプはほぐれず、周囲からは「課題設定に無理があるし、意味がない」といった(当時の感覚からすれば)まっとうな助言もいただいた。このとき筆者は「カルボキシ基が上手いこと入れば、自然とほどけるはずだ」と思い込んでいた。幸運だったのが、このタイミングでフランス留学(CERMAV-CNRS)の機会を得たことである。渡航後、受入研究者の西山義春先生とコーヒーで一息ついていたとき、粒子分散系の話になった。西山先生は、粒子分散系は自発的に生成せず、外的エネルギーの供給が必要である、といった旨のお話をされていた。これを聞いたとき、パーンと瞬間的に頭がスッキリしたのを今でも覚えている。筆者は「自然とほどける」と思い込んでおり、機械的に粒子分散を補助するという、最も単純なアイデアを持てずにいたのである。その直後実験室に走り、予備的に実験したところ、かなり良好な手ごたえを掴んだ。それから数週間して遂に、パルプのカルボキシ基量を増やし、反応後に乾燥させることなく、脱イオン水中で機械的に粉碎すれば、直径約3 nmのマイクロフィブリルが単分散することを突き止めたのである(図3)¹⁾。トイレトペーパーが水に懸濁したような状態から、わずかに数分ミキサーをかけるだけで、透明度の高いドロドロしたものに変化した。

前述のとおり、木材パルプをそのまま粉碎するには、莫大なエネルギー消費が必要となる。得られるナノファイバーも太く不均質で、不安定(凝集性)である。しかし、パルプを適切に化学改質すれば、粉碎の消費エネルギーを激減できるだけでなく、細く均質で安定に分散する新規ナノファイバーを生産することができる。この成果を2006年に論文発表¹⁾、手前味噌ではあるが、セルロースナノファイバー関連の研究分野が急速に拡大していった。2015年にはこうした業績が評価され、“森のノーベル賞”とも言われるマルクス・ヴァーレンベリ賞をスウェーデン国王より

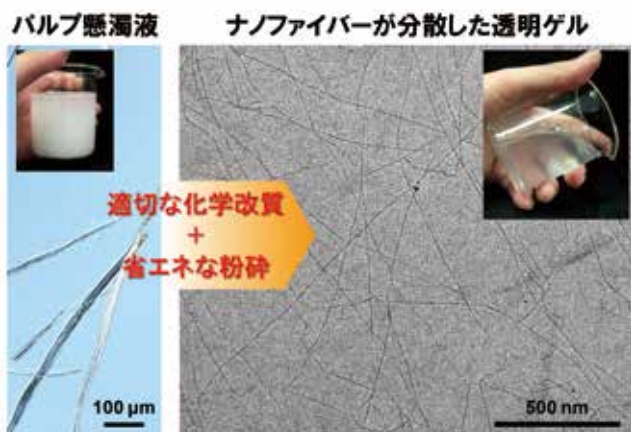


図3 木材パルプから新規セルロースナノファイバーへ

授与いただいた。学生時代の成果であったにもかかわらず、磯貝先生や西山先生と共同で筆者も受賞できたことは、本当に幸運であったと思う。

5. ナノファイバー1本、やっぱり軽くて強かった

以下、セルロースナノファイバーの基本的な性質について紹介していく。図1に樹木マイクロフィブリルの長所を列記しているが、当然のことながら、セルロースナノファイバーもこれらを継承している。その中でも、やはり“軽くて強い”ことが注目されている。この長所を上手く引き出したアプローチが、京都大学の矢野浩之先生を中心に検討が進められているプラスチック補強であろう。

筆者らがナノファイバー1本の引張強度を解析したところ、平均して約3 GPaであった⁴⁾。これは汎用グレードのもので、低欠陥な高結晶性ナノファイバーであれば、平均6 GPa、最大10 GPaという数値も出ている。これらの強度値は、無欠陥なカーボンナノチューブにはとても及ばないが、大量合成された汎用品であれば匹敵するレベルである。自動車の主要な鋼鉄材が強度400～600 MPa、比重7.8～8.0 g/cm³であり、セルロースナノファイバーの比重が1.5～1.6 g/cm³なので、冒頭に述べた“鋼鉄の5分の1の重さで5倍強い”というキャッチフレーズは、この辺りの数値をデフォルメした形と言える。サイズが全く違うものを比べており、鋼鉄を専門とされている方々には日頃申し訳なく思っているが、温かい目でこの新素材の成長を見守っていただきたい。

6. 透明な紙や透明な断熱材

次に、このナノ素材から手のひらサイズの構造体を作ったとき、どのような物性を示すのか、紹介したい。まずは、成膜した場合である。図3にあるようなドロドロのナノファイバー分散液を、シャーレなどに注ぎ、オーブンで乾燥させると、張りのある透明なフィルムができる(図4)⁵⁾。一見ただのプラスチックだが、引張強度は金属並みに高い。一方、弾性率は金属よりも低く、プラスチックよりは高い、ユニークな力学応答を示す。加えて、線熱膨張率はガラスに匹敵し、酸素ガスに対するバリア性も発現する。まさしく、これまでにない新規フィルム素材である。フィルム断面を電子顕微鏡で見ると、ナノファイバーが密に充填されている様子が分かる。大阪大学の能木正也先生は、このフィルム素材を“透明な紙”として先駆的に提言され⁶⁾、エレクトロニクス分野への応用展開を進めておられる。



図4 ナノファイバーの透明ゲルを蒸発乾燥して得られるフィルム

セルロースナノファイバーは、分散液の乾かしが次第で全く異なる構造体を形成する。次のトピックは、多孔質である。分散液を超臨界乾燥すると、光を透過する不思議な多孔質ができる(図5)⁷⁾。前段で紹介したフィルムは、オーブン中で蒸発乾燥しており、ナノファイバーが強固に凝集している。一方、超臨界乾燥では、ナノファイバーの凝集が抑えられ、ジャングルジムのような網目構造を形成する。この多孔質、驚くべきことに熱伝導率が空気よりも低い。すなわち、光は通して熱は通さない“透明な断熱材”と言える。ただ、それ自体は何も新しくない。この多孔質は

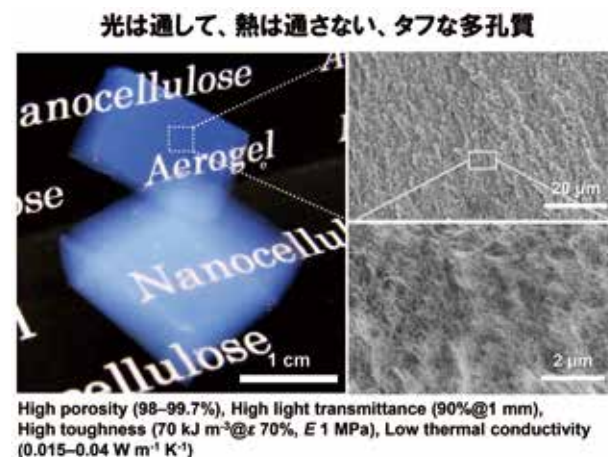


図5 ナノファイバーの透明ゲルを超臨界乾燥して得られる多孔質

エアロゲルと呼ばれる多孔質種に分類されるが、シリカ製のエアロゲルも、作りかた次第で同じような特性を発現する。しかし、シリカ製のエアロゲルには、機械的に脆いという致命的な弱点がある。ほんの少し圧縮しただけで崩壊してしまう。これを克服すべく、世界的に検討が進められてきた。最近になって、京都大学の金森らがゴム状弾性を示すほど安定なエアロゲルを開発し⁸⁾、今再び、窓にも使える“透明な断熱材”を実用化しようとする機運が高まっている。住宅や車など、最大の熱損失部は窓である。話をセルローズに戻すと、当該エアロゲルは、柔らかいダンボールのような質感を示す。圧縮しても、凹むものの崩壊するようなことはなく、折り曲げや引っ張りもできる新規エアロゲルである。

7. 量産体制も整って本格実用化へ

セルローズナノファイバーは、今や簡単に誰にでも作れる素材である。とてもユニークな素材なので、一度扱ってみていただきたい。2016年の春には、日本製紙がセルローズナノファイバーの量産設備を建造するというニュースが報じられた。東日本大震災で津波に襲われた、あの宮城県石巻市に建造されるそうで、世界最大規模（年間生産500ト

ン）である。実用化も少しずつ進んでいる。これも2016年のことだが、三菱鉛筆と第一工業製薬の共同開発で、セルローズナノファイバー入りのボールペンが商品化された。ナノファイバーの機能で、カスれず、液溜まりもしないインクを実現した。

しかし、セルローズナノファイバーも良いことばかりではない。フィルムやエアロゲル等、分散液から構造体を作るプロセスは現状生産性が低く、湿気や熱処理による劣化もある。これまでセルローズの特長を活かした応用例は数多く報告されてきたが、課題が明確になってきた今、基礎的な検討が改めて重要視されている。プロセスの大型化や連続化、高速化は、まさに化学工学であろう。セルローズナノファイバーの実用化を今後推進するには、化学工学会の皆さまにお力添えいただくことが必須であり、本稿をもって少しでも興味をお持ちいただければ幸甚である。

参考文献

- 1) Saito, T. et al. : *Biomacromolecules*, **7**, 1687-1691 (2006)
- 2) Saito, T. and A. Isogai : *Biomacromolecules*, **5**, 1983-1989 (2004)
- 3) Saito, T. et al. : *Carbohydr. Polym.*, **65**, 435-440 (2006)
- 4) Saito, T. et al. : *Biomacromolecules*, **14**, 248-253 (2013)
- 5) Fukuzumi, H. et al. : *Biomacromolecules*, **10**, 162-165 (2009)
- 6) Nogi, M. et al. : *Adv. Mater.*, **21**, 1595-1598 (2009)
- 7) Kobayashi, Y. et al. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 10394-10397 (2014)
- 8) Kanamori, K. et al. : *Adv. Mater.*, **19**, 1589-1593 (2007)

学会(化学工学)誌配布形態の変更について

2017年1号より、以下のように会誌配布形態を変更することといたしました。ご理解をいただきたく、何卒よろしくお願いたします。

学生会員

学生会員につきましては、原則、学会誌送付を停止いたします。

学会誌送付が必要な方は、マイページ内の「会誌郵送有無」から変更できます。

正会員（学生会員以外の個人会員）

いままでどおり学会誌を送付いたしますが、学会誌送付が不要な方は、マイページ内の「会誌郵送有無」から変更できます。

法人会員

いままでどおり雑誌を送付いたします（変更はございません）。