<総説>

(受理:平成23年2月9日)

セルロースナノファイバー補強透明フィルムの製造と特性

Production of Cellulose Nanofiber Reinforced Optically Transparent Film and Its Properties

矢野 浩之*

Hiroyuki YANO

1. はじめに

20世紀を支えた「炭酸ガス排出型マテリアル」から、「炭酸ガス吸収固定型マテリアル」へのパラダイム転換が叫ばれる中、太陽の光により水と炭酸ガスから持続的に生産される植物バイオマスのマテリアル利用に関心が集まっている。

植物の基本構成単位が細胞であることは良く知られているが、細胞がナノファイバーで構築されていることについてはほとんど知られていない。驚くべきことに、このナノファイバーは細いだけでなく、セルロースの伸びきり鎖微結晶で出来ているため、鋼鉄の1/5の軽さで、その5倍以上の強度を有している。また、線熱膨張係数がガラスの1/50以下と極めて小さい。さらに、弾性率が-200℃から+200℃の範囲でほぼ一定である。

このような高性能でかつ無尽蔵といっても良いナノファイバーでありながら、その工業的利用はナノファイバーレベルまでの解繊コスト、ナノファイバー故の取り扱いの難しさなどから、これまでほとんどなされてこなかった。しかし、近年、新規の低環境負荷グリーンナノ材料として、北欧や北米で急速に研究が活発化している¹⁻⁵⁾。われわれは、このような世界の動きに先駆けて10年ほど前からセルロースナノ繊維の製造や樹脂との複合化に取り組んできた。その中で、セルロースナノファイバーの特徴を活かしたさまざまなナノ材料を開発している。本稿ではそのうち透明補強用ナノ繊維としてのセルロースナノファイバー利用について概説する。

2. セルロースナノファイバーの構造と物性

セルロースナノファイバーは、もっとも基本となる単位であるセルロースマイクロフィブリルから(図1)、それが4本程度のゆるやかな束となって細胞壁中での基本単位として存在するセルロースマイクロフィブリル束(図2)、そのようなマイクロフィブリル束がさらに数10-数百nmの束

図1 木材の細胞構造とセルロースナノファイバー

矢野 浩之

略歴: 1986年, 京都大学大学院農学研究科林産工学専攻博士後期課程退学後, 京都府立大学農学部助手, 講師, 京都大学木質科学研究所助教授を経て, 2004年より 京都大学生存圏研究所教授, 現在に至る。

趣味: テニス

* 京都大学 生存圏研究所
京都府宇治市五ヶ庄 〒611-0011
Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University
Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

図2 木材細胞壁中のセルロースナノファイバー。図中のバーは100nm。(京都大学, 粟野博士提供)

図3 ミクロフィブリル化セルロース クラフトパルプ (NBKP) を高圧ホモジナイザーで解繊。

となりクモの巣状のネットワークを形成しているミクロフィブリル化セルロース (MFC, 図3) など, さまざまな形態のナノファイバーを含む。

セルロースミクロフィブリル一本について力学特性を評価した例はないが, Page らは, その集合体であるクラフトパルプ繊維について引張試験で約 100GPa の弾性率と 1.7GPa の強度を得ている⁶⁾。パルプ繊維においてミクロフィブリルの約 7–8 割が繊維長軸方向に配列していることを考えると, ミクロフィブリルの弾性率は結晶弾性率に近く⁷⁾, 強度は少なくとも 2–3GPa はあるといえる。加えて, 西野ら⁸⁾ は, 弾性率が -200°C から $+200^{\circ}\text{C}$ の範囲ではば一定であることを報告している。さらには, オールセルロース繊維材料について, 繊維方向の熱膨張係数として測定限界に近い 0.17ppm/K を得ている⁹⁾。これは石英ガラスに匹敵する値であり, E-ガラスの約 1/50 である。また, われわれは, セルロースナノファイバーシートの熱伝導率がガラス並みに大きいことを明らかにしている¹⁰⁾。

3. セルロースナノファイバーおよびウィスカーの製造

木材パルプなど植物系繊維材料からのセルロースナノファイバー製造について, 種々の方法が開発されている。数%濃度のパルプスラリーについて行う低濃度での解繊技術としては, 高圧ホモジナイザー法¹¹⁾, マイクロフリュイダイザー法^{12–14)}, グライNDER磨砕法^{15–17)}, 凍結粉碎法¹⁸⁾, 超音波解繊法¹⁹⁾, 高速攪拌法 (上谷) がある²⁰⁾。低濃度での解繊は均一なナノファイバーを得やすいが, 解繊効率やその後の脱水プロセスに起因してコスト高である。固形分が数 10% 程度のパルプ・水混合物を出発点とした解繊技術として二軸混練機などを用いた強せん断混練法²¹⁾ やボールミル粉碎法²²⁾ などがある。ポリマー存在下での混練や粉碎によるナノファイバー化は, ポリマー中への均一フィラー分散を同時に行える可能性があり, 複合材料へのナノファイバー利用において有利である。

斉藤・磯貝らは, TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy radical) を触媒に用い, 水系で非晶領域にある 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, 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²³⁾。ミキサー等の極めてゆるやかな機械処理によってもミクロフィブリルのレベルまで均一にナノファイバー化でき, 乾燥後, ナノファイバーを水中に再分散できる。同様の効果は, セルロースナノファイバー表面にある水酸基をカルボキシルメチル化処理しても得られる^{24,25)}。ナノファイバー化の促進については酵素を用いた検討もなされている^{13, 14, 26, 27)}。

植物パルプや動物性セルロースナノファイバー (チューネケート) を強酸で処理し, ホモジナイザー等で切断すると針状結晶物質, ナノウィスカーが得られる。セルロースナノウィスカーの基本的な製造技術は 1955 年に見いだされ, その後, 工業化され, 製薬, 食品, 飲料, 化粧品等, さまざまな分野で添加剤として利用されている²⁸⁾。

セルロースナノファイバーは全ての植物資源が原料となり得る。これまで木材パルプ以外に, 竹, 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 (図4), あるいは焼酎カスといった農産廃棄物や産業廃棄物からも幅 20–50nm 程度の均一ナノファイバーが得られている^{29,30)}。

セルロースナノファイバーには, 酢酸菌などのバクテリアが産出するものもある。ナクデココといった方が馴染みがあるかもしれない。身近なデザート食品である。植物原料は細胞壁からマトリックス成分を取り除き, 機械的解繊によりナノファイバーを取り出す必要があるが, バクテリアセルロースではバクテリアが培養液中でナノファイバー

図4 砂糖ダイコン（シュガービート）パルプから抽出したナノファイバー

を紡ぎながら移動し、かつ分裂するため、幅 50–100nm のセルロースナノファイバーが、凝集することなく溶液中に均一に分散したネットワーク構造体が容易に得られる。このため、高弾性のゲル状シートとして、人工血管や傷口治療用シートなど、医療関係への応用が多く研究されている^{3,31)}。バクテリアセルロースの乾燥シートが軽量・高弾性のスピーカ振動板として用いられている例もある³²⁾。

4. ナノファイバー強化透明材料

ナノファイバーには透明樹脂の補強用繊維としての期待がある。光波長の 1/10 以下の大きさのコンポーネント（要素）は光の散乱を生じない、という物理的原理に基づくものである。すなわち、可視光波長（400–800nm）の 1/10 以下の大きさの物体は、材料に混合されても可視光の散乱を生じない。このため、耐熱性あるいは強度特性に優れたナノ材料を透明樹脂中に均一分散することで、樹脂の透明性を保ちながら耐熱性や強度特性を改善できる。

われわれは、最初に、バクテリア (*Acetobacter xylinum*) が産出するセルロースマイクロフィブリル束が、幅 50nm と可視光波長に対して十分細く均一であることに着目し（図 5）、バクテリアセルロースを用いた透明樹脂補強について検討した^{33–38)}。

バクテリアセルロースのペリクル（ナタデココの状態）を加熱しながらプレス脱水すると、フィルム状の白色シートが得られる。このシートに屈折率がセルロースに近い透明アクリル樹脂やエポキシ樹脂を注入するとシートは透明になる。繊維含有率が約 60% もあるにも関わらず、光透過率は透明樹脂に比べ 10% 程度しか低下しない。高強度、低熱膨張の繊維で補強されているので、この透明ナノ繊維強化材料は、鋼鉄に近い強度（引張強度：320MPa）とともに、ガラスやシリコン結晶に匹敵する低線熱膨張（3–7ppm/K）を示す。しかも、フレキシブルで大きく曲げられる³³⁾（図 6）。

さらに、セルロースナノファイバー補強によるサイズ効

図5 バクテリアセルロース（BC）シート

図6 セルロースナノファイバー補強透明材料

図7 BC 補強透明材料における光透過率の温度依存性

果で透明性が保たれるため、幅広い屈折率を有する樹脂に対して透明補強が可能である。例えば、繊維を 60% 含有した状態で、樹脂の屈折率を 1.53–1.64 まで変化させても、直線透過率の低減はわずか 2% 以内に収まる⁷⁾。さらに、図 7 に示すように、樹脂（ポリマー）は温度変化に伴い屈折率が変化するため、屈折率のマッチングにより透明性を得る場合は温度変化に伴って透明性が損なわれてしまうが、バクテリアセルロースで補強した透明材料は、20℃から 80℃まで温度が変化しても透明性は全く変化しない³⁴⁾。

バクテリアセルロースによる透明補強では、ネットワーク構造とセルロースナノファイバーの高弾性率・低熱膨張性に起因して、わずか7%の繊維添加で熱膨張係数が80ppm/Kから40ppm/Kまで急激に低下する。それによる透明樹脂の直線透過率低下は2%である³⁵⁾。また、セルロースナノファイバー補強材料の実用においては、セルロースの吸湿性が問題となることが多いが、セルロース表面の水酸基のみを選択的にアセチル基に置換することで、低熱膨張性や透明性を損なうことなく、透明複合材料の吸湿性をアクリル樹脂と同程度にまで抑制できる^{36,37)}。

これらの成果を踏まえ、われわれは、有機EL (OLED) ディスプレイの透明基板への応用について検討した。数々の処理プロセスの改良を経て、バクテリアセルロース補強透明材料上で有機ELを発光させることに成功した³⁸⁾ (図8)。

さらに、バクテリアセルロースシートについては、低弾性率のマトリックス樹脂との複合により、低弾性でかつ低熱膨張の透明材料が得られている³⁹⁾。ポリエチレン樹脂 (HDPE) 相当の柔らかさでありながら、驚くべきことに線熱膨張係数はわずか4ppm/Kである。次世代のフラットパネルディスプレイ製造システムである“Roll to Roll”用の透明基板材料として期待される。その際、セルロースナノファイバーの優れた環境調和性が大量製造されるフラットパネルディスプレイや太陽電池の廃棄に関して重要になると思われる。

最近では、資源的に豊富な植物繊維からの透明ナノコンポジットの開発を進めている^{16, 17, 40~42)}。これまでに未乾燥パルプをグラインダーで処理することで得られる幅15~20nmの均一ナノファイバー (図9) を用いて、バクテリアセルロースと同等の透明性や低熱膨張性を有する繊維強化材料が得られており、それを透明基板に用いた有機ELの発光素子が作られている⁴²⁾ (図10)。本材料については、三菱化学と王子製紙が事業化に向けた検討を共同で行っている (平成22年1月7日プレスリリース)。

さらに、ナノファイバー間の空隙をナノレベルにまで小さく制御すると、セルロースナノファイバーだけで透明な低熱膨張材料 (CTE:8.5ppm/K) が得られる^{43,44)} (図11)。

この材料は、紙の様に折りたたむことができる。

これまでわれわれは何世紀にもわたり紙に印字することで情報を伝えてきたが、セルロースナノファイバー材料が実用化されれば、21世紀には持続型で低環境負荷材料である“透明紙”に印刷された電子回路や発光素子を通じて情報を得ることになるといえる。

その他、セルロースナノファイバーの機能材料への応用として、高弾性のエアロゲルへの加工やナノファイバーを導電性の高分子で被覆したり、表面に磁性や導電性を有した金属粒子を担持させる研究がある^{2, 45~47)}。セルロースナ

図8 セルロースナノファイバー補強透明材料を透明基板に用いたEL発光素子

図9 グラインダー処理で木材から取り出した幅15~20nmのセルロースナノファイバー束

図10 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)

図 11 100%セルロースナノファイバーで出来た透明材料

ノファイバーの特徴の一つは化学的に表面修飾しやすいことである。今後は、この化学修飾性を活かし、高弾性で大きな比表面積を有するセルロースナノファイバーをスキャフォールドやテンプレートとして用いる研究も盛んになると考えられる。

5. おわりに

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・産業廃棄物の再資源化、など、多くの優れた特性を有している。しかも、エレクトロンスピニングによるナノファイバーに比べ、安価で大量に製造できる。透明材料や構造材料への用途以外に、紡糸して極細・高強度繊維材料を製造したり、フィルターや濾過材に用いることも可能であろう。あるいは、ノンカロリーの食物繊維（ダイエッターファイバー）、安心安全な食べられるナノファイバーとしての利用も考えられる。

この様に、セルロースナノファイバーは、我が国における川上から川下までの幅広い産業、すなわち、製紙産業、化学産業、繊維産業、自動車産業、IT産業、食品産業、医療産業、成型加工業等に関わる材料であり、即効性があるため、低炭素社会の急速な実現とともに、今後、短期間での大きな経済効果が期待できるといえる。

引用文献

- 1) S. J. Eichhorn, *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **45**, 1 (2010).
- 2) L. A. Berglund, T. Peijs, *MRS Bulletin*, **35**, 201 (2010).
- 3) P. Gatenholm, D. Klemm, *MRS Bulletin*, **35**, 208 (2010).
- 4) A. N. Nakagaito, M. Nogi, H. Yano, *MRS Bulletin*, **35**, 214 (2010).
- 5) I. Siró, D. Plackett, *Cellulose*, **17**, 459 (2010).
- 6) D. H. Page, F. EL-Hosseiny, *Journal of Pulp and Paper Science*, **9**, 99 (1983).
- 7) I. Sakurada, Y. Nukushina, T. Ito, *Journal of Polymer Science*, **57**, 651 (1962).
- 8) T. Nishino, M. Kotera, M. Kimoto, *Proc. 2nd Intn'l Cellulose Conf.* 2007, 125, October, 2007.

- 9) T. Nishino, I. Matsuda, K. Hirao, *Macromolecules*, **37**, 7683 (2004).
- 10) Y. Shimazaki, Y. Miyazaki, Y. Takezawa, M. Nogi, K. Abe, S. Ifuku, H. Yano, *Biomacromolecules*, **8**, 2976 (2007).
- 11) A. F. Turbak, F. W. Snyder, K. R. Sandberg, *Journal of Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposium*, **37**, 815 (1983).
- 12) T. Zimmermann, E. Pohler, T. Geiger, *Advanced Engineering Materials*, **6**, 754 (2004).
- 13) M. Paakko, *et al.*, *Biomacromolecules*, **8**, 1934 (2007).
- 14) M. Henriksson, *et al.*, *Biomacromolecules*, **9**, 1579 (2008).
- 15) T. Taniguchi, K. Okamura, *Polymer International*, **47**, 291 (1998).
- 16) S. Iwamoto, H. Yano, A. N. Nakagaito, M. Nogi, *Applied Physics A*, **81**, 1109 (2005).
- 17) K. Abe, S. Iwamoto, H. Yano, *Biomacromolecules*, **8**, 3276 (2007).
- 18) A. Bhatnagar, M. M. Sain, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **24**, 1259 (2005).
- 19) H.-P. Zhao, X.-Q., Feng, H. Gao, *Applied Physics Letters*, **90**, 073112 (2007).
- 20) K. Uetani, H. Yano, *Biomacromolecules*, in press.
- 21) 矢野浩之, 矢野一憲, 茂木優子, 特許 4013870.
- 22) 磯貝明, セルロースの科学 (朝倉書店), 159 (2003).
- 23) T. Saito, Y. Nishiyama, J. Putaux, M. Vignon, A. Isogai, *Biomacromolecules*, **7**, 1687 (2006).
- 24) Ch. Eyholzer, *et al.*, *Cellulose*, **17**, 19 (2010).
- 25) Ch. Eyholzer, *et al.*, *Cellulose*, **17**, 793 (2010).
- 26) S. Janardhanan, M. M. Sain, *Bioresources*, **1**, 176 (2006).
- 27) M. Henriksson, *et al.*, *European Polymer Journal*, **43**, 3434 (2007).
- 28) 飯嶋秀樹, セルロース学会編, セルロースの事典 (朝倉書店), 522 (2003).
- 29) K. Abe, H. Yano, *Cellulose*, **16**, 1017 (2009).
- 30) 矢野浩之, H19 年度 NEDO 国際共同研究先導調査報告書.
- 31) D. Klemm, D. Schumann, F. Kramer, N. Hesler, M. Hornung, H.-P. Schmauder, S. Marsch, *Advances in Polymer Science*, **205**, 49 (2006).
- 32) S. Yamanaka, K. Watanabe, N. Kitamura, M. Iguchi, S. Mitsuhashi, Y. Nishi, M. Uryu, *Journal of Materials Science*, **24**, 3141 (1989).
- 33) H. Yano, J. Sugiyama, A. N. Nakagaito, M. Nogi, T. Matsuura, M. Hikita, K. Handa, *Advanced Materials*, **17**, 153 (2005).
- 34) M. Nogi, K. Handa, A. N. Nakagaito, H. Yano, *Applied Physics Letters*, **87**, 243110 (2005).
- 35) M. Nogi, S. Ifuku, K. Abe, K. Handa, A. N. Nakagaito, H. Yano, *Applied Physics Letters*, **88**, 133124 (2006).
- 36) M. Nogi, K. Abe, K. Handa, F. Nakatsubo, S. Ifuku, H. Yano, *Applied Physics Letters*, **89**, 233123 (2006).
- 37) S. Ifuku, M. Nogi, K. Abe, K. Handa, F. Nakatsubo, H. Yano, *Biomacromolecules*, **8**, 1973 (2007).
- 38) 矢野浩之, 能木雅也, 半田敬信, 久保田広文, バイオサイエンスとインダストリー, **63**(11), 28 (2005).
- 39) M. Nogi, H. Yano, *Advanced materials*, **20**, 1849 (2008).
- 40) S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, H. Yano, *Applied Physics A*, **89**, 461 (2007).
- 41) S. Iwamoto, K. Abe, H. Yano, *Biomacromolecules*, **9**, 1022 (2008).
- 42) Y. Okahisa, A. Yoshida, S. Miyaguchi, H. Yano, *Composites Science and Technology*, **69**(11-12), 1958 (2009).
- 43) M. Nogi, S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, H. Yano, *Advanced Materials*, **21**, 1595 (2009).
- 44) M. Nogi, H. Yano, *Applied Physics Letters*, **94**, 231117 (2009).
- 45) G. Nyström, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 4178 (2010).
- 46) S. Ifuku, *et al.*, *Biomacromolecules*, **10**, 2714 (2009).
- 47) R. T. Olsson, *et al.*, *Nature Nanotechnology*, **5**, 584 (2010).