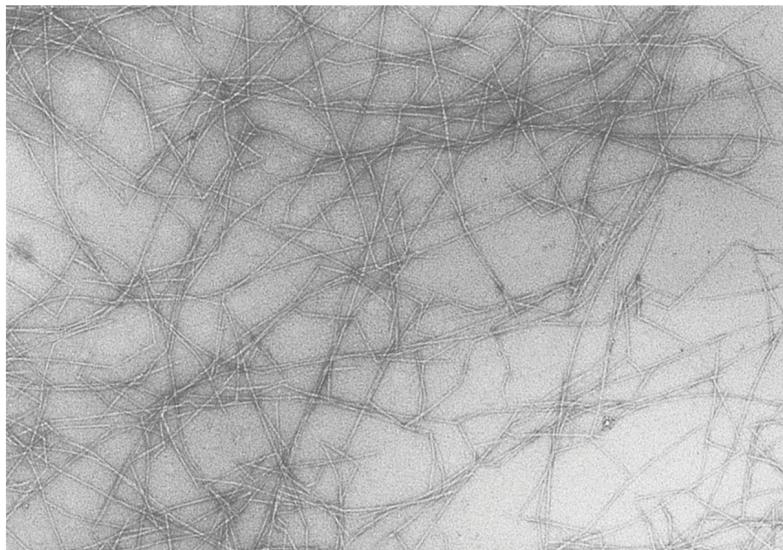


セルロースナノファイバーの活用事業と可能性



「途上国森林ナレッジ活用促進」公開セミナー, 2021年3月10日

磯貝 明

akira-isogai@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

<http://cellulose.fp.a.u-tokyo.ac.jp/index.html>

東京大学 セルロース化学研究室

木質バイオマス利用の研究開発推進の要因

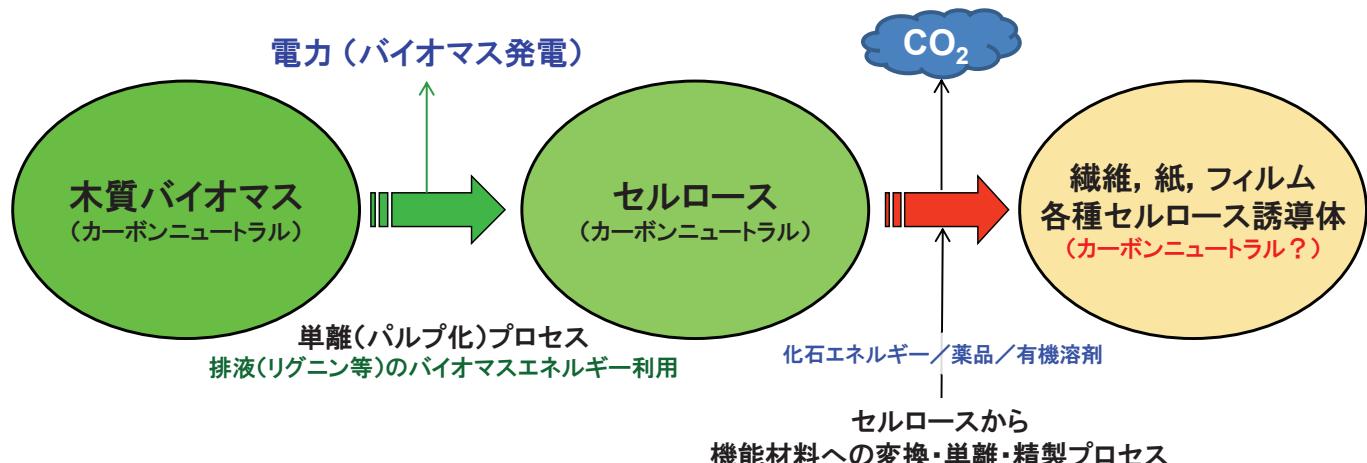
- リグニンを含有する地上の維管束植物は、成長段階で大気中のCO₂を還元して炭素含有植物成分を生成して同時に酸素を放出する。
- 従って、CO₂の固定化物である再生産可能な木質バイオマス資源の量的・質的利用拡大による、植林－育林－利用の循環の促進は大気中のCO₂の削減、地球温暖化防止に貢献でき、石油資源を木質バイオマス資源に一部代替することで持続的社会基盤の構築に寄与できる可能性がある。
- 他の先端ナノ材料である、石油原料由来のカーボンナノチューブ、グラフェン等に比べて、ナノセルロースはバイオマス由来であり、原料の環境適合性、消費エネルギー、安全性の観点から優位性がある。
- ナノセルロースとして森林から先端材料への新しいマテリアルストリームの構築は、疲弊した森林産業の活性化、融合型新産業の創生に貢献できる可能性がある。
- 先進国では印刷情報用紙の需要が減少しており、紙パルプ産業はセルロース等のバイオマス由来マテリアルとバイオマスエネルギーの生産技術を基盤として新たな事業形態変換を模索している。
- 2015年のCOP21（第21回気候変動枠組条約締約国会議）で締結されたパリ条約で日本は、「2030年までに2013年に比べて26%のCO₂放出量削減」を目標とした。ナノセルロースの利用促進はその目標達成に貢献できる可能性がある。さらに、2050年までには100%の削減目標を設定。

ナノセルロースの研究開発推進とSDGs



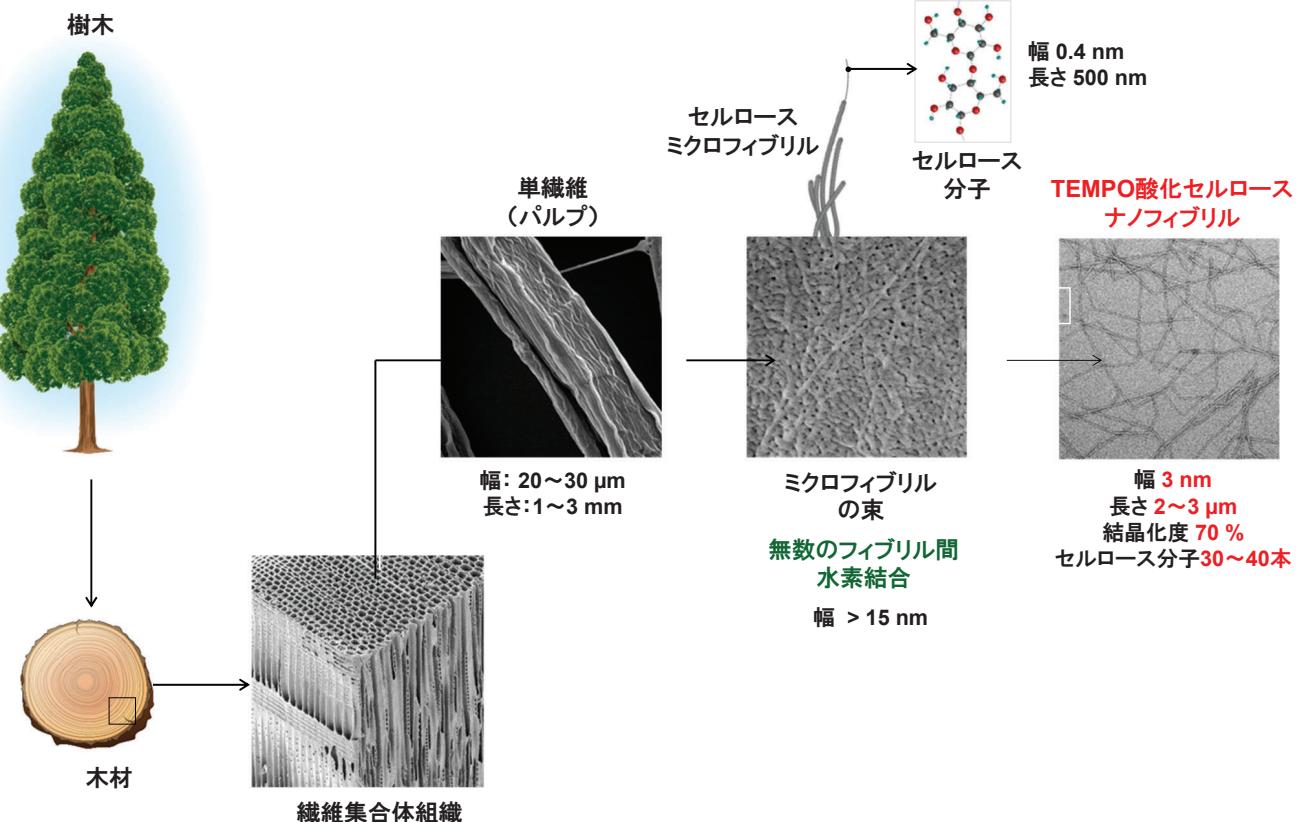
バイオマスとしてのセルロース利用の長所と課題

- 地球上で最大年間生産量・蓄積量のバイオマス：循環型社会対応、環境適合性、再生産可能、(デンプンと異なり)非可食性のバイオマス
- 安定な結晶構造により反応性・溶解性が低い：化学反応、溶解一成形等の反応には不向き
- バイオマス由来の素材の変動制御が困難：先端材料には不向き
- 従来の構造変換プロセスは環境負荷が大きい：変換プロセスの多くはCO₂放出？



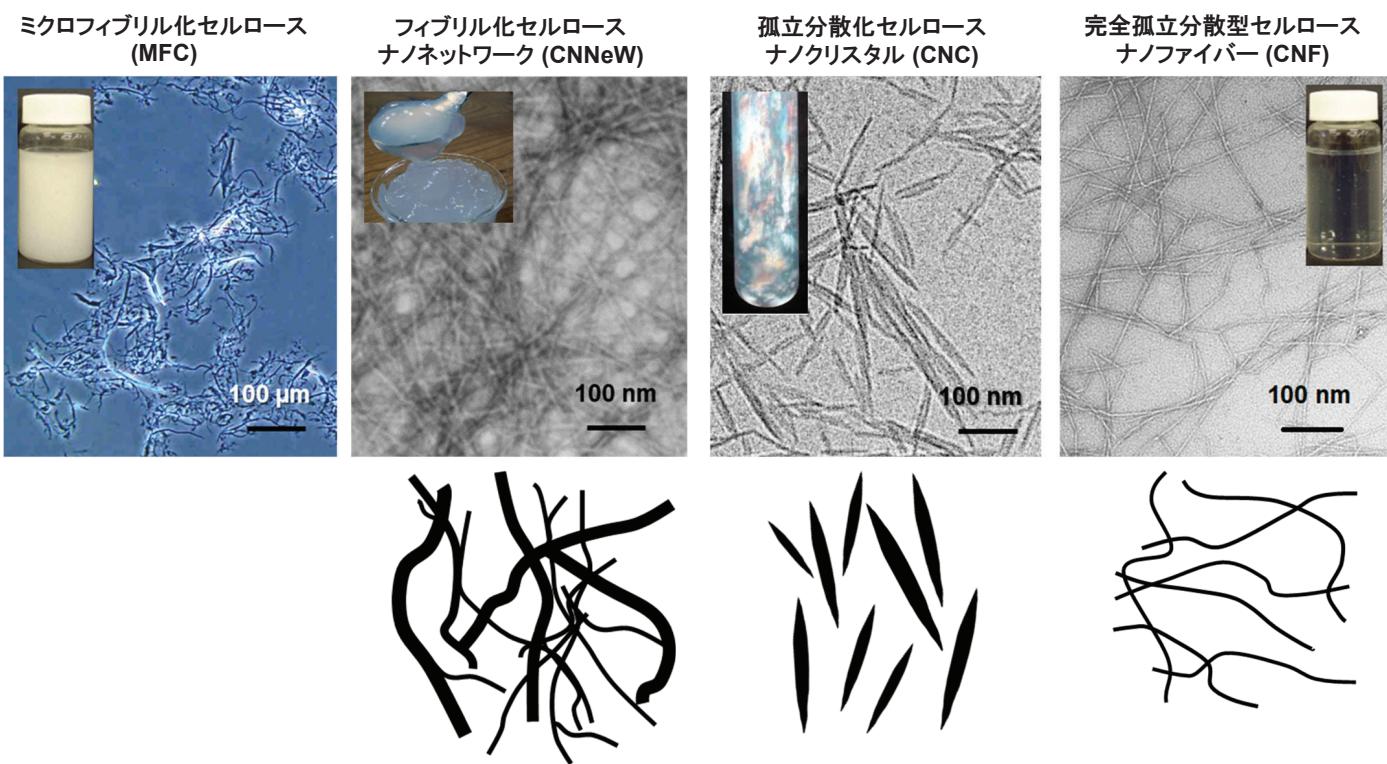
- 従って、水媒体、環境低負荷型の酵素(生体)反応類似で、効率的な化学構造変換プロセスとなるブレークスルーが不可欠

樹木セルロースの階層構造→高強度・長寿命の要因



Isogai, *Journal of Fiber Science and Technology* (2020)

ナノセルロース類の形態による分類



Isogai et al., *Progress in Polymer Science* (2018)

日本におけるCNF本格およびパイロット生産

三菱製紙
ダイセルファインケム
愛媛製紙
大阪ガス, KRI
服部商店
大村塗料
スター・ライト工業
マリンナノファイバー
フィラーバンク
朽幸産業



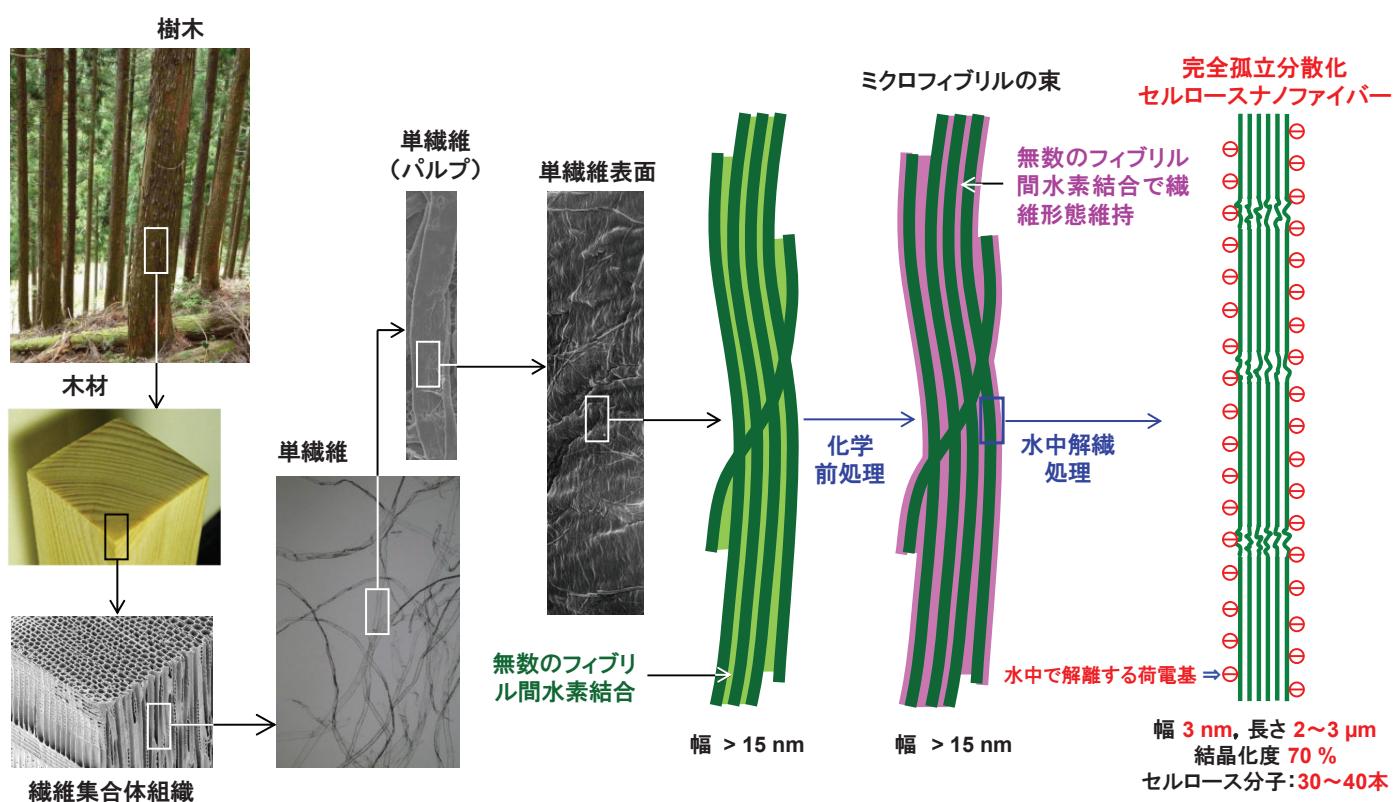
バイオマスの化学構成成分がCNFの特性に与える影響

原料	前処理の有無	プロセス	パルプの前処理における化学薬品	安全性
農産廃棄物他	なし	バッチ		☺
非木材 特殊パルプ	なし	バッチ	(旭化成, 他)	☺
木材の漂白 化学パルプ	なし	バッチ	(大王製紙, 中越パルプ, スギノマシン, ダイセル, 他)	☺
	TEMPO触媒酸化	バッチ	触媒量のTEMPO, NaBrと主酸化剤のNaClO, pH 10, 室温, 90分 (日本製紙, 第一工業製薬)	☺
	リン酸エステル化	連続式	リン酸アンモニウム, 尿素, 165°C, 数分 (王子ホールディングス)	☺
	亜リン酸エステル化	?	亜リン酸アンモニウム, 尿素, 加熱 (大王製紙)	☺
	カルボキシメチル エーテル化	バッチ	モノクロロ酢酸ナトリウム, 希NaOH, 加熱? (日本製紙)	☺
	エンド型セルラーゼ 処理	バッチ	エンド型セルラーゼ, 緩衝液, 室温 (森林総研)	☺
	ザンテートエステル化	バッチ	二硫化炭素, NaOH水溶液, 室温 (レンゴー)	☺
	アルケニルコハク酸 エステル化	バッチ	アルケニル無水コハク酸, N-メチルピロリドン, 加熱 (星光PMC)	☺
	硫酸エステル化	バッチ	スルファミン酸ナトリウム, 尿素, 80°C (丸住製紙)	☺
	ジカルボキシ化	バッチ	次亜塩素酸ナトリウム・5水和物, 弱アルカリ性, 室温 (東亜合成)	☺

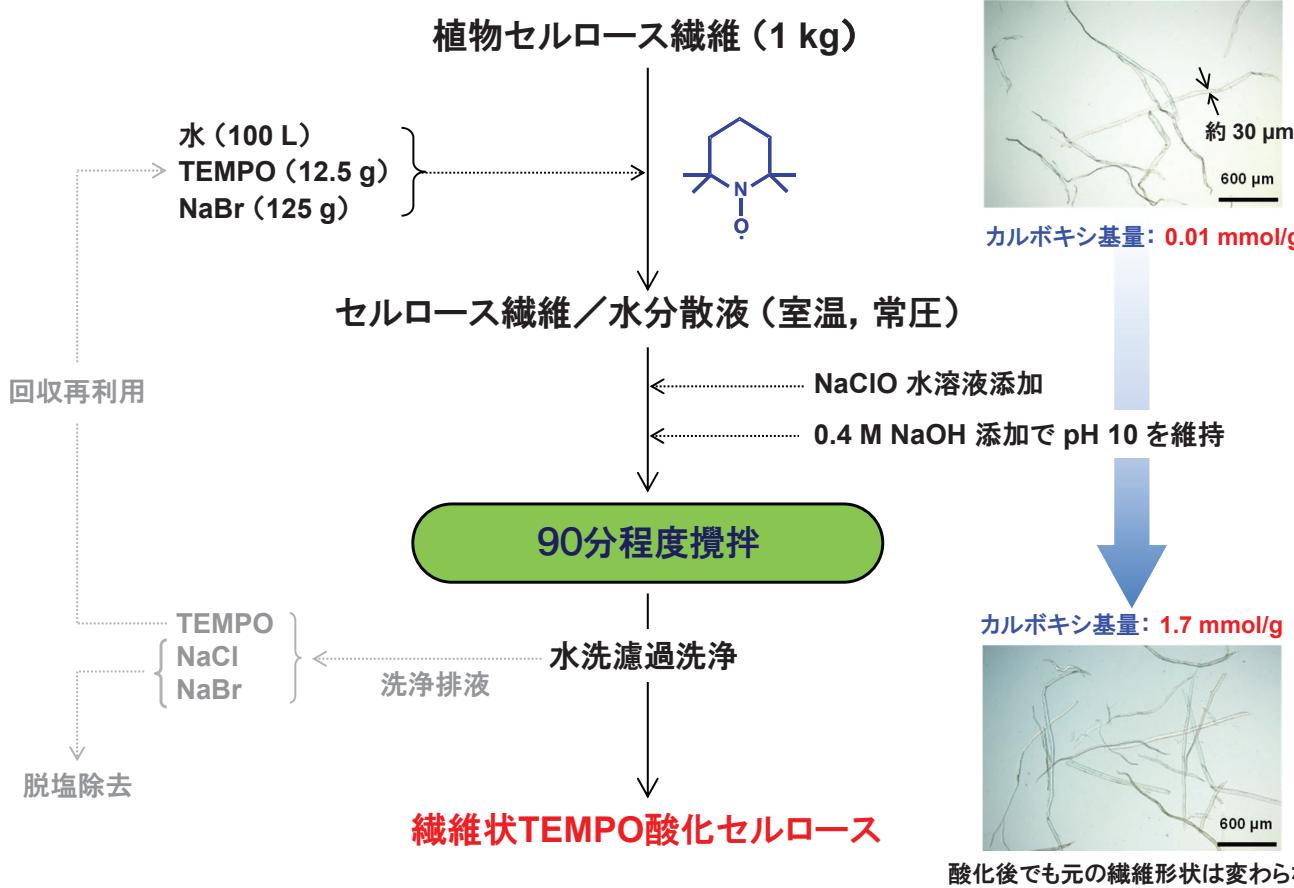
バイオマスの化学構成成分がCNFの特性に与える影響

原料	前処理の有無	プロセス	CNF中の構成成分	CNF表面の荷電基	安全性
農産廃棄物他	なし	パッチ	セルロース ヘミセルロース、リグニン	ヘミセルロース-COO ⁻ リグニンのフェノール基-O ⁻	☺
非木材 特殊パルプ	なし	パッチ	セルロース ヘミセルロース+(残存リグニン)	ヘミセルロース-COO ⁻	☺
木材の漂白 化学パルプ	なし	パッチ	セルロース (残存ヘミセルロース)	(残存ヘミセルロース-COO ⁻)	☺
	TEMPO触媒酸化	パッチ	セルロース 酸化セルロース	酸化セルロースのグルクロン酸基 由来-COO ⁻	☺
	リン酸エステル化	連続式	セルロース エステル化セルロース	リン酸エステル化セルロース-OPO ₂ ²⁻	☺
	亜リン酸エステル化	?	セルロース エステル化セルロース	亜リン酸エステル化セルロース-OPO ⁻	☺
	カルボキシメチル エーテル化	パッチ	セルロース エーテル化セルロース	カルボキシメチル化セルロース-OCH ₂ COO ⁻	☺
	エンド型セルラーゼ処理	パッチ	セルロース (残存ヘミセルロース)	(残存ヘミセルロース-COO ⁻)	☺
	ザンテートエステル化	パッチ	セルロース エステル化セルロース	ザンテート化セルロース-OCSS ⁻	☺
	アルケニルコハク酸 エステル化	パッチ	セルロース エステル化セルロース	アルケニルコハク酸エステル化 セルロース-OCOCH ₂ CRHCOO ⁻	☺
	硫酸エステル化	パッチ	セルロース エステル化セルロース	硫酸エステル化セルロース-OSO ₃ ⁻	☺
	ジカルボキル化	パッチ	セルロース ジカルボキシセルロース	酸化セルロースの由来-(COO ⁻) ₂	☺

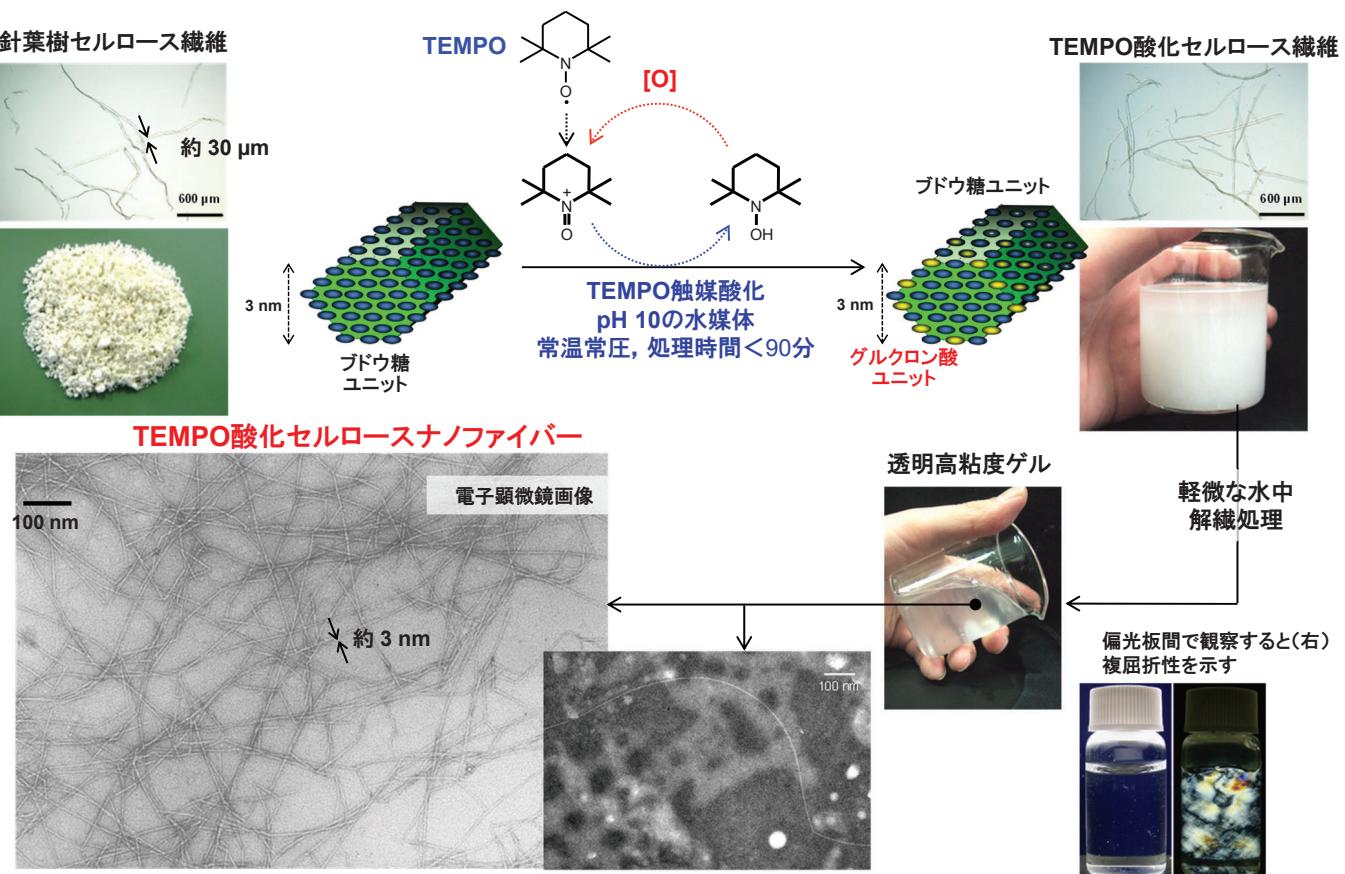
高結晶性樹木セルロースの階層構造と化学前処理CNFの構造と特長



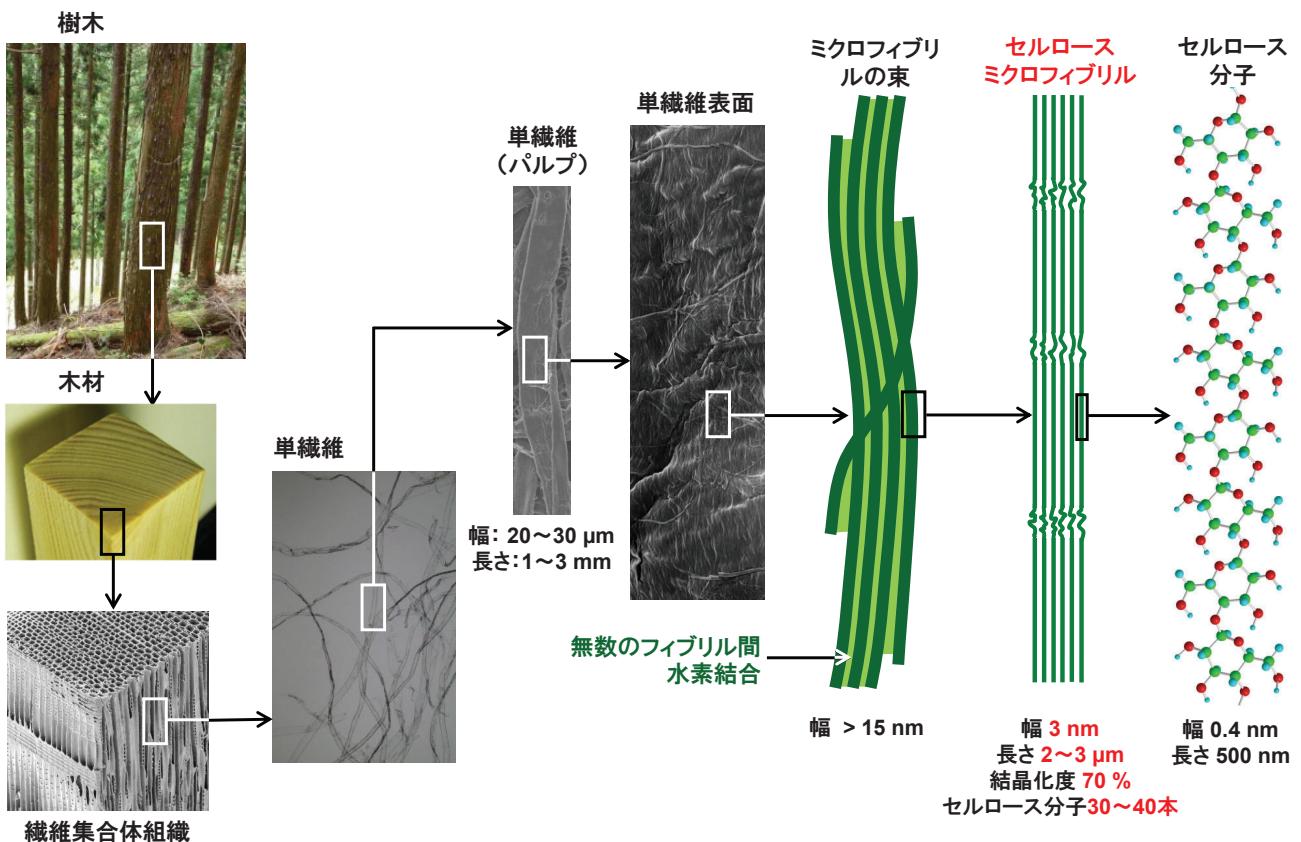
セルロースのTEMPO触媒酸化処理プロセス



TEMPO酸化セルロースナノファイバーの調製工程

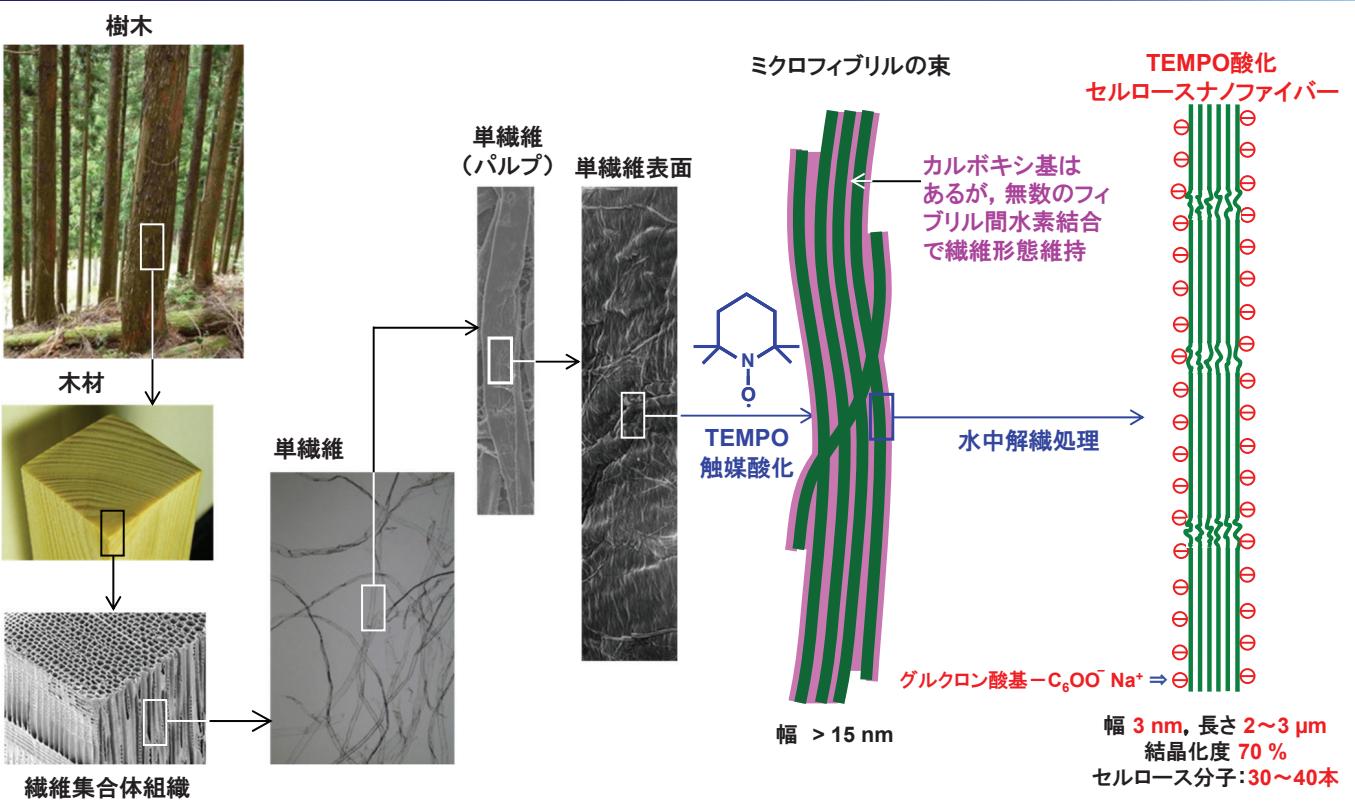


樹木セルロースの階層構造→高強度・長寿命の要因



■ 樹木中のセルロースミクロフィブリルは、地球上で最大蓄積量・最大年間成長量のバイオ系ナノ素材

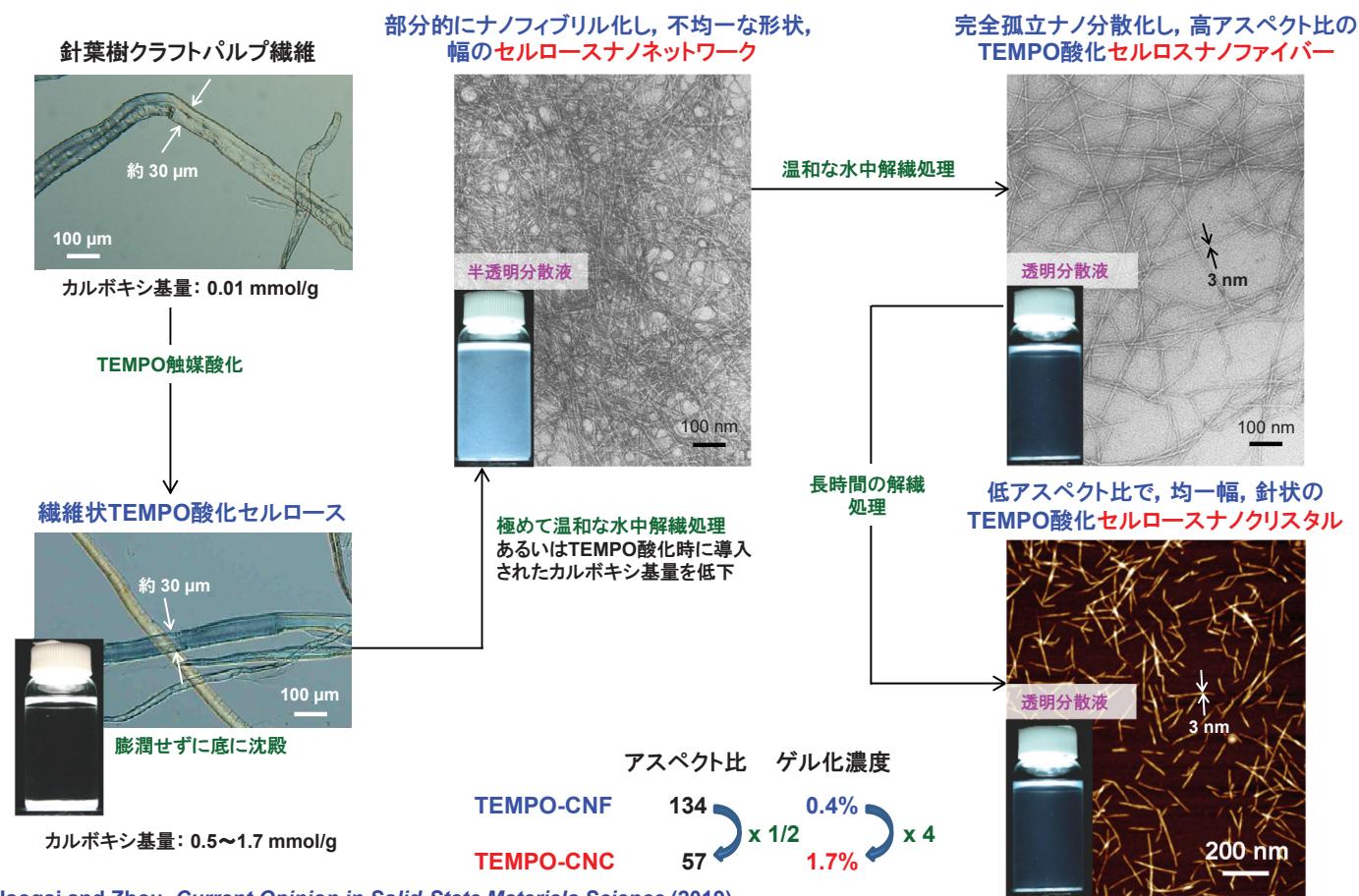
高結晶性樹木セルロースの階層構造とTEMPO-CNFの化学構造の特長



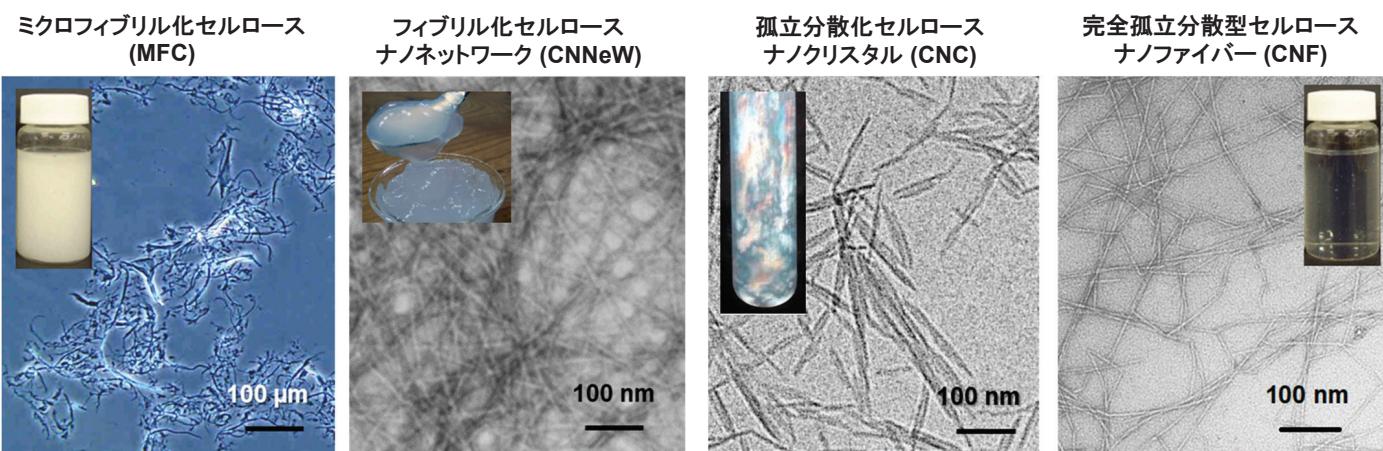
■ セルロースミクロフィブリル表面に、マイナス荷電を有するカルボキシ基を規則的に、高密度で生成することにより、3 nm の超極細均一幅ナノファイバーへの完全分離・分散が可能に

■ 水系でのイオン結合により、効率的に多様な表面ナノ構造改質が可能

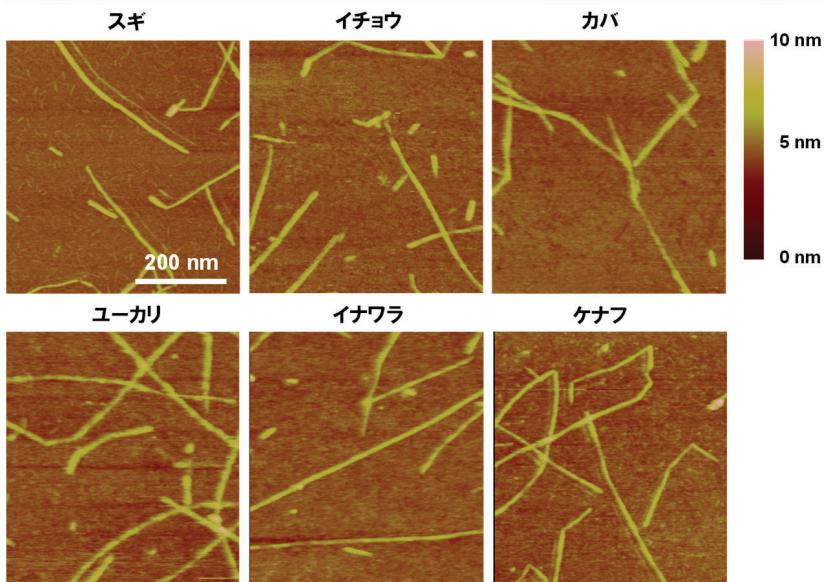
纖維状TEMPO酸化パルプから様々な形態のナノセルロースが調製可能: セルロースナノネットワーク, セルロースナノファイバー, セルロースナノクリスタル



ナノセルロース類の形態による分類



各種植物から得られるTEMPO酸化セルロースナノファイバーの幅



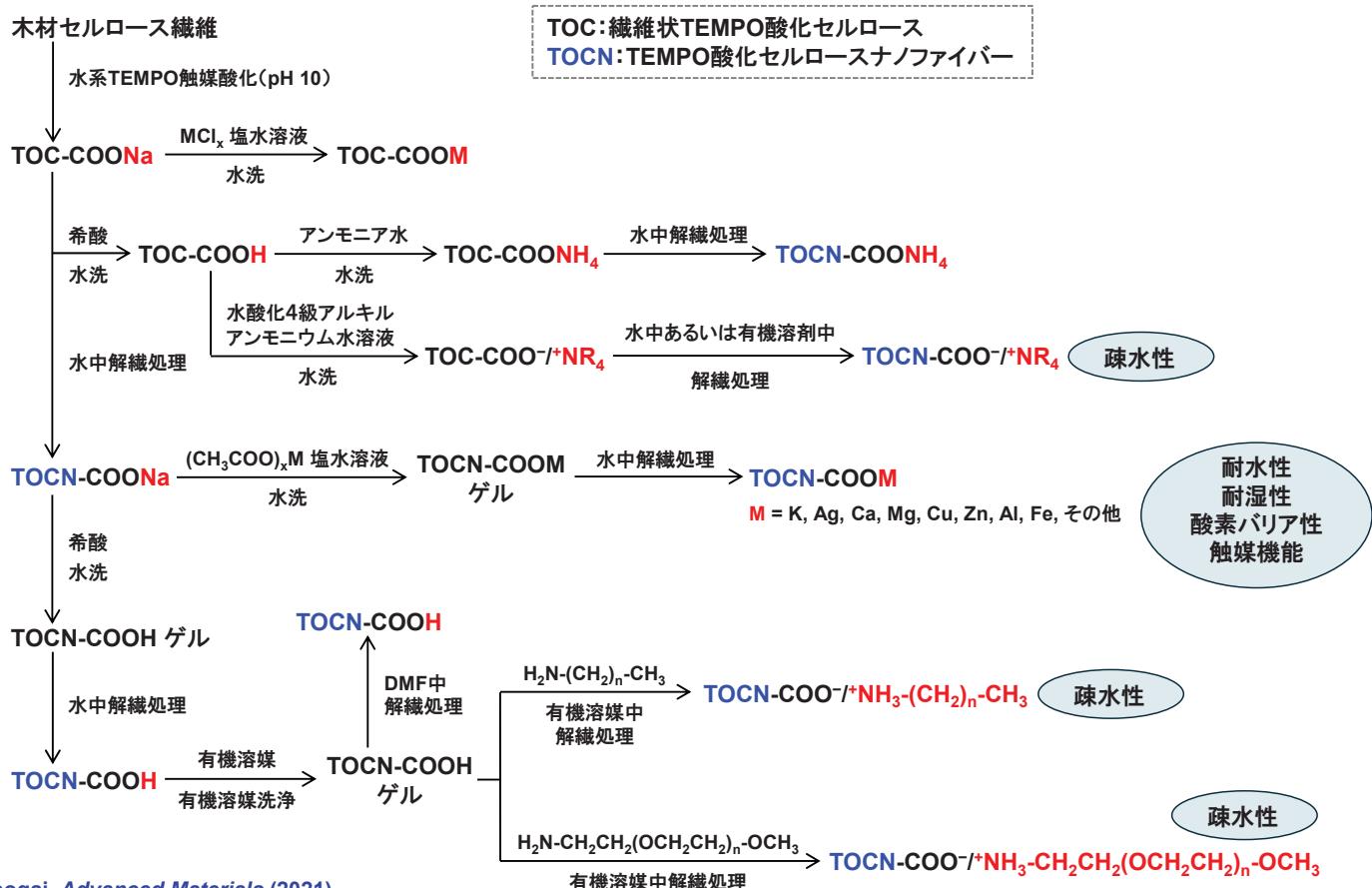
AFM画像の高さから計算したTEMPO酸化セルロースナノファイバーの幅サイズ（水中で測定）

	スギ	ユーカリ	イチヨウ	カバ	イネ	ケナフ
数平均幅 (nm)	3.10	3.12	3.11	3.11	3.08	3.13
幅平均幅 (nm)	3.14	3.15	3.16	3.16	3.11	3.16

- どの植物からも、同じ均一幅のセルロースナノファイバーが得られる ⇒ 先端材料素材に適している
- 同一調製条件であれば、製紙用で安価な針葉樹漂白クラフトパルプが効率的で最適

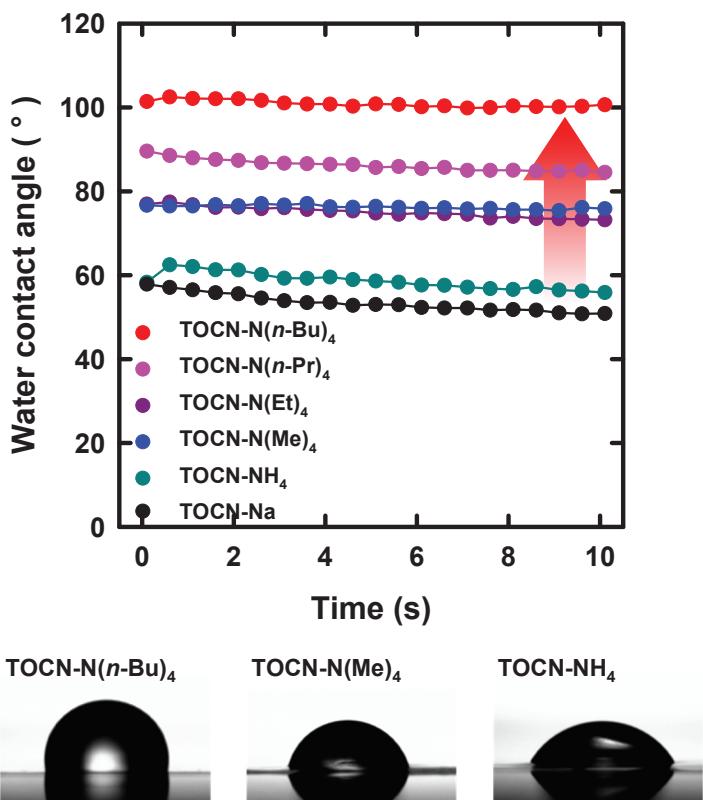
Kuramae et al., *Reactive and Functional Polymers* (2014)

TEMPO-CNFの対イオン交換による表面ナノ構造および特性の多様化



対イオン交換によってCNFに発現する機能

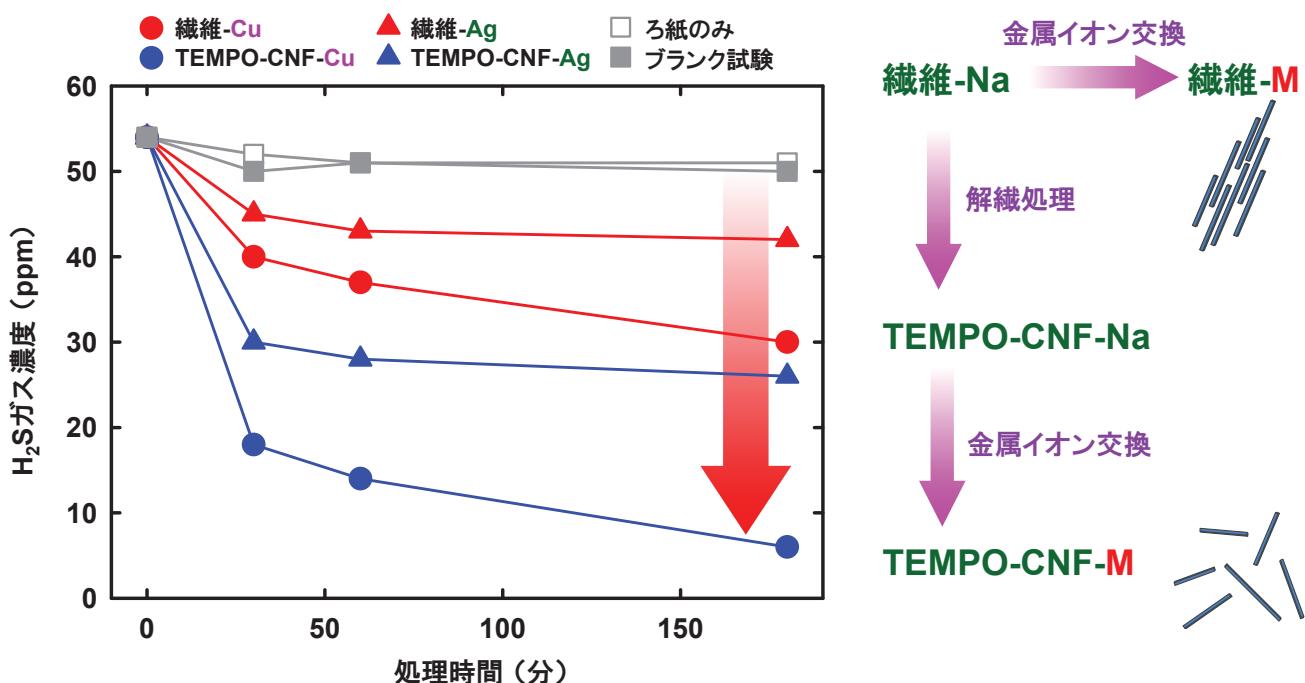
- 親水性 ⇄ 疎水性のスイッチ機能
- 生分解性 ⇄ 安定性のスイッチ機能
- 超消臭機能
- 触媒機能
- 耐水性・耐湿性
- 高湿度下での酸素バリア性
- 有機溶剤中でのナノ分散性
- 選択的気体透過性
- 選択的イオン捕捉性



- カルボキシ基の対イオンの選択により、透明フレキシブルで、表面疎水化TEMPO-CNF-QAフィルムが得られる

Shimizu et al. *Biomacromolecules* (2014)

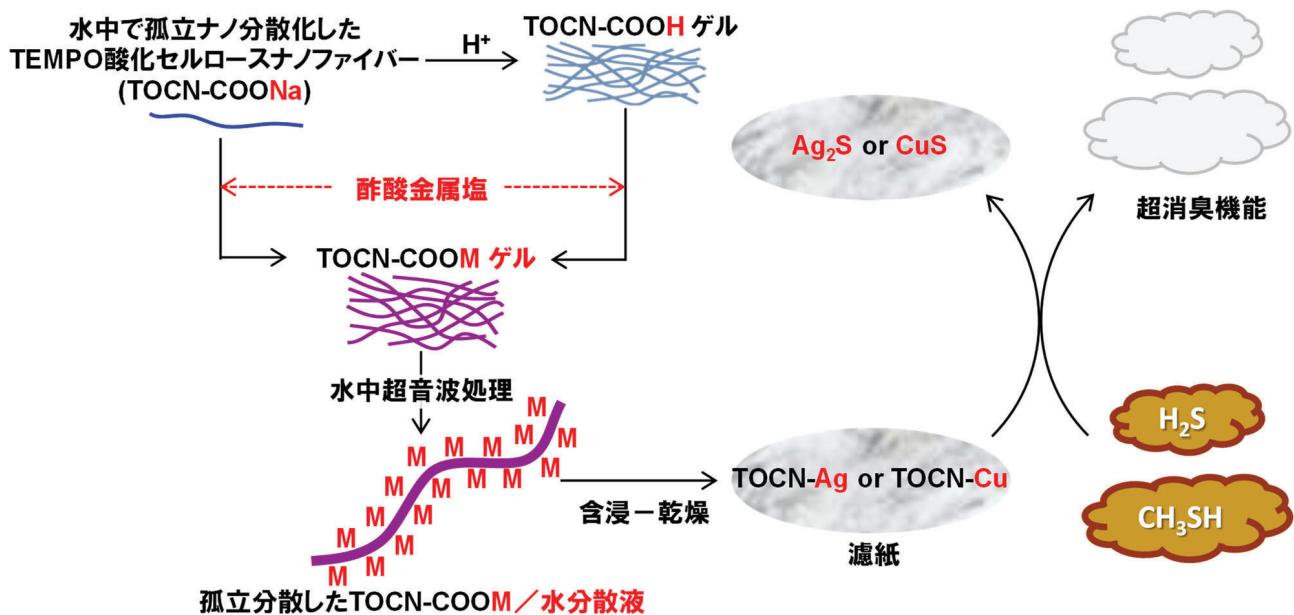
TEMPO-CNFの対イオン交換で超消臭機能発現



- TEMPO-CNF-Mは、繊維状のTEMPO酸化セルロース繊維-Mよりも高い消臭性を発揮した。
- これは、TEMPO-CNF-Mの方がTOC-Mよりも比表面積が広いことが影響していると考えられる。

Sone et al., *ACS Macro Letters* (2016)

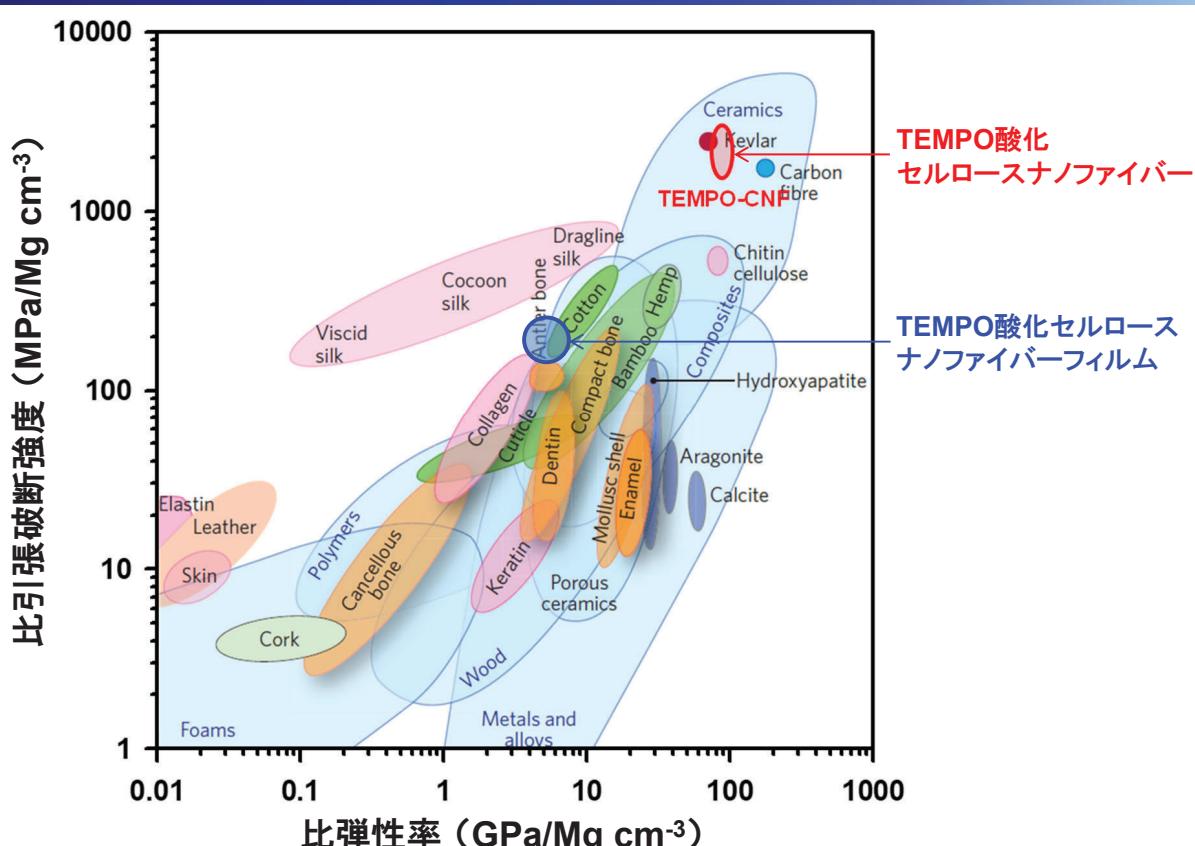
TEMPO-CNFの対イオン交換で超消臭機能発現



■ 対イオンがAgあるいはCuの型のナノ分散化TEMPO-CNFをろ紙に含浸させることにより、硫化水素、メチルメルカプタンに対する超消臭機能が発現

Sone et al., ACS Macro Letters (2016)

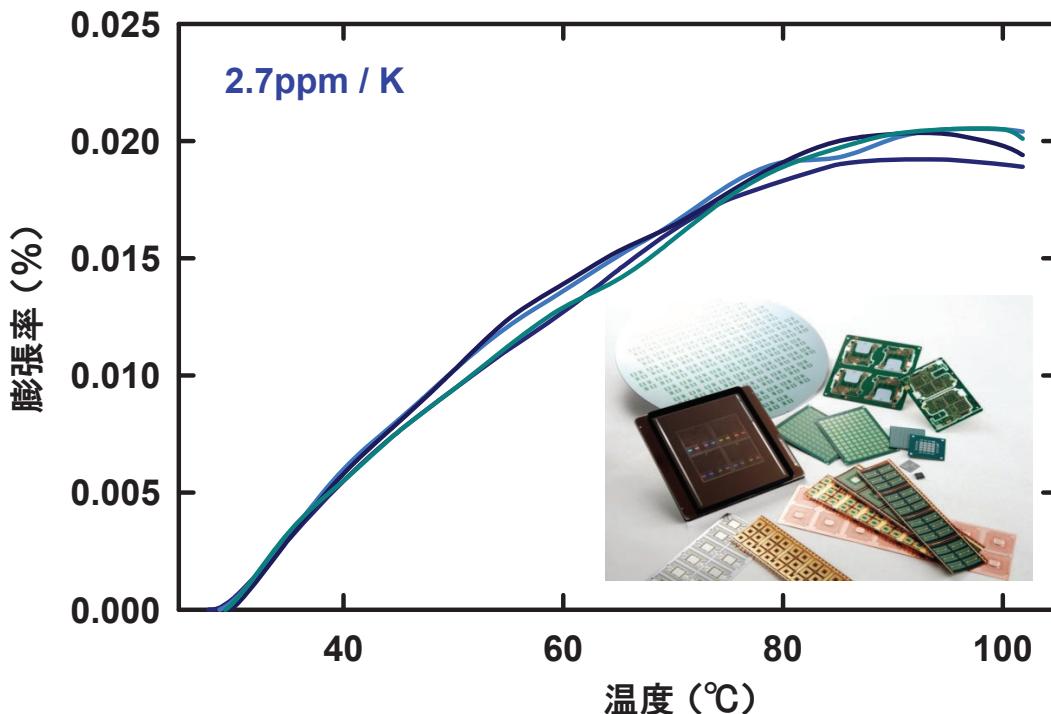
様々な材料の重量当たりの比強度マップ



■ セルロースナノファイバーの引張強度は、多層カーボンナノチューブと同等。比重は鋼鉄の1/5で、強度は5倍

Wegst et al., Nature Communications (2015)

TEMPO-CNFフィルムの極めて低い熱膨張率



■ 極めて低い熱膨張率 ⇒ エレクトロニクス、フレキシブルディスプレー材料としての適用性

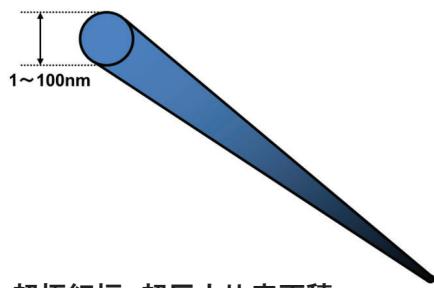
Isogai et al., *Biomacromolecules* (2009)

先端材料としてのCNFの応用分野

- ナノエレクトロニクス
- 医薬品分野、ドラッグデリバリーシステム
- 燃料電池用セパレータ、蓄電池用フィルター
- 高性能ガス・水・液体・物質分離膜
- 化粧品
- 生理活性物質、医療用関連、ヘルスケア関連
- ナノ複合材料

ナノ複合化による補強効果: 軽量高強度材料
ガスバリア性発現: 医薬品食料品の保存性向上

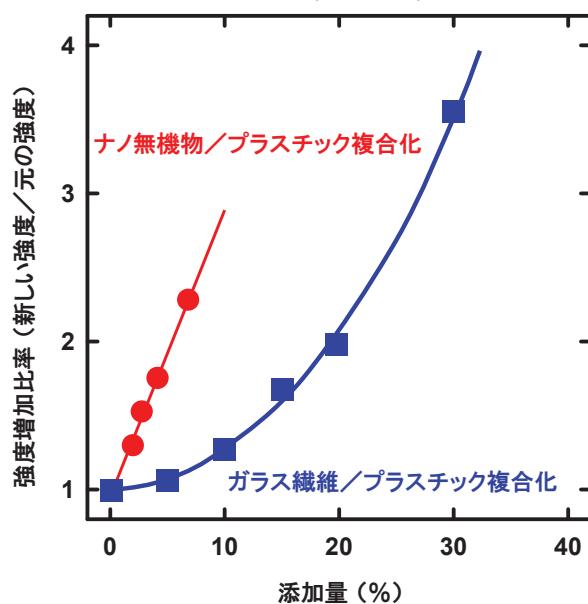
ナノファイバーの定義



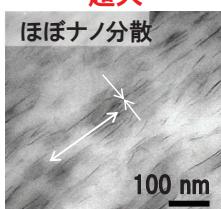
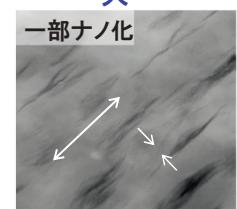
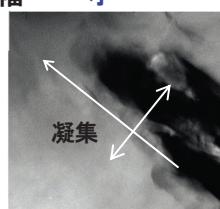
超極細幅、超巨大比表面積
光学透明性、その他

1nm (ナノメートル) は1mmの100万分の1の長さ

複合材料の強度 = 添加成分の強度、添加量、長さ／幅の関数

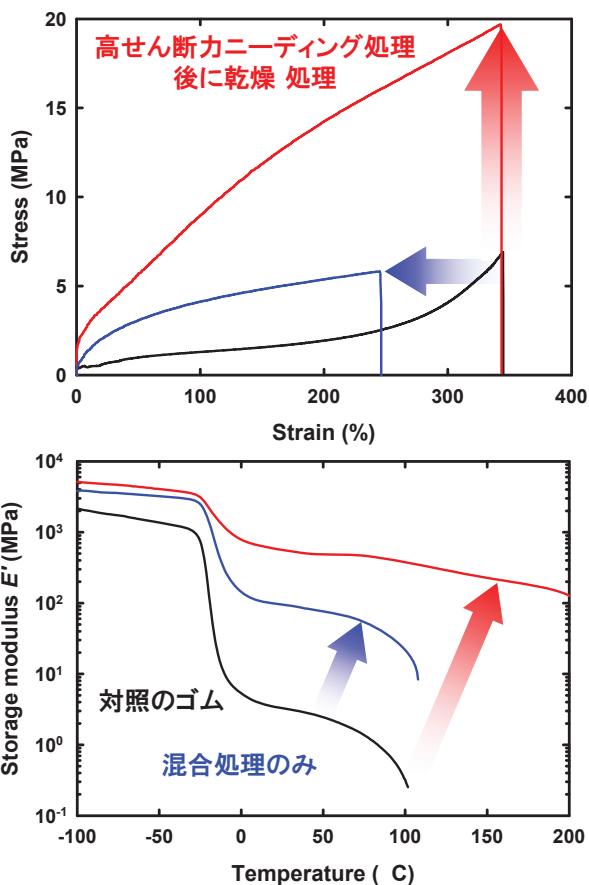
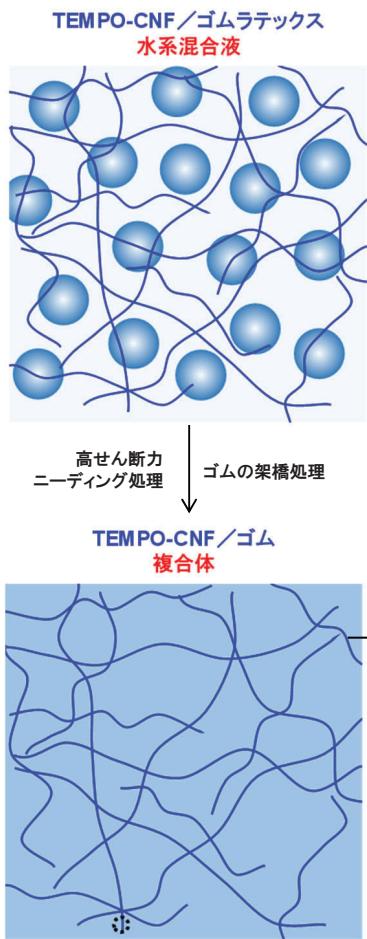


長さ／幅 = 小



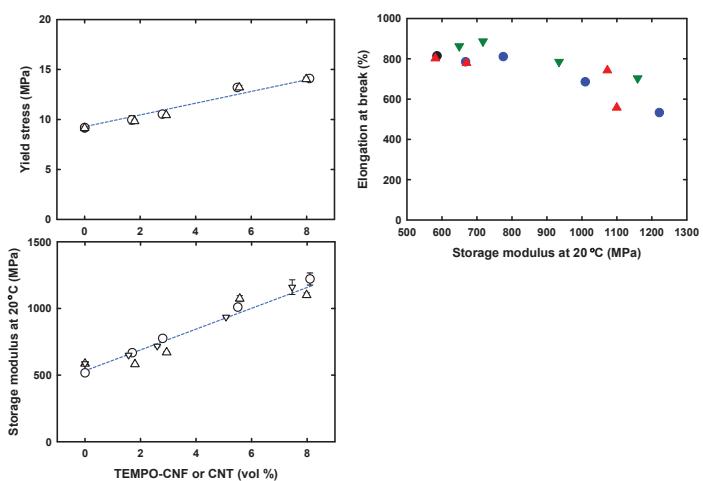
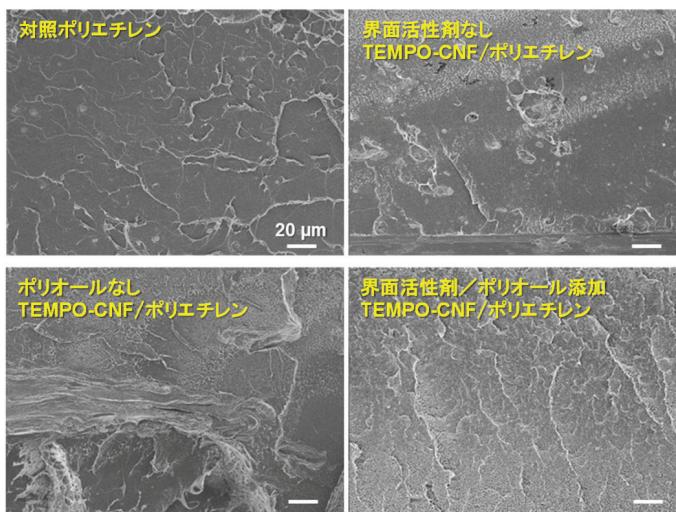
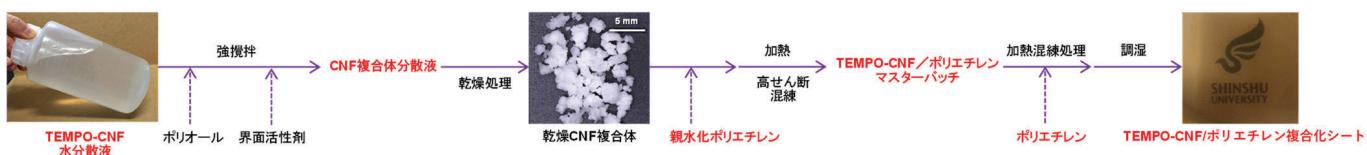
Paul and Robeson, *Polymer* (2008)

TEMPO-CNFのゴム複合化による物性向上



Noguchi et al., Composite Science & Technology (2020)

TEMPO-CNF水分散液の乾燥とポリエチレンとの複合化



Noguchi et al., Composite Science & Technology (2021)

CNFによる新しいマテリアルストリームの創成



新しい機能性素材としてのCNFのポテンシャルと波及効果と課題

- 日本独自の技術として新規バイオナノ素材関連科学技術で世界をリード
- 針葉樹が最も適した原料なので、先端分野から日本の森林産業の育成強化・CO₂削減に貢献
- 異業種異分野融合型の新しい産業の創成
- カーボンナノチューブに次ぐ日本発の新規ナノ素材として注目・期待
- 素材・製造プロセス・使用後全体の安全性の確認
- 市場形成・実用化の推進(一部を紹介)

2015年から日本製紙と日本製紙クレシアが、大人用使い捨てオムツの消臭剤として実用化

2015年から三菱鉛筆と第一工業製薬が、かすれないボールペンインキ分散剤として実用化

2016年凸版印刷がCNFをガスバリア容器に利用とプレスリリース

2017年太陽ホールディングスがCNFを電子部品用絶縁材料に使用し、高性能化を実現とプレスリリース

2019年住友ゴムがCNFをエコタイヤに実用化とプレスリリース

2020年王子ホールディングスがCNFをコンクリート先行剤に実用化。日本製紙がCNFを食品添加剤に実用化

2021年日本製紙がCNF入りの抗菌マスク、シャンプー・リンスを販売



NEDO CNF人材育成講座

NEDOプロジェクトを核とした人材育成、产学連携等の総合的展開
セルロースナノファイバー先端開発技術者養成に係る特別講座 [2020~2022年度]

責任者：東京大学大学院農学生命科学研究科 磯貝 明

受講生募集開始のお知らせ

様々なCNFの製造と利活用の専門家養成
企業におけるCNF製品開発の即戦力養成

CNFを活用した製品開発の加速
異分野・他分野融合による技術力向上

講座実施期間：[前期] 2020年4月～9月、[後期] 2020年10月～3月

講座日数： 20日[各期]

募集人数： 20名[各期各社1名]

実施機関・担当者・実施場所（実施内容により4拠点で実施）

- | | |
|-------------------|----------|
| ○東京大学大学院農学生命科学研究科 | 担当者：磯貝 明 |
| ○京都大学生存圏研究所 | 担当者：矢野浩之 |
| ○京都市産業技術研究所 | 担当者：仙波 健 |
| ○産業技術総合研究所中国センター | 担当者：遠藤貴士 |

内容：セルロースナノファイバー(CNF)に関する講義と実習(実技実習あり)

- TEMPO酸化CNFの製造・応用技術 (3日)
- 京都プロセスによるリゲノCNFナノ解織・樹脂混練同時プロセス技術 (7日)
- 機械処理によるCNFの製造技術・樹脂/ゴム複合化技術・特性評価技術 (10日)
- 受講者参加ワークショップ[人材交流、技術交流] (1日/各期で実施)

受講料(資料、サンプル、機器使用等)は基本無料です。

※ 受講に伴う旅費・宿泊費は受講者負担です。

申し込みは、産業技術総合研究所中国センターのホームページを通じて実施予定です。

2021年度後期申し込み期間(予定):2021年4月1日～4月30日