

## セルロースナノファイバーの構造解析とガスバリア性評価

細川 真明, 山岸 暢, 吉田 昌充, 瀬野修一郎, 可児 浩

### Evaluating Fiber Structures and Gas Permeabilities of Cellulose Nanofibers

Masaaki HOSOKAWA, Tohru YAMAGISHI, Masamitsu YOSHIDA,  
Shuichiro SENO, Hiroshi KANI

#### 抄 録

セルロースナノファイバー (CNF) はセルロースを主成分とする極細の天然繊維である。植物や菌類から作られ、石油由来の汎用プラスチックと比較してガスバリア性と透湿性に優れていることが知られている。一方でCNFは原料や作製方法が多様であり、それらに応じて繊維の太さや長さが大きく変わるため、発現する物性も原料や作製方法に大きく依存する。そこで本研究では原料及び作製方法が異なるCNFの顕微鏡画像から繊維構造を統計的に比較し、実際にガスバリア性と透湿性の評価を行うことで、より高い性能を得られるCNFの構造を解析した。4種のCNFに対して繊維構造解析、ガス透過係数、青果物への塗布による鮮度保持効果に関する応用試験を一貫して行った結果、ガスバリア性はCNFの繊維径が、透湿性はCNF表面の親水基の置換度が寄与していることが示唆された。さらに青果物の鮮度保持試験において呼吸速度の高いメロンでは比較的ガスバリア性の低いCNF、バナナではガスバリア性の高いCNFで顕著な鮮度保持効果が認められた。

**キーワード：**セルロースナノファイバー、構造解析、ガスバリア性、鮮度保持

#### Abstract

Cellulose nanofiber (CNF) is an ultrafine natural fiber composed of cellulose. It is produced from plants or bacteria and is known to have superior gas permeability to general purpose plastics. On the other hand, CNFs are produced from a wide variety of raw materials and fabrication methods, which varies the fiber thickness, length, and also the properties. In this study, the fiber structures of CNFs made from different raw materials and preparation methods were statistically compared from microscopic images. Then, the structure of CNF with higher performance was analyzed by actually evaluating gas and moisture permeability. The tests on four types of CNFs regarding fiber structure, gas permeability, and freshness retention of fruits suggested that the fiber diameter of CNFs contributes to the gas barrier property and the degree of substitution of hydrophilic groups on the CNF surface contributes to the moisture permeability. In addition, freshness retention tests on fruits and vegetables showed that CNFs with relatively low gas barrier properties were effective for melons, which have a fast respiration rate, and CNFs with high gas barrier properties showed a remarkable freshness retention effect for bananas, which have a low respiration rate.

**KEY-WORDS :** Cellulose nanofiber, Structure analysis, Gas barrier property, Freshness retention

## 1. はじめに

プラスチックは現代社会の中で最も広く使用されている素材であり、同時に不適切な廃棄処理によって深刻な環境汚染を引き起こす。このことから脱プラスチックの考え方が浸透しつつある。日本においても2019年に策定された「プラスチック資源循環戦略」及び2022年に施行された「プラスチック資源循環促進法」に先駆けて、石油由来のプラスチックの代替となる天然素材の探求が積極的に行われている<sup>1-4)</sup>。とりわけ、植物が水と二酸化炭素から光合成によって生産するセルロース類は地球上の天然高分子として最大の賦存量を有している<sup>5)</sup>。さらに植物から得られるパルプをナノスケールにまで解繊することで得られるセルロースナノファイバー(CNF)は機械的強度、熱安定性、生分解性に優れた画期的な循環型素材としてプラスチックからの代替あるいは複合化が注目されている。実際にCNFを活用した製品も既に製品化されており、星光PMC(株)が製造・販売する「STARCEL<sup>®</sup>」はCNFを各種樹脂に練りこんだ複合プラスチックペレットとして、製品の強度を保ちながら薄肉化、軽量化を実現することが可能となった<sup>6)</sup>。また、日本製紙(株)が販売する「セレンピア<sup>®</sup>」はCNFの水分散液であり、水中のCNF間の絡み合いを起因とする特異的な粘性挙動を示すことから食品の増粘剤として実用化されている<sup>7)</sup>。

上記のように、CNFの特異的な性質を利用した材料開発は大きく分けて繊維補強効果と増粘効果を意図したものが大半であるが、CNFにはこれらとは別にガスバリア性においても石油系プラスチックとは異なる性質を持つことが知られている。一般的に、汎用プラスチックとして広く使用されるポリエチレンやポリプロピレンは気体を透過する性質を持つ<sup>8)</sup>。これは気体分子が素材を構成する高分子の空隙に侵入できるためである。一方CNFを構成するセルロースは分子構造の中に親水基を多く有し、分子内及び分子間で強力な水素結合を形成するため、高い結晶性を持った素材となる。このためにCNFで作製したフィルムは高いガスバリア性を持つ<sup>9)</sup>。例えば、外気の酸素やエチレンに高い感受性を持つ青果物はフィルムで包装することで鮮度保持を行えるが、これをCNFで置き換えることでより高い鮮度保持機能を実現することが期待できる<sup>10)</sup>。

そこで本研究では原料や製造方法の異なる種々のCNFに対して、顕微鏡画像による構造解析、CNFをフィルム状に成形した際のガス透過係数の測定及び青果物の果皮に塗布した際に発現する鮮度保持効果を一貫して行うことによりCNFの構造とガスバリア性及び鮮度保持用コーティング剤としての可能性を調査した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試験体

試験体として使用するCNFは化学解繊セルロース、セルロースナノクリスタル、物理解繊セルロース、発酵ナノセルロースの4種類である。2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシド(TEMPO)を酸化触媒とする解繊方法(TEMPO酸化法)によりパルプを解繊した化学解繊セルロースは、第一工業製薬(株)製CNF(レオクリスタ I-2SX 2wt%水分散液)を蒸留水で1wt%に希釈したのち使用した。セルロースナノクリスタルは、既報の文献を参考に針葉樹晒しクラフトパルプを22%次亜塩素酸ナトリウム水溶液により酸化し1wt%の水分散液に調製した<sup>11)</sup>。物理解繊セルロースは、(株)スギノマシン製CNF(BiNF-i-s BMa-100 10wt%水分散液)を蒸留水で1wt%に希釈したのち使用した。発酵ナノセルロースは草野作工(株)製CNF(Fibnano 1wt%水分散液)をそのまま使用した。

### 2.2 顕微鏡観察

CNFの観察には走査プローブ顕微鏡(株)日立ハイテクサイエンス製L-trace II, NanoNavi II 以下SPMと称する)を使用した。探針にはDFM用マイクロカンチレバー(株)日立ハイテクサイエンス製, SI-DF3P2)を使用した。試料調製として、各種CNF1wt%水分散液を蒸留水で1 ppmに希釈し、超音波照射により分散を促進させた。希釈後のCNF分散液50 $\mu$ Lをへき開直後の15mm $\times$ 15mm $\times$ 0.15mmのマイカ基板表面に滴下し、室温で十分乾燥させたのち観察に用いた。

### 2.3 画像解析

SPM観察で得られた画像は既報の文献にて公開された繊維画像解析ソフト(FiberApp)で解析を行った<sup>12)</sup>。繊維長の解析には表1で示した数の繊維をSPM画像から集計し、得られた繊維長分布を対数正規分布曲線にて外挿した。繊維径の解析にはSPM画像の繊維部分の画素を集計し、各画素のコントラスト比を基板からの繊維高さに換算し、繊維径分布とした。化学解繊セルロース及び発酵ナノセルロースは正規分布曲線、セルロースナノクリスタルと物理解繊セルロースは対数正規分布曲線で外挿した。

### 2.4 ガスバリア性評価

各種CNFのバイオマスフィルムを作製するため、CNF水分散液を蒸留水で0.4wt%に希釈したのち50 $^{\circ}$ Cで1時間以上静置した。その後攪拌脱泡装置により脱泡し、150mm径のプラスチックシャーレに分散液150mLを移し替え、50 $^{\circ}$ Cのオーブンで7日間乾燥した。乾燥後、シャーレからCNFフィルムを脱型し、加熱プレスで各種フィルムを5分間プレスすることでバイオマスフィルムとした。

表 1 集計した繊維データ

	繊維長		繊維径		総繊維長 <sup>a)</sup> μm
	観察視野	集計数	観察視野	集計数	
	μm	本	μm	pixel	
化学解繊セルロース	5×5	603	5×5	5504	28
セルロースナノクリスタル	5×5	158	5×5	2643	13
物理解繊セルロース	90×90	288	5×5	7122	36
発酵ナノセルロース	90×90	203	5×5	603	12

<sup>a)</sup> 1pixel の辺長 (μm) × 集計数

各種フィルムは自作のガス透過試験装置を用いて JIS K 7126-1 (差圧法) を参考に室温 23℃ の条件下で測定を行った。また透湿度測定は JIS Z 0208 (カップ法) に従い、室温 20℃、相対湿度 90% の条件下で測定した。比較対象の素材として、青果物の包装材として汎用的に使用されているプラスチックフィルムである分子配向ポリプロピレン (OPP) フィルム (膜厚 20μm) を使用した。

### 2.5 青果物の鮮度保持試験

試験体として使用した青果物はメロンとバナナである。0.4wt% に希釈した各種 CNF 水分散液 1L に界面活性剤として 50μL のポリオキシエチレン (30) ソルビタンテトラオレート (富士フィルムワコーケミカル(株)製) を添加攪拌したのち、

青果物果皮へのコーティング剤として使用した。刷毛を使用しコーティング剤を青果物果皮へ塗布し、十分乾燥させたのち風通しの良い暗室で室温保管した。図 1 に鮮度保持試験中の室温と湿度を示す。鮮度の評価については外観観察及び重量測定を行った。

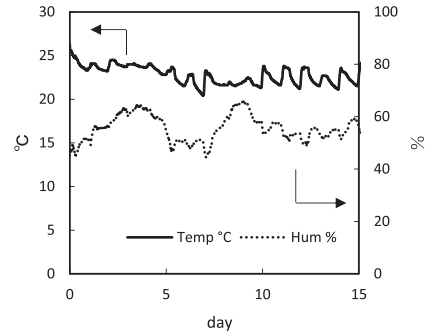


図 1 鮮度保持試験中の温湿度推移

### 3. 結果と考察

#### 3.1 CNFの繊維構造解析

各種 CNF の SPM 観察による繊維画像、繊維長分布・繊維径分布を図 2 に示す。繊維画像でも見られるように、繊維の太さと長さは種類によって大きく異なり原料と製造法に応じて多様な構造をとることが明らかとなった。また、各種 CNF の繊維長分布は対数正規分布に近い分布挙動を示し、一方で繊維径分布は化学解繊セルロースと発酵ナノセルロー

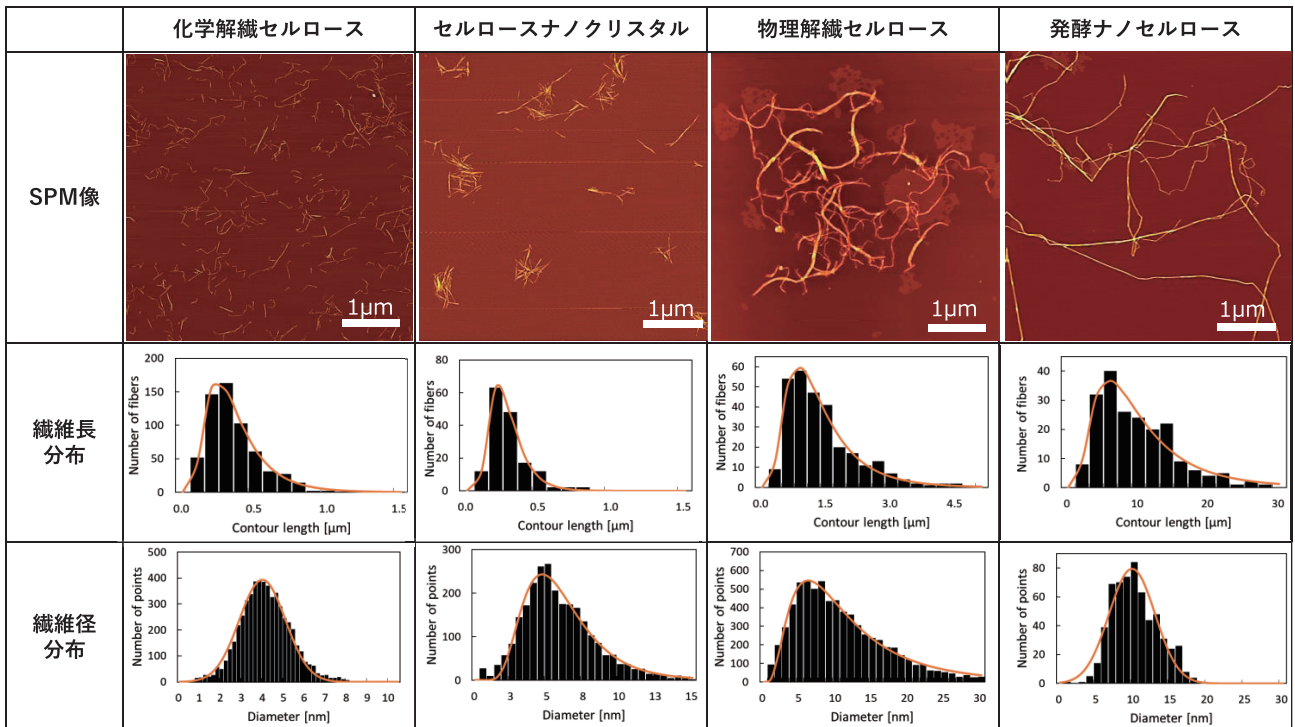


図 2 CNF の SPM 画像と構造解析結果  
グラフ中の曲線は各分布図の外挿結果を表す

スに対しては正規分布，セルロースナノクリスタルと物理解織セルロースに対しては対数正規分布のような分布挙動をとっていることが示唆された。繊維種によって繊維径の分布が正規分布あるいは対数正規分布に分かれる原因は定かではないが，解織方法や製造方法が影響していると考えられる。それぞれの分布を対数正規分布あるいは正規分布の最小二乗法で近似し，次式で平均値，標準偏差を算出した<sup>13)</sup>。

$$f(L) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma L} \exp\left\{-\frac{(\log L - \mu)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (1)$$

$$L_1 = \frac{\sum Li^2 \cdot f(Li)}{\sum Li \cdot f(Li)} \quad (2)$$

$$f(H) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(H-\mu)^2}{2\sigma^2}\right\} \text{ or } \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma H} \exp\left\{-\frac{(\log H - \mu)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (3)$$

$$H_n = \mu \quad (4)$$

(1) 式及び (3) 式において  $L$  は繊維長， $H$  は繊維径， $\sigma$  は分散に寄与するパラメータ， $\mu$  は平均に寄与するパラメータである。(2) 式の  $L_1$  は長さ加重平均繊維長であり，単純平均繊維長とは異なり，各種物性に寄与しやすい長繊維側の影響を加味した算出方法である。一方，(4) のとおり，繊維径に対しては単純平均として平均繊維径  $H_n$  を算出した。以上より計算された各種CNFの平均繊維長  $L_1$  及び平均繊維径  $H_n$  を表2に示す。表2から，最も  $H_n$  が小さいのは化学解織セルロースであり，3.9nmであった。これは植物の細胞壁が構成する単位結晶であるセルロースマイクロフィブリルの3nmに近い値である<sup>14)</sup>。一方で最長の  $L_1$  を有するCNFは発酵ナノセルロースであり，16 $\mu\text{m}$ であった。発酵ナノセルロースが他のCNFより圧倒的に長い繊維構造を有しているのは，パルプ等から解織して作られる他CNFに対して，糖類の縮合によって作られ，長さ方向の切断が起こらないためであると考えられる。

図3には各種CNFの拡大SPM画像と繊維長方向に平行に

表2 各種CNFの平均繊維長  $L_1$  と平均繊維径  $H_n$

	$L_1$	$\sigma_L$	$H_n$	$\sigma_H$
	$\mu\text{m}$	-	nm	-
化学解織セルロース	0.53	0.73	3.9	1.1
セルロースナノクリスタル	0.38	0.41	6.0	0.42 <sup>a)</sup>
物理解織セルロース	1.7	0.58	12	0.68 <sup>a)</sup>
発酵ナノセルロース	16	0.77	9.7	3.1

<sup>a)</sup>セルロースナノクリスタルと物理解織セルロースの  $\sigma_H$  は対数正規分布として算出している

切断した時の断面図を示している。化学解織セルロースは比較的均一な繊維径を有していることがわかる。これは図2においても言及したとおり，植物が持つセルロースマイクロフィブリル単位にまで繊維が解織されており，セルロースマイクロフィブリルの結晶構造に応じた繊維径となっているためである。一方，物理解織セルロースとセルロースナノクリスタルは一本の繊維の中でも様々な繊維径を有しており，すなわち繊維が凹凸を持っていることを表している。このような構造が繊維径分布の増大につながっていると考えられる。発酵ナノセルロースで特筆すべきなのが，一本の繊維中に400nm～500nm間隔の周期的な凸部を有していることである。CNFにおいてこのような特徴を説明する報告は現状見られないが，これは発酵ナノセルロースの繊維が断面方向に扁平な繊維構造を持っており，これがねじれることによって周期的な起伏になるためであると考えられる (図4)。

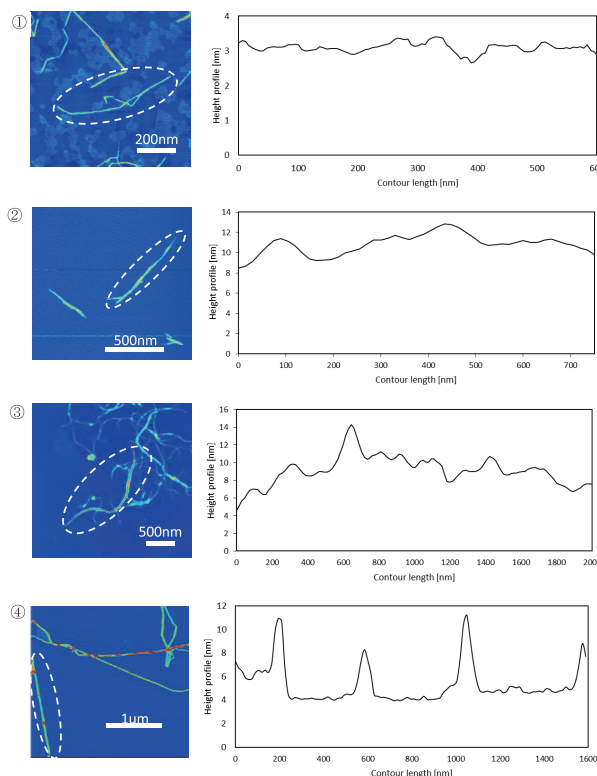


図3 CNFのSPM画像と繊維長方向に平行な断面図(①化学解織セルロース，②セルロースナノクリスタル，③物理解織セルロース，④発酵ナノセルロース)。画像中の破線部は右図の繊維断面と対応している

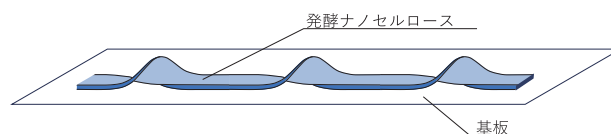


図4 発酵ナノセルロースのマイカ基板上での担持イメージ





図5 バイオマスフィルム (Φ 65mm) の外観画像  
セルロースナノクリスタルは割れ防止のためろ紙上に製膜している

### 3.2 バイオマスフィルムのガスバリア性評価

各種CNFから作製したバイオマスフィルムの外観写真を図5に示す。バイオマスフィルムの厚みは40μm～70μmであり、透明～半透明の外観であった。各種フィルムのガス透過係数を表3に示す。化学解繊セルロースではいずれのガス種においてもガス透過係数が $2\text{cm}^3 \text{ cm} / (\text{m}^2 \text{ 24h atom})$ 以下であり、高いガスバリア性を有していることがわかった。一方比較的繊維径の小さいセルロースナノクリスタルではガス透過係数が5倍ほど高くなっているが、これはセルロースナノクリスタルの繊維長が非常に短いために繊維同士の絡み合いが起こりづらく脆いフィルムとなったことから、測定中に微小な破壊が起こりガスの漏出(クロスリーク)が起こったことが原因であると考えられる。また、物理解繊セルロース及び発酵ナノセルロースではガス透過係数が近い値となっており、平均繊維径に近いことから、セルロースナノクリスタルを除くCNFに対してはより細い繊維ほど高いガスバリア性を発現することが確認できた。各種バイオマスフィルムの透湿度についても表3に示す。セルロースは親水性の高分子であり、バイオマスフィルムは非常に高い透湿度を有しているが、とりわけ化学解繊セルロースのバイオマスフィルムは最も高い透湿度であり、発酵ナノセルロース、物理解繊セルロース、セルロースナノクリスタルの順で透湿度は高くなっている。セルロースナノクリスタルのバイオマスフィルムが最も低い透湿度となったのは割れ防止のためセルロースナノクリスタルのみろ紙上に製膜していたため、ろ紙中への吸湿が起こったと考える。各種フィルムの赤外分光スペクトルを図6に示す。図6からわかるように各種バイオマスフィルムは同一のセルロースから構成されているが、作製方法に応じて繊維表面にカルボキシル基を含有している。例えば化学解繊セルロースでは $1600\text{cm}^{-1}$ 付近にカルボン酸塩に由来するカルボニル結合の伸縮振動ピークが大きく観測されている。セルロースナノクリスタル、発酵ナノセルロースに関しても同様に観測されるが化学解繊セルロースと比べて非常に小さいことがわかる。物理解繊セルロースではカルボキシル基に由来するピークは観測されず、親水基の濃度が他のCNFと比

べて低いことがわかる。以上の結果からバイオマスフィルムの透湿度は繊維構造よりもCNFが含有する親水基の密度が関与していると考えられる。

表3 各種 CNF のガス透過係数  $P$  と透湿度  $P'$

	$P$				$P'$
	$\text{cm}^3 \text{ cm} / (\text{m}^2 \text{ 24h atom})$				$\text{g} \text{ 100 } \mu\text{m} / (\text{m}^2 \text{ 24h})$
	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2\text{O}$
OPP フィルム	3.7	7.6	17.0	5.0	1
化学解繊セルロース	1.7	2.0	1.9	1.7	1293
セルロースナノクリスタル	8.6	6.5	11.3	10.2	794
物理解繊セルロース	3.9	2.8	2.5	2.9	1096
発酵ナノセルロース	2.4	3.0	3.0	2.3	1182

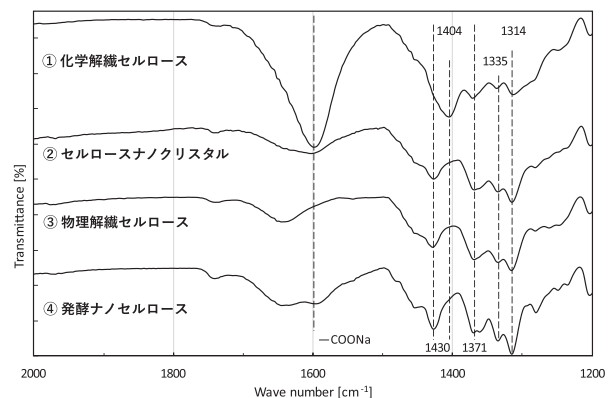


図6 バイオマスフィルムの赤外分光スペクトル  
図中点線はフィルム中に含まれるカルボキシル基のピーク ( $1600\text{cm}^{-1}$ ) を示す

### 3.3 青果物果皮への塗布による鮮度保持効果

以上の結果からCNFは高いガスバリア性と透湿性を持ち、繊維構造や繊維表面の親水性によってガスバリア性と透湿性が変化することが確認できた。そこで、これらCNF特有の性質を活用した応用実験として青果物果皮へCNFを塗布して貯蔵する鮮度保持試験を行った。これはCNFが持つガスバリア性により、エチレン及び酸素から果実を防御することが期待できるためである。メロンに対して鮮度保持試験を行った際の外観変化を図7に示す。メロンは果実の中でも非常に呼吸が激しく、低温下では呼吸障害、室温下では急速な腐敗を起しやすいため。CNFをコーティングしていない試験区（図7 Control）では急速に成熟が始まり、約1週間で果汁の漏出及び重度の腐敗が発生した。一方でCNFをコーティングした試験区ではいずれも1週間以上の鮮度保持効果が認められ、コーティングなしの試験区と同等の腐敗状態を発生するまでに約2週間を要した。特に発酵ナノセルロースを塗布した試験区で最も高い鮮度保持効果を認めることができ、2週間後の外観においても腐敗することなく、高い品質を保持していた。図8の重量変化の推移においても発酵ナノセルロースを塗布した試験区が最も重量変化が少なく、蒸散による水分の減少を防いでいることが確認された。以上の結果からメロンの鮮度保持試験において、発酵ナノセルロースが最も高い鮮度保持効果を有しており、CNFを塗布していない試験区より1週間以上鮮度を保持できることが確認できた。

バナナにおいても同様の試験を行った際の外観変化を図9に示す。バナナは室温下で追熟することにより成熟し、果皮に黒い斑点（シュガースポット）を生じる。これが果皮全体へと広がることで最終的には腐敗することがわかる。CNFを塗布していない試験区では3～4日かけてシュガースポットを発生させ、2週間後には果皮全体の約7割が黒く変色した。CNFを塗布した試験区では化学解繊セルロースで最も変色の速度が遅く、2週間後においても黒く変色した箇所は5割程度であった。図10の重量変化に対しては化学解繊セルロースで最も小さな重量変化であった。以上の結果から、バナナにおいても腐敗の進行を5日程度遅らせることがわかった。メロンとバナナでは鮮度保持に最適なCNFが異なったことに関しては、果実の呼吸速度が寄与していると考えられる。呼吸速度の大きいメロンに対してはガスバリア性の高い化学解繊セルロースを塗布した場合、呼吸を抑制しすぎるために呼吸障害による腐敗が発生したと考える。

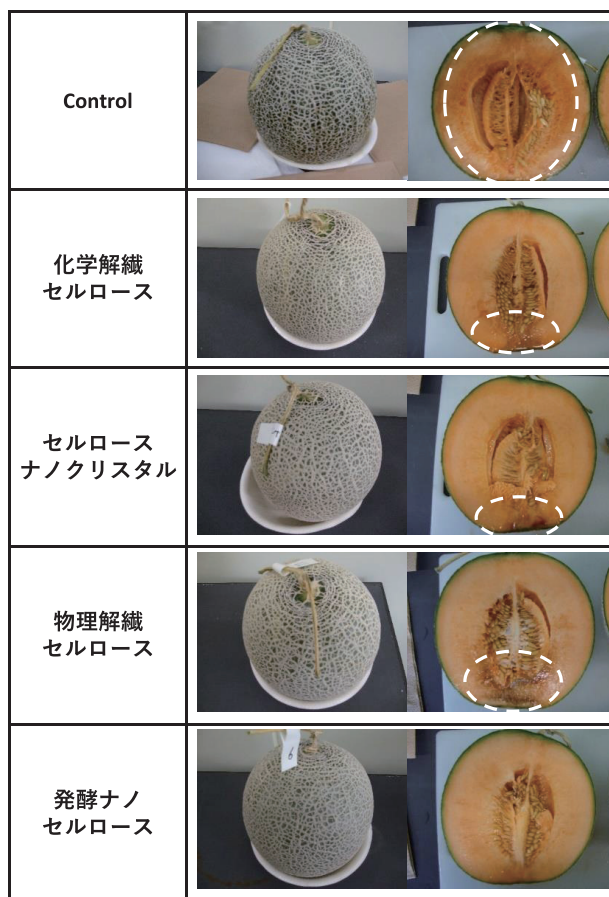


図7 CNFを塗布したメロンの14日後の鮮度保持試験結果  
Controlは50ppmの界面活性剤を添加した蒸留水を塗布した試験区である。破線部は腐敗を生じている箇所を示す

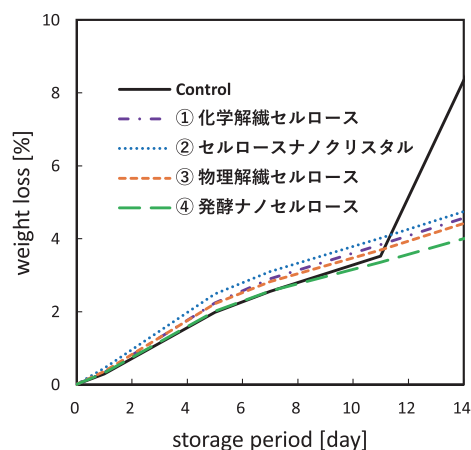


図8 メロンの鮮度保持試験における貯蔵期間中の重量減少率推移  
コントロールでは保存から11日以降で果汁の漏出が起こったため、重量が急激に減少している

	初期	1週間後	2週間後
Control			
化学解繊セルロース			
セルロースナノクリスタル			
物理解繊セルロース	No data		
発酵ナノセルロース			

図9 CNFを塗布したバナナの鮮度保持試験結果  
コントロールは50ppmの界面活性剤を添加した蒸留水を塗布した試験区である。

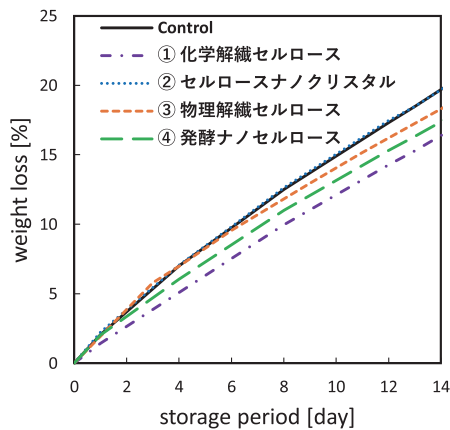


図10 バナナの鮮度保持試験における貯蔵期間中の重量減少率推移

#### 4. おわりに

本研究結果では、CNFの構造解析とガスバリア性というCNFの珍しい特性に着目し、種類ごとの構造比較と特性比較を同時に行うことができた。以下が本研究の総括である。

- CNFのSPM観察と画像解析により、4種のCNFに対して繊維径と繊維長を統計的に比較することができた。
- CNFから作製したバイオマスフィルムでガス透過係数及び透湿度を測定することにより、4種のバイオマスフィルムのガスバリア性の違いを明確にすることができた。
- CNFのガスバリア性を応用し、青果物果皮への塗布による鮮度保持試験を行い、CNFが青果物に対して鮮度を保持する特性を有することを明らかにした。また、2種の青果物で鮮度保持試験を行い、青果物の種類によって最適なCNFの構造が異なることを明らかにした。

本研究はCNFの新しい活用方法の提案につながるものであり、CNFが付与するガスバリア性は食品、医薬品など生分解性が要求されるものにも適用できる見込みがある。引き続きCNFの用途探索を進め、実用化を図っていく。

#### 参考文献

- 1) 佐藤俊輔, 有川尚志, 他: 微生物による生分解性ポリマー-PHBH製造法の開発, 生物工学会誌, 97(2), pp.67-74, (2019)
- 2) 名越 亮: バガスについて, 紙パ技協誌, 16巻131号, pp.13-25, (1962)
- 3) 川島信之: バイオベースポリマーとしてのポリ乳酸, 有機合成化学協会誌, 61(5), PP.94-103, (2003)
- 4) 原田英生: 生分解性プラスチック 河川や海に流出したら消えてなくなるプラスチック, SMBCマネジメント+, pp.24-25, (2019)
- 5) 前川英一: 〈総説〉セルロース質バイオマスとその有効利用, 木材研究・資料, 18, pp.12-33, (1983)
- 6) 宮西孝則: ナノセルロースの研究開発動向, 紙パ技協誌, 74巻3号, pp.88-98, (2020)
- 7) 日本製紙(株)HP, セルロースナノファイバー (CNF): cellenpia, <https://www.nipponpapergroup.com/products/cnf/>
- 8) Rokhani HASBULLA, Gardjito, et al.: Gas Permeability Characteristics of Plastic Films for Packaging of Fresh Produce. 農業施設, 31(2), pp.79-86, (2000)
- 9) Shiroshi Matsuki, Hidenari Kayano, et al.: Nanocellulose Production via One-Pot Formation of C2 and C3 Carboxylate Groups Using Highly Concentrated NaClO Aqueous Solution, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 8(48),

pp.17800-17806, (2020)

- 10) Luana Amoroso, Kevin J. De France, et al.: Sustainable Cellulose Nanofiber Films from Carrot Pomace as Sprayable Coatings for Food Packaging Applications, *ACS Sustain Chem Eng.*, 10(1), pp.342-352, (2022).
- 11) Hajar Faraj, Nadège Follain, et al.: Gas barrier properties of polylactide/cellulose nanocrystals nanocomposites. *Polymer Testing*, 113, 107683, (2022).
- 12) Ivan Usov, Raffaele Mezzenga.: FiberApp: An Open-Source Software for Tracking and Analyzing Polymers, Filaments, Biomacromolecules, and Fibrous Objects, *Macromolecules*, 48(5), pp.1269-1280, (2015)
- 13) Ivan Usov, Gustav Nyström, et al.: Understanding nanocellulose chirality and structure-properties relationship at the single fibril level. *Nat. commun.*, 6, 7564, (2015).
- 14) 遠藤貴士：バイオ燃料を木材からハイテクで生産するーセルロースの構造特性を利用した酵素糖化前処理技術ー, シンセオロジー, 2(4), pp.310-320, (2009)