

道産木材からCNF（セルロースナノファイバー）を造る 取り組みの紹介

利用部 バイオマスグループ 長谷川 祐

■はじめに

年々深刻化する異常気象や激甚化する自然災害、農作物の生育異常や病虫害の分布拡大など、地球温暖化はすでに日常生活にも大きな影響を及ぼすまでに進行しています。国は温暖化に歯止めをかけるため、2050年に温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする、カーボンニュートラルの実現を国際公約として掲げ、公約実現に向けて地球温暖化対策計画（令和3年10月閣議決定）を定めました。これに基づき、温室効果の主要因とされる二酸化炭素を排出する化石資源の使用量削減のため、様々な対策・施策を進めています。

エネルギー分野においては、2023年5月にGX（Green Transformation：グリーントランスフォーメーション）推進法が成立し、石油や石炭などの化石燃料を太陽光や風力、あるいはバイオマス燃料といった再生可能エネルギーへの転換が進められています。これによって化石資源の消費や依存を前提として作り上げられてきた社会構造そのものを変革し、それを新たな経済成長に結びつけることを目標としています。このGXの成否が、今後、企業や国の競争力を左右するとさえ言われています。

材料分野においても二酸化炭素を削減するための施策が進められています。このうち木材・木質材料に関係するものとしては、「都市（まち）の木造化推進法」により伐採適期に達した人工林材の木造建築物等への利用促進が掲げられています。さらに、木質をはじめとするバイオマスからプラスチックやプラスチック代替素材を開発する取り組みも進められています。このような材料としての利用は、大気中の二酸化炭素を光合成により木材などの生物材料という形で固定し、使用期間中は炭素を貯蔵し続けると言えますので、より長期にわたり二酸化炭素を固定できるものと期待されます。

そこで今回は、木質をはじめとする植物を原料に製造が可能で、化石資源由来プラスチックの使用量の削減、さらには代替材として期待される素材として、CNF（セルロースナノファイバー）を紹介します。

■身近な新素材、CNF

樹木をはじめとする植物の細胞は、いずれも細胞壁で囲まれています。樹木（木本植物）の場合、木材となる部分の細胞は、一定の長さや大きさになると細胞の外側から内側に向かって細胞壁が厚くなっていきます。この細胞壁を構成する成分が、木材の主要3成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンです。このうち細胞の骨格成分となるセルロースは、セルロース分子が18~36本（最近の研究では18本鎖の妥当性が高いと提案されています）束になったものが基本単位とされています。樹木の場合はこの束の径が3~4 nmとされ、セルロースマイクロフィブリル、あるいはシングルセルロースナノファイバーと呼ばれることもあります。この基本単位の束がさらに水素結合や分子間力で積層していき、これをヘミセルロースやリグニンが補強して木材の細胞壁が構成されています（図1）。

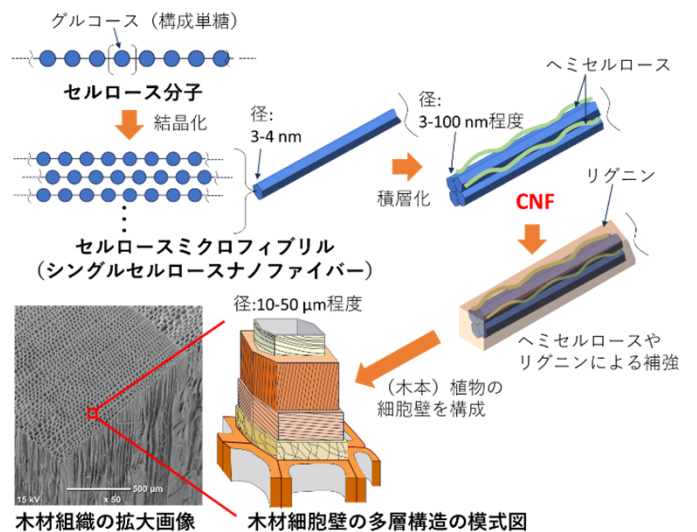


図1 木材細胞壁の多層構造を構成するセルロースマイクロフィブリルのイメージ

CNFは、上述の細胞壁の生成工程を逆行することで得られます。すなわち、まず細胞壁を補強しているヘミセルロースやリグニンを除去し、積層状態のセルロースマイクロフィブリルを物理的な力や化学的な処理を加えて細分化していきます。細分化の程度によって、前述のシングルナノファイバーが1束~何十束が集まった状態のものが得られ、ファイバー径

がナノレベルになった状態のものが一般にCNFと呼ばれます。2017年発行のISOの標準仕様書では、径が概ね3~100 nm以下、アスペクト比（長さ/径）が10以上、長さが100 μm以下のものがCNFと定義されています²⁾。

木材をはじめとする植物はすべてセルロースを構成成分とする細胞壁を持っているので、身近な植物も細分化していけばいずれもCNFになると言えます。

なお、ここでは植物由来のCNFについて説明しましたが、植物以外にもセルロースを産出する生物があります。一つは酢酸菌です。酢酸菌が造るCNFはバクテリアセルロースとも呼ばれ、植物由来のCNFとはまた違った特徴（糖を原料にボトムアップ型で製造できる、食品に向く、結晶化度が高い等）を持つため、大量培養が試みられています³⁾。1970年代に流行った「紅茶キノコ」や、食材としておなじみになった「ナタデココ」も、じつは酢酸菌が造るCNFです。そしてもう一つ、海産物のホヤもセルロースを造ることができる動物です。味の好みに分かれるホヤですが、ホヤの殻（被のう）から取り出したCNFは結晶化度が非常に高く、高級スピーカーの振動板（コーン紙）が造られたこともあるようです⁴⁾。

■CNFの特徴は？何に使える？

CNFにはどのような特徴があるのでしょうか。主だったものと期待される用途の一例を示します（図2）。

CNFの特徴を活かした用途例

| 特徴 | 期待される用途 |
|---|---------------------|
| ① 軽量で高強度 | ・ プラスチックやセラミックの強化繊維 |
| ② 低熱膨張率で高熱伝導性 | ・ 半導体封止材、プリント基板 |
| ③ チキソトロピー性*のある粘度特性 | ・ 既存木質材料との複合化 |
| ④ リグニンを活かした用途** | ・ 化粧品 |
| ⑤ 低環境負荷性（植物由来、生分解性） | ・ 塗料添加材 |
| ⑥ 3次元的な成形が可能 etc... | ・ 天然系農薬 |
| <small>* 力を加えると粘度が下がり、放置すると粘度が上がる性質</small> | ・ プラスチック代替素材 etc... |
| <small>** リグニンが残存するCNFの場合</small> | |

図2 CNFの特徴と期待される用途

このうち、今回は紙面の都合上①と②について説明します。

①の高強度かつ軽量という特徴ですが、前項で述べたCNFの基本単位であるセルロースマイクロファイブリルの軸方向の単位断面あたりの引張強さは、木材由来の場合1.6~3 GPaと推定されています^{5, 6)}。無垢

木材の引張強さは高いもので約20 MPa、一般構造用圧延鋼材（SS400）が0.4 GPaですので、数字だけ比べると無垢木材はもちろん、鋼材よりもはるかに高強度ということになります。実際には他の因子の影響を受けるため、ここまで高い値には至っていないのですが、ポテンシャルのある素材（逆に言えば、能力をどう引き出すかが鍵）であることはわかります。

CNFの密度は、ナノ化する前のセルロースと変わらず1.5 g/cm³とされています。比較対象によりませんが、高強度の構造材料である金属やコンクリートと比べるとはるかに軽量と言えます。

この特徴を活かして、軽量化・高強度化が求められる自動車・家電製品に使用されるプラスチック類、強じん性が求められるスポーツシューズ等の発泡ゴムやタイヤの強化繊維としての利用が行われています。

もう一つ、少し意外な特徴として期待される性質として、②の低い熱膨張率と高い熱伝導率が挙げられます。CNFは、耐熱性自体は基本的に紙と変わらず200°C位とされています⁷⁾。非晶性多糖のヘミセルロースが多く含まれていると、さらに耐熱性が下がる可能性があるため注意が必要です。一方、熱膨張率は0.1 ppm/Kと報告されており⁷⁾、これは低熱膨張率で知られる石英ガラス0.5 ppm/K⁸⁾よりも低い値です。また、CNFから作ったシートの面内熱伝導率（面方向の熱の伝わりやすさ）は1.1（スギ由来CNF）~2.5（ホヤ由来CNF） W/K・mと報告されており⁹⁾、これは一般的なプラスチックの値0.2~0.6よりも高い値です。さらに最近では、CNFの分子を配向させて作製したCNF糸材が、14.5 W/K・mの高熱伝導率を持つことも報告されています¹⁰⁾。

これらの特徴は、電子デバイスのプリント基板等への展開が期待されています。現状の基盤は、リサイクルが困難で環境負荷の高い熱硬化性樹脂が使用されており、これらの樹脂は熱伝導率も低いいため基盤の温度が高くなる傾向があります。プリント基板は今後ますます高機能化が求められていくと考えられており、CNFを活用することで、放熱性に優れ、高温になっても変形が少ない植物由来の基板が誕生するかもしれません。

今回紹介した特徴以外にも、CNFは図2のように様々な特徴を持っており、脱化石資源化を支える生物由来の機能性材料として、多方面で基礎~応用に向けた研究開発が進められています。

■道産木材でCNFを造ってみました

林産試験場では、主に道産樹種を原料にCNFを造り、その性質を調べています。ここではトドマツを原料とした場合の結果の一部を紹介します。

CNFの造り方ですが、原料として(a) 各樹種の未晒しパルプを用いる方法、(b) 各樹種のおが粉をそのまま用いる方法、の2種類としました。未晒しパルプとは、木チップから蒸解という処理によってリグニンの大部分とヘミセルロースの一部を取り除いて作ったパルプで、リグニンを1.5（広葉樹）～4（針葉樹）wt%程含んでいます。これらの原料を数%の水懸濁液として、図3に示すような石臼式磨砕機によって微細に磨り潰してCNFとしました。

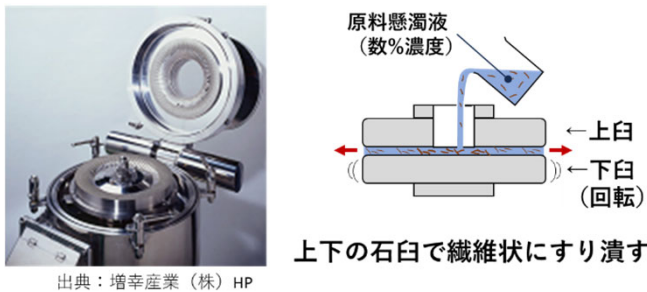


図3 石臼式磨砕機の外観（左）と断面模式図（右）

なお、(b)の方法のように、リグニンを取り除かずに木質をそのままCNF化したものは、LCNF（リグノセルロースナノファイバー）と呼ばれます。本報でも以降、LCNFと表記します。

図4に、得られたCNFおよびLCNFのスラリー（水懸濁物）とこれを高分解能の電子顕微鏡で観察した画像を示します。

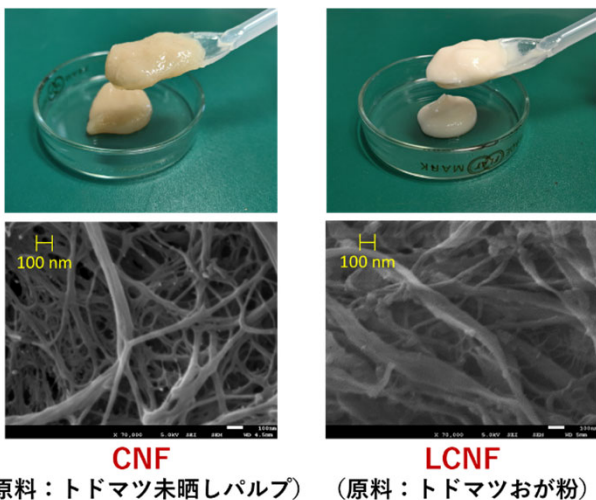


図4 CNFおよびLCNFの3 wt%スラリー（上段）とFE-SEM画像（下段）

CNFもLCNFも、どちらも微細に磨り潰すことで高粘度のクリーム状になりました。顕微鏡の画像から、径が数十nm～数百nmの混合物であり、CNF領域のものとそれより太い領域のものとの混合物ということになります。

CNFおよびLCNFの各スラリーから濾別とホットプレスによりシートを作製し、引張強さを測定した結果を図5に示します。

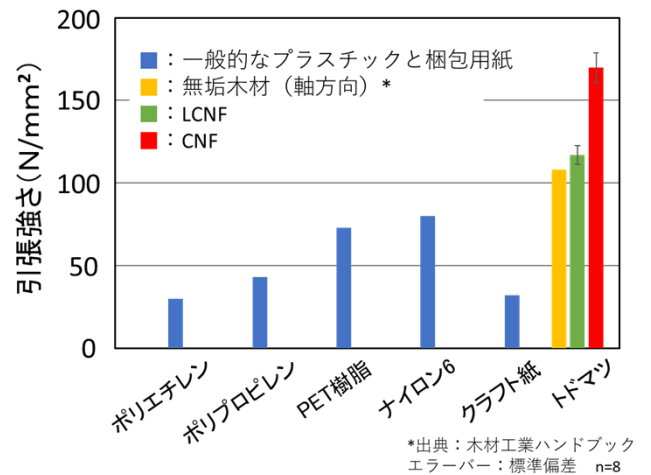


図5 トドマツ材を原料としたCNFおよびLCNFシートの引張強さ

CNFおよびLCNFのシートは、一般的なプラスチック類や段ボールに使用されるクラフト紙よりも高い値を示し、無垢木材の縦引張よりも高い値でした。特に、おが粉を蒸解など脱リグニン処理を行わずにそのままCNF化したLCNFであっても、無垢木材よりも高い引張強さを示したことは、製材時に発生するおが粉や端材を原料に、簡易な処理で高強度材料が製造できる可能性を示しています。

■まとめ

今回、植物由来の機能性素材としてCNFと林産試験場の取り組みについて紹介しました。道産樹種のパルプやおが粉から作ったCNFは、無垢木材よりも高い引張強さを示すなど、そのポテンシャルの高さが確認できました。

化石資源の登場以前、木材をはじめとする植物由来材料は、マテリアル用途・エネルギー用途の両面で主要な原料でした。それが、化石資源の登場以降は用途範囲が縮小し、木材を産出する山村地域の衰退や過疎化へとつながる、ひとつの要因になった経緯があります。

脱化石資源化が世界中で喫緊の課題となる中、木

材をはじめとする植物由来材料の二酸化炭素吸収・固定機能や自然界での生分解性などの特徴があらためて見直されてきています。木材を産出する山村地域で脱炭素社会の主役となる素材が製造・発信され、経済発展や地域振興につながるよう、林産試験場では今回得られた道産樹種によるCNFについての知見を基に開発を進めていきます。

■参考文献

- 1) Kazuho Daicho, Tsuguyuki Saito, Shuji Fujisawa, Akira Isogai: *ACS Appl. Nano Mater.* 1(10), 5774–5785 (2018).
- 2) ISO/TS20477:2023
(<https://www.iso.org/standard/83010.html>)
- 3) 田島健次, 小瀬亮太, 松島得雄, 石田竜弘, 安藤英紀: 醸造協会誌, 114(9), 540-549 (2019).
- 4) 門脇宏則: 東レ理科教育賞, (公財) 東レ科学振興会 (2006)
- 5) Tsuguyuki Saito, Ryota Kuramae, Jakob Wohler, Lars A. Berglund, Akira Isogai: *Biomacromolecules*, 14, 248 (2013).
- 6) D. T. Page and F. El-Hosseiny: *J. Pulp and Paper Science*, 9, 99-100 (1983).
- 7) Takashi Nishino, Ikuyo Matsuda, Koichi Hirao: *Macromolecules*, 37, 7683-7687 (2004).
- 8) 英興株式会社HP
(https://eikoh-kk.co.jp/tecdata/silicaglass_data.html)
- 9) Kojiro Uetani, Takumi Okada, Hideko T. Oyama: *Biomacromolecules*, 16 (7), 2220-2227 (2015).
- 10) Guantong Wang, Masaki Kudo, Kazuho Daicho, Sivasankaran Harish, Bin Xu, Cheng Shao, Yaerim Lee, Yuxuan Liao, Naoto Matsushima, Takashi Kodama, Fredrik Lundell, L. Daniel Söderberg, Tsuguyuki Saito, Junichiro Shiomi: *ACS Nano Letters*, 22(21), 8406-8412 (2022).