

# セルロースナノファイバーを利用した分析技術



藪谷 智規

## 1 はじめに

セルロースナノファイバー (CNF) は、植物繊維を物理的・化学的処理によって、繊維径が nm オーダーになるまで解繊して得られる素材であり、カーボンニュートラル、生分解性の観点から環境適合性の高い材料として注目されている。CNF はセルロースの微細繊維の集合体であり、繊維同士の水素結合により乾燥体、樹脂補強材、成形体は高い機械的強度を示す。CNF を含む各種樹脂補強材間の物性値比較について表 1 にまとめた<sup>1)2)</sup>。このほかにも、高粘度、チキソトロピー性など、通常の繊維分散体やポリマーとは異なる物性を有しており、精力的に研究が進められている。

本稿では、このような CNF の特性を活かした分析技術への応用例について、近年報告された論文等に基づき現況を概説する。

表 1 樹脂補強用素材等にかかわる物性値の比較

| 補強用繊維                       | CNF                | 炭素繊維<br>PAN 系 | アラミド<br>繊維<br>Kevlar® 49 | ガラス<br>繊維 | 鉄    |
|-----------------------------|--------------------|---------------|--------------------------|-----------|------|
| 密度/g cm <sup>-3</sup>       | 1.5                | 1.82          | 1.45                     | 2.55      | 7.87 |
| 弾性率/GPa                     | 140                | 230           | 112                      | 74        | 206  |
| 強度/GPa                      | 3(推定値)             | 3.5           | 3                        | 3.4       | 0.4  |
| 熱膨張/<br>ppm K <sup>-1</sup> | 0.1                | 0             | -5                       | 5         | 12.1 |
| 価格/円 kg <sup>-1</sup>       | 400 (5%<br>水分散)    | 3000          | 5000                     | 200-300   | 100+ |
| 透明性                         | ○<br>(化学解繊<br>CNF) | ×             | ×                        | ○         | ×    |
| リサイクル性                      | ○                  | △<br>(難燃)     | ○                        | ×         | —    |
| 表面平滑性                       | ○                  | ×             | ×                        | ×         | —    |

NEDO グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発 H22-24 年度成果報告書 (2013)<sup>1)</sup> 及び株式会社北海道二十一世紀総合研究所、セルロースナノファイバーの素材供給拠点形成及び市場可能性調査事業報告書 (2017)<sup>2)</sup> を参考に透明性にかかわる記述を追記

## 2 CNF の透明性を利用した分析化学的利用

CNF の調製法として、主に機械的解繊法および化学的解繊法の 2 種類がある。機械的解繊法では、高圧ホモジナイザー、グラインダー (砥石)、水中対向衝突 (カウンターコリジョン) 法など、パルプ繊維に機械的なせん断力を与えることで解繊する方法である<sup>3)~6)</sup>。化学的解繊法ではセルロース繊維の水酸基を荷電性の官能基とすることで、繊維形態や結晶性を維持しつつ、静電的な反発力と浸透圧に基づき軽微な機械処理でセルロース単繊維まで解繊できる<sup>7)8)</sup>。繊維幅は 4~5 nm 程度となり、液中にセルロース単繊維が孤立分散した高粘度のスラリーの製造が可能である。荷電性官能基の導入法としては、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル (TEMPO) 触媒による 6 位の一級水酸基にカルボキシ基を導入する方法が知られている。化学的解繊法には、他にもカルボキシメチル化、リン酸エステル化、亜リン酸エステル化、ゼンテート化、スルホン酸エステル化などが報告されている<sup>9)</sup>。この化学的解繊で得られる CNF は全光線透過率が 95% 以上を示すものもあり、この化学的解繊 CNF を乾燥することで得られる“透明な紙 (シート、フィルム)”は分光分析分野への活用が期待できる。

Ying らのグループでは、TEMPO 酸化 CNF を用いた透明な紙を用いた分析デバイス (Nanopaper-based analytical devices: nanoPADs) と細胞培養基材 (nanofibrillated adherent cell-culture platforms: nanoFACEs) を開発した<sup>10)</sup>。TEMPO 酸化 CNF を脱水、乾燥して得られたシートは高い平滑性 (1 μm の範囲での表面の凹凸が 10 nm 以内) と透明性 (350~800 nm での波長域での全光線透過率 95% 以上) を示した。このシートを nanoPADs に利用したところ、紙製デバイスの特長の一つであるポンプフリーでの検液の送液が可能であった。このデバイスを、2 種類の酵素 (グルコースオキシダーゼ、ホースラディッシュペルオキシダーゼ) の反応を利用したグルコースの比色分析及び、金ナノ粒子を利用した表面増強ラマン散乱によるローダミン B の検出に適用している。nanoFACEs では、CNF 基材上で培養した細胞を高解像度で蛍光観察できた。

さらに、透明 CNF の血液型判定テスト (blood typing test) 用ゲル媒体としての利用がある<sup>11)</sup>。血液型判定テストの一種である凝集法は、血液と検出のための抗体を混合した際に生じる凝集や溶血現象を評価する手法である。遠心力を印可した場合に、ゲル上部に凝集物が残存する場合を positive、凝集が発生せず添加試料がゲルを浸透し、遠心チューブの底に沈殿すれば negative として判定される。TEMPO 酸化 CNF は高透明かつ高粘性のゲル状態であり、ゲル内部には微細繊維により 3 次元的な網目構造が形成されている。この報告では、TEMPO 酸化 CNF 水分散体を用いて血球凝集物の分離が可能であり、その高い透明性により凝集状況が容易に視認できた。

### 3 センサー素子の感応部マトリクスとしての利用

CNFは静置した状態（せん断力を印加しないで放置している状況）で粘度の高い状態が維持され、攪拌・振とう等のせん断力を印加すれば粘性が下がるチキソトロピック性を示す。この特長を活用した製品例としては塗料やボールペンインク等が挙げられ、使用するまでは高粘性を維持し、いざ使用する際にせん断力を印加することでスムーズに塗工、吐出させることができる。この性質を薄膜形成やシート基材の作製にも活用可能である。またCNFは乾燥のみで微細繊維が絡んだ強靱なシートやフィルムを得ることが可能であり、CNF分散媒にあらかじめ酵素や抗体等の生体素子を混合しておけば、化学結合等を利用せずとも生体素子にストレスなく（失活等を誘発せずに）物理的に包含できる。また、セルロース膜は有機溶媒等にも比較的強いいため、センサーデバイスにおける感応部のマトリクスとして利用可能である。実際、これらの特長を活用した電気、光学分析デバイスへの適用例がいくつか報告されている。

KogaらはCNFシートを用いる柔軟性の高いセンサー基材を開発した<sup>12)</sup>。CNFシート上に酸化亜鉛ナノワイヤーを析出させた後、その表面上に鉛筆で線描することで導電部を形成させた基材を作製した。CNFシートはしなやかさ、加工性、柔軟性、生分解性をセンサー基材に与るとともに、酸化亜鉛ワイヤーからは半導体ガスセンサー性を付与できる。表面は適度に凹凸があり、鉛筆で基材表面をなぞることで電氣的導通部を容易に形成可能である。このセンサーを用いてNO<sub>2</sub>の検出を行っている。

CNFについては多孔性も特長の一つであり、フィルター、エアロゲル等への応用が行われている。多孔性に関する分析化学的利用としては、酵素、抗体等のセンシング可能な生体分子の固定が挙げられる。PaulrajらはCNFを基材とした多孔性マイクロカプセルを作製した<sup>13)</sup>。このマイクロカプセルは中空であり、カプセルの外殻部分がCNFを含む多孔性高分子膜、カプセル内部にグルコースオキシダーゼ（GOx）を固定している。殻を構成するCNF膜は、低分子は透過できるが、高分子は透過できないように設計されている。このマイクロカプセルを用いてGOxに基づくグルコースのセンシングに適用している。

### 4 おわりに

紙産業界では、デジタル化の進展に伴う情報・印刷用紙の構造的な需要減少があり、パルプの新規用途、消費拡大のための新規材料としてCNFにかかる期待は非常に高いものがある。さらに、持続可能な開発目標（SDGs）や海洋プラスチック問題とも関連して、バイオマス素材の活用に向けた潮流はますます強まることが予想される。本稿でも解説したように、CNFはそのユニークな物性から材料、化学分野での地歩を着実に固め

つつある。ただ、CNFを用いた研究で留意すべきこととして、CNFは原料、作製法で性状や物性が大きく変化すること点が挙げられ、自身の利用法に応じたCNFを選択する必要がある。また、CNFについてはウェット品だけでなく、乾燥品や化学修飾（疎水化）CNF、樹脂混合用マスターバッチなどさまざまな種類のものが開発されている。百聞は一見にしかず（百聞は一触にしかず）であり、CNFサンプルを実際に手に取りいろいろ試してみることで研究応用に関するアイデアが生まれると思われる。サンプル提供企業については、部素材産業—CNF研究会（事務局：近畿経済産業局、地域独立行政法人京都市産業技術研究所）が最新の「セルロースナノファイバー関連サンプル企業一覧」を作成しており、その内容は随時更新されている<sup>14)</sup>。CNFサンプル品の入手及び試作に関して今後の参考とされたい。

### 文 献

- 1) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構：NEDO グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発 H22-24 年度成果報告書（2013）。
- 2) 株式会社北海道二十一世紀総合研究所：セルロースナノファイバーの素材供給拠点形成及び市場可能性調査事業報告書（2017）。
- 3) A. F. Turbak, F. W. Snyder, K. R. Sandberg : *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, **37**, 815 (1983)。
- 4) H. Yano, S. Nakahara : *J. Mater. Sci.*, **39**, 1635 (2004)。
- 5) K. Abe, S. Iwamoto, H. Yano : *Biomacromolecules*, **8**, 3276 (2007)。
- 6) T. Kondo, R. Kose, H. Naito, W. Kasai : *Carbohydr. Polym.*, **112**, 284 (2014)。
- 7) T. Saito, A. Isogai : *Biomacromolecules*, **5**, 1983 (2004)。
- 8) T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, A. Isogai : *Biomacromolecules*, **8**, 2492 (2007)。
- 9) A. Isogai : *Adv. Mater.*, Ahead of Print, (2020)。
- 10) B. Ying, S. Park, L. Chen, X. Dong, E. W. K. Young, X. Liu : *Lab Chip*, **20**, 3322 (2020)。
- 11) R. Curvello, L. Mendoza, H. McLiesh, J. Manolios, R. F. Tabor, G. Garnier : *ACS Appl. Bio. Mater.*, **2**, 2355 (2019)。
- 12) H. Koga, K. Nagashima, Y. Huang, G. Zhang, C. Wang, T. Takahashi, A. Inoue, H. Yan, M. Kanai, Y. He, K. Uetani, M. Nogi, T. Yanagida : *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 15044 (2019)。
- 13) T. Paulraj, S. Wennmalm, A. V. Riazanova, Q. Wu, G. A. Crespo, A. J. Svagan : *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 41146 (2018)。
- 14) 経済産業省近畿経済産業局：セルロースナノファイバー関連サンプル企業一覧：[http://tc-kyoto.or.jp/2020/02/CNF\\_Sample\\_9th.pdf](http://tc-kyoto.or.jp/2020/02/CNF_Sample_9th.pdf) (2020年12月27日最終確認)。



藪谷智規 (Tomoki YABUTANI)

愛媛大学社会連携推進機構紙産業イノベーションセンター（〒799-0113 愛媛県四国中央市妻鳥町乙127）。名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士（工学）。〈現在の研究テーマ〉紙製品、紙製分析デバイスの開発及びセルロースナノファイバーの利活用に関わる研究。〈主な著書と出版社名〉“リンの分析”（分担執筆）、朝倉書店。〈趣味〉鉄道・バス旅、四国遍路歩き、広島カープ野球観戦。  
E-mail : yabutani.tomoki.tj@ehime-u.ac.jp