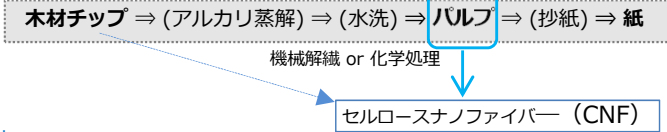


セルロースナノファイバー(CNF)の応用

木質などの植物組織の主成分であるセルロースはグルコースがβ-1,4結合したホモポリマーで、分子鎖は直鎖状の構造となり水素結合により微結晶化しています。生合成されたセルロース分子は規則正しく集合し幅が約3nmのシングルセルロースナノファイバーとなり、さらに、この基本単位が数本の束になり幅15~20nmのセルロースナノファイバーを形成します。木質組織は、シングルセルロースナノファイバーがヘミセルロースやリグニンを接着剤として集合積層した構造ですので、接着剤成分を取り除き、ほぐせばセルロースナノファイバーが得られます。



● CNFの製法

分類 (主な開発機関)	解繊・分散方法	特長
機械的処理による方法	グラインダー・高圧ホモジナイザー・ビーズミル等を用いて、強いエネルギーをかけて機械的に解繊させる。	親水性
ACC法 (九州大学、中越パルプ)	ACC (水中カウンターコリジョン) 水懸濁セルロースを相対するチャンパーから1点に向けて同時にジェット噴射し弱い分子相互作用を優先的に開裂させる。	両親媒性 未変性で疎水性
水熱メカノケミカル法 (産総研)	精製パルプではなく木粉を原料とする。予備の粉碎処理した木粉を压力容器内で100℃以上の熱水で処理し、ヘミセルロースを加水分解させる。強固な木質構造を脆弱化した後、機械解繊(ディスクミル)を行う。リグニンは残る。	親水性 木粉が原料
機械的処理と化学的処理を併用する方法	化学的処理(TEMPO酸化)後に、水懸濁液を簡単な機械的処理で解繊させる方法。酸化触媒のTEMPOと臭化ナトリウムに主酸化剤の次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)とともに反応させるとC6位の1級OH基がCOOH基まで酸化される。	親水性 完全ナノ化が可能
リン酸エステル化 (王子ホールディングス)	化学的処理(リン酸エステル)後に、水懸濁液を機械解繊させる方法。パルプ中のセルロース分子にリン酸基を導入し、水の浸透圧効果とイオンの静電的斥力の発現により、低エネルギーで完全ナノ化させる。3~4nm, >10nm	親水~疎水性 完全ナノ化疎水性も可能
パルプ直接混練法(京都プロセス) (京都大学、京都市産技研)	パルプをリファイナー等で予備解繊後、有機溶媒中で化学変性(OH基エステル化等)を行う。乾燥させた変性未解繊パルプは樹脂との溶融混練時に強いせん断エネルギーが加わることで解繊されCNFが樹脂中に均一分散された複合樹脂が得られる。	疎水性 実用性の高い樹脂補強
酵素分解法 (森林総研)	超音波、ボールミル等の機械処理と酵素的作用(加水分解)を併用し、温和な温度条件でナノ化を行う。	親水性 省エネルギー

● CNFの特長と期待される用途

特長	期待される用途例	実用例
軽量、高強度・高弾性	樹脂やゴムの補強剤	シューズ中敷きスポンジ材
可視光波長より微細	透明シート、透明太陽電池、ディスプレイ材料、透明エアロゲル	
低熱膨張	電子部品、電子基板	
高チクソトロピー性	塗料・インキ・化粧品・食品などの増粘剤	ボールペン
凝集性	ガスバリア材、食品包装材	
大表面積	ろ過・吸着剤、機能素材担持	抗菌・消臭剤(紙おむつ)、トイレクリーナー
ネットワーク形成	塗膜補強、高性能モルタル、透明エアロゲル(断熱材)	
高剛性・高減衰	音響材料	高音質スピーカー・ヘッドホン
高熱伝導率	電子部材、透明放熱材	

● CNFの供給体制¹⁾

メーカー	製法	繊維径	形態	能力	開始日
王子ホールディングス	リン酸エステル化法	3~4nm, >10nm	水分散体	実証機 40トン/年	
		3~4nm	透明フィルム	開発段階 サンプル提供	
日本製紙	TEMPO酸化法	3~4nm	水分散体	量産機 500トン/年	2017年4月
	パルプ直接混練法	数10nm~数μm	樹脂複合材	実証機 10トン/年	2017年4月
星光PMC	パルプ直接混練法	"	樹脂複合材	量産機 70トン/年 ²⁾	2017年末
中越パルプ工業	ACC法(水中対向衝突法)	数nm~数μm	水分散体	量産機 100トン/年	2017年6月
大王製紙	機械処理法	20nm~数100nm	水分散体	量産機 100トン/年	
			樹脂複合材	開発段階 サンプル提供	

1)各社ニュースリリースをもとに 2)CNFベース

● CNFと樹脂の複合化に関連した受託研究・試験 (DJKが対応可能な項目)

- ・パルプ直接混練法によるCNF強化樹脂の試作と評価(二軸押出混練)
- ・水分散CNFのゴムラテックスへの添加、CNF強化ゴム材料の試作と評価
- ・熱硬化性樹脂、反応性オリゴマーとCNFの複合化検討
- ・水分散CNFの水系増粘剤としての性能評価
- ・バイオマス由来原料を用いたポリマーの合成と評価

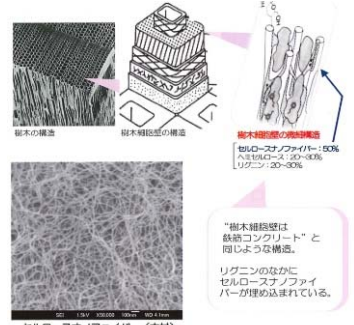
お気軽にお問い合わせ下さい
担当: ㈱DJK 受託研究部

CNF/樹脂複合化に関連する装置の例



木質バイオマスの組成

成分	比率(%)	構造	
セルロース	約50	β-グリシドキシ結合ホモポリマー	結晶性
ヘミセルロース	20~30	コポリマー	非晶性
リグニン	20~30	モノリグノール重合体フェニルプロパン構造	架橋構造

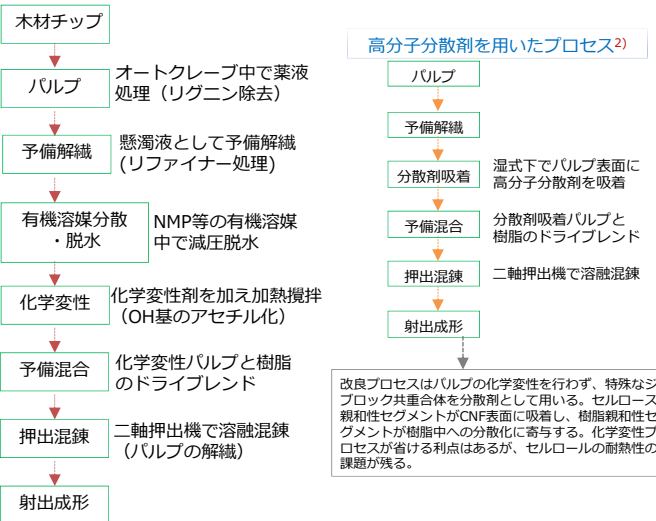


セルロースナノファイバー (CNF)
SEM画像: 京都大学 産学連携 18-1

CNF (結晶) の物性

項目	物性値
密度 (g/cm ³)	1.5
引張弾性率 (GPa)	120-140
引張強度 (GPa)	3
線膨張係数 (ppm/K)	0.1-0.2
熱分解温度 (°C)	
熱伝導率 (W/m·K)	2.8
屈折率 (-)	1.58

● 京都プロセス¹⁾



パルプ直接混練法で調製したCNF強化樹脂の機械物性 (曲げ特性)^{1,3)}

	曲げ弾性率 (GPa)			曲げ強さ (MPa)		
	非強化樹脂	変性パルプ 10wt%強化	強化/非強化	非強化樹脂	変性パルプ 10wt%	強化/非強化
PA6	2.2	5.4	2.4 倍	91.2	159	1.7倍
PA12	1.2	3.2	2.7 "	52.2	88.8	1.7 "
POM	2.3	5.6	2.4 "	77.7	129	1.7 "
PE	1.1	2.4	2.2 "	24.0	42.4	1.8 "
PBT	2.3	4.4	1.9 "	80.2	113	1.4 "
ABS	2.0	3.8	1.9 "	62.6	87.3	1.4 "
PC/ABS	3.0	5.6	1.9 "	98.4	115	1.2 "
PA66	2.5	4.3	1.7 "	102	128	1.3 "
m-PPE	2.0	3.3	1.6 "	71.0	97.6	1.4 "
PP	2.1	2.8	1.3 "	58.0	67.1	1.2 "
PC	2.4	3.6	1.5 "	94.7	115	1.2 "
PS	3.1	4.1	1.3 "	95.2	66.3	0.7 "

- ・パルプの化学変性により樹脂への分散性が向上し、従来の樹脂との溶融混練可能な温度は180℃から250℃程度まで広がり、汎用エンブラとの溶融混練が可能となった。
- ・上記表から、CNF補強効果が高い樹脂として、①加工温度が250℃以下、②極性基やヘテロ元素を含有する樹脂が挙げられる (PA6、PA12、POM、PE、PBTなど)。
- ・OH基の置換度(DS値)が高くなるほど耐熱性(熱分解温度)は向上するが、CNF結晶化度は低下する傾向があり、樹脂ごとに適正なDS値がある (0.5~2.5)。

【参考文献】

- 1) プラスチック成形加工学会 第29回年次大会予稿集, p.319-322 (2018)
- 2) 高分子学会高分子ナノテクノロジー研究会18-1要旨集, p.1-2 (2018)
- 3) 高分子学会 エコマテリアル研究会18-1, 要旨集, p.7 (2018)