

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の特徴である軽量かつ高強度・高弾性により樹脂やゴムの補強剤としての用途、また高チクソトロピー性から塗料・インキ化粧品食品などの増粘剤などの用途として期待されております。

● CNF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
熱伝導率 (W/m·K)	2.8
屈折率 (-)	1.58

● 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	機械的処理法 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/丸レフ) 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。	両親水性	未変性で疎水化
	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。予備的粉砕処理した木粉を圧力容器内で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 TEMPO酸化法 (東京大学、日本製紙) 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反発力の発現により、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 疎水変性も 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の作用 (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

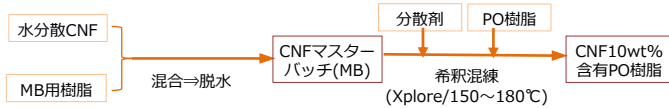
● CNF系樹脂複合材料の調製【DJK検討事例】

●概要

機械的処理により得られた未変性CNFをポリオレフィン (PO) 中に微分散させてCNF強化樹脂とする処方について検討しています。現在、以下の方法について適否を検討中です。

1) 湿式法

CNF水分散体 (濃度2wt%) を樹脂組成と混合および脱水し複合材 (CNF:5~20wt%) マスターバッチ (MB) とします。これを希釈混練させて所定濃度の複合樹脂とします。



- ①水分散CNF濃度を20~50wt%とし、CNFの熱劣化を避けるため樹脂組成物と低温下で混合⇒脱水し、良分散性マスターバッチ化。
 - ②MBをポリオレフィン樹脂(PP, LDPE)で希釈混練 (ラボプラストミル) させてCNF10wt%含有の強化樹脂とします。
- 各社水分散CNFにおいて何れも良分散のCNFコンポジットを得ることが確認できました。

使用材料

材料	略称	品名
強化繊維	CNF	CNF水分散体(CNF1~4wt%) A社 B社 C社
MB用樹脂	—	—
希釈樹脂	PP	ホモタイプ
	PE	LDPE
分散剤	—	—

- ・混練方法・温度: Xplore MC 15HT (混練温度:150~180℃目標)
- ・プレス成形: シート厚さ:t1mm, プレス温度:150~80℃

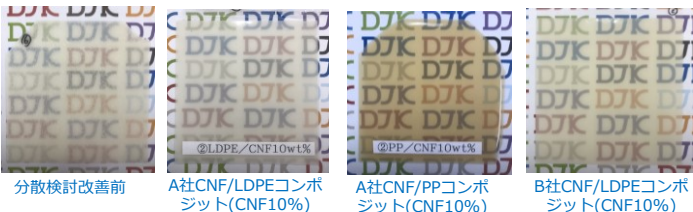


水分散CNF



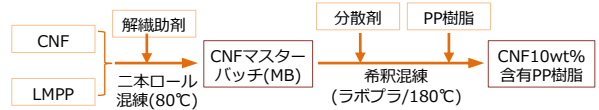
卓上混練機 MC 15HT

● CNF分散検討サンプル



2) 乾式法

CNFの乾燥粉末を用いて、CNF高濃度のマスターバッチ (MB) を調製します。このMBを分散剤存在下でPP樹脂に加えて希釈混練を行い、CNF濃度10wt%の複合樹脂 (CNF強化樹脂) を得ます。下図が作製フローです。



- ①MBのCNF濃度は50wt%とし、CNFが熱劣化しない温度域で低融点PP (LMPP) と溶融混練を行います。混練は二本ロールを用いて乾燥時に再凝集したCNFを再度解繊させるための高せん断下の条件探索と、解繊剤の有効性について検討します。
- ②MBをPP樹脂で希釈混練 (ラボプラストミル) させてCNF10wt%含有の強化樹脂とします。希釈混練時、有効な分散剤を探索します。

使用材料

材料	略称	品名
強化繊維	CNF	CNF乾燥体
MB用樹脂	LMPP	低立体規則性ポリプロピレン
希釈樹脂	PP	ホモタイプ
解繊剤	ジメチル尿素	TCl試薬



φ150二本ロール

PP樹脂とCNF-MBの希釈混練¹⁾

Entry No.	1	2	3	4	5	6
PP (Homo)	100	90	80	70	70	70
MB (CNF:50wt%)	-	-	20	20	20	20
LMPP	-	10	-	-	-	-
分散剤-a (MAPP)	-	-	-	10	-	-
分散剤-b (共重合樹脂)	-	-	-	-	10	-
分散剤-c (共重合樹脂)	-	-	-	-	-	10
CNF含有率 (%)	0	0	10	10	10	10

1) 質量%



二本ロールによるMB調製時の様子

● CNFと樹脂の複合化に関連した受託研究・試験

- 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



混練用二軸押出機 (加工技術研究所)



多層Tダイ成形機 (加工技術研究所)



万能試験機 (加工技術研究所)