

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23380101

研究課題名(和文)セルロースナノファイバー製造技術の総合的評価

研究課題名(英文)Fundamental study on the extraction of uniform nanofibers from plant-biomass

研究代表者

矢野 浩之 (Yano, Hiroyuki)

京都大学・生存圏研究所・教授

研究者番号：80192392

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円、(間接経費) 4,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、各種セルロースナノファイバー製造技術について長所、短所を明らかにし、用途に応じた製造技術を明らかにすることを目的に行った。リファイナーによる予備解繊を行ったネバードライの針葉樹漂白クラフトパルプを原料とし、高圧ホモジナイザー、グラインダー、ビーズミル、二軸混練機により製造したナノファイバーについてTEM/SEM画像、結晶性、熱分解挙動、沈降性、水分散液粘度、繊維複合透明樹脂材料の直線透過率や強度特性などを明らかにした。また、解繊が困難な乾燥コットンについてグラインダー処理と高圧ホモジナイザー処理の組み合わせにより、均一なナノファイバーを得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：The process to extract cellulose nanofibers from wood pulp was studied to find out advantage and disadvantage of fibrillation equipment such as grinder, high-pressure homogenizer, bead mill and twin screw extruder. The refiner treated bleached kraft pulp (soft wood) was treated at various times with the equipment. FE-SEM images of fibrillated pulp differed with the equipment and the number of passes. The degree of decrease in crystallinity, changes in molecular weight of cellulose and thermal durability evaluated by TGA with the increase of the number of passes were clarified for each equipment. The tensile properties of the sheet prepared from the fibrillated pulp were compared. On the basis of the results, we succeeded to fibrillate the raw dried cotton fibers into individual cellulose nanofibers by chemical purification (removal of non-cellulosic components) and a pretreatment by a high-speed blender (breaking down of fiber structures), combined with high-pressure homogenization.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・接着・木質材料

キーワード：セルロース ナノ材料 バイオマス ナノファイバー

1. 研究開始当初の背景

植物細胞壁は幅 4nm のセルロースマイクロフィブリルが数本の束となったセルロースマイクロフィブリル束が基本骨格となっており、マイクロフィブリルやセルロースマイクロフィブリル束さらにはマイクロフィブリル束が数十〜数百 nm の束となっているマイクロフィブリル化セルロースをセルロースナノファイバーと呼ぶ。

セルロースナノファイバーは、セルロースの伸びきり鎖微結晶で出来ているため、鋼鉄の 1/5 の軽さで、その 5 倍の強度を有し、線熱膨張係数がガラスの 1/50 以下と極めて小さい。さらに、弾性率が -200℃ から +200℃ の範囲でほぼ一定である。

このような高性能でかつ無尽蔵といっても良いナノファイバーでありながら、ナノファイバーレベルまでの解繊コスト、ナノファイバー故の取り扱いの難しさなどから、その工業的利用はこれまでほとんどなされてこなかった。しかし、近年、新規の低環境負荷グリーンナノ材料として北欧や北米で急速に研究が活発化している。

これまでのセルロースナノファイバー関連研究を概観すると、もっとも重要な研究課題の一つはセルロースナノファイバー製造技術の用途適性評価であることがわかる。低濃度での解繊技術としては高圧ホモジナイザー法、超高圧ホモジナイザー法、グラインダー磨砕法、凍結粉碎法、超音波解繊法が、一方、高濃度での解繊技術としては二軸混練機などを用いた強せん断混練法やボールミル粉碎法などがあるが、実のところ、どの製造技術がコスト/パフォーマンスの点で優れているのか、誰も答えを持っていない。例えば、低濃度での解繊は均一なナノファイバーを得やすいが、解繊効率やその後の脱水プロセスに起因してコスト高である。一方、固形分が数十%程度のパルプ・水混合物を出発点とした解繊技術は、効率は良いが均一なナノ解繊を行いにくい。

製造コストを考えなければ、木材パルプの均一ナノ化は酵素処理や化学修飾等を併用し複数回の機械的解繊処理を行うことで可能である。また、こうして製造したナノファイバーは、強度や耐熱性が求められない紙力増強剤、包装容器あるいはコーティング材料に用いる分には問題はない。しかしながら、セルロースナノファイバーを自動車や家電用樹脂の補強材料あるいはエレクトロニクスデバイスの透明樹脂補強繊維といった先進的用途に用いようとする状況は異なる。製造プロセスで機械的、あるいは化学的に劣化したセルロースナノファイバーは耐熱性や強度特性に劣り、樹脂複合材製造プロセスにおける熱処理、製品の長期耐久性等を考えると、もはや補強繊維に用いることは出来ない。このことから将来的なナノファイバー材料の展開を考えると、ナノファイバー製造技

術の優劣を単なるナノ繊維化の程度ではなく、機械的・熱的特性も考慮した解繊技術として早急に議論、評価する必要がある。

2. 研究の目的

本研究は、各種セルロースナノファイバー製造技術について長所、短所を明らかにし、用途を考慮したコスト/パフォーマンスに優れたナノファイバー製造技術を明らかにすることを目的に行った。

3. 研究の方法

3.1 試料

実験には、リファイナーによる予備解繊を行ったネバードライの針葉樹漂白クラフトパルプを用いた。

3.2 解繊処理

解繊処理には、代表的なセルロースナノファイバー製造技術である高圧ホモジナイザー（スターバースト、㈱スギノマシン）、グラインダー（スーパーマスコロイダー、増幸産業㈱）、ビーズミル（ニュービスコムル、アイメックス㈱）、二軸混練機（15mm 径、㈱テクノベル）を用いた。

3.3 解繊度の評価

ナノファイバーおよびシートについてデジタルマイクロスコープ、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡による形態観察、窒素ガス吸着による比表面積測定を行った。また、ナノファイバー水溶液について動的光散乱による擬似的繊維径分布評価および濾水性評価を行った。さらに、樹脂含浸シートにおける直線光透過率測定を行い、それらを総合して、異なる解繊技術間で相対的に解繊度を評価した。

3.4 物理的および力学的特性の評価

解繊後の試料について X 線解析により結晶性および熱重量分析による耐熱性を評価した。また、粘度法により平均分子量を評価した。さらに、シートを作成し引張試験による強度評価を行った。

4. 研究成果

リファイナー処理パルプおよび各種解繊装置で作成したナノファイバーの代表的な SEM 像を図 1 に示す。解繊装置により得られる CNF の形態が異なる。グラインダー処理、高圧ホモジナイザー処理では比較的細長い繊維が得られるのに対し、ローターを中心としたニーディングで解繊を進める二軸押出機では、均一ではあるが少し太かつ縮れた様な繊維が得られる。ビーズミル処理は、細長い、処理回数の多い高圧ホモジナイザー処理と比べると均一性は劣るといえる。

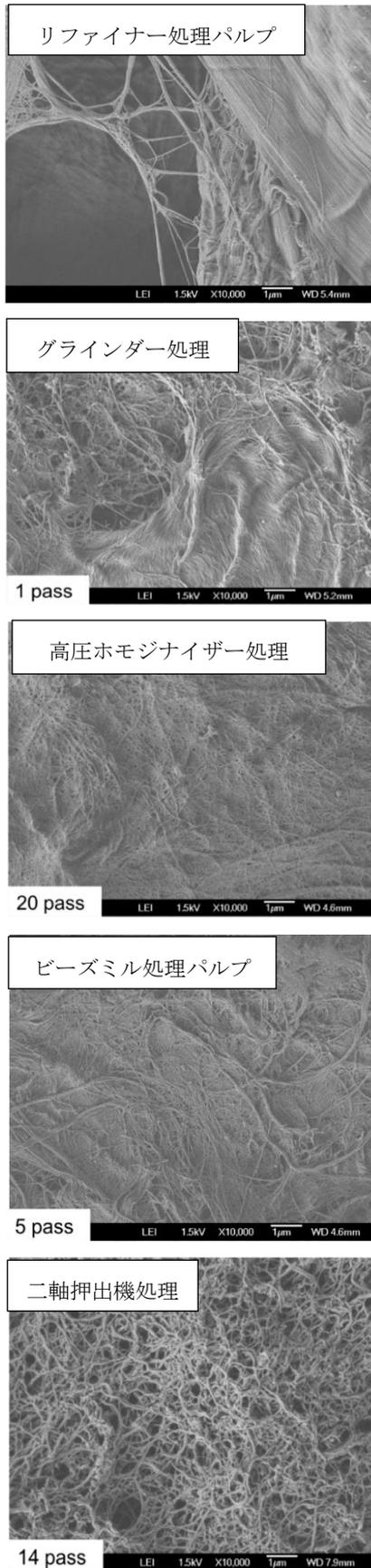


図1 CNFの形状

図2にCNFシートにアクリルモノマーを含浸しUV硬化させた樹脂複合体の直線透過率を示す。横軸は処理回数である。可視光波長(400-800nm)の1/10以下のエレメントになると光の散乱を生じなくなることから、屈折率の近い樹脂により空隙を充てんしたCNFシートの直線透過率は、CNF幅の分布の指標となる。グラインダー処理は少ない処理回数から高い透明性を示す。すなわち、均一なCNFが得られる。これに対して、高圧ホモジナイザー処理および二軸押出機処理は、処理回数の増加とともにほぼ直線的に直線透過率は増大した。ビーズミルは処理回数の増加とともに透明性が低下しているがシートのX線解析から、これは粉碎されたジルコニアビーズの混入によることが明らかとなった。

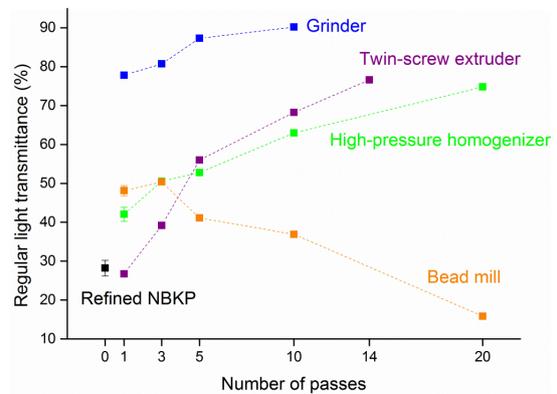


図2 処理回数と透明性の関係

解繊度と機械的損傷の関係として、図3に処理回数の増加に伴うCNFの結晶化度の変化について示す。直線透過率が80%前後となった状況、すなわちグラインダー(GR) : 1回処理、二軸押出機(TSE) : 14回処理、高圧ホモジナイザー(HH) : 20回処理(図1)で比較すると、高圧ホモジナイザー法が比較的損傷が少ないことが明らかとなった。ビーズミル処理(BM)についても粉碎されたビーズのコンタミネーションが起こったが、損傷は少ないといえた。

同様の傾向は、粘度法で評価した平均分子量においても得られている。

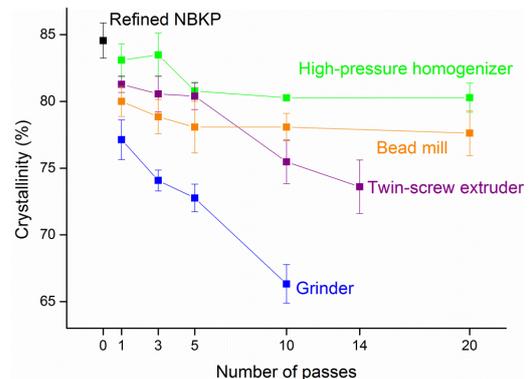


図3 処理回数と結晶化度の関係

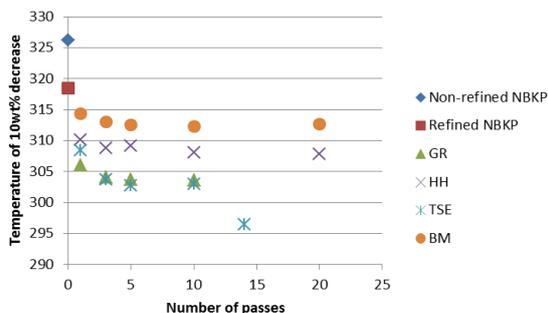


図4 処理回数と10%重量減少温度の関係

CNFによる樹脂補強を考えたとき、多くは熱可塑性樹脂との熔融混練による複合化となる。その際、CNFは熱とせん断力を受け、熱劣化を生じ、それが補強性の低下に繋がることが多い。そこで耐熱性の指標として10%の重量減少を生じる温度について評価した。漂白クラフトパルプは10%を超えるヘミセルロースを含み、重量減少はセルロースおよびヘミセルロースの熱分解により生じることから、熱分解挙動は、機械的解繊過程でのCNFの切断(分子量低下)、結晶性の低下を反映する指標としても考えられる。

図4より10%の重量減少を生じる温度は、処理回数の増加に伴い低下することがわかる。その傾向は、CNFの結晶化度および平均分子量の低下と良く対応しており、二軸押出機やグラインダーによる処理では、処理回数の増加に伴って直線的に熱分解温度が低下したのに対して、高圧ホモジナイザー処理やビーズミル処理は処理回数の影響が少ないことが明らかになった。

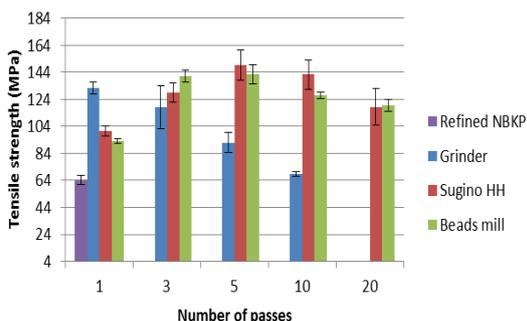


図5 CNFシートの引張強度

同様の傾向はCNFシートの強度特性にも表れている(図5)。グラインダー処理では処理回数が増加するにつれてシート強度が低下するのに対して、高圧ホモジナイザー処理、ビーズミル処理は、シート強度はあまり低下しない。

以上から、製造プロセスで機械的、あるいは化学的に劣化したセルロースナノファイバーは耐熱性や強度特性に劣り、樹脂との複合化において受ける熱処理の影響が大きく、

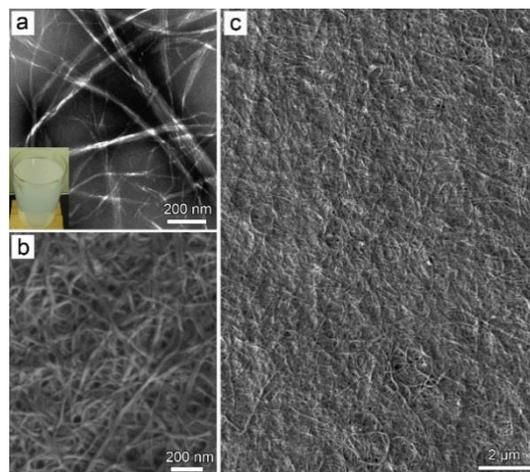


図6 乾燥したコットンパルプから製造したセルロースナノファイバー

それは複合材料の長期耐久性に影響すると思われる。ナノファイバー製造技術の優劣を単なるナノ繊維化の程度ではなく、機械的・熱的特性も考慮した評価が重要である。

以上の結果をもとに解繊が困難な乾燥コットンのナノファイバー化を試み、グラインダー処理と高圧ホモジナイザー処理の組み合わせにより、均一なナノファイバーを得ることに成功した(図6)。この手法によれば耐熱性の低下も少なく、高耐熱性のCNFを得ることができる。

セルロースナノ材料には、①高強度・低熱膨張、②リニューアブル(持続性)、③CO₂排出抑制(カーボンニュートラル)、④安全・安心(生体適合性)、⑤マテリアル・サーマルリサイクル可能、⑥低環境負荷(生分解性付与)、⑦農産廃棄物・産業廃棄物の再資源化、など、多くの優れた特性が期待できる。透明材料や構造材料以外に、紡糸して極細・高強度繊維材料を製造することやフィルターや濾過材に用いることも可能であろう。あるいは、ノンカロリーの食物繊維(ダイエタリーファイバー)、安心安全な食べられるナノファイバーとしての利用も考えられる。この様にセルロースナノファイバーは我が国における川上から川下までの幅広い産業、すなわち、製紙産業、化学産業、繊維産業、自動車産業、IT産業、食品産業、医療産業、成型加工業等に関わる材料であり、即効性があるため、持続型社会の構築に向けて、短期間で大きな経済効果が期待できる材料でもある。今後も、セルロースナノファイバーの製造技術について、用途に合わせた研究が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. Hiden A, Abe K, Yano H, Preparation using pectinase and characterization of nanofibers from orange peel waste in juice factories, *Journal of Food Science*, 2014. DOI: 10.1111/1750-3841.12471 (査読有)

2. Chen W, Abe K, Uetani K, Yu H, Liu Y, Yano H, Individual cotton cellulose nanofibers: pretreatment and fibrillation technique, *Cellulose*, 21(3), 1517-1528(2014). DOI:10.1007/s10570-014-0172-z (査読有)

3. Uetani K, Watanabe Y, Abe K, Yano H, Influence of drying method and precipitated salts on pyrolysis for nanocelluloses, *Cellulose*, 21(3), 1631-1639(2014). DOI:10.1007/s10570-014-0242-2 (査読有)

4. Uetani K, Yano H, Semiquantitative Structural Analysis of Highly Anisotropic Cellulose Nanocolloids *ACS Macro Lett.*, 1, 651-655(2012). DOI: 10.1021/mz300109v (査読有)

[学会発表] (計 1 件)

1. Uetani K, Yano H, Semiquantitative Structural Analysis of Highly Anisotropic Cellulose nanocolloids 3rd International Cellulose Conference, 2012年10月11日、札幌

[産業財産権]

なし

[その他]

ホームページ

<http://vm.rish.kyoto-u.ac.jp/W/LABM/cnf>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢野 浩之 (YANO HIROYUKI)
京都大学・生存圏研究所・教授
研究者番号：80192392

(2) 研究分担者

阿部 賢太郎 (ABE KENTARO)
京都大学・生存圏研究所・准教授
研究者番号：20402935