

第1章

セルロースナノファイバーの
工業材料としての資質と応用研究動向

第1節 セルロースナノファイバーの資質と 今後の普及に向けて

九州大学 近藤 哲男

はじめに ～ナノセルロースの資質～

自然界では、分泌分子からナノサイズ、マイクロスケール、さらに高次のサイズへと緻密に組み上げることにより、生物の営みに必要な物性を有する物質が構築される。この挙動では、熱力学的制御が大きく作用している。しかし、生物での構造形成と機能発現には、熱力学制御に加えて生物固有の遺伝(情報)的制御が必要である。初期構造形成段階におけるナノメートルという大きさには、このサイズ領域にしかみられない特別な性質、「適度な秩序と適度な自由度」とを併せ持つ秘密が隠されている。

ナノサイズの代表的な要素物質(ビルディングブロック)として、ナノファイバーが挙げられる。例えば、バイオマスの代表としてみなされる植物細胞壁では、マイクロフィブリルと呼ばれる幅3~4 nmのセルロースナノファイバー(以下「ナノセルロース」という)が集合体となり、配向しながら堆積しており、植物の幹や茎に高い強度を与えている。21世紀に入ってから、産業素材であるパルプ(マイクロメートル幅のセルロース繊維)から、最も小さいとされるエレメントである直径数ナノメートルから数十ナノメートルのナノ・フィブリル(ナノセルロース)が得られるようになった。しかも、このエレメントであるナノセルロースは、高次の階層構造を持つ構造体には創発されていない全く異なる高性能な力学特性を含む優れた機能を示すことが明らかとなってきた¹⁾。ナノセルロース一本一本は、比重が鋼鉄の5分の1で比強度(1~3 GPa)は5倍以上であり、-200~200℃までガラスの50分の1程度の熱膨張変形しか示さない上に、比表面積250 m²/g以上を示す高性能物質だったのである。ナノセルロースが集合する際には、この大きな比表面積により、単独では極めて弱い分子間力の総数を飛躍的に上げ、数の優位性による相互作用の強さを引き出す。したがって、ナノセルロースを細密に充填することができた物質は、鋼鉄よりはるかに強固な「もの」になる。このようなナノセルロースの本質的な材料性質については、多くの総説、成書が発行されているので、それらを参考願いたい²⁻⁸⁾。

2.3 解繊助剤と高分子分散剤の効果

射出成形によって得られる、セルロースと熱可塑性樹脂とからなる複合材において、解繊助剤の存在は強度と弾性率を向上させる効果をもたらす。セルロースと熱可塑性樹脂とを、射出成形で混練するプロセスでは、熱可塑性樹脂中のセルロースに剪断力を伝える必要があり、混練温度と混練時間が重要になる。セルロースの熱劣化を防止するには、低温かつ長時間の混練が適しており、セルロースの熱履歴を低減すれば、熱劣化の防止が実現できる³⁷⁾。

3. CNF 特許情報の調査方法

本稿では、CNFに関する技術開発に傾注する日本の現状を踏まえ、日本特許情報に注目する。

現時点(2018年5月)では、「CNFそのものに相当する日本特許分類」がないため、特許分類だけを活用した特許情報調査には無理がある。そのため、「CNFに相当する技術用語」を用いた特許情報調査を試みる必要がある。

調査対象とする企業及び研究者のCNF関連技術開発テーマへの取り組み状況を公開情報で事前に確認すれば、CNF関連技術開発テーマの概略と、そこに用いられている技術用語を知ることができる場合が多い。

これらを踏まえた、これまでのCNF日本特許及び外国特許に関する情報調査・分析の経験から、下記の調査方法を紹介する。

3.1 「大学や公的研究機関が保有する特許」を調査する場合に適した方法

大学や公的研究機関が保有する特許を調査するには、以下のことを念頭に置いて取り組むのが良い。

- ・「著名な研究者の名前(発明者名)」で特許情報検索をするのが効率的である。
- ・共同発明者が共同研究者であり、共同発明者が企業所属の研究者であるか否かは発明者住所(企業の所在地あるいは個人の居住地)に注目すれば判断可能な例が多い。
- ・同姓同名発明者が存在する場合もある。その際には、「出願人名と組み合わせた特許情報検索」や「特許明細書に記載された発明者住所から所属を推察する」ことで、特許情報検索結果の適否を判断することも必要になる。
- ・企業所属研究者であれば、基本的には特許出願人名は企業名であることが多い。しかしながら、公的研究機関への出向時の発明については例外もあるので、注意が必要になる。
- ・発明者の所属や技術開発の経歴は、「Web検索による発明者名での追跡調査」で目的を達成できることも多い。

3.2 「企業が保有する特許」を調査する場合に適した方法

企業が保有する特許に関する特許を調査するには、以下のことを踏まえて取り組むことが望ましい。

- ・ 特許明細書では、広義にはCNFと称することが可能なさまざまな物質名(CNFの類義語)が用いられている。この状況は「技術用語における企業方言」とでも称すれば良いような状況にあることを理解しておく必要がある。
- ・ 出願人ごとの技術開発への取り組みを紹介する各種情報に基づき、各出願人に適したCNF特許情報検索式を作成する必要がある。
- ・ 本稿では、出願人ごとに「CNF関連特許情報検索に適した技術用語(検索キーワード)」を選定し、出願人ごとにCNF特許情報検索式を作成した。
- ・ 出願人ごとのCNF特許情報検索式を表1にまとめて示す。

CNF特許情報検索は、以下の条件で行った。

- ・ 使用特許データベース：CKSWeb(中央光学出版(株)のご厚意による)
- ・ 検索対象：日本公関係特許(すなわち、公開特許・公表特許・再公表特許)
- ・ 検索対象期間：公開日1993年1月1日以降の公関係特許
- ・ 検索日：2018年1月1日以降(出願人ごとに記載)
- ・ 特許情報検索結果から、CNFに関連すると思われる公関係特許公報を抽出

日本特許における「生死状態」は、以下のいずれかで表現される。

- ・ 生状態：権利主張可能な日本登録特許、出願審査請求が可能な日本公関係特許、日本特許庁で審査中の日本公関係特許
- ・ 仮死状態：指定された期日までに所定の対応をしなければ、権利主張が不可能になる日本登録特許及び日本公関係特許
- ・ 死状態：登録特許では、維持年金支払い停止時や特許侵害訴訟で敗訴した場合に発生。公関係特許では、出願審査請求期限を超えた場合(みなし取下)や拒絶査定に対する所定の対応(意見書の提出など)がなされなかった場合に発生

第2章

セルロースナノファイバーの疎水性媒体への分散性向上のための調整, 表面処理技術

プラスチックとセルロースナノファイバーを複合化しようとするとう水分を含んでいるため困難である。しかし、セルロースナノファイバーから水を除去し乾燥させると、水素結合により強固に凝集を起こしてしまいマイクロサイズの分散しかできない。また、含水状態でプラスチックと直接混練すると、プラスチックの混練温度が高いために水分が急激に蒸発しプラスチックの中で凝集して同じくマイクロサイズになってしまう等の問題が発生してしまう。

そこでまず、セルロースナノファイバーを繊維状に乾燥できる可能性のある真空凍結乾燥で凝集を抑えた乾燥をする方法を試した。方法は図7のように水分分散状態のセルロースナノファイバーを液体窒素で瞬間的に凍結させ、その後真空乾燥を行うことにより、氷が昇華して氷内に分散しているセルロースナノファイバーが取り出せる。

真空凍結乾燥したセルロースナノファイバーをポリプロピレンに10%混練し、分散状態を確認したのが図8である。目視で確認できる凝集体が多く存在し、この手法では分散できないことがわかった。

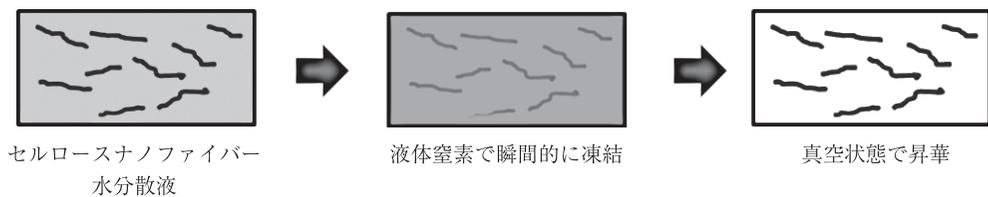


図7 真空凍結乾燥方法

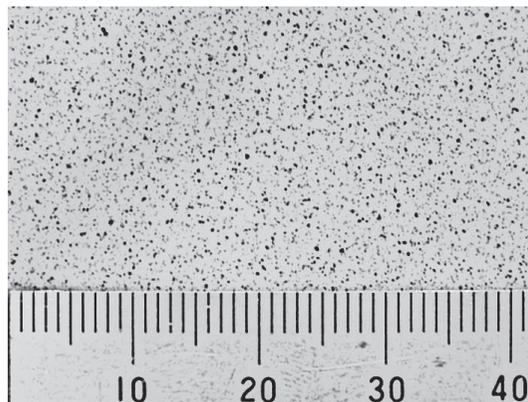


図8 真空凍結乾燥セルロースナノファイバーのポリプロピレン分散状態

次に低融点のプラスチックに一度分散させる方法等を試した。水分散状態のセルロースナノファイバーを高温で樹脂と混練すると水が急速に蒸発するため凝集を発生させてしまうので、混練温度を下げていくと分散ができるのではないかと考えた。結果100℃付近であれば良好な分散ができることがわかったので80℃で液化するポリプロピレンを用い、図9のように100℃で水分散状態のセルロースナノファイバーを混練した。分散状態は図10のようにほぼ良好で、いくつか目視できる凝集体はあるものの分散できることがわかった。

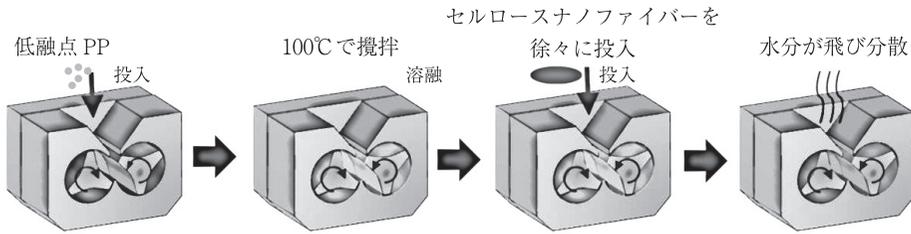


図9 低融点ポリプロピレンへのセルロースナノファイバー分散方法

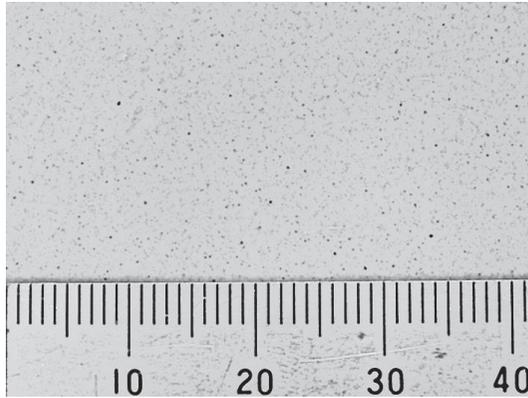


図10 低融点ポリプロピレンへの分散状態

しかしながら、その物性を測定すると元のポリプロピレンとほとんど変わっておらず、この手法では強度の向上が見込めないことがわかった。

以上より、いずれも凝集して分散しない、強度があまり向上しない、大量生産が困難等、様々な問題が発生し工業利用できる複合化はできなかった。この問題を解消するために水分散の状態で疎水化処理を行い乾燥後の凝集を抑え、プラスチックに分散できる乾燥セルロースナノファイバー粉体を開発した。今までは水分散状態のセルロースナノファイバーを疎水化するにはコストがかかっていたが、特殊な方法により容易に可能となった。製造した粉体が図11で

CNFを取り出すコンセプトは、その後のリン酸エステル化CNFや硫酸エステル化CNFにも適用されたと考える。TEMPO酸化法の課題の一つにはTEMPO触媒が高価なことが挙げられるが、現在は回収・再利用の技術開発が行われている。水系のインキや塗料、化粧品への添加剤(チキソ剤)、カルボン酸を利用し金属を保持させた抗菌剤等の開発や商品化がなされている。

リン酸エステル化法は王子ホールディングス(株)により開発された手法で、マイクロフィブリルの表面の水酸基をリン酸と反応させることでリン酸アニオンを導入して、TEMPO酸化法と同様なメカニズムでマイクロフィブリルまで解繊を行う手法である⁹⁾。TEMPO酸化法と異なる点は、リン酸基は2価であるためより大きな浸透圧効果でパルプ繊維へ水による膨潤が起こることと、1級のアルコール以外の水酸基もリン酸基での修飾が期待できることである。リン酸エステル化CNFは繊維径が3~4 nmであり、増粘効果や透明性と寸法安定性を生かしたフィルム用途の開発も進められている(王子ホールディングス(株)のホームページより)。

4. 有機溶媒を媒体とした化学的解繊と表面修飾

CNFはそれ自身ではフィルムや不織布、多孔質シート等の応用展開が考えられるが、添加剤として溶液や樹脂と複合化させ、元の材料の特性を向上させたり新しい機能を付加させたりする用途も期待度は大きい。その場合、前述した水を媒体とした機械的解繊及び化学的解繊による加水分解、TEMPO酸化、リン酸エステル化等から得られたCNFは、ナノセルロース表面が親水性であるために疎水性の樹脂や有機溶媒と直接分散させることは極めて難しい。そのため相溶化剤を使い、異なる性質の材料の仲を取り持って分散させやすくする検討がなされてきた。例えば三洋化成工業(株)製のユーメックス[®]は疎水性のポリオレフィン部分と親水性の無水マレイン酸部を持つ界面活性剤であり、ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)等のオレフィン樹脂にガラス繊維を混合するとガラス繊維と樹脂との密着性が向上し、界面の隙間がなく混合される。このコンセプトをCNFにも応用して、樹脂との密着性向上と分散性の向上のために相溶化剤を使う研究も盛んに行われている¹⁰⁾。加藤らは、親水性のセルロースと疎水性のPP、PEはそのままでは全く相溶しないが、二軸混練技術と相溶化剤によりCNFをPPに30 wt%添加した例では、ヤング率は4.7 GPa、引張強度は80 MPaとガラス繊維とほぼ同等の効果を示したと報告した¹¹⁾。しかしながら、水酸基、カルボン酸塩、リン酸エステルのいずれも熱安定性が低いため、樹脂によっては200~250℃の高温での混合が必要となり、加工温度に耐えるための改質が必要となる。

一方、CNFの表面にマトリックスとの分散性や相互作用を向上させる疎水性官能基を直接修飾させる技術研究も進められている。CNFを疎水化するためCNFの表面に露出する水酸基

をアシル化修飾する方法や界面活性剤で処理する方法がよく利用されている。アシル化修飾の方は疎水化だけでなくCNFの耐熱性を向上することにも寄与する。しかし、水との競合反応を避けるため、通常はアシル化修飾の前にCNFの水分散液を脱水処理し、非プロトン性有機溶媒に再分散させる必要がある。

そこで筆者らは、水を媒体とした既存法とは異なり、非プロトン性解繊溶液を用いて解繊と表面修飾の同時処理により疎水化CNF又は親水化CNFを製造する技術を見出した。本手法は化学的解繊法の一つであり、解繊と修飾を同時に進行させるため1段階法とも呼んでいる。解繊のコンセプトは図4に示すように、解繊溶液がマイクロフィブリル同士の間浸透、膨潤し、引き続きマイクロフィブリル表面の水酸基を化学反応又は物理作用させることによりセルロース繊維をほぐす方法である。即ち、(株)KRIの解繊溶液はセルロース繊維に対して優れた浸透性と膨潤性を持つことに加え、修飾化剤を選択することによりセルロースマイクロフィブリル表面の水酸基を疎水化又は親水化修飾することができる。修飾と解繊を同時に行う方法では各段階で単離精製を行わないため、プロセスを簡略化することが可能である。

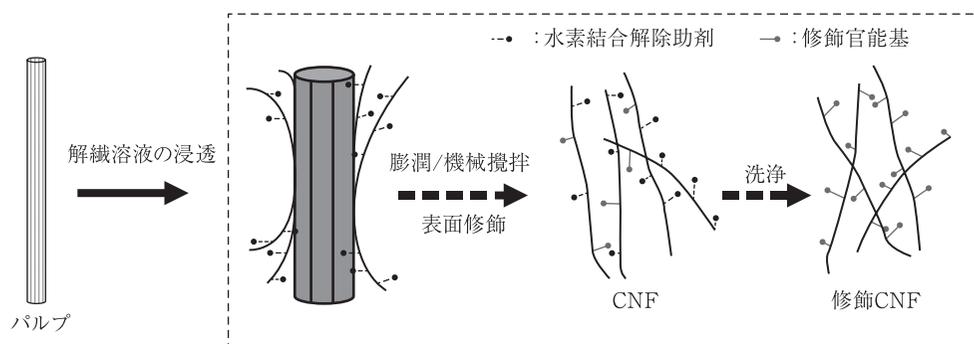


図4 KRI化学的解繊法のイメージ

前述から、筆者が考えるCNF表面の改質の課題と対策をまとめると下記のようなものである。

- ◆ 水を媒介とした製法で得られるCNFは親水性が高いため、直接、樹脂や有機溶媒等の疎水性物質に分散しにくい ⇒ 相溶化剤の添加やCNF表面の疎水性修飾化
- ◆ CNFのアルコール反応点を生かしたい ⇒ 有機合成の手法が使える溶液環境
- ◆ 親水、疎水、両方ができる手法 ⇒ 仕込み組成を変えることにより実現できる手法
- ◆ 工業的に成り立つ手法 ⇒ 環境、プロセス、価格

まず、汎用の有機溶媒を用いた安価な解繊溶液を使った修飾CNFの製造プロセスについて

第3章

セルロースナノファイバー複合化のための
混練・分散技術

3. CNF 複合材料の作成法と種類

3.1 CNF コンパウンド, マスターバッチ

溶剤鑄造法はCNF 複合材料を作る時に最も研究されてきた方法である⁵⁾(図1)。親水性の樹脂と混合する場合は相溶性に問題は生じにくいですが、疎水性の樹脂と混合する場合は困難である。また、溶剤鑄造法を用いてCNFを分子整列させるように上手く整列させる方法もあり、磁界、電解を用いる方法、フロー法などがこれらに有効であることがわかっている。例えばカルボキシメチルセルロースとCNFの複合材料を作ることにより、硬さ、強度が向上することがわかっている。また、ゾルゲル法を用いて無機材料を混合する方法も検討されている。

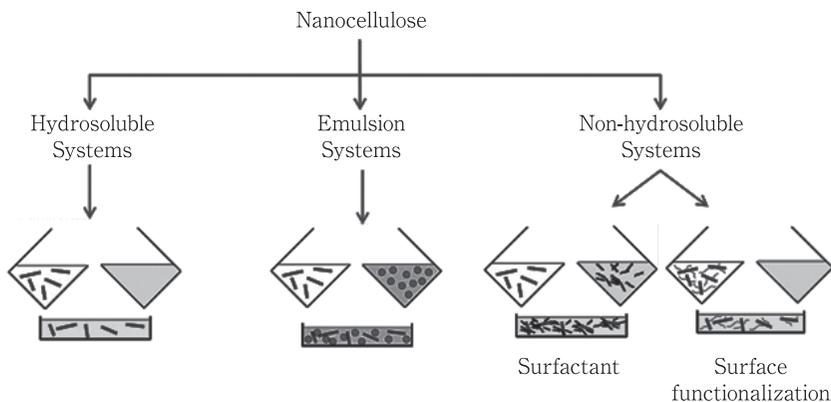


図1 一般的な溶剤鑄造法によるCNF複合体の作成方法⁵⁾

溶融法もCNF 複合材料を作る時に非常に有効な方法であり、BrabenderやMicro Extruderを用いたバッチサイズの研究が盛んに行われてきた。これは単に研究材料が少量で実験できるという理由であり、あくまでも工業的な量産を考慮すると連続溶融混練法を検討することが必須となってくる。また、ロールを混練機として用いた検討もいくつか行われている。

連続溶融混練法を可能とするには二軸押出機を用いる必要がある。二軸押出機においては混練の強度を調整することができるため、強度に敏感な樹脂なども混練が可能である(図2)。ただ、液体のCNFを混合するのは少々難しく、乾燥させたCNFを混合する方法などが検討されているが、この場合、作成したCNFが乾燥と共に再び凝集する可能性もあり工夫が必要とされる。これらの観点からCNFを作成せずに、パルプの時点から熱可塑性樹脂と混合する方法も提案され、検討されている。

第4章

セルロースナノファイバー複合材料の開発
～セルロースナノファイバー配合による機能化～

PEDOT:PSSコート液にエチレングリコールを添加するとPEDOT:PSSの導電率が2~3桁向上する。筆者らはセカンドドーパントの検討以外に、導電性高分子分子間の電荷移動促進を目的とした π - π スタッキング効果、ナノ粒子やセルロースナノファイバー(CeNF)を用いた導電ネットワーク形成促進効果などを検討してきたが、ここではCeNFの吸着性を活用した水溶性導電性高分子PAS複合体の導電性向上およびその作用機構について述べる。

表3 導電性高分子(ICP)の導電性向上策

方策/系	導電性向上作用機構	例	導電率向上度
①分子内電荷移動促進 1) ICP単一系	ドーパント種効果 (非局在化促進)	PEDOT:PSS→PSS変更 →PEDOT:PVS(ビニル スルホン酸)	1桁向上
②分子間電荷移動促進 1) ICP単一系	セカンドドーパント種効果 (組成変化・配向・結晶化 促進)	PEDOT:PSSにエチレング リコール(EG), フェノール 誘導体等添加	2~3桁向上
	π - π スタッキング効果 (芳香環間での電子移動)	ナノ炭素粒子(CNT, Gr)	1~3桁向上
2) ICP/ポリマー 複合系	ナノ粒子添加効果 (分散・相溶領域の縮小で ICP局在化, 導電ネット ワーク形成促進)	TiO ₂ ナノ粒子, ポリエステル 系ナノ粒子	0.5~1桁向上
	ナノファイバー添加効果 (ファイバー上にICP吸着で 導電ネットワーク形成補助)	セルロースナノファイバー (CeNF)	0.5~1桁向上

1.3 CeNFの吸着機能と導電性向上作用の可能性⁴⁻⁷⁾

径が50 nm以下、長さ数ミクロンほどのCeNFの特性を図2に示した。CeNFは結晶性が高く弾性率が高いため、力学特性改良フィラー(高強度・高弾性化充填材)として数多くの研究例がある。また、CeNF表面は粗で負電荷のみならずOH基を有するため、様々な有機化合物、無機化合物、高分子化合物(ポリマー)を吸着する(図2)。筆者は極細なCeNFが導電性高分子複合材中で導電性高分子を吸着し、導電ネットワーク形成を促す可能性を検討した。

図3に水溶性PASと水分散性ポリエステルナノ粒子(PEs)との複合材(PAS/PEs)へのCeNF添加による導電性向上コンセプトを示した。PASとCeNFとの混合系ではCeNF表面にPASが吸着しPAS/CeNF付加体が形成される。続いてPAS/CeNF水分散体中に水分散性PEsが添加され、さらに乾燥固化されるとフィルム形成したPEs周囲にPAS/CeNF付加体が局在化し、PEs周囲にPAS/CeNF付加体に基づく導電ネットワークが形成され、導電性向上が期待される。CeNFが小径化すればPAS/CeNF導電ネットワークはより密になり、CeNFによる複合体の導電性は一層向上すると期待される。

る。NRへのCNFのナノコンポジット化には多くの研究があるが⁶⁻⁸⁾、筆者らは、解繊ならびにNRにCNFを分散及び配合する技術として、化学処理を伴わず製造時の環境負荷が低く、汎用性が高いと考えるメカニカル解繊とNRラテックスとの水分散系での湿式自転公転ミキサー混合法について検討した。自転公転ミキサー混合法を用いることにより、CNFとNRの低温での混合が可能となり、例えば、ラテックスの安定剤として通常配合されるアンモニアの蒸発が防止され、攪拌も容易となる。ナノスケールでのCNFとNRに強い結合を与えるのみならず、NRエラストマー成分中にCNFが均一に分散した組成物が得られる。水系ナノスケール混合したNR/CNFマスターバッチを用いたNRエラストマーは、優れた引張特性、弾性率及び硬度等の物性の向上が期待され、CBの代替材料としてのCNFの利用にも繋がると思われる。

ここでは実用化を視野に入れ、CNF添加効果を高めるため、ゴム分子間を架橋する過酸化エポキシ化天然ゴム(ENR)を使用した。また、ナノセルロースの作製には、市販セルロース(W-50GK)のほか、ユーカリ(オーストラリア産)やヒノキ(岡山県真庭市産)由来の木質セルロースについても同様に物性を評価した。以下、高性能なバイオベースゴムへの転換を目的として、メカニカル解繊と湿式自転公転ミキサー混合法を用いたNRへのCNF配合と、配合CNFの繊維長が調製NR物性に及ぼす影響に分けて示す。

1. 自転公転ミキサー混合法による湿式NR/CNFマスターバッチの調製とCNF分散によるNRの物性改善

1.1 湿式メカニカル解繊によるCNFの調製

ディスクミルによる湿式メカニカル解繊(約5重量部CNF懸濁液)により調製した各CNFの凍結乾燥品の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図1に示す。図から、セルロース精製市販精製品(W-50GK)、ユーカリ、ヒノキとも繊維形状を保ち、繊維径がいずれも約60~100 nmでナノレベルの解繊を認めた。湿式ディスクミル法により、木質セルロースの由来によらず上記ナノサイズに解繊可能であると考えられる。

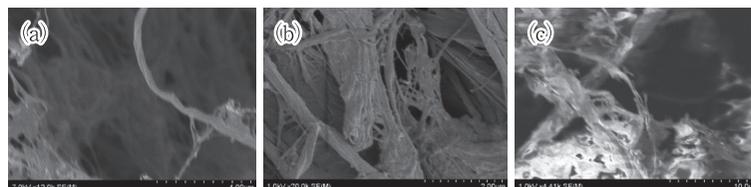


図1 メカニカル解繊CNFのSEM像
(a) W-50GK(×12,000), (b) ユーカリ由来(×20,000), (c) ヒノキ由来(×4,410)