

天然物由来の有機系ファイバーの調製及び応用に関する研究 —セルロースナノファイバーシートの作製とその SEM 観察—

柳明洋*

*工業化学担当

Preparation and Application of Bio-based fibers —Preparation Methods of Cellulose nanofibers Sheet and its SEM Observation—

Akihiro YANAGI*

*Industrial Chemistry Section

要 旨

セルロースナノファイバー (CNF) は、内閣が閣議決定した「日本再興戦略」改訂 2016 に「木質バイオマスの利用促進や、セルロースナノファイバー (鋼鉄と同等の強さを持つ一方で、重量は 5 分の 1 という特徴をもつ超微細植物結晶繊維) の国際標準化・製品化に向けた研究開発、(中略)を進める。」と明記されている項目の一つである。セルロースナノファイバーは、持続型資源である森林資源を主な出発原料としており、枯渇が懸念される化石資源からの転換という意味でも注目を集めている。一方、大分県は豊かな森林があり、持続型資源に恵まれている。これらの状況を受けて、セルロースナノファイバーに関する研究開発について昨年度より本格的に調査及び検討を開始した。今年度は、セルロースナノファイバーの用途開発にむけた基礎的検討のための知見蓄積としてセルロースナノファイバーのシート化及びその SEM 観察を行った。

1. はじめに

近年、生物由来の有機系ナノファイバー (セルロースナノファイバー、キチンナノファイバーなど) が材料分野で注目を集めている。これらは木竹材や酢酸菌が生成するセルロースやカニやエビなどの甲殻類の殻などに含まれるキチンなどの天然多糖高分子より成り、ナノサイズの幅をもつ微小な繊維状物質である。これらの材料はナノサイズであるため、バルクの状態とは異なる特徴を持つことが明らかになってきた。

また、化石資源の枯渇については、数十年来、不安視されており、持続型資源への期待は高まっている。日本は、国土の 7 割を森林が占め、豊富な資源を有しているため、この森林資源の一部をセルロースナノファイバーとしての新たな利活用が可能になれば、持続型社会の実現に大きく寄与する。このような背景をもとに、セルロースナノファイバー (Fig. 1) は、内閣が閣議決定した「日本再興戦略」改訂 2016 に「木質バイオマスの利用促進や、セルロースナノファイバー (鋼鉄と同等の強さを持つ一方で、重量は 5 分の 1 という特徴をもつ超微細植物結晶繊維) の国際標準化・製品化に向けた研究開発、(中略)を進める。」と明記される項目の一つとなっている。

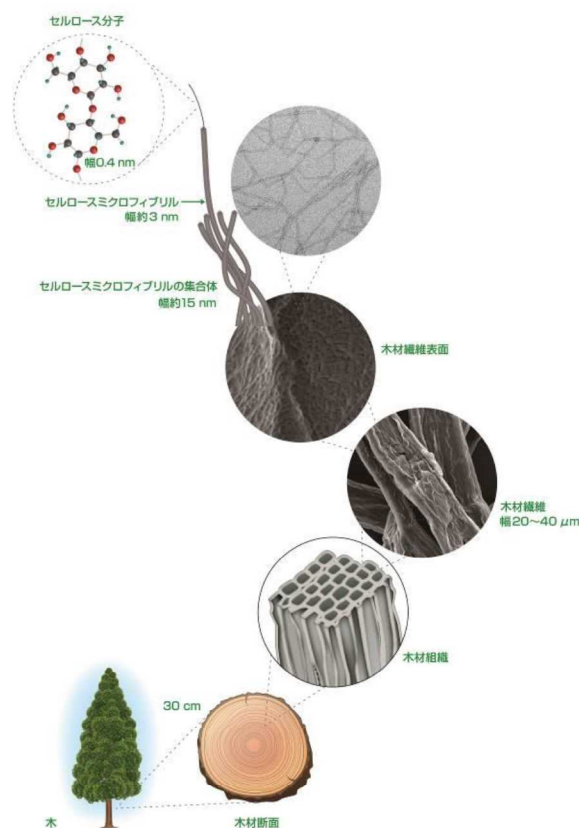


Fig. 1 木材組織中のセルロースの階層構造

セルロースナノファイバーの主な特徴は、以下のとおりである。

- ・軽量・高強度：鉄の 1/5 の軽さで鉄の 5 倍の強度
- ・熱変形が小さい：石英ガラス並、 $-200\sim+200^{\circ}\text{C}$ で弾性率不変
- ・高比表面積： $250\sim300\text{m}^2/\text{g}$
- ・低熱伝導率：ガラス並に熱を伝えにくい

これらの特徴を活かしてプラスチックの補強充填材やエレクトロニクス材料など幅広い分野での応用が期待され、製紙メーカーや化学企業などに限らず幅広い業種の企業が活発に検討を行っている。

一方、大分県は豊かな森林があり、持続型資源に恵まれている。これらの状況をもとに、セルロースナノファイバーに関する研究開発について昨年度より本格的に調査・検討を開始した。

今年度は、セルロースナノファイバーの基礎的検討のための知見蓄積としてセルロースナノファイバーのシート化及びその SEM 観察について報告する。また、セルロースナノファイバーに関する動向について報告する。

2. 調査

2.1 ナノセルロースフォーラム

ナノセルロースフォーラムは、2014 年 6 月に発足した国立研究開発法人産業技術総合研究所に事務局をもつ組織である。ナノセルロースの研究開発、事業化、標準化に向けたコンソーシアムであり、大学や公的研究機関、産業界および行政機関により構成され、ナノセルロースの社会実装を実現するために以下の事業を行っている。

- 1) 技術トレンドの調査、共有、情報交換と発信
- 2) 共同研究開発の提案・事業化推進
- 3) ナノセルロースの標準化の推進
- 4) 研究開発設備の利用情報の提供
- 5) 人材育成
- 6) サンプル提供情報

このナノセルロースフォーラムは、2017 年 1 月 17 日時点で、329 会員（法人会員：202 社・機関、個人会員：69 人、特別会員：38 機関）でありナノセルロースに関する基幹組織である。2016 年 1 月 18 日時点では、283 会員（法人会員：176 社・機関、個人会員：69 人、特別会員：38 機関）であり 1 年間で 50 弱の会員が新たに参加しており、国内でのナノセルロースへの関心の高さがうかがえる。なお、ここでいう個人会員とは国内の大学又は公的研究機関の研究者であり、特別会員とは、政府機関並びに地方自治体である。

平成 27 年 6 月より、筆者も個人会員として入会し、今年度は、技術セミナー（4 月）、ナノセルロース展・

ナノセルロースサミット 2016 in TOKYO（12 月）に参加し情報を収集した。特に、ナノセルロースサミット 2016 in TOKYO は 771 名が参加した盛況な国際会議で、同時に開催されたナノセルロース展はエコプロ 2016 企画展として実施され、具体的なブース来場者数は不明だがブースに近寄れないほどの盛況ぶりであった。

また、筆者のような地方公設試験研究機関研究者を対象とした地域分科会が実施する推進会議についても 1 回（8 月、京都大学）に参加し、情報収集を行った。

2.2 部素材産業-CNF 研究会

近畿経済産業局と（地独）京都市産業技術研究所が主体となって、セルロースナノファイバーとの複合化による実用化の可能性の高い不織布、プラスチック、ゴム関連企業を中心とする企業連携体の組成を支援し、セルロースナノファイバーとの複合化による新素材開発の推進を図られている。その中でセルロースナノファイバーに関する技術の橋渡し役として期待されている公設試験研究機関研究者のスキルアップのために勉強会が昨年度に引き続き開催された。今年度は 41 名（24 機関）が参加し（筆者も今年度から参加）、情報を収集した。

2.3 公設試験研究機関

熊本県産業技術センターは、以前からセルロースに関する研究開発を実施しており、ナノセルロースフォーラムにも参加している。6 月に開催された技術講演会に参加し関連する情報を収集した。

3. 実験

3.1 試薬

部素材産業-CNF 研究会より提供された中越パルプ工業（株）製竹 CNF 1.02 wt%水分散液（Fig. 2）を使用した。その他の試薬、溶媒については市販品をそのまま使用した。



Fig. 2 提供された中越パルプ工業（株）製竹 CNF

3.2 装置

ホモジナイザーは、KINEMATICA 社製ポリトロン PT6000 (Fig. 3) を使用した。ろ過（製膜）には、ADVANTEC 社製フィルターホルダーセット KG90 を用いた。メンブレンフィルターには、ADVANTEC 社製 H010A090C（親水性 PTFE, 孔径 0.1 μm , 直径 90 mm）を使用した。アスピレーターは、アルバック機工（株）製 MDA-15 (Fig. 4) を使用した。凍結乾燥器は、東京理化工機（株）製 FRD-82M (Fig. 5) を使用した。



Fig. 3 ホモジナイザー（ポリトロン PT6000）



Fig. 4 アスピレーター（MDA-15）



Fig. 5 凍結乾燥器（FRD-82M）

走査電子顕微鏡（SEM）観察は、日本電子（株）製 JSM-7400F (Fig. 6) を使用した。オスミウムコーター

は、メイワフォーシス（株）製 Neoc-ST を用いた (Fig. 7)。



Fig. 6 走査電子顕微鏡（JSM-7400F）



Fig. 7 オスミウムコーター（Neoc-ST）

試料の成形には、井元製作所製小型加熱プレス IMC-1817（ラム径：4.4 cm）を用いた (Fig. 8)。



Fig. 8 小型加熱プレス（IMC-1817）

3.3 SEM 観察試料の作製

試料作製にあたっては、部素材産業 - CNF 研究会／勉強会の方法をもとに実施した。

部素材産業 - CNF 研究会より提供された中越パルプ工業（株）製竹 CNF 水分散液（1.02 wt%）10 g を超純水 40 g に加え (Fig. 9)，ホモジナイザー（ポリトロン PT6000）を用いて、9000 rpm で 5 分間分散し、0.2 wt% CNF 水分散液を調製した (Fig. 10)。



Fig. 9 ホモジナイザー処理前 Fig. 10 処理後

次に、ろ過吸引セットの組み立てを実施した。まず、1L 吸引瓶にフィルターホルダーセット KG90 のガラスベース部をセットし、300 メッシュステンレス金網（直径 100 mm）をこの上に乗せ、アスピレーター（MDA-15）で吸引しながら、メンブレンフィルター（HO10A090C）を片側に保護紙を付けたまま保護紙を上にして上記ガラスベース部に置きメンブレンフィルターを吸着させ、保護紙を取り除いた。これにガラス製ファンネルを乗せ、ファンネルとベース部の接合部をパラフィルムでシールした。次に、ファンネル上部に水準器を乗せ、水平になるように調整し（Fig. 11）、ベース部とファンネルを金属製クランプで挟んで固定した。

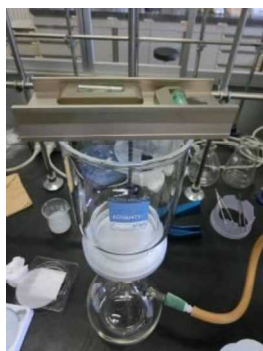


Fig. 11 水準器を用いた水平調整

上記の様に組み上げたろ過吸引セットに、先に調製した 0.2 wt% CNF 水分散液をスパーテル及びファンネル内縁部に沿わせて静かに注いだ。異物混入防止のためにファンネル上部をアルミホイルでフタをして吸引ろ過を約 10 分間継続し、メンブレンフィルター上に形成された CNF シートの表面の光沢がなくなった時点で、吸引ろ過を終了した。速やかに金属製クランプ及びファンネルを取り除き、300 メッシュステンレス金網ごと CNF シートをガラスベース部から外した。これを $\phi 12$ cm ガラスシャーレに入れたエタノールにメンブレンフィルターを下にして 1 時間浸漬し、その後、新たに用意したエタノール入り $\phi 120$ cm ガラスシャーレにメンブレンフィルターを上にしてさらに 1 時間浸漬した（Fig. 12）。



Fig. 12 CNF シート（ t -ブタノール中）

その後、メンブレンフィルターを静かに取り除いた後、CNF シートのみを取出し、 t -ブタノール入り $\phi 100$ cm ガラスシャーレに浸漬した。1 時間後、新たな t -ブタノール入り $\phi 100$ cm ガラスシャーレにさらに 1 時間浸漬した。その後、テフロンシャーレに CNF シートを移し、液体窒素を注いだ（Fig. 13）。これを -26°C で一晩静置した後、凍結乾燥器（FRD-82M）で 1 昼夜凍結乾燥処理を行った（Fig. 14, Fig. 15）。



Fig. 13 CNF シート（液体窒素処理後）

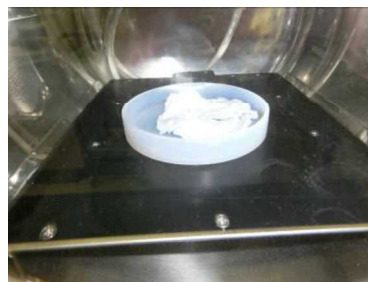


Fig. 14 CNF シート（凍結乾燥処理中）



Fig. 15 CNF シート（凍結乾燥処理後）

3.4 CNF シートの SEM 観察

凍結乾燥処理後のセルロースナノファイバーシートを小さく切り出し、導電性両面テープで SEM 用試料台に固定した。これをオスミウムコーター (Neoc-ST) を用いて、蒸着処理を行った (5 秒×3 回)。これを走査電子顕微鏡 (JSM-7400F) で、加速電圧: 1 kV, 作動距離: 4 mm で観察した。

3.5 加熱プレスを用いた CNF シートの作製

中越パルプ工業 (株) 製竹 CNF 水分散液 (1 wt%) 20 g を超純水 80 g に加えて、ホモジナイザーによる分散を行ったものを原料として、SEM 観察試料作製と概ね同様の手順によりシートを作製した。

異なる点は以下のとおりである。

吸引ろ過後に CNF シートを下にして 300 メッシュステンレス金網の上に乗せメンブレンフィルターを取り除き、上に 300 メッシュステンレス金網を乗せ、上下をろ紙 (101) で挟んだ。これをさらに上下からステンレス板 (150 mm×150 mm) で挟み、これを加熱プレス (IMC-1817) で、110°C, 2MPa, 15 分の条件でプレスし、シート化した。

4. 結果及び考察

4.1 SEM 観察試料

Fig. 16 に、凍結乾燥処理後の SEM 像を示す。

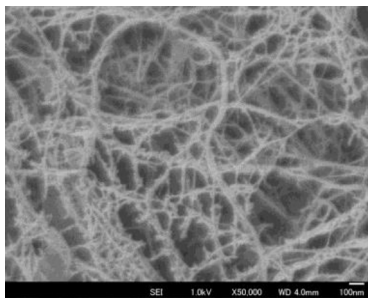


Fig. 16 セルロースナノファイバーの SEM 像

Fig. 16 のとおり数十 nm の幅をもつ繊維構造が確認できた。本法によれば、Fig. 16 のように、適度な空隙を有し、立体的な画像を得ることができることが実際に確認できた。

なお、凍結過程で液体窒素を用いると Fig. 16 のとおりシートがシワが入ったものとなるが、この液体窒素処理を省き、t-ブタノールから取り出しテフロンシートに置き-26°C (冷凍庫) で凍結させ、これを凍結乾燥処理を行うと Fig. 17 の写真のようにシワが無い試料が作製できた。

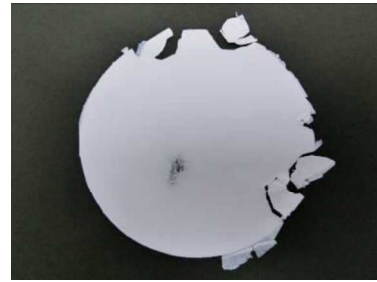


Fig. 17 CNF シート (液体窒素処理無し)

次に、強度試験や樹脂含浸加工用シートを Fig. 18 に示す。



Fig. 18 CNF シート (加熱プレス法)

加熱プレスを活用することにより、シワのないきれいなセルロースナノファイバーシートを作成することが出来た。

今回作製・観察したセルロースナノファイバーシートの作製方法については、作業への習熟を含めてまだまだ改善の余地があると考えられる。シート化による具体的な用途分野により、最適化も異なると考えられる。

5. まとめ

セルロースナノファイバーのシート化及び SEM 観察の知見を蓄積した。

大分県内企業でも用途開発に着手した企業も現れ、県内でも少しずつ注目を集める素材になってきたと思われる。県内企業技術者が用途開発を行う上で参考となる知見を蓄積するとともに情報発信を行い、県内企業のセルロースナノファイバー用途開発の一助になれば幸いである。

参考文献

- 「日本再興戦略」改訂 2016
http://www.kantei.go.jp/jp/singi/keizaisaisei/pdf/2016_zentaihombun.pdf
(2017 年 3 月 3 日アクセス)
- ナノセルロースフォーラム
<https://unit.aist.go.jp/rpd-mc/ncf/index.html>
(2017 年 3 月 3 日アクセス)