

# 北海道内のバイオマス資源から作製されるナノファイバーの特性評価

瀬野修一郎, 細川 真明, 大市 貴志, 可児 浩, 吉田 昌充, 山岸 暢  
吉田誠一郎, 松嶋景一郎, 鎌田 樹志\*

## Characterization of Nanofibers Prepared from Biomass Resources in Hokkaido

Shuichiro SENO, Masaaki HOSOKAWA, Takashi OHICHI, Hiroshi KANI,  
Masamitsu YOSHIDA, Tohru YAMAGISHI, Seiichiro YOSHIDA,  
Keiichiro MATSUSHIMA, Tatsuyuki KAMADA\*

### 抄 録

バイオマス由来のセルロースやキチンをナノサイズに解繊したバイオマスナノファイバー (BNF) は、ポスト炭素繊維として大変注目されている新素材である。道内には、その原料となるセルロース資源 (木材, 農業残渣, 食品加工残渣など) やキチン資源 (カニ殻, エビ殻など) が豊富にあり、高付加価値な産業利用が期待されている。しかしながら、道内の各種バイオマス資源を同時にナノ解繊し、そのナノファイバー特性を系統的に評価した例はほとんどない。

そこで本研究では、道内の各種原料 (トドマツチップ, ビートパルプ, ポテトパルプ, ズワイガニ殻, ハナサキガニ殻) に着目し、湿式法および乾式法によるナノファイバー化およびその特性評価 (粘度特性, 機械的特性, 樹脂補強性) を行った。各種特性評価の結果、原料依存性が確認され、活用する用途の要求特性によって原料の適性があることが示唆された。

**キーワード** : セルロースナノファイバー, キチンナノファイバー, 道産バイオマス

### Abstract

Biomass nanofiber (BNF), which is obtained by nanofibrillating biomass-derived cellulose and chitin, is a new material that is attracting a great deal of attention as a post carbon fiber. There are abundant cellulose resources (wood, agricultural residues, food processing residues, etc.) and chitin resources (crab shells, shrimp shells, etc.) as raw materials of nanofiber in Hokkaido, and high value-added industrial use is expected. However, there are few examples of nanofibrillation of various biomass resources in Hokkaido and systematic evaluation of characteristics about all of their nanofiber at the same time.

In this research, it focused on various raw materials in Hokkaido (saxhalin fir chip, beet pulp, potato pulp, snow crab shell, blue king crab shell). We made nanofibers by wet method and dry method and evaluated their characteristics (viscosity characteristics, mechanical characteristics, reinforcement of resins). As a result of various characteristic evaluations, the dependence on raw materials was confirmed, and it was suggested that the raw materials are suitable depending on the required characteristics of the intended application.

**KEY-WORDS** : Cellulose nanofiber, Chitin nanofiber, Biomass in Hokkaido

### 1. はじめに

バイオマス由来のセルロースやキチンをナノサイズに解繊

したバイオマスナノファイバー (BNF) は、ポスト炭素繊維として大変注目されている新素材である<sup>1,2)</sup>。BNFの一種であるセルロースナノファイバー (CNF) はバイオマス由来

\*エネルギー・環境・地質研究所, \*Research Institute of Energy, Environment and Geology

事業名: 経常研究

課題名: バイオマスファイバーの解繊および特性評価に関する研究 (平成30~令和2年度)

に基づく持続可能性に加え、軽量かつ高強度、高弾性、低収縮率、低線膨張率などの特長があると言われている。その特長を利用し、環境省の Nano Cellulose Vehicle のコンソーシアムでは、京都大学が代表事業者となり、CNFを活用した軽量化自動車の製造にチャレンジする取り組みが行われている。

キチンナノファイバーにおいては前述したCNFの特長に加えて、抗菌・抗カビ性、創傷治癒効果、育毛効果などの機能性を示すことが知られており、CNFとは異なる衛生・医療分野での用途開発が活発に行われている。

道内には、BNFの原料となるセルロース資源（木材、農業残渣、食品加工残渣など）やキチン資源（カニ殻、エビ殻など）が豊富にあり、高付加価値な産業利用が期待されている。しかしながら、道内の各種バイオマス資源を同時にナノ解繊し、そのナノファイバー特性を系統的に評価した例はほとんどない。

そこで、資源量が豊富かつ比較的まとまった量の入手が容易で工業原料として活用できる可能性が高い原料としてセルロース資源に関してはトドマツチップ、ビートパルプ、ポテトパルプ、キチン資源に関してはズワイガニ殻およびハナサキガニ殻に着目し、湿式法および乾式法によるナノファイバー化およびその特性評価を行った。

湿式法によるBNFについては増粘性やチキソトロピー性\*などの特徴的なレオロジー特性を比較するため、粘度特性の評価を、ナノファイバーそのものの強さを比較するため、機械的特性の評価を行った。

(\*チキソトロピー性：懸濁液のレオロジー的性質の一種で、等温状態においても、変形を与えることで見かけ粘度が一時的に低下する性質のこと。)

乾式法によるBNFについては樹脂の補強繊維としての性能を比較するため、得られたBNF強化樹脂の機械的特性評価を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 原料について

原料の入手先については以下のとおりである。トドマツチップ（燃料として利用される間伐材等を数cmのチップ状に加工したものは道総研林産試験場から入手、ビートパルプについては市販のビートパルプペレット（牛用飼料として活用されている）を購入、ポテトパルプについては道内でんぶん工場よりでんぶん粕（ふすま等と混合した後に家畜用飼料となる原材料）を購入、ズワイガニ殻および花咲カニ殻（身出し後の食品加工残渣）は道内水産加工会社より入手した。カニ殻については未乾燥かつ冷凍状態で保管されたものを使用した。ズワイガニ殻については脱灰、脱タンパク質処理した粉末も道内キトサン製造業者より入手し、試験に供した。



図1 検討に用いられた原料

### 2.2 ナノファイバー化を行う解繊方法について

ナノファイバー化を行う方法として、水中で解繊を行う湿式法と、乾燥した原料を樹脂のような水以外の媒体中で解繊を行う乾式法の二種類が活用されている。

湿式法による解繊においては、大別すると機械処理<sup>3)</sup>と化学処理+機械処理<sup>4)</sup>の二種類がある。機械処理においては様々な方法（高圧ホモジナイザー法やグラインダー法<sup>5)</sup>、ボールミル粉砕法<sup>6)</sup>など）が提案されているが、今回は当場で保有する石臼式磨砕機（スーパーマスコロイダーMKCA6-2、増幸産業(株)）を用いたグラインダー法による機械処理にてナノファイバー化を行うこととした。

乾式法による解繊については低コストでの製造が最も期待されている二軸混練押出機（TEM-26SS、東芝機械(株)）によるパルプ直接混練法<sup>7)</sup>を活用した。なお、本法においてはキチン系原料ではまだ技術が確立していないため、セルロース系原料（トドマツチップ、ビートパルプ、ポテトパルプ）のみを検討した。

### 2.3 原料の精製

セルロース系原料についてはヘミセルロース・リグニン・色素の除去を目的とする精製処理としてアルカリ処理（2%水酸化カリウム水溶液[トドマツのみ5%]、80℃、4時間）、ワイズ法による処理（亜塩素酸ナトリウム+酢酸、80℃、1時間×3回）、イソプロパノールによる処理を行った。キチン系原料についてはタンパク質・炭酸カルシウム・色素の除去を目的とする精製処理としてアルカリ処理（5%水酸化カ

リウム水溶液、環流、6時間)、酸処理(1M塩酸、室温、2日)、イソプロパノールによる処理を行った。また、精製後の固形分量を精製前の固形分量で除することで残渣率を求めた。

## 2.4 湿式解繊ナノファイバーに関する実験について

### 2.4.1 グラインダー法による湿式解繊

精製した原料の固形分濃度が0.8wt%となるように調整した懸濁液をホモジナイザー(T50 digital ULTRA-TURRAX®, IKA社, シャフトジェネレーター:S50N-G45G-ST)を使って粗粉碎(10,000rpm, 30秒×2)した。ただし、未乾燥のカニ殻については精製直後は殻の形状がそのまま残っていたため、ホモジナイザーによる処理の前にさらに市販のジュースミキサーを使い、事前の粉碎処理を行った。

準備した0.8wt%懸濁液を石臼式磨砕機を使って、解繊中の負荷に対応すると考えられる電流値が一定(約5A)となるように回転数(300~500rpm)、石臼のクリアランス(-220~-400 $\mu$ m)を調整し、処理を行った。クリアランスにおいては設定上はマイナスの値となっているが、試料がない状態で石臼同士が擦れ合う音が聞こえる位置をゼロ点としており、試料が石臼間に充填されるとクリアランスが少し広がってしまうため、見かけ上マイナスの値となっていると推測される。

### 2.4.2 湿式解繊によるBNFの形態観察

湿式解繊によるBNFの繊維径等を確認するため、電界放出形走査電子顕微鏡による形態観察を行った。観察試料は乾燥による凝集を防ぐため、t-ブタノールで溶媒置換後、凍結乾燥し、白金薄膜を蒸着し、FE-SEM(JSM-7001F, 日本電子㈱)で観察した。

### 2.4.3 BNF懸濁液の粘度特性評価

各種原料由来の0.8wt%BNF懸濁液の粘度特性を評価するためにB型粘度計(RV DV-IP, 英弘精機㈱)による粘度測定を行った。BNF懸濁液は剪断速度の上昇により粘度が下降するというチキソトロピー性と呼ばれる特徴的な粘度特性を有するため、複数の回転数(0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100rpm)で測定を行った。また、そのチキソトロピー性のため、粘度が安定するまで非常に時間がかかるので、各回転数における粘度は定常状態となる際(1分間あたりの粘度変化が0.5%以下となる程度)の粘度を評価した。スピンドルは粘度に応じてRV-1, RV-2, RV-3を用いた。

### 2.4.4 BNFシートの機械的特性評価

各種原料由来の0.2wt%BNF懸濁液を吸引ろ過によりろ紙からシート状のまま剥離できるまで脱水し、含水シートを作製した。そのシートを風乾することで機械的特性評価用サン

プルを得た。紙の引張試験に関する規格(JIS P8113)を参考に引張試験を実施した。試験条件、使用した装置などの詳細は以下のとおりである。

試験速度: 6 mm/min.

試験片: 60×15mm

試験温度: 23°C

試験装置: オートグラフAG-100kNXplus(㈱島津製作所)

## 2.5 乾式解繊ナノファイバーに関する実験について

### 2.5.1 パルプ直接混練法による乾式解繊

冒頭でも述べたが、本法においてはキチン系原料で技術が確立されていないため、トドマツチップ、ビートパルプ、ポテトパルプのみを検討した。精製した原料を無水酢酸を用いてエステル化することで、アセチル変性パルプを作製した。その変性パルプを二軸混練押出機(TEM-26SS, 東芝機械㈱)を用いて、ナイロン6(PA6)中でナノ解繊および複合化し、CNF含有率10%のCNF強化PA6(以下、CNF-PA6)のペレットを得た。得られたペレットから射出成形機(EC100SX, 東芝機械㈱)を用いて、ダンベル型試験片(JIS K7139タイプA)を作製した(図2)。



図2 ダンベル型試験片

### 2.5.2 乾式解繊によるBNFの形態観察

解繊処理後パルプの繊維径を確認するため、CNF-PA6中のPA6成分をヘキサフルオロイソプロパノールで溶解した後、解繊後の繊維のみを抽出し、電子顕微鏡観察を実施した。抽出された解繊後繊維の表面に白金薄膜を蒸着し、FE-SEM(JSM-7001F, 日本電子㈱)で観察した。

### 2.5.3 機械的特性評価（3点曲げ試験、引張試験）

3点曲げ試験では、ダンベル型試験片中央の平行部を用いてJIS K7171に準拠し、曲げ強さと曲げ弾性率を測定した。試験は射出成形直後の試験片に水分が入らないようアルミ袋や密閉容器で保管し、絶乾状態に近い状態で実施した。試験条件、使用した装置などの詳細は以下のとおりである。

試験速度：10mm/min.

支点間距離：64mm

試験温度：23℃

試験装置：オートグラフAG-100kNXplus(株式会社島津製作所)

引張試験では、ダンベル型試験片を用いてJIS K7161に準拠し、引張強さと引張弾性率を測定した。試験は射出成形直後の試験片に水分が入らないようアルミ袋や密閉容器で保管し、絶乾状態に近い状態で実施した。試験条件、使用した装置などの詳細は以下のとおりである。

試験速度：10mm/min.

チャック間距離：115mm

試験温度：23℃

試験装置：オートグラフAG-100kNXplus(株式会社島津製作所)

## 3. 結果と考察

### 3.1 精製後の原料

得られた精製後の各原料の様子を図3に示した。いずれも脱色されて、ほぼ無色の状態となったが、ハナサキガニ殻については元々の色が濃く色素成分が多いためか、少し橙色と

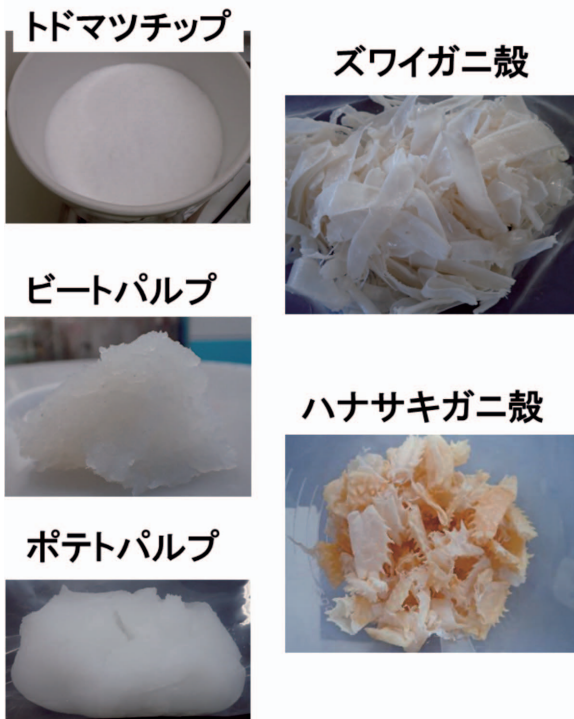


図3 精製後の原料

なっていた。また、ビートパルプとポテトパルプについては精製後すでにペースト状の状態となっていた。残渣率に関しては表1のとおりで、セルロース系においては農産物よりも木材の方がセルロース成分が多いと言われているとおり、実際にトドマツチップの残渣率が高かった。

表1 各原料の精製後の残渣率

種類	原料	残渣率(%)
セルロース系	トドマツチップ	43
	ビートパルプ	22
	ポテトパルプ	17
キチン系	ズワイガニ殻	21
	ハナサキガニ殻	11

### 3.2 湿式解繊により作製したナノファイバーの特性評価

#### 3.2.1 BNF懸濁液の外観およびナノファイバーの形態観察

湿式解繊処理により得られた0.8wt% BNF懸濁液の外観を図4に示した。いずれの原料からも白濁した懸濁液が得られ、原料による外観の差異はあまり見られなかった。

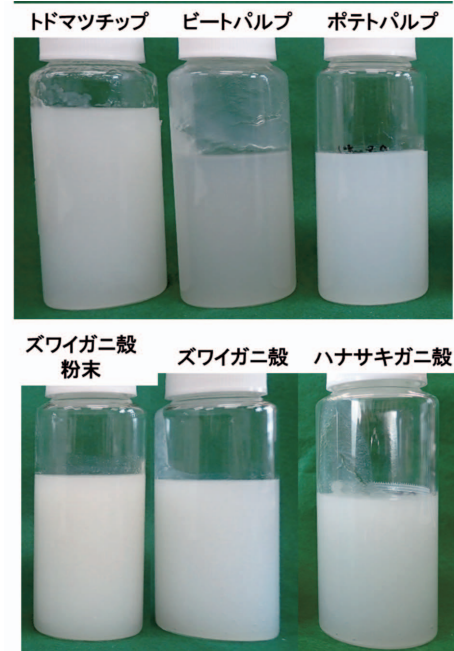


図4 0.8wt% 懸濁液の外観

電子顕微鏡により湿式解繊BNFの形態観察を行った結果を図5に示した。いずれの原料においても数十～数百nm幅の繊維が観測されており、各種原料のナノファイバー化を確認することができた。セルロース系とキチン系の原料間で明

確な差異はあまり見られなかったが、わずかながらキチン系原料由来ナノファイバーの方が100~200nm程度太い繊維が比較的多く残っており、繊維径の分布という点では広がっていた。セルロース系の原料においてはトドマツチップ由来ナノファイバーに比べてビートパルプやポテトパルプといった農産物系原料由来ナノファイバーの方が繊維径が少し細く、短かった。

また、ズワイガニとハナサキガニは同じ甲殻類ではあるが、それぞれカニ種とヤドカリ種で種類が異なっている。しかしながら解繊されたナノファイバーの形態を見る限りは明確な差異はなく、ナノファイバー化において種類の違いはそれほど影響を与えないことがわかった。

今回の電子顕微鏡による形態観察において繊維径の定性的なナノファイバー化の確認はできたが、BNF自体のアスペクト比が非常に大きく、孤立した繊維が観察できなかったため、繊維径や繊維長の分布などの定量的な評価ができておらず、その点においては課題が残っている。

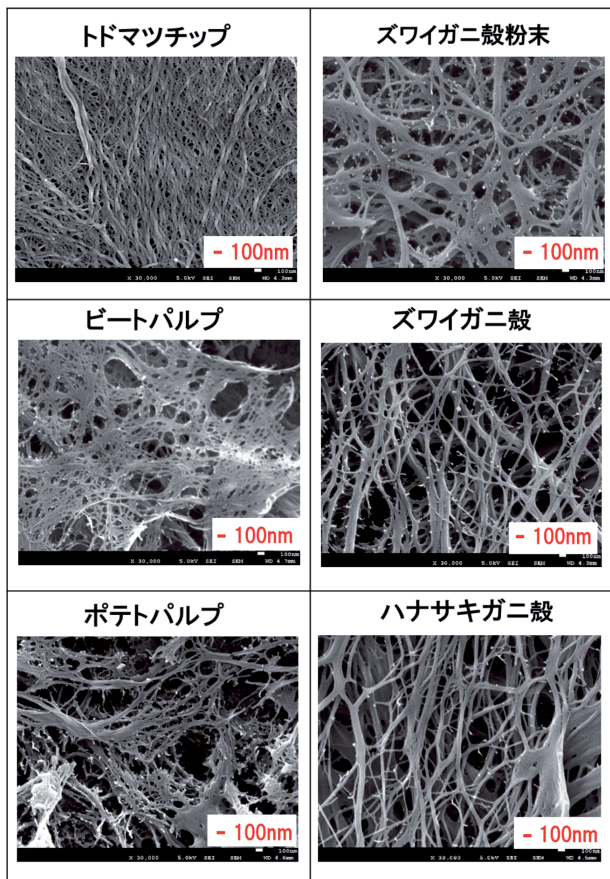


図5 湿式解繊 BNF の電子顕微鏡画像

### 3.2.2 懸濁液の粘度特性

湿式解繊処理前後における各種原料由来の0.8wt%懸濁液のB型粘度計による粘度測定の結果を図6に示した。いずれの原料においても湿式解繊処理によって、処理前に比べて粘度が上昇していた。粘度に与える大きな影響因子としては繊

維長と繊維径のいずれも考えられるが、繊維長においては処理によって伸張することが考えられないため、おそらく繊維径の微細化が進行することによって絡み合い点が増大し、ネットワーク構造が形成され、粘度が上昇したものと推測される。また、いずれの原料においても解繊処理後の懸濁液はBNF懸濁液でよく見られる回転数が上昇するとともに粘度が低下するチキソトロピー性<sup>3)</sup>と呼ばれる粘度特性が観測されており、そのことから原料のナノファイバー化が支持される。

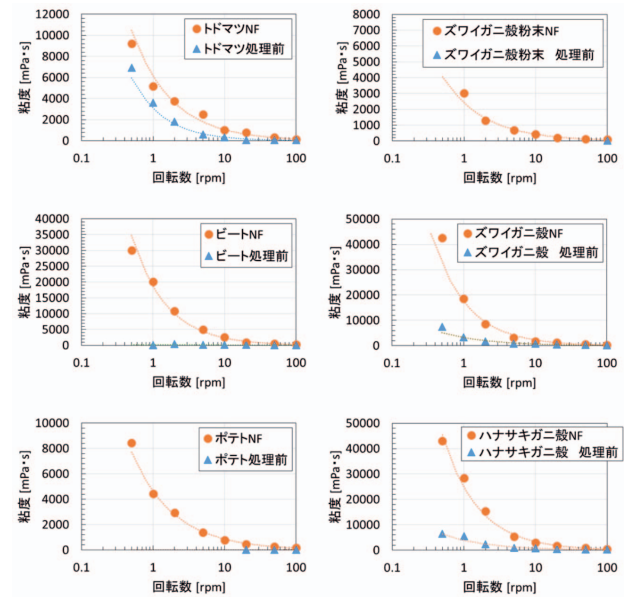


図6 湿式解繊処理前後の0.8wt%懸濁液の粘度特性 (測定範囲外 [100 ~ 13×10<sup>6</sup>mPa・s] の値の粘度については参考値)

図7に各原料由来0.8wt%BNF懸濁液の粘度特性をまとめた図を示した。解繊処理条件によって各原料の解繊の程度が変わってくるので、この順序は変動する可能性はあるが、今回の処理条件においてはセルロース系の原料の中では低回転数の粘度がビート>トドマツ≒ポテトとなり、キチン系の原料の中ではズワイガニ殻≒ハナサキガニ殻>ズワイガニ殻粉

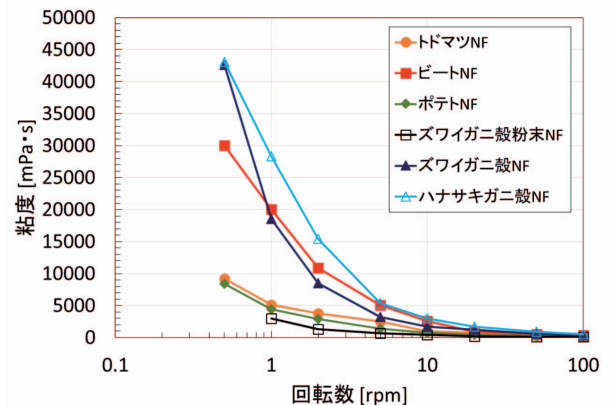


図7 各原料由来0.8wt%BNF懸濁液の粘度特性

末となった。電子顕微鏡による形態観察からは定性的な情報しか得られなかったが、粘度におけるこれらの差異は解繊程度度の差異が反映しているものと考えられる。解繊処理により同程度の負荷を与えたとしても粘度に差異が現れたことから、原料によって解繊の起き易さが異なると推測される。

また、原料精製の時点でビートパルプとポテトパルプについてはトドマツチップと異なり、ナノファイバー化された状態に近いようなペースト状の状態となっていたが、これも原料の違いによる解繊の起き易さを反映しているものと予想される。

一方で各原料に由来する繊維長の差異も粘度に影響を与えらると思われるが、一般的に農産物よりも木材の方が繊維長が長いと言われており、それにも関わらずビート由来懸濁液の方が粘度が高かったことから、本結果においては解繊の程度が与える影響が強いものと考えている。

キチン系においては同じズワイガニ殻の中でも乾燥粉末状態と未乾燥の状態が大きく粘度が異なっていた。これは乾燥することでキチンナノファイバーの束の凝集が進行し、解繊処理によってもその束が解れなかったためと推測される。これらのことから増粘剤といった粘度が機能を支配するような用途でBNFを活用する際には粘度に影響を与える原料の選択や乾燥状態の管理が重要であることがわかった。

### 3.2.3 シートの機械的特性

機械的特性評価用サンプルは各種原料由来の0.2wt%BNF懸濁液の吸引ろ過により作製したシートを風乾することで得られた(図8)。未解繊の原料から作製したシートでは塊状の部分が散見され、酷い場合にはシート形状が維持できず成形できなかったが、いずれの原料からも解繊処理することにより成形が可能となった。粒子がサブミクロンスケール以下になるためと推測されるが、背後が透けて見えるシートが作製できた。

次に紙の規格(JIS P8113)を参考に実施した引張試験の結果を図9、10に示した。体積が同一でもシートの出来映えによって空隙率が異なり、見かけの密度が異なっているため、坪量(単位面積あたりの重量)で規格化された比強度、比弾性率で評価することとした。

試験の結果、全ての原料において解繊することで比強度、比弾性率が上昇した。これは解繊処理によって、原料中の粒子形状が均一となり、破壊の基点となる応力集中が起こる不均一な箇所が減少したことにより上昇したものと推測される。また、その値は原料によって異なっており、解繊処理後の機械的特性はセルロース系ではトドマツ、ビートが値が高く、キチン系では未乾燥のカニ殻が種類に関係なく値が高くなった。

以上より機械的特性においても原料の依存性が確認されたことから、食品の食感改良など強度が求められるような添加

剤といった用途においても最適な原料の選択が重要であると推測される。

	解繊	未解繊
トドマツ		
ビート		
ポテト		
ズワイガニ殻粉末		× シート形状を維持できず成形不可
ズワイガニ殻		
ハナサキガニ殻		

塊状の部分あり

塊状の部分あり

図8 BNF懸濁液から作製したシート外観

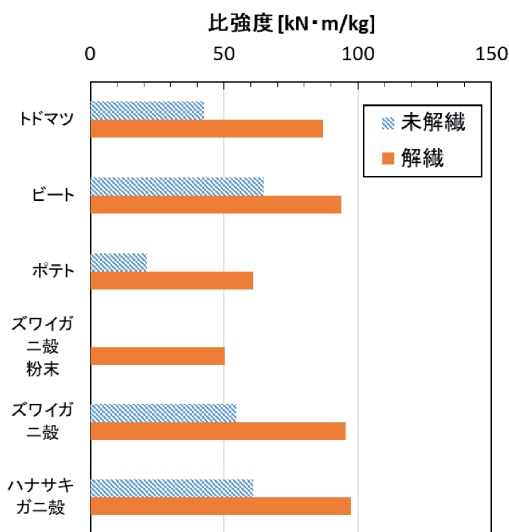


図9 BNF懸濁液から作製したシートの比強度

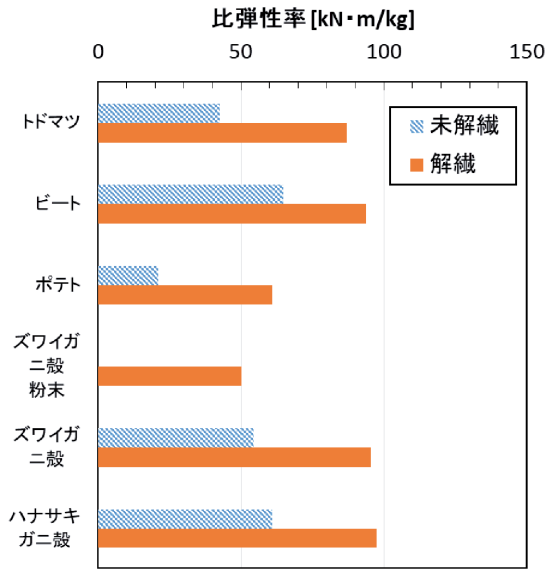


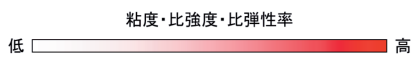
図 10 BNF 懸濁液から作製したシートの比弾性率

### 3.2.4 湿式解繊により作製したBNFの特性評価まとめ

表2にこれまで評価した湿式解繊により作製したナノファイバーの形態観察による繊維の様子、粘度特性、機械的特性をまとめた。各特性には原料依存性があり、例えばビート由来ナノファイバーは粘度も高く、単体で強度の強いファイバーとなることがわかり、原料によって作製されるナノファイバーの特性が異なることがわかった。また、ズワイガニ殻の乾燥粉末試料と未乾燥試料では、解繊処理後の特性が大きく異なることから、試料の乾燥状態も大きな影響因子となることがわかった。このことから用途における要求特性に応じて原料の選択および乾燥状態の管理が重要であることが示された。

表 2 各原料から作製した湿式解繊ナノファイバーの特性

	トドマツ	ビート	ポテト	ズワイガニ殻粉末	ズワイガニ殻	ハナサキガニ殻
繊維の様子	長	微細、短	細、短	長	長	長
粘度(1rpm)	mPa・s 5170	20070	4450	3020	18510	28340
比強度	kN・m/kg 87	94	61	50	95	98
比弾性率	kN・m/kg 4080	5010	3530	4250	4480	4840



### 3.3 乾式解繊により作製したセルロース系原料由来NF(CNF)強化PA6の特性評価

#### 3.3.1 機械的特性

パルプ直接混練法は樹脂との複合材を作製する上で最も実用性の高いプロセスであるが、樹脂との親和性を高めるため、パルプをアセチル変性することで疎水化している。各原料由来アセチル変性パルプの変性度はフーリエ変換赤外分光光度計を使って1730 cm<sup>-1</sup> 付近のアセチル基の C=O に関する吸収から求め、それぞれトドマツチップ由来パルプが1.0、ビー

トパルプが1.0、ポテトパルプが0.7であることがわかった。変性度はセルロースを構成するグルコース中の3つの水酸基が全て置換された場合に3となる。

まずはじめに乾燥した変性パルプを用いてパルプ直接混練法によりPA6と複合化した。パルプを変性した際、反応後にイソプロパノールで洗浄しているため、変性パルプは洗浄溶媒で膨潤し、固形分量が低い状態で得られるが、樹脂との混練は膨潤した溶媒が蒸発するような高温下で行われるため、固形分量が90%以上となるように減圧乾燥を行った。

そこで得られたCNF-PA6の曲げ特性(曲げ最大強さ、曲げ弾性率)を図11に示した。いずれの原料においても曲げ弾性率は向上した。しかしながら、曲げ最大強さにおいてはビート・ポテトCNF-PA6はPA6単体と同等もしくは低下しており、繊維による補強効果が見られなかった。この原因として繊維の凝集が予想されるため、熱プレス機にてシートを成形し、凝集状態を確認したところ、ビート・ポテトCNF-PA6においては肉眼で確認できるほどの凝集物が存在することがわかった(図12)。これはパルプの乾燥によって、混練前にすでに二軸混練による剪断力でも解繊が進行できないような凝集が発生していたものと推測される。

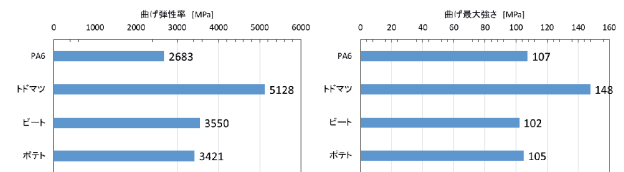


図 11 各原料由来 CNF-PA6 (パルプ乾燥) の曲げ特性

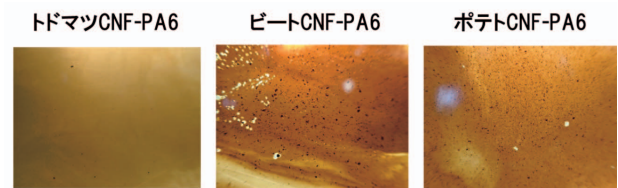


図 12 各原料由来 CNF-PA6 (パルプ乾燥) から作製したフィルムの外観

そこで、変性ビートパルプおよびポテトパルプにおいては乾燥を中断し、固形分量を調整(約60%)した状態でPA6と混練することとした。そうして得られたCNF-PA6の曲げおよび引張特性の評価の結果を図13に示した。いずれの原料においても曲げ最大強さ、曲げ弾性率、引張最大強さ、引張弾性率はPA6単体に比べて向上が見られた。先ほど見られたような曲げ最大強さの低下は見られず、乾燥による凝集を抑制できたものと考えられる。

樹脂の補強性に関しては原料による差異が見られ、トドマツ>ビート≧ポテトとなる結果であった。定性的な観察によるものなので明確には言及できないが、電子顕微鏡観察にお

いて農産物系に関しては細く、短い繊維になっている様子が見られていたので、繊維形態の違いが補強性に影響を与えている可能性が考えられる。しかしながら、樹脂の補強性が原料に依存することは明らかであり、補強繊維として活用する場合も最適な原料の選択は重要であると考えられる。

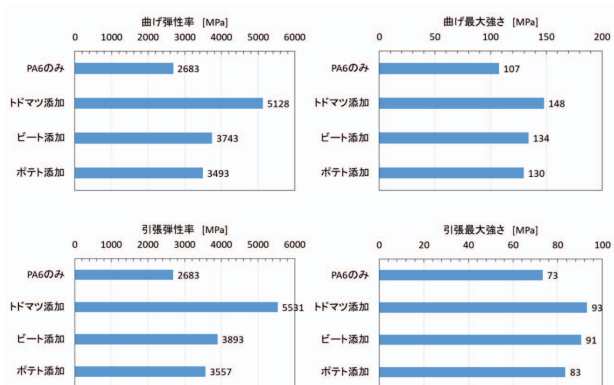


図 13 各原料由来 CNF-PA6 の機械的特性

### 3.3.2 解繊後繊維の電子顕微鏡観察

各原料由来 CNF-PA6 中の解繊後繊維の電子顕微鏡観察結果を図14に示した。いずれの原料においても50~300nm 程度まで細くなり、パルプ直接混練法による樹脂中の解繊で、ナノスケールまで解されていることが確認された。

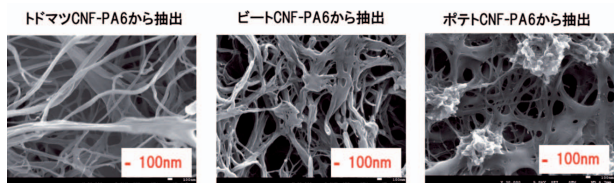


図 14 樹脂中の解繊後繊維の微細構造

### 3.3.3 パルプの変性度の影響について

変性度の影響について調べるため、変性度が異なるパルプを PA6 と複合化し、その曲げ特性を評価した。その結果を図15に示した。変性度には樹脂の極性とセルロースの極性の兼ね合いによって最適な値があり、PA6 の場合は0.4~0.6あたりとされている<sup>9)</sup>。トマトの場合は変性度の影響が顕著であったが、ビートやポテトの場合はトマトほど変性度の

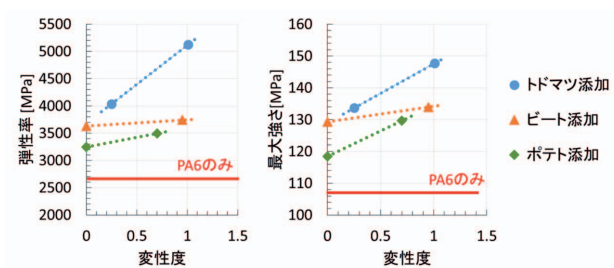


図 15 CNF-PA6 の曲げ特性に変性度が与える影響

影響が見られなかった。これは湿式解繊の際にも示唆されたが、原料によって解繊のしやすさに差異があり、トマトの場合は細胞壁の厚みが厚く解繊がしにくいことが推測されるため、変性の効果が顕著に表れたものと推測される。

### 3.3.4 界面活性剤の添加による乾燥時の凝集抑制について

前述の検討では変性パルプの乾燥を中断し、固形分量を調整することで凝集を抑制したが、乾式解繊と呼ばれているようにパルプ直接混練法は混練前の原料をハンドリングが容易なドライな状態で取り扱えることが一つのメリットである。そこで、乾燥による凝集を抑制する手段の一つとして、界面活性剤の添加について検討を行った。乾燥による凝集はセルロース分子間の水素結合により引き起こされるもので、セルロース表面に界面活性剤が存在することで水素結合による凝集の抑制が期待される。界面活性剤についてはカチオン界面活性剤である第4級アンモニウム塩（コータミン60W、花王㈱）を用いた。変性後、イソプロパノールで洗浄中に界面活性剤を加え、攪拌し、固形分量を77%程度となるあたりで乾燥を中断し、得られた界面活性剤添加変性ビートパルプを PA6 と複合化した。

得られた CNF-PA6 の曲げ特性を評価した結果を図16に示した。界面活性剤を添加したのものについては固形分量が高いにも関わらず固形分量が低い CNF-PA6 よりも良好な物性を示しており、界面活性剤の添加が乾燥によるパルプの凝集抑制に有効であることがわかった。紙の平衡水分量は4~6%と言われており、それと比べると固形分量が77%でも水分量は多いが、水がボタボタと垂れ落ちるような状態でもなく、

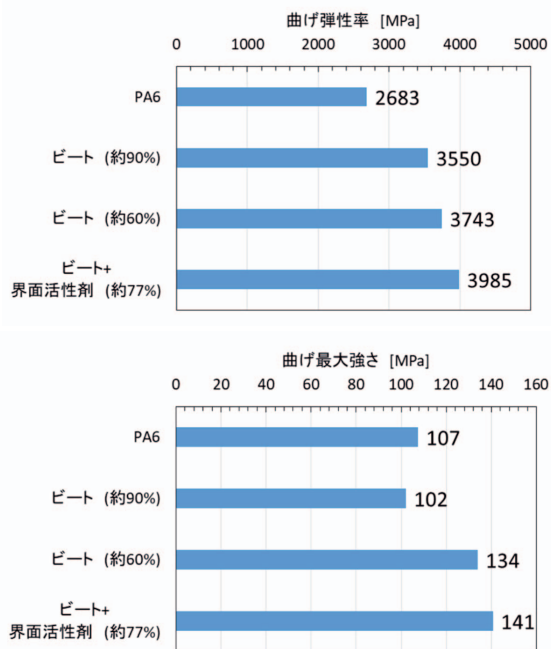


図 16 界面活性剤を添加したビート由来 CNF-PA6 の機械的特性 (括弧内の数字はパルプの固形分量)



触った感じも少し湿ったような感じで、乾燥した粉体に近いような取り扱いが可能であった。したがって、ビートパルプやポテトパルプのような乾燥により樹脂中の混練で分散が不十分となる凝集が発生する原料においても凝集を抑制する処理を加えることでパルプ直接混練法を十分活用できると考える。

### 3.3.5 乾式解繊により作製したBNFの特性評価まとめ

パルプ直接混練法により各原料由来CNF-PA6を作製し、各原料における強化樹脂の機械的特性（引張、曲げ）を評価したところ、最大強さ・弾性率についてトドマツ>ビート≧ポテトの傾向となることがわかった。このことより樹脂の補強性についても原料による差異があることが明らかとなった。

さらに変性度の異なるパルプから作製したCNF-PA6の評価から原料によって変性度の依存性が異なり、ビートやポテトの場合はトドマツほど変性度の影響が少ないことがわかった。

ビートパルプやポテトパルプの場合は乾燥すると凝集して樹脂中での解繊が困難になるが、ハンドリング性の観点からなるべく乾燥した状態で取り扱えるように検討を行った結果、乾燥前に界面活性剤を添加しておくことで、凝集を抑制し、固形分量を高められることがわかった。

## 4. まとめ

道内各種バイオマス資源を湿式および乾式解繊によりナノファイバー化し、その特性評価を実施した結果、以下のことが明らかとなった。

- ・道内各種バイオマス資源（トドマツチップ、ビートパルプ、ポテトパルプ、ズワイガニ殻、ハナサキガニ殻）を石臼式磨砕機を用いて湿式解繊した結果、ナノファイバー化が可能であることがわかった。
- ・湿式解繊BNF懸濁液の粘度特性評価の結果、いずれの原料においてもBNF懸濁液に特徴的なチキソトロピー性を有しており、原料によって懸濁液の粘度が大きく異なることがわかった。
- ・湿式解繊BNFシートの引張強度特性評価の結果においても原料によって比強度や比弾性率に違いがあり、原料依存性を示すことがわかった。これらのことから活用する用途の要求特性によって原料の適性があることが示唆された。
- ・パルプ直接混練法によりセルロース系原料由来NF強化樹脂を作製し、各原料における樹脂の補強性を評価したところ、トドマツ>ビート≧ポテトとなった。樹脂の補強性についても原料による差異があることが明らかとなった。
- ・変性度の異なるパルプからセルロース系原料由来NF強

化樹脂を作製し、機械的特性を評価したところ、原料によって変性度の依存性が異なり、ビートやポテトの場合はトドマツほど変性度の影響が少ないことがわかった。

- ・ビートやポテトの場合はパルプを乾燥すると凝集して樹脂中での解繊が困難になるが、ハンドリング性の観点からなるべく乾燥した状態で取り扱えるように検討を行った結果、乾燥前に界面活性剤を添加しておくことで、凝集を抑制し、固形分量を高められることがわかった。

以上のように原料によってナノファイバー特性が異なることがわかり、応用開発には要求特性に応じた原料の選択も重要であることがわかった。しかしながら、ナノファイバーの繊維長・幅分布の直接的な評価方法が確立されていないため、ナノファイバー特性の差異の要因が明らかとなっていない。今後も引き続き評価方法などナノファイバー関連の最新技術動向を注視し、道産バイオマスナノファイバーの実用化に向けた関連技術の開発に努める予定である。

## 謝辞

本研究を実施するにあたり、京都大学生存圏研究所矢野教授を始め研究室の皆様、京都市産業技術研究所の皆様には多大なご協力を頂きました。サンプルの入手にあたりましては多くの道内企業および道内機関の皆様にも多大なご協力を頂きました。

また、本研究で使用した射出成形機、二軸混練押出機は独立行政法人科学技術振興機構の地域産学官共同研究拠点整備事業により、オートグラフAG-100kNXplusは競輪の補助を受けて整備されました。ここに記して感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 矢野浩之：構造用CNFの現状と将来展望，工業材料，第68巻，第8号，pp.14-16（2020）
- 2) Shinsuke Ifuku and Hiroyuki Saimoto: Chitin nanofibers: preparations, modifications, and applications, *Nanoscale*, 4, pp.3308-3318（2012）
- 3) H.P.S.Abdul Khalil, Y.Davoudpour, *et al.*: Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review, *Carbohydrate Polymers*, 99, pp.649-665（2014）
- 4) Tsuguyuki Saito, Satoshi Kimura, *et al.*: Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose, *Biomacromolecules*, 8(8), pp.2485-2491（2007）
- 5) Hidayah Ariffin, Tengku Arisyah *et al.*: Chapter 2: Synthesis of Cellulose Nanofiber from Oil Palm Biomass by High Pressure Homogenization and

- Wet Disk Milling, Nanocellulose, pp.51-64 (2021)
- 6) Liyuan Zhang, Takuya Tsuzuki and Xungai Wang: Preparation of cellulose nanofiber from softwood pulp by ball milling, Cellulose, 22, pp.1729-1741 (2015)
- 7) 京都大学生存圏研究所 生物機能材料分野 矢野研究室 : [http://www.rish.kyoto-u.ac.jp/labm/wp-content/uploads/2015/12/KyodaiG\\_OriginalMethod\\_1.pdf](http://www.rish.kyoto-u.ac.jp/labm/wp-content/uploads/2015/12/KyodaiG_OriginalMethod_1.pdf)
- 8) Aline Czaikoski, Rosiane Lopesda Cunha, Florencia Cecilia Menegalli: Rheological behavior of cellulose nanofibers from cassava peel obtained by combination of chemical and physical processes, Carbohydrate Polymers, 248(15), pp.116744 (2020)
- 9) 仙波 健・西岡聡史・他：セルロースナノファイバー強化熱可塑性樹脂複合材料—高融点樹脂への適用とリサイクル性能—, 成形加工, 第28巻, 第6号, pp.232-235 (2016)