

化学部会・繊維部会・環境研究会合同 講演会（2018年9月度）報告

日時：2018年9月29日（土） 13:30～16:30

場所：アーバネックス備後町ビル3階ホール

参加者：80名

講演1. 新しい扉を拓くナノファイバー

講演者：八木 健吉 技術士（繊維、総合技術監理部門）

一般社団法人 日本繊維技術士センター 副理事長

1. ナノファイバーへの流れ

合成繊維は1973年のオイルショック以降、消費者ニーズが変化し、衣料分野では軽量化・ソフト化素材、産業分野では高性能・高機能素材が求められるようになった。これを受けて繊維業界は細い繊維の開発を加速化し、極細繊維（Micro Fiber）の開発に向かった（極細繊維：直径2～3 μm 。絹：12～13 μm ）。米国では2001年にクリントン大統領によりナノテクノロジーが国家的戦略目標に定められ、ナノファイバーが出現した。

ナノファイバーには大きな特長が三つある。①高い比表面積により吸着性や接着力が高くなる。②圧力損失が小さくなる効果や光学特性の変化が生じる。③分子配列がそろふことから、強度・熱伝導性・電気伝導性などの物性が高くなる。これらの物性変化に対する期待値は高く、技術開発が進められた。図1に主なアプローチを示し、以下概要を説明する。

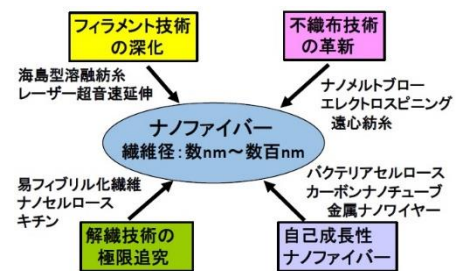


図1 ナノファイバーへの主なアプローチ

2. フィラメント技術によるナノファイバー

海島（うみしま）型熔融紡糸法があり、その中に海島型混合紡糸法（ポリマーブレンド方式）と、海島型複合紡糸法（口金、流路制御方式）がある。図2は口金、流路制御方式の例であり、複合紡糸後脱海（だつうみ）により海成分を除去（アルカリで溶かすなど種々の方法あり）してナノファイバーとする。

(1)海島型複合紡糸(口金、流路制御)

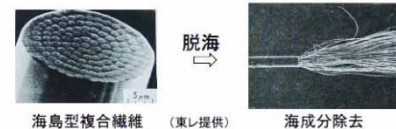


図2 海島型熔融紡糸の原理

ポリマーブレンド方式（東レ）は、平均繊維径60nmの単糸が100万本単位で集まっており、木綿の2～3倍の吸湿性を発現する。この繊維は2007年から実用に供され、ワイピングクロス、研磨布美容用途、機能性衣料などに展開している。

口金、流路制御方式の新海島技術によるナノファイバー（帝人）は、滑りにくい、肌にやさしい、心地よいなどの特性があるため、周辺技術の開発が進み、生活用品分野やフィルター分野に各種製品が上市されている。この方式では、丸形断面ではなく異形断面（東レ：剛性など力学的特性や手触りの向上）のナノファイバーも開発されている。

その他、レーザー超音速遠伸法によるナノファイバーも開発途上にある。

3. 不織布技術によるナノファイバー

不織布はポリマーを糸にしてウェブを形成し、接着結合工程により製造される。ナノファイバー不織布の製造方法として、ナノメルトブロー法（ポリマー押し出し口を囲んで加熱空気を吹き出し、気流により細化する方法）や、図3のエレクトロスピンニング法（ポリマーの吹き出しノズルに高電圧をかけてナノファイバー形成）、遠心紡糸法など種々あり、液体用フィルター、自動車用フィル

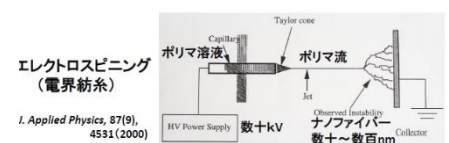


図3 エレクトロスピンニング法
海島型熔融紡糸（東レ）

ター、低圧損マスク、電池用の多孔膜フィルターなど様々な分野への用途展開がなされている。

4. 解繊技術によるナノファイバー

セルロースナノファイバーについても開発競争が激しくなっている。解繊方法として、粉碎や水中衝突などの機械的方法、高圧水流法、化学的方法などがある。TEMPO 触媒酸化セルロースナノファイバー法は、2015年に森林分野で最高の賞（マルクス・バーレンベリ賞）を受賞した。日本製紙が工業化に成功し、2017年から石巻で稼働を開始している。最近でも王子ホールディングスが繊維幅 3~4nm のナノファイバーで透明紙を開発するなど、世界的な競争が激しくなり、日本では産学官連携で技術開発や事業開発を行っている。

5. 自己成長性ナノファイバー

酢酸菌の製造するナノファイバーは、ナタデココとして利用されており、発酵法も研究されている。また、触媒気相成長法によるカーボンナノチューブが実用化され、電極用導電助剤としてリチウムイオン電池の寿命向上に貢献している。

6. ナノファイバーの今後の展開

ナノファイバーは高機能物質として期待されており潜在的な需要は計り知れない程大きい。今後、成型加工や微細分散などの加工技術が進展して、市場規模の大きい自動車用複合材料や付加価値の高いメディカル材料で実用化が進めば、本格的な用途拡大が進むと思われる。課題として、セルロースナノファイバーやカーボンナノチューブなどの新素材の安全性の確認や評価が必要であるが、次世代の繊維として期待したい。

質疑

- Q 遠心紡糸法について口金直径と圧力に関し、通常の場合との差を教えて欲しい。
- A 遠心紡糸法については米国 Fiberio 社が開発し、日本では山口産業が装置を輸入販売していた。回転口金のノズル直径は通常の熔融紡糸と同様と推定されるが、圧力などの詳細は把握していない。
- Q 炭素繊維は構造材として使われるが、ナノセルロースの構造材としての可能性はどうか。
- A マトリックス樹脂への分散性（親水性と親油性の関連を含む）が課題である。市場規模の大きい複合材料用途向けに開発が進められているが、現時点では耐久性を含めて比較出来る域には達していない。マテリアルリサイクルの面ではナノセルロースは劣化しにくいことがメリットと言われている。
- Q ナノセルロースではどのような安全性評価を行うのか。
- A 産総研が主体となって、分析方法や、暴露評価などの安全性評価方法を検討中であると聞いている。
- Q 種々あるナノファイバーの中で、同じ材質でも製造法による差はあるか。
- A 例えば海島法では延伸されるが、エレクトロスピンニング法では延伸されないので、適用できる用途に差が出てくる可能性はある。

講演2. セルロースナノファイバー（CNF）の実用化に向けた取り組み

講演者：河崎 雅行 日本製紙株式会社 研究開発本部 CNF 研究所

1. はじめに

当社はサステイナブルな木材資源をベースとした産業であるが、強みは木材を安価に紙やエネルギーやケミカルで利用するための手段として、樹種の選抜・育成技術（クローン技術）を培って来たことにある。一方、事業環境面で見ると、情報伝達媒体としての紙（新聞や印刷紙）

の使用量が減少しているため、事業構造を、パッケージ、木材・ケミカル、エネルギー（売電）などに転換する方向で進めている。ケミカル分野への展開で考えると、一般に蒸解工程はアルカリ条件下で行われるが、当社は国内唯一の酸性条件下での蒸解設備を持っているため、高純度のセルロースを製造できる技術があり、蒸解液からもリグニン製品や酵母・核酸を取り出せる技術を持っている。本日はセルロースをCNFとして利用する技術についてお話しする。

2. CNFの開発動向

CNFとは、セルロースをナノサイズまで解きほぐした（解繊した）極微細の天然繊維であり、2000年頃から開発が始まった。特長は、①軽量でありながら鋼鉄クラスの曲げ強度を持つこと、②熱による変形が少ないこと、③木材原料のため食材と競合しないこと、④資源量が豊富であること、などである。

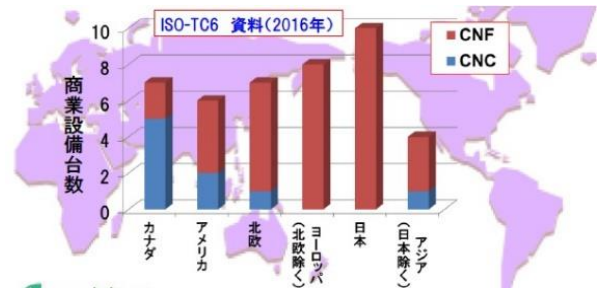


図1 CNF、CNCの開発 (ISO-TC6 資料)

このようなCNFの将来性を見込んで製紙会社に加え、化学会社・製紙薬品メーカー・分散装置メーカーが参入し、開発競争が行われている。海外でもセルロースナノファイブレル（CNF）、セルロースナノクリスタル（CNC：セルロースの結晶部分）の両面から商業化が進められ、2016年時点で商業設備が42基（日本は10基）稼働し、用途開発の競争が激化している。

3. CNFの製造法

パルプの繊維は、図2の構造をしており、人工的にはあり得ないレベル（70～90%）の高い結晶化度を持つセルロースマイクロファイブレルが直鎖状に並んだ構造である。

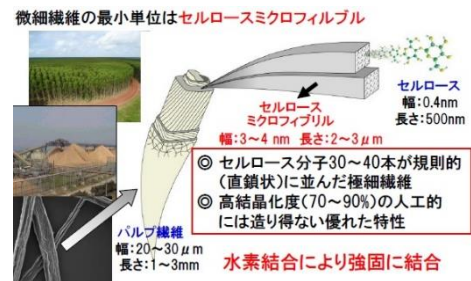


図2 セルロース分子の構造

CNFにするためには、機械処理または化学処理を併用して解繊する。機械処理は超高压ホモジナイザー、グラインダー、ビーズミルなどを使用し、化学的処理法はTEMPO酸化、カルボキシメチル化、リン酸エステル化、カチオン化、酵素処理、濃硫酸処理などをあげることが出来る。この中で、石巻工場でも工業化したTEMPO酸化法は磯貝研究室（東京大学）で見いだされたCNF製造方法でTEMPO（2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシラジカル）触媒下、次亜塩素酸を用いて酸化を行うことにより、均一ナノ分散が可能なCNFを作る方法である。

CNFは製造法によって繊維の形態が異なる。例えば機械処理だけでは白濁した懸濁液が得られるが、化学処理+機械処理の場合は同濃度で透明な液が得られる。樹種の影響は針葉樹の方が均一に解繊したCNFが得られ易い傾向がある。

4. 日本製紙のCNF開発と実用化に向けて

2017年に石巻工場にTEMPO酸化CNF設備（500t/年）、江津工場にCM化CNF（CM：カルボキシメチル）の量産設備（30t/年）、富士工場にCNF強化樹脂パイロット設備（10t/年）を設置した。これらの設備により現在考えられている用途に対応したCNFの生産が可能になった。用途別には、樹脂用補強材の用途（透明材料、電子材料、自動車用部材、建材、筐剤など）、TEMPO酸化品の用途（補強材、透明フィルム、ガスバリア材、金属担持など）、CM化品の用途（食品、化粧品など）が考えられている。

CNFの特長の一つとして、擬塑性とチキソ性を持っていることが上げられる。これはCNFのアスペクト比が100以上と細長いことに起因し、図3に示すように静置状態では繊維が絡み合っ高粘度となり、流動状態では繊維の絡み合いが外れ方向性がそろふことにより低粘度となると考えられている。CNFは既存の添加剤より低速度での粘度が高いのでスプレーしても液だれしないことを活用して塗料用途、液に曳糸性がないことから粘つかないの化粧品に適することなど、広い用途が期待できる。その他、透明シート、抗菌抗臭シート、アラミド並みの力学特性を利用したゴム補強材、CNF強化樹脂、自動車の構造材への利用など、様々な用途への開発を期待している。現在、世界に先駆けてカーボンニュートラルの製品を実用化するため、製造条件の確立ならびに品質規格や安全性評価手法の確立を目指して進めているところである。

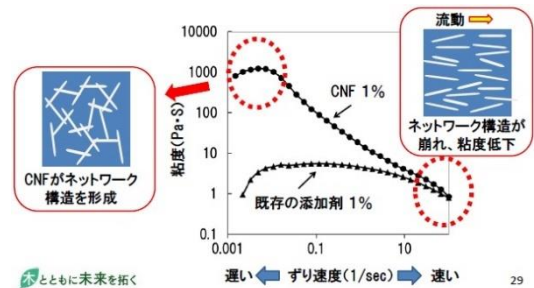


図3 ナノセルロース懸濁液の粘度

質疑

- Q 現状数千円/kgの製品を2030年に500円/kgにする計画であるがどのような方向性か。
- A 機械式解砕はエネルギーを多く使う上、機械の値段も高価である。また乾燥のコストも安くならない。現在のフル工程の製品ではなく途中工程で製品とすることも選択肢として、どこでどのような製造することで安くCNFを提供できるかを考える課題がある。
- Q 世界との競争において、日本の規格をデファクトスタンダードにする事が期待できるが、いかがか。
- A ISOを起案しようとしている状態であり、経産省もナノファイバーの規格化の後押しをしている。このため産総研や大学機関など標準化を行っている人の協力を得て考えているところである。ナノクリスタルはカナダが先行しているため、日本はナノファイバーを提案する方向で進めたい。まがい物の排除が目標の一つであるが、標準化には難しい問題がありヨーロッパ各国との協調も視野に入れているところである。

文責 藤橋雅尚 監修 八木健吉 河崎雅行