# セルロースナノファイバー

研究と実用化の最前線

監 修 矢野浩之、磯貝明、北川和男



第3編

企業による社会実装/開発事例

第2章 セルロースナノファイバーの製造

第2節 グラインダー処理

增幸産業株式会社 増田 幸也

# 1. グラインダー処理

当社 (増幸産業(株)) のスーパーマスコロイダーは別名「融砕機」ともいわれ、単なる粉砕の域を超えた "融けるように感じるほどの超微粒化を可能にした" 摩砕機である (図 1. 2)。

間隔を自由に調整できる上下2枚の無気孔グラインダーによって構成された石臼形式の超微 粒摩砕機は、上部グラインダーは固定されており、下部グラインダーが高速回転する。投入さ れた原料は上下グラインダーの間隔に送り込まれ、そこで生じる強大な圧縮・剪断・転がり摩 擦などの複合作用により、原料は次第にすり潰され、超微粒化される。石臼形式であるため他 の粉砕方法に比べ粒度分布はシャープになり、かつ製品粒子は丸みを帯び、より滑らかになる。

食品をはじめ、ケミカル・香辛料・医薬品・化粧品・工業分野など、あらゆる業界での利用が可能な装置である。



図1 スーパーマスコロイダー開蓋時 (粉砕室内部)



図2 スーパーマスコロイダー (小型生 産機) 外観

# 2. 摩砕用特殊グラインダー

圧倒的な粒子の細かさと丸みのある粒形を実現するためのグラインダーには、材質・粒子の 大小・溝形状など、細分化すると 200 種類を超える品揃えがあり、どのような原料にも対応が 可能である(図3)。

溝形状には六分角・八分角・放射状, または溝の無いタイプなどがある。原料を選ばず平均的に効率よく粉砕できるのが六分角であるため, 基本形状はこれを採用しているが, 場合によっては回転側を六分角, 固定側を溝無しのように変則的な使い方をすることで効率がさらに高まることもあるため、ここまで含めるとグラインダーの組み合わせは数千種に及ぶ。



図3 摩砕用特殊グラインダー

# 3. 無気孔グラインダーの威力

当社グラインダーの最大の特徴は「ノーポーラス・無浸透砥石(世界11ヵ国特許)」と「自生作用」の2点である。一般のグラインダーは約40%の気孔率があるため、原料が内部に侵入し数千億の巨大な細菌の貯蔵庫となる。またこの気孔が災いしてグラインダーが割れることもあ

るが、その点無気孔グラインダーは、菌の汚染もグラインダーの破損も防止でき、接触状態での運転も可能なため、圧倒的な超微粒化を実現している。もう1つの特徴である「自生作用」だが、グラインダーそのものに自生作用があることは、あまり知られていない。図4に示すように、グラインダーは小さな粒(砥粒)の集合体であるため、仮に表面層

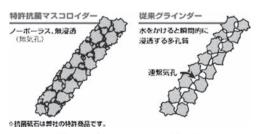


図4 グラインダーの断面図

が摩耗しても自動的に第二層,第三層…と,次々に新しい摩砕面が出現するので,切れ味が変わることなく長期に渡り安定した運転が可能となる。これは粉砕機の世界では唯一無二の原理といえる。

# 4. 循環式摩砕機

従来の摩砕機は連続式であるためパス回数を増やすには、①複数台の摩砕機を階段状に配して処理回数を確保する。②1台の摩砕機に必要回数再投入し処理回数を確保する、という二者択一だった。しかし、①②ともクリアランスや回転数の調整を要すると同時に、運転時間の経過とともに摩砕熱の蓄熱と軸受け部付近からの発熱により、粉砕室内の壁面に付着したセル

ロースナノファイバー (CNF) の一部が乾燥して薄いシート状の被膜 (異物) が生成され、製品に混入するという不具合を生じることがあった。混入したシート 状異物を取り除く作業は容易ではなく、生産性を低下させる要因となっていた。

その不具合を克服するため、この度「自己循環型摩砕機」を開発した(図5)。そのコンセプトは、「スイッチを ON するだけ」である。その工程を示すと以下のようになる。

- (1) あらかじめ粗砕された数 mm 大のセルロース原料と適量の水を準備し、スイッチ ON。
- (2)機器は自動で「粗砕モード」にて運転を開始。クリアランス、回転数、パス回数を任意に設定できる。
- (3) セルロース原料と水を同時に投入し、あらかじめ 設定した粗砕モードで循環摩砕。
- (4)「粗砕モード」終了と同時に「微細化モード」に移 行。微細モードも、クリアランス、回転数、パス 回数などを任意に設定でき、かつ20通りの運転 パターンをメモリー設定できる。
- (5)「微細化モード」が終了すると,自動停止し,アラームを発し運転終了を通知。
- (6) 機器内部の CNF は自動で排出され、その後自動 洗浄。

※「自動排出」と「自動洗浄」機能はオプション。

図6に示す通り、自動運転を行っている間、粉砕室内部は常に CNFで隙間なく満たされているため、シート状の乾燥異物が生成・混入することは 100% なくなった。また、ホッパー部に不活性ガスを噴霧する



図5 循環式スーパーマスコロイダー MKZA10-20CJM IV

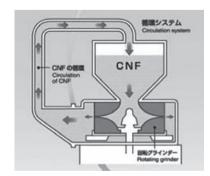


図 6 循環摩砕機断面図

ユニットもオプション設定されており、運転中空気に触れないインライン環境を作ることも容易なため、さらに高品質な CNF を得ることができる (表1)。

Specification			
Model	MKZA6-5CJMR IV	MKZA10-20CJM IV	MKZA15-30CJM IV
Motor	3.7 kW 3P	15 kW 3P	30 kW 3P
Grinder Diameter	Ф150mm	Φ250mm	Ф360mm
Dimensions	W 700×L 1200×H 1300	W 700 × L 1200 × H 1500	W 920 × L 1300 × H 2000
Weight	230 kg	300 kg	700 kg

表 1 仕様一覧表

# 5. 複合パルプの製造と開発研究の目的

1980年代半ばより、当社は牛乳パックや皮革屑などを主原料とした複合パルプから新素材を開発するべく、元農林水産省技官の村山敏博先生(故)や新潟大学教授の谷口髞先生(故)の指導の下、十余年に渡り研究開発を行った経緯がある。しかし、最近再び複合パルプに関する開発依頼が増えてきたこともあり、当時の研究成果の一部をここに紹介したい。

牛乳パックと皮革屑 (図7) を約  $10 \sim 20$  倍量の水に浸漬後スーパーマスコロイダーで同時に摩砕すると、セルロース繊維とコラーゲン繊維が微細化される。牛乳パックにラミネートされている PE も同時に極小化され、解繊された繊維の表面に付着し、図8のように全体の系が海・島構造をとる複合パルプが製造でき、さらにこれら複合パルプから種々の特性ある素材を作り出すことができた。

たとえばセルロース繊維とコラーゲン繊維と PE の複合パルプ, セルロース繊維とキトサン 繊維と PE の複合パルプ, これら主原料に対し副資材となる他の繊維屑, ガラス繊維屑, 木炭粉, 多孔性無機粉体などを, 人為的に加えた多元複合パルプなどがある。



図7 牛乳パック(上)と皮革屑(下)写真



新潟大学 谷口教授提供

図8 複合パルプの海・島構造

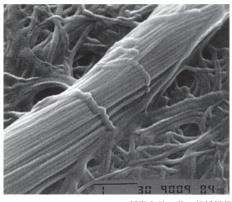
# 6. セルロース繊維とコラーゲン繊維

植物の天然高分子を代表するのがセルロース繊維で、セルロース分子は細かいフィブリルの 東から成り立っており、スーパーマスコロイダーで解束するとこのフィブリルの束が次第に解 東され微小化するが、その一本一本はセルロース分子の構造をそのまま保っている。また、皮 革屑から取り出されたコラーゲン繊維も、セルロース繊維と同じように超極細繊維が集まって 東となり、複雑に絡み合っている。スーパーマスコロイダーで解束すると、この繊維束が逐次

解束され、コラーゲン繊維の単分子構造に近づき、走査電子顕微鏡で数 10 nm レベルまでを観察した(図9)。走査電子顕微鏡で観察していたものに比べると、より鮮明にコラーゲン分子束のラセン構造が見られた。

筆者らが皮革屑に強い関心を抱き用途開発に 着手した理由は、セルロース繊維と同じく天然 高分子体で、太古より使用されてきた材料であ るということと、セルロース繊維より柔軟性に 富み、生分解性が早いということであった。そ の他資源的に見た場合、製品の40%程度が屑 として廃棄され公害問題を引き起こす現状で あったこともその一因である。

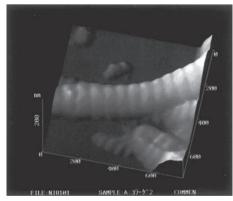
筆者らは単一資源からの製品の開発というこ とより、多くの資源の組み合わせ、すなわち多 元複合型の素材を作ることに目標を置いていた ので、皮革屑からのコラーゲン繊維は重要な原 料であった。皮革屑より取り出したコラーゲン 繊維は、図10に示すように白く美しく生糸に よく似ている。それは、コラーゲンタンパクか らできているからである。綿や羊毛の繊維は短 い短繊維が集まって強いヨリがつけられた糸と なり、その糸が規則正しく織られる。しかしコ ラーゲン繊維は、無限に長いフィラメント状で あり、それが何百本も集まって繊維を作り、繊 維東同士が立体的に複雑に絡み合って成形され ている構造で、この構造は人為的(合成化学の 世界) に作り出すことは不可能である。天然高 分子体であるコラーゲン繊維もセルロース繊維 も、生分解性高分子であり、現代の科学の粋を 集めても合成することができない素晴らしい素 材である。これらの素材を組み合わせ、新しい



新潟大学 谷口教授提供

#### 図9 コラーゲン繊維の走査顕微鏡写真①

コラーゲンの原線維の特徴的なシマ模様が見える。この間隔は約  $680\,\text{Å}$ である。原線維の直径は  $200\,\text{Å} \sim 2000\,\text{Å}$  まであり、全長にわたってはほぼ 一定の太さである。



新潟大学 谷口教授提供

#### 図 10 コラーゲン繊維の走査顕微鏡写真②

上記の電子顕微鏡で撮られた数 100 nm レベルで 比べると、より鮮明にコラーゲン分子束のラセン 構造 (コラーゲンの特徴であるバンドーインター バンド構造) が見られる。コラーゲンは3本のポ リペプチド鎖がラセン状に並ぶ。また3本の鎖は 水素結合によってつながっている。 素材を作り出すことは地球環境問題が論じられている今日有意義な原料の選択であり、加工技術の開発はビジネスとして成り立つと信じている。

# 7. なぜ複合化するのか

複合化するメリットとは何かを考えると、性能的には多機能であり、高強度・軽量化などであろう。しかし複合という形式工程は単体の構造では必要のない工程であり、生産工程上はトラブルの原因にもなる。また生産性向上には逆行するものである。したがって、それだけに多機能化に対する性能の向上には期待がかけられる。

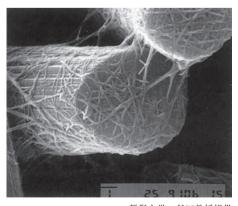
[6.] で「植物からのセルロース繊維」と「動物からのコラーゲン繊維」の固有の性質について若干記述した。牛乳パックを例にすると、ラミネートされたポリエチレン(PE)を取り除き、そのほとんどがトイレットペーパーになる。わずかな量はホビーとして絵葉書を作っている程度だ。故紙は所詮故紙で上物は再生紙、その他はトイレットペーパーあるいは段ボール原紙といっ

た思考から、今も昔も変わっていない。新素材を開発しようとすれば、セルロース繊維の集合体である故紙だけではその応用範囲は限定される。そのため故紙から作られた製品は市場にだぶつき、回収はますますおろそかになっているのが実情だろう。そこで植物体からのセルロース繊維と動物からのコラーゲン繊維、またこれらの天然物に対し最高で10%以下の合成高分子、たとえば牛乳パックにラミネートされているPE など、さらに廃棄されているPE を加えて作った複合パルプから種々の新素材を開発した。

上質なバージンパルプはセルロース誘導体の原料になったり、高級な加工を施し超高級品として使用されている。しかし再生紙ではそのようなことは望めない。筆者らは海・島構造を取る解東セルロース繊維と微小に解東されたコラーゲン繊維、少量のPEよりなる複合パルプから独立気泡を包含した軽量緩衝材(図11)を作ると、解東されたそれぞれのエレメントの末端機は水素結合しながら融着しハイブリッド化が起こり、軽量高強度複合緩衝材が得られる。また、セルロース繊維・コラーゲン繊維・PE・炭素繊維複合パルプから製造した複合材料(図12)は、機能材として注目された。このような観点から、複合パルプを作る意義を感じている。



図 11 独立気泡型軽量複合緩衝材 セルロース繊維とコラーゲン繊維の集合体の中 に独立気泡を持たせた軽量・高強度複合材。



新潟大学 谷口教授提供

図 12 セルロース・コラーゲン・PE・炭素繊維複合パルプの走査電子顕微鏡写真

# 8. 製品例

#### (1)生分解型洗剤用計量スプーン(図13)

洗剤の計量スプーンはプラスチックで作られたものがほとんどであるが、紙を原料にしたスプーンは濡れ時に極端に強度低下が起こることで嫌われていた。筆者らの複合パルプで作ったスプーンは耐水性に富み、かつ生分解性があることが評価された。

#### (2) ハイブリッド複合材 (図 14)

比重が $0.35 \sim 0.65$  の範囲に設計して作ったハイブリッド型材料で、セルロース繊維とコラーゲン繊維がよく融合し、新しい構造体が生成、その末端基は水素結合していることを電子顕微鏡で確かめた。曲げ強度も $250 \sim 480 \, \mathrm{kg/cm^2}$  あり、木質繊維から作られた MDF に比較すると、軽量最強度材料である。用途は建材、自動車内装材、その他この材料は多くの可能性を秘めている。

#### (3) エンボス加工を施した化粧パネル(図15)

前述(2)の応用で、表面をエンボス加工する技術を見出したものである。通常塩ビシートで覆った MDF を高圧縮しながらエンボス加工を施す技術があるが、筆者らは全く別の方法で美しいエンボス模様を作り出すことに成功した。

#### (4) 生分解型セメントボード(図 16)

複合パルプにセメントを添加し、所定の条件下で圧縮すると生分解型セメント板ができる。 不燃壁面材をはじめ、いろいろな用途が考えられる。



図 13 洗剤用計量スプーン

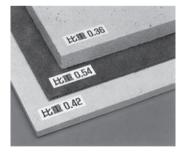


図14 ハイブリッド複合材



図 15 エンボス加工 MDF



図 16 生分解型セメントボード

### 9. おわりに

廃棄物の再利用という観点から一歩前進し、新素材の開発という観点で開発研究を行った。 従来の素材開発は製品の機能性・経済性の向上に重点が置かれてきたが、今後は環境調和に重 点を置きながら、機能性と経済性の最適化を追求することが求められている。

製品・素材に求められる特性の第一は、「持続可能な発展」が期待できることである。なぜなら、故紙や紙パック類と他の回収資源とを複合化し、新素材を開発する構想は今後再び発展が望まれる。第二に機能性・経済性が依然大きな要因を占めることになるが、今後は地球環境問題を考慮した素材の開発を、また利用にあたっては産業界の自主的努力の他に再資源化法などの施策を中心とした政府の積極的な環境保全活動に対する役割が期待できる。

地球環境時代を迎えた今日では、廃棄後まで責任範囲が拡大してきている。たとえば廃棄回収が容易か、リサイクルが可能かなどの点がメーカーに問われている。筆者らがそれを踏まえて1980年代から開発研究をしてきたことが、これから日の目を見ることになる。これからの素材開発において、注目されるのが環境を保全した省資源・省エネルギー型であり、リサイクル性に富むエコマテリアル(環境材料)である。

#### 文献 —

1) EMD プロジェクト:複合パルプから新素材の 開発.

# セルロースナノファイバー 研究と実用化の最前線

発行日 2021年11月12日 初版第一刷発行

監修者 矢野 浩之 磯貝 明 北川 和男

発行者 吉田 隆

発行所 株式会社 エヌ・ティー・エス

東京都千代田区北の丸公園 2-1 科学技術館 2 階 〒102-0091

TEL: 03(5224)5430 http://www.nts-book.co.jp/

制作:印刷 株式会社 双文社印刷

ISBN978-4-86043-751-0 C3058

#### ② 2021 矢野浩之、磯貝明、北川和男ほか、

乱丁・落丁はお取り替えいたします。無断複写・転載を禁じます。 定価はケースに表示してあります。

本書の内容に関し追加・訂正情報が生じた場合は、当社ホームページにて掲載いたします。

※ホームページを閲覧する環境のない方は当社営業部(03-5224-5430)へお問い合わせ下さい。