

セルロースナノファイバー (CNF) を建築資材として応用するにあたっての基礎情報

出典：図解よくわかるナノセルロース 日刊工業新聞社

【特徴】

木材をなす部分である樹木の木部は多糖類である「セルロース」「ヘミセルロース」とベンゼン環を有し疎水性で複雑な構造の「リグニン」の3つの主成分からなる。そのうちセルロースは主成分の約50%を占め、セルロース分子に次ぐ最小構造体として、直鎖状のセルロース分子30〜40本が規則的に束になった、幅約3nmの「セルロースマイクロフィブリル」を形成している。

木材を構成している細胞の壁を鉄筋コンクリートの構造になぞらえて考えると、鉄筋はセルロースナノファイバー、コンクリートはヘミセルロースとリグニンに相当する。

セルロースマイクロフィブリル間は直接、あるいはヘミセルロース、リグニン成分を介して無数の水素結合を形成して強固に結合しており、簡単にはセルロースマイクロフィブリルを分離することはできない。ナノセルロースとは、このセルロースマイクロフィブリル単位、あるいはその集合体として幅が数十nm以下にまで分離・分散した植物由来のナノ素材である。

ナノテクノロジーの発展に伴い研究されてきたカーボンナノチューブなどに次ぐ、あるいはそれを超える可能性のある、バイオマス由来の新規ナノ素材として注目されている。

【樹木からナノセルロースを調製する方法】

1.TEMPO触媒酸化と呼ばれる化学反応と軽微な機械処理を組み合わせることにより、セルロースをマイクロフィブリル単位に解くことができる。植物セルロースに常温常圧水系媒体でのTEMPO(安定で水可溶性のニトロキシラジカル)触媒酸化処理を行うことにより結晶性のセルロースマイクロフィブリル表面に高密度で規則的にカルボキシ基のナトリウム塩が導入できる。このTEMPO酸化セルロース繊維を水中で軽微な解繊処理(例えば家庭用ミキサーで攪拌)することで、透明高粘度のゲルが得られる。このゲルを電子顕微鏡で観察すると3nmの均一幅で、高アスペクト比(長さ/幅の値)のTEMPO酸化セルロースナノフィブリル(ナノファイバーともいう:TOCN)が得られることを見出した。

2.水中カウンターコリジョン(水中対向衝突:ACC)法は、水に懸濁した天然セルロース繊維を、相対する二つのチャンバーに同時に分離し、両方から一点に向かって高速でジェット噴射させて衝突させる技術である。水だけでセルロース分子間の弱い界面相互作用を[やさしく開裂]させることにより、疎水性が付与されるナノ微細化手法である。処理条件に依存して得られるナノセルロースが同じ原料から科学改質を伴わず様々な形態にもなる。すなわち、ACCナノセルロースには原料特性が反映される。…微生物およびホヤ由来ACCナノセルロースの場合、一般に食用ゲル状態「ナタデココ」として知られる酢酸菌産生セルロースペリクルは、この菌が分泌する幅40~60nm、厚さ約10nmのナノファイバー(CNF)からなるナノ網目状構造体である。p96

【ファブリケーションに関する性質】樹脂強化

CNCによるガラス繊維代替は PPやナイロン樹脂といった熱可塑性樹脂成形品、エポキシ樹脂や不飽和ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂成形品のリサイクルを容易にし、平面平滑化や精密成型など意匠性の改善、さらには製品の軽量化が可能になることから、社会的ニーズが強い p44

ナノファイバーを複合化した繊維強化プラスチックの強度は複合化するナノファイバーの弾性率(硬さ)、添加量、およびアスペクト比(長さ/幅の値)の3因子で決まる。p160

セルロースと比較的相溶性の良いポリ乳酸やポリブチレンサクシネートといったバイオポリマーとの複合化について…その中で粉末状樹脂との予備混合技術や2軸混練機を用いたパルプのナノ解 繊・樹脂複合化技術が開発され、世界で初

めて熱可塑性樹脂中でのCNF均一分散が実用レベルで可能になった。…CNFで強化した非晶性ポリ乳酸樹脂の強度特性については、10wt%のセルロースナノファイバー添加で、ポリ乳酸樹脂の弾性率及び強度はそれぞれ約1.3倍にまで増大する。..CNFの補強効果により結晶化度が15%程度の状態であっても変形せずに取り出すことができる。ここに結晶核剤を加え結晶化を促進すると優れた力学特性を有する射出成型物を短い成型サイクルで製造できるようになる。p42

CNFは1%程度の非常に希薄な分散液でもゲル状の粘ちゅうな液体となる。そのため、分散液の状態で高分子材料と複合化することは困難であり、分散液を抄紙することで得られる不織布を用いて複合化する方法が提案されている。CNFの表面は親水性であることから、疎水化の高分子材料と複合化する際にはCNFの表面を疎水化し、親水性を向上する必要がある。セルロースの疎水化方法としては、アセチル化セルロースに代表されるような、より剛直でかさ高く立体障害の大きい芳香族化合物でエステル化するとアセチル化セルロースには見られない特異な性質をしめす。1つ水中での解繊性向上…2つめ複合材にした際の弾性率向上効果。..ベンゼル化セルロースを用いることで、未処理のセルロースやアセチル化セルロースよりも複合材の弾性率が向上している。

ケイ酸カルシウムの構成素材であるシリカ(ケイ酸)はセルロース素材と相性が良い。例えばもみ殻などのセルロース系素材にはシリカが含まれていたり、漆喰やパルプセメント板などのセルロースとシリカ素材の複合利用は昔から行われている。..セルロース素材をCNF化粉碎する際にシリカ素材も同時に添加する。この時、シリカ素材がCNF表面に吸着(あるいは反応)される。粉碎時にシリカ素材を同時に添加することで粉碎エネルギーにより、効率的にCNF表面にシリカ素材が吸着できることが確認されている。(メカニカルアロイ効果)。このシリカ素材が吸着したCNFにカルシウム成分を添加し、水熱処理を実施することでケイ酸カルシウム表面処理CNFが得られる。ケイ酸カルシウムは建築資材としても多く使われている。..なおケイ酸カルシウムで表面処理したCNFを10%添加(実質CNF量は5%)したプラスチック複合体(ポリプロピレン樹脂:pp)の曲げ強度を示す。表面処理していない複合体(CNFとケイ酸カルシウムを別添付したもの)では、ブランクのPPに比べて曲げ特性は向上しているが、ケイ酸カルシウム表面処理CNFに比べると低い結果となっている。したがってケイ酸カルシウム表面処理は乾燥性だけでなく、強度特性にも効果があることがわかる。さらにケイ酸カルシウムの結晶性が高くなる(処理時間を長くする)ことでの効果も認められた。p154

セルロースナノファイバーは親水性であるため、ポリビニルアルコールのような親水性ポリマー中には水系の複合化により容易に分散することができる。…ppは安価な樹脂であるため、CNFとの複合化に特殊な溶媒を用いた方法や装置を用いることは実用化の観点からは非現実的であり、従来のプラスチック加工・成型に基づいた技術により複合化を達成する必要がある。CNFの凝集抑制方法として、高せん断混練が有効である。通常、プラスチックと補強材を混合する時、高温で溶解した液体状態のプラスチックと個体の補強材を混練するが、この方法で高せん断混練を行うのは困難である。高せん断混練機を実現するためには個体同士の混練を行う必要があり、その混練方法を固相せん断処理と呼ぶ。この固相せん断処理では、プラスチックの融点以下の温度で固体状態のプラスチックと固体の補強材を混練するため、混練時に補強材が受けるせん断力は極めておおきくなる。このバッチ式ニーダーを用いた固相せん断処理をPPよCNF、またPPとリグノセルロースナノファイバーの混合に適用したところ、CNFおよびLCNFの分散性が明らかに改善される。p158

CNF水分散体を同じく水分散体である樹脂エマルジョンと混合した後、脱水乾燥することで混抄シートを作成した。CNF/樹脂エマルジョン混抄シートは乾燥体でありながらエマルジョンがCNF間に存在することでCNF同士の水素結合を阻害することができる。この混抄シートをPE樹脂ペレットと混練し、試験片の曲げ強度試験を行った。CNFの配合率が増えるに従って弾性率・強度ともに向上し、CNF20%含有時には弾性率が3倍、強度は2倍以上に増大した。このCNF樹脂コンポジットは射出成型も良好で、小型の複雑な部材から幅1mを超える大型の成形品まで作成可能であった。p162

マテリアルとデジタルファブリケーション (樹脂)

■ 3D プリンター

光造形方式

SLA と呼ばれ、紫外線硬化の液体エポキシ樹脂に紫外線レーザーを照射することによって硬化、積層させることでモデルを作製する。

透明または半透明の仕上がり。高透明が必要な場合は、別途後処理が必要 (DigitalWax)

粉末焼結積層造形

ナイロン粉末造形、PA 粉末造形、粉体造形、SLS と呼ばれる。ナイロン (ポリアミド) の粉末を熱レーザーで焼き固めて積層させることでモデルを作製。

仕上がりはざらついた表面、白色不透明。 (MXseries)

FDM (熱融解積層) 方式

プラスチックのリール状になった細いフィラメントを熱で溶かして糸状の融解液にし、断面を編むように蓄積積層して固化して行く。

安価。PLA (ポリ乳酸) と ABS 樹脂の 2 種が主流。

(Cube・UP! Plus・アーモンド・ダヴィンチ 1.0・MakerBot Replicator 2)

インクジェット方式

紫外線硬化樹脂をインクジェット方式で微細粒子にして噴射して積層面を印刷する方法。表面が綺麗で、滑らかな仕上がりになります。

完成後はオーブンで温めてサポート材を溶かし、溶剤で超音波洗浄して油脂分を取り除いたりする工程も必要となる機種もあるが、改良が加えられている。

(Objet24・ProJet 660Pro・アジリスタ)

バインダーージェットティング

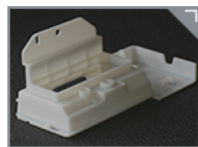
インクジェットヘッドから液体状の結合剤を噴射し、粉末を一層ずつ固めていく。

結合剤の色を変えることで、粉末を容易に着色できるため、デザインの確認やフィギアの製作などに向いている。

また、造形速度が速いこともバインダーージェットティングの特徴。

・材料情報一覧 (引用 RICOH 3D PRINT:<http://www.ricoh.co.jp/3dp/what/material1/>)

ABS



ABS樹脂は電化製品の外装部品などにひろく使われている汎用熱可塑性樹脂です。剛性・耐衝撃性・疲労強度などのバランスがよく、塗装などの後加工もしやすいのが特徴です。

本材料が利用可能な造形方式

FDM	SLS	MJ	BJ	SLA
○	-	-	-	-

主な対応機種

Leapfrog ・ [Leapfrog Creatr HS](#)
MUTOH ・ [Value3D MagiX MF-1000](#) ・ [Value3D MagiX MF-2000](#)
3D Systems ・ [CubePro™](#) ・ [CubePro™ Duo](#) ・ [CubePro™ Trio](#)
Stratasys ・ [Mojo](#) ・ [uPrint SE](#) ・ [uPrint SE Plus](#) ・ [Dimension BST 1200es](#)
・ [Dimension Elite](#) ・ [Dimension SST 1200es](#) ・ [Fortus 250mc](#)
・ [Fortus 380mc](#) ・ [Fortus 450mc](#) ・ [Fortus 900mc](#)

ABSライク



光硬化性アクリル樹脂の1種で、耐熱性や耐衝撃性が改善されています。本物のABSの様な長期的な耐久性はありませんが、比較的高度な機能試験等に耐えられます。

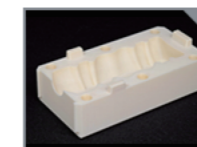
本材料が利用可能な造形方式

FDM	SLS	MJ	BJ	SLA
-	-	○	-	-

主な対応機種

Stratasys ・ [Objet260 Connex2](#) ・ [Objet260 Connex3](#) ・ [Objet350 Connex2](#)
・ [Objet350 Connex3](#) ・ [Objet500 Connex2](#) ・ [Objet500 Connex3](#)
3D Systems ・ [ProJet® 5500X](#)

ASA



ASAは、ABSのブタジエン成分をアクリレートに置換えた汎用熱可塑性樹脂で、基本特性はABSに似ています。ABS樹脂と比較して耐候性が改善されているため、屋外の使用により適しています。

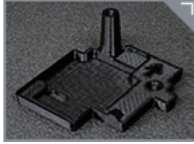
本材料が利用可能な造形方式

FDM	SLS	MJ	BJ	SLA
○	-	-	-	-

主な対応機種

Stratasys ・ [Fortus 380mc](#) ・ [Fortus 450mc](#) ・ [Fortus 900mc](#)

PC-ABS



PC-ABSはエンジニアリングプラスチックとして電化製品や自動車部品などに一般に用いられています。PCの強度・耐熱性とABSの柔軟性を程よく兼ね備えています。

本材料が利用可能な造形方式

FDM	SLS	MJ	BJ	SLA
○	-	-	-	-

主な対応機種

Stratasys ・ [Fortus 380mc](#) ・ [Fortus 450mc](#) ・ [Fortus 900mc](#)

Ultem



耐久・耐熱・耐薬品に非常に優れたスーパーエンジニアリングプラスチックです。3Dプリンターで製造された部品が航空機などの実用部品として採用されています。造形時の温度が高いため一部の上位機種でのみ使用可能です。

本材料が利用可能な造形方式

FDM	SLS	MJ	BJ	SLA
○	-	-	-	-

主な対応機種

Stratasys ・ [Fortus 450mc](#) ・ [Fortus 900mc](#)

ナイロン6



ナイロン12と同じ結晶性のポリアミドです。ナイロン12に比べ大幅に耐熱温度が高く、自動車部品等に用いられることが多いエンジニアリングプラスチックです。

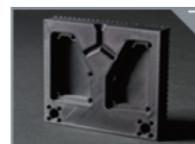
本材料が利用可能な造形方式

FDM	SLS	MJ	BJ	SLA
-	○	-	-	-

主な対応機種

RICOH ・ [RICOH AM S5500P](#)

PLA



PLA（=ポリ乳酸）は植物由来の乳酸を重合して製造される汎用プラスチックです。熱収縮が小さいため造形不良が起こりにくく、FDM方式の3Dプリンターで初心者でも扱いやすい樹脂としてよく採用されています。機械強度や耐久性はやや劣ります。

本材料が利用可能な造形方式

FDM	SLS	MJ	BJ	SLA
○	-	-	-	-

主な対応機種

Leapfrog ・ [Leapfrog Creatr HS](#)
MUTOH ・ [Value3D MagiX MF-1000](#) ・ [Value3D MagiX MF-2000](#)
3D Systems ・ [CubePro™](#) ・ [CubePro™ Duo](#) ・ [CubePro™ Trio](#)

ゴムライク



光硬化性アクリル樹脂の1種で、ゴムの様に柔軟な素材です。硬質の光硬化性アクリル樹脂と混ぜ合わせて、硬さを調整できるプリンターもあります。

本材料が利用可能な造形方式

FDM	SLS	MJ	BJ	SLA
-	-	○	-	-

主な対応機種

Stratasys ・ [Objet30 Prime](#) ・ [Objet Eden 260VS](#) ・ [Objet260 Connex1](#) ・ [Objet260 Connex2](#) ・ [Objet260 Connex3](#) ・ [Objet350 Connex1](#) ・ [Objet350 Connex2](#) ・ [Objet350 Connex3](#) ・ [Objet500 Connex1](#) ・ [Objet500 Connex2](#) ・ [Objet500 Connex3](#)
3D Systems ・ [ProJet® 5500X](#)

ナイロン11



ナイロン12と同じ結晶性のポリアミドです。ナイロン12に比べ、柔軟性が高いのが特徴です。ヒンジ形状など、大きな変形が必要な部品により適しています。

本材料が利用可能な造形方式

FDM	SLS	MJ	BJ	SLA
-	○	-	-	-

主な対応機種

RICOH ・ [RICOH AM S5500P](#)

PPライク



光硬化性アクリル樹脂の1種で、ポリプロピレン製品をシミュレートするために各物性を似せた樹脂です。高精細なプリンターで使用可能な材料の中では、比較的高い柔軟性と強度を有します。

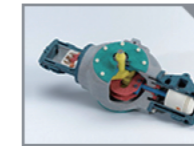
本材料が利用可能な造形方式

FDM	SLS	MJ	BJ	SLA
-	-	○	-	-

主な対応機種

Stratasys ・ [Objet30 Pro](#) ・ [Objet30 Prime](#) ・ [Objet Eden 260VS](#) ・ [Objet260 Connex1](#) ・ [Objet260 Connex2](#) ・ [Objet260 Connex3](#) ・ [Objet350 Connex1](#) ・ [Objet350 Connex2](#) ・ [Objet350 Connex3](#) ・ [Objet500 Connex1](#) ・ [Objet500 Connex2](#) ・ [Objet500 Connex3](#)

石膏



硫酸カルシウムを主成分とする無機物です。造形物の表面はザラザラで脆いため機能評価等に用いることは難しいですが、造形時に着色が可能な機種もあり外観評価用の模型製作に向きます。

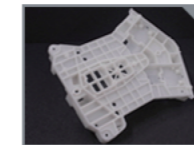
本材料が利用可能な造形方式

FDM	SLS	MJ	BJ	SLA
-	-	-	○	-

主な対応機種

3D Systems ・ [ProJet® 160](#) ・ [ProJet® 260C](#) ・ [ProJet® 360](#) ・ [ProJet® 460Plus](#) ・ [ProJet® 660Pro](#) ・ [ProJet® 860Pro](#)

ナイロン12



ナイロン12（=ポリアミド12、PA12）は機械部品等によく使用される結晶性の熱可塑性樹脂です。強度・靱性・耐摩耗性に優れ、柔軟性もあるので形状の工夫によりバネ機構などにも応用できます。

本材料が利用可能な造形方式

FDM	SLS	MJ	BJ	SLA
○	○	-	-	-

主な対応機種

RICOH ・ [RICOH AM S5500P](#)
Stratasys ・ [Fortus 380mc](#) ・ [Fortus 450mc](#) ・ [Fortus 900mc](#)

光硬化性アクリル樹脂



光硬化性のアクリル樹脂です。若干の変形は可能ですが、曲げにはあまり強くなく欠けやすいです。紫外線による変色や湿気・熱による劣化が起るため、長期的に使用する部品には使用できません。

本材料が利用可能な造形方式

FDM	SLS	MJ	BJ	SLA
-	-	○	-	○

主な対応機種

Stratasys	Objet30 Pro · Objet30 Prime · Objet Eden 260S Objet Eden 260VS · Objet260 Connex1 · Objet260 Connex2 Objet260 Connex3 · Objet350 Connex1 · Objet350 Connex2 Objet350 Connex3 · Objet500 Connex1 · Objet500 Connex2 Objet500 Connex3
3D Systems	ProJet® 3510 SD · ProJet® 3510 HD · ProJet® 3510 HD Plus ProJet® 3500 HD Max

ポリカーボネート



ポリカーボネート (PC) はエンジニアリングプラスチックの中でも特に耐久性に優れた材料です。精密機器や自動車部品などによく使われています。耐熱や耐候性にも比較的優れたタフな材料です。

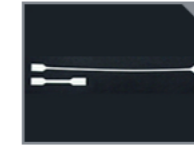
本材料が利用可能な造形方式

FDM	SLS	MJ	BJ	SLA
○	-	-	-	-

主な対応機種

Stratasys	Fortus 380mc · Fortus 450mc · Fortus 900mc
-----------	--

ポリプロピレン (PP)



柔軟で強度が高い汎用プラスチックです。折り曲げに対する耐性が強い点が特徴です。酸・アルカリ・油などの薬品に対して優れた安定性を持ちます。

本材料が利用可能な造形方式

FDM	SLS	MJ	BJ	SLA
-	○	-	-	-

主な対応機種

RICOH	RICOH AM S5500P
-------	---------------------------------

ワックス



高熱をかけると容易に融解する樹脂です。ロストワックス法に用いる鋳造型の雄型など、材料を置き換えて最終製作物とする用途に使用します。

本材料が利用可能な造形方式

FDM	SLS	MJ	BJ	SLA
-	-	○	-	-

主な対応機種

3D Systems	ProJet® 3500CP
------------	--------------------------------