

# セルロースナノファイバーの作製の高度化による 高機能性ゲルの開発

製品・機能技術課 岩坪 聡 丹保 浩行\*1 デジタルものづくり課 川堰 宣隆\*2

## 1. 緒言

セルロースナノファイバー(CNF)は、環境に優しい次世代の材料として注目されている。その懸濁液は、ゲル状になり特異な流動性を示すことが知られ、化粧品など様々な分野への応用が期待されている。しかしながら、CNFには原料や作製方法の違いによって多くの種類があり、それらの特長はよく分かってはいなかった。そこで本研究では、県産木粉やパルプなどを原料とし、機械的解繊方法のグラインダーと高圧ジェットミルで様々な状態のセルロースナノファイバーを作製し、それらのマクロ構造と粘弾性などのレオロジーの関連を明らかにした。添加剤として低濃度で安定な高性能ゲルを開発した。

## 2. 実験方法

高圧ジェットミル処理は株式会社スギノマシン 製 HJP-25001 を用い、グラインダー処理は増幸産業株式会社製 MKCA6-2J を使用した。原料としては、粉末セルロースやパルプを用いた。レオロジー特性の評価には、Anton Paar 社製 MCR302、ナノフォーカス X 線 CT による構造解析には、ブルカー ジャパン株式会社製 SKYSCAN 1272 を使用した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 グラインダーと高圧ジェットミル処理による CNF

パルプや県産スギ木粉を原料とし、グラインダーを用いて CNF を作製した。リグノ CNF が作製でき、緻密な膜を作製することができた。木材の部位によって得られる CNF の解繊度が異なり、最適な材料がありそうなのが分かった。また、湿式高圧ジェットミル処理では、従来装置は白濁した CNF しかできなかったが、装置の改良により解繊性能が飛躍的に上がり、透明度の高い CNF を作製することができた。

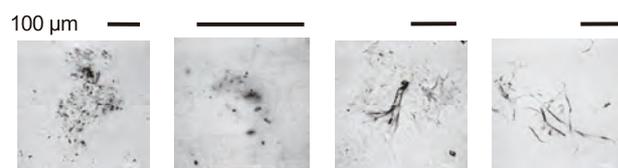
### 3.2 構造評価

作製した CNF は、顕微鏡や粒度分布径を用いてマクロ構造の大きさと、CNF 凝集体の形態評価を行った。図 1 に、代表的な凝集体の像を示す。セルロース粉末を原料とした場合は、細かな粒子に破壊され、それらが CNF で繋がっている形態が観察された。ノズルの改良により、その微細化粒子がより細かくなっていくことが分かった。

その結果、粘度は倍近く上昇した。パルプを原料としたグラインダー処理では、パルプ繊維が切断され、その周辺に細かな繊維状構造のセルロースが観察されていた。

また、SEM 観察では、数十から 100nm 程度のファイバー状組織も観察されたことから、機械的解繊処理の CNF は、数十から数百  $\mu\text{m}$  の凝集構造になっていることが分かった。

次に、その構造を 3 次元的に評価できるかを検討した。作製した CNF を X 線 CT にて分析した。その結果を図 2 に示す。(a)はパルプをグラインダー処理した結果、(b)は、参考のためダイセル社製の Celish の結果を示してある。(a)に示す様に、グラインダーや湿式高圧ジェットミル処理を 1 回でも行うと、像は得られなかった。図 1 の (a)と(b)の粉末を原料とした CNF も同じ結果になった。一方、数  $\mu\text{m}$  の径のマイクロフィブリル化繊維である Celish では、その太い部分を骨格とした網目構造が確認できた。このことは、X 線 CT は、像を 1 ピクセル内の密度差として像を捕らえているので、粗い解繊処理でも繊維が解れる場合には、ピクセル内の密度が下がり、像が得られないことを示している。CT 像は、かなり凝集していないと像にならないことが分かった。



(a) Normal (b) New (c) Grinder (pulp) (d) Celish

Fig. 1 Typical OM images of various CNF of cellulose powders and pulp treated by jet milling or grinder



(a) CNF treated by milling (b) Celish

Fig. 2 MIP images of cellulose powder and pulp treated by grinder and Celish cellulose using X ray CT

### 3.3 レオメータによるゲルの粘弾性評価

レオメータを用いて、CNF ゲルの粘度や貯蔵弾性率を調べ、各種作製方法における構造解析を行った。

\*1 現 デジタルものづくり課 \*2 現 商工企画課

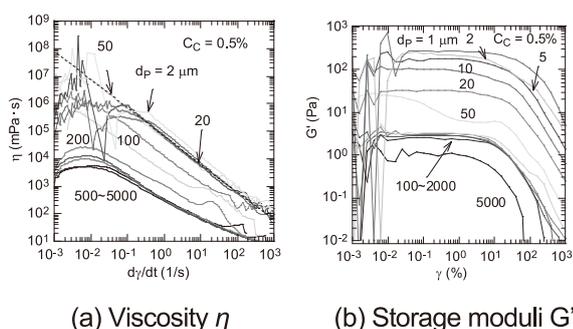


Fig. 3 Rheological properties of C10 depended on shear rate  $d\gamma/dt$  and strain  $\gamma$

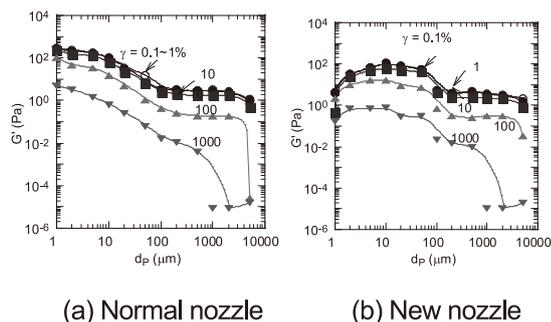


Fig. 4 Plate distance  $d_p$  dependence of storage moduli  $G'$  of various CNF

図3に、粉末セルロースを10回高压ジェットミル処理したゲルC10の粘度 $\eta$ と貯蔵弾性率 $G'$ を示す。 $\gamma$ は歪み、 $d\gamma/dt$ はせん断速度を示している。本研究では、凝集体の構造評価のために、プレート間隔 $d_p$ をパラメータとして測定を行った。 $\eta$ は、 $d\gamma/dt$ が大きくなるにしたがって、急激に減少する擬塑性流体の特性を示したが、 $d_p$ を $200\mu\text{m}$ 以下にすると、 $\eta$ は全体的に大きくなる傾向を示した。その領域では、 $\eta$ の $d\gamma/dt$ に対する変化も減少した。また、 $G'$ も $d_p$ が $200\mu\text{m}$ 以下で徐々に大きくなり、 $50\mu\text{m}$ 以下で急激に増加した。 $\eta$ と $G'$ が大きくなる $d_p$ の値は、プレートが直接凝集体に接触し、その内部に押し込んだ

状態であるので、それらの値は未解繊の微粉体を含む凝集体の内部構造を評価していることになる。一方、 $d_p$ が $1000\mu\text{m}$ 以上の値は、凝集体同士の結合を示すもので、一般的B型粘度計で測定される値になっていると考えられ、その値は主に凝集体同士の結合にもとづく粘度を示していると考えられる。

図4に、(a)C10と(b)改良した装置で同じ回数処理したゲルの $G'$ の $d_p$ 依存性を示す。従来法では、 $d_p$ が小さくなるほど、 $G'$ が大きくなり、硬い未解繊粒子が多く残っていることを示している。一方、ノズルの改良したものは、 $d_p$ が $10\mu\text{m}$ 以下の $G'$ が小さくなり、 $10\mu\text{m}$ 以上で $G'$ が上昇していた。これは、粉末の微細化とCNFへの解繊が進みその凝集体が大きくなることで、全体として強固な網目構造へ変化したことを示している。

以上のことから、CNFゲルは数十から百 $\mu\text{m}$ の網目構造をもち、それらが、互いに繋がることで大きな粘度を示すこと、その構造にせん断力がかかると、凝集体の一部が変形、次に滑りが発生し、その結果、粘度が急激に変わる（シェアーシニング）特性を示すと考えられる。本研究では、この様子をカメラで捉えることもできた。また、作製法を高度化することで、効率的に高粘度のゲルを作製することができた。

#### 4. 結言

機械的に解繊されたCNFゲルは、CNFからなる網目構造から、大きな粘性とその特長的なシェアーシニング特性を示すことが分かった。この網目構造は従来の静電反発を用いた分散状態とは異なり、塩などの添加に強く、化粧品や塗料など様々な材料の添加剤として適している構造であり、この特長を活かした応用が期待される。また、ゲルの粘度を上げるには、未解繊部分の少ない高い解繊性能を有する処理が有効であった。

キーワード：セルロース、ナノファイバー、微粒化、高压ジェットミル、グラインダー

### Preparation of High Performance CNF Gel by Advanced Jet Milling Process

Product and Function Evaluation Section; Satoshi IWATSUBO\*<sup>1</sup> and Hiroyuki TAMBO\*<sup>1</sup> and Noritaka KAWASEGI\*<sup>2</sup>

Gels of cellulose nanofibers CNFs were prepared by various mechanical processes, such as grinder and high pressure wet-type jet mill. The nozzle of the jet milling was improved. The gels with twice values of the viscosity were prepared. The structure of CNFs in the gels was analyzed by X ray CT and rheometer. The plate distance of the rheometer strongly related the macro structure of CNF agglutination. The dependence of the plate distance shows the mechanical properties of the agglutination bodies and the combination states of the network. It was shown that the unique shear shinning properties of the gels were owing to the structure. The gels with the structure were suitable for additive of cosmetics and paints.