

セルロースナノファイバー分散液の取扱性能に関する研究

材料技術課 寺田堂彦 産学官連携推進担当 水野 渡

1. 緒言

主にセルロースから構成されるパルプ等の植物繊維を解繊し、直径 100 nm 以下にまで細くしたものをセルロースナノファイバー (CeNF) と呼ぶ。CeNF は、地球上に最も豊富に存在する循環型バイオマスであるため、多くの大学や企業が次世代材料の有力候補として注目している。特に、その優れた材料物性 (鋼鉄の 5 倍の強度、ガラスの 1/50 倍の熱膨張係数、他) を、プラスチック材料の補強繊維として利用する研究が進められているが、CeNF は親水性であるため、プラスチックと複合化するためにはその表面を疎水化するなど、何らかの界面制御が必要である。しかし、一般的に CeNF は水中で解繊され、含水スラリー状、あるいは、水分散液として供給されるため、化学修飾等のために非水系反応溶媒へ持ち込むための脱水工程に大きなコストが掛かる。CeNF の産業利用を促進するためには、CeNF 分散液を効率的かつ低コストで非水系溶媒へ持ち込む技術の開発が必要である。そこで、本研究では、水に分散した状態の CeNF を脱水し、非水系溶媒中へ持ち込む際の“取扱い難さ”を改善するための技術を開発することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 使用材料

CeNF として、中越パルプ工業株式会社製のセルロースナノファイバー (解繊度 B、濃度 1.05w%) を用いた。紅藻由来の iota-Carrageenan (Cgn) は Sigma-Aldrich Co. LLC. から購入した。その他の試薬は、すべて和光純薬工業株式会社製のものを用いた。

2.2 複合ゲルの作製

Cgn を 60 °C の純水に溶解し、3 w% 水溶液を調製した。この Cgn 水溶液と、CeNF 分散液とを質量比 1 対 3 で混合し、固形分濃度 1.5 w% のゾルを調製した。氷水に浸漬したシリコンチューブ (内径 1.5 mm、全長 300 mm) に、シリジポンプ (0.2 ml/min.) を用いてゾルを通してゲル化させた後、1 ml 毎にアセトン槽へ落下させて脱水した (図 1)。

2.3 アセチル (Ac) 化処理

アセトン脱水された CeNF/Cgn ゲルを反応溶媒 (トルエン 2.5 ml、酢酸 2 ml、無水酢酸 所定量) に浸漬し、室温で 1 時間、振盪した後、過塩素酸水溶液 (6%, 100 μ l) を添加した¹⁾。過塩素酸を添加した時点から所定の反応

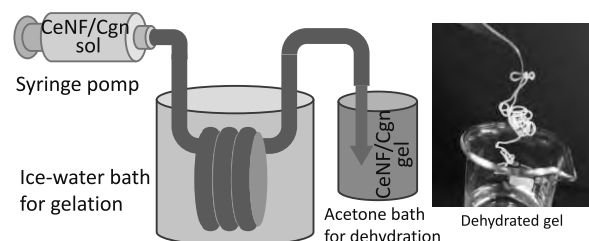


Fig. 1 Schematic diagram of the gelation system followed by dehydration process (left). The Carrageenan sol including cellulose nanofiber (CeNF) gels going through the cold tube, and then dehydrates in the acetone bath. The dehydrated gel could stand up to tweezers manipulation (right).

時間が経過した後、ゲルをメタノール槽へ移し、メタノールを交換しながら十分に洗浄した。反応時間を 1 時間一定とし、無水酢酸の添加量 (0.01、0.05、0.10、0.30 ml) を変えた場合と、無水酢酸の添加量を 0.10 ml 一定とし、反応時間 (1、2、3 h) を変えた場合との影響について検討した。

2.4 分析方法

Ac-CeNF/Cgn を純水 (60 °C、10 ml) 中で攪拌してゾル化した後、遠心分離と上清置換 (60 °C、10 ml、純水) を繰り返して、Ac-CeNF を分離回収し、凍結乾燥してスポンジ状の試料を得た。アセチル化の評価は、赤外分光高度計 (FT/IR-6700、ATR PRO ONE VIEW、日本分光株式会社) を用いて行った。繊維形態の観察は、電解放出型走査型電子顕微鏡 (JSM7001FTTLs、日本電子株式会社) により行った。

3. 実験結果および考察

3.1 取扱い性

Cgn は温水に溶解するが、冷却によりヘリックスを形成してゲル化することが知られている²⁾。この性質を利用して CeNF/Cgn 混合ゾルをゲル化させた後、アセトンで脱水を行うと、ピンセットで取り扱う程度では崩壊しない、比較的強度のあるゲルとなった (図 1)。

3.2 被化学修飾性

CeNF、Cgn とともに、アセチル基の導入に伴って、1740 cm^{-1} 付近にカルボニル C=O 伸縮に帰属される吸収ピークが現れるため、このピーク強度はアセチル化の指標となる。図 2 に、アセチル化処理条件の異なる Ac-CeNF の赤外吸収スペクトルの変化を示す。無水酢酸添加量の増加、

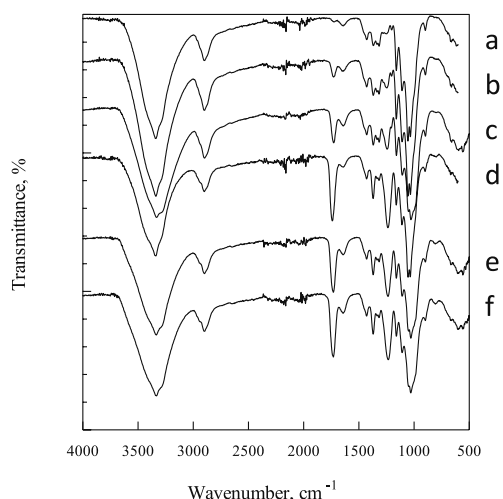


Fig. 2 Changes in infrared spectrum of cellulose nanofiber accompanied by the acetylation treatments. Acetic anhydride volume, (a) 0.01 ml; (b) 0.05 ml; (c) 0.1 ml; (d) 0.3 ml. Reaction time, (e) 2 h; (f) 3 h.

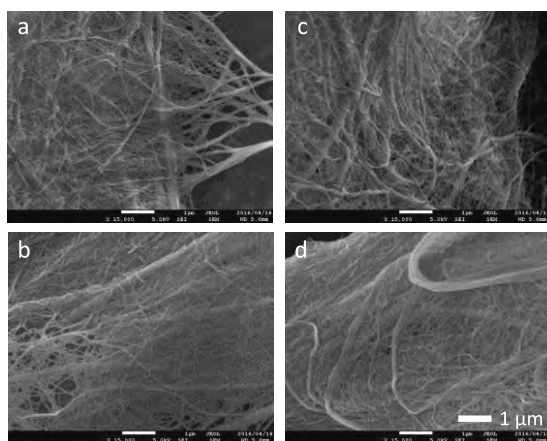


Fig. 3 FE-SEM images of the isolated CeNFs from the acetylated bicomponent gel. Acetic anhydride volume, (a) 0.01 ml; (b) 0.05 ml; (c) 0.1 ml; (d) 0.3 ml.

および、反応時間の延長とともに、ピーク強度が上昇することがわかる。これらの結果は、CeNFがCgnとの複合ゲルを形成した状態においても、CeNF表面の水酸基には官能基が導入可能であることを示唆している。

3.3 形態観察

キーワード：セルロースナノファイバー、化学修飾、ゲル化

Improvement of Manipulation Performance of Cellulose Nanofiber Dispersive Liquid

Material Technology Section; Dohiko TERADA, Monozukuri Research and Development Center; Wataru MIZUNO

Cellulose nanofiber (CeNF), a hydrophilic nanomaterial usually dispersing in water, requires some effort to be dispersed in a nonaqueous solvent via dehydration process. CeNF dispersive liquid was gelled adding a natural polysaccharide, Carrageenan, to improve the manipulation performance in the chemical modification process. This bicomponent gel could be handled easily in dehydration, acetylation, and rinse processes. FTIR analysis showed the introduction of acetyl groups into CeNF.

いずれの条件でアセチル化処理された CeNF/Cgn ゲルも、温水に容易に溶解し、Ac-CeNF と Ac-Cgn とを分離回収することが可能であった。また、FE-SEM 観察では、Ac-CeNF は、処理前の繊維形態を維持しており、膨潤による変形の痕跡や、切断による短繊維化などは確認されなかった (図 3)。

3.4 アセチル化の効果

メタノールに濡れた状態の Ac-CeNF/Cgn ゲルをクロロホルムに浸漬して超音波を照射し、無極性溶媒中への分散性を確認したところ、比較的良好に分散する様子が観察された (図 4)。



Fig. 4 The acetylated gel could collapse by ultrasonic treatment and diffuse into a nonpolar solvent, chloroform.

4. 結言

水に分散した状態の CeNF を、有機溶媒で脱水するためには、遠心分離と溶媒置換を複数回繰り返す方法が一般的である。この方法は簡便であるため、実験室レベルの処理量に対しては有効であるが、大量生産の際には効率的とは言いがたい。本研究では、水に分散した状態の CeNF の取扱い難さを改善する方法として、熱により可逆的にゾルゲル転移する Cgn を混合して CeNF 分散液をゲル化させ、ゲル化した状態で CeNF を化学修飾する方法について検討した。その結果、容易に取り扱える程度の強度を持ったゲル状態であっても、CeNF にアセチル基を導入することが可能であることが確認された。

参考文献

- 1) D.Y.Kim, Y.Nishiyama and S.Kuga: *Cellulose*, **9** (2002) 361-367.
- 2) M.Iijima, M.Takahashi, T.Hatakeyama and H.hatakeyama: *Netsu sokutei*, **34** (2007) 104-112.