

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*1 ものづくり研究開発センター 水野 渡

1. 緒 言

セルロースから成る植物繊維を直径 100 nm 以下にまで解繊したものをセルロースナノファイバー (CNF) と呼ぶ。CNF は、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) を有することにより注目されており、特にプラスチック材料の補強繊維として利用する研究が広く進められている。他方、CNF 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の界面制御が必要である。しかし、一般的に CNF は水分散液等の状態で供給されるため、脱水乾燥工程にコストが掛かる。そのため、CNF の産業利用を促進するためには、非水系反応場への効率的な移行技術の確立が求められる。

本研究では、昨年度に引き続き、CNF 含有ゲルの作製と、ゲル状態での脱水処理、化学修飾処理に対する有効性について検討した。

2. 実験方法

2.1 使用材料

CNF 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 C、濃度 1.28w %) を用いた。紅藻由来の *iota*-Carrageenan (Cgn) は、Sigma-Aldrich Co. LLC. から、アルギン酸ナトリウム (Alg) およびアガロース (Agr)、および、その他の試薬は、和光純薬工業株式会社製を使用した。

2.2 複合ゲルの作製

CNF と Cgn とを複合化したゲル (CNF/Cgn-gel) の作製は、既報に従い実施した [1]。CNF/Alg-gel と CNF/Agr-gel の作製についても、既報に習い、それぞれのゲル化機序に鑑みて適宜条件を変更して実施した。

2.3 複合ゲルの化学修飾化処理

CNF/Alg-gel と CNF/Agr-gel に対して、CNF/Cgn-gel の場合と同条件でアセチル (Ac) 化処理を行った [1]。また、先行論文を参考にして、CNF/Cgn-gel に対してアルキル (Alk) 化処理を実施した [2]。

2.4 分析方法

Ac-CNF を分離回収し、凍結乾燥してスポンジ状の試料を得た [1]。アセチル化の評価は、赤外分光光度計

(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 (JSM7001F TTLS、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

CNF/Cgn-gel、CNF/Alg-gel、および、CNF/Agr-gel は、アセトン浴に浸漬することにより脱水可能であった。また、この脱水工程でのゲルの破断や崩壊は生じなかった。水に分散した状態の CNF をアセトン等の有機溶媒で脱水するためには、遠心分離と上清置換とを複数回、繰り返す方法が一般的であるため、脱水工程における取扱い性能は、ゲル化により大幅に改善されたといえる。

3.2 被化学修飾性

図 1 に、ゲル化因子の異なる複合ゲルに対して、Ac 化処理を施したときの、CNF の赤外吸収スペクトルを示す。CNF/Agr-gel では、CNF/Cgn-gel の場合 [1] と同様に、無水酢酸の添加量の増加に伴って、Ac 基 C=O 伸縮振動に帰属される 1740 cm^{-1} 付近の吸収ピーク強度が上昇した。CNF/Alg-gel では、Ac 基の導入はほとんど確認されなかった。これらの差異は、おそらく各多糖類のゲル化機序の違いに起因するものと推察される。

また、CNF/Cgn-gel に対して Alk 化処理した結果、Alk 鎖

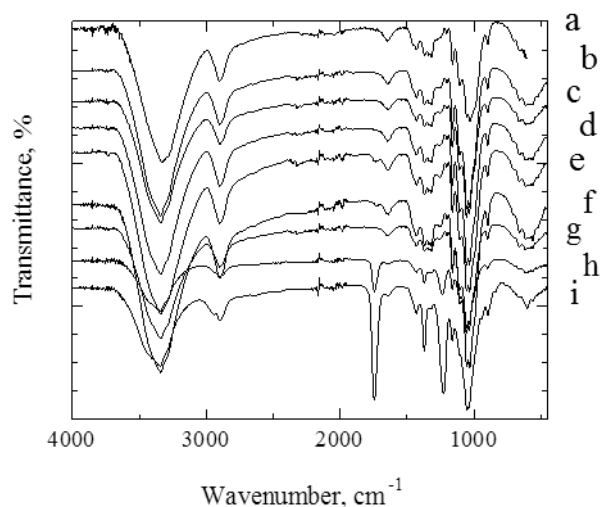


Fig. 1 Changes in infrared spectrum of cellulose nanofiber accompanied by the acetylation treatments. (a) untreated CNF, (b) to (e) are treated for the CNF/Alg-gel and (f) to (i) are CNF/Agr-gel. Acetic anhydride volume, (b) and (f) 0.01 mL; (c) and (g) 0.05 mL; (d) and (h) 0.1 mL; (e) and (i) 0.3 mL.

*1 現 評価技術課

CH₂、CH₃の対称、非対称伸縮振動に帰属される 2,900 cm⁻¹ 付近の吸収ピーク強度にわずかな上昇が認められた。

他方、Ac 化処理工程におけるゲル形態について観察したところ、CNF/Alg-gel はゲル状態を維持し、かつ、Ac 化処理後にゾルに転移させることが可能であった。しかしながら、CNF/Agr-gel では、無水酢酸添加量の増加に伴ってゲルは崩壊した。CNF/Cgn-gel は、Ac 化処理ではゲル構造を維持したが、Alk 化処理では、置換基導入の進行に伴って、ゲル構造は徐々に崩壊していく様子が観察された。

3.3 形態観察

図 2 に、Ac 化処理後、および、Alk 化処理後に分離回収した CNF の FE-SEM 観察像を示す。いずれの CNF も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。

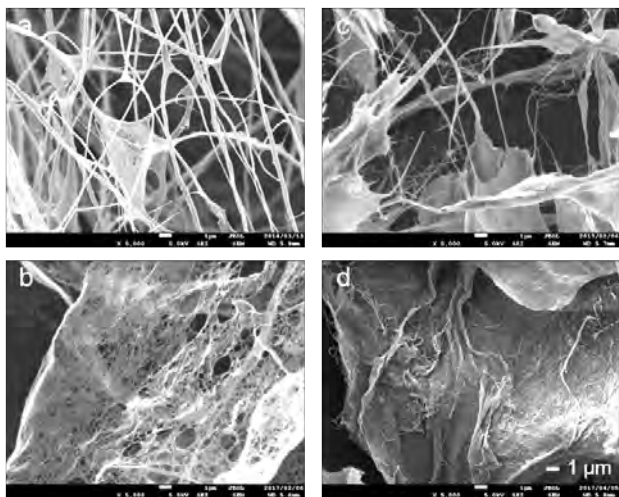


Fig. 2 SEM images of the isolated CNFs. (a) is untreated. (b) is isolated from Ac-CNF/Agr-gel. (c) is from Ac-CNF/Alg-gel. (d) is from Alk-CNF/Cgn-gel.

3.4 化学修飾の効果

図 3 に、Alk-CNF を、水またはメタノールに分散させた様子を示す。CNF 表面には水酸基が存在するため、水に対してよく分散したのに対して、メタノール中では凝集した。一方、Alk-CNF の表面では、一部の水酸基は Alk

基と置換され、疎水性が強められた結果、水中では凝集し、メタノールに対して分散する性質を示した。

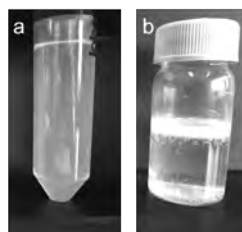


Fig. 3 The effect of alkylation of CNF on dispersibility in methanol (a) and water (b)

Alk-CNF とポリプロピレン (PP) とを溶融混練して作製したフィルムを、偏光顕微鏡観察したところ、Alk-CNF は PP 中で凝集することなく、個別に分散している様子が観察された (図 4)。

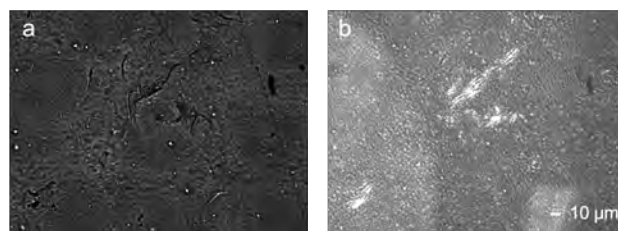


Fig. 4 Micrographs of Alk-CNF in PP observed under bright field (a) and polarized light (b)

4. 結 言

CNF 含有ハイドロゲルは、CNF 分散液と比較して、脱水工程での取り扱い容易であった。しかしながら、置換基の種類やその導入率によっては、反応工程でゲル構造を保持できない場合があった。また、ゲル状態であっても、CNF の表面性状は改変可能であることが示された。

参考文献

- 1) 寺田堂彦、水野 渡: 富山県工業技術センター研究報告, **30** (2016) 40-41.
- 2) A. Isogai, A. Ishizu, and J. Nakano: *J. Appl. Polym. Sci.*, **31** (1986) 341-352.

謝 辞

本研究推進にあたり、CNF をご提供いただいた中越パルプ工業株式会社の田中裕之氏に深く感謝致します。

キーワード：セルロースナノファイバー、ゲル化、脱水、アセチル化

Improvement of Manipulation Performance of Cellulose Nanofiber Dispersive Liquid

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

Cellulose nanofiber (CNF) requires some effort to be dispersed in a nonaqueous solvent via dehydration process. CNF dispersive liquid was gelled adding natural polysaccharides to improve the manipulation performance in the chemical modification process. The bicomponent gels were provided to dehydration and chemical modification processes.