

●容易にナノ化できる「アロンフィブロ®」の用途開発 Application Development of “ARONFIBRO®” (“ARONFIBRO®” can easily be refined down to nanocellulose)

高田 じゅん
Jun Takada

Key Word : ARONFIBRO®, Cellulose nanofiber, CNF, Application, Composite, CNT

1 緒言

近年、環境負荷低減のためバイオマス由来の材料に注目が集まっており、セルロースナノファイバー（以下 CNF : Cellulose Nanofiber）はその代表の1つである。CNFはセルロース分子が数十本集まって形成される太さが数 nmで結晶化度の高い繊維であり、植物細胞壁の基本骨格となっている¹⁾。磯貝らは2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル（以下 TEMPO）によってセルロースを酸化することで、植物繊維からCNFを取り出せる（解繊という）ことを見出した²⁾。この方法を使って様々な原料からCNFが得られ、基礎から応用にわたる幅広い研究開発が進められている。CNFの機能として注目されているのは高分子材料との複合化による補強効果である。この効果は材料中でCNFがうまく分散することで発現される。しかし、アスペクト比の大きいCNFは2%という低濃度の水分散液でもゲル化してしまい、材料との混合が難しいという課題がある。また、解繊にも多くのエネルギーが必要であり、これが環境負荷低減というメリットを相殺してしまうというケースもある。これらの解決が、CNFの実用化のための重要なポイントである。

このような流れを踏まえて、東亜合成では次亜塩素酸ナトリウム（NaClO）の高濃度水溶液を酸化剤として用いる酸化セルロース製造法を開発した^{3,4)}。この方法で用いる次亜塩素酸ナトリウムはTEMPOと比較して非常に安価であり、得られた酸化セルロースは解繊しやすいという特性がある。さらに、得られたCNFのアスペクト比はTEMPO酸化CNFよりも小さく、高濃度（約10%）で提供できる。これらのことがトータルコストを下げることにつながり、一般的なCNFの1/5以下の価格での市場提供が可能と見積もっている。

現在ではこの酸化セルロースを「アロンフィブロ®」として商標登録しての販売準備と、アロンフィブロ®の特長を活かした用途探索を並行して進めている。本稿ではこの用途探索の中から応用範囲が広いものを紹介していく。

2 アロンフィブロ®の特性

アロンフィブロ®の特性と外観を表1にまとめた。アロンフィブロ®は原料であるセルロースを次亜塩素酸ナトリウム

水溶液で酸化し、酸化セルロースとしたものである（この段階ではCNFに解繊されていない）。固形分濃度は約10%であり、市販されているTEMPO酸化CNF（2～5%）と比較すると高い固形分濃度である。また、高固形分濃度であるにもかかわらずゲル化はしておらず、流動性を保っている。この「高固形分濃度と流動性の両立」がアロンフィブロ®の特長の1つである。

表1 アロンフィブロ®の特性と外観（下）

性状	ペースト状
分散媒	水
固形分濃度	約10wt%
酸価	0.70 mmol/g
カルボキシ基の対イオン	ナトリウムイオン
粘度 (25 °C、20 s ⁻¹)	5.8 Pa・s



前述のようにアロンフィブロ®の製造プロセスには高圧ホモジナイザーのような特殊な装置による解繊プロセスは含まれておらず、使用する際に解繊するという使い方を想定している。これによってCNF解繊コストを省き、価格を下げるという考え方である。ここで重要なのは「一般的な攪拌方法できちんとCNFに解繊されること」である。そこで、実験室や工場で広く使われているホモミキサー処理でアロンフィブロ®をCNFに解繊できるかを確認した。図1に示すように、ホモミキサーでの攪拌によって太い繊維が数 nmのCNFに解繊されていることがわかる。これらの点から、アロンフィブロ®は「使いやすいCNF原料」と位置付けることができる。

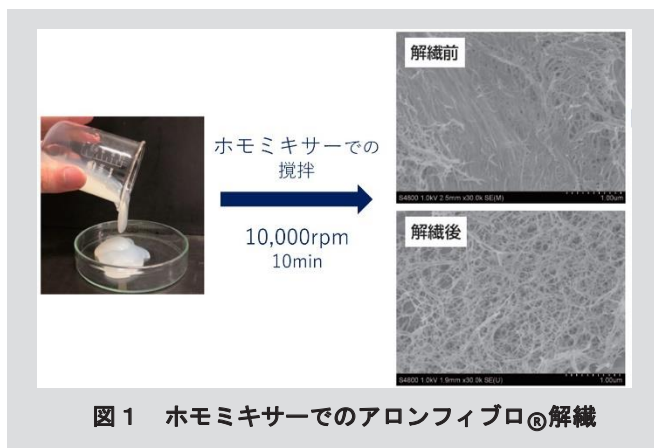


図1 ホモミキサーでのアロンフィブロ®解繊

以上がアロンフィブロ®の特性の概要である。次章からは、その応用例について述べていく。

3 アロンフィブロ®の応用例

CNFは親水性が高く、水が存在する系（水系）と存在しない系（非水系）では使用方法が大きく異なってくる。そこで、本章では用途を「水系用途」と「非水系用途」の2つに分けて、応用例を紹介していく。

3.1 水系用途への応用

水系での応用例として「セラミックスバインダー」と「カーボンナノチューブ（CNT）分散剤」の2つを紹介する。

3.1.1 セラミックスバインダーへの応用

セラミックス成形品を作る際の添加剤としてバインダーは非常に重要である。セラミックス粉末と水にバインダーを混ぜて練り合わせることで、成形可能な粘土状（坏土という）になる。また、バインダーの種類や量によって坏土の固さや成形しやすさも大きく影響を受ける。このバインダーとしてよく用いられているのがメチルセルロース（MC）である。MCはセルロースを構成するグルコースの水酸基の一部をメチルエーテル化したものである。この化学修飾によってMCは水溶性となり、セラミックスバインダーだけでなく幅広い分野で使用されている。このMCの一部をアロンフィブロ®に置き換えて坏土を作成し、その強度や成形性を比較した。

比較のポイントは「ヤング率」と「変形仕事」の2つである。考え方を図2に示した。坏土の圧縮試験から応力-ひずみ曲線（S-Sカーブ）を求め、そのS-Sカーブ上のひずみAからひずみBまでの面積が「試験材料を変形させるのに必要な仕事量」となる。また、ひずみが小さい部分でのS-Sカーブの傾きが「ヤング率（固さに相当）」となる。この2つをパラメータとしてアロンフィブロ®の添加効果を調べた。

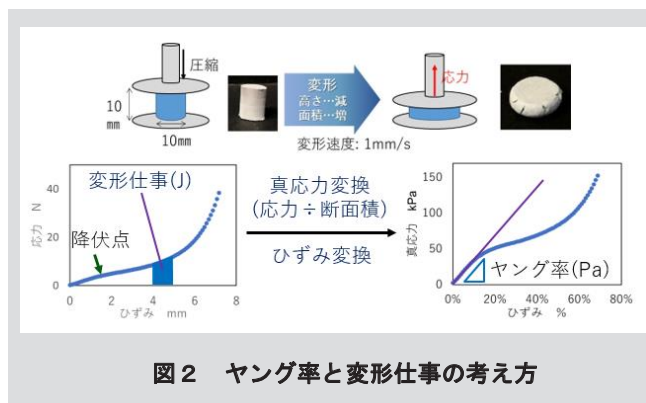


図2 ヤング率と変形仕事の考え方

図3にセラミックスバインダーとしてMCのみを使った坏土と、MC：アロンフィブロ®（カルボキシ基がNa塩型の乾燥体）=8：2、5：5とアロンフィブロ®の比率を増やしたものの比較を示した。これらのサンプル調製にはアロンフィブロ®の乾燥粉末を用いており、坏土を練るプロセスでCNFに解繊されている。3種類の坏土のデータを同じヤング率、すなわち同じ固さでの変形仕事の大小で比較すると、最も変形仕事大きいのはMCのみをバインダーとして使用した坏土である。ここからMCをアロンフィブロ®に置き換えていくと、変形仕事小さくなっている。これは坏土の力学的性質が「静置時は強度を発現するが、ある程度以上のひずみを与えると変形しやすくなる」と変化したことを示している。この変化は坏土成型プロセスでのエネルギー低減につながるものであり、セラミックスバインダーはアロンフィブロ®の用途として有望である。

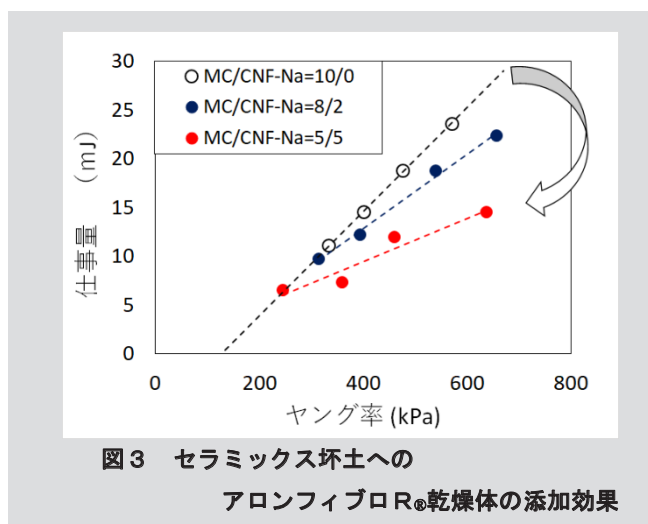


図3 セラミックス坏土へのアロンフィブロ®乾燥体の添加効果

3.1.2 カーボンナノチューブ分散剤への応用

カーボンナノチューブ（CNT）は芳香環が並んだシートを筒状に丸めたような構造を持つ炭素繊維の1種である。CNTは力学的・電気的な物性に特長がある⁵⁾。特にその導電性の高さから、リチウムイオン電池などへの応用が検討されている。しかし、「芳香環が並んだ」という構造のため水へ

の分散性が低く、これが実用上の問題となることも多い。このCNTを水に分散させるために様々な分散剤が用いられているが、よく用いられるものにカルボキシメチルセルロース (CMC) がある。CMCも3.1.1で述べたMCと同じくセルロースを原料としており、グルコース単位の水酸基の一部をカルボキシメチル化することで作られる (水溶性も付与される)。多糖類は炭素材料との相性が良く⁶⁾、その性質を利用してCNT分散剤として用いられている。このCNT分散剤用途での有用性をアロンフィプロ[®]とCMCを比較して調べた。

図4にCMCを分散剤として調製したCNTインクと、アロンフィプロ[®]を用いて調製したCNTインクの粘度を示した。各成分の比はCNT/分散剤/水=0.4/0.6/9.9とした。粘度を比較すると、全てのずり速度範囲でアロンフィプロ[®]を分散剤としたCNTインクの粘度が高いことが分かる (分散剤と水の混合物ではCMC水溶液はアロンフィプロ[®]水分散液よりも10倍粘度が高い)。CNTのみを水に入れて混合してもCNTは水に分散せず、粘度は全く上がらない。そこに分散剤を添加することでCNTが分散するようになり、インク化と増粘がおきる。よって、粘度が高いほうがよりCNTが分散していると考えられる。この観点から粘度の大小関係を考えると、アロンフィプロ[®]はCMCと同等以上のCNT分散性能を持っているといえる。

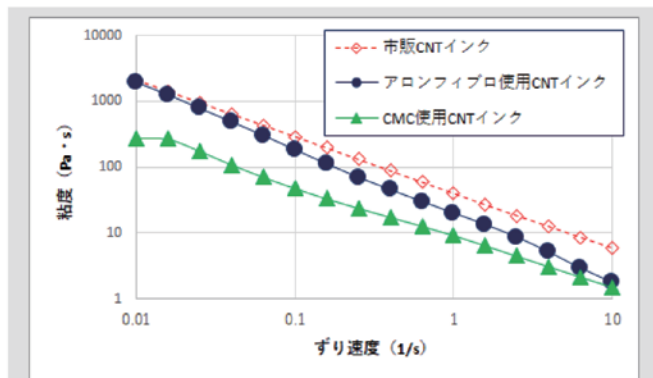


図4 アロンフィプロ[®]を分散剤としたCNTインクの粘度

さらに、調製したCNTインクを乾燥して塗膜とし、その電気伝導性の比較も行った。分散剤に対するCNTの比率を下げたインク (CNT/分散剤=0.4/0.6を0.027/0.6に変更) を調製し、その表面抵抗を比較した結果を図5に示した。これより、導電性のあるCNTを減らすとCMCを用いた塗膜ではアロンフィプロ[®]を使った塗膜よりも表面抵抗が高くなる事がわかる。これには次のようなメカニズムを想定している。CMCは水溶性であり、CNT表面に密に吸着する。これに対し、アロンフィプロ[®]からできるCNFはあくまでも繊維状の固体であるため、CMCほどの密な吸着は起こらない。こうしたCNFの吸着層はCNT同士の電氣的

な接触を阻害せず、その結果、表面抵抗上昇を抑えられたと考えている。

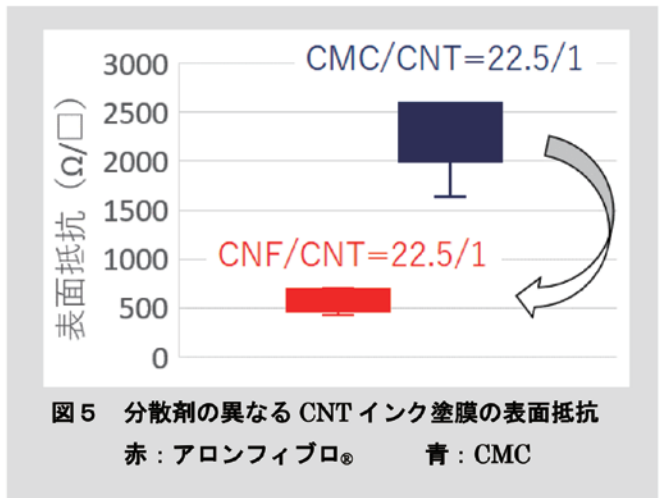


図5 分散剤の異なるCNTインク塗膜の表面抵抗
赤:アロンフィプロ[®] 青:CMC

また、この電気伝導性の差を見るために、図5の表面抵抗測定に用いた塗膜をLED回路に組み込んでLEDの明るさを比較した。その結果を図6に示した。左側のアロンフィプロ[®]のほうがLEDが明るく点灯しているのがはっきりとわかる。このように、アロンフィプロ[®]をCNT分散剤として用いることでCNTを水に分散できるだけでなく、その電気伝導性を損なわないことがわかった。



図6 CNTインク塗膜を組み込んだLEDの点灯
左:アロンフィプロ[®] 右:CMC

3.2 非水系用途への応用

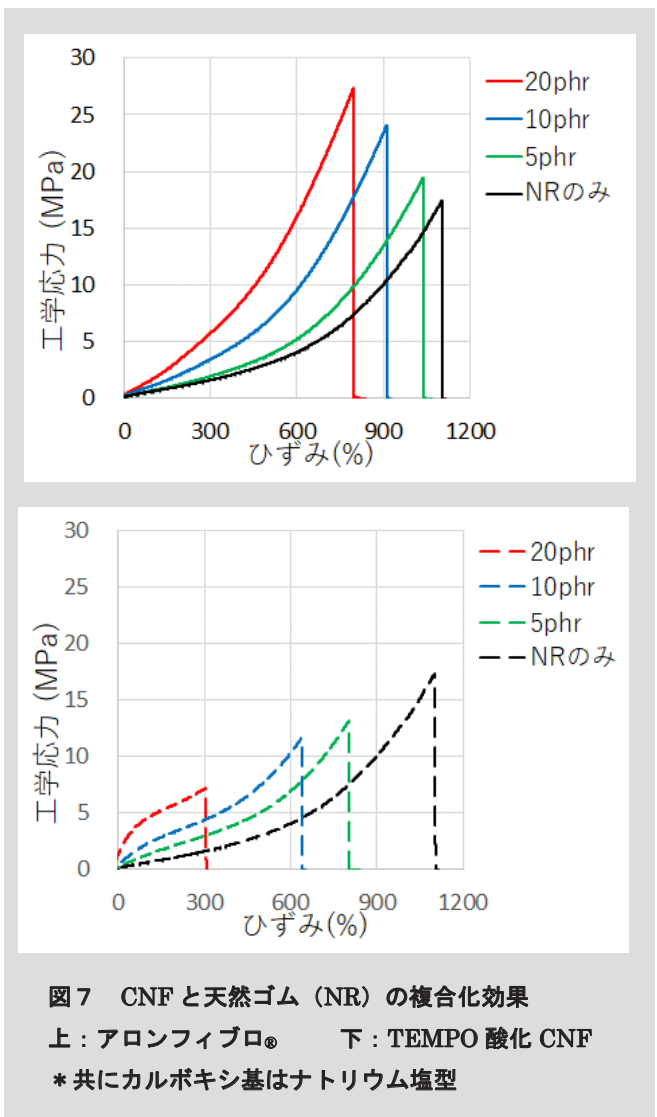
非水系用途での応用例としては「天然ゴムの補強」と「光硬化性モノマーとの複合化」を紹介する。

3.2.1 天然ゴム (NR) の補強

CNFを様々な高分子に添加して補強効果を発現させると

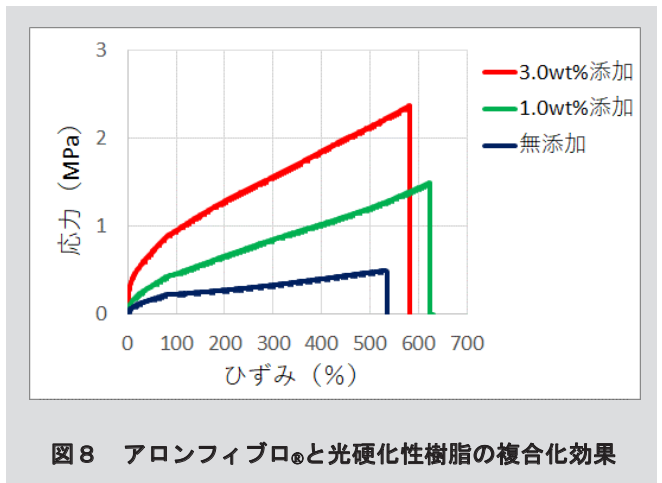
この検討はCNFの応用として広く行われており、ゴム材料への添加はその1つである⁷⁾。そこで、我々は天然ゴム(NR)を用いてアロンフィブロ[®]の補強効果を調べた。

天然ゴムは水系ラテックスとして入手できる。この水系ラテックスにホモキサーで解繊したアロンフィブロ[®]水分散液を加え、それを乾燥するという方法で添加を行った。得られた天然ゴム-CNf複合体の一軸伸長測定を行い、S-Sカーブから補強効果を調べた。また、比較としてTEMPO酸化CNfも同じように評価した(図7)。これよりアロンフィブロ[®]とTEMPO酸化CNfでは、NRへの添加効果に大きな違いがあることが分かる。応力を上げるという効果は共通しているが、特徴的なのは破断伸びの変化である。TEMPO酸化CNfでは、添加量が増えるにしたがって破断伸びは急速に小さくなっている。これに対して、アロンフィブロ[®]を添加したNRでは破断伸びはあまり小さくなっていない。これはNR中での分散性によるものであり、アロンフィブロ[®]のほうがNR中でよく分散しているためだと考えている。このような特性はゴム補強材として非常に優れている。



3.2.2 光硬化性モノマーとの複合化

東亜合成はアクリレート系の光硬化性モノマーを製品として多数有している。このモノマーとアロンフィブロ[®]を複合化し、その補強効果を調べた。前節のNRは水系ラテックスが使えるため、アロンフィブロ[®]も水分散液を使って複合化が可能であった。しかし、光硬化性モノマーは言わば有機溶媒であり、同じ方法は使えない。そこで、アロンフィブロ[®]を適切な化学修飾によって疎水化し、それと光硬化性モノマーを混合するという方法を採用した。これによって光硬化性モノマー中に疎水化したアロンフィブロ[®]を分散させ、UV照射を行って光硬化性樹脂-CNf複合体とした(単官能モノマーのみで未架橋である)。この複合体のS-Sカーブを図8に示した。この結果から分かるように、1~3%という少量の添加で応力は大きく上昇している。また、この系では破断伸びの低下もおきておらず、適切な疎水化処理を行うことで水系の材料ともうまく複合化できることが確認できた。



4 まとめ

アロンフィブロ[®]の応用として4つの例を挙げた。これらの結果から、アロンフィブロ[®]の持つポテンシャルが想像できると思う。

これらの検討を行った際に痛感したのは「CNFの添加効果は使い方によって大きく変わる」ということである。最終的な組成が同じであっても、混合の順番などが違うと添加効果が大きく違うという経験を多くした。このような使い方に関するノウハウの把握は、CNFの実用化のために必須であると考えている。アロンフィブロ[®]の販売開始に向けて本検討も継続し、ユーザーにノウハウを提供できるような情報の蓄積を進めていく。

引用文献

- 1) Isogai, A. *J. Fiber Sci. Technol.* **2020**, *76*, 310
- 2) Saito, T.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.-L.; Vignon, M.;
Isogai, A. *Biomacromolecules.* **2006**, *7*, 1687
- 3) Matsuki, S.; Kayano, H.; Takada, J.; Kono, H.; Fujisawa,
S.; Saito, T.; Isogai, A. *ACS Sustainable Chem. Eng.*
2020, *8*, 17800
- 4) 高田じゅん、*東亜合成研究年報*. **2021**, *24*, 13
- 5) Cao, Q.; Rogers, J. T. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 29
- 6) 西尾元宏. “新版 有機化学のための分子間力入門” ,講談
社サイエンティフィック (2008) p.51
- 7) 長谷朝博. *日本ゴム協会誌*. **2017**, *2*, 30