

セルロースナノファイバー (CNF) と水系高分子の複合化に関する研究 (第1報)

柳明洋*
*工業化学担当

Composite of Cellulose nanofibers (CNF) and Water-based polymers (1st Report)

Akihiro YANAGI*
*Industrial Chemistry Section

要 旨

セルロースナノファイバー (CNF) は、カーボンニュートラルにおいて、生物由来で、かつ軽量・高強度な材料を実現できる素材として期待されている材料である。CNF の用途展開を活性化するためには、基礎的な知見の共有化が必要である。今年度は、CNF の用途展開にむけた基礎的検討のための知見蓄積として、酢酸ビニル系樹脂エマルジョンと CNF 水分散液を配合する際の配合方法と分散条件について検討した。併せて、得られた配合液の粘度・粘性についても評価した。

1. はじめに

CNF は、2050年までの達成を目標とするカーボンニュートラルにおいても、生物由来で、かつ計量・高強度な材料を実現できる素材として期待されている材料である。例えば、バイオプラスチックと組み合わせることにより、材料特性の改善が図れ、なおかつ、全体としてCO₂削減に貢献できることや近年のマイクロプラスチック問題による石油由来のプラスチックからの移行などの実現が待ち望まれている。

このように大局的な視点からは大きく期待されている CNF だが、広い社会実装の実現の観点からは、まだまだ基礎的な知見が不足している。

そこで、本検討においては用途展開の基礎的な知見を蓄積し情報提供していくことを目的としている。今回、樹脂との複合化に取り組みやすい水系高分子をベース樹脂として選択し、これに対して市販の CNF 水分散液を分散させた場合の基礎的な知見を得る。

今年度は、ベース樹脂として酢酸ビニル系樹脂エマルジョンを選択し、CNF 水分散液を配合する際の配合方法と分散条件について検討した。併せて、得られた配合液の粘度・粘性についても報告する。

2. 実験

2.1 試薬

CNF を配合する水系高分子としてコニシ (株) 製酢酸ビニル樹脂系エマルジョンである CH35 を使用した (固形分

41.8%)。配合に用いた CNF 水分散液を Table 1 に示す。

Table 1 配合に使用した CNF 水分散液

| No. | メーカー/品名 | 固形分 | 原料 | 特徴 |
|-----|--------------------------|-----|--------|----------|
| 1 | 日本製紙/ セレンピア TC-01A | 1% | 製紙用パルプ | TEMPO 酸化 |
| 2 | 中越パルプ工業 | 1% | 竹漂白パルプ | 中解繊 |
| 3 | A 社 | 2% | 機械パルプ | 機械処理 |

※ No. 2: 部素材産業-CNF 研究会 (近畿経済産業局/ (地独) 京都市産業技術研究所) からの提供サンプル⁽¹⁾

2.2 装置

自転公転ミキサーは、写真化学製 SNB-550N を使用した。マグネチックスターラーは、小池精密機器製作所製 UM-24 を使用した。粘度計は、東京計器製 B 型粘度計を使用した。

2.3 配合条件の検討

酢酸ビニル樹脂系エマルジョンに CNF を分散させるための配合方法や攪拌条件について以下の方法で検討した。

ベース樹脂である酢酸ビニル樹脂系エマルジョン (CH35) 200 g に対して、CNF 水分散液と水を合計 100g 添加した。これを自転公転ミキサーで攪拌・混合した。この混合液における CNF の分散状態は目視により評価した。

2.4 CNF 配合エマルジョンの粘度評価

CNF を配合したエマルジョンの粘度を以下により評価した。

配合した CNF 配合エマルジョンを恒温恒湿室 (23℃-50%RH) に一晩以上静置し、液温を調整した。この配合液についてB型粘度計を用いて高回転側から測定した。測定に際しては、粘度指示値が一定になるまで待って数値を読み取った。

3. 結果及び考察

3.1 配合方法と分散条件

まず、日本製紙製 TEMPO 酸化 CNF 水分散液の配合について検討した。

日本製紙製 TEMPO 酸化 CNF 水分散液は固形分が 1%であるが、ゲル状態となっている。これをそのままエマルジョンに分散させる場合には、ゲル状態の CNF 水分散液に対して十分なせん断がかかり、系内でゲル状態が十分にほぐれる必要がある。

自転公転ミキサは、自転と公転を組み合わせることにより液体の攪拌と脱泡が同時に行える装置であり、CNF の検討においても広く用いられている機器である。自転公転ミキサ SNB-550N は、公転 (脱泡) を 9 段階、自転 (攪拌) を 10 段階で設定可能である。今回の一連の検討においては、①標準攪拌条件②強分散条件③強分散条件-脱泡条件④脱泡条件の 4 段階で攪拌した。自転公転ミキサの条件として最大のせん断がかかる条件を設定した (ステップ②, ③-1)。強く攪拌すると、配合によっては泡が大量に発生し、容器からあふれることがある。これを回避するため、強分散条件の処理時間を検討し、ステップ②, ③-2 の時間を設定した。また、配合液に多量の泡が混入していると、適正な粘度測定が行えない。したがって、脱泡工程を後半に設定した (ステップ③-2, ④) SNB-550N の各条件を Table 2 に示す。

Table 2 自転公転ミキサ SNB-550N の攪拌条件

| ステップ | 自転 (rpm) | 公転 (rpm) | 時間 (秒) | 備考 |
|------|----------|----------|--------|-----|
| ① | 462 | 600 | 40 | 標準 |
| ② | 860 | 860 | 180 | 強分散 |
| ③-1 | 860 | 860 | 420 | 強分散 |
| ③-2 | 95 | 860 | 480 | 脱泡 |
| ④ | 95 | 860 | 900 | 脱泡 |

自転 : 0~860 rpm, 公転 : 170~860 rpm

エマルジョンに対して、日本製紙製 TEMPO 酸化 CNF 水分散液と水を段階的に配合した場合、配合後の混合液を見ると約 0.1~3 mm の CNF ゲル塊が点在し、十分なせん断を加えることができていないことが確認できた。この結果

を受けて、エマルジョンに対して (水を加えず) 日本製紙製 TEMPO 酸化 CNF 水分散液のみを加えて自転公転ミキサで処理した。その結果、微小な CNF ゲル塊は消失せず、この系においては十分なせん断を加えることが難しいことが示唆された。

次に分散方法として、あらかじめ日本製紙製 TEMPO 酸化 CNF 水分散液と水のみで均一分散を図り、これをエマルジョンに配合することで良好な分散状態を実現することを試みた。日本製紙製 TEMPO 酸化 CNF 水分散液に水を加えマグネチックスターラーで徐々に攪拌速度を上げながら処理した結果、透明な粘稠性液体が得られた (Fig. 1)。これをエマルジョンに添加し、自転公転ミキサで攪拌処理をした結果、微小なゲル塊は見られなかった。これにより、以降の検討においては CNF 水分散液と水を混合・攪拌処理を行った後にエマルジョンに添加し自転公転ミキサで攪拌することとした。



Fig. 1 日本製紙 TEMPO 酸化 CNF の水分散液

3.2 配合液の粘度特性

配合方法と分散条件が設定できたので、これに基づいて CNF 固形分を変えて配合した。具体的には、比較を目的に CNF と水を合わせた段階での CNF 固形分が、1%, 0.5%, 0.25%となるように配合した。配合処方を Table 3, 4 に示す。

Table 3 CNF (製品固形分 1%品) の配合処方

| No. | 品名 | 量 (g) |
|-----|----------|-------|
| 1 | CH35 | 200 |
| | 水 | 0 |
| | CNF 水分散液 | 100 |
| 2 | CH35 | 200 |
| | 水 | 50 |
| | CNF 水分散液 | 50 |
| 3 | CH35 | 200 |
| | 水 | 75 |
| | CNF 水分散液 | 25 |

CNF 水分散液 : 日本製紙 (TEMPO), 中越パルプ工業 (竹)

Table 4 CNF(製品固形分2%品)の配合処方

| No. | 品名 | 量(g) |
|-----|---------|------|
| 1 | CH35 | 200 |
| | 水 | 50 |
| | CNF水分散液 | 50 |
| 2 | CH35 | 200 |
| | 水 | 75 |
| | CNF水分散液 | 25 |
| 3 | CH35 | 200 |
| | 水 | 87.5 |
| | CNF水分散液 | 12.5 |

CNF水分散液：A社(機械パルプ)

上記配合品について、B型粘度計を用いて6rpm、60rpmの粘度を測定した。併せて、6rpmの粘度を60rpmで割った値でありチクソ性の指標であるTI値も求めた。結果をTable 5に示す。

Table 5 CNF配合品の粘度

| 配合名 | 粘度(mPa・s) | | TI値 |
|-------------------|-----------|-------|------|
| | 6rpm | 60rpm | |
| CNFなし(CH35:水=2:1) | 870 | 530 | 1.64 |
| 日本製紙 TEMPO 0.5% | 8,960 | 3,250 | 2.76 |
| 日本製紙 TEMPO 0.25% | 3,800 | 1,522 | 2.50 |
| 中越パルプ工業 竹 1% | 25,100 | 5,280 | 4.75 |
| 中越パルプ工業 竹 0.5% | 13,580 | 3,380 | 4.02 |
| 中越パルプ工業 竹 0.25% | 5,660 | 1,674 | 3.38 |
| A社 機械パルプ 1% | 5,140 | 1,758 | 2.92 |
| A社 機械パルプ 0.5% | 2,025 | 922 | 2.20 |
| A社 機械パルプ 0.25% | 1,290 | 682 | 1.89 |

TI値=粘度(6rpm)/粘度(60rpm)

中越パルプ工業製竹CNF水分散液は、今回の検討では最も増粘効果が高いことが分かった。また、TI値も大きな値を示し、少量の添加でも粘性を大きく変化させることが明らかとなった。TI値は、せん断速度に依存しないニュートン流体では1となり構造粘性を示す液体では1以上となる。したがって、中越パルプ工業製竹CNF水分散液の添加により構造粘性が大きくなることが明らかとなった。

全般にわたって、CNF固形分が高い方が、増粘効果およびTI値変化が大きいことが分かった。

なお、日本製紙製TEMPO酸化CNF水分散液を1%配合した場合は、先に述べたとおり、今回の配合方法では良好な分散結果が得られなかった。

4. まとめ

市場で入手できるCNF水分散液3品について、酢酸ビニルエマルジョンへの配合を検討した。その結果、CNF水分

散液がゲル状の場合、事前にゲル状態をほぐしてからエマルジョンに添加することが重要であることが確認できた。

また、それぞれの配合液について、粘度を測定した結果、中越パルプ工業製竹CNF水分散液を配合したときに大きな増粘挙動と高いチクソ性を示すことが明らかとなった。

今後、その他の種類のエマルジョンについても粘度特性を検討し、水系での分散検討の基礎的な知見とした。また、配合液をもとにシート化を行い、力学特性等の諸物性を把握したい。

県内企業技術者が用途開発を行う上で参考となる知見を蓄積するとともに情報発信を行い、県内企業のセルロースナノファイバー用途開発の一助になれば幸いである。

参考文献

- (1) 柳明洋：大分県産業科学技術センター研究報告(2016)