

## 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3報)

柳明洋\*

\*工業化学担当

### Composite of Cellulose nanofibers (CNF) and Water-based polymers (3<sup>rd</sup> Report)

Akihiro YANAGI\*

\*Industrial Chemistry Section

#### 要 旨

セルロースナノファイバー(CNF)は、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の一つである。また、二酸化炭素を固定化する植物由来であるため、カーボンニュートラルや SDGs の観点からも注目されている。これらの社会情勢に対して CNF を含む広い意味でのセルロース系微小繊維にも関心が寄せられている。CNF の用途展開を大分県内において活性化するためには、基礎的知見の共有化とともに CNF への関心を喚起・醸成する必要がある。昨年度は、CNF の用途展開に向けて県内企業との連携を図る目的で、これまでの CNF の実用化事例やセンターにおける取組について情報発信を行った。その結果、複数の企業と連携の端緒を得ることが出来た。今年度は、昨年度より連携・支援を開始した複数の企業と CNF に限定せず、セルロース系微小繊維やセルロース以外の木質バイオマスについても用途展開の支援を行った。また、CNF と水系高分子の複合化に取り組み、粘度特性に関する基礎的知見を得ることが出来た。

#### 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、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。一例としては、CNF と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、全体として CO<sub>2</sub> 削減に貢献できる。また、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へ大きく寄与することが期待できる。

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、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、本研究においては用途展開の基礎的な知見や CNF 用途展開を中心とした関連情報を集積・情報提供し、これにより県内企業の CNF への関心を喚起・醸成し最終的には CNF の社会実装を実現することを目的としている。今年度は、CNF の基礎的情報や日本国内や海外で実用化された事例を紹介し、県内企業の CNF やセルロース系微小繊維への関心を高めることに取り組んだ。これにより複数の企業との連携・支援を開始することが出来た。基礎的知見の集積については、CNF とアクリルエマルジョンやふっ素エマルジョンとの複合化に取り組ん

だ。以上について報告する。

#### 2. 情報発信

##### 2.1 セルロース系微小繊維の用途展開事例紹介セミナー (企業技術研修)

大分県内での CNF を含むセルロース系微小繊維の幅広い用途展開の推進を目的とし、CNF やセルロースマイクロファイバーなどのセルロース系微小繊維に関する情報を提供するセミナーを、令和4年10月6日に対面で開催した。今回は、元産業技術総合研究所コンソーシアムナノセルロースフォーラム 事務局長である、株式会社エンパシード 代表取締役 博士 (工学) 平田悟史氏を講師として招へいた。

講演内容は以下のとおりである。①セルロース、セルロースファイバー、ナノセルロース (用語の整理) ②ナノセルロースの種類③ナノセルロースの特性④ナノセルロースを使った製品⑤海外で注目されるナノセルロースの用途⑥国内・海外におけるナノセルロースの生産⑦バクテリアナノセルロースに関する話題、以上について情報提供を行った。19社・団体28名に1時間30分の座学を実施し、活発な質疑応答が行われた (Fig. 1)。



Fig. 1 セミナー開催風景

このセミナーにおいて講師からも紹介されたが、CNF を含めたセルロース系微小繊維が、欧州や米国および日本など各国や地域で様々な名称で表されているという点については、特許検索や各社セルロース系微小繊維製品の理解の上で注意を要する。また、CNF は原料や製法で、形状や物性が異なる点にも注意が必要である。

なお、開催後に講師と参加者で個別の質疑応答も行われ、人的ネットワークの形成を図ることが出来た。

## 2.2 大分県産業科学技術センターニュース

上述した企業技術研修（セルロース系微小繊維の用途展開事例紹介セミナー）を大分県産業科学技術センターニュース No. 204（2023年3月号）において1/2ページにわたり掲載した。



Fig. 2 センターニュースNo.204(2023年3月号)

## 3. 波及効果

### 3.1 CNF への関心の喚起・醸成

一昨年度より開始したCNFに関する一連の検討およびこれに関する活動の情報発信により、今年度も企業・機関・団体からの問い合わせを受ける機会が増加した。特に、最近のSDGsやカーボンニュートラルに関する動向を受けて、ナノサイズに限定しないセルロース系微小繊維としての応用についても興味を持たれている。これらの中から、今後の展開が期待される事例について紹介する。

### 3.2 植物原料の微細化

県内企業で製造されている植物系健康食品の新たな用途の開拓や特性を改良する目的で植物原料としたナノファイバーの調製を検討した。

試料の粉砕・微細化には増幸産業株式会社製スーパーマスコロイダーMKE-65 (Fig. 3) を使用した。また、今回は、株式会社イズミフードマシナリー製高圧ホモジナイザーHV-OH-07-3.7S (Fig. 4) についても微細化を試みた。

まず、粗目のグラインダーを装着し、植物原料の水分散液を粗く磨砕した。さらに、目の細かいグラインダーで、上記の粗磨砕物を複数回磨砕処理した。

得られた分散液を日本電子株式会社製電界放出型走査



Fig. 3 スーパーマスコロイダーMKE-65



Fig. 4 高圧ホモジナイザーHV-OH-07-3.7S

電子顕微鏡 SM-7400F (Fig. 5) で観察した。その結果、磨砕は進行しているものの現時点ではナノサイズの粒子は見られなかった。植物原料のナノファイバー化につい

では、まだ検討の余地があるので次年度も取り組みたい。



Fig. 5 電界放出型走査電子顕微鏡 SM-7400F

次に、高圧ホモジナイザーでの粉碎・微細化を試みた。その結果、植物繊維の硬い部分があるためか、装置内で詰まりが発生し、適切な粉碎・微細化を行うことは出来なかった。この結果は、粉碎・微細化を行う際には、供する試料の性状を見極め、適切な機器や条件を選択する必要があることを示している。

### 3.3 県内 CNF メーカーとの連携

県内で CNF の製造・販売に着手しているベンチャー企業がある。CNF の社会実装を目指すうえで、県内企業との連携は重要である。この企業が CNF の用途展開を図る上で必要な技術サポートを行った。

まず、CNF の粉末化を行った。具体的な方法としては、フリーズドライとスプレードライを実施した。フリーズドライには、共和真空技術株式会社製 RLE2-203 (Fig. 6) を用いた。スプレードライには、ヤマト科学株式会社製 GA-32 (Fig. 7) を用いた。



Fig. 6 真空凍結乾燥機 RLE2-203

フリーズドライは、CNF 分散液をあらかじめ冷凍庫で凍結し、フリーズドライヤー RLE2-203 を用いて 6 日間で粉末化した。

スプレードライは、CNF 分散液とリグニン溶液の 2 種類について実施した。ともに粉末化したが、リグニン溶液

は塩基性試薬を含んでいたため、粉末化した後に吸湿する現象が見られた。あらかじめ、塩基性試薬を除去すれば、吸湿は回避可能だと考えられる。



Fig. 7 スプレードライヤー GA-32

### 3.4 CNF と自然塗料の複合化

自然塗料を使用した高付加価値商品を製造・販売している県内企業より自然塗料への CNF の配合について昨年度より相談を受けている。CNF を自然塗料に配合することで他社との差別化を図ることが目的である。

自然塗料の主要産出地域である福井県工業技術センターと情報交換・連携しながら、商品化を支援した。その結果、CNF の配合により特徴的な質感を得ることが出来た。現在、再現性を含めて品質管理について検討中である。

### 3.5 セルロース系微小繊維の検討

CNF の社会実装を目標に検討してきたが、近年の SDGs やカーボンニュートラルの流れを受けて、ナノサイズに限定しないセルロース系微小繊維などへの関心が高まっている。この流れを受けて、県内企業においても、竹由来の微小繊維の作製やこれを用いた成形体の作製などのニーズがあり、これらを支援した。

## 4. 基礎的知見に関する検討

### 4.1 試薬

CNF を配合する水系高分子としてアクリルエマルジョンは、大成ファインケミカル製アクリット SE-1658F (固形分 37.7%)、ふっ素エマルジョンは A G C 製ルミフロン FE4300 (固形分 52.2%) を使用した。

### 4.2 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。

### 4.3 配合

今回の検討に使用したCNFをTable 1に示す。既報<sup>(1)</sup>をもとにメーカー供給のCNF分散液に水を追加したCNF水分分散液100gをそれぞれエマルジョンに添加した。これを自転公転ミキサで攪拌・混合した。この混合液におけるCNFの分散状態は目視による凝集物の有無で評価した。

Table 1 配合に使用したCNF水分分散液

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

※ 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<sup>(2)</sup>

### 4.4 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。

## 5. 結果及び考察

### 5.1 CNF種が分散性に与える影響

まず、日本製紙製TEMPO酸化CNF(セレンピアTC-01A)水分分散液の配合について検討した。



Fig. 8 日本製紙製TEMPO酸化CNF+アクリルエマルジョン

既報の酢酸ビニルエマルジョンCH35に添加した事例では、上述のCNF分散液の予備希釈を行うことで、良好な分散性が得られた。しかし、今回のアクリルエマルジョンSE-1658Fでは自転公転ミキサで分散処理を行った後もCNF水分分散液がアクリルエマルジョンと均一にはならなかった(Fig. 8)。

これは、酢酸ビニルエマルジョンCH35に比べてアクリル

ルエマルジョンSE-1658Fの粘度が低く、攪拌処理時に十分なせん断力が作用しなかったことが原因だと推定される。また、日本製紙製TEMPO酸化CNF(セレンピアTC-01A)水分分散液が希釈後も粘稠性を保持していたことも要因の一つだと考えている。

次に中越パルプ工業の竹を原料とするCNF分散液を用いて同様の配合を行った。その結果、均一な配合液を得ることが出来た(Fig. 9)。中越パルプ工業製竹由来CNF分散液の粘稠性が低いことが要因だと考えられる。



Fig. 9 中越パルプ工業製竹CNF+アクリルエマルジョン

ふっ素エマルジョンFE4300についても、単独での粘度がアクリルエマルジョンSE-1658Fと同様に低粘度であるため、以下、中越パルプ工業製竹由来CNF分散液を用いて各エマルジョンに配合した際の粘度への影響を評価することとした。

### 5.2 CNFを配合したエマルジョンの粘度評価

各配合液の粘度の測定結果をFig. 10に示す。

アクリルエマルジョンおよびふっ素エマルジョンの両者において、CNF添加量が多いほど粘度が上昇することが確認された。また、CNF添加量とチクソ性(TI値)の関係性に着目すると、CNF0.5%添加時はアクリルエマルジョンの方がふっ素エマルジョンに比べてチクソ性が高いが、CNF1.0%添加時には逆にふっ素エマルジョンの方が高いチクソ性を示すことが明らかになった。また、ふっ素エマルジョンの方がCNF添加量の増加に伴ってチクソ性の変化が大きいたことが明らかとなった。

既報<sup>(1)</sup>の酢酸ビニルエマルジョンとの比較をFig. 11に示す。

一連の検討で、アクリルエマルジョンやふっ素エマルジョンは酢酸ビニルエマルジョンと同様の傾向を示すことが確認された。また、これまでに検討した酢酸ビニルエマルジョン、アクリルエマルジョン、ふっ素エマル



ジョンの3種においては酢酸ビニルエマルジョンに対して CNF は最も大きな増粘効果を示すことが明らかになった。

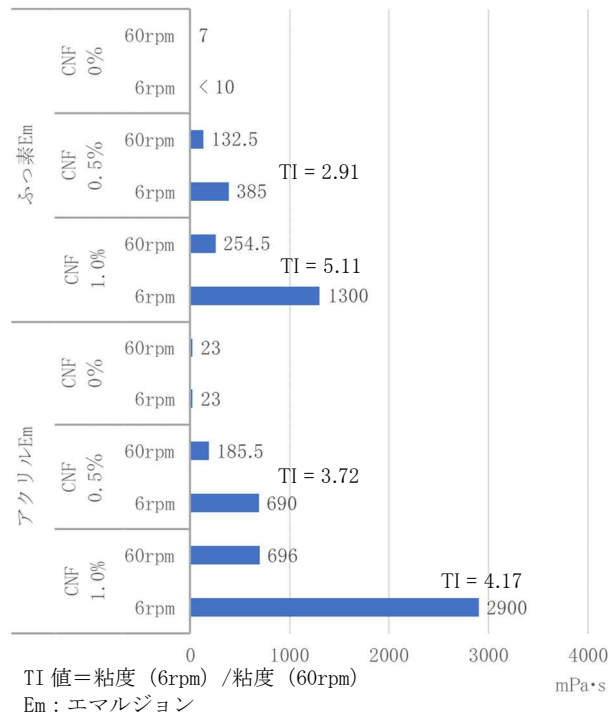


Fig. 10 アクリル Em やふっ素 Em への CNF 配合液の粘度

起・醸成を進めることが出来たと考えている。これにより、今後、複数の展開が期待できる状況となった。特に、近年のカーボンニュートラルや SDGs の流れの中で CNF だけでなく広くセルロース系微小繊維についても注目を喚起できたと考えられる。今後も、これらについて、検討・連携を進め、商品化を目指していく。

また、今後も引き続き情報を発信し、さらなる用途展開につなげていきたい。

### 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、特に県内企業との連携や指導を行う上で、食品産業担当をはじめ林業研究部や工業化学担当の方々に多大なる支援を頂きました。心よりお礼申し上げます。

### 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 (2020)
- (2) 柳明洋：大分県産業科学技術センター研究報告 (2016)

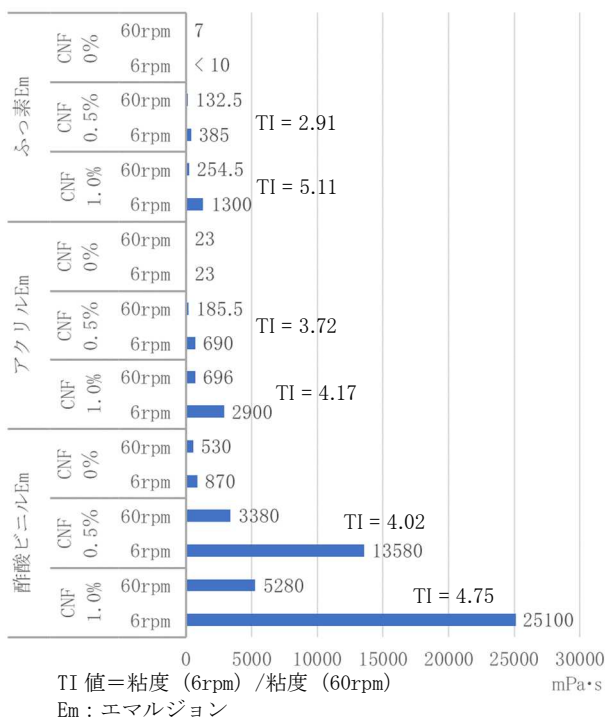


Fig. 11 アクリル Em, ふっ素 Em, 酢酸ビニル Em の比較

## 6. まとめ

これまでに入手した情報や世界的な動向を複数回にわたって情報発信することにより、CNF に関する関心の喚