

研究ノート

セルロースナノファイバーの加工と表面処理

森川 豊^{*1}、伊藤雅子^{*1}、楳田慎一^{*2}

Processing and Surface Treatment of Cellulose Nanofiber

Yutaka MORIKAWA^{*1}, Masako ITO^{*1} and Shinichi UMEDA^{*2}Industrial Research Center^{*1} Yoshida Kikai Co. Ltd.^{*2}

セルロースナノファイバー加工の高効率化を目的として、セルロース濃度を高くする技術を検討した。高圧湿式粉碎が可能なナノヴェイタ[®]（吉田機械興業社製）を用い、180℃、156MPa の条件で加工したところ、濃度が約 15% のセルロースナノファイバー懸濁液が得られた。セルロースナノファイバーは、180℃ 処理時にセルロースのファイバー化が起り、圧力を上げることで、より細いファイバーになることを SEM で確認した。さらに、複合化材料の原料とするために、セルロースナノファイバーに対して表面処理を行い、最大 138.8° の水接触角となる撥水化材料が得られた。

1. はじめに

セルロースを数〜数十ナノメートル幅に加工したセルロースナノファイバーは、高強度、低熱膨張性の植物性ナノ材料として注目されている。セルロースナノファイバーは、ポリプロピレンなどプラスチック材料のフィラー材として期待されており、高濃度、低価格の生産方法や最適な複合化のための表面処理技術の開発が望まれている。

そこで、本研究では当センターが企業と共同開発した高圧の湿式ジェットミルを用いたセルロースナノファイバー加工条件¹⁾²⁾を応用し、これまでに当センターが試作した最高濃度 2% の製造条件に比べ、高濃度かつ安価な加工方法を検討した。さらに、疎水性のプラスチックとの複合化を目指して、セルロースナノファイバーの表面を撥水化する技術について検討した。

2. 実験方法

2.1 高濃度セルロースファイバー加工

セルロース原料には、旭化成ケミカル社製の結晶性セルロースであるセオラス[®]を用いた。原料をイオン交換水に重量比 16.7% で懸濁し、この水懸濁液を吉田機械興業社製の粉碎機（ナノヴェイタ[®]）に投入し、連続で 5 回反復処理してナノファイバーに加工した。高濃度処理は、処理装置の仕様を変更することにより対応した。なお、粉碎機に加熱装置を取り付けて、室温及び 180℃ の加熱条件下で加工した¹⁾。

2.2 表面処理

セルロースの表面処理は、既報に準じて自己組織化単

分子膜（SAM）処理を行った³⁾。すなわち、凍結乾燥したセルロースナノファイバーを密閉容器中に処理用の薬剤と共に投入して、加熱反応させた。なお、加熱温度は 120℃、処理時間は 1 時間とし、処理用の薬剤には信越化学工業社製の 1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクチルトリメトキシシラン（FAS13）、及び和光純薬工業社製の n-プロパノールを用いた。

2.3 分析及び測定

セルロース原料および加工したファイバーを 105℃ で恒量になるまで乾燥し、恒量を固形分量として、試料濃度を算出した。試料は、凍結乾燥後に電子顕微鏡（S-3000N 日立製作所製）で観察した。試料の接触角は接触角測定機（DropMaster-501 協和界面科学社製）を用い、水 20 μL 滴下時の角度を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 高濃度セルロースファイバー加工

表 1 に試料を 5 回処理した時の温度、最大圧力と処理後の試料濃度を示す。投入前の重量比では 16.7% であった水懸濁液は、14.1% ~ 14.7% と低下した。低下の理由は、装置配管等に存在した水の影響によるものである。処理時の最大圧力は、装置仕様により 67MPa から 156MPa とした。

表 1 処理時の温度、最大圧力と処理後の試料濃度

処理温度	処理最大圧力 (MPa)	試料濃度 (%) ¹⁾
室温	67	14.1
180℃	78	14.7
180℃	156	14.6

¹⁾ 105℃ 乾燥時の試料重量から測定

*1 産業技術センター 環境材料室 *2 吉田機械興業株式会社

表2 様々な撥水化剤を用いた表面処理後のセルロースの水接触角

試料	接触角(°) ¹		
	撥水化剤なし	n-プロパノール	FAS13 ²
未加工のセルロース	0.0	124.0	141.3
セルロースナノファイバー ³	0.0	97.2	138.8

1 120℃ 1時間 処理した試料に水20 μ L を滴下した。

2 1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクチルメトキシシラン

3 180℃、156MPa 5回処理

処理前の試料は懸濁後約1時間で沈殿したが、5回処理したいずれの試料も目視観察で1月後でも沈殿物の発生を認めなかった。

3.2 ファイバー化の加熱処理効果

加工条件の異なる試料のSEM像を図に示す。ブロック状の未加工試料は、室温処理で髭(ウィスカ)状、もしくは、板状に変化した。さらに、180℃、最大78MPa処理ではファイバー状に変化し、最大圧力を156MPaに上げることで、さらに細いファイバーになった。加工時に、試料が裂けるような観察像であり、加熱するほど、また、圧力が高いほど、その効果が大きくなった。

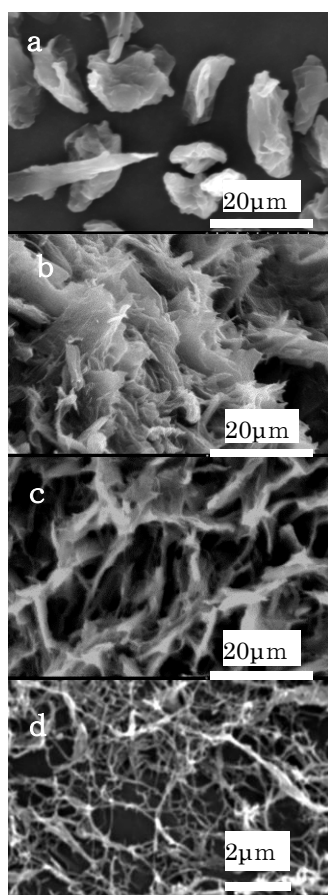


図 加工条件の異なるセルロースのSEM像

- a : 未加工、 b: 室温 5回処理 (67MPa、14.1%)、
c : 180℃ 5回処理 (78MPa、14.7%)、
d : 180℃ 5回処理 (156MPa、14.6%)

3.3 セルロースの撥水化処理

表2に未加工のセルロース及びセルロースナノファイバーをSAM処理により撥水化した後の接触角の値を示した。各々、撥水化前には0°であった接触角が、SAM処理後は97.2°~141.3°の大きな値を示した。

撥水化処理前後では、目視で分かるような変色は認められなかった。なお、セルロースナノファイバーが未加工のセルロースに対して、接触角がやや小さい値になったのは、処理時に容器に投入した際に、粒子径が小さいナノファイバーが密に充填され、処理薬剤との接触がし難くなった影響が考えられる。

4. 結び

湿式の高圧ジェットミルを用いたセルロースナノファイバーの高濃度加工条件を検討し、濃度が約15%に向上した。これにより、従来の最高濃度2%の加工条件に比べて約7倍以上のセルロースが、同じ処理速度で加工できることとなった。この結果は、製造コストの低価格化に繋がるのが期待できる。また、セルロースナノファイバーは、120℃、1時間のSAM処理により97°を越える撥水化材料となった。次年度、ポリプロピレンとの複合化材料を加工し、表面処理の効果を確認する。

文献

- 1) 森川, 伊藤, 榎田: 化学工学論文集, 36, 259 (2010)
- 2) 特開 2010-188288
- 3) 森川, 伊藤, 阿部: 愛知県産業技術研究所研究報告, 10, 18 (2011)