

疎水変性セルロースナノファイバーの開発

セルロースは樹木などの植物の主要構成成分の1つであり、地球上で最も多量に生産・蓄積されている再生可能なバイオマス資源である。樹木などの植物は先史の時代から木材として、1万年前からは繊維として、2,000年前からは紙として、そして現代ではセルロース誘導体が食品、医薬品、化粧品などに利用されている。近年では、セルロースの新たな利用方法としてセルロースナノファイバー（CNF）という素材が注目されている。CNFは植物の細胞壁から取り出したセルロース繊維を微細化したもので、環境負荷が少なく、さらに軽くて丈夫であることから、「夢の新素材」といわれている。

1. CNFの疎水変性に向けて

CNFはさまざまな機能を備えていることから、多くの研究機関や企業で実用化に向けた研究開発が行われている。このCNF研究の第一人者の1人である東京大学大学院の磯貝明教授は、セルロースをTEMPO（2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル）触媒酸化した後に軽微な解繊処理を施すことによって、他の製造方法によって調製したCNFよりも微細なTEMPO酸化CNFを効率的に調製する技術を開発した^{1),2)}。当社では、この磯貝教授のグループの研究成果と、当社が長年培ってきたセルロースの応用技術を活用した研究開発を行い、TEMPO酸化CNF水分散体を「レオクリスタ」として2013年より製造販売を開始している。

TEMPO酸化CNFの繊維径は3~4nmと均一であるため、その水分散体は透明なゲルとなる。また水中で増粘性、チクソ性、乳化・分散安定性といったユニークな機能を発現することから、新規の増粘、ゲル化剤など幅広い用途での開発を進めてきた^{3),4)}。その結果、2015年には水性ゲルインクボールペンの増粘剤として世界で初のCNFの実用化を果たし、さらに現在では化粧品や塗料、電池材料などでの実用化を目指している。

CNFの繊維表面には水酸基が多数存在するため、親水性が高い。そのため水分散体として調製するのがもっとも容易であり、水性ゲルインクボールペンや化粧品など水性製品の増粘剤として利用することは理にかなっている。一方でCNFを水以外の媒体に分散させることができれば、CNFの利用用途をさらに拡大できることから、有機溶剤中に分散するCNFの開発に着手した。

前述のようにCNFの繊維表面には多数の水酸基が存在しているため、水中ではこの水酸基が水分子と水素結合を形成することで高い親和性が生じる。しかし、有機溶剤中ではこの水酸基同士が水素結合を形成するため、CNFの凝集が生じ、均一に分散することができない。

そこで有機溶剤中でCNF表面の水酸基による水素結合を抑制し、CNFを有機溶剤となじみやすくした疎水変性CNFを開発した。本稿では、疎水変性CNFの有機溶剤、および樹脂中で発現するユニークな機能を紹介する。

2. 疎水変性CNFの調製と外観

メタノール中に分散した疎水変性CNF（固形分5.0%）を図1に示す。疎水変性CNFはメタノール中でも凝集することなく、安定に分散する。外観はほぼ透明となり、粘稠となる。



図1 疎水変性CNF（固形分5.0%）メタノール分散体の外観

3. 有機溶剤中での疎水変性CNFの機能

3.1 分散安定性

メタノール中に分散した疎水変性CNF（固形分5.0%）を、水、メタノール、メチルエチルケトン（MEK）、酢酸エチル、トルエンで固形分2.0%に希釈して分散状態を観察した。比較として、水中に分散した疎水変性していないCNF（固形分2.0%）を同様の有機溶媒に固形分0.5%に希釈して分散状態を観察した。

疎水変性していないCNFは図2の下段に示すとおり、水には安定に分散するが、有機溶剤であるメタノール、MEK、酢酸エチル、トルエン中では白濁したり沈殿が生じたりして安定に分散できない。これに対し、疎水変性CNFは図2の上段に示すとおり、水中では白濁するが、メタノール、MEK、酢酸エチル、トルエン中でも凝集することなく、安定して分散できる。疎水変性によりCNFは親水性が低く、有機溶剤との親和性が高くなったため、水にはなじまないが有機溶剤にはなじむようになったことがわかる。

CNF種類	水	有機溶剤			
		メタノール	MEK	酢酸エチル	トルエン
疎水変性処理あり (固形分2.0%)					
疎水変性処理なし (固形分0.5%)					

図2 疎水変性CNFの有機溶剤中での分散安定性

3.2 高粘度化

メタノールに分散した疎水変性CNF（固形分5.0%）をメタノールで希釈し、B型回転粘度計で濃度と粘度の関係を測定した。25℃における疎水変性CNFメタノール分散体の濃度と粘度の関係を図3に示す。低濃度領域では流動性を示すが、固形分4.0%以上で流動性がなくなりゲル状となる。このように粘性が発現する理由としては、メタノール中で疎水変性CNF同士がゆるく架橋しているからであると推察する。また、メタノール以外の有機溶剤でも同様の傾向が得られている。このことから、疎水変性CNFは各種有機溶剤

に任意の粘性を付与することが可能であり、有機溶剤の増粘剤としての使用が期待できる。

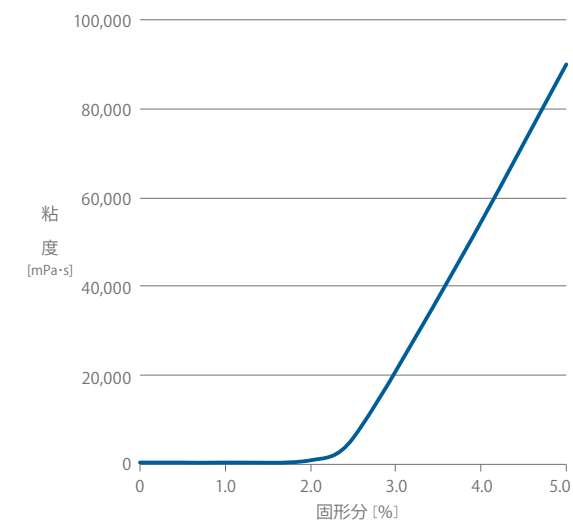


図3 疎水変性CNFメタノール分散体の濃度と粘度の関係

3.3 擬塑性流動性の付与

レオメーターを用いて、メタノールに分散した疎水変性CNF（固形分2.5%）のある一定のせん断速度における粘度を測定した。疎水変性CNFメタノール分散体のせん断速度と粘度の関係を図4に示す。せん断速度の増加に伴い粘度が低下する典型的な擬塑性流動性（広義でいうチクソ性）を示すことがわかる。また、メタノール以外の有機溶剤でも疎水変性CNFの添加により擬塑性流動性を付与することが可能であり、有機溶剤のレオロジーコントロール剤としての使用が期待できる。

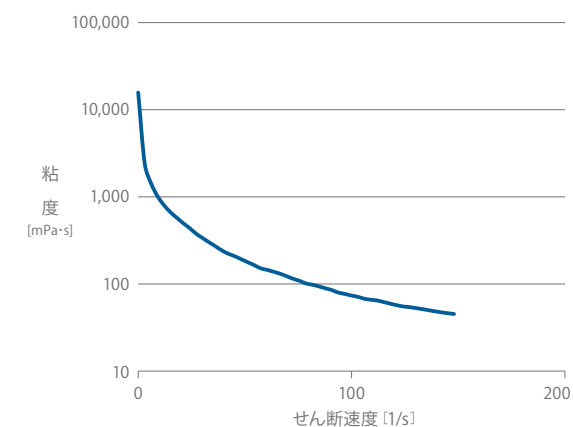


図4 疎水変性CNFメタノール分散体のせん断速度と粘度の関係

メタノールに分散した疎水変性CNF（固形分4.0%）は、静置時はゲル状でありながらスプレーノズル中のせん断により粘度が低下し、その結果、図5に示すようにスプレー噴霧が可能である。また中身がゲル状であることから、スプレー容器を逆さまにしてもスプレー噴射が可能である。さらに、スプレーした液のたれ防止や付着性向上といった効果が期待できる。



図5 メタノールに分散した疎水変性CNF（固形分4.0%）のスプレー噴霧

3.4 微粒子の分散安定化

疎水変性CNFを用いることで、図6に示すようにメタノール中でアルミナや窒化ホウ素などの無機微粒子（メタノールに対して10%配合）の分散安定化が可能である。また、サイズ、密度ともに大きい金箔のような固体であっても沈降を防止できる。メタノール以外の有機溶剤でも同様に微粒子を分散可能である。さらに微粒子の分散液は、固形分2.0~2.5%で沈降防止が可能であるため、流動性がある。

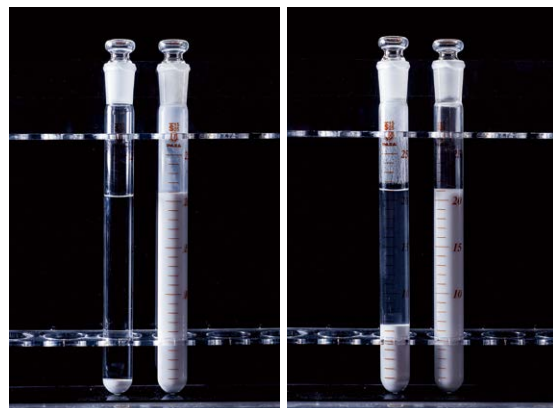


図6 疎水変性CNFによる微粒子の分散安定化効果（被分散微粒子：左からアルミナ、窒化ホウ素、左側の試験管：ブランク、右側の試験管：疎水変性CNF配合、有機溶剤：メタノール）

4. 樹脂中での疎水変性CNFの機能

4.1 分散安定性

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）に対して疎水変性CNFを固形分で5.0%混合し、硬化剤を添加・溶解させた後、パーコーター（50μm）を用いてPETフィルムに塗布した。80℃で3分乾燥後、UV硬化することで図7に示すような疎水変性CNF/DPHA複合塗膜を作製した。疎水変性CNFを固形分で樹脂に対して5.0%配合してもPET上の塗膜は透明性を維持することが可能である。すなわち、疎水変性CNFは樹脂中に凝集することなく、均一にナノサイズで分散していると推察できる。



図7 疎水変性CNF/DPHA複合塗膜の外観（左側：ブランク、右側：疎水変性CNF固形分5.0%配合）

4.2 弾性率の向上

微小硬度計を用いて、図7に示した塗膜の押し込み弾性率を測定した。疎水変性CNFの配合により、塗膜の押し込み弾性率は向上した（表1）。塗膜の弾性率が向上していることから、疎水変性CNFは樹脂中に凝集することなく均一に分散していると推察できる。

表1 疎水変性CNF/DPHA複合塗膜の押し込み弾性率

試料	ブランク	疎水変性CNF 5.0%配合
押し込み弾性率 [MPa]	6.9×10^3	7.7×10^3

4.3 帯電防止性の付与

デジタル超高抵抗/微小電流計を用いて、前述の塗膜の表面固有抵抗値を測定した。表面固有抵抗値は、物体の導電性を表す数値であり、値が小さいほど導電率が高い。樹脂は基本的に導電率が低く帯電しやすいが、疎水変性CNFを配合することで塗膜の表面固有抵抗値を下げる、すなわち導電性を高くすることができ、帯電防止性の付与が可能である（表2）。

帯電防止性の付与は、界面活性剤を配合することでも達成可能ではあるが、水分の影響などにより経時的にブリードアウトし、性能が低下するといった問題がある。一方、疎水変性CNFであれば樹脂中に分散した後、表面にブリードアウトすることはないので、塗膜への長期的な帯電防止性付与が可能である。

表2 疎水変性CNF/DPHA複合塗膜の表面固有抵抗値

試料	ブランク	疎水変性CNF 5.0%配合
表面固有抵抗値 [Ω]	3.6×10^{16}	8.8×10^{13}

4.4 低硬化収縮性の付与

DPHAのような多官能モノマーは架橋密度が高いため、硬化に伴って硬化収縮（体積収縮）がおこる。この硬化収縮によってPETフィルムなどの基材が引っ張られ、そりが発生するが、疎水変性CNFを配合することで、機械強度を低下させることなく、硬化収縮を抑制することが可能である（図8）。

低硬化収縮性の付与は、タルク、マイカなど体質顔料を配合することでも可能ではあるが、固形分で樹脂に対して10~30%添加しないと効果が得られない。また塗膜が不透明になるといった問題点がある。一方、疎水変性CNFであれば低添加量で効果が得られ、さらに塗膜の透明性は維持することが可能である。

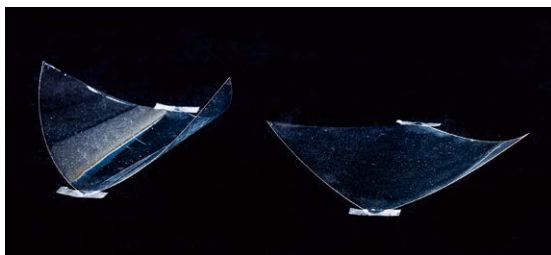


図8 疎水変性CNFによる低硬化収縮性の付与（左側：DPHA塗布PETフィルム、右側：疎水変性CNF固形分5.0%配合DPHA塗布PETフィルム）

5. おわりに

疎水変性CNFは有機溶剤、樹脂中に凝集することなく、透明に分散する。有機溶剤、および樹脂に疎水変性CNFを分散させたときに発現する機能は次のとおりである。

有機溶剤中での機能

- ・高粘度化
- ・擬塑性流動性の付与
- ・微粒子の分散安定化

樹脂中での機能

- ・弾性率の向上
- ・帯電防止性の付与
- ・低硬化収縮性の付与

当社は、このようなユニークな機能をもつ疎水変性CNFを有機溶剤や樹脂の添加剤として幅広い用途に開発を進めている。

《参考文献》

- 1) Isogai et al., Nanoscale (2011)
- 2) Saito et al., Biomacromolecules (2004)
- 3) 神野和人、第一工業製薬株式会社 社報 拓人、No.565、p.10~13 (2013)
- 4) 後居洋介、第一工業製薬株式会社 社報 拓人、No.577、p.11~14 (2016)



難波 達也 なんば たつや
レオクリスタ事業部
開発グループ