

クエン酸を用いたタケからのセルロースナノファイバーの製造について

小川友樹*

Preparation of Cellulose Nanofibers from Bamboo Pulps Cooked by Citric Acid Tomoki Ogawa

クエン酸を用いたタケの蒸解により得られるパルプからセルロースナノファイバー(CNF)を製造する方法について検討した。結果、パルプは漂白の有無にかかわらず、簡易なミキサー処理によりCNF化することができ、得られたCNF水分散液の粘度は非常に高粘度であった。また、CNFは繊維幅20 nm程度の均一な繊維形状であり、セルロースI型の結晶構造を有し、比表面積は230 m²/g以上あり、パルプの比表面積37.5 m²/gと比較し大幅に増加した。

1. 緒言

環境負荷の低下を目的として、木質系バイオマスの利用が注目されており、近年、マテリアル利用に関する研究開発が脚光を浴びている。特に、セルロースナノファイバー(以下、CNF)は軽くて強い等の特徴を有しているため、ガスバリアフィルム、樹脂の補強材などへの利用が期待されている¹⁾。

CNFの製造方法としては、主に化学的処理または物理的処理があり、化学的処理方法として、TEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル)触媒酸化によるセルロースへのカルボキシル基の導入²⁾、無水マレイン酸による誘導化³⁾が挙げられ、改質したセルロースの表面に存在するカルボキシル基をナトリウム塩にすることにより、マイクロフィブリル間の荷電反発により比較的容易にCNF化が可能となる。物理的処理方法としては、メカノケミカル処理⁴⁾、水中カウンターコリジョン法⁵⁾などが挙げられ、これらの方法で得られるCNFは変性が少ないため、化学処理したものよりも耐熱性を有する。

著者は、クエン酸を用いたタケの蒸解によりパルプにクエン酸が誘導化され、セルロースにカルボキシル基が導入されていることを確認した⁶⁾。これにより、CNFの化学処理の製造と同様の解繊方法によりナノファイバー化が可能と考えられる。

そこで、本研究では、クエン酸を用いたタケの蒸解を行い、得られたパルプからのCNFの製造について検討し、得られたCNFの物性等について評価を行った。

2. 実験方法

2・1 クエン酸を用いたタケの蒸解

クエン酸を用いたタケの蒸解は前報⁶⁾と同様の方法で行った。まず、マダケ(*Phyllostachys bambusoides*)を小型乾式解繊機(ファイバライザ、西日本技術開発(有)製)を用いて解繊処理を行い、200 ml トールピーカーにタケ1 g に対しクエン酸1水和物5 g および適量のイオン交換水を加え、攪拌し、均一に混合した。混合物を150°Cのオイルバスで加熱し、水分をほぼ除去した後、170°Cに加熱させた電気炉で90分間蒸解を行った。蒸解後、大量の熱水で洗浄および濾過し、濾取物としてパルプを得た。得られたパルプの脱リグニン率は95%(クラーソンリグニン換算)であり、酸性基量は、電気伝導度滴定により測定を行い、1.4 mmol/gであった。

2・2 パルプのセルロースナノファイバー化

得られたパルプは、未晒しのまま、または亜塩素酸ナトリウム法による漂白を行い、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液中で30分間攪拌することによりナトリウム塩にした後、水洗および濾過後、適量のイオン交換水を加えミキサー(TNC5200, Vitamix 製)で数分間処理し、0.5%CNF水分散液を作製した。以下、未晒しパルプから作製したCNFをLCNF、漂白パルプから作製したCNFをWCNFとする。

2・3 セルロースナノファイバーの物性評価

得られたCNF分散液の物性評価について、粘度測定は水分散液のまま、その他の評価は乾燥物を用いて行った。CNF乾燥物は、CNF水分散液を0.1 N塩酸でゲル化した後、エタノール、*tert*-ブチルアルコールの順で溶媒置換した後、真空凍結乾燥させることにより作製した。

CNF水分散液の粘度はB型粘度計(BL, 東機産業(株)製)を用いて測定した。測定は23°C, 55%RHの環境下で行った。

CNF乾燥物の観察はフィールドエミッション走査電子顕微鏡(JSM-7000F, 日本電子(株)製)を用いて行った。観察はCNF乾燥物を白金蒸着し、加速電圧5 kVで行った。

CNF乾燥物の比表面積はガス吸着量測定装置(AUTOSORB-1 C, Quantachrome 製)を用いて測定した。測定は、前処理としてCNF乾燥物を120°C, 3時間の真空乾燥を行い、1点BET法により行った。

CNF乾燥物の結晶構造について、X線回折装置(RINT-2500HF, 理学電機(株)製)を用いて測定した。測定は、CNF乾燥物をシリコン無反射板に圧着させ、Cu K α (管球: 40 kV, 200 mA)を用いて行った。得られたX線回折パターンをJADE7のピーク分離(プロファイルフィッティング)により解析し、結晶化度を算出した。

3. 実験結果および考察

3・1 セルロースナノファイバーの外観および粘度

図1に得られたCNF0.5%水分散液の外観を示す。LCNFおよびWCNFはともにほぼ透明であり、沈殿物などは観察されなかった。このことから、パルプは、漂白の有無に関係なくCNF化することができ、短時間の処理で非常に繊維幅の小さいものが得られることが分かった。

表1にCNFの粘度およびTI値を示す。LCNFおよびWCNFの粘度はともに、スピンドル回転数6 rpmにおいて17,000 mPa \cdot s, 60 rpmでは3,250 mPa \cdot sであり、TI値は5.2となった。このことから、CNF水分散液は、静止状態では粘度が非常に高いが、外部から力が加わると粘度が低下することが分かった。

図2に0.5%WCNF水分散液の噴霧試験の様子を示す。静止状態では

* 企業支援部環境技術グループ

非常に高粘度の CNF 水分散液であるが、表 1 の通り外部からの力により粘性が下がり、噴霧可能であることが分かった。

以上より、クエン酸を用いたタケの蒸解で得られたパルプは、簡単なミキサー処理のみで CNF 化することができ、漂白の有無にかかわらず CNF 化することが分かった。

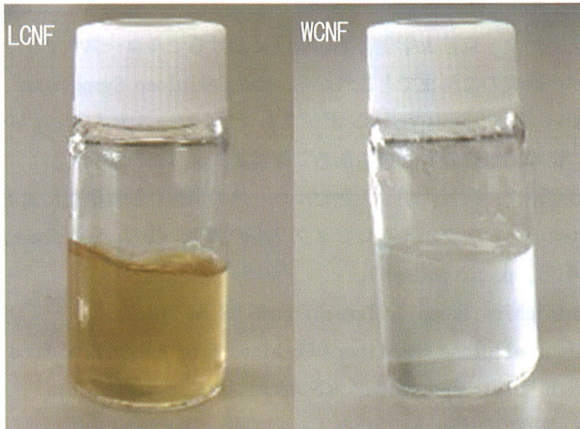


図1 0.5%CNF 水分散液の外観

表1 CNF 水分散液の粘度

試料	粘度(mPa・s)		TI 値
	6 rpm	60 rpm	
LCNF	17,000	3,250	5.2
WCNF	17,000	3,250	5.2

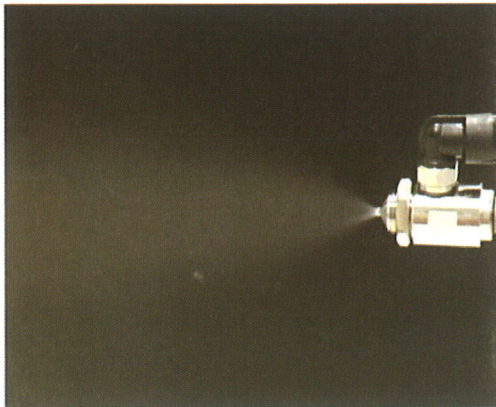


図2 0.5%WCNF 水分散液の噴霧の様子

3・2 フィールドエミッション走査電子顕微鏡による観察

図3にCNF乾燥物のSEM像を示す。LCNF、WCNFどちらも均一な繊維幅のCNFが得られており、繊維幅は20nm程度であった。繊維長はCNF同士が絡み合っており算出できなかったが、 μm オーダーと考えられる。CNFは剛直な直線状のものは少なく、曲がっているものがほとんどであった。今後は、より分散させたCNF乾燥物を作製し、繊維長などを測定する予定である。

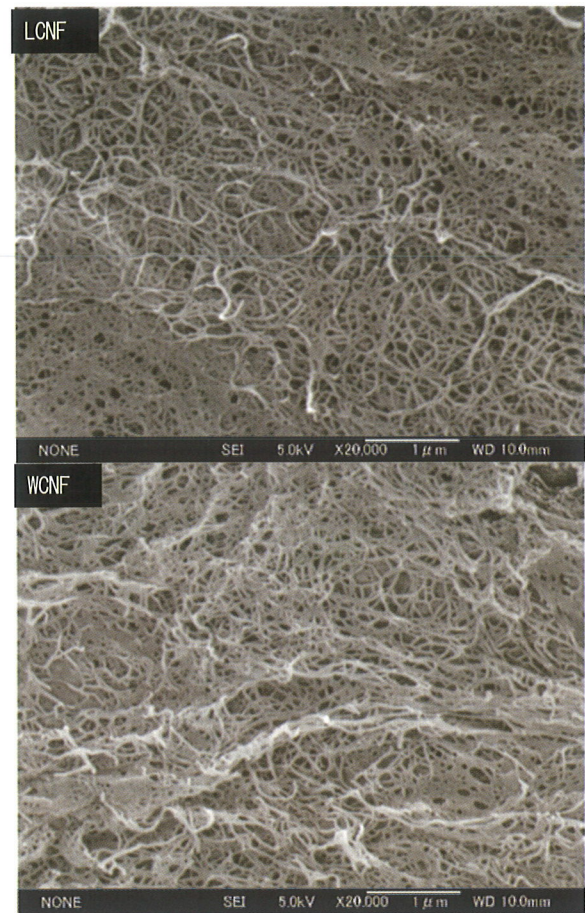


図3 CNF 乾燥物のSEM像

3・3 X線回折による結晶構造

図4に各セルロースのX線回折パターンを示す。どのセルロースも 16° 付近、 23° 付近にピークがあり、セルロースI型の結晶構造をしていた。CNFのピークは若干ブロードになっており、非結晶の部分が増加した。解析による結晶化度は、ホロセルロースで62%、漂白パルプで62%、WCNFで51%であり、CNF化することにより、結晶構造が10%程度減少することが分かった。

以上より、CNF化により10%程度の結晶構造の減少が生じるが、CNFは依然として結晶構造を維持していることが分かった。

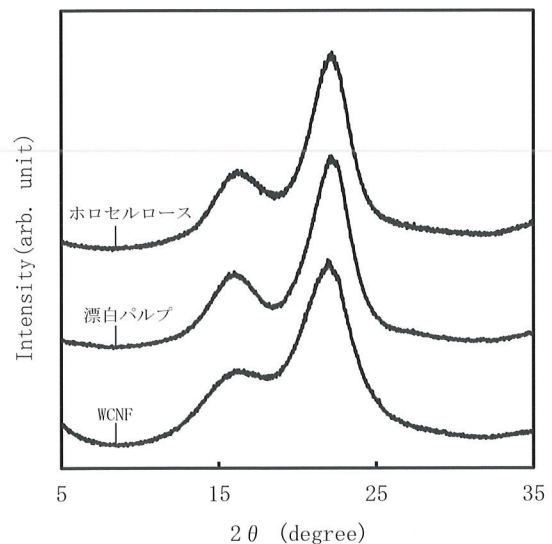


図4 各セルロースのX線回折パターン

3・4 1点 BET 法による比表面積

表2にパルプおよびCNF乾燥物の比表面積を示す。パルプの比表面積は37.5 m²/gであり、LCNFでは231.5 m²/g、WCNFでは258.4 m²/gとなり、パルプよりも6倍以上増加した。このことから、CNF化することにより、比表面積は大幅に増加する事が分かった。ただし、図3より、作製したCNF乾燥物は部分的に凝集しているため、今後は、より分散させたCNF乾燥物を作製し、より分散させたCNFの比表面積を測定する予定である。

表2 パルプおよびCNFの比表面積

試料	比表面積(m ² /g)
パルプ(未晒し)	37.5
LCNF	231.5
WCNF	258.4

4. 結 論

クエン酸を用いたタケの蒸解により得られたパルプからCNFを製造する方法について検討した結果、パルプは漂白の有無にかかわらず、簡易的なミキサー処理によりCNF化することが分かった。得られたCNF水分散液は、沈殿物はなく透明であり、非常に高粘度であるが、噴霧可能であることが分かった。また、CNFは幅20 nm程度の均一な繊維形状をしており、セルロースI型の結晶構造を有し、230 m²/g以上の比表面積であった。

今後は、CNFの乾燥方法の検討などを行い、用途開発に向けた研究を行っていく予定である。

本研究の実施にあたり、タケの解繊処理をして頂いた西日本技術開発有限会社の西岡栄祐代表取締役役に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 矢野浩之：京都大学生存圏研究所におけるセルロースナノファイバー研究のこれまでとこれから、NanoCellulose Symposium 2014 第250回生存圏シンポジウム セルロースナノファイバー“日本には資源も知恵もある”要旨集, p. 1-17(2014).
- 2) 斎藤継之, 磯貝 明：天然セルロースのTEMPO触媒酸化によるセルロースシングルマイクロファイブールの調整, *Cellulose Commun.* **14**(2), p. 62-66(2007).
- 3) Shinichiro Iwamoto, Takashi Endo : 3 nm Thick Lignocellulose Nanofibers Obtained from Esterified Wood with Maleic Anhydride, *ACS Macro Lett.*, **4**(1), p. 80-83(2015).
- 4) 遠藤貴士：バイオ燃料を木材からナノテクで生産するーセルロースの構造特性を利用した酵素糖化前処理技術ー, *Synthesiology*, **2**(4), p. 310-320(2009).
- 5) 近藤哲男：セルロースナノファイバーテクノロジーの新展開, 木材学会誌, **54**(3), p. 107-115(2008).
- 6) 小川友樹：クエン酸を用いたタケの成分分離について, 山口県産業技術センター研究報告, **26**, p. 20-24(2014).