

海藻を利用したナノファイバー製造に関する研究(第1報)

浅野良直、神山真一、佐藤幸泰

Study on nanofiber production using seaweed (I)

Yoshinao ASANO, Shinichi KOHYAMA and Yukiyasu SATO

次世代素材として注目されているセルロースナノファイバーは鋼の1/5の軽さと5倍の強度および熱膨張率がガラスの1/50程度と小さい特徴を有するため、自動車や半導体などの分野での利用も期待されている。原材料は植物資源であり、パルプ以外にも砂糖きびやジャガイモの搾りかすなどからも製造できる。岐阜県の特産品である寒天は全国2位の生産量(平成25年度:150t)を占めるが、寒天の歩留まりは30%程度であり、寒天製造後の海藻(年間約1,600t)は家畜飼料や肥料として利用することもあるが、多くは廃棄処分されている。そこで、本研究では寒天製造後の海藻を利用したナノファイバーの製造について検証を行った。

1. はじめに

次世代素材として注目されているセルロースナノファイバー¹⁾(以下 CNF)はナノオーダーまで繊維を解繊した材料であり鋼の1/5の軽さと5倍の強度および熱膨張率がガラスの1/50程度と小さい特徴を有するため、自動車や半導体などの分野やフィルタの細孔径を小さくして空隙率を高めることもできるためエアフィルタ、ガスバリアフィルムなど幅広い用途展開が期待されている。

CNFは一般的にパルプを原料としているが、植物資源であれば稲わら、砂糖きびやジャガイモの搾りかすなど加工食品の製造後に廃棄されてきた植物原料も原料として利用できる可能性がある。

岐阜県の特産品である寒天は全国2位の生産量(平成25年度:150t)を占めるが、寒天製造の歩留まりは30%程度であり、製造後の海藻(年間約1,600t)は家畜飼料や肥料として利用することもあるが、多くは廃棄している。そこで、海藻をPFミルで処理したところ、図1のように海藻の繊維は細い繊維が束になっていることが確認できたため、解繊処理によりナノファイバー化を図ることができると考えられる。

当該原料をナノファイバー化して利用することはCNFと同様に幅広い用途展開が期待できるため、本研究では寒天製造後の海藻からナノファイバーを製造してフィルタの機能性向上等を図ることを目的とした。そこで、本年度は海藻のナノファイバー化について検証を行った。

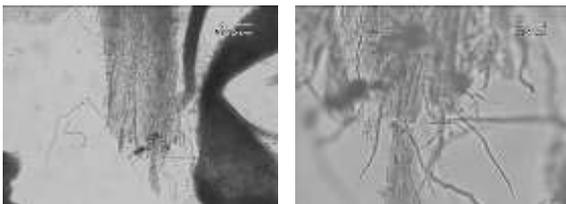


図1 ミキサーで処理した海藻の繊維

2. 実験

2. 1 煮熟処理

寒天の原料である海藻は収穫する際に砂、珊瑚、貝殻なども一緒に収穫され、海藻に付着または絡まった状態にあるため浸漬だけでは除去できない。

木材は苛性ソーダなどで煮熟処理することでセルロース間の充填剤であるリグニンを除去し、繊維束がほぐれてパルプ化できる。そこで、海藻に混在する異物除去と繊維の軟化を図るため煮熟処理を行うことにした。実験ではパルプの蒸解処理条件³⁾を参考にして表1の試料条件で実施し、異物の除去や原料の変化について検証する。なお、煮熟温度は100℃で実施した。

表1 煮熟処理の条件

	条件1	条件2	条件3	条件4
試料 [g]	1,200	1,200	1,200	1,200
・原料[g]	60	60	60	60
・NaOH [%]	5	10	20	5
煮熟時間[min]	60	60	60	120

※原料:絶乾量

2. 2 解繊処理

繊維をナノ解繊する方法として、TEMPO触媒などを利用した化学処理による方法とディスクミル、高圧ホモジナイザー、ウォータージェット等の機械処理による方法がある。化学処理による方法は大量生産に向いており、機械処理による方法は簡易なプロセスで製造できる利点がある²⁾。

本研究では機械処理の1つであるディスクミル(図2:スーパーマスコロイダーMKCA6-2 増幸産業(株)製)を使用する。ディスクミルは固定ディスクと回転ディスクの間隙を試料が通過することで試料の解繊が行われる。ディスク間隔は固定ディスクと回転ディスクの接触位置を0mmとし、ナノ解繊を行うには0mm以下で処理する必要がある。そこで、表2の条件で解繊処理し、SEMによる観察を行った。



本体



回転ディスク

固定ディスク

図2 ディスクミル

表2 解繊条件

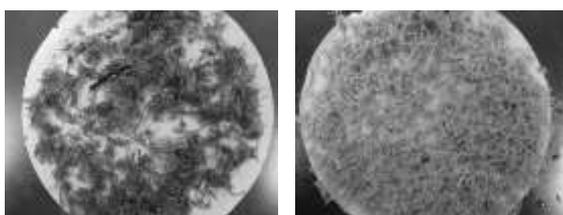
試料濃度	3%
ディスク	軟質原料微粉碎用砥石
ディスク間隔	-0.05mm
ディスク回転数	1,500rpm
パス回数	1、5、10、20、50回

3. 結果及び考察

3.1 煮熟処理

3.1.1 苛性ソーダ処理

苛性ソーダで煮熟処理したところ、試料は軟化して図3のように色素が抜けて、繊維はほぐれた状態となり、ディスクミルの破損につながる異物を除去することが容易になった。



煮熟前の原料

煮熟後の原料



試料に混在した異物

図3 苛性ソーダによる煮熟処理

苛性ソーダの濃度や煮熟時間によって溶出する成分の量が変化して、質量が変化すると検討していたが、表3に示すように条件にかかわらず質量は60~70%程度減少した。そ

こで、煮熟した試料を顕微鏡で確認すると繊維を確認できたため、繊維以外の海藻の成分が溶出したと考えられる。

表3 煮熟処理後の質量変化

	条件1	条件2	条件3	条件4
処理後の原料[g]	18.7	19.8	20.5	19.7
減少率[%]	68.8	67.0	65.8	67.1

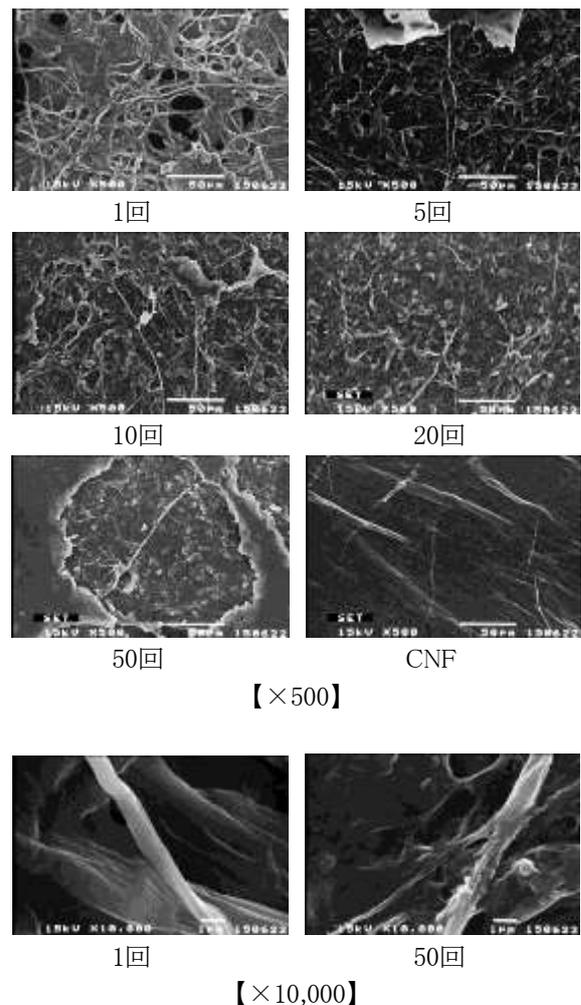
※処理前:60g(絶乾量)

3.2 解繊処理

3.2.1 煮熟→解繊

解繊した試料と市販のCNF(中越パルプ製 材料:広葉樹 処理条件:低解繊 濃度:1%)のSEM画像を図4に示す。

処理回数が少ないと海藻の組織と思われる部分(図5)が残っていることが確認できた。また、繊維は処理回数を増やすことでフィブリル化がすすみ、50回まで実施すると繊維幅は0.5 μm程度まで解繊できたが、CNFのような解繊状態には至らなかった。



1回

5回

10回

20回

50回

CNF

【×500】

1回

50回

【×10,000】

図4 ディスクミルによる解繊処理

そこで、多くの繊維を解繊させるため、50回処理した試料を使用して、ディスク間隔を-0.1mmに狭めて5回処理を実施したが、解繊状態の変化は確認できなかった(図6)。

多くの繊維が解繊されなかった要因の1つとして、煮熟処理した試料を直接投入したことで繊維以外の組織がディスク表面や繊維に付着して潤滑剤の役割を果たし、繊維がディスク間を滑り抜けたことが考えられる。そこで、繊維がディスク間で解繊されるように以下の条件で処理を実施した。

- 1) PFIミルで叩解して繊維以外の組織を微細化する。
- 2) 組織がディスク表面に残らないように濃度を低くする。
- 3) 多くの繊維を解繊させるためディスク間隔を狭くする。

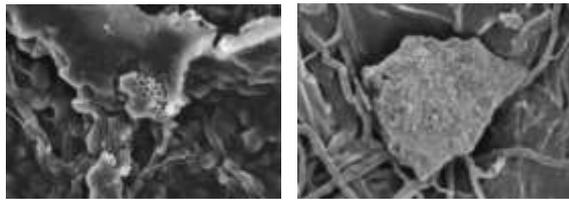
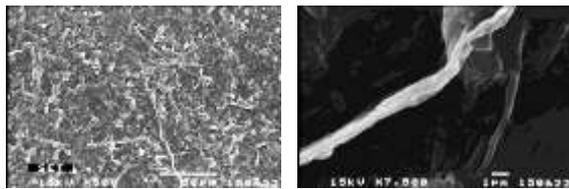


図5 摩砕されなかった海藻組織



【×500】 【×10,000】

処理条件/ディスク間隔:-0.1mm 処理回数:5回

図6 ディスク間隔の狭小処理

3. 2. 2 煮熟→PFIミル→解繊

PFIミルで80,000回叩解処理した試料を表4の条件で解繊処理を実施した。

表4 解繊条件

試料濃度	2%
ディスク	軟質原料微粉碎用砥石
パス回数及び ディスク間隔	1回 -0.2mm 2~10回 -0.3mm
ディスク回転数	1,500rpm

解繊処理した試料を乾燥したところ図7のような状態になった。また、各試料のSEM画像を図8に示す。

PFIミルで叩解処理を行ったことで、図5のような組織は確認されなかったため、繊維以外の組織は微細化されたと考えられる。但し、CNFは乾燥させることでシート化するが、本試料は解繊処理回数を増やすことで粒状になった。この要因として、ディスク間を狭めすぎたことで、繊維が切断されて微細化したと考えられる。また、繊維は0.5μm以下まで解繊された部分もあるが、3. 2. 1と同様に多くの繊維は解繊さ

れていない状態と思われる。

陸上植物はセルロースを骨材とし、セルロース間の充填物質としてリグニンを多く含んでいるが、海藻は水流に合わせて柔軟に動くため、セルロース間にはリグニンよりも多糖類を多く含んでいる。煮熟では海藻の成分を60~70%除去できたが、多糖類まで除去できなかったと思われる。そのため、3. 2. 1と同様にディスク表面や繊維に多糖類が付着したことで解繊に影響を与えた可能性がある。したがって、海藻から繊維を抽出する方法を把握するとともに繊維が切断されずに解繊が行われる適切なディスク間隔を検証する必要がある。



PFI処理した海藻

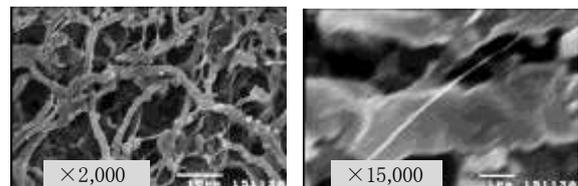
1回



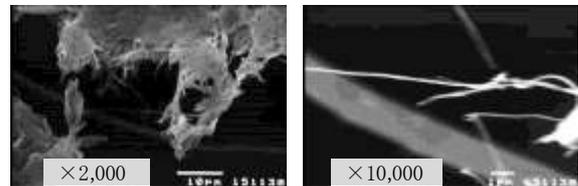
5回

10回

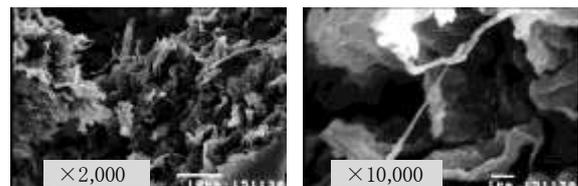
図7 乾燥処理した試料



1回



5回



10回

図8 PFIミルで叩解した試料の解繊

4. まとめ

寒天製造で使用された海藻の繊維を解繊処理でナノファイバー化する方法について検証を行った。

寒天製造で使用される海藻には貝殻、珊瑚などの異物が含まれる。そこで、植物材料からリグニンを除去してパルプを得るための苛性ソーダによる煮熟処理を実施した。煮熟により海藻は軟化して異物除去が容易になり、質量は苛性ソーダの濃度及び処理時間にかかわらず60～70%減少した。なお、煮熟した試料を顕微鏡で確認したところ、繊維を確認できたため、海藻は煮熟によって繊維以外の成分が溶出したと考えられる。

解繊にはディスクミルを使用し、煮熟した試料を前処理なしで、ディスク間隔-0.05mmで解繊処理を行った。繊維はフィブリル化して繊維幅0.5 μ m程度まで解繊できたが、ディスク間隔を-0.1mmまで狭めても大きな変化はなかった。また、繊維以外の組織が形状を残したままの状態となっていることが確認できた。そこで、前処理にPFIミルで叩解処理を行ったところ、繊維以外の組織の微細化は確認できたが、ディスク間隔を-0.2mm～-0.3mmで解繊処理したところ、繊維が切断されて微細化される結果になった。また、解繊により繊維

幅0.5 μ m以下の繊維も確認できたが、多くの繊維は解繊されていない状態であった。

多くの繊維が解繊されなかった1つの要因として、海藻に含まれる多糖類がディスク表面や繊維に付着したことで、繊維がディスク間を滑り抜けたと考えられる。そこで、海藻の成分を除去して繊維を抽出する方法を把握すると共に繊維が切断されずに解繊が行われるディスク間隔を検証する必要がある。

【参考文献】

- 1) 矢野ら、ナノセルロースシンポジウム2015講演要旨集、2015。
- 2) (株)三菱化学テクニサーチ、平成24年度中小企業支援調査(セルロースナノファイバーに関する国内外の研究開発、用途開発、事業化、特許出願の動向等に関する調査)報告書,2015
- 3) 堀 洗、小ロット生産の製紙実務,紙業タイムス社, 1983