

海藻を利用したナノファイバー製造に関する研究(第2報)

浅野良直、神山真一、関範雄、佐藤幸泰

Study on nanofiber production using seaweed (II)

Yoshinao ASANO, Shinichi KOHYAMA, Norio SEKI 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倍の強度および熱変形がガラスの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。CNFの原材料は主にパルプを使用されているが、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の歩留まりは30%程度であり、寒天製造後の海藻の多くは廃棄処分されている。本研究では寒天製造後の海藻を原料としたナノファイバーを製造し、シートやコーティング剤としての利用を検証した。海藻原料のナノファイバーシートの引張強度は市販CNFの1/2程度であったが、和紙にコーティングしたところ通気性を保ちながら引張強度を上げることができた。

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⁾²⁾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倍の強度および熱変形がガラスの1/50程度と小さい特徴を有している。そのため、自動車や半導体などの分野以外にもフィルタの細孔径を小さくして空隙率を高めるためエアフィルタ等への利用や紙の強度向上を目的としたコーティング剤³⁾など幅広い用途展開が期待できる。市販のCNFは主にパルプを原料としているが、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残渣も利用できる。

岐阜県の特産品である寒天は全国2位の出荷額(平27年度:115t)を占めるが、寒天製造の歩留まりは30%程度であり、寒天製造後の海藻は家畜飼料や肥料として利用されることもあるが、多くは廃棄されている。そこで、寒天製造後の海藻の新たな活用方法としてナノファイバー化を図ることでCNFと同様に幅広い用途展開が期待できると考えた。

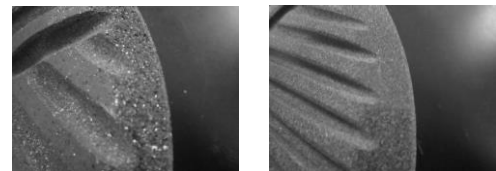
本年度は前年度⁴⁾を参考にして寒天製造後の海藻を使用したナノファイバー化を検証し、ナノファイバー化処理した海藻繊維を使用したシートの物性評価および市販製品へのコーティング剤としての利活用について検証を行った。

2. 実験

2.1 ナノファイバー化処理

海藻は苛性ソーダ(10wt%)で煮熟処理(約100℃、1時間)して繊維の軟化を図り、海藻に混在していた異物(貝殻、砂など)の除去を行った。また、軟化した海藻繊維をフィブリル化するためPFIミルによる叩解処理(80,000回)を行った。

ナノファイバー化にはディスクミル(型式:スーパーマスコロイダーMKCA6-2 増産産業)を使用した。本年度はディスクミルを使用したナノファイバー化処理について調査し、微粉碎用ディスク(図1)を使用して手順(表1)に従って、ナノファイバー化を試みた。作成した試料はt-ブチルアルコール凍結乾燥法⁵⁾で処理し、SEMによる観察を行った。



微粉碎用ディスク 46# 超微粉碎用ディスク 80#

図1 ディスク

表1 ナノファイバー化処理手順

手順	ディスク	ディスク間隔 [mm]	回転数 [rpm]	パス回数
1	微粉碎用	-0.05	1,800	2
2		-0.1	1,500	1
3		-0.15	1,500	1
4		-0.2	1,500	1
5	超微粉碎	-0.25	1,500	3

試料濃度 1wt%

2.2 物性評価

ナノファイバー化処理した海藻繊維(以下:SW_NF)の物性を検証するため、同条件で処理したパルプ(PULP_NF)と市販のCNF(以下:CNF)で比較評価を行った。

2.2.1 シート

シート作成⁶⁾は、ブフナロート(φ175)にメンブレンフィルタ(φ142、孔径0.8 μm)をセットし、試料(200mL)を吸引濾過する。濾過後の試料はメンブレンフィルタにのせた状態で、吸水用の定性濾紙(JIS P3801 1種、φ150)と成形用のガラス板(200mm×200mm×5mm)で挟み、荷重(約6kgf)を加えて、恒温恒湿槽(60℃、50%RH)で乾燥処理(48時間以上)を行った。

引張強さでは、試料濃度0.5wt%でSW_NF、PULP_NF、CNFのシートを作成して評価を行う。また、SW_NFは試料濃度を変えたシート(0.3wt%、0.7wt%)の引張強さの評価も行う。引張強さ試験はJIS P8113:2006(「紙及び板紙—引張特性

の試験方法(第2部:定速伸張法)に準じて実施した。なお、試験長さは50mmとする。

【使用機器】

引張強さ試験:オートグラフ(型式:AG20-KNI 島津製作所)

2. 2. 2 コーティング

ナノファイバーのコーティング剤としての強度や通気性を検証するため、標準試料として障子紙を対象にして試験を行うことにした。各試料は濃度0.1wt%、0.5wt%、1.0wt%の3種類を障子紙に刷毛で均一となるように片面2回塗布して、乾燥させ、引張強さ、透気度試験と細孔径測定による評価を行った。引張強さ試験はJIS P8113:2006(「紙及び板紙—引張特性の試験方法—第2部:定速伸張法」)、透気度試験はJIS S 3102-1992(障子紙 6.6 透気度試験)に準じて実施した。

【使用機器】

引張強さ試験:オートグラフ(型式:AG20-KNI 島津製作所)

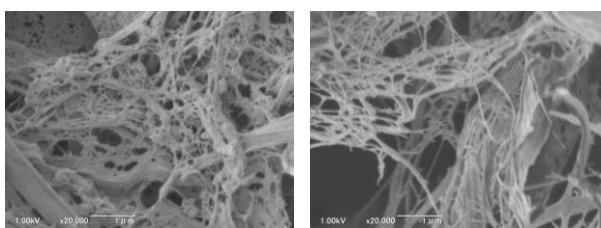
透気度試験:ガーレー式デンソメータ(型式:G-B3C 東洋精機製作所)

細孔径測定:パームポロメーター(型式:CFP-1200AXL ポーラスマテリアル社)

3. 結果及び考察

3. 1 ナノファイバー化処理

SW_NFとPULP_NFのSEM画像を図2に示す。前年はPFIミルの処理後に超微粉碎用ディスクで処理を行ったが、繊維はナノファイバーまで解繊されなかった。PFIミルの処理後に微粉碎用ディスクによる処理を加えることで、解繊された繊維を観察するとCNFの定義である径3~100nm、長さ100μm以下、アスペクト比は10以上を満たしていると推測される。したがって、繊維のナノファイバー化には微粉碎用ディスクによる処理が有効であると考えられる。



SW_NF PULP_NF
×20,000

図2 ディスクミルによるナノファイバー化処理

3. 2 物性評価

シート及びコーティングした試料の物性評価を以下に示す。なお、引張強さ試験においては測定値を坪量[g/m²]で除算した比引張強さで比較する。

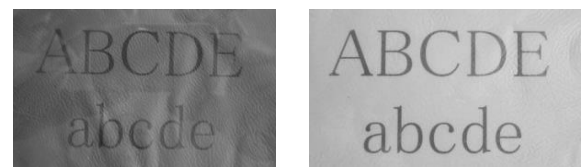
3. 2. 1 シート

図3はSW_NFシートとCNFシートの透明性を示す。SW_NFのシートは海藻の緑色を有しているが、目視で比較するとCNFと同程度の透明性は有していると思われる。

図4は各試料を濃度0.5wt%で作成したシートの比引張強

さを示し、図5は破断点における伸び量を示した結果である。市販されているCNFの原料はパルプであるため、PULP_NFがCNFと同程度の引張強さと伸び量を有していることで、微粉碎用ディスクによる処理が繊維のナノファイバー化に有効であると考えられる。SW_NFの引張強さや伸び量はPULP_NFやCNFに比べて50%程度低いことが確認できた。海藻セルロースの繊維幅は約13nmであり、パルプセルロースの幅は約3nm⁷⁾であるためシート化した場合の結合力はパルプの方が強く、柔軟性も高いと考えられる。

SW_NFの濃度を変えたシートの引張強さを図6は示し、破断点における伸び量を図7に示す。SW_NFの濃度を高めることで引張強さは増加する傾向を示したが、増加量は数%程度であった。しかし、伸び量を比べると40%程度減少したことが確認できた。したがって、SW_NFのシートは濃度を高めることで引張強さの増加量よりも伸び量が大幅に減少するため柔軟性がなく脆弱な材料と考えられる。



SW_NFシート CNFシート

図3 シートの透明性

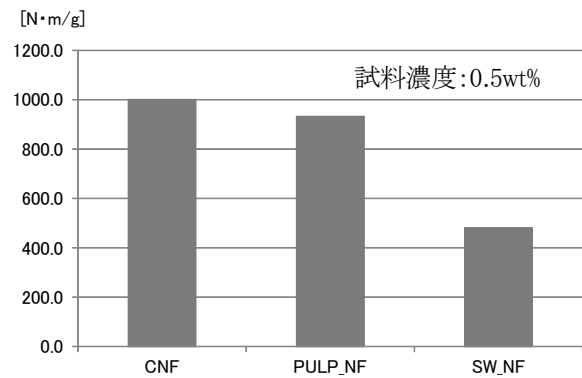


図4 試料の違いによる比引張強さ

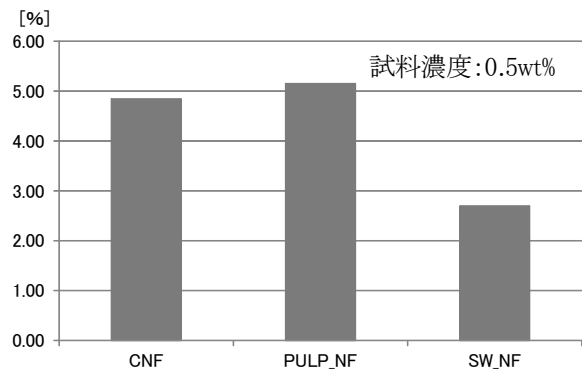


図5 試料の違いによる破断点の伸び量

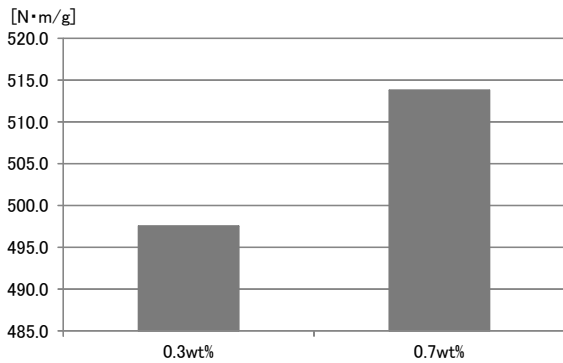


図6 濃度の違いによる比引張強さ

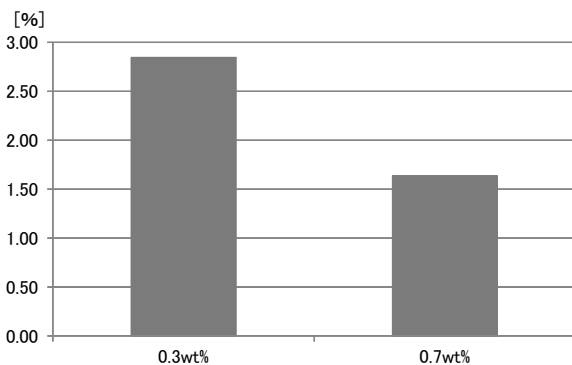


図7 濃度の違いによる破断点の伸び量

3. 2. 2 コーティング

試料を塗布した障子紙の坪量を表2、密度を表3に示す。坪量は1m²あたりに含まれる繊維の質量を示し、密度は坪量を紙厚さで除算した単位容積あたりの紙の質量である。坪量は無処理に比べて約-3~+2g/m²の増減となり、密度は-0.01~+0.04g/cm³の増減となった。使用した障子紙は紙力増強剤などの添加剤の影響を除去するために、手漉き和紙を使用したので試験片の切り出し位置で質量の多少の増減はあると考えられる。そのため、障子紙に塗布した試料は、ほぼ同量を塗布できた考えられる。

表2 コーティング処理した障子紙の坪量[g/m²]

	0.1wt%	0.5wt%	1.0wt%
CNF	50.3	51.0	50.6
PULP_NF	50.7	48.5	45.9
SW_NF	46.1	47.9	49.5

無処理:48.9[g/m²]

表3 コーティング処理した障子紙の密度[g/cm³]

	0.1wt%	0.5wt%	1.0wt%
CNF	0.43	0.43	0.44
PULP_NF	0.45	0.42	0.40
SW_NF	0.40	0.41	0.42

無処理:0.41[g/cm³]

比引張強さの結果を図8に示す。0.1wt%の濃度においてPULP_NFやCNFは無処理の測定値とほとんど変わらないが、SW_NFは10%程度向上する結果が得られた。しかし、濃度0.1wt%と1.0wt%を比較するとCNFで15%、PULP_NFで30%程度増加するが、SW_NFは数%の増加となった。なお、伸び量は全ての試料において無処理と比べて1%以下の増減であるため、塗布による伸び量の変化は少ないと考えられる。

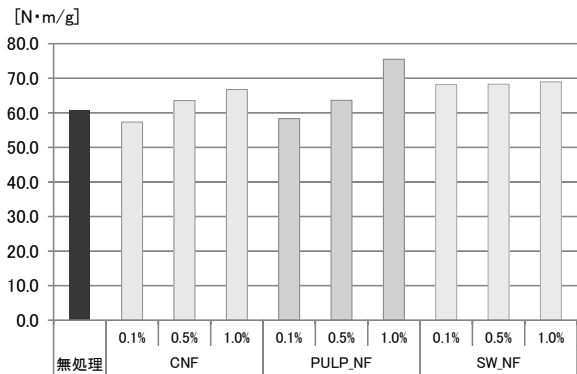


図8 コーティング処理における比引張強さ

透気度の結果を図9に示す。障子紙の透気度は、2枚重ねた試料表面の直径φ10mmの範囲を200mLの空気が通過する時間である。0.1wt%程度の濃度であれば透気度は無処理とほとんど変わらないが、1.0wt%になると無処理に比べてPULP_NFやSW_NFは2.5倍程度の通過時間を要し、CNFは10倍以上の通過時間を要する結果となった。そこで、透気度に影響を与える最大細孔径について測定を行った。

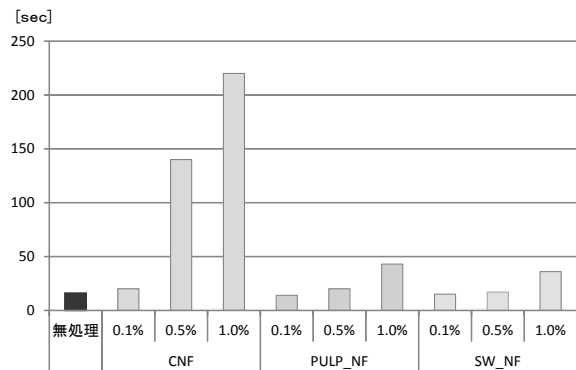


図9 コーティング処理における透気度

最大細孔径の測定結果を表4に示す。最大細孔径を比較すると、CNFにおいては濃度1.0wt%になると無処理と比べて40%以上小さくなり、PULP_NFやSW_NFは10%程度小さくなる結果となった。濃度0.1wt%と1.0wt%で比較するとCNFは50%、PULP_NFは20%、SW_NFは10%程度小さくなる結果となった。

CNFは水中対向衝突法で製造されており、ディスクミルによるSW_NFやPULP_NFと比べて高い解繊性を有している。CNFはガスバリア性を高める特徴があり、高解繊のCNFは和紙繊維の微細な隙間を充填したことで最大細孔径が小さくなり、透気度が低下したと考えられる。ディスクミルで作成したナノファイバーは通気性を維持しながら引張強度を向

上できると思われる。また、SW_NFはCNFやPULP_NFに比べて低濃度でも引張強度を向上でき、無処理と変わらない透気度を維持できる結果が得られた。

表4 コーティング処理における最大細孔径 [μm]

	0.1wt%	0.5wt%	1.0wt%
CNF	42.4	29.8	18.7
PULP_NF	37.7	38.5	28.9
SW_NF	33.4	33.5	30.1

無処理: 33.2 [μm]

4. まとめ

寒天製造後の海藻を原料としたナノファイバーを製造し、シートやコーティング剤としての利用について検証を行った。

- ・ディスクミルを使用した繊維のナノファイバー化には、超微粉砕用ディスクでの処理前に微粉砕用ディスクで繊維を処理することで、ナノファイバー化ができたと考えられる。
- ・海藻繊維のナノファイバーを原料としたシートの引張強さと破断点の伸び量を検証したところ、パルプ原料のナノファイバーに比べて50%程度の測定結果となった。また、試料濃度が0.3wt%と0.7wt%のシートの引張強さを比較しても数%程度の増加であり、伸び量は40%程度低下した。
- ・コーティング剤としての機能を検証するため、強度と通気性を要求される障子紙にナノファイバー試料を塗布して引張強さ、透気度の検証を実施した。海藻繊維のナノファイバーはパルプ原料のナノファイバーに比べて0.1wt%でも引張強さを向上させることができ、無処理と変わらない透気度を維持することができた。

これらの結果から、ディスクミルで作成した海藻繊維のナノファイバーはシートでの使用よりも、通気性を要求される製品のコーティング剤などの利用が適していると考えられる。

CNFは植物資源を原料とするため、原料ごとの特徴を把握することで製品開発や既存製品の機能性向上に向けた一助になると考えられる。

【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) 村井ら, 東京都立産業技術研究センター研究報告 第11号, pp.104-105, 2016
- 4) 浅野ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 No.10, pp.57-60
- 5) 出野, 走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた生物試料の観察. <https://www.osaka-kyoiku.ac.jp/~rck/deno.pdf>
- 6) 田中ら, セミナーテキスト(セルロースナノファイバーの解繊・樹脂への均一分散技術), 技術情報協会
- 7) 磯貝, TEMPO酸化セルロースナノファイバーの調整と特性解析, 東京大学農学部演習林報告, 126, pp.1-43, 2011