

セルロースナノファイバーを用いたマルチマテリアル化 (第3報)

—石灰と CNF からなる複合成形体作製技術の開発—
浅倉秀一*、鈴木貴行*

Multi-materialization using cellulose nanofiber (III)

Development of manufacturing technology for composite molded products consisting of lime and CNF

ASAKURA Shuichi* and SUZUKI Takayuki*

フッ化水素の中和処理剤として用いられている消石灰粉末にセルロースナノファイバー (CNF) を添加することで、回収およびリサイクルが可能となる複合成形体の作製方法を確立した。消石灰と CNF 水分散液は、自転・公転ミキサーを用いることで、容易に均一混合が可能であったが、CNF の高粘度の性質と、押出成形体の保形性を考慮すると、混合粘土中の水分率は 45~50 wt% が適当であった。また、CNF は比較的保水性は高いが、押出成形時に $\phi 2.5$ mm に細く絞った口金を用いた場合は、混合粘土から脱水が起きることで粘土が硬くなり、押出不能になった。成形体は、CNF が無添加の消石灰のみでは 0.16 kN の圧縮強度だったのに対し、長繊維の CNF を 5 wt% 複合化することで、0.88 kN まで向上した。複合成形体中の消石灰は、水分が存在している環境下では、空気中の二酸化炭素により炭酸化が早く進むことが分かった。

1. はじめに

セルロースナノファイバー (CNF) は、軽くて高強度であり、水に分散している状態が安定の繊維状物質であるため、我々はセラミックスに CNF 水分散液を加えることで、水スラリーを調製し、それを成形することで強度や靱性のあるセラミックスの開発を行ってきた¹⁾²⁾。セラミックスや石灰などの無機材料の成形には従来、水溶性のカルボキシルメチルセルロースやポリビニルアルコールなどを水と加えることで、これらがバインダーとしての役割を果たしていた。しかしながら、これらは糊状であるため、べとつくことによる扱いにくさや、バインダー以外に可塑剤、分散剤、潤滑剤など様々な成形助剤を加える必要もある。また、成形後にこれらを除去する脱脂工程に時間がかかることによって、大量の CO₂ が発生することや、分解時の臭いも問題となっている。アルミナやジルコニア等のファインセラミックスは、1000°C 以上の高温で焼結する工程が必須の場合が多いが、無機材料の中には石灰のように低温で熱分解して構造が変わるものや、水和反応で固まる性質を利用したセメントのように、焼結作業が不要な用途も多い。その中で、水酸化カルシウムは、消石灰と呼ばれており、畜産農家での消毒剤としての役割や、酸性土壌の改良剤としても使われている。これらは、消石灰が水に溶解して、強アルカリ水が生成されることを利用している。また、消石灰粉末は、酸性の廃液の中和剤としての用途もあり、半導体やガラス等の洗浄やエッチング剤として用いられているフッ化水素の中和にも用いられている。このような用途に使われている消石灰は、常温でも炭酸化しやすく、性質の異なる炭酸カルシウムと変化するため取り扱いには注意を要する³⁾。

フッ化水素やフッ素系ゴム、フロンガスなどの原料は螢石であり、その多くは中国より輸入している。螢石を硫酸と反応させることで高純度のフッ化水素を得ることができる。フッ化水素廃液や、フッ素化合物製品の廃棄時に発生するフッ化水素の大半は、凝集剤を含んだ消石灰で処理され、発生した汚泥は、回収・再利用が困難であるため、埋め立て処理などによって廃棄されているのが現状である。したがって、これら従来廃棄されていたフッ素をリサイクルすることが可能となれば、供給不足の解消のみならず、環境負荷の低減を達成することができ、持続可能な開発目標 (SDGs) の「つくる責任、つかう責任」に応えることになる。

消石灰とフッ化水素が反応して生成するフッ化カルシウムは、螢石の成分と同じであるため、回収できればリサイクルが可能となる。そこで我々は、回収が困難な粉末状ではなく、塊状の消石灰を成形し、これでフッ化水素を処理することを考え付いた。処理中でも崩壊しない強度を持った成形体ならば、粉末状にならず、回収が容易となる。そこで、成形するためのバインダーとしては、従来のセラミックス用の成形助剤は糊状で消石灰表面を被覆するため、消石灰とフッ化水素との反応を阻害してしまう。従って、本研究ではこれまでの研究で用いてきた CNF を成形助剤として用いた。CNF はファイバー状で非水溶性のため、消石灰表面を被覆して、反応を阻害することはない。また CNF は熱分解温度が 300°C 程度と低いいため、消石灰とフッ化水素の反応後のフッ化カルシウムを精製する際、除去しやすいメリットがある。

そこで本研究では、消石灰と CNF の複合成形体を作製するために、混合方法や成形方法、乾燥方法の最適化を行い、成形体の強度を評価した。さらに消石灰の炭酸化について、成形工程や成形体への表面処理によって変化するか調べた。

* 次世代技術部

2. 実験

2.1 材料と混合方法

消石灰には、上田石灰製造製特号消石灰を用いた。CNFには、スギノマシン製 BiNF_i-s の長繊維 CNF（濃度：5 wt%）を用いた。消石灰に対して CNF の固形分が 5 wt% になるように量り取り、自転・公転方式ミキサー（あわとり練太郎 ARE-500；シンキー製）に付属した 650 mL の容器に CNF および消石灰をそれぞれ 100 g ずつ入れて、自転を 1000 rpm、公転を 1000 rpm、処理時間を 3 分に設定して、混合を行った。

2.2 成形・乾燥方法

2.1 で混合した消石灰と CNF から成る粘土状の混合物を、押出成形機（宮崎鉄工製 FM-P20E）を用いて成形した。押出成形機は混練部と押出部から成るが、2.1 の方法で、すでに均一に混合した粘土は作製できているため、途中の押出部から投入した。粘土を 2 本のスクリューによって、φ6 mm または φ2.5 mm の穴径の口金を通して押し出し、円柱状の成形体を作製した。成形後の押出物は、水分を含んでいるため、温風乾燥機や遠赤外線乾燥機、真空乾燥機を用いて常温～150°C で乾燥させた。

押出成形機を用いた成形体は形状バラつきが大きいため、圧縮試験強度の評価用の試験片は、一軸プレスによって成形した。長繊維 CNF を、消石灰に対する固形分濃度が 1 および 5 wt% になるように添加したものと、比較として、スギノマシン製 BiNF_i-s の短繊維 CNF（濃度：10 wt%）を 5 wt% 添加して自転・公転ミキサーで混合した粘土を、φ10 mm の円柱状の穴が開いた金属製型に約 2g 詰めた。これをハンドプレス機で温度をかけずに、約 2 MPa の圧力でプレスし、脱型後、120°C の温風乾燥機で 2 h 乾燥させた。

2.3 評価方法

成形体の圧縮強度は、万能試験機（島津製作所製オートグラフ AG-20）を用いて測定した。圧縮速度を 1 mm/min に設定し、最大強度を求めた。

消石灰と CNF の複合成形体の比表面積は、比表面積測定装置（マイクロトラック・ベル製 BELSORP-maxII）を用いて、窒素ガスの吸着法により求めた。

成形体中の消石灰の炭酸化程度を評価するために、成形体を熱重量・示差熱同時測定装置（TG-DTA；TA インストルメント製）で評価した。窒素ガスが 100 ml/min 流れている環境下で、測定温度を常温から 1000°C まで 10°C/min で昇温させながら、発熱・吸熱ピークおよびその時の温度、測定前の重量を 100% とした時の重量変化を求めた。

CNF の形状は、原子間力顕微鏡（AFM；島津製作所製 SPM-9600）で観察した。測定はダイナミックモードで行い、シリコン製カンチレバー（Nano world 製 NCHR、長さ 125 μm、バネ定数 42 N/m、共振周波数 320 kHz）を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 複合成形体の作製方法の最適化

消石灰と CNF の混合の際に、CNF の添加量とその時の混合物中の水分率の最適化を行った。5 wt% 濃度の長繊維 CNF は 95 wt% の水分を含んでいるが、消石灰 100 g に対して、CNF を 100 g（消石灰に対して CNF の固形分が 5 wt%）加えた場合、全体に占める水分の割合は 47.5 wt% になり、3 分間の攪拌時間で均一に混合可能であった。また攪拌時間が 3 分を超えると、混合粘土の温度が上昇して行き、5 分攪拌した直後の粘土の温度は約 70°C であった。混合できていない時は、ミキサーの容器内の温度は上がっていなかったため、攪拌中の温度がモニター可能になれば、過剰に攪拌することなく、最適な時間で混合粘土が作製できると思われる。また、CNF の消石灰に対する添加量を 5 wt% 以下にすると、その分、全体に占める水分が少なくなるため、ミキサーを用いても均一に混合することが困難となった。この場合はミキサーの容器に水を投入して、水分量を 45 wt% 以上にすれば混合可能になった。また、水分率が 50 wt% を超えると、押出成形物の保形性が悪くなるため適当ではなかった。

次に、混合した消石灰と CNF の粘土を押出機と金属製口金を用いて成形した。水分率が 47.5 wt% の混合粘土を、φ6 mm と φ2.5 mm の口金を用いて成形した場合、φ6 mm ではスムーズに押し出されるのに対し、φ2.5 mm では型の手前の脱気用の隙間から水のみが脱水される現象が見られた。この結果、粘土中の水分が減り粘土が硬くなっていくことで、口金より成形体が排出されなくなった。押出機内では、2 本のスクリューを通った粘土が最終的に細く絞られて押し出されるため、脱水されやすくなる。従って、押出用の CNF は保水性が高い方がよく、各メーカーによって CNF の解繊度や長さが異なり、その結果保水性にも違いが出るため、成形条件や押出径に合った CNF を選択する必要がある。

押出後の成形体は水分を 45 wt% 余り含んでいるため、常温～150°C に設定した温風乾燥機を用いて乾燥を行った。温度が高い程、乾燥時間は短くなったが、150°C では成形体が少し茶色く変色した。時間効率を考えると 100°C 以下よりも 120°C～150°C で、短時間で乾燥させる方がよく、その方が乾燥による収縮が少ない結果となった。収縮が少なければ、乾燥によって除去された水の体積分が空隙になるが、フッ化水素と反応させる場合では、成形体は緻密体より接触面積が大きい多孔体の方が理想である。そこで、乾燥方法として温風乾燥機以外に 120°C に設定した遠赤外線乾燥機でも乾燥させた。さらに、これまでの研究成果より、多孔体を作製させるために、室温で真空乾燥すればいいことが分かっているため、成形後に真空乾燥機を用いて室温雰囲気下で真空乾燥した¹²⁾。それぞれの方法で乾燥させた成形体の比表面積を測定した結果を表 1 に示す。BET 比表面積は、室温

表1 複合成形体の乾燥方法と BET 比表面積の結果

乾燥条件	120°C 2h 温風乾燥	120°C 2h 遠 赤外線乾燥	室温真空 乾燥 25h
BET比表面積 (m ² /g)	16.5	19.1	21.2

で真空乾燥した場合が最も値が大きく、成形体の収縮もほぼ見られなかった。しかしながら、約 100g 分の成形体の乾燥に 24 h 以上かかり、非効率であった。一方、120°Cの温風乾燥または遠赤外線乾燥機を用いた場合には、遠赤外線乾燥機の方が、BET 比表面積の値が大きくなった。どちらも 2 h の乾燥時間で、完全に水分を除去することができたが、遠赤外線の方が、成形体の内部まで熱がすばやく伝わるのに対し、温風乾燥では成形体の外側から徐々に熱が伝わるため、遠赤外線乾燥の方が乾燥時間が短くなっていると思われる。その結果熱収縮率も小さくなり、多孔体が作製できたと考えられる。

3. 2 複合成形体の強度の評価

消石灰に対して長繊維の CNF を 1 wt%と 5 wt%、短繊維の CNF を 5 wt%添加して、プレス機で作製した複合成形体の圧縮強度を、万能試験機を用いて測定した。また、比較として CNF を添加せずに消石灰と水のみでプレス成形し、乾燥した成形体の圧縮強度も測定した。まず、長繊維と短繊維の CNF の形状を AFM を用いて観察した結果、図 1 より長繊維 CNF は短繊維 CNF を比べて、約 10 倍の長さがあり、径も太いことが分かった。図 2 にそれぞれの成形体の圧縮強度の結果を示す。CNF が添加されていない消石灰のみの成形体では、平均で 0.16 kN の強度であったのに対し、長繊維 CNF を 1 wt% 複合化した成形体では 0.52 kN まで上昇し、長繊維 CNF を 5 wt% 複合化すると 0.88 kN となり、CNF を添加しない成形体の約 5.5 倍になった。また、短繊維 CNF を 5 wt% 複合化した場合も、0.68 kN まで強度の向上が見られた。以上より、CNF は成形体中で水素結合によるネットワークを形成し、添加量が多い程、繊維長は長い程、成形体の強度が発現する結果となった。短繊維の CNF の場合でも長繊維よりも単位重量当たりの繊維の本数が多いため、強固なネットワークが形成されていると言える。

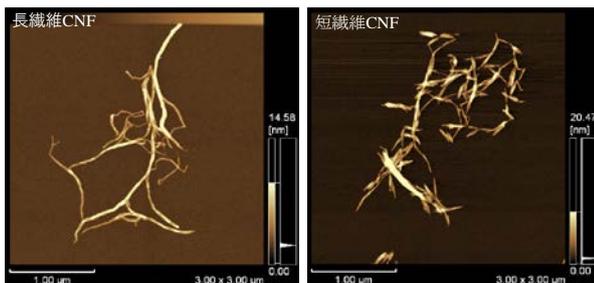


図1 異なる繊維長の CNF の AFM 像

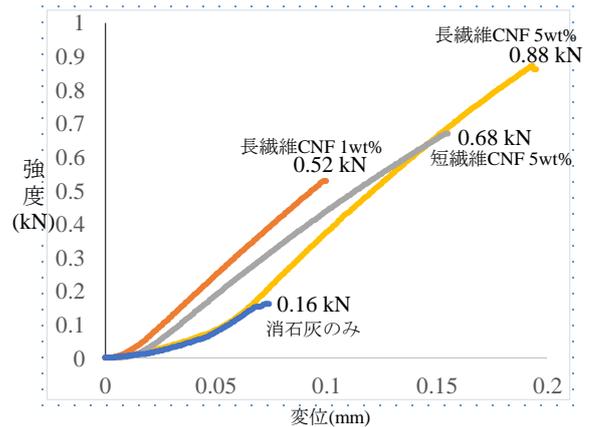


図2 圧縮強度結果

3. 3 熱分析による消石灰の炭酸化の評価

消石灰は、空気中の二酸化炭素と反応して炭酸化が起こり、炭酸カルシウムが生成することが知られているが、消石灰と炭酸カルシウムでは、フッ化水素との反応メカニズムが異なる。従って、成形体にどれ程炭酸化が起きているのかを把握し、成形工程や保管方法によって炭酸化の程度が変わるのかについて調べた。最初に、消石灰の粉末のみを TG-DTA で分析した結果を図 3 に示す。左軸が熱の出入りであり、下向きのピークが吸熱反応を示している。右軸が重量変化であり、分析前の重量を 100 % として、残存する試料の重量を重量%で示している。約 440°Cに見られた吸熱ピークと重量減は、消石灰 (Ca(OH)₂) が熱分解して、酸化カルシウム (CaO) と水が生成したこと由来し、重量減少率から測定サンプルに含まれる消石灰の割合を求めると、約 95 wt%であった。残りの約 5 wt%は、消石灰表面への吸着水や不純物、消石灰が炭酸化したことによる微量の炭酸カルシウムに由来していると考えられる。次に、本研究方法で作製した複合成形体の一つを分析した結果を図 4 に示す。この図から分かる通り、440°C付近の消石灰が熱分解した吸熱ピーク以外に、750°C付近に大きな吸熱ピークが見られた。この吸熱ピークを特定するために、図 5 に炭

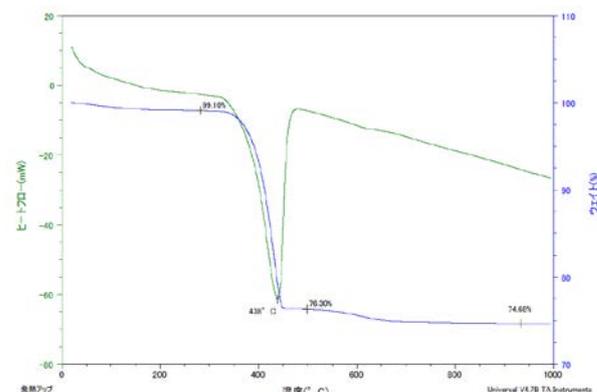


図3 消石灰粉末の TG-DTA 測定結果

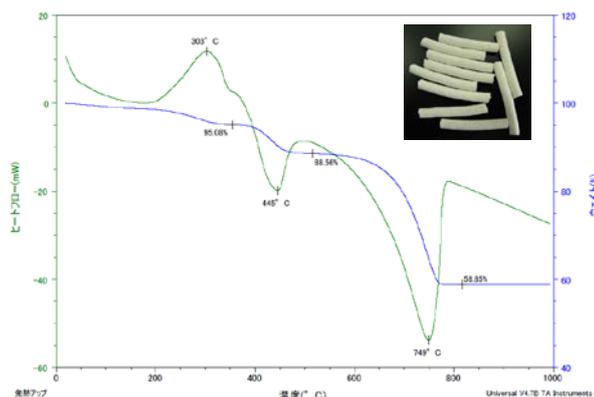


図4 複合成形体のTG-DTA測定結果

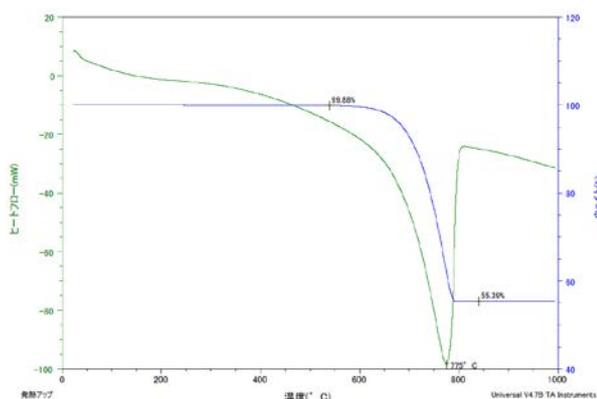


図5 炭酸カルシウム粉末のTG-DTA測定結果

酸カルシウムの粉末試薬品のTG-DTA測定結果を示す。600～780°Cまでのブロードなピークが見られ、これは炭酸カルシウム(CaCO_3)が酸化カルシウムと二酸化炭素に熱分解したことに起因する吸熱ピークである。したがって、図4の約750°Cの吸熱ピークは試料中に炭酸カルシウムが含まれていることを示している。消石灰および炭酸カルシウムの熱分解に起因する重量減から、それぞれの割合を求めたところ、消石灰が約27 wt%に対して、炭酸カルシウムは、約68 wt%であった。炭酸カルシウムの生成理由は、消石灰が空気中の二酸化炭素と反応したことにあるが、乾燥した消石灰粉末を空気中に放置していても、ほとんど炭酸化が起きなかった。従って、炭酸化の反応が起きているのは、CNFおよび水分が影響していると推察できる。そこで水分を含んだ消石灰/CNF混合粘土が外気に触れる機会の多い、攪拌後から押出成形および乾燥工程に至るまでの工程を連続的に短時間で行うことで、複合成形体中の炭酸カルシウムの生成割合を約12 wt%まで抑えることができた。しかしながら、この成形体を空气中に26 h放置すると、炭酸カルシウムは19 wt%に上昇し、13日後では27 wt%まで増加した。乾燥後でも、炭酸化が進んでいくのは、成形体に含まれる吸水性のあるCNFと空気中の水蒸気の存在下で、空気中の CO_2 が多孔体の内部まで侵入し、反応していると考えられる。さらに、炭酸化を12 wt%に抑

えた複合成形体を、 CO_2 濃度が約4%、湿度約50%のにおい採取用バックの中に入れて、密閉した状態で常温保管し、23 h後にTG-TDAで測定した結果、炭酸カルシウムは約80%も生成し、消石灰は約16%の重量まで減少していた。以上より、複合成形体は、湿度が高く、高濃度の CO_2 下では急速に炭酸化が進むことが分かった。

以上の結果を踏まえて、複合成形体の表面や内部の細孔まで水分が吸着・浸入しないように、複合成形体を撥水処理した。撥水処理方法は、乾燥直後の複合成形体をテフロン容器に入れ、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの環状シランが200 μl 入ったガラス瓶を成形体の横に置き、テフロン容器の蓋をして、100°Cの乾燥機で3 h保持した。この撥水処理された複合成形体を、同様に高濃度高湿度の CO_2 環境下で6日間保管後、TG-DTAで分析した結果、炭酸化カルシウムは18 wt%までしか上昇しなかった。よって、消石灰の炭酸化反応が起こるためには、成形体表面の吸着水の存在が必要であることが分かった。以上より、複合成形体の作製後は、密閉容器で空気中の CO_2 や水分の流入を防ぐような保管をすれば、炭酸化の進行を防ぐことが可能であると言える。

4. まとめ

本研究では、消石灰とCNFから成る複合成形体の作製方法について最適化を行った。消石灰とCNFは、自転・公転ミキサーを用いることで、均一に混合することができたが、粘土中に含まれる水分は、この後の押出成形体の保形性を考慮して45～50 wt%が最適であった。また、押出成形中に脱水が起きる場合もあるため、保水性の高いCNFを選択する必要がある。乾燥方法は、短時間で乾燥できる120°C～150°Cがよく、遠赤外線乾燥機の方が温風乾燥機より熱収縮が少なく、より多孔質の成形体が作製可能であった。成形体はCNFと複合することで圧縮強度が向上し、短繊維よりは長繊維の方がCNFの水素結合によるネットワーク力が強いことが分かった。消石灰の炭酸化は、空気中の二酸化炭素の他に水分が影響していることが分かり、一連の製造過程を短時間で行う必要があった。

【謝辞】

この研究開発は、経済産業省 戦略的基盤技術高度化支援事業 JPJ005698の助成を受けました。(PL: 上田石灰製造株式会社、SL: 岐阜県産業技術総合センター、事業管理機関: 公益財団法人岐阜県産業振興センター)

【参考文献】

- 1) 浅倉秀一, 岐阜県産業技術センター研究報告 No.11, pp1-4, 2017
- 2) 浅倉秀一, 成形加工 Vol.30, No.6, pp243-245, 2018
- 3) 松田ら, Gypsum&Lime No. 97, pp245-252, 1968