

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4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 (IV)

- Development of manufacturing technology for composite molded products consisting of lime and CNF -
ASAKURA Shuichi* and SUZUKI Takayuki*

フッ酸の中和処理剤として用いられている消石灰粉体にセルロースナノファイバー(CNF)をバインダーとして用いることで、フッ酸処理中でも崩壊しない強度を持つ複合成形体が作製できた。しかしながら実用化に際して、原料に CNF を用いることで、従来の消石灰粉体で処理した場合のコストと比べて大幅にコスト高になる。

本年度は CNF よりも解繊度が低く、安価なセルロース繊維を用いて、強度とフッ酸との反応性の両方の物性を評価することで置き換えが可能か検討した。その結果、解繊度が低いセルロース繊維で、かつ消石灰に対する割合を 5 wt% から 1 wt% にしても、フッ酸に対する反応性はほとんど変わらず、フッ酸中で複合成形体が崩壊することはなかった。成形体中のセルロース繊維を観察した結果、繊維幅の大きいセルロース繊維は解繊されており、水素結合によるネットワークによって強度が発現したと考えられる。

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、セラミックスとの複合に関して優れたバインダー効果があることはこれまで報告してきた¹⁾。昨年度の報告では、フッ酸処理用の消石灰と CNF の複合成形体において、CNF を消石灰に対して 5 wt% 添加することで、フッ酸処理過程でも崩壊しない強度を持ったものが作製でき、実用化に向けて量産も可能になった²⁾。

しかしながら、繊維幅が数十 nm やそれ以下の CNF の価格は、原料であるパルプが 100 円/kg 以下に対し、1 kg の固形分で 1 万円を超えるため、原料に CNF を用いるとコスト高になってくる。実際、本開発製品においても、従来の消石灰粉体と凝集剤でフッ酸廃液を中和処理および生成した汚泥を埋立処分していた費用と比較して、CNF を消石灰と複合した場合、中和反応で生成したフッ化カルシウムを回収および再利用できるため、埋立費用は削減できても、原料の CNF によるコスト高を回収できない試算となった。

そこで本研究では、解繊度の低い安価なセルロース繊維を用い、消石灰への複合割合を下げた場合の複合成形体の強度やフッ酸との反応性の違いについて調べ、CNF の代替となり得るか検証した。

2. 実験

2.1 材料と複合成形体作製方法

消石灰には、上田石灰製造製特号消石灰を用いた。解繊度の異なるセルロース繊維として、CNF を含めて以下の3種類を用いた。CNF には、スギノマシン製標準繊維 CNF (BiNF-i-sWFO-10005 : 固形分濃度 5 wt%) を用いた。CNF より繊維幅の大きいセルロースマイクロファ

イバー (CMF) には、ダイセルミライズ製微小繊維状セルロース (セリッシュ : 固形分濃度約 25 wt%) を、さらに繊維幅が大きいセルロースファイバー (CF) には、日本製紙製粉末セルロース (KC フロッグ : 固形分濃度約 93 wt%) を用いた。CMF と CF は含まれる水分量が CNF と比べて少なく、このままでは消石灰と混ぜて成形可能な粘土状混練物を得ることは困難であったため、事前に蒸留水を加えミキサーを用いて水分散液を作製した。その後、消石灰に対してセルロース繊維の固形分が 1 または 5 wt% になるように加え、自転・公転方式ミキサー (あわとり練太郎 シンキー製 ARE-500) で、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。

次に混合物を、押出成形機 (宮崎鉄工製 FM-P20E) を用いて成形した。φ6 mm 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。成形後の押出品は、水分を含んでいるため、温風乾燥機や遠赤外線加熱炉 (ヤマト科学製 DIR631) を使用し、120°C で乾燥させた。

2.2 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。

各セルロース繊維の形状は、原子間力顕微鏡 (AFM ; 島津製作所製 SPM-9600) または 3 次元粗さ解析電子顕微鏡 (エリオニクス製 ERA-600G) を用いて観察した。複合成形体中のセルロース繊維は、成形体を 6 時間以上酢酸に浸漬させ、酢酸カルシウムを生成させたのち、ろ紙上で水洗いして成形中のセルロース繊維のみを取り出し、乾燥後させたものを観察した。

複合成形体のフッ酸に対する反応性は、上田石灰製造に於いて、実際のフッ酸廃液を用いて、フッ素濃度の減少量をイオン濃度計で測定した。

* 次世代技術部

3. 結果及び考察

CNFとCMF、CFの3種類の異なるセルロース繊維について、形状を観察した。CNFは、分解能的にSEMでの観察は困難であったため、AFMで観察した。図1にCNFのAFM画像、CMFとCFのSEM画像を示す。画像上で、それぞれの繊維幅を測定すると、CNFは数十nmであったのに対し、CMFは約100nm～2 μ m、CFは10～30 μ mの多少ばらつきがあった。これら3種類のセルロース繊維を用いて作製した消石灰との複合成形体について、強度試験を行った結果を図2に示す。セルロースの繊維幅の細いもの程、また添加割合が多い程、圧縮強度は大きくなり、CNFを5wt%加えたものは570Nを示した。CFを1wt%加えたものでも、消石灰のみの成形体と比べて約50%圧縮強度が向上した。以上より、圧縮強度は、成形体中に含まれるセルロース繊維の解繊度や割合に依存し、同じ割合でも繊維幅が小さいと含まれる繊維の本数が多くなり、その結果、繊維間の水素結合が増加することで強度が向上していると考えられる。

また、図3にそれぞれの複合成形体のフッ素吸着性能を調べた結果を示す。フッ酸に対して、複合成形体を2時間浸漬させ、単位重量当たりのフッ酸濃度の減少量を調べた。この結果、セルロース繊維の解繊度の違いや消石灰に対する割合が1～5wt%の間で異なっても、ほとんど吸着性能に影響を及ぼしていないことがわかった。また、CMFやCFを用いてもフッ酸処理中での強度を保ち、崩壊することはなかった。酢酸処理によって、消石灰を除去した後、それぞれのセルロース繊維を観察したSEM像を図4に示す。図1の、消石灰と混合する前の各セルロース繊維と比較して、CMFとCFでは、繊維の表面や末端で解繊が起きていた。これは、CMFやCFでは、最初のみキサーを用いた水での希釈や、消石灰との自転・公転ミキサーでの混合、さらには押出成形と続く一連の各プロセス中での回転や摩擦によって生じるせん断力に起因すると考えられる。この結果、繊維幅の大きいものでも、プロセス中の解繊によって微細化したセルロース繊維のネットワークによって強度が向上することで、フッ酸中でも崩壊せずに形状を維持したと考えられる。

4. まとめ

CNFの代わりに解繊度の低く繊維幅の大きいCMFやCFを用いても、強度とフッ酸との反応性を併せ持つ複合成形体の作製が可能であった。これにより、原料コストを大幅に削減できることから実用化において問題であった製造コストを従来の手法程度まで下げることができる。さらに、消石灰とフッ酸が反応して生成したフッ化カルシウムを精製・再生し、販売することでさらにトータルでのコストダウンが期待できる。

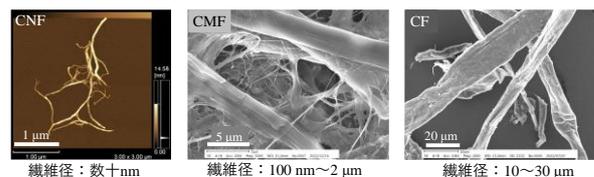


図1 CNFのAFM像とCMFおよびCFのSEM像

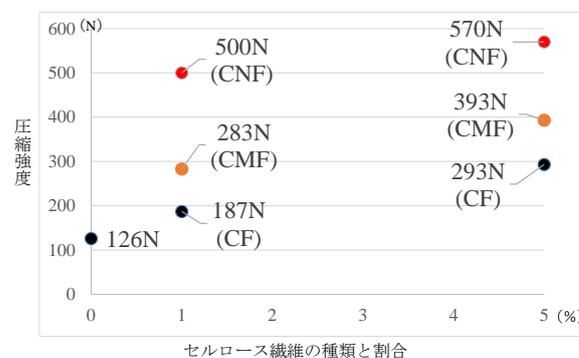


図2 複合成形体の圧縮強度試験結果

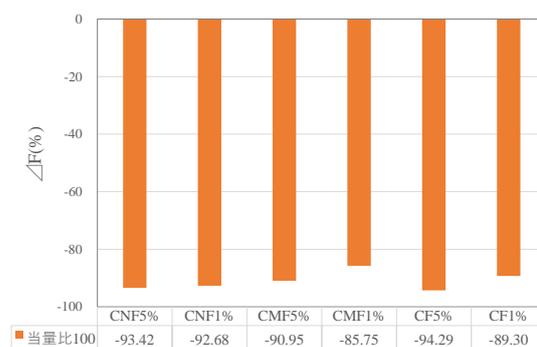


図3 セルロース繊維の種類・添加量によるフッ素吸着試験結果

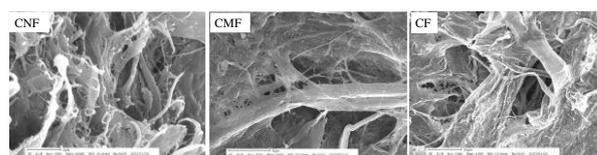


図4 複合成形体を酢酸処理した後の各セルロース繊維のSEM像

【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 (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) の助成を受けました。

【参考文献】

- 1) 浅倉秀一, 成形加工 Vol.30, No.6, pp243-245, 2018
- 2) 浅倉秀一, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.3, pp67-70, 2022