



添加剤としてのセルロースナノファイバーの特徴

Characteristics of Cellulose Nanofibers as Additive

後居 洋介
Yohsuke GOI

第一工業製薬株式会社研究開発本部ライフサイエンス開発部 専門課長
Specialist, Life Sciences R&D Department, R&D Headquarters, DKS Co. Ltd., JAPAN

抄 録

近年、セルロースの新たな利用方法として、セルロースナノファイバー（CNF）が注目を集めている。CNFはパルプなどのセルロース原料をナノサイズまで細かく解きほぐしたもので、高強度、高弾性率、低線熱膨張係数、高透明性、大比表面積など、多くの特徴を有している。第一工業製薬ではこのCNFを水系の添加剤として研究開発を進めている。CNFは水中でネットワーク構造を形成する。このネットワーク構造に起因して、非常に高い擬塑性流動性などのユニークなレオロジー特性を発現する。さらに、油滴や微粒子などの安定化といった効果も得られる。また、CNFは乾燥させることで高透明かつ高強度なフィルムを調製することも可能である。当社のCNFは上述のようなレオロジー特性を生かして、水性ゲルインクボールペンインク用増粘剤として採用されている。このボールペンは筆記具として世界初のCNF実用化案件として、各所から注目を集めている。

ABSTRACT

Cellulose nanofibers (CNFs) are spotlighted as a new application of cellulose. CNFs are prepared by mechanical downsizing of cellulose material such as a pulp. CNFs have a lot of characteristics for examples high strength, high elastic modulus, low coefficient of thermal expansion, high transparency, and large specific surface area. We have continued R&D of CNFs and accumulated numerous fundamental data for industrial applications of CNFs/water dispersions as additives. CNFs can form networking structure in water. CNFs have unique properties such as high viscosities at low consistencies, characteristic thixotropy behavior by shear forces, high emulsifying and suspending capability, etc. High transparent and highly strengthened film also can be prepared by drying of CNFs. CNFs are applying as thickening agent of the ink of the aqueous ball-point pen with unique rheological properties as above. This ball-point pen is attracting attention as the world's first application of CNF as a writing instrument.

1 はじめに

セルロースは樹木などの植物の主要構成成分の一つであり、地球上でもっとも多量に生産・蓄積されているバイオマス資源である。その年間生産量は

1,000億トン以上といわれている（磯貝明，2003）。人類は古くからこのセルロースを利用している。第一工業製薬株式会社は1960年に日本ではじめて溶媒法によるカルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）の製造販売を開始するなど、古くからセル



ロース、およびその誘導体と関わっている。

近年、セルロースの新たな利用方法として、セルロースナノファイバー (CNF) が注目を集めている。CNF はパルプなどのセルロース原料をナノサイズまで細かく解きほぐしたもので、高強度、高弾性率、低線熱膨張係数、高透明性、大比表面積など、多くの特徴を有しており、国内外で多種多様の研究開発が活発に行われている。

2 「レオクリスタ®」の製造方法

CNF は表面にイオン性の官能基を導入することで、繊維表面の電気二重層斥力により容易にナノファイバー化が可能になることが知られている。イオン性官能基の導入方法としてはさまざまな研究がされているが、代表的な手法は東京大学磯貝教授らのグループが見出した TEMPO 酸化法である。有機酸化触媒である TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル) を用いてパルプにカルボキシ基を導入することで、容易にシングルナノサイズの CNF (TEMPO 酸化 CNF:TOCNF) が調製可能となる (Saito T. et al., 2006; Isogai A. et al., 2011)。第一工業製薬では、この TOCNF 調製技術と自社の持つセルロースの応用技術を組み合わせて、TOCNF を水系添加剤「レオクリスタ®」として製品化し、製造販売している。レオクリスタ® は、原料であるパルプを前述の TEMPO 酸化処理した後、機械的なナノ分散処理を施すことで製造している。製品は固形分が2%の TOCNF 水分散体である (図1)。TEMPO 酸化処理、およびナノ分散処理条件を制御することで、以下に述べるような様々な特徴が最大限に発揮できるように設計されている。

3 TOCNF の水系添加剤としての特徴

3.1 ユニークなレオロジー特性

水中において、TOCNF は一定の濃度以上で水素結合を介したネットワーク構造を形成しており、これによって高い増粘効果を発現し、ゲル状の水分散体が得られる (Tanaka R. et al., 2014)。しかしながら、この水中での水素結合は比較的結合力が弱いので、力 (せん断応力) を加えることで容易にネットワーク構造を破壊することが可能である。ネットワーク構造が破壊されると一気に粘度が低下し、ゲル状で

あった TOCNF の水分散体は液状となる (図2)。その後、力を加えるのをやめて静置すると再びネットワーク構造が形成されるため、増粘してゲル状となる。このように、「力を加えると粘度が低下し、加えるのをやめると再び増粘する」という、いわゆる擬塑性流動性が非常に高いことが、TOCNF と従来の増粘剤との大きく異なる点である。この特徴を応用することで、「スプレー可能なゲル」が調製可能である (図3)。つまり、TOCNF 水分散体がスプレーボトル内で保存されている際には TOCNF のネットワーク構造によりゲル状となっているが、スプレーノズルにおいてせん断応力が与えられるとネットワーク構造が破壊されて粘度が低下し、TOCNF 水分散体を均一に霧状にスプレーすることが可能となる。さらに噴霧後は付着した面において再度ネットワーク構造が形成されるために粘度が回復し、付着面から液だれしない。



図1 セルロースナノファイバー「レオクリスタ®」の外観

Fig. 1 Appearance of cellulose nanofiber “RHEOCRISTA®”.

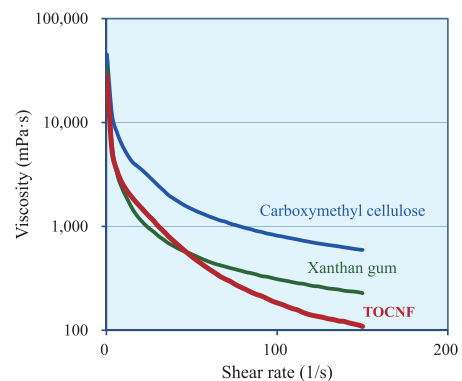


図2 TOCNF、および他の増粘剤のせん断速度と粘度の関係

Fig. 2 Relationship between shear rate and viscosity of TOCNF and other thickening agents.



図3 0.5 wt% TOCNF 水分散液によるスプレー可能なゲル

Fig. 3 Sprayable gel with 0.5 wt% TOCNF dispersion.

3.2 ネットワーク構造による乳化・分散安定効果

TOCNF のネットワーク構造により、水中での油滴や微粒子の安定化が可能である。例えば、濃度 0.2% の TOCNF 水分散体とともにヘキサデカンなどの油を攪拌することで、O/W エマルションが調製できる。得られたエマルションは TOCNF のネットワーク構造によって油滴の凝集、さらにはクリーム化や合一を抑制することができる (図 4)。また、TOCNF 水分散体中に酸化チタンや炭酸カルシウムなどの微粒子を添加した場合には、そのネットワーク構造によって沈降を抑制できる (図 5)。なお、微粒子だけでなく、金箔のようなサイズ、密度ともに大きなものであっても、沈降抑制が可能である。一般的な増粘剤を用いた場合でもある程度増粘することで沈降抑制は可能であるが、TOCNF の場合には 150~300 mPa·s の流動性があるような粘度であっても効果を発現することが特徴である。

3.3 皮膜形成能

TOCNF 水分散体は乾燥して水を留去させることで緻密な不織布のような状態となり、セルロース織



図4 TOCNF によるヘキサデカン乳化物の安定化 (左: ブランク, 右: 0.2 wt% TOCNF 含有)

Fig. 4 Stabilization of hexadecane/water emulsion with TOCNF (left: blank, right: with 0.2 wt% TOCNF).



図5 TOCNF による沈降抑制効果。(a) 10 wt% 酸化チタン懸濁液, (b) 10 wt% 炭酸カルシウム懸濁液, (左: ブランク, 右: 0.2 wt% TOCNF 含有)

Fig. 5 Suspending ability with TOCNF. (a) 10 wt% titanium dioxide suspension, (b) 10 wt% calcium carbonate, (left: blank, right: with 0.2 wt% TOCNF).

維同士が強固に絡み合った皮膜を形成できる。この皮膜は高透明性、高強度といった特徴を有している。しかも、TOCNF はコピー用紙などの紙と同じセルロース由来の素材であるため、折り曲げても割れない、フレキシブルな皮膜を形成することができる (図 6)。

さらに、TOCNF 水分散体に微粒子を添加して乾燥させた場合には、微粒子の乾燥中の凝集を抑制することが可能である。カルボキシメチルセルロース (CMC) などの増粘剤 (分散安定化剤) とナノジルコニアなどの微粒子水分散体を混合し、乾燥して皮膜を調製すると、白濁した皮膜となる。これは、乾燥段階で微粒子が凝集するためである。一方、TOCNF 水分散体と微粒子水分散体を混合し、乾燥すると透明な皮膜が得られる (図 7)。TOCNF が存在することで乾燥中の微粒子の凝集が抑制でき、一次粒子の状態を保ったまま乾燥することが可能であるためと考えられる (図 8)。

4 水性ボールペンへの応用と実用化

4.1 水性ゲルインクボールペンの課題

水性ゲルインクボールペン用インクは、増粘剤 (ゲル化剤) を添加することで、筆記していないときは粘度が高いが、筆記の際にボールの回転によってペン先部のインクはかき回され粘度が下がり、紙に転写された後は粘度が元に戻る性質を示すよう設計されている。しかし既存のゲルインクボールペンは速

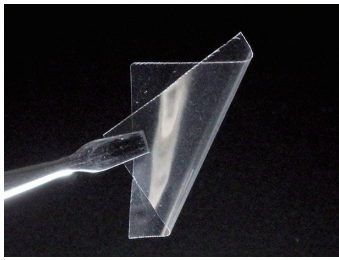


図6 TOCNFの乾燥皮膜
Fig. 6 Film of TOCNF.



図7 ナノジルコニア複合皮膜 (左: CMC / ナノジルコニア, 右: TOCNF / ナノジルコニア, 重量比: 50/50)
Fig. 7 Nano zirconia composite film (left: CMC/nano zirconia, right: TOCNF/nano zirconia, ratio by weight=50/50).

書きした際にはインクの粘度が十分に下がらないため、カシメ部と呼ばれるチップ先端部の隙間からインクが出てきた状態のまま描線として残り、描線の中央がカスレて二重線のようになったり、紙に転写しきれなかったインクがカシメ部に溜まり、大きく成長した後に紙に落ちる“ボテ”と呼ばれる現象が発生したりといった課題があった。また、このような課題を解決するために単純に増粘剤の添加量を減らして粘度を低減した場合には、ペン先からのインク漏れや、筆記後の描線の滲みが発生しやすくなるといった問題もある。

4.2 水性ゲルインク用増粘剤としての開発 ～三菱鉛筆との共同研究～

上述のような水性ゲルインクボールペンの課題を解決するため、三菱鉛筆株式会社は TOCNF 水分散体の高い擬塑性流動性に着目し、インク用増粘剤としての TOCNF の研究を開始した。その結果、TOCNF を含有したインクは筆記性能に優れていることが見出され、研究は三菱鉛筆と第一工業製薬との共同研究へと発展した。この共同研究の中で、最初に直面した課題はインクの経時安定性の向上であった。つまり、調製した直後は性能の良いインクが得られるものの、時間が経つにつれて分離するな

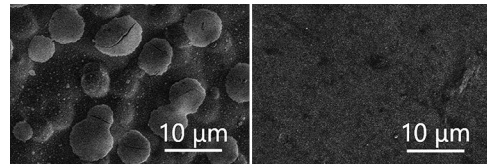


図8 ナノジルコニア複合皮膜の走査型電子顕微鏡写真 (左: CMC / ナノジルコニア, 右: TOCNF / ナノジルコニア, 重量比: w/w=50/50)
Fig. 8 SEM image of nano zirconia composite film (left: CMC/nano zirconia, right: TOCNF/nano zirconia, ratio by weight=50/50).

ど、安定性に課題が見られた。そこで、第一工業製薬では様々な性状の TOCNF サンプルを製造し、三菱鉛筆ではその TOCNF サンプルを用いたインクの処方を検討した。両社にて結果をフィードバックし合うことで、繊維の形状や官能基の量などといった TOCNF の様々な性状と、筆記性能や安定性などのインクの特性ととの相関関係を研究した。これにより、「TOCNF のどのような性状が、インクのどの性能に影響を及ぼすか」というような因果関係を両社で共有することができた。両社で得られた知見を元にさらに検討を続け、第一工業製薬の持つセルロース材料の製造、応用技術と、三菱鉛筆の持つ筆記具開発で培った超微粒子顔料分散技術の応用により、極めて細かな繊維である TOCNF をインク内に均一に配合し、かつ安定状態を保つ技術を確立し、筆記性能も経時安定性も優れるインクが得られた。ちなみに、三菱鉛筆にて検討したインク処方の数は最終的には1,000以上であった。

ラボレベルで TOCNF の性状、インクの処方が決定し、その次の段階であるスケールアップ検討へとつづいた。第一工業製薬では TOCNF、つまりレオクリスタの、三菱鉛筆では TOCNF 配合インクのスケールアップ検討をほぼ同時に開始した。一般的によく言われることではあるが、製造のスケールアップ時には様々な問題が生じる。両社での検討により、最終的には品質のばらつきがないインクを安定して製造することが可能となった。ここで詳細を記載することは難しいが、製品販売スケジュールなどが決定している中でスケールアップ検討は非常に苦勞した点である。

4.3 CNF 配合水性ゲルインクの特徴と実用化

上述の様々な検討の結果、TOCNF をインクに配合してその高い擬塑性流動性をいかすことで、静置

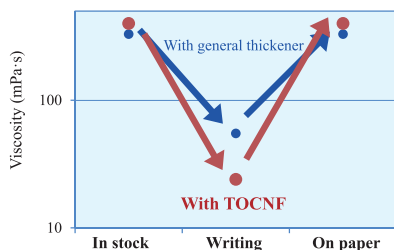


図9 水性ゲルインクボールペンの筆記状況と粘度の関係

Fig. 9 Relationship between writing situation and the viscosity of aqueous gel ink ball-point pen.

時は高粘度でゲル状であるが、筆記時に大幅にインク粘度が下がり、さらに筆記後には再度粘度が回復するようなユニークなレオロジー性能を持つインクが調製できた(図9)。これにより、カスレ、ボテ、インク漏れ、描線の滲みといった従来のインクの課題の解決を両立することが可能となった。特に、速書きや左利きの筆記など、従来では十分にインク粘度が低下せず、きれいな描線を書くことが困難であった筆記状況においても、かすれやインク溜まりが生じにくく、安定した筆記描線が書けることが特徴である。さらにインクの流動性が高くなったことで筆記時の粘度が従来よりも50%低減されたため、筆記時のボール回転にかかる抵抗も小さくなり、従来品以上の滑らかな書き味も実現できた。

TOCNFのインクを配合した水性ゲルインクボールペンは、速書きでもカスレが起きず、ボテが発生しない滑らかな次世代ボールペン「ユニボールシグ

ノ307」として、2015年から欧米で、2016年からは日本国内でも販売を開始している。ちなみに、このボールペンは2016年に開催された伊勢志摩サミットの応援アイテムとしても協賛している。本案件は筆記具用途でのCNFの世界初の実用化であるため、伊勢志摩サミット以外にも様々な展示会、シンポジウムでノベルティグッズとして採用されるなど、日本発の技術、素材であるCNFの実用化例の一つとして、日本の技術力のPRの一助となっている。

5 今後の展望

当社はいわゆる添加剤メーカーである。今後もTOCNFを「添加剤」と位置付け、少量添加で高付加価値化を達成できるような応用開発を進めていきたいと考えている。そのために、これからも添加剤メーカーとしての企業文化や知見を生かし、用途開発のための応用データの蓄積、顧客の要望に合わせたCNF自体の改良を進める。

前述のボールペンの例以外にも、実際に化粧品分野などでも採用頂いており、CNFは確実に社会に普及しつつある。しかしながら、冒頭でも述べたようにCNFは新素材であり、その特徴、機能などが完全に明らかになっているわけではない。そのような材料の用途開発をさらに進めていくためには、「CNFのどのような性状が、添加されたものに対してどのように影響を及ぼすか」というような本質的な部分の研究もさらに重要となると考える。

References

Isogai A., Saito T., Fukuzumi H., TEMPO-oxidized cellulose nanofibers, *Nanoscale*, 3 (2011) 71–85.
 Saito T., Nishiyama Y., Putaux J.-L., Vignon M., Isogai A., Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-Catalyzed oxidation of native cellulose, *Biomacromolecules*, 7 (2006) 1687–1691.
 Tanaka R., Saito T., Ishii D., Isogai A., Determination of nanocellulose fibril length by shear viscosity measurement, *Cellulose*, 21, (2014) 1581–1589.
 磯貝 明 (編集), セルロースの科学, 朝倉書店, 2013, pp. 1–11.

〈著者紹介〉



後居 洋介 Yohsuke GOI

〔経歴〕 2006年岐阜大学大学院農学研究科修了、同年第一工業製薬株式会社入社。2016年より東京大学大学院農学生命科学研究科博士後期課程(社会人特別選抜)在学中。

〔専門〕 セルロースナノファイバーの製造と応用評価

〔連絡先〕 y-go@dk-web.co.jp