

セルロースシングルナノファイバーの 増粘・ゲル化剤への応用



神野 和人 じんの かずひと
研究開発本部 第一研究開発部長

地球上で最も多量に生産され、蓄積されている生物資源はセルロースであり、主に植物の主成分として存在し、その年間生産量は1,000億トン以上といわれている¹⁾。人類はセルロースを先史の時代から木材として、1万年前には繊維として、2000年前には紙として利用しており、現代にいたっては食品、化粧品、医薬品、二次電池などにもカルボキシメチルセルロースナトリウムを代表とする誘導体として用途を拡大している。私たちの身のまわりは、セルロースであふれていることを再認識させられる。

今日、セルロースは循環再生可能で、温室効果ガスが増加しない環境配慮型原料であり、化石原料に替わる素材として見直されている。加えてナノテクノロジーの進歩とも相まって、セルロースナノファイバーなどの新素材や新技術の研究開発が盛んに行われている。セルロースナノファイバーの応用用途として補強材料やガスバリア剤をはじめとする数多くの用途開発が行われている²⁾。

本稿では、少し変わった応用研究例としてセルロースナノファイバーが増粘剤やゲル化剤としても特徴的な機能を有することを報告する。

1. セルロース由来の増粘・ゲル化剤

セルロースを原料とする増粘剤やゲル化剤は食品添加物や飼料添加物、農業添加物として利用されており安全性が高いこと、環境への負荷が低く再生可能な原料からできることが特長であり、従来から広く産業利用されている^{1,3,4)}。

増粘・ゲル化剤は、原料および製造方法によって次の3つに分類できる。

- ・天然系増粘剤
- ・天然物を化学修飾した半合成系増粘剤
- ・石油化学原料から化学合成される合成系増粘剤

この分類においては、セルロースを原料とする増粘・ゲル化剤は、天然系増粘剤と半合成系増粘剤に分類される。

従来から知られているセルロースを原料とする半合成系増粘剤としては、セルロースを化学修飾したカルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどがあり、化粧品、

電子材料、一般工業品、食品、医薬、土木の分野に応用されている。これらは水に透明溶解して増粘効果を発現する。

一方、セルロース由来の天然系増粘剤としては、セルロースそのものを物理的に微細に加工したものが知られている。繊維幅の大きい順番に、粉末セルロース、マイクロフィブリル化セルロース、発酵セルロース(バクテリアセルロース)などが主に食品や医薬、化粧品などの増粘剤として利用されている。セルロース自体は水に溶けないため、これらの増粘剤は、水に固体セルロースが分散して増粘効果を発現する。

植物由来のセルロースの最小構成単位は、マイクロフィブリルと呼ばれる幅3~4nmのナノファイバーであるが、マイクロフィブリル同士が強固に水素結合しているため、これらを1本ずつに分散することは実用上困難であった。近年、磯貝ら⁵⁾は化学処理と物理処理を併用することで、容易に1本ずつにまで分散できる方法を報告している。この方法で得られるセルロースナノファイバーは、繊維幅が10nm未満であるためセルロースシングルナノファイバー(CSNF)と呼ばれる。

繊維幅が約30,000nm(30μm)の粉末セルロースは水に懸濁しても、ほとんど粘度上昇をせず白濁した外観となる。これを磯貝らの方法でナノファイバー化すると繊維幅は、約4nmとなりこの水分散物は粘稠で外観は透明となる(写真1)。透明に見えるのは最大繊維幅が、可視光波長より短いためと考える。

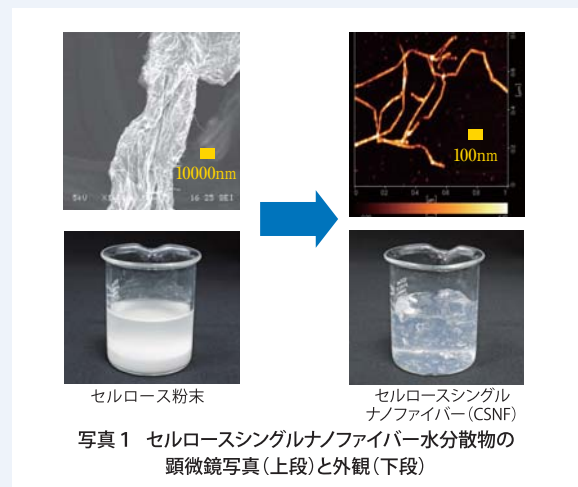


写真1 セルロースシングルナノファイバー水分散物の顕微鏡写真(上段)と外観(下段)



磯貝らの方法によって得られるCSNF水分散物が非常に高い粘度を示すことに着目し、増粘剤やゲル化剤への応用の可能性を明らかにする目的でその特徴を調べた。

2. CSNFの粘度挙動

1) CSNFの調製および試験方法

磯貝らの方法に準じてパルプを化学処理後、精製した。得られたパルプを固形分濃度2%となるように水に分散させた後ホモジナイザーで解繊して、透明なゲル状のCSNF水分散物(2%CSNFゲル)を得た。以下、2%CSNFゲルを所定濃度に水で希釈し、ホモキサーで混合して実験に供した。

粘度の測定は、1日静置後、25℃においてBH型回転粘度計を用いNo.4またはNo.6ローター、2.5rpm、180秒の条件で測定した。レオロジー測定はレオメーター(UBM社製)で測定した。

2) 濃度と粘度の関係

25℃におけるCSNF水分散物の濃度と粘度の関係を示す(図1)。CSNF水分散物は、低濃度領域では流動性を示すが、固形分濃度0.5%以上では流動性がなくなりゲル状の外観を呈する。CSNFはセルロース誘導體であるカルボキシメチルセルロースナトリウム、メチルセルロース、ヒドロキシエチル

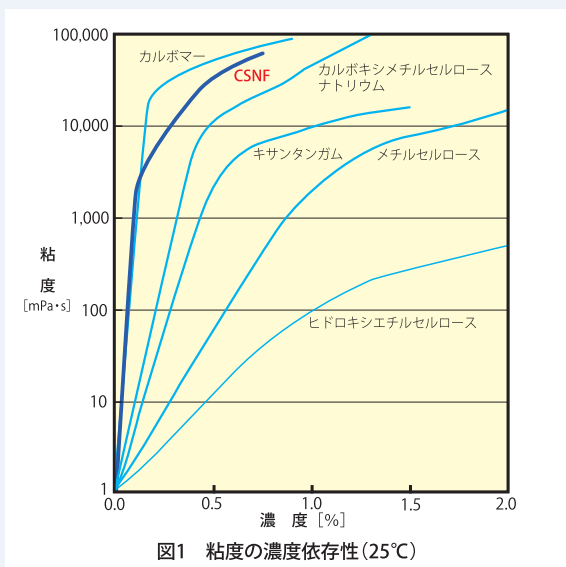


図1 粘度の濃度依存性(25℃)

セルロース、および多糖類であるキサンタンガムと比較しても高い粘度を示す。

濃度vs粘度曲線のパターンが異なるので一概には比較できないが、合成系増粘剤であるカルボマーと同レベルの高い粘度を示す。CSNFは増粘剤としては、増粘効果が最も高い部類に属する。

3) せん断速度と粘度の関係

一般に粘度のせん断速度依存性に対しては、せん断速度の増加に伴い粘度が低下する擬塑性流動、粘度が変わらないニュートン流動、粘度が増加するダイラタント流動の3種が知られている。濃度が異なるCSNF水分散物のせん断速度と粘度の関係を調べたところ、CSNFはせん断速度の増加に伴い粘度が低下する典型的な擬塑性流動を示す(図2)。すなわち、CSNFは静置時には高い粘度を示すが、流動時には極端に粘度が低下する増粘剤である。このため、後述するようにCSNFを使うとスプレー可能なゲルが調製できる。

ほとんどの水溶性高分子は、程度の差こそあれ、擬塑性流動を示すことが知られており、カルボキシメチルセルロースナトリウムに代表される水溶性セルロース誘導體も擬塑性流動を示す⁶⁾。一方CSNFの場合は、その挙動変化が大きいことが特徴である。

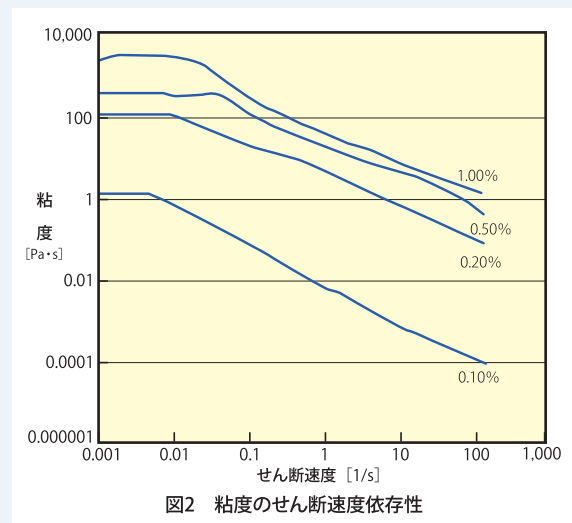


図2 粘度のせん断速度依存性

4) 濃度と降伏値の関係

CSNF水分散物の濃度と降伏値の関係を調べると、濃度0.1%以上で急激に降伏値が増加する(図3)。これは濃度0.1%以上のCSNF水分散物では、降伏値に相当する力を加えるまでは流動しない状態、すなわちゲルとなっていることを意味している。

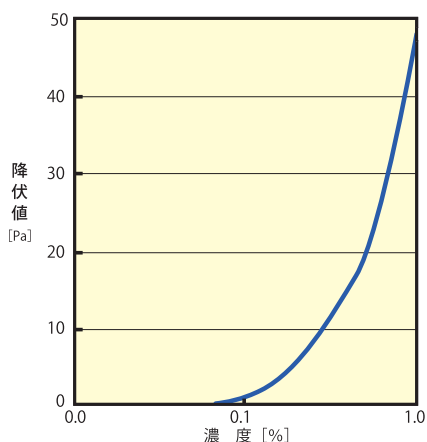


図3 降伏値の濃度依存性

データは示さないがホモジナイザーで解繊したCSNF水分散物は、温度によって粘度が変化しないこと、降伏値を示すこと、高い擬塑性流動を示すことから、これらは固体分散系の増粘剤に固有の特徴であり⁷⁾水中に分散したCSNF同士が、水素結合などの相互作用をして、ゆるく凝集・架橋することで、高い粘度を発現しているものと推測する。

3. CSNF増粘剤の応用特性

1) スプレー可能なゲル

先に述べたようにCSNF水分散物は高い擬塑性流動を示すので、0.5%~0.75%濃度のCSNF水分散物は透明なゲル状でありながらスプレーノズル中でのせん断により粘度が低下しその結果、ゲルでありながらスプレー噴霧が可能である(写真2)。比較のため、擬塑性流動が比較的高いカルボキシメチルセルロースナトリウムやキサンタンガムで同様の操作を試みたが、ゲルのスプレーは不可能であった。

ゲルがスプレーできるという見かけ上の特長に加え、スプレーした液のタレ防止や付着性向上といった効果が期待さ



写真2 CSNFゲルのスプレー噴霧

れる。また、スプレー容器を逆さまにしてもスプレーできるという効果もある。

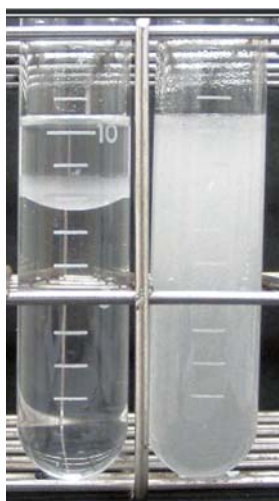
2) 曳糸性、塗布感

濃度0.75%のCSNF水分散物にガラス棒を漬けて引き上げても曳糸性を示さない。皮膚に塗布した感触は粘度があるにも関わらず、べた付きのないサッパリした水のような感触が特長であり、化粧品などの用途で日本人の好みに合った皮膚への塗布感を有している。また少ない添加量で増粘効果を発現するため、皮膚への塗布時にカス状物が出にくいことも特長である。

3) 乳化安定性

CSNFで増粘した水に20%となるように流動パラフィンを加え、ボルテックスミキサーで混合して1日放置して乳化状態を観察した(写真3)。CSNFを0.1%添加することにより界面活性剤を使うことなく安定な流動パラフィン乳化物が得られる。先に述べたようにCSNF濃度0.1%は降伏値が発現する最低濃度であり、濃度0.1%以上でゆるいナノファイバーの架橋構造を形成し、乳化安定力に寄与しているものと推察する。実用上はCSNFを0.2%添加すれば水相粘度はおよそ100mPa・s程度となり、データは示さないがスクワラン、オリーブ油、ジメチコン、シクロメチコン、トリオクタン酸グリセリル、ホババ油などの各種オイルに対して、高い乳化安定性を示す。

上述のとおり、特に界面活性剤を使わなくても安定なオイル乳化物が得られるが、必要に応じて界面活性剤を少量併用することで、さらに安定した乳化物が得られる。



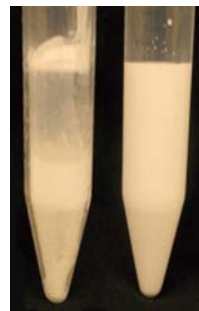
左(ブランク)、右(CSNF0.1%含有)

写真3 CSNF増粘剤による流動パラフィンの乳化安定効果

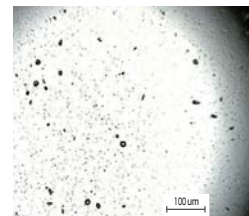


酸化チタン 炭酸カルシウム
左(ブランク)、右(CSNF0.1%含有)

写真4 CSNF分散剤による無機粉末の分散安定効果



左(ブランク)、右(CSNF0.2%含有)



顕微鏡写真(CSNF0.2%含有)

写真5 CSNF増粘剤によるはっ水加工顔料の分散安定効果

4)分散安定性

CSNFで増粘した水に、酸化チタン、炭酸カルシウムなどを10%になるように、これらの無機粉末を加え、ホモミキサーで分散後1週間放置して分散状態を観察した(写真4)。いずれの無機粉末についても降伏値が発現するCSNFの最低濃度0.1%の添加で分散安定力が発現した。また酸化チタンは比重が高いため容器の底部に再分散しにくいハードケーキを作るが、0.1%以上のCSNF添加でハードケーキの発生を防止できる。

さらに、はっ水加工顔料であるシリコン処理酸化チタンは水を弾くため、通常は水に均一分散できない。界面活性剤を使えば水に分散できるが、一方で酸化チタンのはっ水性が失われてしまう問題が発生する。しかしながら、濃度0.2%のCSNFで増粘した水は、界面活性剤を使うことなくシリコン処理酸化チタンを水に均一分散できることを見出した(写真5)。界面活性剤を使用しないため、水性でありながら、はっ水性を有する分散物という一見矛盾したような、従来にはない分散物が得られる。

4. おわりに

セルロースシングルナノファイバー(CSNF)からなる増粘剤は、環境負荷が低く、再生産可能なセルロースから得られる新規増粘剤である。増粘剤としての特長は、セルロース系増粘剤のなかで最も高い粘度を有すること、ナノファイバー同士の相互作用により増粘し降伏値と高い擬塑性流動を示すことである。これに起因して、高い乳化・分散安定性、スプレー可能なゲル、水のようなサッパリとした使用感といった特長を発現する。

今後、このようなCSNF増粘剤の特長を生かして、化粧品、トイレットリー、色材、農業・園芸用薬剤、一般工業品などの産業を中心に、高性能・高付加価値品として活用できる可能性を広げていきたい。

参考文献

- 1) 磯貝明:セルロースの科学(2003)
- 2) Nanocellulose Summit 2012 講演要旨集(2012)
- 3) 水溶性高分子の開発技術,シーエムシー,(1999)
- 4) 水溶性・水分散型高分子材料の最新技術動向と工業応用,日本科学情報,(2001)
- 5) Isogai and Kato, Cellulose, 4, 153(1998)
- 6) 第一工業製薬株式会社:セロゲンバンフレット
- 7) 大坪,セラミックス,43,158(2008)