

●アロンフィブロ®の増粘剤への展開 Application Development of Aron Fibro® as Thickner

高田 じゅん、関口 珠恵理
Jun Takada, Jyuri Sekiguchi

Key Word : Aron Fibro®, Cellulose nanofiber, CNF, Thickner

1 緒言

セルロースは大気中の二酸化炭素を原料として、植物の光合成によって生産されている高分子有機化合物である。光合成によるセルロース生産量は約2000億トン/年と推定されており、再生産が可能な資源であることから有効利用が望まれている。人類は木材や紙、木綿として古くからセルロースを利用してきたが、近年ではセルロースナノファイバー（Cellulose Nano Fiber, CNF）としての活用が注目されており²⁾、実用例としてはCNFの高アスペクト比を利用した増粘剤がある。

セルロース原料からのCNF調製法としては2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ（TEMPO）ラジカルによるセルロース酸化が一般的であるが³⁾、当社は低コストで特徴あるCNFを作ることができる新規プロセスを開発した^{4),5)}。このプロセスでは高濃度次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いてセルロースを酸化している。本プロセスで得られる酸化セルロース（「アロンフィブロ®」として商標登録）は非常にほぐれやすく、簡単にCNFにすることができる。また、アロンフィブロを解繊して得られるCNF（アロンフィブロCNF）はTEMPO法で得られるCNF（TEMPO-CNF）より繊維長が短いという特徴があり、これが使いやすさにつながる例も多い⁶⁾。しかし、短繊維であるために水分散液はあまり増粘せず、増粘剤としての応用は難しかった。

そこで我々は種々の検討を行い、アロンフィブロCNFに少量の水溶性多糖を添加することで大幅な増粘が起きることを見出した。本稿ではこの検討の一部を紹介し、増粘剤用途への展開の端緒としたい。

2 アロンフィブロCNF単体の増粘効果

「1 緒言」でアロンフィブロCNFの形態的特徴と増粘効果について簡単に述べた。この点は増粘剤としての展開を考えるうえで重要なので、ここでは具体的なデータを示して説明する。

図1上段に濃度7.5%のアロンフィブロCNF水分散液と濃度2.5%のTEMPO-CNF水分散液の写真を示した。アロンフィブロCNFは7.5%でも流動するが、TEMPO-CNFは2.5%で流動しないゲルになっている。この違いを定量的に示したのが図1下段の粘度比較である。注目いただきたいのは◆と○の比較である。◆は7.5%アロンフィブロCNF、○は0.5% TEMPO-CNFの粘度である。2つの粘度はほぼ同じ値であり、アロンフィブロCNFの増粘効果はTEMPO-CNFより非常に低いことがわかる。これは図2に示した各CNFの形態的特徴に由来している。TEMPO-CNFは太さ数nm、長さは1000nmのオーダーであるが、アロンフィブロCNFでは太さは同じく数nmで長さは約200nmと短いことがわかっている。この繊維長の違いによってアロンフィブロCNFの「高濃度にしても粘度が上がりにくい」という特性が発現していると推察される。この特性は他の材料との混合やCNFの高濃度化といった場合には長所となるが、増粘剤には向かずアロンフィブロCNF単体では増粘剤用途への展開は難しい。

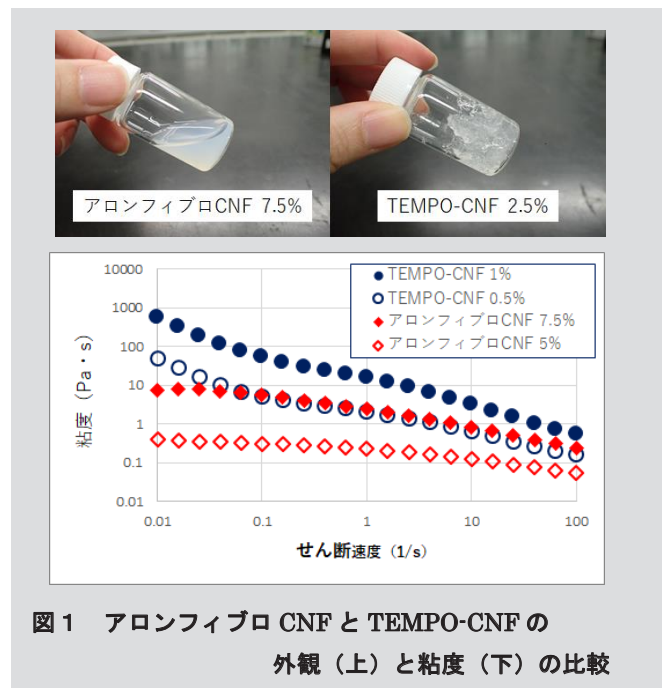


図1 アロンフィブロCNFとTEMPO-CNFの外観（上）と粘度（下）の比較

東亜合成株式会社 R&D総合センター 応用研究所
Applied Research Laboratory, General Center of R&D, TOAGOSEI CO., LTD.

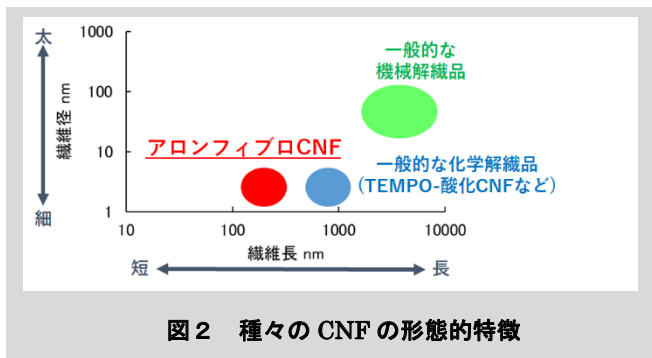


図2 種々のCNFの形態的特徴

3 種々のCNFへの水溶性多糖の添加効果

水溶性多糖は増粘剤として食品や化粧品分野でよく使われている⁷⁾。その際に複数の水溶性多糖を適切に組み合わせると、多糖間の特異的相互作用によって大きな複合体を形成することがある。このような複合体形成をうまくコントロールすることで、1種類の水溶性多糖では実現できない増粘効果やゲル化能を付与できる可能性がある。この考え方を利用して、アロンフィブロCNFに少量の水溶性多糖を添加することで増粘効果を高めるという検討を行った。

添加する水溶性多糖としてはメチルセルロースを選択し、アロンフィブロCNFとTEMPO-CNFの水分散液にメチルセルロース水溶液を添加した。これらのサンプルの粘度測定結果を図3に示した。

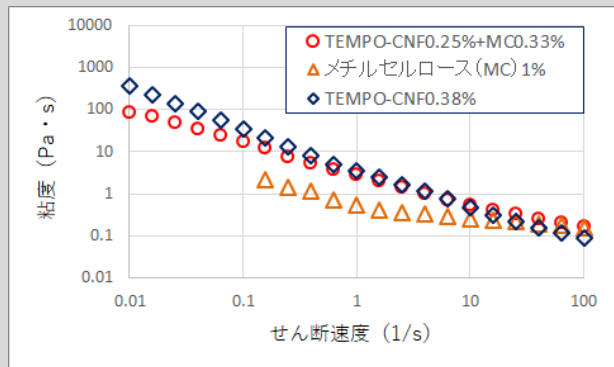
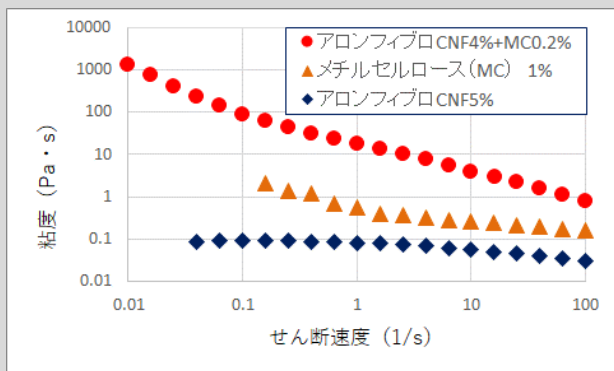


図3 アロンフィブロCNF (上) と TEMPO-CNF (下) へのメチルセルロース添加効果

図3上側がアロンフィブロCNFへのメチルセルロース添加サンプルの粘度である。この結果から両者の混合物の粘度(●)がそれぞれの粘度よりも10~10000倍高くなっていることがわかる。アロンフィブロCNFとメチルセルロース単体の粘度は混合物より低くだけでなく、せん断速度依存性(チキソ性)も小さい。これより、アロンフィブロCNFとメチルセルロースを混合することで両者が大きな複合体を形成し、それが高粘度、高チキソ性を発現させたと考えられる。

図3下側はTEMPO-CNFにメチルセルロースを加えたものの粘度測定結果である。アロンフィブロCNFの結果とは異なり、TEMPO-CNFではメチルセルロースとの混合による増粘効果はほとんど見られない。これらの結果からアロンフィブロCNFは水溶性多糖との複合体形成能が大きく、少量の水溶性多糖を添加することで増粘剤として使用できる可能性があることがわかった。

図3の結果から示された「アロンフィブロCNFは水溶性多糖との複合体形成能が大きい」という可能性は非常に興味深いものである。そこで、一般的に入手可能なTEMPO-CNF、機械解繊CNF、セルロースナノクリスタル(CNC)とアロンフィブロCNFの4つを使ってメチルセルロースの添加による粘度の変化を調べ、結果を図4に示した。特徴的なのは○と●のアロンフィブロCNFの粘度である。図3と同様にメチルセルロースを1/10量添加することで100倍以上の増粘が起きていることがわかる(↑)。しかし、TEMPO-CNF、機械解繊CNF、CNCではほとんど増粘はおきていない。これよりアロンフィブロCNFは水溶性多糖と複合体を形成して増粘するだけでなく、その形成能は他のCNFよりも大きい可能性があることがわかった。

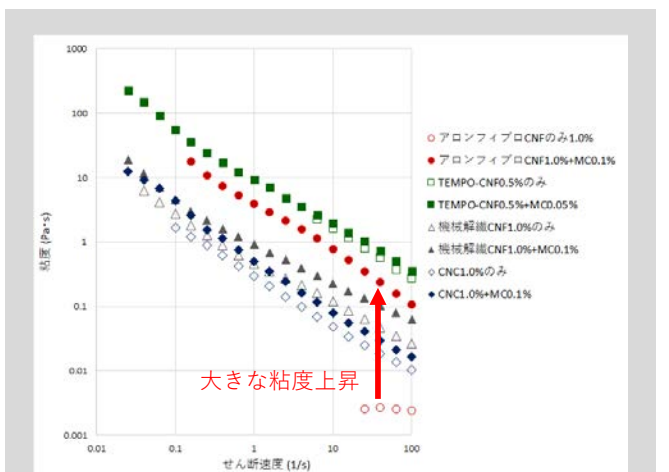
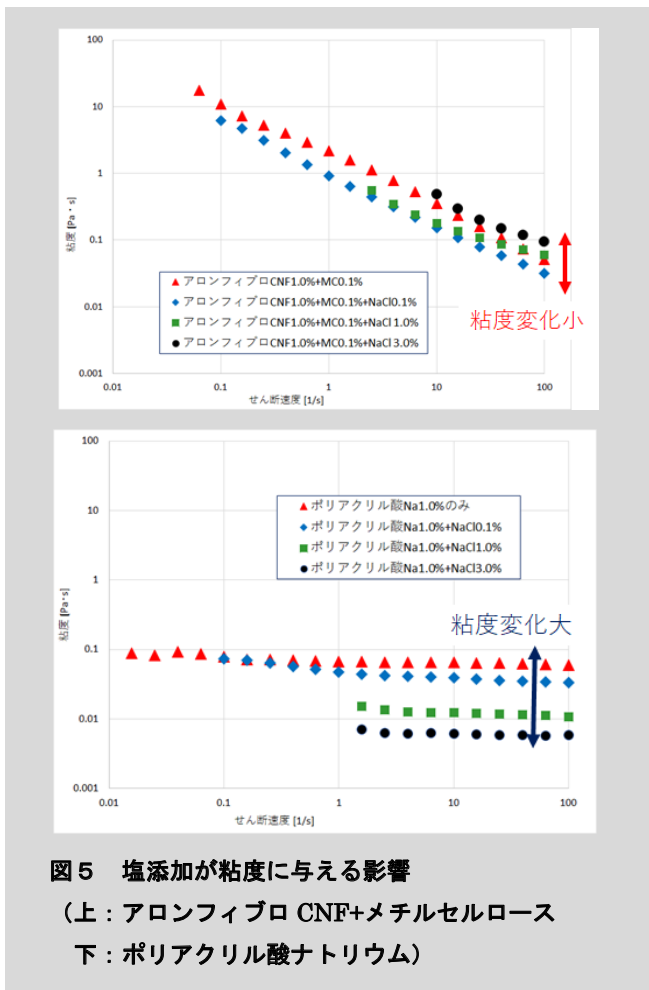


図4 4種のCNFへのメチルセルロース添加効果の比較

4 塩の添加が粘度に与える影響

増粘剤は色々な分野で使われており、使用環境も様々である。増粘剤のはたらきに影響を与える環境要素としては塩濃度やpH、温度などが挙げられる。特に塩濃度は広い範囲にわたっており、これによって増粘剤の効果が大きく影響を受ける。そこで、アロンフィブロCNF+メチルセルロースの系とポリアクリル酸ナトリウムの系に塩化ナトリウム (NaCl) を加え、これが粘度に与える影響を比較した。

図5に実験結果を示した。ポリアクリル酸ナトリウムではNaCl濃度3%で粘度が1/10まで下がる。これは「塩添加によって高分子電解質の広がりが小さくなり、粘度も低下する」という高分子電解質で一般的にみられる現象である⁸⁾。こうした粘度低下がおきることは実用的な観点からは望ましくない。これに対して上段のアロンフィブロCNF+メチルセルロースの結果では、NaCl濃度を3%にしても半分程度の粘度低下にとどまっている。これは電解質であるアロンフィブロCNFと非電解質であるメチルセルロースが複合体を作ることによって、塩濃度の影響を受けにくくなったためだと考えられる。このように、アロンフィブロCNFと水溶性多糖の併用によって増粘した系では、塩濃度の影響を受けにくくなることがわかった。



5 まとめ

アロンフィブロから得られるアロンフィブロCNFを増粘剤用途に展開するための検討内容を紹介した。アロンフィブロCNF単体では短繊維であるという特徴から増粘剤としての性能は低いと考えられる。しかし、これに少量の水溶性多糖を加えることで複合体を形成し、大きな増粘効果を発現することがわかった。また、この複合体形成能はアロンフィブロCNFで特に大きいことや、系の塩濃度を上げてても粘度が減少しにくいといった特徴もわかってきている。

今後も本検討を継続し、アロンフィブロの新しい用途を確立できるよう努力していく。

引用文献

- 1) セルロース学会編集, “新装版 セルロースの事典”, 朝倉書店 (2008) p.1
- 2) 矢野浩之, 磯貝明, 北川和男, “セルロースナノファイバー 研究と実用化の最前線”, 株式会社エヌ・ティー・エス (2021) .
- 3) T. Saito, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, M. Vignon, A. Isogai, *Biomacromolecules*, **7**, 6, 1687-1691(2006)
- 4) S. Matsuki, H. Kayano, J. Takada, H. Kono, S. Fujisawa, T. Saito, A. Isogai, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **48**, 8, 17800-17806(2020).
- 5) 高田じゅん, 東亜合成研究年報TREND, **24**, 13, 13-19 (2021).
- 6) 高田じゅん, 東亜合成研究年報TREND, **26**, 2, 2-6(2023).
- 7) 國崎直道, 佐野征男, “食品多糖類 乳化・増粘・ゲル化の知識”, 幸書房 (2001) .
- 8) 川口正剛. 高分子, **53**, 9, 716-718(2004).