

塗工法によるバイオマス由来機能性シート材料の開発

－CNF 分散剤を利用した多孔性塗膜の形成－

高橋雅樹 小平琢磨

Development of functional paper using biomass materials with coating method

-Formation of porous coating layer using CNF dispersion agent-

TAKAHASHI Masaki and KOHIRA Takuma

親水性の高い素材であるセルロースナノファイバー(CNF)を用いた塗工法による紙との複合化において、CNF 塗工シートの水系での利用を想定し、耐水性の付与について検討した結果、カチオン性水性樹脂であるポリビニルアミン及びポリエチレンイミンの添加が耐水性向上には有効であった。また、CNF とメソポーラスシリカ等との複合化による多孔性塗膜の形成について検討した結果、塗工液の組成により塗膜の細孔径を制御できることを確認した。

キーワード：セルロースナノファイバー(CNF)、カチオン性樹脂、コーティング、多孔構造

はじめに

紙産業の新たな成長分野として、木質バイオマス資源の利活用が重要視されるなかで、応用展開が期待できる素材としてセルロースナノファイバー(CNF)が注目されている。CNFには、軽量・高強度、低熱膨張性、透明性、高比表面積等の特徴があり、CNFの特徴を活かした用途開発が活発に行われている。

当センターでは、市販 CNF を利用し、塗工法による CNF のシート化技術に取り組んできた。CNF 水分散液は、塗工液として混合した粉体材料が浮遊・沈降することなく、安定な分散状態を維持できる特徴がある。本研究では、CNF 塗工シートの水系での利用を想定し、CNF 塗膜への耐水性の付与を図るとともに、CNF を分散剤として用いた塗工液を調製し、メソポーラスシリカ等との複合化による多孔性塗膜の形成について検討した。

実験方法

1. CNF 塗膜への耐水性の付与

(1) 塗工液の調製

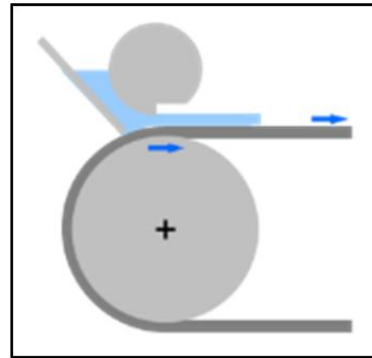
CNF は(株)スギノマシン製(商品名 BiNF-i-s)の型式 Wma(固形分濃度 10wt%)を使用した。1.5wt%または 1 wt%濃度の CNF 水分散液を調製し、これに所定量のカチオン性水性樹脂を添加後、十分に攪拌したものを塗工液とした。カチオン性水性樹脂は、製紙用添加薬品であるポリアミドアミンエピクロロヒドリン(PAE) 2種類、ポリビニルアミン(PVAm)及びポリエチレンイミン(PEI)を使用した。

(2) 塗工紙の試作

塗工用基材は JIS 規定の定量用ろ紙 5 種 C とし、マルチコーター(TM-MC:(株)ヒラノテクシード製)のコンマダイレクト方式(図 1)による表面塗工を行った。枚葉状の基材ろ紙を使用するため、フォーム紙をリードとし、基材ろ紙の走行先端部の幅全体を耐熱テープでフォーム紙に固定し、コンマダイレクト塗工部を通過させて塗工を行った。塗工幅は 130mm とし、コンマギャップは 750 μ m で統一したが、フォーム紙と基材ろ紙の厚みを除く実ギャップは 385 μ m であった。ドライヤーの乾燥条件は 1 室 100 $^{\circ}$ C、2・3 室 110 $^{\circ}$ C に設定し、ライン速度は塗工時は 4 m/min で、7 枚の基材ろ紙すべてに塗工が終了した時点で 1 m/min に減速し、4.5m 長のドライヤー部を約 4～5 分かけて通過させて乾燥した。

(3) 塗工紙の物性評価

耐水強度の指標として、湿潤状態での破裂強度試験を行った。100mm 角の試料を蒸留水中に 1 分間浸漬し、その後取り出した試料表面の水滴を乾燥したろ紙で挟んで除去し、直ちに塗工面を試験面として、JIS P 8112(紙-破裂強さ試験方法)に準じた試験を行った。試料ごとに塗工量が異なるため、あらかじめ測定した坪量により破裂強度を除した湿潤比破裂強度($\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$)で評価を行った。



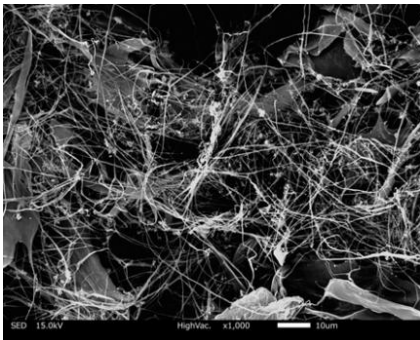
(コンマダイレクト塗工方式の模式図)

図1 マルチコーター

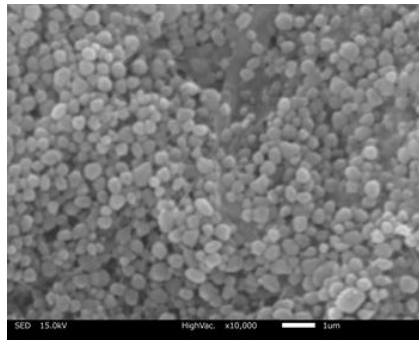
2. 多孔性塗膜の形成

(1) 塗工液の調製

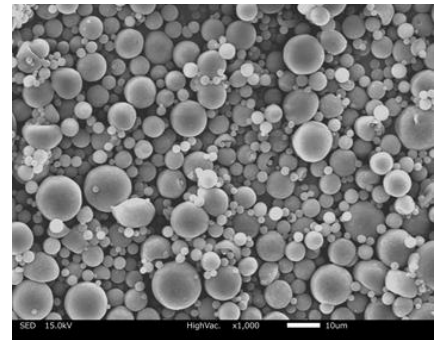
CNFは(株)スギノマシン製(商品名 BiNF-i-s)の型式 WMa(固形分濃度 10wt%)を使用し、塗膜に多孔性を付与するための添加材料として、メソポーラスシリカ及び球状粉末樹脂を用いた。メソポーラスシリカは平均粒径 300nm で 20wt%濃度のスラリー状であり、球状粉末樹脂は平均粒径 10 μm で乾燥状態のものを利用した。図2に塗工液材料の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。



a) CNF



b) メソポーラスシリカ



c) 球状粉末樹脂

図2 塗工液材料の SEM 画像

1 wt%濃度の CNF 水分散液に、球状粉末樹脂及びスラリー状のメソポーラスシリカ、次いでカチオン性水性樹脂を所定量添加して十分に攪拌後、さらに塗工液の流動性を改善するために 1 wt%濃度のカルボキシメチルセルロース(CMC)を対 CNF 5 wt%添加し攪拌したものを塗工液とした。

(2) 塗工紙の試作

塗工用基材は JIS 規定の定量用紙 5 種 C とし、前述の方法によりマルチコーターのコンマダイレクト方式による表面塗工を行った。コンマギャップは 600 μm で統一したが、フォーム紙と基材ろ紙の厚みを除く実ギャップは 235 μm であった。ドライヤーの乾燥条件は 1 室 90 $^{\circ}\text{C}$ 、2・3 室 100 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、ライン速度等の条件は前述のとおりとした。

(3) 塗工紙の物性評価

多孔性塗膜の細孔径分布評価は、自動細孔測定装置 CFP-1500AEX-*(ポラスマテリアル社製)により行った。ASTM E1294-89「ハーブドライ法」に従い、塗膜の平均細孔径を測定した。また、強度の指標として、湿潤状態での破裂強度試験を前述の方法により行った。

結果と考察

1. CNF 塗膜への耐水性の付与

CNFは親水性が高く、CNF塗工シートの水系での利用を想定した場合には、耐水性の付与が必然となる。CNFはパルプ繊維と同じくアニオン性であり、製紙用パルプの改質と同様に静電相互作用により電荷をもつ化合物を吸着させることで、CNFの変性・改質を行うことができる¹⁾ため、湿潤紙力増強剤等として使用されるカチオン性水性樹脂のPAE等を添加することにより、耐水強度の付与を検討した。表1に粒子電荷計PCD-03(スペクトリス㈱製)により測定した水性樹脂の比電荷量を示す。同様に測定したCNFの比電荷量は $-20\mu\text{eq/g}$ であり、使用した水性樹脂はいずれもカチオン性が高い化合物であった。

これらの水性樹脂を、製紙工程での使用量と比較するとかなり多量となるが、対CNF50wt%量ずつCNF水分散液に添加してCNF塗工液を調製し、基材ろ紙に塗工した試料について、湿潤比破裂強度を比較した(図3)。PAEは湿潤紙力増強剤としては一般的であるが、CNF塗膜への湿潤強度の付与に関しては有効ではなかった。一方、PVAmとPEIについては、PAEと比較して2倍近くまで湿潤強度が向上した。PEIは比電荷量が他の水性樹脂に比較して非常に大きく、アニオン性のCNFに対する静電相互作用が強く作用したことが要因として考えられるが、PVAmはPAEと比較して比電荷量に大差はないが、直鎖状で大きな分子構造が湿潤強度の向上に影響したものと考えられる。

CNF塗膜への湿潤強度の付与に有効であったPVAmとPEIについて、対CNFの添加量を変えてCNF塗工液を調製し、基材ろ紙に塗工した試料について、湿潤比破裂強度を比較した(図4)。基材ろ紙と比較すると、対CNF10wt%添加の場合においても、PVAmとPEIはともに湿潤紙力は発現し、添加量を増加するに従い湿潤紙力は向上した。

PEIは平均分子量が300から70000のものが市販されている。CNF塗膜への湿潤強度の付与に最も有効であったPEIについて、分子量が異なるものを対CNF50wt%量ずつCNF水分散液に添加してCNF塗工液を調製し、基材ろ紙に塗工した試料について、湿潤比破裂強度を比較した(図5)。平均分子量が600と1800の低分子量のPEIでは湿潤紙力はあまり発現していないが、平均分子量10000のPEIでは湿潤紙力はかなり発現し、平均分子量が最大の70000のPEIにおいて、最大の湿潤紙力が発現した。

表1 水性樹脂の比電荷量

水性樹脂	比電荷量(meq/g)
PAE①	2.8
PAE②	2.4
PVAm	3.1
PEI	11.2

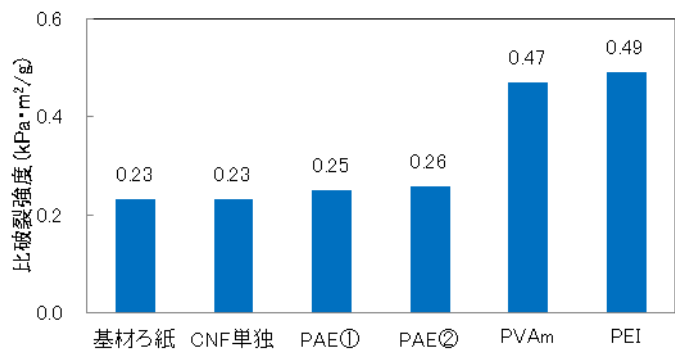


図3 水性樹脂の湿潤比破裂強度の比較

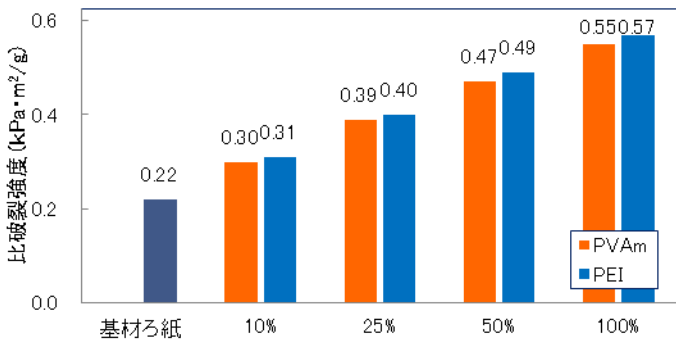


図4 PVAm及びPEI添加量の湿潤比破裂強度への影響

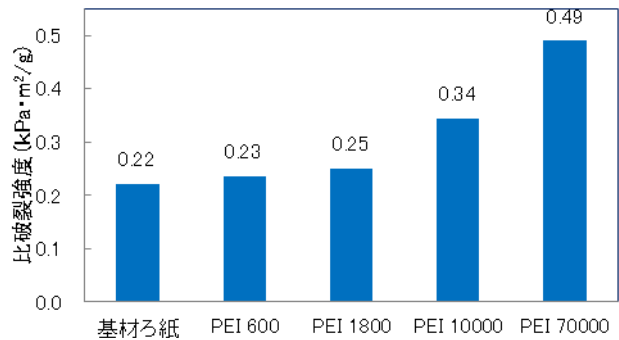


図5 PEI分子量の湿潤比破裂強度への影響

アニオン性の CNF に対して、多くのカチオン性の電荷をもつ PEI を吸着させることで湿潤紙力は発現するものの、ある程度分子量が大きくなければ CNF 間において有効に静電相互作用が働かず、湿潤紙力が発現する結果に至らないものと考えられる。

CNF は比表面積が大きいために、乾燥凝集がしやすく、CNF 表面を過不足なく被覆し十分な効果を示すには、より多くの添加剤が必要となるなど従来のパルプの変性・改質とは異なる¹⁾ ことがあり、今回湿潤紙力の指標として比較した破裂強度では、製紙工程での使用量と比較するとかなり多量のカチオン性水性樹脂を添加しなければ、湿潤強度の付与効果は発現しなかった。

2. 多孔性塗膜の形成

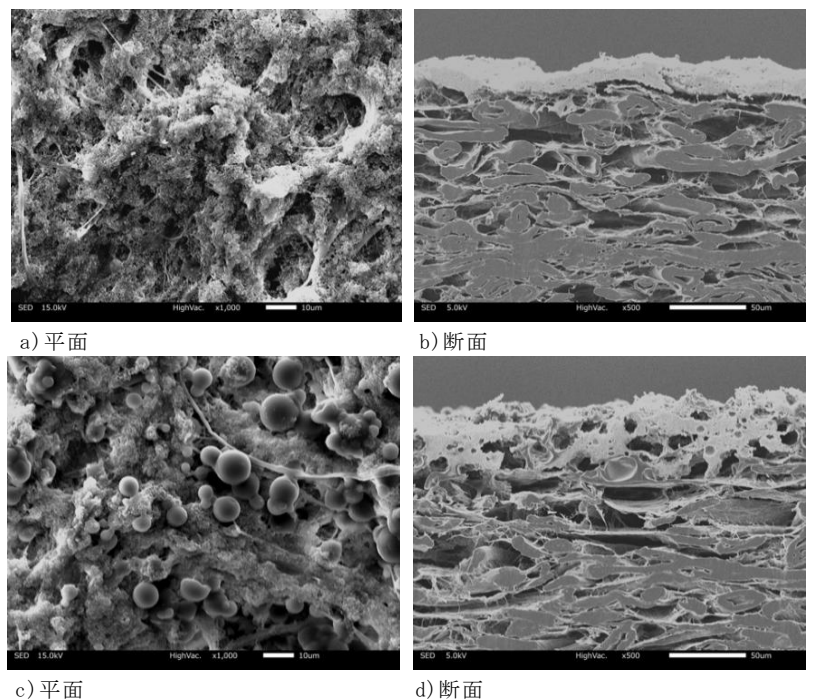
CNF は水に分散した状態でそのまま乾燥させると、無数の水素結合が形成されて CNF 同士が強固に凝集し、得られる乾燥体は通気性の乏しいものとなる²⁾。CNF の多孔質状態を維持したまま乾燥させる方法として、凍結乾燥法や多孔性を有する支持体上でのカチオン性界面活性剤存在下での熱乾燥³⁾ などが提案されている。本研究では、CNF 塗膜シートの水系での用途として、酵素等を固定化できる材料を内包した CNF 塗膜を形成し、そこへ通液することにより酵素機能等を発現させる用途を想定し、前述の CNF 塗膜への耐水性の付与に併せて、多孔質材料であるメソポーラスシリカと CNF による複合塗膜化を検討した。

多孔性塗膜形成用 CNF 塗工液の組成と粘度及び塗工紙(以後 CNF シリカ塗工紙と示す)の物性の一部を表 2 に示す。塗工液は、1 wt%濃度の CNF 水分散液に対し、球状粉末樹脂は無添加と対 CNF500wt%、メソポーラスシリカは対 CNF100wt%と 250wt%、PEI(平均分子量 70000)は対 CNF10wt%・25wt%・50wt%の 3 水準の添加量とし、CNF に 3 種類の材料を組み合わせた組成とした。

図 6 に代表的な CNF シリカ塗工紙の SEM 画像を示す。a)と b)は CNF にメソポーラスシリカ 250wt%と PEI25wt%添加した塗工紙の平面及び断面を、また c)と d)は球状粉末樹脂をさらに 500wt%添加した塗工紙の平面及び断面を示す。b)と d)の断面を比較すると、球状粉末樹脂を添加した d)では、非常に空隙の多い塗膜が形成されている様子が確認できる。CNF とメソポーラスシリカのみでは乾燥に伴い凝集し、緻密な塗膜構造を形成するのに対し、500wt%と球状粉末樹脂を多量に添加した塗膜では、粉末樹脂が乾燥に伴い凝集しようとする塗膜に対する物理的な抵抗として働き、その結果として多くの空隙が形成されたものと考えられる。また、表 2 では粉末樹脂を添加した塗工液は、その他の組成が同じである粉末樹脂無添加の塗工液と比較するといずれも粘度が高くなっていることから、この塗工液の増粘作用も塗膜の多孔構造形成の一因と考えられる。

表 2 多孔性塗膜用 CNF 塗工液の組成・粘度と塗工紙物性

塗工液組成				粘度	塗工量	塗工厚	密度
				(mPa·s)	(g/m ²)	(μm)	(g/cm ³)
—	シリカ 100%	PEI 10%	—	1230	7.1	12	0.59
粉末樹脂 500%	シリカ 100%	PEI 10%	—	1440	21.6	48	0.45
—	シリカ 250%	PEI 10%	—	1010	11.5	16	0.72
粉末樹脂 500%	シリカ 250%	PEI 10%	—	1140	19.2	31	0.62
—	シリカ 100%	PEI 25%	—	1380	10.0	18	0.56
粉末樹脂 500%	シリカ 100%	PEI 25%	—	1530	17.7	43	0.41
—	シリカ 250%	PEI 25%	—	1450	12.1	25	0.48
粉末樹脂 500%	シリカ 250%	PEI 25%	—	2110	18.5	48	0.39
CNF 単独				815	6.9	5	1.38



a) b) シリカ 250wt% + PEI25wt%
c) d) 粉末樹脂 500wt% + シリカ 250wt% + PEI25wt%

図 6 CNF シリカ塗工紙の SEM 画像

図7に PEI10wt%添加時の各 CNF シリカ塗工紙の平均細孔径、図8に PEI25wt%添加時の各 CNF シリカ塗工紙の平均細孔径を示す。図7と図8において、PEI 添加量以外の組成が同じ CNF シリカ塗工紙を比較すると、図8の PEI25wt%添加の方がいずれも平均細孔径が大きい値を示した。表2の塗工量と塗工厚から算出した CNF シリカ塗工層の密度を比較しても、PEI25wt%添加の方がいずれも密度は小さい値を示した。

表2において PEI10wt%添加と 25wt%添加の塗工液の粘度を比較すると、その他の組成が同じ塗工液ではいずれも PEI25wt%添加の方が高い粘度となっている。塗工液の組成材料の比電荷量は、CNF が $-20\mu\text{eq/g}$ 、メソポーラスシリカが $-55\mu\text{eq/g}$ 、球状粉末樹脂が $-2.8\mu\text{eq/g}$ といずれもアニオン性であり、これにカチオン性の PEI を添加した塗工液では、3種類のアニオン性材料と PEI 間において静電相互作用が働いていることが予想できる。PEI 添加量が多いほうが、この静電相互作用が強かつ広範囲に作用することで、乾燥に伴う塗膜収縮に抗い、平均細孔径のより大きな塗膜構造を形成したものと考える。

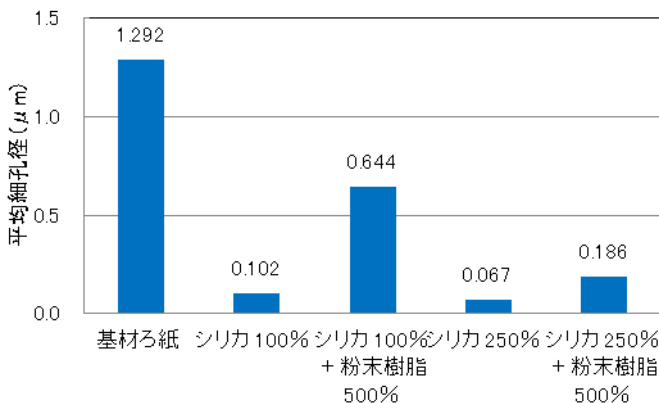


図7 CNF シリカ塗工紙の平均細孔径 (PEI10wt%添加)

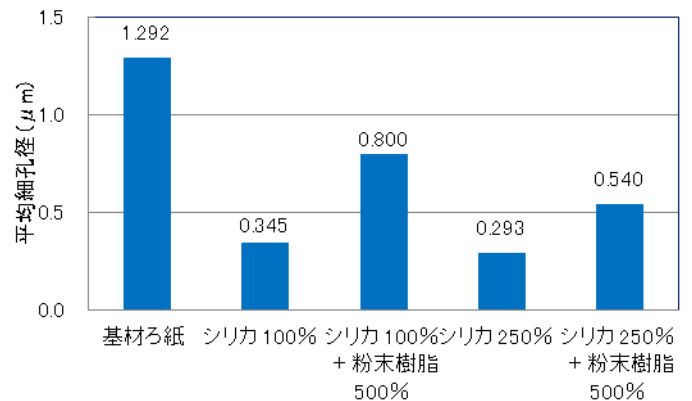


図8 CNF シリカ塗工紙の平均細孔径 (PEI25wt%添加)

図9に CNF シリカ塗工紙の湿潤比破裂強度と湿潤破裂強度を示す。球状粉末樹脂が無添加の試料について、PEI とメソポーラスシリカの添加量が異なる試料を並べている。図7と図8において平均細孔径を比較した PEI10wt%と PEI25wt%添加の試料では、基材ろ紙と比較して湿潤比破裂強度の向上は認められなかった。特に比破裂強度では破裂強度を坪量で除するため、CNF シリカ塗工紙では基材ろ紙よりも塗工量分で坪量が増加した結果、PEI10wt%添加試料では、比破裂強度は基材ろ紙をやや下回る結果となった。しかし PEI25wt%添加試料においては、湿潤破裂強度では基材ろ紙を上まわっており、複合化塗膜を形成することで湿潤破裂強度の向上には寄与していると考えられる。

さらに PEI の添加量を増加した PEI50wt%添加試料では、湿潤比破裂強度と湿潤破裂強度ともに最

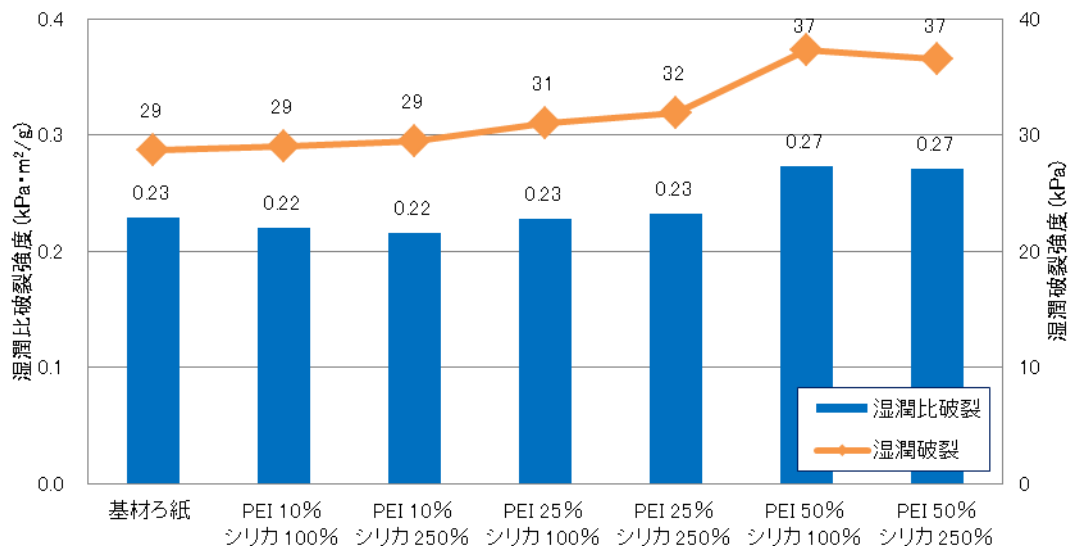


図9 CNF シリカ塗工紙の湿潤比破裂強度及び湿潤破裂強度

も高い値を示した。しかし、塗工紙の試作段階で、塗工液における凝集が激しく、基材表面全面を覆う塗膜は形成できなかった。メソポーラスシリカの比電荷量が CNF に比較して大きく、カチオン性の PEI の添加により、強い凝集作用が働いたものと考えられる。データは示さないが、PEI50wt% 添加試料では、平均細孔径の値も基材ろ紙と同等の値となった。

今回 CNF 塗膜への耐水性付与と多孔性塗膜形成の両立はできなかったが、今後は低分子量 PEI への代替や塗工液の流動性改善の目的で使用した CMC の増量等により改善を図りたい。さらに、CNF シリカ塗工紙は酵素や触媒の担体としての利用を想定しており、具体的な用途展開に向けても塗工液組成や塗工量等の最適化を図りたい。

ま と め

セルロースナノファイバー(CNF)を用いた塗工法による紙との複合化において、CNF 塗工シートの水系での利用を想定した耐水性の付与、及び多孔質材料であるメソポーラスシリカとの複合塗膜化について検討し、以下の結果を得た。

1. CNF 塗膜への耐水強度の付与では、カチオン性水性樹脂であるポリビニルアミン及びポリエチレニミンの添加が耐水強度の向上には有効であったが、製紙工程での使用量と比較するとかなり多量の樹脂を添加しなければ、耐水強度は発現しなかった。
2. CNF とメソポーラスシリカ等との複合化による多孔性塗膜の形成では、メソポーラスシリカに加えて、粒子径の大きい球状粉末樹脂を添加することで、多孔性塗膜の細孔径が制御できた。
3. CNF とメソポーラスシリカ等との複合化による多孔性塗膜シートは、酵素や触媒の担体としての利用が想定されるが、耐水強度の付与との両立が確立できておらず、今後具体的な用途を想定した塗工液組成及び塗工量等の最適化に向けた検討が必要である。

文 献

- 1) 佐藤明弘: 変性・改質によるセルロースナノファイバーの高機能化, 紙パルプ技術タイムス, 57-6, 43-46 (2014).
- 2) 石塚雅規, 齋藤継之, 江前敏晴, 磯貝明: TEMPO 触媒酸化パルプシートの特性解析, 機能紙研究会誌, No. 48, 23-30 (2009).
- 3) 根本純司, 楚山智彦, 齋藤継之, 磯貝明: セルロースナノファイバーを用いた多孔質シートの開発, 機能紙研究会誌, No. 50, 47-51 (2011).