

セルロースナノファイバーの添加が紙の物性に及ぼす影響

藤本真人 大橋俊平

Influence of various additional Cellulose nanofibers on paper properties

FUJIMOTO Manato and OHASHI Syunpei

近年、木材由来の新素材としてセルロースナノファイバー（以下 CNF）が注目を集めている。CNF を紙に活用しようとした場合、製紙メーカーの既存の設備・技術を用いて行える抄紙時の紙への内添が、最も活用しやすいといえる。しかし、CNF を内添した CNF 含有紙に関して、公開されている技術データは少ない。また、公開されている技術データでも CNF の歩留まりが悪いなどの問題点がある。

そこで、CNF の歩留まりが良い CNF 含有紙を試作し、各種物性値を調査することで、CNF 内添による紙への影響を検討した。また、CNF は製造方法により多くの種類が存在しており、CNF の製造方法による内添剤としての効果の違いを確認するため、各種 CNF を内添した種々の CNF 含有紙を試作し、各種物性を評価した。

キーワード：セルロースナノファイバー、歩留まり向上剤、内添

はじめに

CNF は、木材由来のナノ素材であり、自動車部材や化粧品への利用など幅広い分野で注目を集めている。同じセルロースからなる紙製品との相性も良い。現在は量やコストの面から中小企業が大量生産品に添加するのは困難な状況である。そこで、近い将来 CNF が大量生産や技術革新によって低価格化された際、県内製紙会社による製品開発を円滑に行うため、CNF 含有紙を試作・評価することが重要である。

また、CNF は製造方法の違いにより多くの種類があり、その物性も異なっている。製造方法は大きく分けて機械的に解繊する方法と、化学的に解繊する方法がある。機械的解繊方法として、グラインダー法やウォータージェット法、高圧ホモジナイザー法などがあり、化学的解繊方法として、TEMPO 酸化触媒法やリン酸エステル化法などがある。そこで、製造方法が異なる CNF を用いて、歩留まりが良い含有紙を試作し、物性への影響を調査したので報告する。

実験方法

1. CNF の観察

機械的解繊 CNF として(株)スギノマシン製 BiNF-i-s と増幸産業(株)製フィブリマを用意した。前者はウォータージェット法、後者はグラインダー法による摩砕で製造したものである。また、化学的解繊 CNF としては、TEMPO 酸化法の第一工業製薬(株)製レオクリスタ（以下 TOCN）を使用した。

機械的解繊 CNF は解繊具合によって繊維長・繊維幅が異なる。BiNF-i-s では、繊維長が極短の FMa、標準の WMa、極長の IMa、計 3 種類を使用した。フィブリマでは、針葉樹パルプを原料とした粗解繊と高解繊、計 2 種類を使用した。

解繊法の違いによる形状等を調査するため、(株)ニコン製生物顕微鏡 EXLIPSE LV 100ND にて形状観察を行った。観察方法として、微小な試料を観察する際に有用な、位相差観察法を採用した。

2. 試料調製

(1) パルプの叩解及び凝集剤の添加

主体となるパルプは針葉樹化学パルプ（以下 N 材）と広葉樹化学パルプ（以下 L 材）を使用した。CNF の歩留まりを良くするために、個々のパルプに熊谷理機工業(株)製自動式 PFI ミルにて、クリアラ

ンス 0.2mm、5000rpm で叩解処理を行った。

叩解処理だけでは CNF の歩留まりが悪いことが予想されたので、CNF の歩留まりを良くするため、凝集剤である Aldrich 製 PDADMAC を使用することとし、添加量はゼータ電位で決定した。叩解処理した絶乾質量 5 g のパルプに絶乾質量で 0.25g の CNF を添加し、水を加えて 500ml に調製したスラリーを、ゼータ電位測定用試料とした。このスラリーに PDADMAC を少量添加し、柴田科学器械工業(株)製プロペラ攪拌機 PR-600 を使い、攪拌速度 500rpm で 1 時間攪拌後、スペクトリス(株)製ゼータ電位計 SZP 06 にてゼータ電位を測定した。なお、ゼータ電位が 0mV になるまで、PDADMAC の添加、攪拌及び測定を繰り返した。

(2)デュアルポリマーシステムによる歩留まり向上剤の添加

凝集剤である PDADMAC 単独では CNF の歩留まりが悪い場合には、歩留まりをさらに向上させるためにデュアルポリマーシステム¹⁾を採用した。デュアルポリマーシステムにより、低分子量高カチオン性高分子電解質でパルプスラリー中のアニオン性物質を中和し、アニオン性高分子ポリマーで架橋作用により CNF を繊維に定着させることができる。カチオン剤は PDADMAC、アニオン剤はポリアクリルアミド系合成粘剤である明成化学工業(株)製パムオールを使用した。

(3)濾水度試験

PDADMAC およびパムオール（以下歩留まり向上剤）の添加量決定後、スラリーを調製し、(株)東洋精機製作所製カナディアン型叩解度試験機を用いて濾水度を測定した。

3. CNF 含有紙の試作及び物性評価

(1)スラリーの調製

CNF 含有紙の物性値と比較するため、パルプのみで試作するブランクシート用のスラリーを調製した。ブランクシートの坪量を 80g/m² とするために、叩解処理した絶乾質量 5 g のパルプを含むブランクシート用パルプスラリーを用意した。

次に、CNF 含有紙用パルプスラリーを調製した。坪量 84g/m² とするために、叩解処理した絶乾質量 5 g のパルプを含むパルプスラリーに、絶乾質量で 0.25g の CNF を加えた後、PDADMAC を所定量加えて、プロペラ攪拌機を用いて攪拌速度 500rpm で 1 時間攪拌した。パムオールを添加する必要がある場合は、前述のスラリーにさらにパムオールを所定量添加し、10 分間攪拌した。これらを CNF 含有紙用パルプスラリーとした。

(2)シートの試作

シートの試作には、熊谷理機工業(株)製角型シートマシン（25cm×25cm）を使用し、JIS P 8222 の標準手すき機による方法を参考に行った。すなわち、調製したスラリーを、150 メッシュのワイヤーを使用し、角型シートマシンにて水道水で抄紙し、吸取紙を重ねて第一プレス（圧力 410kPa で 5 分保持）、吸取紙を全て取替えて第二プレス（圧力 410kPa で 2 分保持）を行い、乾燥プレートに密着させて(株)東洋精機製作所製湿紙乾燥装置にて乾燥した。抄紙後は 23℃、50% の条件下で 1 晩以上調湿した。調湿したブランクシートと CNF 含有紙の重量差から、歩留まりを求めた。CNF の種類を変えながらスラリーを調製し、CNF 含有紙を試作した。

(3)物性評価

物性評価として、JIS 規格に準拠して、引張強さ（JIS P 8113）、耐折強さ（JIS P 8115）、透気抵抗度（JIS P 8117）、破裂強さ（JIS P 8112）、引裂強さ（JIS P 8116）、平滑度（JIS P 8119）を測定した。ブランクシートと各種 CNF 含有紙の物性を評価し比較することで、製造法の異なる CNF の添加による物性への影響を確認した。

4. 熱処理の影響調査

(1)熱処理したパルプへの CNF 添加の影響調査

熱処理したパルプに CNF を添加した場合の物性への影響を調査するために、ブランクシートに熱処理を行い離解後調製した熱処理したパルプのみで試作したブランクシートと、そのパルプに CNF を添加したシートを試作し（図 1 (a)）、引張強さ（JIS P 8113）を測定した。

主体となるパルプは、L 材と N 材を使用した。PFI ミルにて、L 材にクリアランス 0.2mm、5000rpm、N 材にクリアランス 0.2mm、10000rpm の条件で叩解処理を行った。叩解処理したパルプを用いて実験方法 3 (2) の要領でブランクシートを試作した。試作したブランクシートを(株)いすず製作所製恒温機にて文献²⁾を参考にして、105℃ の条件下で 24 時間静置し熱処理を行った。熱処理後、シートを取出して離解した。離解後、角型シートマシンを用いて再度シートを試作した（熱処理ブランク）。シート試

作、熱処理及び離解の流れを熱処理回数1回として、熱処理を0～4回行ったパルプスラリーを用いて、熱処理ブランクを試作し、23℃、50%の条件下で調湿後、引張強さ（JIS P 8113）の測定を行った。

次に熱処理を0～4回行ったパルプスラリーに、絶乾質量0.25gのWMA及び歩留まり向上剤を添加、攪拌した後、角型シートマシンを使用して、熱処理したパルプを用いたCNF添加紙を試作した（熱処理CNF添加紙）。23℃、50%の条件下で調湿後、引張強さ（JIS P 8113）の測定を行った。

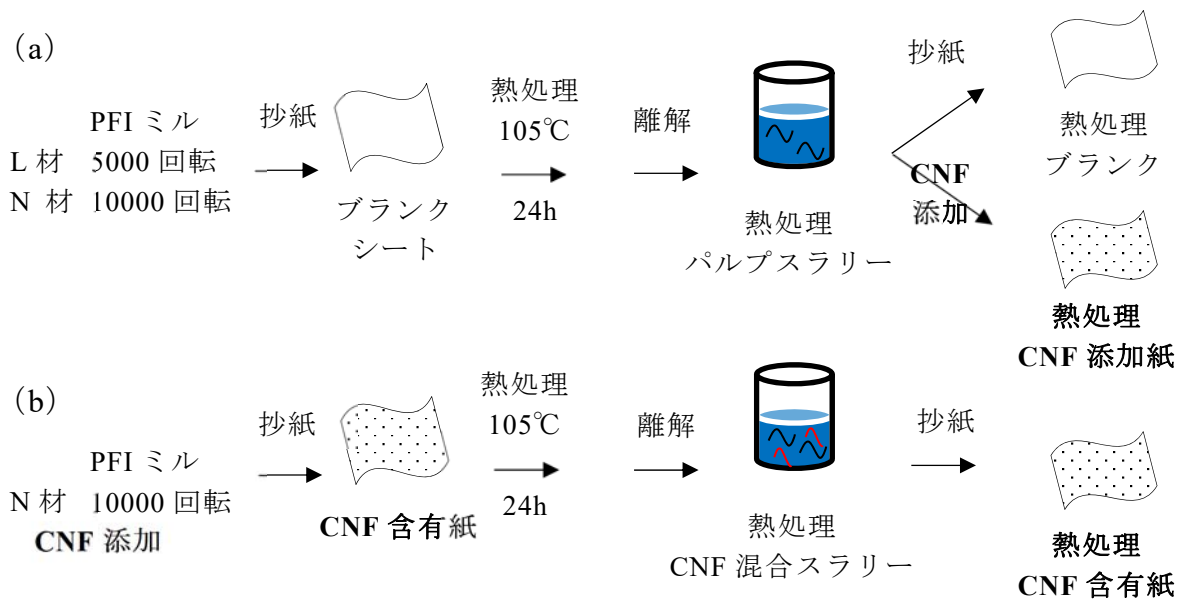


図1 熱処理方法の概要

(2) CNF含有紙への熱処理の影響調査

CNF含有紙への熱処理の影響を調査するために、CNF含有紙を試作後、熱処理及び離解した。CNF混合パルプスラリーを用いて、熱処理したCNF含有紙を試作し（図1 (b)）、引張強さ（JIS P 8113）を測定した。

主体となるパルプはN材を使用し、PFIミルにて0.2mm、10000rpmの条件で叩解処理を行った。実験方法3の要領でCNF含有紙を試作し（CNFはWMAを使用した）、実験方法4(1)の要領で熱処理、離解及びシート試作を行った（熱処理CNF含有紙）。試作の際、CNFが金網から抜け落ちることを極力防ぐため、歩留まり向上剤を所定量加えて十分に攪拌した。シート試作、熱処理及び離解を繰り返し、熱処理を1～4回行ったCNF混合パルプスラリーを用いて、熱処理CNF含有紙を試作し、引張強さ（JIS P 8113）を測定し、他の熱処理したシートと比較した。

(3) 熱処理による繊維への影響調査

熱処理による繊維の形状変化を調べるため、バルメット(株)製繊維長分布測定装置FS-5を用いて分析した。その際、微細繊維による影響を小さくするため、テフロン網（150メッシュ）を用いて十分に濾過し、微細繊維を取り除いたサンプルを作製し測定した。

結果と考察

1. CNFの観察

生物顕微鏡の位相差観察について、サンプル観察の一例を図2に示す。BiNFi-s、フィブリマともに、繊維長・繊維幅にバラつきが見られ、解繊具合が進むほど繊維長が短く、繊維幅が細くなることが確認できた。TOCNは今回の条件では観察できなかった。また、BiNFi-sに比べてフィブリマの方が、繊維からひげ状の繊維が発生していた。これは、BiNFi-sの製造方法はスラリー同士を衝突させて繊維を解繊させたウォータージェット法であるが、フィブリマの製造方法はマスコロイダー処理であるため、繊維に圧縮・剪断・転がり摩擦などの力がかかり、外部フィブリル化が進行したためであると考えられる。

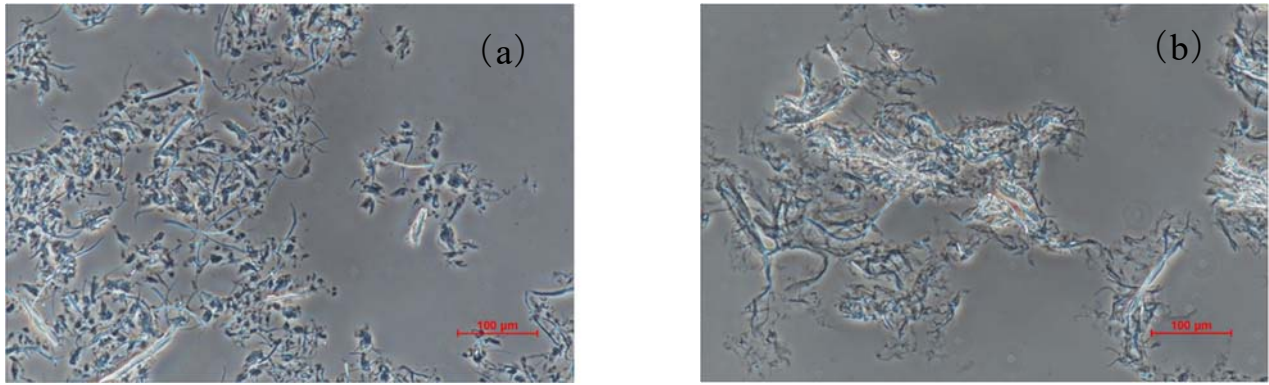


図2 生物顕微鏡での位相差観察 (a) BiNF-i-s (WMa) (b) フィブリマ (粗解繊)

2. ゼータ電位の測定結果及び歩留まり評価

ゼータ電位測定などから決定した、最終の歩留まり向上剤の添加量及び歩留まりを表1に示す。PDADMACの添加量は、ゼータ電位が0 mVとなる時点の量を採用した。パムオールは、添加量を変更しながらCNF含有紙を試作し、最も歩留まりが良い試作条件の添加量を採用した。L材はN材と比べて歩留まりが良く、FMaを除いた全てのCNFで、パムオールを添加せずに、歩留まりが良いCNF含有紙を試作することができた。一方、N材は歩留まりが悪く、粗解繊及びTOCN以外のCNFでは歩留まり向上剤のパムオールを使用した。しかしWMaは、パムオールを添加して歩留まりが59%と悪く、今回は、WMaとさらに繊維長が短いFMaは、歩留まりが良いCNF含有紙を試作するのは難しいと考え、試作を断念した。また、TOCNを用いるとPDADMACの量が、機械的解繊CNFより多くなった。これは、TOCNにはカルボキシル基が多く存在していることから、カチオン要求量が多くなったことが要因と考えられる。

表1 各種CNF添加時の歩留まり向上剤の添加量

N材 CSF 640ml				L材 CSF 427ml			
CNF	PDADMAC (mg)	パムオール (mg)	歩留まり (%)	CNF	PDADMAC (mg)	パムオール (mg)	歩留まり (%)
FMa				FMa	5.0	3.8	97
WMa	7.0	10	59	WMa	6.0		97
IMa	5.0	7.5	81	IMa	6.5		97
高解繊	6.0	5.0	76	高解繊	6.0		85
粗解繊	5.0		74	粗解繊	5.0		>99
TOCN	100		77	TOCN	100		>99

次に、カナディアン型叩解度試験機を用いて、濾水度を測定した結果を図3に示す。BiNF-i-sでは、FMaよりIMaの方が、つまりCNFの繊維長が長いほど濾水度は低くなる結果であった。一方、フィブリマでは粗解繊より高解繊の方が、つまりCNFの繊維長が短いほど濾水度は低くなる結果となった。

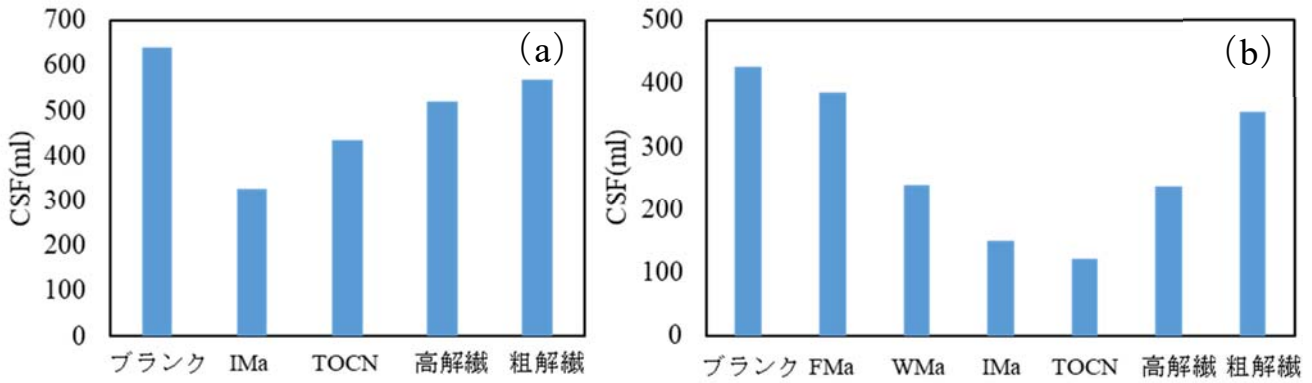


図3 濾水度測定結果 (a) N材 (b) L材

これらの結果から、機械的解繊方法によって CNF 添加による効果が異なることが示唆された。また、N 材、L 材に TOCN を添加する場合でも、濾水度が低くなることが確認できた。

3. 物性評価

各種物性評価の結果について図4に示す。CNF 添加による物性への影響は、透気抵抗度に対して最も大きかった。L 材を用いた CNF 含有紙は、今回測定した全ての物性値の向上が確認できた (図4 (b))。また、N 材を用いた CNF 含有紙は、引裂強さ以外の物性値の向上が確認できた (図4 (a))。引裂強さの減少については、叩解処理を促進すると、繊維間の結合点が増加するため、引張強さは向上するが、引裂強さは減少することが知られている³⁾。CNF を添加することで、繊維間の結合点が増加することが考えられることから、引裂強さが減少したと推測される。

次に、図4 (b) から BiNF-i-s では CNF の繊維長が長いほど (FMa : 極短、WMa : 標準、IMa : 極長)、CNF 添加による引裂強さ以外の物性値が向上するが、フィブリマでは、CNF の繊維長が短いほど (高解繊 : 短、粗解繊 : 長)、CNF 添加による引裂強さ以外の物性値が向上することが確認できた。これは、濾水度試験でも似た傾向がみられる。これらの原因は、機械的解繊の方法の違いによると考えられる。図2で確認できるとおり、マスコロイダーで処理した CNF では、外部フィブリル化が進行している。解繊が進むにつれて、外部フィブリル化が進行することで、繊維と CNF の接触面積が大きくなり、粗解繊の添加時と比べて、各種物性値が向上したと考えられる。

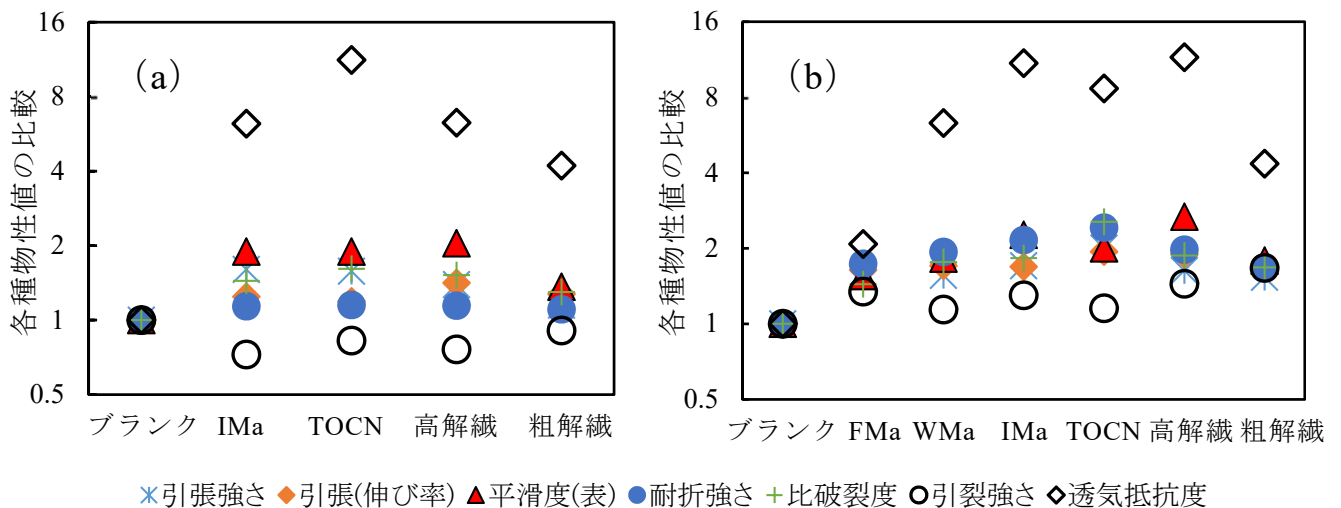


図4 各種 CNF 含有紙の各種物性値の比較 (ブランクを1として比較) (a) N材 (b) L材

以上の結果から、CNF 含有紙を試作するために CNF を選択する際には、濾水度の低下や物性値の向上を考えて、化学的解繊 CNF、機械的解繊 CNF のみならず、機械的解繊方法まで考慮する必要があることや、解繊具合を適切にする必要があることが示唆された。

4. 熱処理の影響調査

熱処理したパルプを用いたブランクシート及び CNF 添加紙の引張強さの結果と、パルプと CNF を混合して熱処理したスラリーで試作した CNF 含有紙の引張強さの結果を図 5 に示す。引張強さについて、N 材、L 材ともに熱処理したパルプに CNF を添加すると、引張強さの向上が確認できた。また、熱処理 CNF 含有紙の引張強さは、熱処理 CNF 添加紙より大きいことが確認できた。

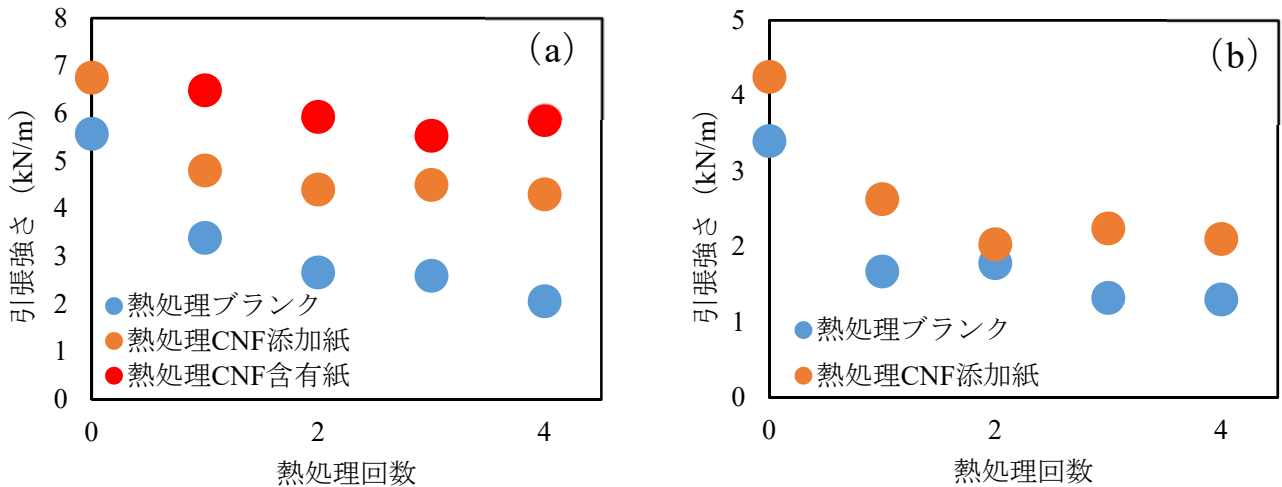


図 5 熱処理回数による引張強さの変化 (a) N 材 (b) L 材

次に熱処理の繊維への影響を調べるため、繊維長分布測定装置を用いて分析した、繊維幅の結果を図 6 に示す。図 6 (a) をみると、熱処理ブランク、熱処理 CNF 添加紙は熱処理回数 2 回で頭打ちとなるが、繊維幅が $23.5\mu\text{m}$ から $22.2\mu\text{m}$ に減少するのに対して、熱処理 CNF 含有紙は熱処理回数を増すにつれて繊維幅が $23.5\mu\text{m}$ から $25.7\mu\text{m}$ に増大することが確認できた。なお、繊維長については、熱処理による大きな変化は見られなかった。

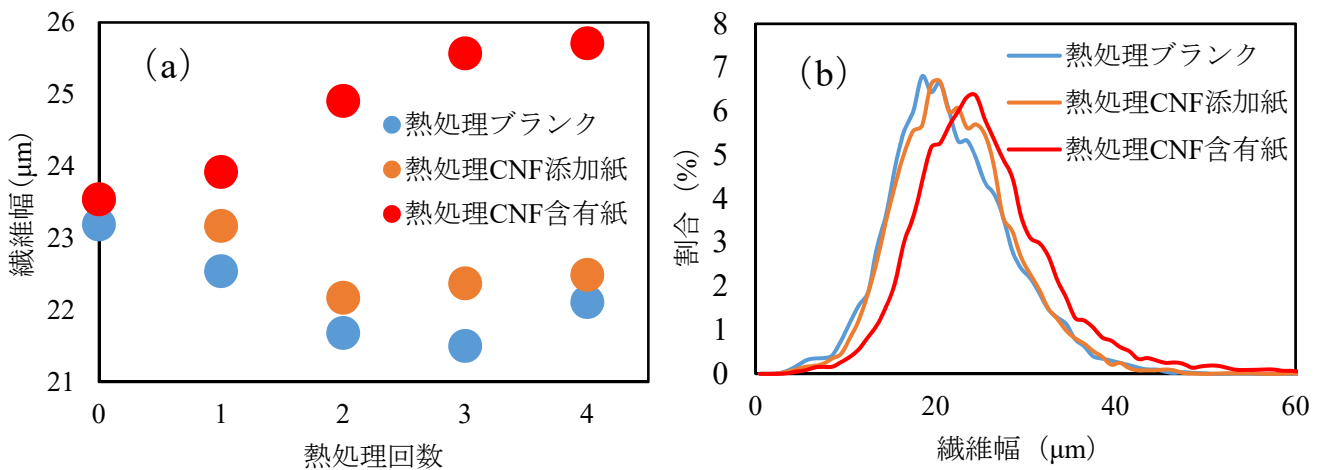


図 6 繊維長分布測定装置による結果
(a) 熱処理回数による繊維幅の変化 (b) 熱処理回数 4 回の繊維幅分布

以上の結果から、熱処理を行っても CNF 含有紙が引張強さを維持している理由として、通常のパルプは熱処理によって繊維幅が縮小し、繊維が固くなったのに対して、CNF を添加することで熱処理によって繊維幅は縮小されず、繊維の柔軟性が保たれ、繊維間の接触面積が維持されたためと推測できる。なお、CNF 添加紙は、CNF を熱処理後に添加したために、この効果が発現しなかったと考えられる。

ま と め

各種 CNF を用いた CNF 含有紙について、各種物性を評価し、次の結果を得た。

1. 歩留まり向上剤を添加することで、CNF の歩留まりが良い、CNF 含有紙を試作することができた。
2. CNF の種類の違いにより、濾水度、引張強さ、耐折強さ、透気抵抗度、破裂強さ、引裂強さ及び平滑度への影響が異なることが確認できた。
3. 機械的解繊 CNF では、解繊方法の違いにより、濾水度、引張強さ、耐折強さ、透気抵抗度、破裂強さ、引裂強さ及び平滑度への影響が異なることが確認できた。
4. 熱処理をしたパルプに CNF を内添すると、引張強さの向上が確認できた。また、CNF 含有紙ではブランクや CNF 添加紙と比べて、熱処理による引張強さ減少の影響が少なかった。

文 献

- 1)滝沢一郎他:紙パルプ製造技術シリーズ⑤紙料の調成(紙パルプ技術協会)p.115-121(1992).
- 2)小瀬亮太:リサイクルパルプ繊維から成る軽量化紙の開発,科学研究費助成事業 成果報告書(2018).
- 3)門屋卓,角祐一郎,吉野勇:新・紙の科学,松下忠編(有)中外産業調査会)p.143-146(1989).