

## セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化

— CNFの内添紙への利用 —

製紙科 山口智久\*  
 CNF科 白井 圭\*\* 齊藤将人\*\*\*

## Activation of regional industry by utilizing cellulose nanofiber

— Utilizing CNF by adding to paper —

Tomohisa YAMAGUCHI, Kei SHIRAI and Masato SAITO

Cellulose nanofibers (CNF) are biomass materials obtained from plant fibers such as wood, and it is expected that they will be used as new materials in a wide range of industrial fields. However, little technical information on CNF has been published in each field, including the paper field.

In this study, we aimed to use CNF as paper making materials. We evaluated the effects when adding CNF to paper using different manufacturing methods and multiple manufacturers.

We measured freeness as an evaluation of papermaking materials, and tensile strength, burst strength, bend-resistance, tear strength, air permeability, brightness, opacity, and area of handsheet as an evaluation of paper. The results were that freeness reduced in accordance with increases in the addition rate of CNF. It was found that half of the added CNF remains in paper. It was also found that when CNF of about 4% of the weight of a handsheet is included, the tensile strength is increased by 10% or more over a handsheet without CNF, and the addition of CNF increased air permeability.

Keywords : Cellulose nanofiber (CNF), paper, freeness, tensile strength

キーワード : セルロースナノファイバー (CNF)、紙、ろ水性、引張強さ

## 1 はじめに

セルロースナノファイバー（以下、CNFという）は、木材などの植物繊維から得られるバイオマス素材で幅が数nmから数十nm程度で、長さが幅の100倍以上を有する繊維状物質であり、鉄の5倍以上の強度、ガラスの50分の1程度の低線熱膨張率という特性を持つ新素材として幅広い産業分野への利用が期待されている<sup>1)</sup>。CNFの製造方法としては、大きく分けて化学的に解繊する手法と機械的に解繊する手法がある。化学的な解繊方法としてはTEMPO酸化触媒法<sup>2)</sup>やリン酸エステル化法<sup>3)</sup>などがあり、機械的な解繊方法としてはグラインダー法<sup>4)</sup>やウォータージェット法<sup>5)</sup>、高圧ホモジナイザー法<sup>6)</sup>などがある。

静岡県では、県内地域企業がCNFを用いた製品開発を行うための支援を推進しているが、種類の異なるCNFを利用した際の紙に対する添加効果の差などの公開された技術的データが少ないことなどから、企業が興味を持っているにもかかわらず、研究開発にはハードルが存在する。そのため、県内地域企業がCNFを用いた紙製品の開発にチャレンジするために必要な技術的情報を提供することや具体的な用途開発につながる基礎データ<sup>7,8)</sup>を提供することは重要である。

本報では、製紙原料としてCNFを利用し、製造メーカーや製造方法の異なる複数のCNFを用いた。CNFを紙へ添加した際の引張強さや透気抵抗度などの紙の物性を評価したので報告する。

\*) 現 環境衛生科学研究所 大気水質部

\*\*) 現 新産業集積課

\*\*\*) 現 機械電子科

## 2 方法

### 2.1 手すき紙の調製方法

#### (1) 原料

市販の広葉樹さらしクラフトパルプ（以下、LBKPという。）のパルプシートを用いた。

またCNFとして、メーカーや製造方法の異なる4種類を用いた（表1）。本報では、それぞれ化学的解繊A、機械的解繊B、機械的解繊C、機械的解繊Dとする。なお、CNF化するために化学的処理方法を用いたものを化学的解繊、機械的処理方法を用いたものを機械的解繊とする。

#### (2) 原質の調製

LBKPを大型パルプ離解機（熊谷理機工業㈱製）を用いてLBKP濃度3%（w/w）で離解し、JIS P 8221-1：1998に規定されているビーターでろ水度400mL CSFとなるようにLBKP濃度2.5%（w/w）でこう解した。その後、LBKP濃度1%（w/w）となるように水で希釈し、スラリーを調製した。LBKP濃度1%（w/w）スラリーに4種類のCNFを対LBKPでそれぞれ所定量添加し、原質とした。

なお、原質の調製時にLBKPの絶乾重量に対して添

加するCNFの絶乾重量の割合を、本報では添加率と表現する。

#### (3) 手すき紙の調製

JIS P 8222：2015パルプ一試験用手すき紙の調製方法一標準手すき機による方法に準じてシートを形成した。ただし、金網は目開き180 $\mu$ m（80mesh）、手すき機は角型シートマシン（熊谷理機工業㈱製）を用いた。原質は、次の①、②のとおり処方した。①歩留まりの評価に用いる手すき紙は、表2のとおり処方した。②引張強さ、破裂強さ、耐折強さ、引裂強さ、透気抵抗度、白色度、不透明度の測定に用いる手すき紙は、表3のとおり処方した。なお、CNFの添加率が10%（w/w）と20%（w/w）の際には、真空脱水装置付き角型シートマシン（熊谷理機工業㈱製）を用いて-70kPaまで減圧し、脱水開始10秒後から真空脱水を行った。①、②の方法で調製したシートは回転型乾燥機（熊谷理機工業㈱製）を用いて90℃で4分間乾燥した。

### 2.2 評価方法

#### (1) 原質の評価試験

JIS P 8121-2 パルプ一ろ水度試験方法一第2部：

表1 本報で用いた4種類のCNF

CNF種類	化学的解繊A	機械的解繊B	機械的解繊C	機械的解繊D
繊維幅*	3~10nm	数nm~80nm (一部~2 $\mu$ mの 繊維も含有)	数nm~50nm (一部~1 $\mu$ mの 繊維も含有)	数nm~50nm (一部~5 $\mu$ mの 繊維も含有)
重合度	357	549	571	814
粘度** (mPa·s)	2556	310	556	601

表2 歩留まりの評価に用いた手すき紙の処方

	CNFの添加率を変化させた場合	LBKPの絶乾坪量を変化させた場合
LBKPの絶乾坪量	64 g/m <sup>2</sup>	32, 48, 64, 96 g/m <sup>2</sup>
CNFの添加率	4~10% (w/w)	5% (w/w)

表3 評価に用いた手すき紙の処方

評価項目	引張強さ、破裂強さ、耐折強さ、 引裂強さ、透気抵抗度、白色度、不透明度
CNFの添加率	0~20% (w/w)
原質の投入量	絶乾坪量64g/m <sup>2</sup>

## 【報告】

カナダ標準ろ水度法に準じてろ水度を測定した。

## (2) 手すき紙の評価試験

### ア 歩留まり測定

歩留まり測定では、①LBKPの坪量を64g/m<sup>2</sup>とし、CNFの添加率を4～10% (w/w) まで変化させた場合と、②CNFの添加率を5% (w/w) とし、LBKPの坪量を32～96g/m<sup>2</sup>まで変化させた場合における、CNFの紙中の歩留まりを測定した。①、②の評価に用いた手すき紙の調製方法を以下に示す。

①では2.1 (3) の方法で調製した手すき紙のうち、LBKP濃度1% (w/w) スラリーを原質とした手すき紙をブランクとした。LBKP濃度1% (w/w) スラリーにCNFを所定量添加した原質を、小型攪拌機により充分攪拌後、LBKPの坪量が64g/m<sup>2</sup>となるよう調製した手すき紙を歩留まり測定用CNF内添紙とした。

②では2.1 (3) の方法で調整した手すき紙のうち、LBKP濃度1% (w/w) スラリーを原質とし坪量が32g/m<sup>2</sup>、48g/m<sup>2</sup>、64g/m<sup>2</sup>、96g/m<sup>2</sup>となるよう調製した手すき紙をブランクとした。LBKP濃度1% (w/w) スラリーにCNF添加率を5% (w/w) とした原質を、小型攪拌機により充分攪拌後、LBKPの坪量が32g/m<sup>2</sup>、48g/m<sup>2</sup>、64g/m<sup>2</sup>、96g/m<sup>2</sup>となるよう調製した手すき紙を歩留まり測定用CNF内添紙とした。

なお、①、②でブランク及び歩留まり測定用CNF内添紙は各10枚調製した。

調製したブランク及び歩留まり用CNF内添紙各10枚を重ねて105℃の送風定温乾燥機 FC-610 (アドバンテック東洋(株)製) に入れ、絶乾状態になるまで乾燥した。そしてブランクと歩留まり用CNF内添紙の絶乾重量差を測定枚数の10で割った値を手すき紙に留まったCNF量とした。2.1 (3) の方法で手すき紙を調製する際の、角型シートマシンに投入したCNF量に対する手すき紙に留まったCNF量の割合を手すき紙への歩留まりとした。

### イ 手すき紙の大きさ

隣り合う2つの角の中央から辺に対して平行に一辺の長さを測定し、それに直交するようもう一辺の長さを測定する。その値を測定値として手すき紙の大きさを求めた。この操作を手すき紙10枚に対して行い、その平均値を面積とした。

### ウ 引張強さ

JIS P 8113 : 2006 紙及び板紙—引張特性の試験方法—第2部 : 定速伸張法により引張強さを測定した。

### エ 破裂強さ

JIS P 8112 : 2008 紙—破裂強さ試験方法により破裂強さを測定した。

### オ 耐折強さ

JIS P 8115 : 2001 紙および板紙—耐折強さ試験方法—MIT試験機法により耐折強さを測定した。

### カ 引裂強さ

JIS P 8116 : 2000 紙—引裂強さ試験方法—エルメンドルフ形引裂試験機法により引裂強さを測定した。

### キ 透気抵抗度

JIS P 8117 : 2009 紙及び板紙—透気度及び透気抵抗度試験方法 (中間領域) —ガーレー法—6 王研式試験機法により透気抵抗度を測定した。

### ク 白色度

JIS P 8148 : 2001 紙、板紙及びパルプ—拡散青色光反射率の測定—室内昼光条件 (ISO白色度) の測定方法により白色度を測定した。

### ケ 不透明度

JIS P 8149 : 2000 紙及び板紙—不透明度試験方法 (紙の裏当て) —拡散照明法に準じて不透明度を測定した。不透明度は、10枚の手すき紙についてドライヤー面を表として測定を行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 原質の評価試験結果

CNFを添加することで原質のろ水度に与える影響の試験結果を図1に示す。CNFの種類によらずCNF添加率の増加に伴い、ろ水度は低くなった。このことから

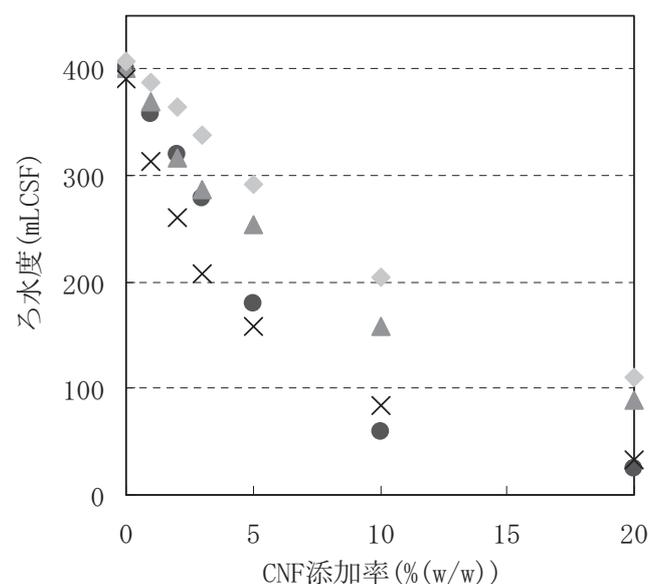


図1 CNFの添加に伴うろ水度の変化

●: 化学的解繊A、▲: 機械的解繊B、◆: 機械的解繊C、×: 機械的解繊D。

CNFを製紙原料として用いる際、多量に添加すると抄造時に抄紙ワイヤーからのろ水性が悪化する恐れがあり、注意を払う必要がある。

### 3.2 手すき紙の評価試験結果

手すき紙中のCNFの歩留まりの評価結果を図2、図3に示す。図2に近似直線を引くと、LBKPの坪量が一定であれば、CNFの歩留まりに大きな変化がなく、機械的解繊B、C、Dの手すき紙への歩留まりが4割～6割程度であった。図3からCNFの添加率が一定の際には、LBKPの坪量が増加するに伴いCNFの歩留まりが増加した。これらのことから、CNFの歩留まりはLBKPに対するCNFの添加率よりも、LBKPの坪量が支配的であることがわかった。

図3の各CNFについて近似直線を引き、その1次式から2.2 (2) イ～ケの試験に用いた4種類のCNFについて、CNFの歩留まりを考慮した手すき紙のCNF配合率を求めた(図4)。化学的解繊Aの配合率は、同じ添加率の機械的解繊B、C、Dの配合率に比べて2分の1から3分の1程度であった。なお、本報でいう配合率とは、手すき紙の重量に対する歩留まったCNFの重量の割合である。

CNFを添加した手すき紙の大きさの測定結果を図5に示す。CNFの配合率の増加に伴い調製した手すき紙は収縮した。CNF配合率による手すき紙収縮は、化

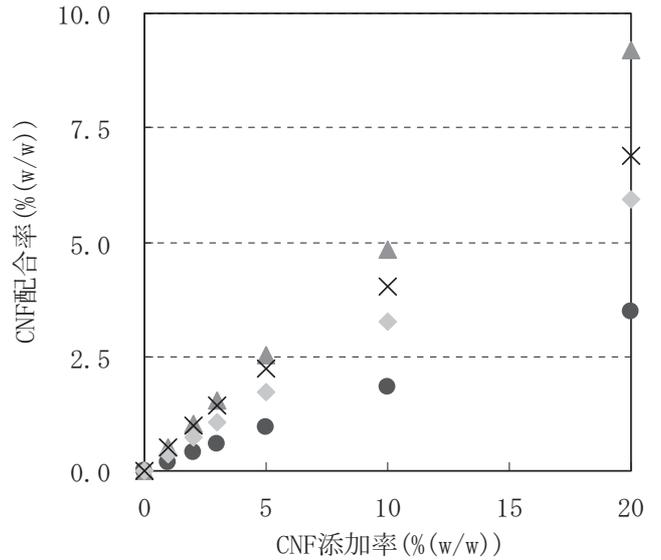


図4 歩留まりから求めた坪量64g/m<sup>2</sup>でのCNF添加率と配合率

●:化学的解繊A、▲:機械的解繊B、  
◆:機械的解繊C、×:機械的解繊D。

学的解繊Aを添加した際が最も大きかった。

CNFを添加した手すき紙の比引張強さの測定結果を図6に示す。化学的解繊Aを添加した際の強度増加効果が最も大きく、4% (w/w) 程度の配合率でCNF未添加の手すき紙に比べて比引張強さが約30%増加した。機械的解繊B、C、Dを添加した際には同程度の配合率で10～20%の引張強さの増加となった。

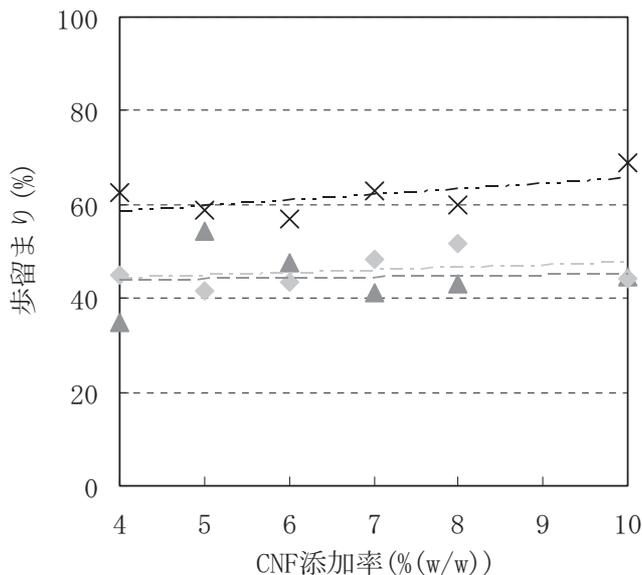


図2 LBKP坪量64g/m<sup>2</sup>でのCNF添加率による歩留まりの変化

\*近似直線は、各CNFの添加による歩留まりの変化を表す。  
▲:機械的解繊B、◆:機械的解繊C、  
×:機械的解繊D。

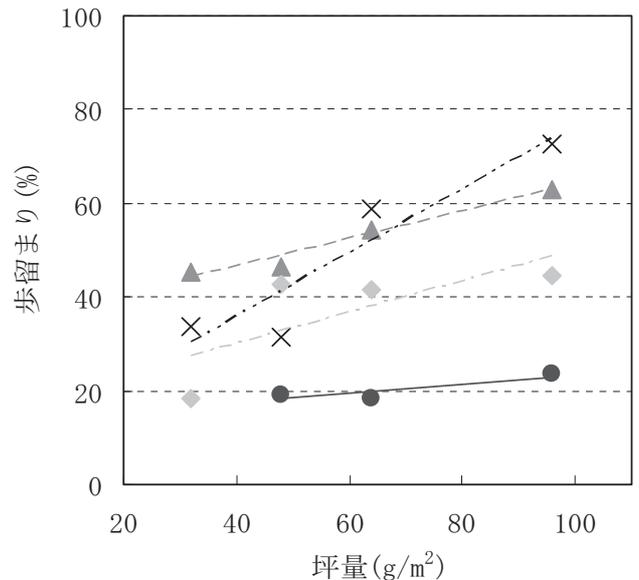


図3 CNF添加率5% (w/w) でのLBKPの坪量の違いによる歩留まりの変化

\*近似直線は、LBKPの坪量変化に伴う各CNFの歩留まり変化を表す。  
●:化学的解繊A、▲:機械的解繊B、  
◆:機械的解繊C、×:機械的解繊D。

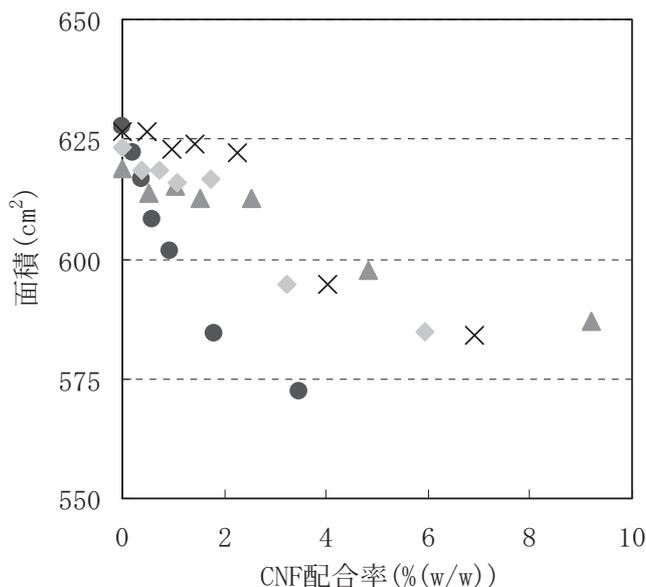


図5 CNFの添加による手すき紙の大きさ変化

●:化学的解繊 A、▲:機械的解繊 B、  
◆:機械的解繊 C、×:機械的解繊 D。

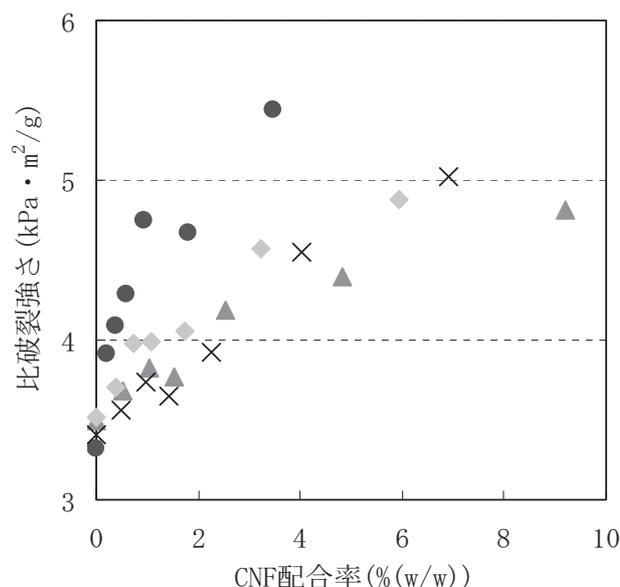


図7 CNFの添加による比破裂強さの変化

●:化学的解繊 A、▲:機械的解繊 B、  
◆:機械的解繊 C、×:機械的解繊 D。

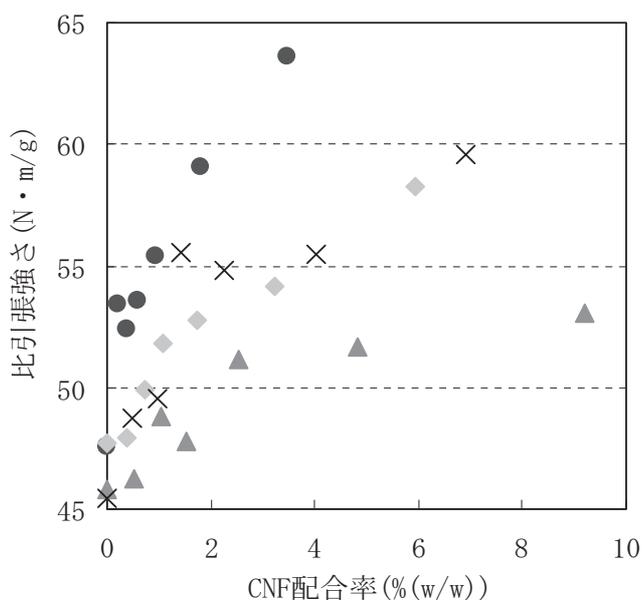


図6 CNFの添加による比引張強さの変化

●:化学的解繊 A、▲:機械的解繊 B、  
◆:機械的解繊 C、×:機械的解繊 D。

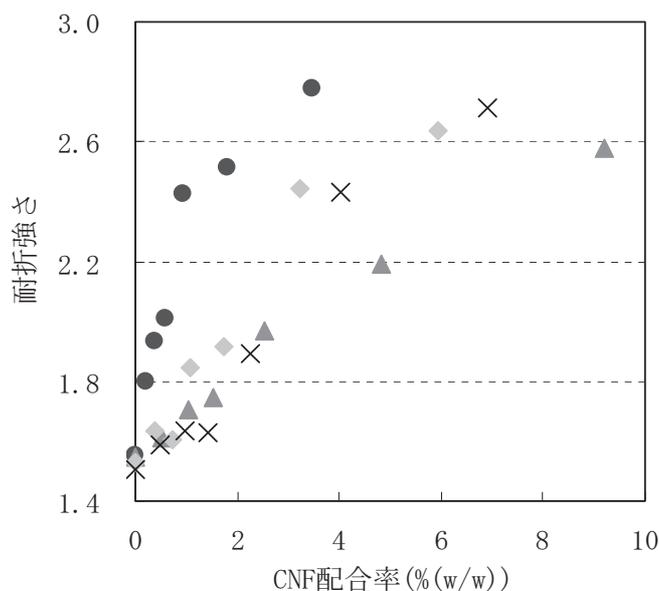


図8 CNFの添加による耐折強さの変化

●:化学的解繊 A、▲:機械的解繊 B、  
◆:機械的解繊 C、×:機械的解繊 D。

CNFを添加した手すき紙の比破裂強さの測定結果を図7に示す。CNFの添加により比破裂強さは増加する傾向であった。比破裂強さの増加は化学的解繊Aが最も大きく、機械的解繊Bが最も小さかった。

CNFを添加した手すき紙の耐折強さの測定結果を図8に示す。CNFの配合率の増加に伴い、耐折強さは増加する傾向を示した。化学的解繊Aを添加した場合が最も増加効果が大きく、続いて機械的解繊C、D、増加効果が最も小さいのは機械的解繊Bであった。

CNFを添加した手すき紙の比引張強さの測定結果を

図9に示す。CNFの配合率の増加に伴い、比引張強さは減少する傾向を示した。シングルナノファイバーである化学的解繊Aの配合率に伴う比引張強さの減少割合が、機械的解繊B、C、Dに比べて大きかった。

CNFを添加した手すき紙の透気抵抗度の測定結果を図10に示す。TEMPO酸化CNFを添加した場合に透気抵抗度が大きく増加することが報告されている<sup>9)</sup>が、今回用いた4種類のCNFについても配合率の増加に伴い透気抵抗度は増加する傾向にあった。化学的解繊Aを添加した際の透気抵抗度の増加が顕著に大きく、

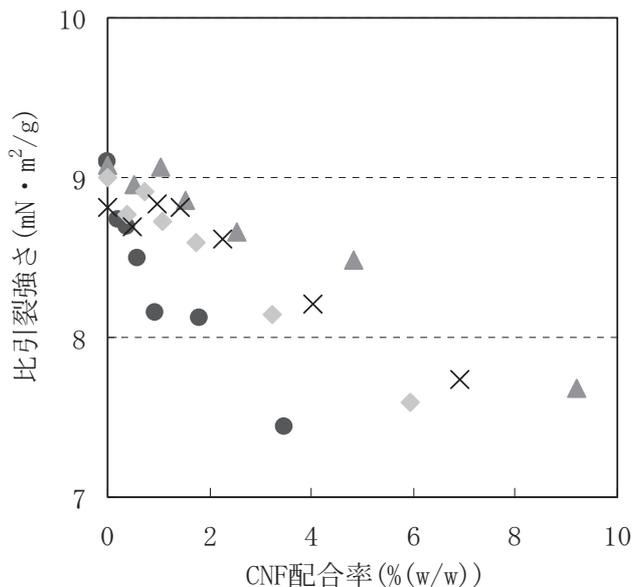


図9 CNFの添加による比引裂強さの変化  
 ●: 化学的解繊A、▲: 機械的解繊B、  
 ◆: 機械的解繊C、×: 機械的解繊D。

4% (w/w) の配合でCNF未添加の手すき紙より3,000倍以上増加した。

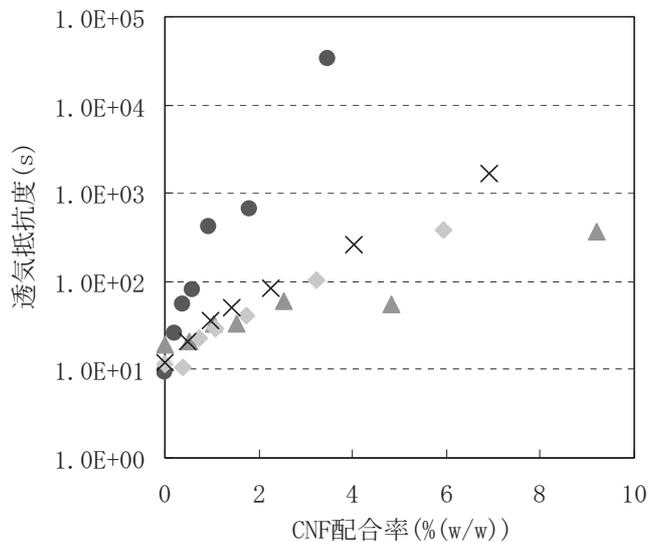


図10 CNFの添加による透気抵抗度の変化  
 ●: 化学的解繊A、▲: 機械的解繊B、  
 ◆: 機械的解繊C、×: 機械的解繊D。

CNFを添加した手すき紙の白色度の測定結果を図11に示す。CNFの配合率の増加に伴い白色度は低下した。機械的解繊Cは2% (w/w) CNFの状態を目視により淡黄色が確認されたため、白色度の低下が大きくなったと考えられる。

CNFを添加した手すき紙の不透明度の測定結果を図12に示す。CNFの配合率の増加に伴い不透明度は低下した。配合率による各CNFでの不透明度の低下

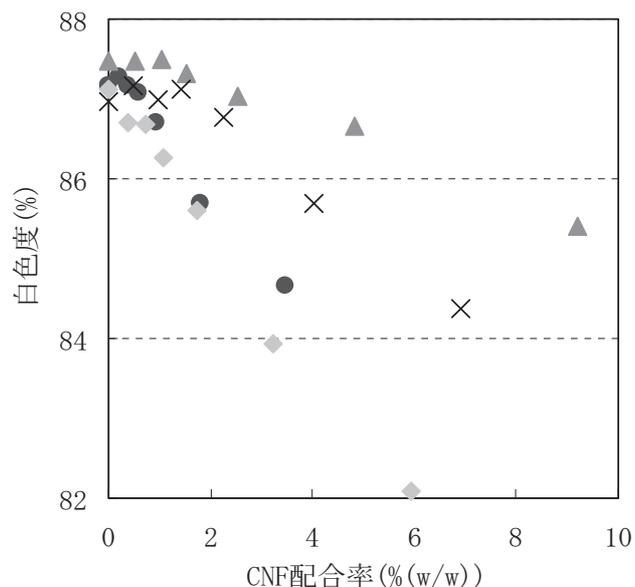


図11 CNFの添加による白色度の変化  
 ●: 化学的解繊A、▲: 機械的解繊B、  
 ◆: 機械的解繊C、×: 機械的解繊D。

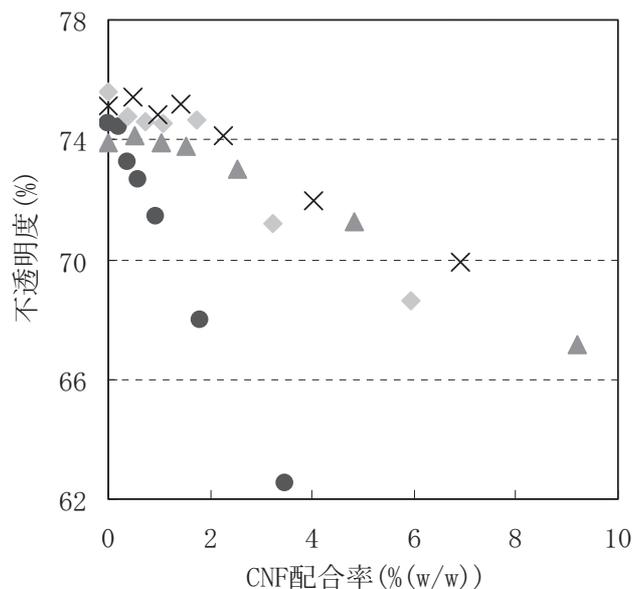


図12 CNFの添加による不透明度の変化  
 ●: 化学的解繊A、▲: 機械的解繊B、  
 ◆: 機械的解繊C、×: 機械的解繊D。

割合は、機械的解繊B、C、Dは大きな差が見られず、化学的解繊Aで大きく低下した。

#### 4 まとめ

CNFを製紙原料として利用することを目的として、製造メーカーや製造方法の異なる4種類のCNFを添加した際の原質のろ水性への影響や、各種CNFの歩留まり、紙物性について評価を行った。

CNFを添加することでろ水度が低下することが明らかになった。CNFの手すき紙への歩留まりは坪量が64g/

## 【報告】

m<sup>2</sup>程度であれば機械的解繊CNFでは4割～6割で、化学的解繊Aはそれよりも歩留まりが低かった。このことから、本報で使用したCNFでは、少なくとも添加したうちの半分程度は網から抜け落ちてしまうことが確認された。CNFを添加することによる手すき紙の物性変化について、引張強さ、破裂強さ、耐折強さ、引裂強さ、透気抵抗度、白色度及び不透明度を測定した。CNFの種類によらず測定項目において増加、減少の傾向は同じであったが、増加、減少の割合に違いが見られた。4種類のCNFの中で化学的解繊Aの添加が引張強さ、破裂強さ、耐折強さ及び透気抵抗度を最も増加させ、手すき紙の収縮、引裂強さの減少、不透明度の低下が最大だった。また、機械的解繊B、C、Dの中でも増加、減少の割合が異なっていた。

これらの測定結果から紙に添加した場合、引張強さや耐折強さなどの強度を増加や透気抵抗度の増加効果は、化学的解繊CNFの添加効果が機械的解繊CNFより大きいことがわかった。しかしながら、化学的解繊Aの紙中への歩留まりは機械的解繊B、C、Dに比べて低く、取り扱い時には歩留まりを増加するための処方が必要だと考えられた。

## 参考文献

- 1) ナノセルロースフォーラム：「図解よくわかるナノセルロース」，初版（日本工業新聞社，東京），磯貝明 他 編集，pp.20-27（2015）。
- 2) 磯貝明：TEMPO酸化セルロースナノファイバーの

調製と特性解析，東京大学農学部演習林報告，126，1-43（2012）。

- 3) 酒井紅 他：リン酸エステル化によるセルロースナノファイバーの製造とその応用展開，紙パ技協誌，72（1），55-58（2018）。
- 4) 矢野浩之：セルロースナノファイバーの製造と利用，機能紙研究会誌，49，15-20（2010）。
- 5) 大塚和弘 他：第9節 超高压ウォータージェット技術を利用したCMCのナノファイバー化，「セルロースナノファイバーの調製、分散・複合化と製品応用」，第2版（樹技術情報協会，東京），田崎裕人編集，pp.108-112（2016）。
- 6) 小野博文 他：第6章 ナノセルロースの製造，「ナノセルロースの製造技術と応用展開」，初版，（株シーエムシー・リサーチ，東京），磯貝明監修，ナノセルロースフォーラム編集，pp.42-51（2016）。
- 7) 齊藤将人 他：セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化－薬品レスタオルペーパーの開発－，静岡県工業技術研究所研究報告，第11号，99-101（2018）。
- 8) 白井圭 他：セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化－CNF塗工紙の透気抵抗度、耐油性及び印刷特性の評価－，静岡県工業技術研究所研究報告，第11号，87-94（2018）。
- 9) 川崎雅行 他：TEMPO酸化CNFの紙製品への適用，紙パ技協誌，71（4），30-34（2017）。