

## 茶葉CNFの調製法と塗工布の特性評価

CNF科 河部千香 齊藤将人\*  
東京家政大学大学院 佐々木香織 濱田仁美

### Method of Preparing Green-Tea-Derived Cellulose Nanofiber and Investigation into the Characteristics of a Cellulose Nanofiber Coating on Fabrics

Chika KAWABE, Masato SAITO, Kaori SASAKI and Hitomi HAMADA

To investigate the effect of green-tea-derived cellulose nanofiber (CNF) coating on fabrics, we studied the characteristics of the green-tea-derived CNF coating on cotton fabrics.

The CNF used in this study was derived from leaves and stems of the green tea cultivated in Shizuoka prefecture and, for comparison, hardwood bleached kraft pulps (LBKP). Because the CNF, which has high viscosity, was needed for a uniform coating, components excluding cellulose were extracted from leaves and stems of green tea and we successfully obtained high viscous green-tea-derived CNF. The CNF was prepared by two mechanical methods, the water jet method and the ball mill method.

The fiber diameter of green-tea-derived CNF obtained by a scanning probe microscope was seen to be smaller than that of hardwood derived CNF. The resistance to air permeation and the heat retention property increased after the CNF coating. The coated CNF was able to cover and fill in pores in the substrates and prevent the air permeation and heat diffusion. The green-tea-derived CNF coated fabrics showed the good deodorizing performance of ammonia. The deodorizing performance seems to be caused by the chemical component of green tea, not physical adsorption into pores in the CNF network. The other CNF coated fabrics did not show the deodorizing performance of ammonia even though the fiber diameter of CNF is as small as that of the CNF derived from green tea.

Keywords : Cellulose nanofiber, Coating, Fabric, Green tea

セルロースナノファイバー、塗工、繊維、緑茶

#### 1 はじめに

セルロースナノファイバー（以下、CNFという。）は木材や綿花、柑橘系等の非木材などから作製され、様々な報告がなされている<sup>1, 2)</sup>が、布又は不織布にCNFを塗工することにより、ガスバリア性や保温性などの機能性が向上することも報告されている<sup>3)</sup>。一方で、静岡県の特産品である茶は抗菌防臭性や抗酸化性など、多機能であることが知られている<sup>4)</sup>ことから、茶から作製したCNFを布や不織布の加工に適用することで高付加価値な製品の開発が期待できる。

本研究では、塗工が可能な高粘度の茶葉のCNFの作製に向けて、様々な条件の前処理法やCNF作製方法、作製したCNFの布や不織布への定着方法につい

て検討した。また、出来上がった塗工布の各種特性の評価を行ったので報告する。

#### 2 方法

##### 2.1 CNFの作製

(1) ボールミル法によるCNFの作製

ア 広葉樹漂白クラフトパルプ

市販の広葉樹漂白クラフトパルプ（以下、LBKPという。）に蒸留水を加えて3%（w/w）になるように調製し、1回の処理量を200～240gとして、特別な記載が無い限り750分間粉碎処理を行った。粉碎に用いた遊星ボールミル PM400（楦レッチェ製）は容量500mLで、内側がジルコニア製の円柱型容器4つから成り、この

\*) 現 機械電子科

中に平均直径 2 cmのジルコニア製ボールを25個投入し、100rpmで粉碎処理をした。この方法により作製したCNFを以下「ボールミル法LBKP CNF」と表記する。

#### イ 茶葉CNF

市販の茶葉（静岡上煎茶 高級一番茶。(大井川茶園製)）に蒸留水を加えて 5 % (w/w) になるように調製し、2.1 (1) ア と同様の方法により500分間粉碎処理をした。この方法により作製したCNFを以下「茶葉CNF」と表記する。

#### ウ 抽出茶葉

##### A. 冷水可溶分抽出茶葉

室温の蒸留水 5 Lに 2 % (w/w) スラリーになるように茶葉を投入し、150分間攪拌した。ろ過 (No.1ろ紙 (アドバンテック製)) 後、残さを2.1 (1) ア と同様の方法により500分間粉碎処理をした。

##### B. 熱水可溶分抽出茶葉

約80°Cの蒸留水 5 Lに 2 % (w/w) スラリーになるように茶葉を投入し、180分間攪拌した。ろ過後、残さを2.1 (1) ア と同様の方法により500分間粉碎処理をした。

##### C. 有機溶媒可溶分抽出茶葉

メタノール50mLとトルエン100mLの混合溶媒に約10gの茶葉を投入し、ソックスレー抽出器を用いて360分間還流を行った。

##### D. 無機・有機混合溶液可溶分抽出茶葉

メタノール680mLと蒸留水340mLの混合溶媒に1.5 % (w/w) スラリーになるように茶葉を投入し、60分間還流を行った。ろ過後、残さを2.1 (1) ア と同様の方法により500分間粉碎処理をした。

##### E. 熱水可溶分及び有機溶媒可溶分抽出茶葉

約80°Cの蒸留水 5 Lに 2 % (w/w) スラリーになるように茶葉を投入し、180分間攪拌した。ろ過後、残さを沸点に近いエタノール 2 Lに投入し、180分間攪拌した。さらにろ過後、残さを2.1 (1) ア と同様の方法により、特別な記載が無い限り500分間粉碎処理をした。この方法により作製したCNFを以下「ボールミル法抽出茶葉CNF」と表記する。

#### (2) ウォータージェット法によるCNFの作製

##### ア LBKP

2.1 (1) ア と同様の方法により200分間粉碎処理を行ったLBKPのCNFスラリーを6倍に希釈し、全量を用いて、超高压湿式微粒化装置 スターバーストラボ HJP-25005W (株スギノマシン製) により15回の粉碎処理を行った。この方法により作製したCNFを以下「ウォー

タージェット法LBKP CNF」と表記する。

#### イ 抽出茶葉

2.1 (1) ウ E.の方法により抽出処理した茶葉をろ過した後、5 % (w/w) になるように調製し、2.1 (2) アと同様な方法により前処理後、15回の粉碎処理を行った。この方法により作製したCNFを以下「ウォータージェット法抽出茶葉CNF」と表記する。

## 2.2 ナノファイバー化評価

繊維幅は原子間力顕微鏡 AFM5500M ((株日立ハイテクサイエンス製)。以下AFMという。) で20本ずつ計測した。粘度は25°Cの条件下で粘度計 DV 2 T (英弘精機(株)製) を用いて、特別な記載が無い限りせん断速度を79.2s<sup>-1</sup>として、各粉碎処理後のCNFスラリー濃度で3回ずつ測定し平均値を算出した。

## 2.3 CNFの塗工

2.1の方法により作製した各CNFスラリーに蒸留水を加えて1 % (w/w) に希釈し、コットン製の布 (株色染社製で目付100g/m<sup>2</sup>、厚さ0.75mm) 及び不織布 (大三(株)製不織布を再度ウォータージェット処理したものの (目付106g/m<sup>2</sup>、厚さ1.30mm)) にコーティングロッド (ワイヤー径0.31mm、シャフト径12mm、ウェット膜厚24 μm) を用いて塗工後、乾燥した。乾燥は熱風又はヒートプレスにより行い、熱風乾燥は約20cmの高さから市販のドライヤー 2本を用いて6分間行い、ヒートプレス乾燥はヒートプレス機 158X (手動式) (INSTA GRAPHIC SYSTEMS社製) を用いて140°Cで90秒間行なった。塗工量は3.2~10.7g/m<sup>2</sup>とした。

## 2.4 各種特性評価

### (1) ガスバリア性

通気性試験機 KES-F 8-AP 1 (カトーテック(株)製) により一定流量の空気を通させる際の圧力差を計測し、通気抵抗を測定した。測定は5か所で行い、その平均値を算出した。

### (2) 保温性

サーモラボ II B型精密迅速熱物性測定装置 KES-F 7 (カトーテック(株)製) を用いて測定した。一定温度 (室温+10°C) に設定した熱板上に試料をセットし、空気と接触させ、試料面に一定速度の風を吹きつけた状態で熱源の温度が安定するまで5分間程度静置した。その後、一定時間内に試料を介して損失した熱量を求め、試料をセットせずに損失した熱量に対する割合から保温率を算出した。測定は3回行い、その平均値を算出した。

### (3) 消臭性

10 Lテドラーバッグを外気で満たし、臭気濃度が約0.02%になるようマイクロシリンジで25% (w/w) アンモニア水溶液を注入した。約3時間放置し、テドラーバッグ内をなじませ0.02%のアンモニア臭気を作製した。2 Lテドラーバッグに試料1 gを封入し、アスピレーターでバッグ内の空気を抜き、作製した0.02%のアンモニア臭気で2 Lテドラーバッグ内を満たした。臭気注入直後を0分とし、5分、10分、15分、30分、60分経過時の2 Lテドラーバッグ内のアンモニア臭気濃度を測定し、試料の消臭性を評価した。本実験では検知管式気体測定器 GV-100S (楢ガステック製) を使用し、気体検知管は3 Lと3 Mを用いた。

## 3 結果および考察

### 3.1 CNFの作製

茶葉を前処理することなく粉碎処理した茶葉CNFの粘度は58.1 mPa・sと非常に小さく、塗工した際、塗工布に様にCNFスラリーを広げることができず、塗工できなかった。そこで、ボールミル法を用いた際の粘度を増加させるため、①粉碎処理時間の最適化、②超音波ホモジナイザーによる分散、③投入茶葉中のセルロースの割合の増加を検討した。①について、粉碎処理時間を0~1,000分間と変化させた際のCNFスラリーの粘度測定結果を図1に示す。処理時間が500分間までは徐々に増加したが、その後減少を始め、500分間の処理が適していると考えられた。②について、茶葉に含まれるセルロース以外の成分の影響により、作製したCNFが凝集してしまい、粘度が低下した可能性があると考え、作製したCNFスラリーに超音波をかけて分散させることを考えた。しかしながら、超音波をかけると溶液の色は黒くなり、液面には凝集物が現れた。

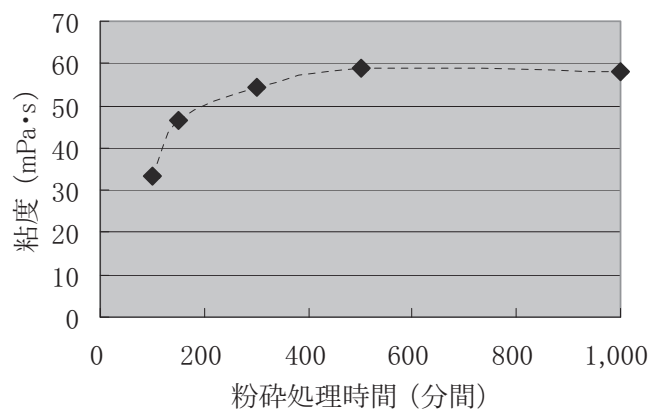


図1 茶葉のボールミル処理時間と粘度の関係  
せん断速度：79.2s<sup>-1</sup>。

粘度の測定結果を図2に示すが、超音波をかける時間が長くなるにつれて粘度は減少した。セルロース以外的高分子が超音波により変性したものと考えられ、超音波ホモジナイザーによる分散はできなかった。③について、用いる茶葉を粉碎処理にかける前に抽出処

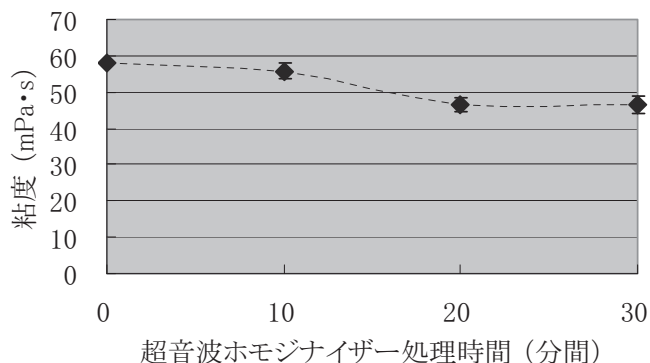


図2 茶葉CNFの超音波ホモジナイザー処理時間と粘度の関係

せん断速度：79.2 s<sup>-1</sup>。

理し、セルロース以外の成分をできるだけ除去することとした。様々な条件の抽出方法で処理した抽出茶葉から作製したCNFスラリーについて、粘度が最も増加する最適な条件を検討した。各抽出処理条件と粘度の関係を図3に示す。AやB、Dの条件では粘度が増加したものの、あまり大きくは増加しなかった。一方で、有機溶媒のみで抽出したCの条件では粘度が増加した。さらに、熱水に可溶性成分を除去した後に、エタノールに可溶性成分を除去するという、二段階で抽出するEの条件では、粘度が大きく増加した。以上の結果から、粘度を増加させるためには、抽出処理をして原料

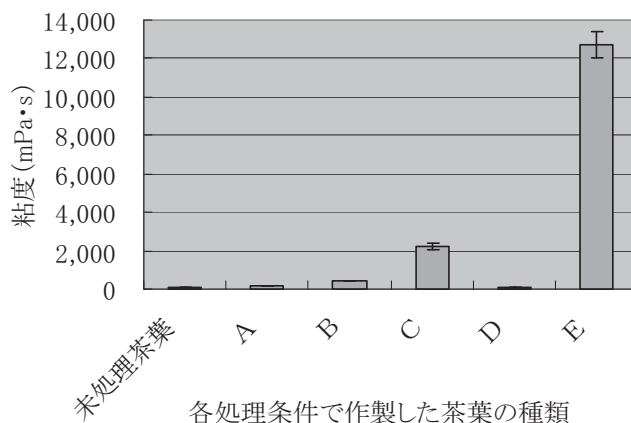


図3 茶葉の各処理条件と粘度の関係

(A：冷水可溶分抽出茶葉 (2.5時間)、B：熱水可溶分抽出茶葉 (3時間)、C：有機溶媒 (メタノール：トルエン=1：2) 可溶分抽出茶葉 (6時間)、D：水：エタノール=1：2 溶媒可溶分抽出茶葉 (1時間)、E：熱水・エタノール可溶分抽出茶葉 (3時間)。せん断速度：79.2s<sup>-1</sup> (A, B, D)、2,640s<sup>-1</sup> (C, E))

【報告】

中のセルロースの割合を増やすことが有効であり、さらに、抽出処理としては、今回検討した中では熱水可溶分を除去した後にエタノール可溶分を除去する方法が最も適していることが分かった。

続いて、熱水可溶分を除去した後にエタノール可溶分を除去する方法を用いた時の最適な抽出処理時間（熱水処理時間とエタノール処理時間は同じとする）について検討した。その結果を図4に示す。熱水とエタノールをともに180分間ずつ処理した時が、最も高い粘度を示すことが分かった。

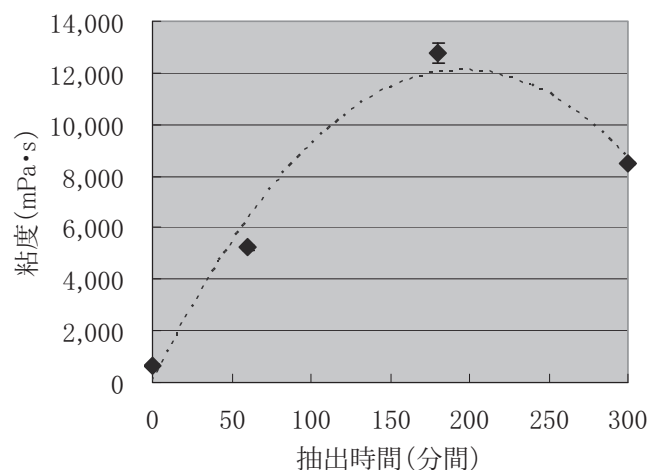


図4 茶葉の抽出処理時間と粘度の関係  
せん断速度： $2,640\text{s}^{-1}$ 。

以上のことから、茶葉を熱水に180分間入れて可溶分を除去した後茶葉を濃縮し、さらにエタノールに180分間入れて可溶分を除去するという二段階の抽出処理の後、得られた茶葉を粉碎処理することで、粘度の高い茶葉のCNFが得られることが分かった。

### 3.2 CNFの形状測定

作製したCNFについて、AFMを使って繊維を観察した（図5）。ボールミル法LBKP CNFに比べて茶葉CNFやボールミル法抽出茶葉CNFの繊維幅は小さく、さらにボールミル法抽出茶葉CNFに比べて茶葉CNF中に繊維以外の成分が多く観察された。

繊維幅の測定結果を図6に示す。茶葉から機械的

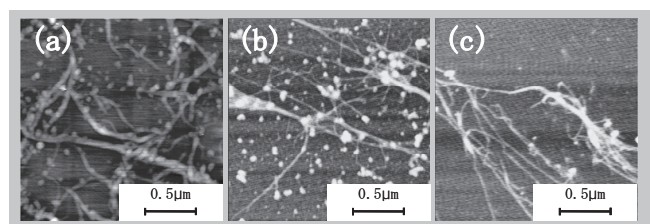


図5 各CNFのAFM観察画像

(a) LBKP CNF、(b) 茶葉CNF、(c) 抽出茶葉CNF。

解繊によりCNFを作製すると、どちらも4 nm程度で、化学的解繊CNFであるTEMPO酸化CNF（繊維幅約3 nm）と同等の細さのCNFが得られた。

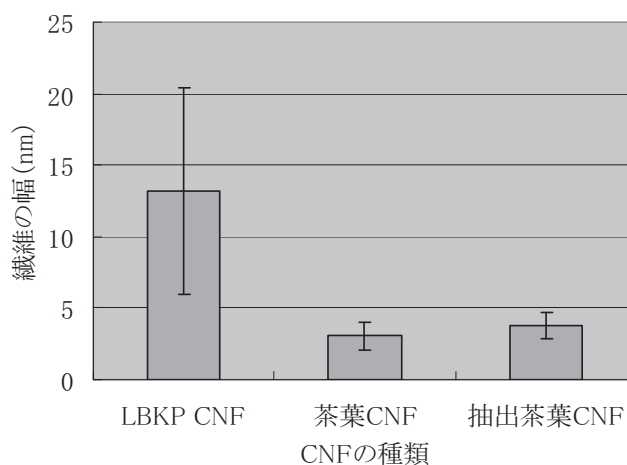


図6 ボールミル法により作製した各CNFの繊維幅

### 3.3 各種特性評価

#### (1) ガスバリア性

布と不織布にボールミル法LBKP CNFとボールミル法抽出茶葉CNFを塗工し、熱風により乾燥した際のガスバリア性の測定結果を図7に示す。布も不織布もCNFを塗工することでガスバリア性は向上した。これはCNFが布の糸間や不織布の繊維間の空隙を狭めるように定着したため、通気抵抗が高くなったのだと考えられる。ボールミル法抽出茶葉CNF塗工後の布及び不織布の表面写真を図8に示す。布の糸間の空隙は大きいいため、CNFを塗工しても空隙は狭まるものの大きな空隙も存在していることが観察され、空気の滞留が起こるほどは狭まらなかったものと言える。そのため、不織布に比べて布のガスバリア性は低かった。

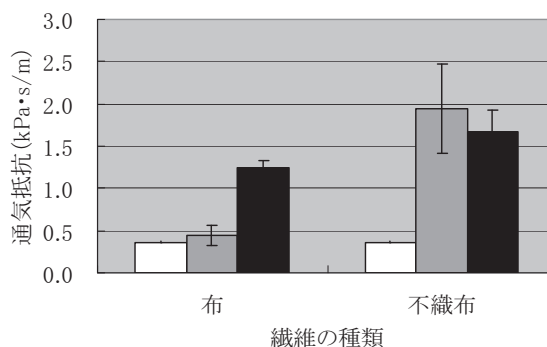


図7 各CNFを塗工した布・不織布のガスバリア性

□：未塗工布、■：ボールミル法 LBKP CNF 塗工布、■：ボールミル法抽出茶葉 CNF 塗工布。

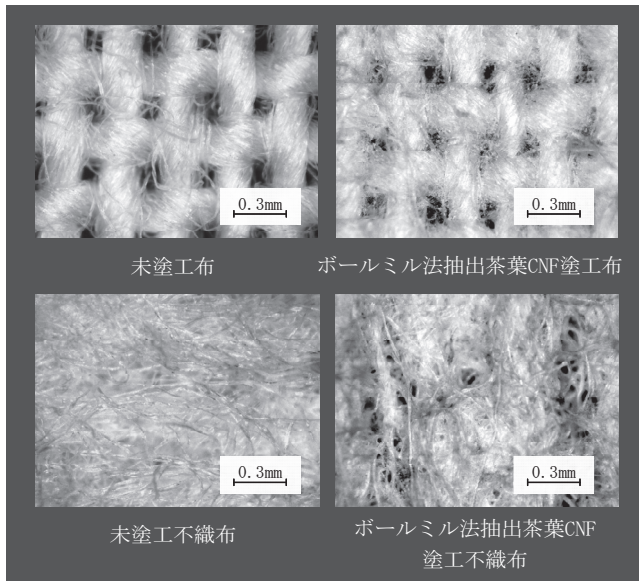


図8 布や不織布における未塗工布及びボールミル法抽出茶葉CNF塗工布のデジタルマイクロスコープ観察画像

また、塗工布の乾燥方法と原料の粉碎処理方法の違いが、塗工布のガスバリア性に及ぼす影響を比較した(図9)。

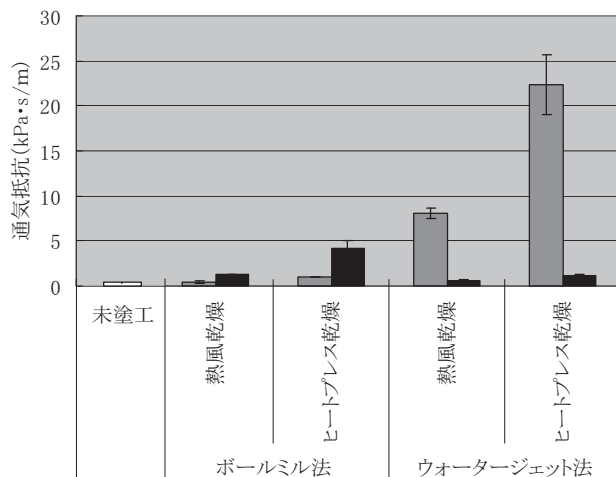


図9 布にボールミル法又はウォータージェット法により作製した各CNFを塗工し、熱風又はヒートプレスにより乾燥したもののガスバリア性  
□：未塗工布、■：LBKP CNF 塗工布、■：抽出茶葉 CNF 塗工布。

まず、ボールミル法で作製したCNFについては、熱風乾燥に比べ、ヒートプレスにより乾燥した場合、LBKP CNF塗工布と抽出茶葉CNF塗工布のガスバリア性はどちらも向上した。熱風乾燥では乾燥時間が長く、水分の蒸発時にCNFが凝集してしまうが、ヒートプレス乾燥では繊維が固定された状態で急速に乾燥されるため、乾燥時のCNFの凝集を抑え、分散して均一に定着したものと考えられる。このため、滞留の起こる大き

な空隙が減少し、ガスバリア性が向上したと考えられる。また、中でもボールミル法抽出茶葉CNFのガスバリア性が最も高かったのは、ボールミル法抽出茶葉CNFの繊維幅が小さく、大きな空隙の少ない微細な網目状CNFネットワークを形成したためであると考えられる。

次に、ヒートプレス乾燥を行ったCNF塗工布において、原料の粉碎処理方法の違いを比較すると、ウォータージェット法LBKP CNFはボールミル法LBKP CNFと比べてガスバリア性が大きく向上したが、ウォータージェット法とボールミル法の抽出茶葉CNFでは大きな変化が見られなかった。ウォータージェット法では繊維長を短くすることなく1本1本独立したCNFが得られる<sup>5)</sup>。今回、AFMによる形状観察では明らかな差は観察できなかったが、ボールミル法LBKP CNFはウォータージェット法LBKP CNFより短く、凝集したものが多かったと考えられる。そのため、凝集の少ないウォータージェット法LBKP CNFの方が、基布上に均一な網目状ネットワークを形成し、布の空隙をより狭めることができたものと考えられる。

(2) 保温性

布に各CNFを塗工した際の保温性の結果を図10に示す。熱風乾燥CNF塗工布よりもヒートプレス乾燥CNF塗工布で、保温性が向上した。ヒートプレス乾燥により高温短時間で乾燥させることにより、CNFの凝集が抑えられ、CNFが均一分散して定着したため、CNFの網目状ネットワークに多くの微細な静止空気層が形成され、保温性が向上したものと考えられる。ガスバリア性及び保温性は布や不織布へのCNFの定着状態に大きく依存する。

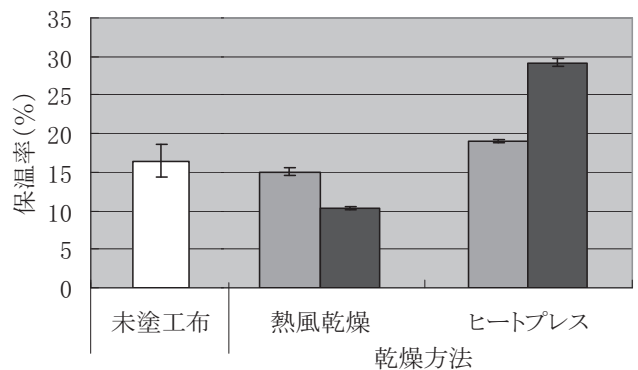


図10 布に各CNFを塗工し、熱風又はヒートプレスにより乾燥したものの保温性

□：未塗工布、■：ボールミル法 LBKP CNF 塗工布、■：ボールミル法抽出茶葉 CNF 塗工布。

### (3) 消臭性

CNFを塗工した布及び不織布について、アンモニア臭気に対する消臭性を測定したところ、ボールミル法LBKP CNFでは消臭性を発現しなかったが、ボールミル法抽出茶葉CNFでは消臭性を発現した(図11)。テトラバック内の臭気濃度が減少するほど、試料にアンモニア臭気が吸着したことを意味する。消臭性を発現した要因として、①茶葉CNFの細さ(布の空隙にCNFが入り込むことで比表面積が広くなり、アンモニアが物理的に吸着)、②茶葉に残存する成分(アンモニアが茶葉に残存する成分に化学的に吸着)の2つが考えられる。

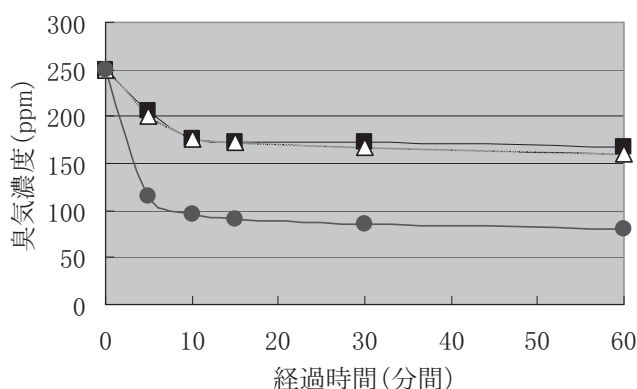


図11 各CNFを塗工した布のアンモニアの消臭性

■：未塗工布、△：ボールミル法 LBKP CNF 塗工布、●：ボールミル法抽出茶葉 CNF 塗工布。

①について、得られた茶葉CNFと同等程度の細さであると言われているTEMPO酸化CNF(レオクリスタ®(第一工業製薬(株)製)、繊維幅：約3nm)を同様に塗工し、消臭性を比較した結果を図12に示す。TEMPO酸化CNF塗工布では消臭性は発現せず、比表面積の増大による臭気の物理的吸着である可能性が低いものと考えられる。

②について、茶葉中に残留するカテキンが影響するものと考えた。しかしながら、茶葉の抽出前後のカテキンの量を高速液体クロマトグラフにより分析したところ、抽出前の茶葉に含まれるカテキンは13.2%(w/w)であったのに対し、60分間熱水で抽出処理しただけで、その残さにはカテキン成分がほぼ残っていないという結果になり、カテキンの影響も低いものと考えられた。カテキン以外の熱水やエタノール抽出では溶出しない茶葉中の他の成分とアンモニアとの化学結合による消臭効果であると考えられるが、消臭性を示した要因について、今後更なる研究を進める予定である。

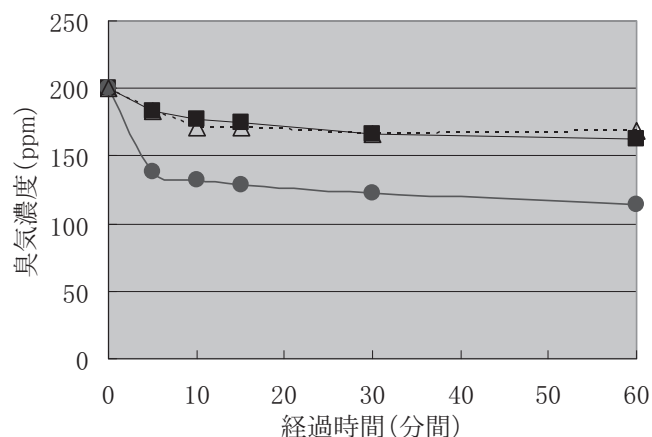


図12 各CNFを塗工した布のアンモニアの消臭性

■：未塗工布、●：ボールミル抽出茶葉 CNF 塗工布、△：TEMPO 酸化 CNF 塗工布。

## 4 まとめ

布や不織布に塗工することを目的に、茶葉から粘度が高いCNFの作製を目指した。また、布と不織布に茶葉から作製したCNFを塗工することで、各種特性を調べた。

①茶葉を機械的解繊処理することで、化学的解繊CNF並みの細さのCNFが作製できた。

②熱水及びエタノールに可能な成分を除去し、粉碎処理してCNFを作製することで、粘度が高い茶葉由来のCNFが作製できることが分かった。

③コットン製の布や不織布に今回作製したボールミル法及びウォータージェット法のLBKP CNF、抽出茶葉CNFを塗工すると、ガスバリア性が向上した。

④コットン製の布に今回作製したボールミル法LBKP CNFやボールミル法抽出茶葉CNFを塗工し、ヒートプレスにより乾燥することで、保温性が向上した。

⑤コットン製の布や不織布に今回作製したボールミル法抽出茶葉CNFを塗工すると、アンモニアに対する消臭性を発現することが分かった。

今後、茶葉から作製したCNFが消臭性を示した理由について明らかにするとともに、実用化も考慮した研究を進めていく予定である。

## 謝辞

不織布を御提供くださいました大三株式会社及び高知県立紙産業技術センターに深く感謝いたします。

## 参考文献

1) 北川和男：セルロースナノファイバー (CNF) の

- 基礎と応用技術. 情報機構セミナーテキスト, p. 1 - 200, 東京 (2018).
- 2) 福田直大: 柑橘由来セルロースナノファイバーについて. 産総研中国センターなのセルロース工房開設記念講演会資料, p. 60-74, 広島 (2018).
- 3) H. Hamada et al.: Effect of cellulose nanofibers as a coating agent for woven and nonwoven fabrics, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 31 (2), 255-260 (2016).
- 4) 坂井千恵 他: 茶抽出物非カテキン成分の繊維への応用, 浜松工業技術センター研究報告, 10, 56-60 (2000).
- 5) 小倉孝太: ウォータージェット法によるセルロースナノファイバー, *森林科学*, 81, 7-10 (2017).