

## リファイナーを用いた CNF 製造の試み

CNF 科 河部千香 田中翔悟 大竹正寿  
相川鉄工株式会社 武安裕也 山村延彦

## Trial manufacture of CNFs by using a refiner

KAWABE Chika, TANAKA Shogo, OTAKE Masatoshi, TAKEYASU Yuya and YAMAMURA Nobuhiko

Cellulose nanofibers (CNFs) are thought to have great potential in a wide range of industrial applications. At present, however, the high cost of the equipment used for their manufacture makes CNFs so expensive that the development of CNFs applications has been slow. In this study, the authors study a method of manufacturing CNFs with only a refiner with the aim of developing equipment that can manufacture CNFs inexpensively in large quantities.

The use of a newly developed refiner to perform defibration enabled the production of slurry containing many nanometer-sized fibers (hereafter referred to as "refiner CNFs") that was equivalent to commercially available CNFs along with micrometer-sized fibers. In addition, these refiner CNFs exhibited less damage to the fibers in comparison with the commercially available CNFs.

The authors made composites of the refiner CNFs and polypropylene (PP), whose measured tensile strength was equivalent to that of pulp/PP composites and stronger than that of commercially available CNFs/PP composites. Furthermore, CNFs/PP composites that had bleached chemi-thermo mechanical pulp (BCTMP) as their raw material exhibited the highest tensile strength.

Keywords : cellulose nanofibers, composite, nanofibrillation, refiner

セルロースナノファイバー（以下、CNFという。）は幅広い産業分野への利用が期待されているが、現状のCNF製造機器では、コストが高く、CNFが非常に高価であるため、CNFの用途開発の足かせとなっている。本研究ではリファイナーのみを用いたCNF製造を検討し、多量かつ低コストのCNFが製造できる機器の開発を目指している。

開発型の刃物を用いて解繊することで、ミクロンオーダーの繊維も含まれているものの、市販CNF並みのナノオーダーの繊維を多く含んだスラリー（以下、リファイナーCNFという。）が作製できることが分かった。また、リファイナーCNFは市販のCNFと比較して繊維へのダメージが小さいことが分かった。

リファイナーCNFとポリプロピレン（以下、PPという。）の複合材を作製し、引張強さを測定したところ、パルプ/PP複合材と同程度で、市販CNF/PP複合材よりも強いものが作製できることが分かった。さらに、原料としてサーモケミ漂白機械パルプ（以下、BCTMPという。）を用いたCNF/PP複合材が最も強い強度を示すことが分かった。

キーワード：セルロースナノファイバー、リファイナー、解繊、樹脂・CNF複合材

## 1 はじめに

CNFは幅広い産業分野への利用が期待されているが、現状のCNF製造機器では、コストが高く、CNFが非常に高価であるため、CNFの用途開発の足かせとなっている。本研究では、従来から広く製紙工程で利用されているリファイナーを用いてCNFを製造することについて検討し、県内で、多量かつ低コストのCNF

が製造できる機器の開発を目指す。

## 2 方法

### 2.1 リファイナーCNFの作製

市販の針葉樹漂白クラフトパルプ（以下、NBKPという。）に水を加えて3% (w/w) になるように調製し、ラボ低濃度パルパー（相川鉄工(株)製）で離解した。続

いて、開発刃である FINEBAR® (相川鉄工(株)製) を取り付けたラボリファイナー SDR-14 型を用いて、周速 24 m/s、流量 150 L/min、クリアランス約 0.1 mm の条件で計 70 回こう解した。この手法で作製した懸濁液をリファイナー CNF と呼ぶこととする。一方、比較対象として、離解後、鋳鋼刃 (相川鉄工(株)製) を取り付けたラボリファイナーで 8mL CSF までこう解したもの (以下、鋳鋼刃懸濁液という。) 及びウォータージェット法により作製された市販 CNF (BiNF-i-s® WMa-10002 (株)スギノマシン製) も評価に供した。

## 2.2 CNF の評価

### (1) 粘度

デジタル粘度計 DV2T (英弘精機(株)製) を用いて行い、サンプル濃度 0.5% (w/w)、温度 25°C、測定時間 60 秒、回転数 20 rpm (せん断速度 26.4 s<sup>-1</sup>)、スピンドル SC4-18 の条件で 3 回ずつ測定した。

### (2) クリル値

クリル値とは、透過する短波長と長波長の光に懸濁液中の繊維が干渉する特性から分析した値であり、サブミクロンオーダー程度の繊維 (クリル) の量を相対的な数値として表せるものである。0.05% (w/w) に希釈した試料 200g を採取し、繊維長分布測定装置 L&W ファイバーテスタープラス (ABB 社製) により有効繊維が 2 万本に達するまでの測定を行い、その際に得られるクリル値を採用した。なおクリル値はそれぞれ 3 回ずつ測定した。

### (3) 相対重量

2.2 (2) と同様の方法により繊維長分布を測定し、測定可能な繊維 (繊維長 7μm かつ繊維幅 4μm 以上の繊維) について、以下の式 (A) を用いて各サンプルの測定用投入試料 1g (絶乾) あたり、測定可能な繊維の相対重量を算出した。(原料がすべて木材パルプであることから、密度がほぼ等しいと仮定し、体積を相対重量とした。)

$$(\text{相対重量 (mm}^3/\text{g)}) = ((\sum LW) V) / (v n w) \dots\dots (A)$$

ただし、L は各繊維の長さ (mm)、W は各繊維の幅 (mm)、V は希釈後の測定用溶液の体積 (mL)、v は 1 視野の撮影に必要な溶液の体積 (mL)、n は撮影枚数、w は投入した繊維の重量 (g) とする。

### (4) 光学顕微鏡観察

0.1% (w/w) に希釈した試料をシステム顕微鏡 BX43 (オリンパス社製) により観察した。

### (5) 原子間力顕微鏡観察

1 × 10<sup>-5</sup>% (w/w) に希釈した試料を自転公転式脱泡攪拌機ハイマージャー HM-2000 (共立精機(株)製) 及び超音波ホモジナイザー US-150W (株)日本精機製作所製) を用いて分散させ、シリコンウェハ上に数滴垂らしたものを減圧乾燥し、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。) を用いて観察を行った。ただし、繊維が凝集している箇所は観察できないため、観察可能な箇所を選択して観察し、走査エリアは 10μm 及び 2μm 角とした。また、2 μm 角の視野の観察は 5 か所で行い、それぞれについて任意の 5 本の幅を測定し、計 25 本の繊維幅を測定した。

### (6) 結晶化度

2.1 の手法により作製したリファイナー CNF のほか、遊星ボールミル処理により作製した懸濁液 (以下、「ボールミル CNF」という。)、ウォータージェット法により作製された「市販 CNF」、及び、ビーターによりマイルドな条件でこう解したパルプ (以下、「ビーターパルプ」という。) の計 4 種類を用いた。

具体的には、「ボールミル CNF」は、NBKP に水を加えて 3% (w/w) になるように調製し、1 回の処理量を 200~240 g として、1,000 分間の粉碎処理を行った。なお、粉碎に用いた遊星ボールミル PM400 (株)レッツェ製) 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、この中に平均直径 2cm のジルコニア製ボールを 25 個投入し、回転数 100rpm の条件で行った。また、「ビーターパルプ」は、NBKP に水を加えて 3% (w/w) に調製したスラリーを 30L の試験用パルパー (熊谷理機工業(株)製) で 20 分間離解した後、さらに水を加えて 2% (w/w) に調製し、23L の試験用ビーター (熊谷理機工業(株)製) で 370mL CSF になるまでこう解した。

「リファイナー CNF」、「ボールミル CNF」、「市販 CNF」については、懸濁液を 0.1% (w/w) になるように水で希釈し、メンブレンフィルターを用いた吸引ろ過により湿紙を作製し、105°C の熱風乾燥機で 2 日間以上乾燥し、シート状の試料を作製した。「ビーターパルプ」については、懸濁液を 0.5% (w/w) になるように水で希釈し、25cm × 25cm の角型シートマシン (熊谷理機工業(株)製) で絶乾坪量 60g/m<sup>2</sup> になるように手すきシートを作製した。乾燥は回転ドライヤーで 90°C、4 分間として行った。

作製したそれぞれのシートについて、ガラス板の試料測定部に試料を貼り付け、X線回折装置RINT-1100（株式会社リガク製）を用いて行い、加速電圧40kV、電流30mAで、回折角 $2\theta$ を5～45°の間でX線回折パターンを観測した。Segal法<sup>1,2)</sup>によりMiller指数である200のピーク強度（ $I_{200}$ ）と回折角 $2\theta = 18.5^\circ$ のピーク強度（ $I_{18.5}$ ）により、以下の式（B）により相対結晶化度を算出した。

$$(\text{相対結晶化度}(\%)) = (I_{200} - I_{18.5}) / I_{200} \times 100 \dots\dots (B)$$

### 2.3 樹脂・CNF 複合材の作製

5種類の原料（NBKP、広葉樹漂白クラフトパルプ（以下、LBKPという。）、針葉樹未漂白クラフトパルプ（以下、NUKPという。）、合成木材パルプ（以下、SWPという。）、BCTMPについて、2.1と同様の方法によりリファイナーCNFを作製した。各CNFとPP（ポリプロピレンJ-107G（株式会社プライムポリマー製））及び分散剤（無水マレイン酸PP（MAPP））を遊星ボールミルで混合し、減圧乾燥して得られた固形物を家庭用ミキサーで粉砕し、10%（w/w）CNF/PP粉体を得た。小型攪拌機で混練した後、小型射出成型機で成型してダンベル型の試験片を作製した。この手法で作製した複合材をリファイナーCNF/PP複合材と呼ぶこととする。なお、比較対象として2.2（6）の方法で作製した「ビーターパルプ」と市販CNFのPPとの複合材（以下、それぞれビーターパルプ/PP複合材、市販CNF/PP複合材という。）も作製した。

### 2.4 樹脂・CNF 複合材の評価

引張・圧縮万能材料試験機テンシロンRTF-1250（株式会社エー・アンド・デイ製）を用いて、引張強さを測定した。引張試験はJIS K 7161に準じて23℃、50% R.H.の恒温恒湿室内で引張速度は2mm/minで行った。

## 3 結果および考察

### 3.1 CNF の評価

#### （1）粘度

粘度は繊維が長く細いものほど高くなる傾向がある。粘度は試料として用いた懸濁液全体の評価が可能であるものの、解繊が進んでいるかどうか、つまり、繊維幅が細くなったかどうかだけではなく、繊維長や温度、繊維以外の含有成分など、様々な影響を受けるため、一概に解繊度合いを評価するのは困難である。図1に鋳鋼刃懸濁液とリファイナーCNF、市販CNFの3種類のサンプルの粘度測定結果を示す。この結果

から、市販CNFと比較して、鋳鋼刃懸濁液やリファイナーCNFの粘度が高いことが分かった。これは、リファイナーCNFの繊維幅が細くなったことのほか、市販CNFよりも今回作製したものは全体的に長い繊維であることを示していると言える。また、リファイナーCNFが鋳鋼刃懸濁液よりも粘度が低くなったのは、開発刃によるリファイナー処理によりパルプ繊維が解繊されると同時に、繊維長が短くなったためであると考えられる。

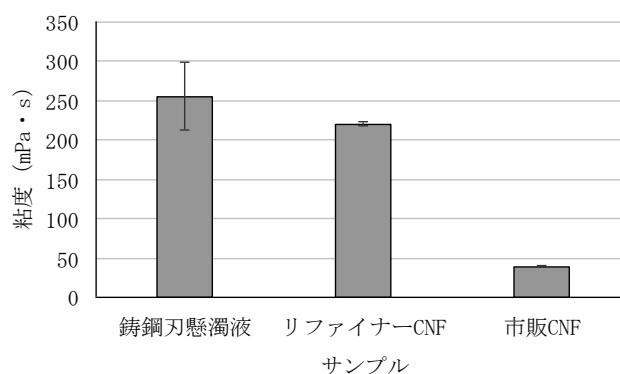


図1 各サンプルの粘度

#### （2）クリル値

クリル値は絶対量ではないことや、サンプル中の粗大な繊維については直接評価できないこと、実際にどの範囲の繊維が測定可能かどうか不明な点などがデメリットとして挙げられるものの、クリルの量を数値評価可能な点において評価しやすい指標である。実際に、当センターにおいて、ウォータージェット法やボールミル法により解繊を進めるにしたがって、クリル値は大きくなることを確認できた。図2に鋳鋼刃懸濁液とリファイナーCNF、市販CNFの3種類のサンプルのクリル値測定結果を示す。鋳鋼刃懸濁液よりもリファイナーCNFの方が、クリル値が高くなった。これは、開

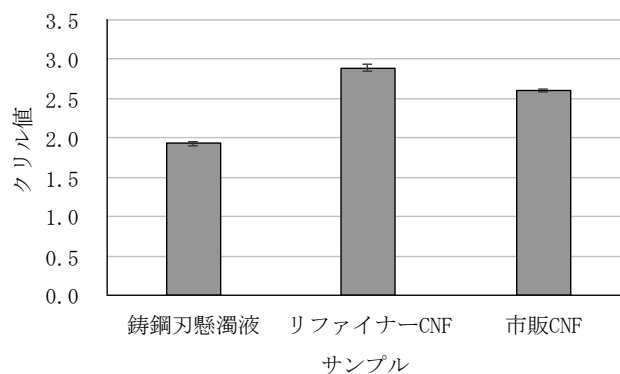


図2 各サンプルのクリル値



発刃を用いたリファイナー処理により、微細繊維が増加したことを示している。また、市販 CNF よりもリファイナー CNF の方がクリル値は高くなった。リファイナー CNF には、多くのサブミクロン程度の繊維が含まれていると言える。

### (3) 相対重量

相対重量は、クリル値とは逆に繊維長 $7\mu\text{m}$ かつ繊維幅 $4\mu\text{m}$ 以上の太い繊維の量が評価可能である。ただし、ナノレベルの繊維の量は評価できず、また、密度を考慮していない点において、相対重量だけの評価では十分解繊度合いを表せるとは言えない。図3に鋳鋼刃懸濁液とリファイナー CNF、市販 CNF の3種類のサンプルの相対重量測定結果を示す。鋳鋼刃懸濁液に比べてリファイナー CNF の相対重量が減少したのは、太い繊維の解繊が進んだからである。一方で、市販 CNF の相対重量が $1.77\text{ mm}^3/\text{g}$ であるのに対し、リファイナー CNF の相対重量は $8.23\text{ mm}^3/\text{g}$ と非常に高い値となった。これは、リファイナー CNF 中には未解繊の太い繊維も多く存在しているからであると考えられる。

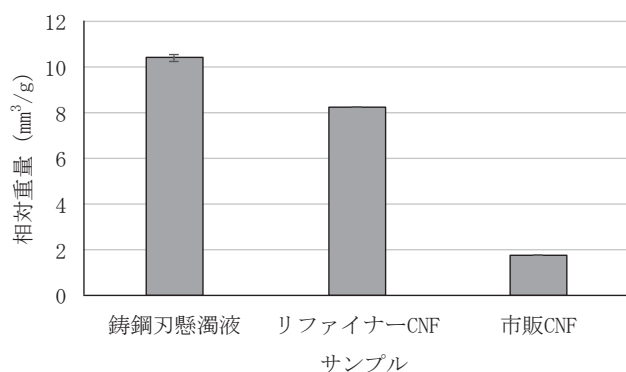


図3 各サンプルの相対重量

### (4) 光学顕微鏡観察

光学顕微鏡は、ナノオーダーの細い繊維が観察できないものの、懸濁液全体の様子が観察でき、視覚的に懸濁液全体の様子を捉えやすい。図4に光学顕微鏡によって観察された、各解繊工程における懸濁液の変化の様子を示す。リファイナー未処理(0回処理)の時、繊維幅が $60\mu\text{m}$ 程度の太い繊維が多く存在していたが、リファイナー処理を進めていくと、 $60\mu\text{m}$ 程度の太い繊維は細くなるとともに、徐々に減少していき、リファイナー処理70回ではほとんど観察されなくなり、繊維幅が数 $\mu\text{m}$ 程度のもののみとなった。

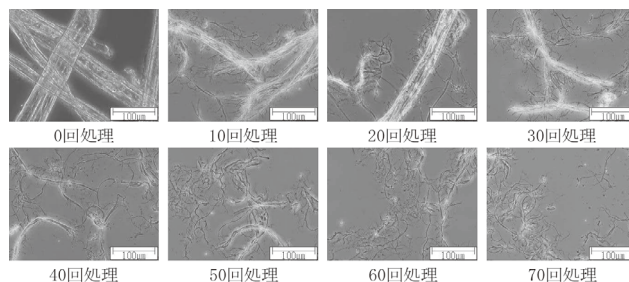


図4 各リファイナー処理回数における光学顕微鏡観察画像

### (5) AFM 観察

次に、より細かい領域を観察するため、AFMにより鋳鋼刃懸濁液とリファイナー CNF、市販 CNF の3種類のサンプルを観察した(図5)。鋳鋼刃懸濁液には結束した太い繊維も多数観察されたが、リファイナー CNF では少なくなり、市販 CNF 並みに細い繊維が多く観察された。実際に任意の25本の繊維の幅を測定したところ、リファイナー CNF 中の繊維の平均繊維幅は $16.1\text{ nm}$ 、市販 CNF 中の繊維の平均繊維幅は $17.8\text{ nm}$ であり、リファイナー CNF は市販 CNF と同程度の繊維幅だった。一方で、繊維長は市販 CNF に比べると、リファイナー CNF の繊維は長かった。AFM では部分的に観察できるのみであるが、開発刃を用いたリファイナー処理により、ナノレベルに繊維が解繊できることが分かった。

以上の結果から、今回作製したリファイナー CNF は市販 CNF と同程度の細い繊維(ナノオーダーからサブミクロンオーダーの範囲)も太い繊維(繊維長 $7\mu\text{m}$ かつ繊維幅 $4\mu\text{m}$ 以上の範囲)も多く、ブロードな分布、あるいは2つ以上に局在化した分布をもつ可能性があると言え、マイクロフィブリル化セルロースに相当するものが作製できたと考えている。

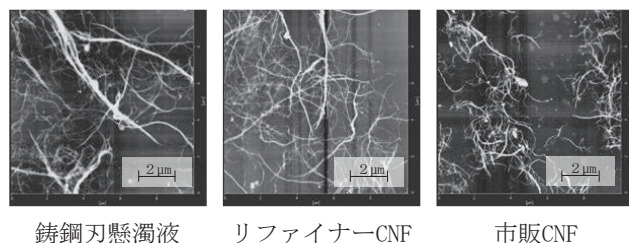


図5 各サンプルの原子間力顕微鏡観察画像

### (6) 結晶化度

リファイナー CNF とボールミル CNF、市販 CNF 及びビーターパルプの結晶化度測定結果を図6に示す。ビーターパルプの結晶化度は $81.6\%$ であったの

に対し、リファイナー CNF は 81.2%と大きく低下しなかった。また、リファイナー CNF は、ボールミル CNF や市販 CNF よりも結晶化度が高かった。市販 CNF よりも未解繊の太い繊維が多かったことが影響していると考えられるものの、市販 CNF 並みの細さの繊維も多く含まれており、リファイナー CNF は繊維へのダメージの小さな処理方法であると言える。

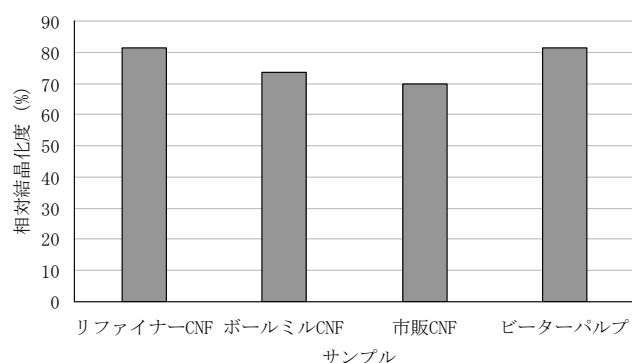


図6 各サンプルから作製したシートの相対結晶化度

### 3.2 樹脂・CNF 複合材の評価

#### (1) NBKP から作製したリファイナー CNF と樹脂の複合材の評価

図7に原料としてNBKPを使用して作製したリファイナー CNF/PP 複合材の引張強さを示す。今回複合材を作製した方法が簡易なものであるため、分散が十分であるとは言えないが、リファイナー CNF/PP 複合材はビーターパルプ/PP 複合材とほぼ同じ引張強さを示し、市販 CNF/PP 複合材よりも引張強さが向上した。今後、より分散性を改善させられる手法<sup>3)</sup>を用いてリファイナー CNF/PP 複合材を作製していく予定であるが、リファイナー CNF はナノフィブリル化しており、幅広い繊維幅分布も持つため、PP を介したネットワーク

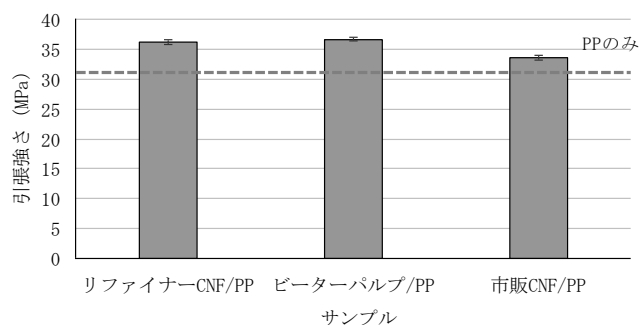


図7 NBKPから作製したリファイナーCNF、ビーターパルプ及び市販CNFとPPの複合材の引張強さ (CNF 配合量は 10 % (w/w))

構造がより強固なものとなり、CNF 樹脂複合材に適しているものと期待する。

#### (2) 各原料から作製したリファイナー CNF と樹脂の複合材の評価

5種類の各原料から一定のリファイナー運転条件下でリファイナー CNF を作製し、CNF 樹脂複合材の引張強さを測定した。その結果を図8に示す。リグニンを多く含むBCTMPとPPの複合材が最も強い結果となった。また、SWP/PP が最も弱い結果となったが、今回パルプと同様の扱いをしたため、SWPの種類やこう解の仕方、混練における条件など、最適化することにより、より強度が向上する可能性もあるものと考えられる。

パルプ中に含まれるリグニンと樹脂・CNF 複合材の引張強さの関係を図9に示すが、リグニンが多いほど樹脂・CNF 複合材の引張強さは向上することが分かった。これは、繊維中にリグニンが多く存在すると、樹脂と繊維がリグニンを介してなじみやすくなるからであると考えられる。

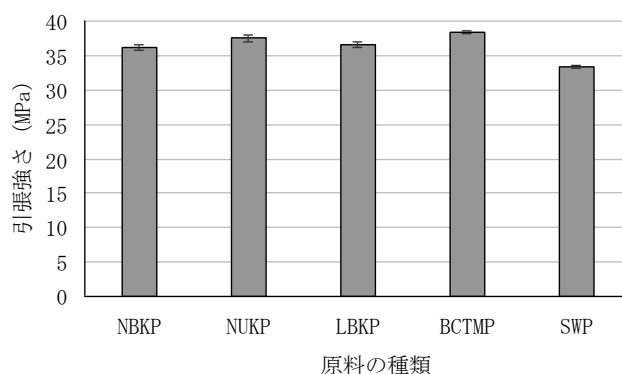


図8 各原料から作製したリファイナーCNFとPPの複合材の引張強さ (CNF 配合量は 10 % (w/w))

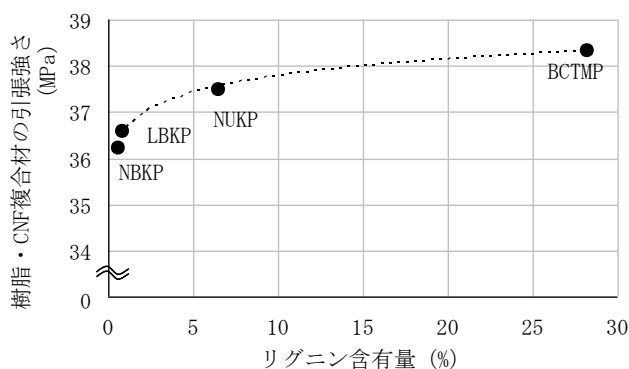


図9 パルプ中に含まれるリグニン量とCNF樹脂複合材の引張強さの関係 (CNF 配合量は 10% (w/w))

#### 4 まとめ

今回リファイナーを用いて CNF を作製する試みにおいて、ミクロンオーダーの繊維も、ナノオーダーの繊維も含んだ懸濁液の調製が可能であることが分かった。今後、リファイナー運転条件を最適化し、より細かい繊維の作製に向け、研究を進める予定である。

また、リファイナー法により作製した繊維と PP の複合材の作製において、パルプ / PP 複合材と同程度で、市販 CNF / PP 複合材よりも引張強さが強いものが作製できた。さらに、原料として BCTMP を用いた樹脂・CNF 複合材が最も高い強度を示すことが分かった。今後は、今回得られた知見を元に、リファイナー CNF と PP のマスターバッチの作製について検討していく予定である。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、CNF 樹脂複合材に関する有益な御助言及び設備を借用させていただいたトクラス株式会社 WPC 開発室の皆様へ深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) Somwang K. et al. : Changes in crystallinity and re-swelling capability of pulp fibers by recycling treatment. *Japan Tappi J.*, 56, 863-869 (2002).
- 2) ISOGAI Akira et al. : Crystallinity indexes of cellulosic materials. *SEN-I GAKKAISHI*, 46 (8), 324-329 (1990).
- 3) 菅野尚子 他 : 高濃度 CNF のマスターバッチを用いた PP / CNF 複合材料の試作と評価. 静岡県工業技術研究所研究発表会要旨集, p.29, 静岡 (2021).