

東京農工大学における紙の基礎と応用研究

東京農工大学 大学院農学研究院
准教授 小瀬亮太

1. はじめに

紙の存在が確認されてから 2000 年以上の月日が流れているが、製紙工程の基礎原理は変わっていないとされている¹⁾。すなわち、セルロースを主成分とするパルプ繊維を水中に分散させ、抄（漉）き、圧搾脱水し、乾燥するという工程が、高度な技術を持つ現代でも存続している。また、紙の 3 大用途は、情報記録用途、包装用途、衛生用途であり、食品包装分野でも紙製品が多く使用されることは言うまでもない。近年の製紙分野では、ナノテクノロジーの発達とともに、パルプ繊維からセルロースナノファイバー（CNF）を得ることが可能となった²⁻⁴⁾。CNF は、有機物としての軽さ、セルロースの結晶構造に由来する高強度、ナノサイズ効果としての透明性、ガスバリア性など、素材として非常にユニークな特性を有しており、製紙分野以外でも応用展開が盛んに行われている⁵⁾。このように CNF はバイオマス由来の最先端素材として認識されているが、見方を変えると水中に安定分散できる最小レベルのセルロース繊維と捉えることもできる。2000 年変わらない製紙プロセスの初期ステップが植物由来のパルプ繊維を水中に分散させることであるとすれば、私たちは、今、この初期ステップにおける最小レベルのセルロース繊維を取り扱うことが可能となった。CNF はパルプ繊維と比較すると微細な繊維であるが、紙分野における微細繊維は目開き 76 μm の金網を通過する繊維と定義されており⁶⁾、CNF も微細繊維の一種と位置付けることができる。紙の主たる構成単位が、数十 μm 幅、数 mm の長さのパルプ繊維であることは言うまでもないが、近年発展してきたナノテクノロジーや CNF を用いて、紙の形成や構造、性質をナノスケールの観点から捉え直し紙の新たな基礎的知見を獲得することができれば、紙の可能性を広げることができると考え紙の基礎及び応用研究に取り組んでいる。

2. CNF 添加パルプ繊維シートにおける歩留まりと引張強さの関係

図 1 に、微小繊維状セルロースとして市販されている繊維と CNF の透過型電子顕微鏡画像を示す。本稿では便宜上、微小繊維状セルロースのことをマイクロフィブリルセルロース（MFC）と呼称する。図 1 が示すように、両繊維共に、パルプ繊維よりも小

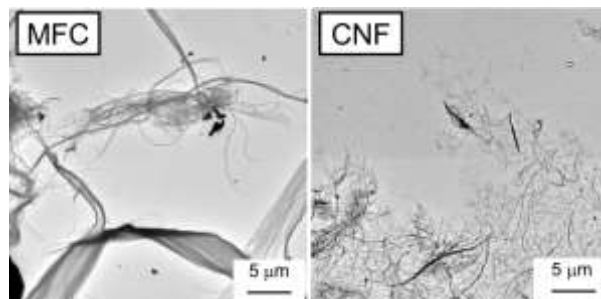


図 1 マイクロフィブリルセルロース（MFC）とセルロースナノファイバー（CNF）の透過型電子顕微鏡画像⁷⁾

さい繊維幅を有している。CNF と MFC の観察画像から繊維幅を測定したところ、CNF には 100 nm 幅以下の繊維が多数存在しており MFC は数 μm 幅の繊維が散見された。すなわち、CNF は MFC よりも明らかに幅の小さい繊維である。当研究室で紙の基礎研究として取り組んできた「MFC、CNF 添加した時にパルプ繊維シートの物性に与える影響」や「MFC、CNF の歩留まり」について紹介する。

MFC、CNF の歩留まりは、仕込み量に対して得られたパルプ繊維シートの質量変化から求めた。その結果、図 2 に示すように CNF、MFC それぞれの歩留まりは 50%程度、90%程度となり、CNF と MFC の歩留まりに明らかな差が生じていた。

図 3 は、歩留まりを考慮し、パルプ繊維シート中の CNF と MFC の存在比に対するシートの引張強さを示している。CNF と MFC の存在比を増加させることにより引張強さが向上したことを確認した。さらに、CNF と MFC が同じ存在比の場合、CNF を添加したシートの引張強さがより高くなった。また、近似直線の傾きから CNF の引張強さの向上

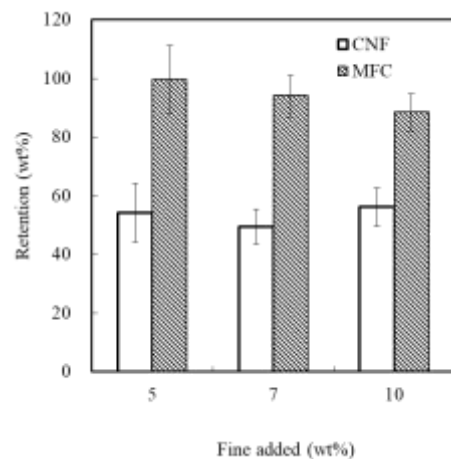


図 2 各添加量における CNF および MFC の歩留まり 8)

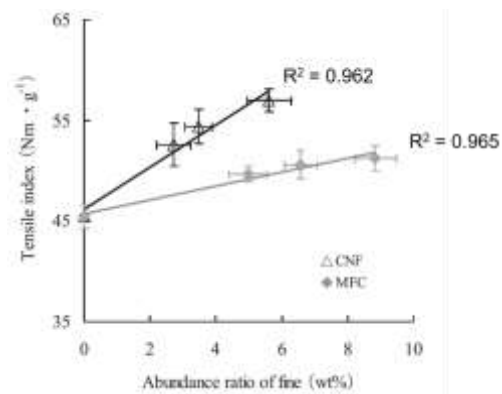


図 3 各添加量における CNF および MFC の歩留まり 8)

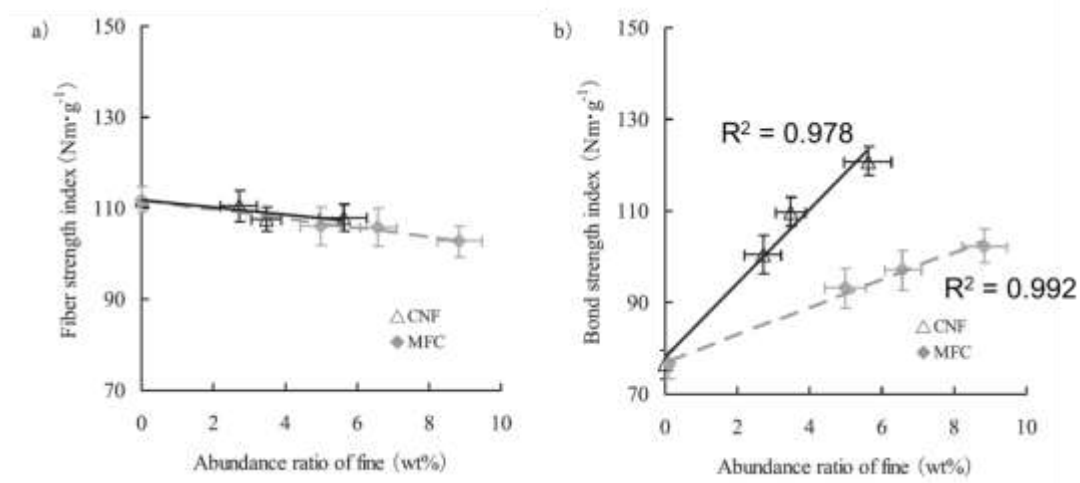


図 4 CNF および MFC のパルプ繊維シート中の存在の増加に伴う a)単繊維強度指数と b)結合強度指数の変化 8)

効果が MFC と比べて約 3 倍であることが分かった。この引張強さの向上の要因について Page の式⁹⁾を用いて、解析した結果を図 4 に示す。CNF および MFC のパルプ繊維シートの存在比の増加に伴う単繊維強度指数の変化を図 4a)に、繊維間結合強度指数の変化を図 4b)に示した。CNF と MFC の単繊維強度指数の間に違いは認められなかったが、繊維間結合強度指数は明らかに CNF の方が高く、MFC に比べ約 3 倍の増強効果を示した。このように微細繊維に分類されるセルロース繊維でもあってもサイズの異なりによって、紙に与える影響が違うことを示した。

3. CNF とパルプ繊維シートの乾燥時の収縮率の差を利用した紙の立体成形法

抄紙の基本プロセスはパルプ繊維を水に懸濁し、抄き、脱水し、乾燥する工程からなる。抄く段階で湿潤パルプ繊維シートを形成することができるが、乾燥することでパルプ繊維シートは収縮する。同様の現象は湿潤 CNF シートにおいても生じるが、湿潤状態から乾燥状態に至る間での収縮率はパルプ繊維シートよりも CNF シートの方が大きい。これは、CNF のサイズが小さく、乾燥終了時のシートの密度が大きくなるためであると考えられる。そこで、湿潤パルプ繊維シートと湿潤 CNF シートを張り合わせ、その後に乾燥させることにより乾燥中にシートを任意の方向に変形させることに成功した¹⁰⁾。この成形法は立体的な金型が不要であることから従来の成形法に比べて低コストの成形法であり、かつセルロース繊維のみからなる材料であるため生分解性を有し廃棄物としての環境負荷が小さい材料である。また、使用している CNF はパルプ繊維を水系で微細化する処理であるため、パルプ繊維を原料として立体成形物を得るまでのすべてのプロセスで化学的な環境負荷も小さい。現在、この方法による成形のバリエーションを増やすための研究に取り組んでいる。

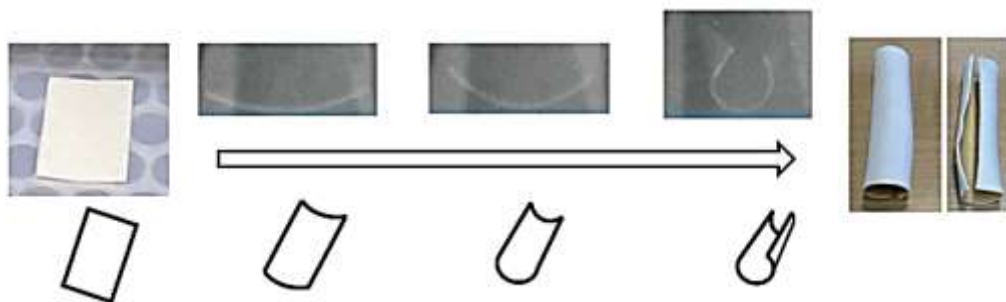


図 5 湿潤パルプ繊維シートと湿潤 CNF シートを張り合わせたシート（左端図）が乾燥中に立体成形し、乾燥後の円柱状に成形されたシート（右端図）¹⁰⁾

4. おわりに

本稿では、環境調和性の高い材料として注目を集める紙やセルロースナノファイバー (CNF) を研究対象とした当研究室での研究を紹介した。ここで紹介したパルプ繊維、CNF



は、もともと樹木の中に存在していたセルロース分子を主要成分とする繊維である。樹木は、現在のテクノロジーでは到底作り得ない精緻な構造の繊維を生み出しており、その精緻な構造ユニットを抽出することでパルプ繊維や CNF を得ることができる。さらに、セルロース分子は水に分散しない（＝溶解しない）が、セルロース分子がパッキングされた CNF であれば水に分散させることができる。つまり、ナノスケールサイズの CNF やマイクロ、ミリスケールのパルプ繊維のようにサイズの違うセルロース繊維を使いこなすことは、水系でのものづくりとも言える。当研究室は、これからも自然界が生み出した様々なサイズや形態のセルロース繊維を素材として、水の力を借りた紙づくり、ものづくりの可能性を追求していきたい。

引用文献

- 1) 紙パルプ技術協会編, 紙パルプ製造技術シリーズ⑪ 製造技術入門, 紙パルプ技術協会, **2009**, p.1
- 2) Abe K., Yano H., *Cellulose*, **16**, **2009**, pp.1017-1023
- 3) Saito T., Nishiyama Y., Putaux J.-L., Vignon M., Isogai A., *Biomacromolecules*, **7**(6), **2006**, pp.1687-1691
- 4) Kondo T., Kose R., Naito H., Kasai W., *Carbohydrate Polymers*, **112**, **2014**, pp.284-290
- 5) Dhali K., Ghasemlou M., Daver F., Cass P., Adhikari B., *Sci. Total Environ.*, **2021**, **775**, 145871, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145871
- 6) Tappi Test Methods T261 cm-10
- 7) Kose R., Yamaguchi K., Okayama T., *Sen'i Gakkaishi*, **71**(2), **2015**, pp.85-90
- 8) Yamaguchi T., Saito M., Kose R., *Journal of Fiber Science and Technology*, **75**(2), **2019**, pp.018-021
- 9) Page D. H., *TAPPI*, **52**(4), **1969**, pp.674-681
- 10) Venture G., Kose R., Kayo C., Hanasaki I., Tagawa Y., Aoki J., Orui K., Capy S., Nakagawa D., Kuroiwa M., *Advances in Mechanism and Machine Science*, **2024**, pp.763-773. DOI: 10.1007/978-3-031-45709-8_74

謝辞

「CNF 添加パルプ繊維シートにおける歩留まりと引張強さの関係」に記載の研究成果は静岡県工業技術研究所富士工業技術支援センターの山口智久様（当時所属）、齊藤将人様と共同で行った研究によって得られたものです。ここに厚く御礼申し上げます。



著者情報 -----



小瀬 亮太 (KOSE, Ryota)

2011 年 4 月に九州大学大学院農学研究院 学術研究員としてバイオナノファイバーの研究、2011 年 11 月に北海道大学大学院工学研究院 博士研究員としてバクテリアセルロースの研究、2013 年 9 月に東京農工大学大学院農学研究院 助教（テニュアトラック）、同大学 講師（テニュア取得）を経て 2020 年 4 月から同大学准教授として勤務。東京農工大学に着任してから紙パルプの研究に従事。

〒183-8509 東京都府中市幸町 3-5-8

E-mail: kose@cc.tuat.ac.jp