

# CNF 技術を活用した素材開発

芦澤里樹・上垣良信・宮澤航平・小嶋匡人・森長久豊\*1・一瀬清治\*2

## Materials Development utilizing CNF techniques

Satoki ASHIZAWA, Yoshinobu UEGAKI, Kohei MIYAZAWA, Masato KOJIMA,  
Hisatoyo MORINAGA\*1 and Kiyoharu ICHINOSE\*2

### 要 約

セルロースナノファイバー（CNF）は、植物の主成分であるセルロースをナノサイズまで解繊した材料であり、軽量・高強度、チキソ性、高い金属担持性などの特徴を有する。本研究では、CNF とその作製技術を活用して和紙産業へ応用可能な素材開発を行うことを目的としている。CNF を和紙へ塗工して CNF 塗工和紙を作製し、その強度試験を行ったところ未塗工和紙の 1.3 倍の強度が得られることが分かった。また、レーヨンに TEMPO 酸化を行ったところ、導入されるカルボキシル基量は反応時間によって制御でき、60 分間の反応で 1.2 mmol/g になることが分かった。さらに、赤ワイン搾りかすからの CNF 作製について検討したところ、機械解繊によるナノファイバー化を用いることで、ブドウ由来成分を残したまま CNF 作製できることが分かった。

### 1. 緒 言

セルロースは、植物細胞壁の主成分で  $\beta$ -グルコースが直鎖状につながった天然高分子である。細胞壁中ではセルロース分子が数 10 本集まったセルロースマイクロフィブリルと呼ばれる構造を形成しており、このセルロースマイクロフィブリルの周りをリグニンやヘミセルロースが固め、さらに高次構造を形成することで、非常に強い樹木構造となっている<sup>1)</sup>。リグニンやヘミセルロースが植物種によって異なる構造をしているのに対し、セルロースマイクロフィブリルは、どの植物でも同じ構造を有している。セルロースナノファイバー（CNF）は、リグニンやヘミセルロースの拘束を解き、セルロースをナノレベルまで解きほぐす（解繊する）ことで作製できる植物由来の材料である。解繊方法としては、物理的に力を加えて解繊する機械解繊と、TEMPO 酸化などの化学的な改質を行ってから解繊する方法があり、解繊法により CNF の長さやファイバー径に違いが見られる<sup>2)</sup>。CNF は植物由来であるだけでなく、多くの優れた特徴を有しているため近年非常に注目されている材料である。結晶性のセルロースで構成された CNF は軽量で高強度かつ低い熱膨張係数を有する、金属を高濃度で担持できる、CNF の分散液は剪断力に対して粘度が低下するチキソトロピー性を示すなどの特徴から樹脂の補強材、化粧品

や食品の増粘剤などへの応用が検討されている。また、紙の原料となるパルプの成分はセルロースであることから、紙への応用についても種々検討がなされている。

本研究では、CNF とその作製技術を活用して和紙産業へ応用可能な素材開発を行うことを目的としている。開発項目は①高強度和紙、②機能性和紙、③植物成分由来接着剤である。①高強度和紙は、CNF 分散液を和紙へ塗工することで高強度化を目指している。②機能性和紙は、機能性繊維を和紙に漉き込むことで作製する。機能性繊維は、セルロース系繊維であるレーヨンやパルプに TEMPO 酸化を行い、機能性金属を担持させることで作製する。③植物成分由来接着剤は、植物由来成分の樹脂にブドウ由来 CNF を補強材として加えることで、実用強度のある接着剤の開発を目指している。

今年度は、下記の項目について検討を行った。

- ①高強度和紙：木材 CNF を塗工した和紙の作製
- ②機能性和紙：レーヨンの TEMPO 酸化条件
- ③植物成分由来接着剤：ブドウ原料による CNF の作製

### 2. 実験方法

#### 2-1 高強度和紙

和紙は楮 50%障子紙を用いた。CNF 分散液は、木材パルプを原料に機械解繊で製造した CNF A と木材パルプを原料に化学改質（TEMPO 酸化）を行って製造した CNF B の 2 種類を用いた。塗工は和紙の両面に行った。引張強度試験は JIS P 8113 に準じて行い、熊谷理機工業

\*1 国立大学法人山梨大学

\*2 市川和紙工業協同組合

(株)製ショッパー引張強度試験機を用いた。

## 2-2 機能性和紙

レーヨン繊維 2 g を TEMPO 酸化反応液に入れ、攪拌を行って所定時間反応を進めた。TEMPO 酸化レーヨンのカルボキシル基導入量は、電導度滴定（東亜 DKK (株) 製 MM-43X）により定量した。

## 2-3 植物成分由来接着剤

原料にはワイン醸造工程で発生した赤ワイン用ブドウ（カベルネ・ソービニオン）の搾りかすを使用した。凍結乾燥した後にブレンダー処理を行い、80メッシュパスの粉末を得た。濃度5%の水分散液にした上で機械解繊を行ってCNFを調製した。その後、走査電子顕微鏡を用いてナノファイバー形状を観察した。

# 3. 結果および考察

## 3-1 高強度和紙

CNF 塗工和紙の引張試験の結果を図 1 に示す。いずれの CNF でも強度の向上が見られるが、特に CNF B で強度が高く、未塗工和紙の 1.3 倍の強度が得られることが分かった。和紙繊維間を CNF が繋ぐことで補強効果が得られていると考えられるが、化学改質で製造した CNF B は、機械解繊の CNF A に比べてファイバー径が小さい<sup>2)</sup>。そのため、CNF B のほうが密に和紙繊維間を埋めることができることから、高い補強効果が得られたと考えられる。

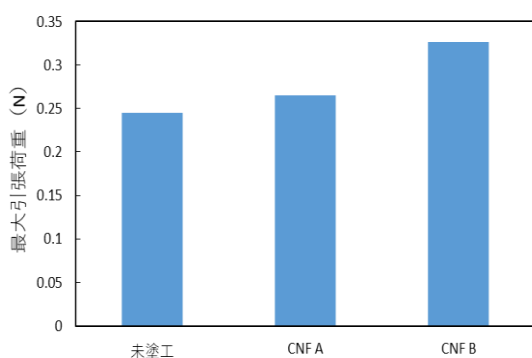


図 1 CNF 塗工和紙の引張試験結果

## 3-2 機能性和紙

図 2 に反応時間を変えて TEMPO 酸化を行った際の反応時間とカルボキシル基量の関係について示した。反応時間 60 分までは、時間に応じてカルボキシル基量が単調増加し、60 分間の反応で 1.2 mmol/g になることが分かった。60 分以上ではばらつきはあるものの、ほぼ一定となっている。このことから、反応時間によって導入するカルボキシル基量を制御することが可能であることが分かる。カルボキシル基はナトリウム塩となってい

るが、金属イオン交換により他の金属を担持させることができるため、カルボキシル基量に応じて機能性金属の担持量を変えることができると考えられる。

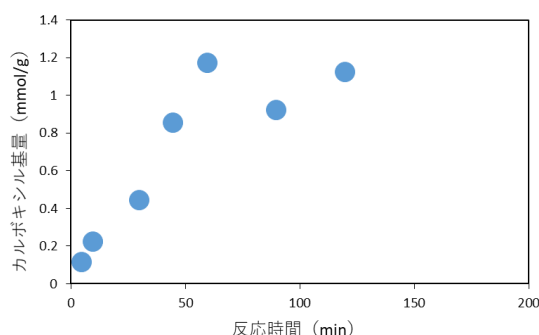


図 2 反応時間によるカルボキシル基量変化

## 3-3 植物成分由来接着剤

赤ワイン搾りかすには、色素などのブドウ由来成分があり、その成分を残したまま CNF 化できれば山梨県固有の特色のある CNF を創出できる可能性がある。そこで色素などのブドウ由来成分を残すため、前処理の必要のない機械解繊を選択した。図 3 に機械解繊を行った後の赤ワイン搾りかすの外観を示す。外観は赤ワイン搾りかす由来の赤色をしており、濃度 5% にも関わらず、CNF 特有の粘性の高い状態となった。また走査電子顕微鏡 (SEM) 画像 (図 4) よりナノファイバーの形状が確認できることから、ブドウ由来成分を残したまま CNF を作製できることが分かった。

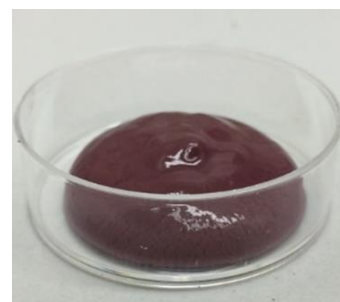


図 3 ブドウ由来 CNF の外観

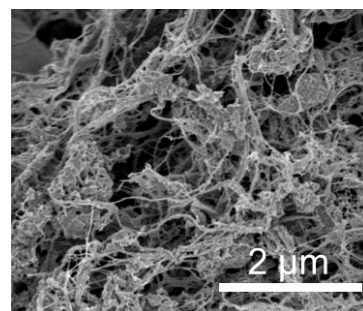


図 4 ブドウ由来 CNF の SEM 画像

## 4. 結 言

CNF 技術を活用して CNF 塗工紙，レーヨンの TEMPO 酸化，ブドウ原料からの CNF 製造について検討したところ下記の結果が得られた．

1. CNF を和紙へ塗工して CNF 塗工和紙を作製し，その強度試験を行ったところ未塗工和紙の 1.3 倍の強度が得られることが分かった．
2. レーヨンに TEMPO 酸化を行ったところ，導入されるカルボキシル基量は反応時間によって制御でき，60 分間の反応で 1.2 mmol/g になることが分かった．
3. 赤ワイン搾りかすからの CNF 作製について検討したところ，機械解繊によるナノファイバー化を用いることで，ブドウ由来成分を残したまま CNF 作製できることが分かった．

## 謝辞

東京大学大学院農学生命科学研究科 生物材料科学専攻 磯貝明教授には，TEMPO酸化反応に関するご指導，ご助言を頂きました．この場を借りて感謝申し上げます．

## 参考文献

- 1) 磯貝明：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（技術情報協会），p.14（2016）
- 2) 林徳子：セルロースナノファイバー ～実用化に向けた製造・複合化・評価技術～（情報機構），p.33（2018）