

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18728

研究課題名(和文) リサイクルパルプ繊維から成る軽量化紙の開発

研究課題名(英文) Development of lightweight paper prepared from recycled pulp fiber

研究代表者

小瀬 亮太 (Kose, Ryota)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・助教

研究者番号：60724143

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、リサイクルパルプ繊維を原料として密度の向上を抑えつつ高強度な紙の開発を試みた。水中カウンターコリジョン法を用いてリサイクルパルプ繊維を改質し、調製された微細繊維シートの密度と引張強さを測定した。バージンパルプ繊維を原料とした微細繊維シートの物性と比較した。その結果、特定の同処理条件下で、リサイクルパルプ繊維を原料としたシートが低密度で高強度な物性を示すことを明らかにした。また、リサイクルパルプ繊維から得られたセルロースナノファイバー(CNF)を添加したパルプ繊維シートは、バージンパルプ繊維由来のCNFを添加した場合に比べて強度を維持しながら密度が低くなる傾向を示した。

研究成果の概要(英文)： In this study, we attempted to develop low density paper with high mechanical strength. We changed the morphology and the size of recycled pulp fiber using the aqueous counter collision (ACC) method. Thereafter, fiber sheets were prepared from the modified recycled pulp fiber. These sheets exhibited higher strength and lower density under the same ACC treatment condition, compared to sheets made from modified virgin pulp fiber. Furthermore, pulp sheets mixed with cellulose nanofibers (CNFs) made from recycled pulp fiber tend to have a similar strength and lower density to the pulp fiber sheets mixed with CNFs made from virgin pulp fiber.

研究分野：紙パルプ

キーワード：セルロースナノファイバー リサイクルパルプ 紙 密度

1. 研究開始当初の背景

我が国のリサイクル紙の回収率は80%、利用率は64%に達しており、世界的にもその傾向は強まっている。しかし、リサイクルした繊維は構造変化を起こしており紙の品質低下や紙力を維持する薬品の多用が避けられず、この高い回収率、利用率の水準は限界に近いと考えられている。リサイクルパルプ繊維の代表的な劣化現象の一つに角質化がある。角質化とは、パルプ繊維がリサイクル過程で湿潤、乾燥工程を繰り返し受けることにより、繊維の保水度が低下する現象である。この角質化の進行によって繊維間結合力の低下が生じ紙力は低下するが、同時に密度の低下も生じる<sup>1</sup>。密度の低い紙、すなわち、軽量の紙はパルプ使用量が少ないため、パルプ原料である森林資源の節約ならびに紙製造コストの低下に繋がるメリットがある。もし、リサイクル前の紙力を維持しつつリサイクルパルプ繊維紙を低密度化させることができれば、リサイクルパルプ繊維紙の利用の余地が大きく増加するきっかけになる。

紙力を損なうことなくリサイクルパルプ繊維紙の低密度化を実現させるための重要なポイントは、パルプ繊維間結合力の制御である。繊維間結合力は、繊維間結合面積と単位面積当たりの繊維間結合強度に依存している<sup>2</sup>。低密度化させるためには、結合面積と結合強度を小さくし、パルプ繊維同士の密着性を低下させる必要がある。一方、紙力を増強させるためには、結合面積と結合強度を大きくし、繊維同士の密着性を向上させればよい。つまり、低密度化と高強度化は、一般的にはトレードオフの関係にある。しかし、図1に示すように小さな結合面積でも大きな結合強度が発現すれば、この関係を打破する可能性がある。結合面積の狭小化は、抄紙プロセス中のプレス脱水時の圧力を小さくすることにより実現できる<sup>3</sup>。問題は、いかにして単位面積当たりの結合強度を向上させるかである。申請者は、これまでにセルロースナノファイバー(CNF)添加により、紙の引張強度が向上することを明らかにした。さらに、引張強度の向上がパルプ繊維強

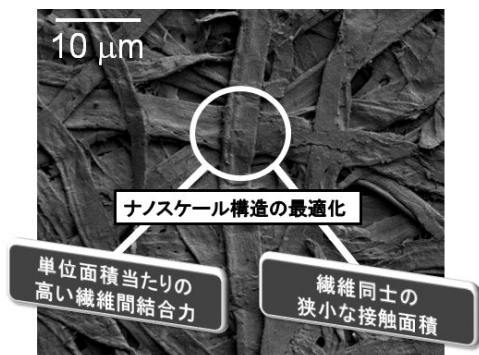


図1. 紙力を維持した低密度紙の構造上のポイント

度ではなく繊維間結合力の向上に起因していることを示した<sup>4</sup>。従って、単位面積当たりの繊維間結合強度の向上のために、リサイクルパルプ繊維表面のナノスケールの構造制御に着眼した。

パルプ繊維は、図2に示すように分子スケールからマイクロスケールに渡りマルチスケールで繊維状の階層構造を有している。通常、紙力の向上を目的としたパルプ繊維のフィブリル化(毛羽立ち構造形成)処理は、マイクロスケールの繊維構造に変化を与え、紙力の増強と共に紙が緻密化する。本研究では、マイクロスケールのパルプ繊維構造変化ができるだけ抑制された条件下で、パルプ繊維表面にナノセルロースが毛羽立った構造(ナノフィブリル化構造)の調製を試みた。狭小な繊維接触面でのナノフィブリル同士の絡み合いによる結合強度の向上が狙いである。

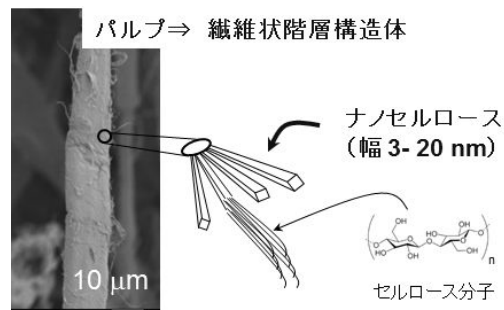


図2. パルプの階層構造模式図

本研究では、ナノ微細化手法として水中カウンターコリジョン(Aqueous Counter Collision, ACC)法を採用した。(図3参照)<sup>5</sup>。本手法は循環型の装置であり、チャンバー内部に設置されたノズルから高速でパルプ懸濁水を噴出させることによりパルプ繊維を微細化する。この手法は、噴射スピードや衝突回数を任意に設定でき、微細化の程度をナノスケールで制御できる<sup>6</sup>。

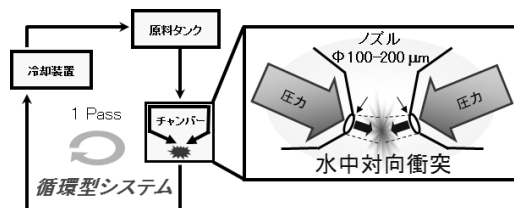


図3. 水中カウンターコリジョンシステム<sup>5</sup>

2. 研究の目的

本研究では、リサイクル前のパルプ繊維シートと同等の強度を示し、低密度化した紙をリサイクルパルプ繊維から薬品を用いることなく開発することを当初の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 微細化繊維の調製

未乾燥の針葉樹漂白クラフトパルプ繊維

を 280-300 mLCSF になるまでピーター叩解し、バージンパルプ繊維を調製した。バージンパルプ繊維を用いて JIS P 8222 に従い手すきシートを作製し、80 あるいは 105 で 24 時間乾燥させる工程をリサイクル処理 1 回としリサイクル処理を 2-3 回行い、リサイクルパルプ繊維を調製した。水中カウンターコロジション法(斜向衝突チャンバー、スターバースト、株式会社スギノマシン)の噴射圧力を 100、200 MPa に、処理回数を 0、1、3、5、7、10、30、60 回に設定して微細化処理を行い、CNF または微細繊維を調製した。ここで微細繊維とは、CNF よりも繊維幅の大きい繊維である。比較試料としてバージンパルプ繊維も同様の条件でナノ微細化処理を行った。

#### (2) 微細繊維シートの調製

孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターを用いて減圧ろ過によりウェットシートを調製後、熱プレスにより乾燥しパルプ微細繊維シートを作製した。

#### (3) CNF 混抄パルプ繊維シートの調製

ACC 処理によって得られた CNF をバージンパルプ繊維に 10 wt% 添加し、減圧ろ過によりウェットシートを調製後、熱プレスにより乾燥し混抄シートを 5 枚ずつ作製した。シート作製時、減圧ろ過に要した時間を計測した。

#### (4) シートの物性評価

作製したシートの質量、厚さ、坪量、密度を測定した。また、作製したシートから複数枚の短冊状の試験片を切り出し、定速伸張形引張試験機(オリエンテック製、テンシロン万能試験機 RTC-1150A)を用いて、引張試験を行った。

### 4. 研究成果

本研究の当初の目的は、紙の強度を保持した状態で低密度化させることであった。研究の進展により、リサイクルパルプ繊維を原料として ACC 処理条件を変えることで密度の増加を抑制しつつ高強度な繊維シートの開発に成功した。そこで、研究期間中に目的を低密度化から高強度化に修正し、本報告書ではその成果について報告する。

ACC 処理を 30 回および 60 回繰り返すことにより、リサイクルパルプ繊維およびバージンパルプ繊維から幅 100 nm 以下のセルロースナノファイバー(CNF)が調製できていることを走査型電子顕微鏡で確かめた。バージンパルプ繊維シート、リサイクルパルプ繊維(10 wt%)添加シート、リサイクルパルプ繊維由来 CNF(10 wt%)添加シートの引張強さを図 4 に示す。リサイクルパルプ繊維添加シートの比引張強さはバージンパルプ繊維シートよりも小さいが、リサイクルパルプ繊維を CNF にし添加したところバージンパルプ繊維シートと同等の強度を示した。

また、リサイクルパルプ繊維由来 CNF 添加シートの密度は、同条件で調製されたバージンパルプ繊維由来 CNF 添加シートと比べて、同等あるいは小さい傾向を示した。この時、両シートの引張強さに有意な差は認められなかった。

これらの結果から、リサイクルパルプ繊維由来 CNF は、密度の増加を抑えつつパルプ繊維シートの高強度化に寄与することが分かった。さらに、シート作製時、リサイクルパルプ繊維由来 CNF を混合したパルプ繊維懸濁液の減圧ろ過に要する脱水時間はバージンパルプ繊維由来 CNF を添加した懸濁液よりも短いことが明らかとなった。リサイクルパルプ繊維由来 CNF はバージンパルプ繊維由来 CNF とは水分散液中での性質が異なることを示した。

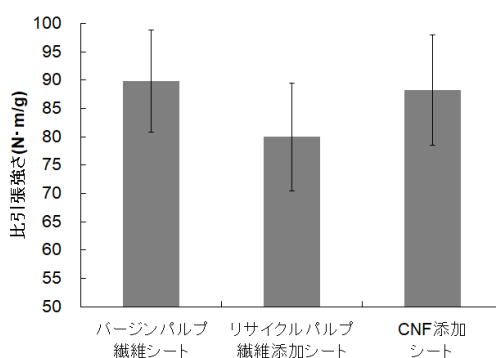


図 4 バージンパルプ繊維シート、リサイクルパルプ繊維添加シート、リサイクルパルプ繊維由来 CNF 添加シートの比引張強さ

上述では、ACC 処理によりリサイクルパルプ繊維を幅 100 nm 以下の CNF にまで微細化した。本研究では、さらに、CNF のサイズに至る前までの微細繊維を調製し、シート化した。このシートが、バージンパルプ繊維から得られる微細繊維シートよりも低密度で高強度なシートが調製できることを明らかにした。

図 5 は、ACC 処理条件を噴射圧力 100 MPa、処理回数 0 - 10 回に設定し得られたバージンパルプおよびリサイクルパルプ微細繊維シートの密度と比引張強さの関係を示している。処理回数 3、7、10 回のリサイクルパルプ微細繊維シートの比引張強さは、同処理回数のバージンパルプ微細繊維シートよりも大きくなった。一方、これらのリサイクルパルプ微細繊維シートの密度はバージンパルプ微細繊維シートよりも小さくなった。図 5 の点線で囲んだ領域が示すように、噴射圧力 100 MPa、処理回数 10 回までの範囲においては、リサイクルパルプ微細繊維シートの密度と比引張強さは処理回数の増加にともないバージンパルプ微細繊維シートより低密度かつ高強度側に収束する傾向を示した。

本研究では、角質化したリサイクルパルプ繊維に対してナノ微細化処理を行い、得られた CNF または微細繊維シートの物性がバージン

研究者番号：60724143

(2)連携研究者 岡山隆之 (OKAYAMA, Takayuki)

東京農工大学・理事

研究者番号：70134799

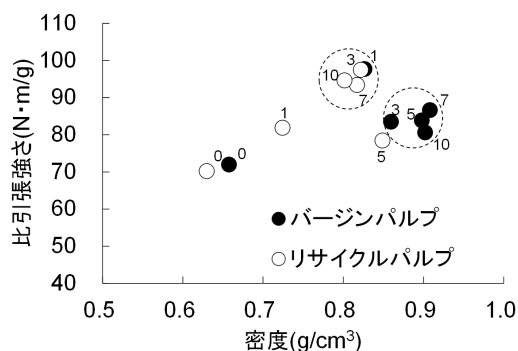


図5 微細繊維シートの密度と強度の関係  
○リサイクルパルプ繊維由来のシート試料、  
●バージンパルプ繊維由来のシート試料。数字はACC処理回数を示す。

ンパルプ繊維由来のそれらとは異なる可能性を示した。これまで、実際古紙を原料としてナノ微細化処理を施された研究例<sup>7</sup>はあるが、角質化したリサイクルパルプ繊維に着目した例は見当たらない。今後、より詳細に研究を進め、角質化したリサイクルパルプ繊維からでしか発現できないCNFあるいは微細繊維シートの特徴を明らかにすることができれば、これまで劣化品と考えられていたリサイクルパルプ繊維の新たな利活用につながる。

#### <引用文献>

- 山岸良央ら、紙パルプ技協誌、35(9)、1981、787-797  
D. H. Page., *TAPPI*, 52(4), 1969, 674-681  
A. Vainio, *Nord. Pulp. Pap. Res. J.*, 22(4), 2007, 403-408  
R. Kose, *et al.*, *Sen 'i Gakkaishi*, 71(2), 2015, 85-90  
T. Kondo, *et al.*, *Carbohydr. Polym.*, 112, 2014, 284-290  
R. Kose, *et al.*, *Biomacromolecules*, 12(3), 2011, 716-720  
A. Orue, *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 134 (35), 2017, 45257

#### 5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計2件)

丸山量子、小瀬亮太、第68回日本木材学会大会、京都、2018年3月14日-16日

鈴木遥子、小瀬亮太、岡山隆之、第24回セルロース学会年次大会、岐阜、2017年7月13-14日

#### 6 . 研究組織

(1)研究代表者

小瀬亮太 (KOSE, Ryota)

東京農工大学・大学院農学研究院・助教