

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：12606

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18524

研究課題名(和文) ナノセルロース製造法を応用した高度外部フィブリル化楮繊維調製への挑戦

研究課題名(英文) Challenge to the preparation of advanced external fibrillated kozo fiber by applying nano-cellulose manufacturing method

研究代表者

稲葉 政満 (INABA, Masamitsu)

東京藝術大学・大学院美術研究科・教授

研究者番号：50135183

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：ナノセルロース製造法である石臼式湿式磨砕法あるいは湿式微粒化法を用いて楮パルプのフィブリル化処理を行った。

石臼式湿式磨砕法による楮繊維の粘状叩解で、高度外部フィブリル化(繊維表面の毛羽立ち)した楮繊維を得た。これは、通常の楮繊維と同様の骨格を有しているが、自己接着性を高められることを意味しており、新規な紙修復材料となりうるものである。原料分散液をノズルから高圧噴射させてチャンバー内部で高叩解する湿式微粒化法では、処理回数に応じてフィブリル化度の異なる楮繊維を得、これはデンプン糊に近い接着力を示し、そのより安全な代替材料となりうるものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

楮繊維は、我が国の紙本文化財原料として多く用いられているが、同一材料である楮繊維で紙本文化財資料の修復箇所の強化がはかれること。また、生物被害に遭いやすいデンプン糊を代替できることを明かにした。このことは新しい修復材料としてフィブリル化楮繊維が有用であり、修復処理の高度化に寄与するものであることを示している。

研究成果の概要(英文)：Fibrillation treatment was performed on mulberry pulp by a wet milling method of stone mill type and by a wet mechanical disintegration method, which are ones for nanocellulose production.

By using the wet milling method of stone mortar, wet beating of kozo fiber to obtain the fiber with highly external fibrillation (fluffing on the fiber surface) was obtained. This means that it has a skeleton similar to that of ordinary kozo fiber, but that it can enhance self-adhesiveness, and that it can be a novel paper conservation material. In a wet mechanical disintegration method in which the raw material dispersion liquid is jetted at high pressure from the nozzle and beaten inside the chamber with high degree, mulberry fibers with different degrees of fibrillation are obtained depending on the number of treatments, which shows an adhesive force close to starch paste. It showed that it could be a safe alternative material.

研究分野：文化財保存学 保存科学

キーワード：楮繊維 修復材料 紙質文化財 リーフキャストイング ナノセルロース 石臼式湿式磨砕法 湿式微粒化法 外部フィブリル化

1. 研究開始当初の背景

紙を作る際にパルプは叩解される。その際、繊維への離解、切断、繊維内部の各層が割れて繊維がつぶれやすくなる内部フィブリル化と繊維の外層(一次壁)が破れて外部に毛羽状に剥がれる外部フィブリル化が起こる。外部フィブリルは繊維間に膜を形成して繊維同士の結合力を増す。洋紙では強い叩解により内部フィブリル化と外部フィブリル化を生じさせ、紙としては嵩が低く、表面がフラットな紙とする。それに対して楮(こうぞ)紙では繊維のフィブリル化はほとんど生じていない。通常の叩解では程度の差があるが、フィブリル化は内部と外部が同時に生じてしまう。そのため、叩解が進むと、紙の嵩は減少していく。一方、内部フィブリル化を抑制し、高度に外部フィブリル化した繊維を調製できれば、通常の楮紙のような嵩高なシートの特徴を有したままで、繊維同士の接点での繊維間結合力を増やすことが可能となり、革新的な紙あるいは修理材料となる。この高度に外部フィブリル化した楮繊維の調製にナノセルロース化技術が応用できるかどうかを検討することが本研究の挑戦的な目標である。

2. 研究の目的

近年木材パルプから製造したナノセルロースの応用研究が盛んであり、異なる原理に基づいたナノセルロース製造法がある。本研究ではこれらのうち湿式微粒化法、石臼式湿式磨砕法の2種の方法を用いて楮パルプのフィブリル化処理を行い、新規紙修復材料として提案することを目的とした。

3. 研究の方法

(1)原料: 高知県産の楮白皮を長さ方向に約4 mmに切断し、これを炭酸ナトリウム溶液で煮熟して楮パルプを製造した。

(2)フィブリル化処理: 楮パルプを(A)石臼式湿式磨砕装置(マスコロイダー)で10回、20回、40回処理、あるいは(B)湿式微粒化装置(スターバースト)で5回、10回処理してフィブリル化繊維を製造した。なお、カウンタコリジョン(ACC)法では繊維が詰まり、この長さの楮パルプの処理は出来なかった。

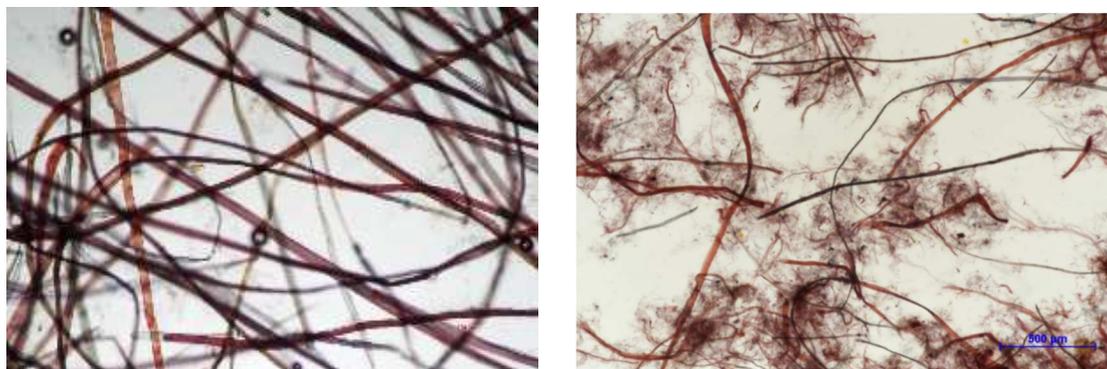
(3)手漉き紙の製造: 試験用手すき紙作製には、吸引型のリーフキャスティング装置(絵画修復用機材・サクシオンテーブル NSP-A4: 製造工房ハイウェルディング合同会社製および乾湿両用クリーナー: 1200 W 吸引仕事率 200 W 風量 1.8-1.9 m³/min)を用いた。リーフキャスティング装置を水平に保ち、100メッシュのステンレス金網、その上にポリエステル紙をのせ、アクリルの筒(内径 7.45cm × 高さ 30cm)を設置し、周囲をアクリル板で覆った。配合試料 0.13gを 100 mLの水で 1分ミキサーを用いて解繊したのち、3%ポリエチレンオキシド(PEO)溶液 400 mL 加えてさらに 30秒解繊し、懸濁液とした。これをアクリルの筒に流し入れ、下から吸引排水し、ポリエステル紙上に手すき試験紙(坪量 約 30 g/m²)を形成した。これをポリエステル紙ごと、ろ紙の間に挟み、はじめに 70kg、7分間プレスし、次にろ紙を替えながら 10kg プレスを繰り返し、乾燥後にポリエステル紙を剥離した。マスコロイダー処理試料は、処理回数ごとに、配合比を 25%、50%、100%と変えて作製した。スターバースト処理試料(1.5%溶液)は、接着剤としてごく少量の添加となったため、配合比ではなく、楮繊維に対する添加量を変えて試験紙を作製した。

(4)評価: 手漉きシートの破裂試験を行い、フィブリル化繊維の効果を評価した。また、装潢師(国宝等の紙本文化財の修理者)による官能評価を行った。

4. 研究成果

(1) 石臼式湿式磨砕装置(マスコロイダー)処理

図1に示す様にマスコロイダーでは高度に外部フィブリル化した楮繊維を製造出来た。



(A) 未処理楮繊維

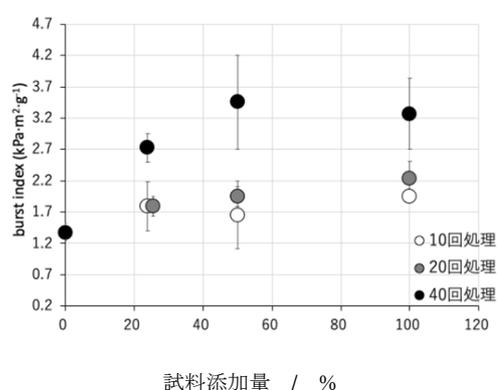
(B) 高度外部フィブリル化楮繊維

図1 石臼式湿式磨砕法で処理した繊維の光学顕微鏡写真(Selleger 染色で染色)

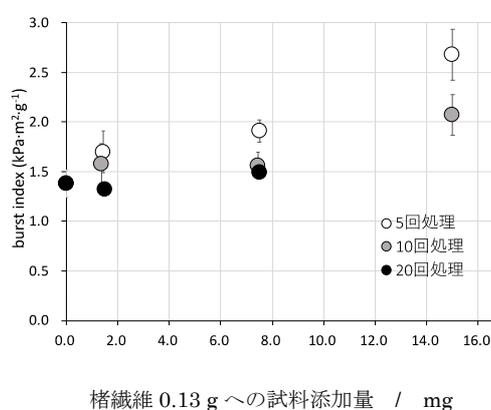
この高度外部フィブリル化楮繊維を、通常の楮繊維に添加して手すき試験紙を製造したその比破裂強さを測定した(図2(A))。添加量 50%までは添加により強度が増加したが、添加量を 50%から 100%まで増やしても、強度はほぼ横ばいであった。フィブリル化処理回数が増すと同一添加量での破裂強さは増加する傾向が認められた。

SEMでこの添加シートを観察する(図3)と 25%添加でも繊維間に膜が形成されており、繊維間結合が強化されているのがわかる。50%添加では、ほぼ一枚の膜のようになっていた。これが添加量をこれより増やしても破裂強さがほとんど上昇しない理由であろう。

以上の結果は、マスコロイダー処理による高度外部フィブリル化繊維が通常の楮繊維と同様の骨格を有しているが、自己接着性を高められることを意味しており、新規な紙修復材料となりうることを示している。



(A) マスコロイダー処理試料



(B) スターバースト処理試料

図2 フィブリル化処理繊維添加による破裂強さの変化

(2) 湿式微粒化装置(スターバースト法) 処理

スターバーストで製造したフィブリル化楮繊維の添加量と比破裂強さの関係を図2(B)に示す。添加量と比破裂強さは相関していた。添加量が増加するとポリエステル紙から試験紙を剥離することが困難となり測定できなかった。また、処理回数と比破裂強さは負の相関となった。これは、処理回数が増えると湿式微粒化装置処理繊維が微小化して、リテンションが減少してしまうこと、また、微小化することで接着力が増すことによるのであろう。実際、図3の5回処理15mg添加試料でも微細な繊維が多数観察できる。

湿式微粒化装置で製造したフィブリル化楮繊維の接着性能は修理技術者によっても好評価された。これは、我が国の紙本文化財として多く用いられている同一材料である楮繊維で修復箇所の強化がはかれ、生物被害に遭いやすいデンプン糊を代替できるからである。このことは新しい修復材料として湿式微粒化装置によるフィブリル化楮繊維も有用であることを示している。

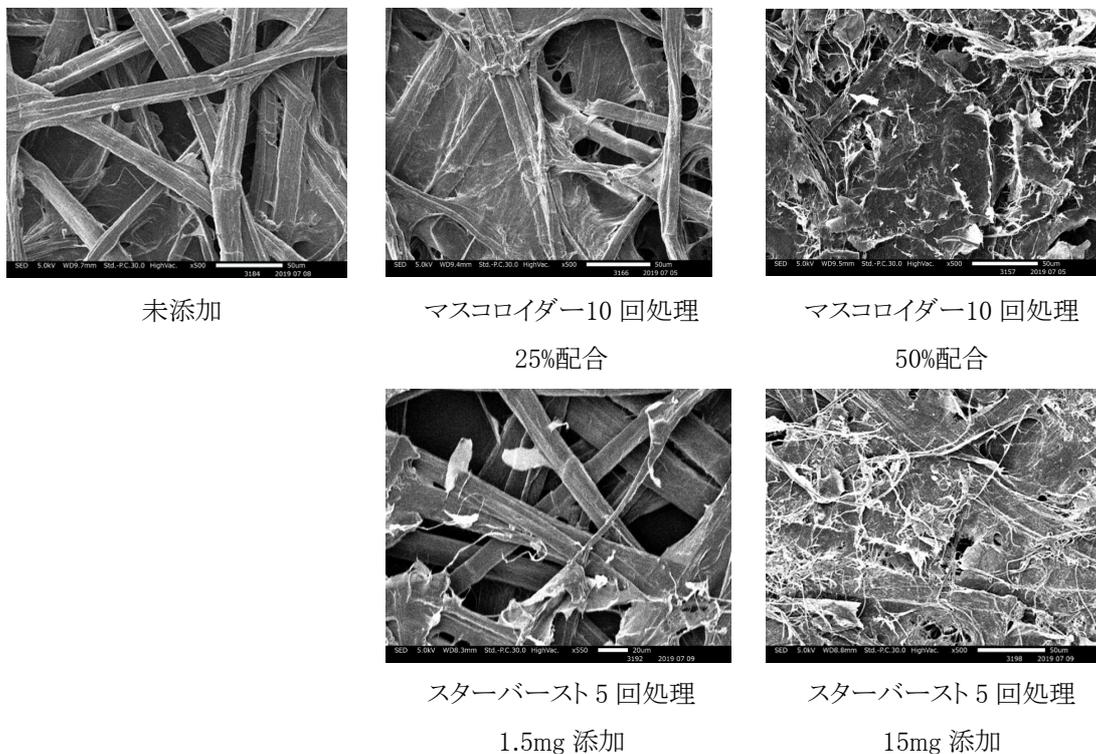


図3 フィブリル化繊維を添加した楮シートのSEM写真

(3) まとめ

ナノセルロース化製造技術を応用して、新規で、高性能な修復材料であるフィブリル化楮繊維の製造に成功した。

謝 辞

本研究を行うにあたり、機材の利用を許可いただいた愛媛大学の内村浩美教授、官能評価をしていただいた半田九清堂の佐伯勇成様に感謝いたします。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Jin Hailan, Kose Ryota, Okayama Takayuki	4. 巻 76
2. 論文標題 Addition of Reed-Derived Cellulose Nanofibers to Change Handsheet Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 144 ~ 150
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2115/fiberst.2020-0016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 貴田啓子、加瀬谷優子、半田昌規、稲葉政満、西田典由、藤本真人、殿山真央、小瀬亮太、岡山隆之
2. 発表標題 ナノセルロース製造法を応用した修復用楮繊維材料の開発
3. 学会等名 文化財保存修復学会第42回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中祐輝、岡山隆之、小瀬亮太、関 正純、園田直子
2. 発表標題 微細セルロースファイバー塗工による脆弱化した経年紙資料の強化処理
3. 学会等名 文化財保存修復学会第41回大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	半田 昌規 (HANDA Masaki) (20538764)	東京藝術大学・大学院美術研究科・講師 (12606)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	大原 啓子 (貴田啓子) (OHARA Keiko) (20634918)	東京藝術大学・大学院美術研究科・助手 (12606)	
研究分担者	小瀬 亮太 (KOSE Ryota) (60724143)	東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・准教授 (12605)	
研究分担者	岡山 隆之 (OKAYAMA Takayuki) (70134799)	東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・理事 (12605)	
研究分担者	西田 典由 (NISHIDA Noriyoshi) (80502898)	愛媛県産業技術研究所(紙産業技術センター)・技術支援室・主任研究員 (86305)	
研究協力者	藤本 真人 (FUJIMOTO Manato) (20827521)		
研究協力者	殿山 真央 (TONOYAMA Mao)		
研究協力者	加瀬谷 優子 (KASEYA Yuko)		