

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25660133

研究課題名(和文)セルロースナノファイバーを原料とする超薄印刷用紙製造への挑戦

研究課題名(英文)Challenging for the preparation of ultra-thin paper sheet derived from cellulose nano fiber

研究代表者

鈴木 恭治 (SUZUKI, KYOJI)

静岡大学・(連合)農学研究科(研究院)・教授

研究者番号：00109133

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,600,000円、(間接経費) 480,000円

研究成果の概要(和文)：植物繊維から得られるマイクロフィブリルセルロースや酢酸菌が生産するバクテリアセルロース(BC)はナノレベルの繊維幅をもつ繊維であることからセルロースナノファイバーと呼ばれている。本研究ではバクテリアセルロースを選択し、極薄シートの製造を検討した。不透明度向上のため填料としてキチン粉末を添加した。またシート強度改善のため繊維のN-Cl化を行った。厚さ10  $\mu\text{m}$ のN-Cl化BCシートの乾燥引張強度はBCシートの約1.7倍、湿潤引張強度は約3.6倍となった。BCのN-Cl化により、シート厚さを3  $\mu\text{m}$ まで薄くすることができた。キチン粉末添加により、シートの不透明度を約10%向上させることができた。

研究成果の概要(英文)：Microfibril-cellulose and bacterial cellulose consist of nano-level width fibers, therefore, they are called cellulose nano-fiber. In this study bacterial cellulose fiber was selected and ultra-thin sheet-making was investigated. At the sheet making, chitin powder was added as filler. Chitin addition is hopeful for improving opacity of cellulose sheets. N-chlorinated bacterial cellulose was prepared for increasing sheet strength. N-chlorinated bacterial cellulose was prepared by the three step reaction: cyanoethylation, carbamoylethylation and N-chlorination. Each reaction readily proceeded. The dry tensile index of N-chlorinated BC sheet (10 micrometers thickness) was about 1.7 times higher than that of a BC sheet, and the wet tensile strength was about 3.6 times higher. By N-chlorination of BC, I could prepare sheets down to a thickness of 3 micrometers. Opacity of chitin-powder added BC sheet was increased about 10 % comparing to untreated BC sheet.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：セルロース ナノファイバー キチン 填料

### 1. 研究開始当初の背景

紙は紀元105年ごろ蔡倫によって発明されたといわれてきたが、それ以前の紀元前100年頃すでに紙が使われていたことが中国の遺跡等の発掘から明らかになってきた。ともかく紙は2000年以上の長い間使い続けられていることになる。近年、情報の記録および保存には電子メディアが幅を利かせてきつつある。電子辞書は紙の事典に比べて軽く、小型であり携帯に便利であるが、たえず電気(電池)が必要であり、機器の寿命等考慮した場合、紙に比べて必ずしもエコロジカルとは言い難い。しかし、紙媒体には重い、嵩ばる等の欠点があることも事実である。これらを克服するには紙シートを現在よりかなり薄く、軽くすることが必要となる。そこで筆者はセルロースナノファイバーに注目した。現在使われている紙の原料である木材繊維の幅は数十 $\mu\text{m}$ である。これに対しセルロースナノファイバーの繊維幅は実に100分の1から1000分の1である。セルロースナノファイバー繊維を原料とすればはるかに薄く軽い紙シートが製造できると考えられるが、問題は不透明性と強度である。紙の厚さが薄くなれば透明性が増すが、填料添加により如何に透明化を抑えて実用強度を保持できるかが鍵となる。填料(紙に不透明性や平滑性を与える粉体)については、これまでに製紙で使用されてきた無機填料に換えて有機填料「キチン」を用いることを考えた。キチンは蟹や海老の外骨格から得られる未利用バイオマスである。

### 2. 研究の目的

現在、印刷用紙の主要原料は植物(主に木材)繊維と無機填料である。植物繊維はセルロースを主要な成分とする繊維状細胞である。その繊維状細胞を機械的処理することによりマイクロフィブリル化セルロース(MFC)が得られる。一方、酢酸菌が生産するバクテリアセルロースは近年その有効利用が種々検討されている。MFCやバクテリアセルロースはナノレベルの幅をもつ極細繊維であることからセルロースナノファイバーと総称されている。本研究は、これらセルロースナノファイバーとしてバクテリアセルロースを用い、有機填料キチン粉末(填料とは紙に不透明性と平滑性を付与するための添加剤である)との混抄により、現在の印刷用紙(厚さ約80 $\mu\text{m}$ )に換わる、ナノレベル(1 $\mu\text{m}$ 以下)の厚さを有するシートを作製し、紙媒体製品の革命的な軽量化と小型化をはかることを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1)セルロースナノファイバーの調製

*Acetobacter xylinum*を用いて、Hestrin Schramm 標準培地で培養する。28 $^{\circ}\text{C}$ インキュベーター中で約1週間静置培養した後、表面にできたゲル状の膜を蒸留水で洗浄後、NaOH水溶液中に浸漬し菌体を除去する。除

去後得られるゲル状セルロースを希酢酸と蒸留水で十分洗浄し、バクテリアセルロース繊維ゲルを得る。これをセルロースナノファイバーとして用いた。

#### (2)キチンを原料とする有機填料の調製

市販のキチン粉末を用いて、遊星型ボールミルにて微細粒子化を行った。また、比較として無機填料のカオリンを用い、同様に微細粒子化して添加した。

#### (3)セルロースナノファイバーとキチン微粉末の混合離解

製紙用の2リットル容離解機あるいは卓上ミキサーを用い、処理時間を変えて離解しファイバーとキチンを均一化した。

#### (4)シート作製の作製

一般の植物繊維からの紙シート作製は、50メッシュ~150メッシュの網目を有する抄紙ワイヤーを用いて行うが、セルロースナノファイバーには抄紙ワイヤーの網目は大きすぎる。シート化は上記の離解した分散液を微細孔を有するテフロン製フィルター材料を用いて吸引ろ過し、紙層形成する。シート作製の手順は、セルロースナノファイバーとキチン填料を混合し均一に離解した後、フィルターでろ過し、シート化した。得られたシートは緊張状態で室温乾燥した。

Fig.1にバクテリアセルロースシートの製造工程の概略を示した。

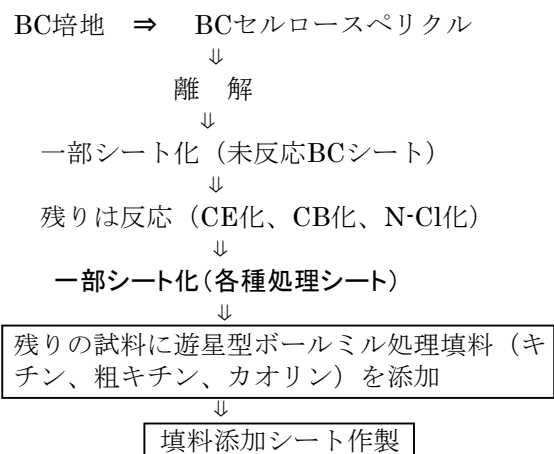


Fig.1 BCシートの製造工程の概略

#### (5)シートの物理的性質の測定

各種強度測定に適する試験片を作製し、植物繊維紙と同様に引張強度、耐折強度、破壊強度等を測定し、どのような工程で調製されたナノファイバーシートの物性が最も優れているかを比較検討した。

#### (6)シートの光学的性質の測定

作製した各種セルロースシートの不透明度

を測定した。

#### (7)化学改質によるシート強度の強化

ナノセルロース繊維自体の化学改質（N-Cl化）を置換度を変えて行い、改質度合いとシート強度の関係を検討した。具体的にはN-Cl化置換度の異なる改質シートを調製し、地合やシート強度の違いを観察し、最適な改質の条件を決定した。

#### 4. 研究成果

バクテリアセルロース(BC)は、ヘミセルロースやリグニンを含まない高純度セルロースであり、高い結晶化度・重合度による優れた物理的特性を有し、ナノオーダー幅を持つ微細な繊維構造であるなど、高等植物セルロースとは異なる特性を有している。本研究ではバクテリアセルロースが多くの水酸基を有した微細な天然有機高分子であることに着目し、バクテリアセルロース繊維を基材とする化学改質シートを調製し、強度特性を比較検討した。また不透明性向上のためキチン微粉末の添加効果を検討した。キチンは蟹や海老の外骨格から得られる未利用バイオマスである。生分解性を有し、燃焼した場合でも灰分を殆ど残さない。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) シート強度改善のため繊維の化学改質法としてN-Cl化を行った。反応はシアノエチル化反応、カルバモイルエチル化反応およびN-Cl化反応の三段階で行った。各反応は容易に進行した。各種BCシートの乾燥及び湿潤引張り強度の比較をFig.2に示した。厚さ10  $\mu$  mのN-Cl化BCシートの乾燥引張り強度は未処理BCシートの約1.7倍、湿潤引張り強度は未処理BCシートの約3.6倍となった。BCのN-Cl化によりシート強度が強化され、シートの厚さを3  $\mu$  mまで薄くすることができた。今回シート厚さをナノレベルまでもって行くことはできなかったが、更なる強度改善により1  $\mu$  m以下のシートを実現したい。

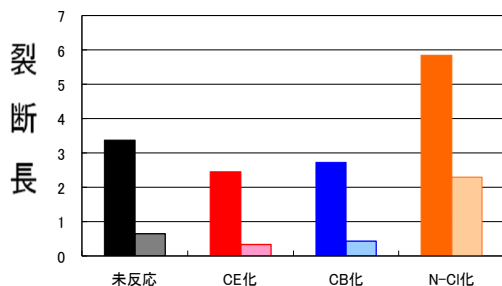


Fig.2 各種シートの乾燥・湿潤裂断長(km)

なおCE化、CB化及びN-Cl化のそれぞれのBCシートの地合い（シート繊維の均質性）を未反応BCシートのそれと比較すると、CE化シートとCB化シートについては大きな違いが見られなかったが、N-Cl化シートについて

は地合いが大きく向上することが分かった。地合いの向上はシート強度の向上にも寄与することが分かっている。

これらの結果から、バクテリアセルロース繊維のN-Cl化処理が繊維をシート化した際のシート強度向上の主因であると考えられるが、N-Cl化によるBCシートの地合いの改善も強度向上に大きく寄与していると思われる。

N-Cl化BCセルロースの水分散液はコロイド的な性状を示すことが確認されており、結束したBCセルロース繊維が極めて少なくなっていると推察された。

(2) キチンを添加したシートは、離解混合時間を長くしていくにつれ不透明度が上昇していき、離解混合時間5分の時が最も不透明度が高くなった。4分までの時間では十分にキチンが拡散しなかったと考えられる。裂断長は、キチンを添加したもの、していないものも10分のときが最も高くなった。5分までの離解時間では繊維の離解が十分になかったと考えられる。また測定により、キチンを15%添加することで不透明度を10%程度向上させたことが確認できた。有機填料としてキチンを含有したバクテリアセルロースシートは、従来の無機填料を用いた紙と比較して、灰分がほとんど出なかった。Fig.3に填料を15%添加したシートの灰分率比較を示した。

現在、植物繊維を用いた製紙では填料やコーティング材として無機物質の使用が一般的であるが、製紙廃液から生じる製紙スラッジ焼却灰の処理が問題となっている。無機物質に換えてキチンのような有機物質を使えばこの問題はクリアできそうである。よってキチン填料は製紙のゼロエミッション化に大いに貢献することできると思われる。

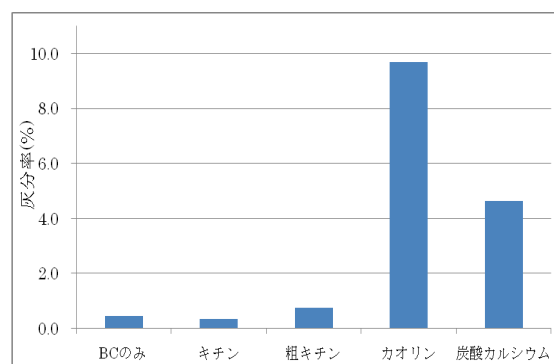


Fig.3 各種BCシートの灰分率

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

①久知達哉、鈴木恭治、鮫島一彦、N-クロロバクテリアセルロースシートの耐水性評価、

日本包装学会誌、査読有り、22巻、2013、157  
-162

〔学会発表〕（計 1 件）

①鈴木恭治、河合 光、知久達哉、鮫島一彦、  
バクテリアセルローズシートの強度改善とキ  
チン添加効果、日本木材学会大会、2014.3.13、  
松山市ひめぎんホール

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴木 恭治 (SUZUKI KYOJI)

静岡大学・農学研究科・教授

研究者番号：00109133