

新型リファイナーによるCNF製造の試み

CNF科 河部千香* 田中翔悟 中島大介 大竹正寿**
 製紙科 深沢博之
 相川鉄工株式会社 武安裕也 山村延彦

Trial manufacture of CNFs by using a developed refiner

KAWABE Chika, TANAKA Shogo, NAKASHIMA Daisuke, OTAKE Masatoshi, FUKASAWA Hiroyuki,
 TAKEYASU Yuya and YAMAMURA Nobuhiko

Cellulose nanofibers (CNFs) are thought to have great potential in a wide range of industrial applications. At present, however, their high manufacturing cost, which is traceable to the way commercially available equipment is used, makes CNFs so expensive that the development of CNFs applications has been slow. In this study, the authors study a method of manufacturing CNFs with only a refiner with the aim of developing equipment that can manufacture CNFs inexpensively in large quantities.

In this year, we prepared CNFs with the developed refiner and the current refiner and compared their quality to evaluate the developed refiner. Then the developed refiner made fibers that were much finer and thinner than the current refiner.

Furthermore, we manufactured the new refining plate that has many more blades than the current plate and we used it to prepare CNFs. The new refining plate then made fibers much finer and thinner than the current plate.

Keywords : CNF, developed refiner, developed refining plate

セルロースナノファイバー（以下、CNFという。）は幅広い産業分野への利用が期待されているが、現状のCNF製造機器では、製造コストが高く、CNFが非常に高価であるため、CNFの用途開発の足かせとなっている。本研究ではリファイナーのみを用いたCNF製造を検討し、多量かつ低コストのCNFが製造できる機器の開発を目指している。

今年度は、新たに開発した新型リファイナー及び新規開発刃の有用性を検証するため、新型リファイナーや新規開発刃を用いてCNFを作製し、評価した。その結果、従来のリファイナーに比べて新型リファイナーの方が、未解繊繊維が減り、より繊維を細かくできることが分かった。また、新規開発刃によりCNFを作製すると、繊維がより細くなることが分かった。

キーワード：セルロースナノファイバー、新型リファイナー、リファイナー用新型刃物

1 はじめに

CNFは幅広い産業分野への利用が期待されているが、現状のCNF製造機器では、製造コストが高く、CNFが非常に高価であるため、様々な産業分野におけるCNFの用途開発の足かせとなっている。本研究では、古くから広く製紙工程で利用されているリファイナーを用いてCNFを製造することについて検討し、県内で、多量かつ低コストのCNFが製造できる機器

の開発を目指す。

昨年度までの研究により、リファイナーを用いてCNFの製造を目指す、他の従来CNF製造機器に比べて、比較的長いCNFが得られることが分かった。このことから、リファイナーによるCNF製造の利点を生かしつつ、より均一で、細いCNFの製造にも適応できるよう、クリアランス精密制御機構を導入し、さらに高周速での運転も可能にした新型リファイナーを開発

*現 製紙科 **現 工業技術研究所 金属材料科

した。さらに今年度は、刃数を増やして単位面積あたりの刃物の交差点である「こう解作用点」を増加させた新規の開発刃を製造した。

そこで、新型リファイナー及び新規開発刃を用いてCNFを作製し、評価することで、これらの有用性を確認したのでここで報告する。

2 方法

2.1 リファイナーCNFの作製

(1) 従来リファイナーと新型リファイナーの比較

市販の針葉樹漂白クラフトパルプ（以下、NBKPという。）について、ラボ低濃度パルパー（相川鉄工（株）製）を用いて3%（w/w）で離解した。続いて、開発刃（FINEBAR[®]（相川鉄工（株）製））を取り付けたラボリファイナーSDR-14型あるいは新型リファイナー（どちらも相川鉄工（株）製）を用いて、流量150 L/min、刃間隙0.1 mmの条件で計60回こう解した。以下、このようにリファイナーにより作製したサンプルをリファイナーCNFと呼ぶこととする。

(2) 新規開発刃の影響評価

NBKPを離解した後、開発刃を取り付けた新型リファイナーを用いて2.1(1)と同様の方法によりこう解した。得られた試料について、刃物を新規開発刃（相川鉄工（株）製）に付け替え、さらに30回こう解した。

2.2 CNFの評価

(1) 粘度

デジタル粘度計DV2T（英弘精機（株）製）を用いて行い、サンプル濃度0.5%（w/w）、温度25℃、測定時間60秒、回転数20 rpm（せん断速度26.4 s⁻¹）の条件で、スピンドルはSC4-18を用いて3回ずつ測定した。

(2) クリル値

クリル値とは、透過する短波長と長波長の光に液中の繊維が干渉する特性から分析した値であり、サブミクロンオーダー程度の繊維（クリル）の量を相対的な数値として表せるものである¹⁾。パルプ繊維の解繊が進むと、サブミクロンオーダー程度の繊維が増加するため、クリル値は増加する。ただし、サブミクロン程度よりさらに繊維の解繊が進んだ場合、クリル値は低下するものと考えられることにも注意が必要である。0.05%（w/w）に希釈した試料200 gについて、繊維長分布測定装置L&Wファイバーテスタープラス912+（ABB（株）製）により有効繊維が2万本に達する

までの測定を行い、クリル値を3回ずつ測定した。

(3) 相対重量

2.2(2)と同様の方法により繊維長分布を測定し、測定可能な繊維（繊維長7μmかつ繊維幅7.8 μm以上の繊維）について、以下の式(A)を用いて各サンプルの測定用投入試料1g（絶乾）あたり、測定可能な繊維の相対重量を算出した（原料がすべて木材パルプであることから、密度がほぼ等しいと仮定し、体積を相対重量とした）。

$$(\text{相対重量}(\text{mm}^3/\text{g}))=(\sum \text{LWW})V/(\text{vnw})\cdots\cdots(\text{A})$$

ただし、Lは各繊維の長さ（mm）、Wは各繊維の幅（mm）、Vは希釈後の測定用溶液の体積（mL）、vは1視野の撮影に必要な溶液の体積（mL）、nは撮影枚数、wは投入した繊維の重量（g）とする。

(4) 光学顕微鏡観察

0.1%（w/w）に希釈した試料をシステム顕微鏡BX43（オリンパス（株）製）により観察した。

(5) 原子間力顕微鏡観察

1×10⁻⁵%（w/w）に希釈した試料を自転公転式脱泡攪拌機ハイマージャーHM-2000（共立精機（株）製）及び超音波ホモジナイザーUS-150W（（株）日本精機製作所製）を用いて分散させ、シリコンウェハ上に数滴垂らしたものを減圧乾燥し、原子間力顕微鏡AFM5500M（（株）日立ハイテクサイエンス製 以下、AFMという。）を用いて観察を行った。ただし、繊維が凝集している箇所は観察できないため、観察可能な箇所を選択して観察し、走査エリアは10 μm及び2 μm角とした。また、観察は5か所以上で行い、走査エリアが2μm角の観察においては、計25本の繊維幅を測定した。

(6) 結晶化度

懸濁液を0.1%（w/w）になるように水で希釈し、メンブレンフィルターを用いた吸引ろ過により湿紙を作製し、105℃の熱風乾燥機で2日間以上乾燥し、シート状の試料を作製した。

得られたシートについて、ガラス板の試料測定部に試料を貼り付け、X線回折装置RINT-1100（（株）リガク製）を用いて、X線40 kV、30 mAで、回折角2θを5～45°の間で測定した。Segal法^{2,3)}によりMiller指数である200のピーク強度（I₂₀₀）と回折角2θ=18.5°のピーク強度（I_{18.5}）から、以下の式(B)を用いて相対結晶化度を算出した。

$$(\text{相対結晶化度}(\%))=(I_{200}-I_{18.5})/I_{200}\times 100\cdots(\text{B})$$

3 結果および考察

3.1 従来リファイナーと新型リファイナーの比較

(1) 粘度測定

粘度はスラリー中の繊維が長く細いものほど高くなる傾向がある。粘度は容易に試料全体の評価が可能であるものの、解繊が進んでいるかどうか、つまり、繊維が細くなったかどうかだけではなく、繊維長や温度、繊維以外の含有成分など、様々な影響を受けるため、一概に解繊度合いを評価するのは困難である。従来リファイナーと新型リファイナーにより作製したCNFの粘度の違いを図1に示す。従来リファイナーにより作製したリファイナーCNFと比べると、新型リファイナーにより作製したリファイナーCNFは粘度が極端に低く、市販CNFの粘度（例えば市販機械解繊CNF（BiNF_i-s[®] WMa（株）スギノマシン製）では38.9 mPa・s程度）に近い値となった。繊維が細くなる際、一般的に細くなると同時に、繊維が短くなる傾向がある。新型リファイナーの刃により、繊維が短くなったことが粘度に大きく影響を与えたと言える。

(2) クリル値測定

サブミクロン程度の繊維の量を示す「クリル」は、

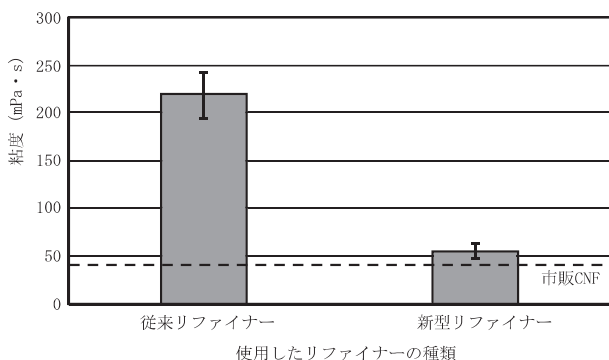


図1 各リファイナーで作製したリファイナーCNFの粘度
エラーバー: 最大値及び最小値

こう解により徐々に増加するため、解繊により繊維が細くなった度合いを評価するのに有用である。

従来リファイナーと新型リファイナーにより作製したリファイナーCNFのクリル値の違いを図2に示す。新型リファイナーにより作製したリファイナーCNFのクリル値の方が従来リファイナーと比べると高くなり、繊維が解繊されて、クリル値が高くなったと言える。

(3) 相対重量測定

相対重量の違いを図3に示す。相対重量は小さいほど未解繊の長く、太い繊維が少ないことを示すが、従来リファイナーに比べると、新型リファイナーの方が小さな値となり、より細くなったと言える。

(4) まとめ

以上のことから、従来リファイナーと比較して、新型リファイナーの方がより細かい繊維が得られると言える。新型リファイナーは刃物のクリアランスを精密制御することを可能とした機器である。このことは、メタルタッチを防ぐほか、刃物のクリアランスが狭小な状態での保持が可能であり、繊維が刃物からの剪断力により受けられるため、効率的に解繊が進んだからであると考えられる。

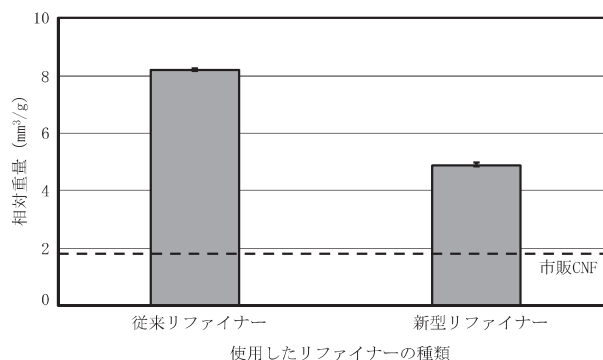


図3 各リファイナーで作製したリファイナーCNFの相対重量
エラーバー: 最大値及び最小値

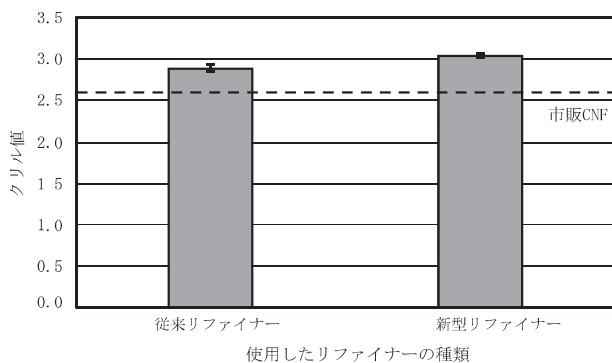


図2 各リファイナーで作製したリファイナーCNFのクリル値
エラーバー: 最大値及び最小値

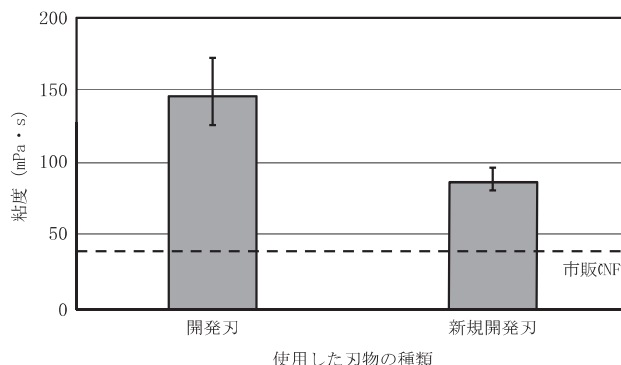


図4 各刃物で作製したリファイナーCNFの粘度
エラーバー: 最大値及び最小値

3.2 新規開発刃の影響評価

開発刃は特殊な製造方法により、従来使用されている鋳鋼刃に比べ刃幅・溝幅を狭小化することで、刃数が多くなり、より繊維のフィブリル化が促進されると考えられている⁴⁾。一方、新規開発刃は開発刃よりも、更に刃幅、溝幅を細かくすることで、刃数を増やして「こう解作用点」を増加させ、より繊維のフィブリル化の促進を狙えるものと考えられ、より細かい繊維の作製が期待できる。

(1) 粘度測定

粘度の測定結果を図4に示す。新規開発刃を使用すると、粘度が低下した。新規開発刃により、より細かくなり、繊維長が短くなったからであると考えられる。

(2) クリル値測定

クリル値の測定結果を図5に示す。どちらも市販CNFよりも大きい値となったが、開発刃処理後、さらに新規開発刃で処理するとクリル値は増加した。新規開発刃により、繊維がより細かくなることが示された。

(3) 相対重量測定

新規開発刃がリファイナ－CNFの相対重量に与える影響について、図6に示す。開発刃で処理した時の相対重量は $5.7 \text{ mm}^3/\text{g}$ であったのに対して、新規開発刃により処理すると、相対重量は $2.9 \text{ mm}^3/\text{g}$ となり、市販CNFほどではないが、従来の開発刃よりも大きく減少した。

(4) AFM観察

AFM観察結果を図7に示す。低倍率の観察結果では、新規開発刃処理前はほぼすべての太めの繊維の両端が画面内に収まっていないのに対し、新規開発刃処理後は、片方の端が観察されるものが多くなった。つまり、新規開発刃処理後の繊維は、より短くなったことを示している。また、高倍率の図から、新規開発刃処理後の方が、太い繊維が比較的少なかった。平均繊維幅を測定したところ、新規開発刃処理前は 26.0 nm で、新規開発刃処理後は 21.1 nm だった。新規開発刃でさらに処理することで、繊維が細く短くなったと言える。

(5) 結晶化度測定

結晶化度の測定結果を図8に示す。従来の開発刃だけでは 83.5% と高い結晶化度を示し、さらに新規開発刃を用いて処理しても 75.7% と、新規開発刃の処理により、結晶化度が低下したが、どちらも市販CNFよりも高い値を示した。新規開発刃処理により繊維

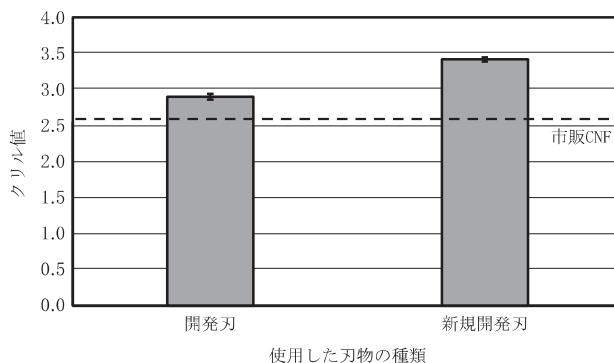


図5 各刃物で作製したリファイナ－CNFのクリル値
エラーバー:最大値及び最小値

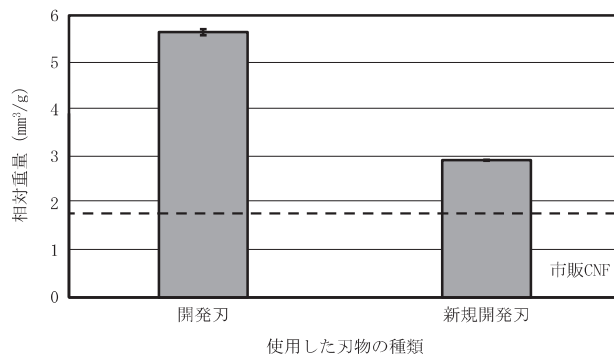


図6 各刃物で作製したリファイナ－CNFの相対重量
エラーバー:最大値及び最小値

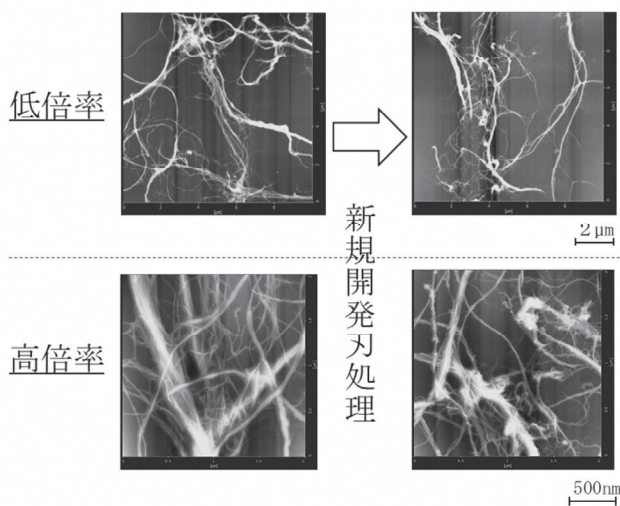


図7 各刃物で作製したリファイナ－CNFのAFM観察画像

維にダメージが与えられたものの、まだ太い繊維が存在しており、リファイナ－CNFは比較的高い結晶化度を示したと言える。

(6) まとめ

新型リファイナ－に新規開発刃を用いて処理すると

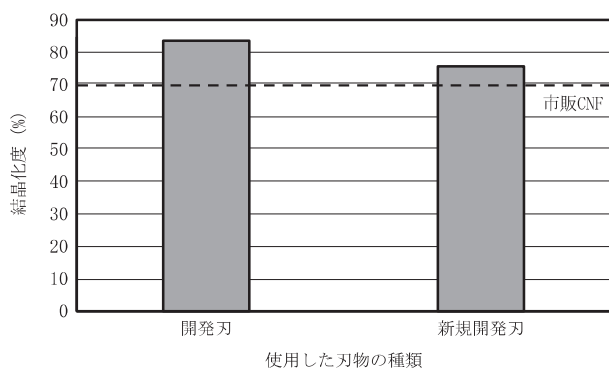


図8 各刃物で作製したリファイナー-CNFの結晶化度

繊維はより細くなり、繊維へのダメージも比較的小さくなることが確認できた。

4 まとめ

以上の結果から、次のことが示された。

- ナノファイバー化に際して、新型リファイナーの有効性が確認できた。
- 新型リファイナーに新規開発刃を用いて処理すると、繊維はより細くなり、繊維へのダメージも比較的小さくなった。

今回ミクロン程度の繊維も含まれるリファイナー-CNF

が低コスト（3,000円/kg以下）で製造できることが分かったが、CNFロードマップの目標値（1,000円/kg以下）まで達成できていない。より低コストを達成するための新型リファイナーの最適運転条件の確認を行うとともに、後継機の開発により、CNF製造技術の見直しを行っていく予定である。また、今後、リファイナー運転条件によって、どのような繊維形状のCNFができるのかをさらに追究することにより、過度なこう解動力の削減を目指していきたい。

参考文献

- 1) Hakan I. K. et al. : Method of measuring fines in pulp suspensions. USP 4514257 (1985. 4.30).
- 2) Somwang K. et al. : Changes in crystallinity and re-swelling capability of pulp fibers by recycling treatment. Japan Tappi Journal, 56, 863-869 (2002).
- 3) ISOGAI A. et al. : Crystallinity indexes of cellulosic materials. SEN-I GAKKAISHI, 46(8), 324-329 (1990).
- 4) 川井利克：ファインバー最新型リファイニングプレートを紹介ー，紙パ技協誌，66(1)，31-36 (2012)。