一般報文

(平成7年12月28日受理)

微細フィブリル化セルロースの膨潤および吸着特性

特種製紙株式会社 総合技術研究所 松田裕司
東京大学農学部 尾鍋史彦

Swelling and Adsorption Properties of Microfibrillated Cellulose

Yuji Matsuda*¹ and Fumihiko Onabe*²*¹ Tokushu Paper MFG. Co., Ltd., Technical Laboratories 501 Honjyuku, Nagaizumi, Sunto, Shizuoka, Japan 411*² Faculty of Agriculture, The University of Tokyo 1-1-1 Yayoi, Bunkyo, Tokyo, Japan 113

Abstract : Microfibrillated Cellulose (MFC) consists of remarkably fibrillated fine fiber. The unique structure of MFC swollen in aqueous suspension was characterized by arithmetic average fiber length and water retention values. Drainage behavior of pulp suspension on wire was controlled by controlling MFC addition to paper stock at wet-end. Furthermore, pigment retention, dye retention and tensile strength were improved by the MFC addition. These advantages of MFC as a wet-end additive for papermaking seem to be due to its large specific surface area and its micro-network formation between pulp fibers in papersheet.

(Received December 28, 1995)

1. 緒 言

パルプおよび紙は膨潤によりその構造を大きく変化させることは、良く知られている[1-4]。また、パルプの持つ微細孔構造は、機械的せん断力が作用する叩解による膨潤とアルカリや酵素処理のような化学的な膨潤とは大きく異なり、これは残存するヘミセルロースと大きく関係があることが予想された。また、このような膨潤による構造変化は吸着現象とも大きく関係し、染料の吸着特性はパルプの持つ微細孔分布およびヘミセルロース量によって影響されることを推定した[5]。そこで本報告では、機械的な手法で著しくフィブリル化を進め、極端に膨潤させた微細フィブリル化セルロース (Microfibrillated cellulose, MFC) の膨潤および吸着特性について検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 微細フィブリル化セルロース (MFC)

MFC はダイセル化学工業(株)で製造しているセリッシュ KY-100S を使用した。フィブリル化の影響を検討するため、ダイセル化学工業(株)によって微細化処理の程度を変化させて MFC を 3 種類調製した。この MFC の製造法および特性については文献に詳細に報告されている

[6-8]が、本実験に使用した MFC の顕微鏡写真を写真 1 に示す。

2.2 MFC の保水値測定

MFC の膨潤の度合いを評価する手段として保水値を使用した。保水値は、J. TAPPI 紙パルプの試験方法 No.26 に準じて測定したが、通常のパルプと異なり、繊維マットをろ過器に形成するための吸引ろ過を 10~20 分程度行った。

2.3 MFC の定着率の測定

市販の広葉樹漂白クラフトパルプを PFI ミルで 450 mLCSF まで叩解した原料に MFC を添加したときの MFC の定着率を測定した。定着率は JIS P 8209 に準じて 100 g/m² の手抄紙を調製する際の脱水液の固形分重量から以下の計算式によって求めた。なお、MFC を添加していない原料をブランクとした。

$$A = \frac{(B - (C - D))}{B}$$

ただし、A : MFC の定着率、B : 添加 MFC の固形分重量、C : 脱水液の固形分重量、D : ブランクの脱水液の固形分重量。

2.4 填料定着率の測定

市販の広葉樹漂白クラフトパルプを PFI ミルで 450 mLCSF まで叩解し、このパルプの一部 (1~20%) を

Photo. 1 Microscopic photographs (×260) of MFC-1 (A), MFC-2(B),and MFC-3(C).

MFC に置き換えたものをパルプ原料とした。填料は市販のルチル型の酸化チタンを使用し、絶乾パルプ重量に対し20%添加後、定着助剤として硫酸アルミニウムを2%添加して JIS P 8209 に従って100 g/m²の手抄きシートを調製した。填料定着率は以下の計算式から求めた。なお、填料を添加せず、MFC を対応する重量分添加したシートをブランクとした。

$$A = \frac{B - C}{D}$$

ただし、A：填料の定着率、B：シート灰分重量、C：ブランクシートの灰分重量、D：添加填料の重量。

2.5 溶質排除法による微細孔分布の測定

溶質排除法で MFC の微細孔分布を測定した。測定法は Stone ら[9,10]の方法に従ったが、溶質濃度の測定は、旋光度による方法を採用した。旋光度の測定には(株)堀場製作所の「高速自動旋光計 SEPA-300」を使用した。

2.6 染料の吸着等温線の作成

染料の MFC への吸着性を調査するため染料の吸着等温線を作成した。染料として、C. I. Directred Red 23 を使用した。染着は、辻井染機工業(株)のラボマスター LHD-312E 型を使用し、浴比 1：100、ほう硝10 g/l を加え、50℃で行った。染料の吸着量は、吸光度から測定し、あらかじめ作成した検量線を用い濃度に換算し求めた。

2.7 染色シートの L* の測定

染色シートの濃度変化を測定するためシートの L* を測定した。測定は東京電色(株)製の SPECTROPHOTOMETER ERP-80WX によって行った。この測定機を用いると L*ばかりでなく a*、b*なども得られるが、シートの濃度変化を確認するため明度の指標である L*を採用した。この L*、a*、b*は JIS Z 8729 に規定された物体色の表示方法に準じている。

3. 結果および考察

3.1 MFC の特性

MFC の特性を把握するためには、写真1に示したようにその形態を顕微鏡で観察するのが最も明確でわかりやすい方法だが、わずかな差やすべてのサンプルを平均化して評価する方法には適さない。そこで MFC を評価する方法を各種検討した結果、平均繊維長と保水値を測定することによって微細化とフィブリル化の程度を簡単に評価できることを確認した。今回使用した3種類の MFC の数平均繊維長と保水値を表1に示す。対照として市販の NBKP および LBKP の数平均繊維長と保水値も表1に示した。この数平均繊維長は、KAJAAANI 社製の繊維長分布測定機 (FS-200) の測定したデータのうち、一定のパルプサスペンション中に存在する繊維の全長を積算した後、その本数で割った値を示す。MFC-1 から3は、この順で微細化処理の程度を激しくしたものであって、数平均繊維長が順次短くなり、保水値が著しく大きくなっていることが確認できる。このことから微細化処理によって繊維が短く切断されると同時に著しくフィブリル化が促進されていると考えられ、このことは

Table 1 Arithmetic Average Fiber Length and Water Retention Value of MFC.

Sample	Arithmetic Average Fiber Length, mm	Water Retention Value (WRV), %
MFC-1	0.23	370
MFC-2	0.14	534
MFC-3	0.09	643
Commercial NBKP (Unbeaten)	1.12	96
Commercial LBKP (Unbeaten)	0.43	105

Fig. 1 Fiber length distribution of MFC.

写真1の形態観察からも裏付けられる。また、市販のNBKPやLBKPと比較しても繊維長、保水値とも大きく異なっており、通常のパルプとその特性が大きく違っていることは明かである。また、図1にMFC-1から3の繊維長分布を示した。すべてのMFCにおいて繊維長0.05~0.2 mmの繊維が、全体の繊維の大部分を占めており、微細化処理が激しくなるに従って0.05~0.1 mmの繊維の割合が増加することがわかった。

3.2 MFCの定着率

表1に示したようにMFCは通常のパルプと比較して著しく細かくなっているため抄紙の脱水時にワイヤーから抜け出してしまう可能性が大きい。そこで紙中へのMFCの定着率を測定して図2に示した。MFCの大きさからMFC-1から2, 3と定着率が低くなると予想できるが、2と3で逆転し、MFC-2の定着率が一番低くなった。この原因は、定着率がMFCの大きさばかりでなく、フィブリル化の程度によっても影響を受け、フィルブル化が著しく進んでいると定着率が向上するためではないかと予想できる。

Fig. 2 Effect of MFC content in pulp on MFC retention in papersheet. **Fig. 3** Effect of MFC content in pulp on canadian standard freeness.

3.3 MFC添加によるろ水性の変化

製紙用原料にMFCを添加するとMFCの保水性が著しく高いため、ろ水性が悪くなる傾向が観察できる。そこで450 mLCSFまで叩解したLBKPにMFCを1~20%添加したときのろ水性の変化をJIS P 8121のカナダ標準型の方法に従って測定し、図3に示した。MFCの添加量が増加するに従ってろ水性が著しく低下することが観察できる。また、MFCの同一添加量で比較すると保水値が高いMFCの方がろ水性が悪くなるという結果であった。ろ水性はワイヤー上での水保ちとの関係が大きく、抄紙時の地合等は水保ちによって大きく影響されるため、MFCの添加によって地合などのコントロールが可能であると考えられる。また、これら原料を使用して

Fig. 4 Effect of MFC content in pulp on air permeability of papersheet.

Fig. 5 Pigment retention as a function of MFC content.

JIS P 8209に従って調製した100 g/m²のシートの透気度を図4に示した。透気度の測定はJIS P 8117のB型試験機による方法に準じて行った。MFCの添加量が増加するに従って透気度が著しく増加し、MFCの同一添加量で比較するとフィブリル化の程度が著しいMFCの1～3の順に高くなっていることが確認できた。この透気度の増加傾向は水性の低下する傾向と一致していることから、主体となるパルプ繊維の形成する空隙部分でMFCがミクロなネットワークを形成し、紙が密になって通気性が悪くなるためこのような結果が得られたのではないかと考えられる。

3.4 填料含有紙へのMFC添加の影響

填料を含有した製紙用原料にMFCを添加したときの

Photo. 2 Scanning electron micrographs of the surface of papersheets prepared from paper stock containing pigment (TiO₂) and MFC. A: ×300, B: ×1000, C: ×2000

填料歩留まりの変化を測定し、図5に示した。MFCの添加量が増加するに従って填料的定着率が増加する傾向が観察できるが、MFC-1に関しては、MFCを添加していないブランクに対して、MFC 3%添加までほとんど変化がなかった。MFC-2および3に関しては、MFCの添加量が増加するに従って、填料定着率は著しく増加し、MFCの同一添加量で比較するとMFCのフィブリル化の程度が激しくなる順であるMFC-1から3の順で定着率が高くなっていた。特に定着率が高くなっていたMFC-

Fig. 6 Breaking length of papersheet containing pigment as a function of MFC content.

Fig. 7 Dye adsorption weight on MFC as a function of dye concentration.

3の添加量20%の紙表面の電子顕微鏡写真を写真2に示した。写真2から明らかなように主体となる製紙用パルプのネットワークの空隙部でMFCがミクロなネットワークを形成し、填料を包み込むようにして紙中で保持されている様子が観察できた。この写真は表面の様子であるが裏面でも同様の保持形態が観察された。同じく電子顕微鏡で填料の保持量という観点で表裏を観察するとMFCの添加量が少ないときは裏面の方が填料の量が多く、MFC 10%添加で表裏差が少なくなり、それ以上の添加量の場合は表面の方が填料量が多くなっているように観察された。このことから、MFCの保水能力、フィブリル化の程度によっては厚み方向の填料分布をコント

Fig. 8 Pore width of MFC vs. inaccessible water.

ロールできる可能性があると考えられる。しかし、この結果はMFC-3を添加していった場合の手抄紙に限られ、MFC-2および1では傾向が異なるし、機械抄きの場合にも填料分布は大きく異なることが予想される。

次にこれら填料含有紙の引っ張り強さを測定し、図6に示した。引っ張り強さは坪量の影響を少なくするため裂断長に換算して示した。MFC-2および3はMFCの添加量が増加するに従って裂断長が増加する傾向が確認できる。MFC-1についてもMFCの添加量5%までは増加する傾向が観察され、その後は一定になっている。また、MFCの同一添加量で比較するとフィブリル化の程度の激しいMFC-1から3の順で高くなっている。填料含有量は図5に示したようにMFCを添加していくと高くなり、MFC-1より3の方が定着率が高くなっていた。填料は繊維間の水素結合を阻害するために填料の定着率が向上すると引っ張り強度は減少するのが一般的である。しかし、MFCを添加する場合は、填料定着率も引っ張り強度も同時に増加した。また、填料定着率の高いフィブリル化の程度の激しいMFC-3の方が1や2と比較して引っ張り強度が高くなることが確認できた。これは、写真2から観察できるMFCの填料保持形態と関係していると考えられる。つまり、MFCは填料を包み込むようにしてネットワークを形成し、そのネットワークが主体となる製紙用パルプの繊維間結合を補強するように作用するため引っ張り強度も増加するのだと考えられる。このことは、写真2の高倍率(×2000)の観察結果からも明かである。

3.5 MFCの染料吸着性

MFCの染料吸着性を評価するため50℃での染料吸着

Fig. 9 Pore volume of MFC vs. dye adsorption weight.

Fig. 10 L^* of papersheet as a function of MFC content.

等温線を作成して図7に示した。比較として未叩解のNBKPの吸着曲線も示した。染料濃度5 g/Lの時の染料吸着料で比較するとMFC-1でも未叩解のNBKPと比較して2倍程度の吸着量を示し、MFC-3では、3.5倍の吸着量を示すことが確認できた。前報(5)において染料吸着量と水で膨潤したパルプの空隙量との相関が高いことを示したので、今回も溶質排除法を使用して膨潤した微細フィブリル化セルロースの微細孔分布を測定した。図8の結果からも明らかなように微細化することによって10 Å以下の空隙量が著しく増加し、微細化処理が進むに従って各空隙径以下の空隙量が増加している。本実験でも染料分子の大きさを考慮して12 Å以上270 Å以下の

空隙量と染料濃度5 g/Lの時の染料吸着量の関係を図9に示した。図からも明らかなように高い相関が得られ、染料吸着はパルプの微細孔構造と密接な関係があると考えられた。

3.6 染色紙へのMFC添加の影響

主体となるパルプとして450 mLCSFまで叩解したLBKPを使用し、これにMFCを1~20%添加した原料に染料としてC. I. Direct Red 23を固形分濃度で0.5%添加してJIS P 8209に従って100 g/m²の手抄きシートを調製した。このシートのフェルトおよびワイヤー面の L^* を測定した結果を図10に示した。すべての場合においてMFCの添加量が増加するに従って L^* が低下していることが確認できる。 L^* は明度の指標であり、 L^* の低下はシート中の染料濃度の上昇とも考えられ、MFCの添加量の増加に伴って染料定着率が向上し、染色シートの着色濃度が上昇していると理解できる。

また、同一のMFC添加量で比較するとほとんどの場合、MFC-1~3の順で L^* が下がっている。さらにMFC未添加の場合はワイヤー面の方が L^* が低く、つまり着色濃度が高くなっている。MFC-1については添加量が増加してもワイヤー面の方が L^* が低いという関係は変わらないが、MFC-2および3については添加量7~10%の範囲でこの関係が逆転し、フェルト面の方が L^* が低くなり、その逆転点では表裏差がほとんどない状態であることが確認できた。これは、填料含有紙のときと同様に、MFC添加によるろ水性の低下によって染料の定着性が良くて水保ちがよいMFCが表面にも遍在するようになるためであると推察する。

4. 結 論

木材パルプ原料に強烈な機械的せん断力を作らせて製造されたMFCは、通常のパルプ繊維と比較して非常に短い繊維長と高度にフィブリル化した特異な膨潤形態を有し、それを評価する方法として数平均繊維長と保水値の両方を使用することで特徴づけることが可能であることを確認した。また、その特異な膨潤構造を持つMFCを紙料へ添加することによってろ水性のコントロール、調製された紙の透気度コントロール、填料含有紙の填料歩留りの向上と強度付与、染色紙の染料定着率の向上などの利点があることがわかった。このような利点は、MFCの大きな比表面積と微細孔構造と高度なフィブリル化構造に由来するシート中でのマイクロなネットワーク構造によると考えられる。

謝 辞

MFCであるセリッシュ KY-100S を提供していただき

ましたダイセル化学工業(株)に感謝いたします。

文 献

1. 松田裕司, 空閑重則, 尾鍋史彦, 白田誠人, 紙パ技協誌, **46**, 323(1992).
 2. 松田裕司, 空閑重則, 尾鍋史彦, 白田誠人, 紙パ技協誌, **46**, 660(1992).
 3. Y. Matsuda, A. Isogai, and F. Onabe, *J. Pulp Paper Sci.*, **20**J323(1994).
 4. Y. Matsuda and F. Onabe, *Sen'i Gakkaishi*, **52**, 77 (1996).
 5. 松田裕司, 尾鍋史彦, 紙パ技協誌, **50**, 915(1996).
 6. 山口章, 紙パルプ技術タイムス, **28**, 5 (1985).
 7. 宮田滉, 織学誌, **48**, P-566(1992).
 8. 谷口寛樹, 尾道浩, 西脇協, *Cellulose Communications*, **2**, 22(1995).
 9. J. E. Stone and A. M. Scallan, *Cellulose Chem. Technol.*, **2**, 343(1968).
 10. J. E. Stone, A. M. Scallan, and B. Abrahamson, *Svensk Papperstidn.*, **71**, 687(1968).
-