竹繊維を用いた紙のセラック添加による複合化と その比弾性率に及ぼす効果[†]

鈴木 茂之^{*} 大窪 和也^{**} 藤井 透^{**}

Fabrication of Bamboo Fiber Paper with Shellac and Its Effect on Specific Elastic Modulus

by

Shigeyuki SUZUKI^{*}, Kazuya OKUBO^{**} and Toru FUJII^{**}

Specific elastic modulus of bamboo fiber paper was evaluated when the shellac was added into the paper during the paper making process. For the fabrication of the paper, bamboo fibers were treated with the alkali solution after extraction. The bamboo paper was fabricated with a heat pressing technique using the wet bamboo fibers sheet obtained by the filtration. Particle type of the shellac was used as the binder material of the paper. To compare the test results, lacquer type of the shellac was also applied in which ethanol was contained in the process.

When the particle type of shellac was added into the paper, the specific elastic modulus of the paper was improved. It was shown that effective weight content of the shellac was about 20% to obtain the improvement and steady properties of visco-elastic behaviors. The improvement of the specific elastic modulus was explained with the increase of contact points between fibers in the bamboo fiber paper, when particles of shellac were added into the paper.

Key words : Bamboo fiber, Paper, Specific elastic modulus, Shellac, Contact points

1 緒 言

竹より取り出した竹繊維を用いて抄紙した紙（以下、竹紙と呼ぶ）は比較的高い機械的特性を有するだけではなく大きな内部損失性を持ち、例えば高性能志向なスピーカの振動板のための新たな材料¹⁾としても採用され、その有用性が注目されている。著者ら^{2), 3)}もこの特性に注目し、竹紙の諸特性に関する各種の知見を発表してきた。

竹紙に要求される機械的特性には強度やじん性もあるが、前述の音響機器の用途分野では、高い比弾性率（単位密度あたりの弾性率、または比剛性と呼ばれる場合もある）が求められる事が多い。特にスピーカの振動紙の性能は使われる紙の比弾性率により左右されると言われている。⁴⁾比弾性率はスピーカ振動板上の振動の伝ば速度を決定し、この伝ば速度が速いほど音源の再生の際の高音域での限界周波数や最低共振周波数が高くなる。しかし現状に普及している竹紙の比弾性率には、用途上の高性能を求めるためにその改善が求められているのが現状である。竹紙の比弾性率を改善する一つの手法として、セラック（天然樹脂）の添加が有効である事を著者らもその実験データを主に報告³⁾した。セラックとはラックカイガラムンが分泌する樹脂状物質を精製した熱硬化性の脂肪酸系樹脂である。⁵⁾しかしこれを竹紙の分野に利用する際のその諸条件の影響や改善の原理には不明な点が残ったままである。

そこで本報告では、竹紙をセラックが添加された複合材料と考え、セラックの添加による複合化がその比弾性率に及ぼす力学的な作用を検討した。研究ではまず、添加するセラックの適切な形態を検討した上で、添加率を変化させた場合の竹紙の比弾性率に及ぼす効果の違いを示した。その上で粘弾性特性の違いから考えた適当な添加率、およびセラックの添加がもたらす改善の原理を議論した。

2 材 料

2・1 竹繊維の抽出方法

裁断された中国産のモウソウチクを単繊維の原料として用いた。竹材の主成分であるリグニン、ヘミセルロースを除去するために、アルカリ処理を施した。2mol 濃度の水酸化ナトリウム水溶液を約 90℃に保ち 10 時間加熱した。その後、冷水で十分に洗浄し、繊維束を抽出した。

2・2 パルプ化の方法

前節で示した方法で抽出した繊維束から単繊維を得るために、湿式環境下にて汎用攪拌機を用いて繊維束を機械的に単繊維に解繊した。得られた単繊維の平均直径（測定数は約 50）は 16.4 μ m（標準偏差 2.93 μ m）、平均繊維長は 2.31mm（標準偏差 0.95mm）、平均のアスペクト比は 152（標準偏差 67.6）、またパルプの濾水度は 23.4（標準偏差 0.96）、密度は 0.612 $\times 10^{-3}$ g/cm³（標準偏差 0.033 $\times 10^{-3}$ g/cm³）であった。

[†] 原稿受理 平成 22 年 9 月 14 日 Received Sep. 14, 2010 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 元同志社大学大学院 〒610-0321 京田辺市多々羅, Formerly, Graduate student of Doshisha Univ., Tatara, kyotanabe, 610-0321

^{**} 正 会 員 同志社大学理工学部 〒610-0321 京田辺市多々羅, Doshisha Univ., Tatara, Kyotanabe, 610-0321

2・3 セラックの添加方法

本研究では、エタノール中にセラックが溶解されたラッカー状のセラックニス (25% 濃度)、および粒子状のセラック樹脂 (株式会社セラック製造所製, JISK5909, 粒子径 $221\mu\text{m}$, 密度 $1.02 \sim 1.12\text{g/cm}^3$)、の 2 種類を使用した (Fig. 1)。それぞれのセラックを、次節に示す抄紙工程の際に添加した。比較のためにセラックを添加しない竹紙も抄紙した。

エタノール中に溶解されたラッカー状のセラックニスを使用する際には、スポイトを用いて所定割合のセラックニスを上記の湿紙に手作業にて滴下した。粒子状のセラックを用いる際には、竹パルプを水中で攪拌する際に粒子状セラックを所定割合に混入させた。

2・4 抄紙方法

抄紙工程の模式図を Fig. 2 に示す。約 2g の竹繊維を 1L の水中で手作業にて攪拌した後、負圧 (0.06MPa) のもとでろ過した。前述の粒子状のセラックを添加した場合には、その粒子もすべて竹繊維と共にろ過される。ろ過する事により得た湿紙をホットプレス装置 (河中産業 (株) 製: 加熱盤油圧成型機 HP200-HB-H300) を用いて 160°C 、5 分間、 20MPa でプレス成形した。抽出した繊維および抄紙した紙の外観を Fig. 3 に示す。この条件により厚み約 0.2mm の乾燥した竹紙を得た。

3 実験方法

3・1 単繊維の引張試験

試験片形状を Fig. 4 に示す。小容量引張試験機 (Ez-test500: 定格 500N , 株式会社島津製作所製) を用いた。変位速度は 1mm/min とした。両接合点間の繊維を接合時に可能な限り鉛直に保ち、ねじれなどが生じないように注

Fig. 1 Two types of shellac used in this study.

Fig. 2 Fabrication process of bamboo fiber paper.

Fig. 3 Extracted bamboo fiber and fabricated paper.

Fig. 4 Dimensions of fiber specimen for tensile test.

意した。支持体を試験機のチャックに固定した後、試験片の連結部分のクリップをはずし、試験を行った。²⁾

3・2 紙の引張試験

得られた紙片から $10\text{mm} \times 50\text{mm}$ の短冊状の試験片を切り出し、これに変位速度 10mm/min のもとで引張荷重を負荷した。試験機には小容量引張試験機 (Ez-test500: 定格 500N , 株式会社島津製作所製) を用いた。一般に抄紙時の沈降速度の違いにより、添加物を有する紙の特性は表裏面にて異なる場合もあるが、本研究では試験片サイズに対しての比較的薄い試験片に引張負荷を与える事を考え、その実験結果に与える影響を無視した。

3・3 粘弾性試験

粘弾性測定装置 (DMS6100: セイコーインスツルメンツ (株)) を使用し、変位制御にて 1Hz の繰り返し両振り荷重を試験片に負荷した。昇温速度を 2°C/min とした。温度の測定範囲を -20°C から 200°C とした。材料の貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' および損失正接 $\tan\delta$ を測定した。

4 結果

4・1 セラックの添加形態

Fig. 5 の中央の棒グラフにセラックニスの添加による紙の比弾性率への影響を示す。図中の左の棒グラフは、通常の水だけを使って抄紙した場合の結果を示す。

セラックニスを用いて成形された紙の比弾性率はセラックを添加されていないそれと比べて低下した。この原因には、セラックニス中のエタノールが水素結合を阻害している事が考えられる。そこで試みに、2・4 節の抄紙方法において使用した水をエタノールに置き換えて、竹繊維のみの紙を作製しその影響を調べた結果を Fig. 5 の右の棒グラフに示す。エタノールにより抄紙された紙の比弾性率は、水により抄紙された紙のそれよりも低くなった。エタノールを含む環境での抄紙は、竹繊維間の水素結合を阻害する事が考えられ、比弾性率の改善には不利であると言える。

Fig. 5 Comparison of specific elastic modulus fabricated with water and ethanol.

4・2 セラックの添加率の違いによる効果の違い

そこで前節で示した水素結合を妨げる事のないように、ここでは粒子状のセラックを用いた。Fig. 6に粒子状セラックを用いた場合のセラックの含有率と紙の比弾性率との関係を示す。

粒子状セラックの含有率の増加に伴い、紙の比弾性率が向上する事がわかった。最大の改善率を計算すると、セラック含有率が50%のときには、添加をしないときと比べて約44%、紙の比弾性率が向上した。Fig. 7にセラック含有率0wt% および20wt%の場合の紙の表面状態を示す。図に示すように、繊維がコーティングされている様子とともに、パルプ間が連結されるような構造を形成している様子を観察でき（図中丸囲み部）、パルプ間の接点の数は増加すると推察できる（詳細後述）。

4・3 セラック実用添加率

セラックの添加率を変化させた場合の、竹紙の粘弾性特性（比弾性率および損失正接 $\tan \delta$ の温度による変化）の違いを Fig. 8 に示す。50wt% セラックを含有した竹紙の比弾性率は50℃付近で急激に減少した。今回使用したセラックの軟化点は約50℃であり、この温度条件ではセラックの軟化点を超えるため、このような変化が見られたと思われる。一方、20wt% セラックを含有した竹紙の比弾性率は50℃付近で若干減少したが、その後、温度の上昇に伴いだらかに減少した。温度に対する比弾性率の安定性を考えれば、実用上では、セラックの含有率は20wt% 程度が適当であると言える。

Fig. 6 Specific elastic modulus with respect to weight content of shellac.

(a) Pulp

(b) 20wt% addition of shellac

Fig. 7 Surface of paper.

(a) Specific elastic modulus

(b) $\tan \delta$

Fig. 8 Visco-elastic properties of papers modified with shellac.

5 考 察

5・1 セラック添加による竹紙の比弾性率向上メカニズム

セラックの添加により接点数が増加し、紙の比弾性率が向上した事を確かめるために、異なるセラック含有率の紙の表面画像から、顕微鏡上にてその接点数を計測した。但し本研究では簡便的に、接点数の計測に際しては Fig. 9 に示すように、セラックの添加に伴い構成されるいくつかの様式の連結部（図中の灰色部分）をすべて1接点とカウントした。

それぞれのセラック含有率を持つ紙表面における総接点数を、それぞれの含有率の紙表面における繊維だけの接点数により除して相対比を求めた結果を Fig. 10 に示す。セラック含有率が増加するに伴い接点数の増加率は増加した。セラックの添加により繊維間の接点数が増加する事が確かめられた。

ここで、セラックが添加された場合の紙の弾性率の変化を検討する。まず、繊維のみによるネットワーク構造を考える。二村ら⁶⁾は、紙のネットワーク構造に対して、(1) 隣接する2つの繊維結合点の間では繊維は直線的である、(2) 結合点においてすべりは生じない、(3) 系内部における部分的な回転は起こらない、すなわちネットワークの変形は繊維の弾性的な伸びと曲げによって起こると仮定し理論式を得ている。さらに小野木ら⁷⁾は二村らの仮定に繊維の太さによる違いをも考慮に入れ、セグメントがすべてシート面に横たわった場合についての理論式を得ている。本研究では竹紙の剛性の変化は基本的に見掛けの

Fig. 9 Schematic view of contacting points.

Fig. 10 Coefficient of contact points with respect to weight content of shellac.

接点数の変化により説明できると仮定し、小野木¹⁰⁾らの示す理論式にその節点数の変化率を示す係数 α を導入して次式を得た。

$$E = \alpha \times \frac{\pi E_0}{\frac{\pi^3 \rho_0}{8\rho} \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{\pi^6 \rho_0^2}{64\rho^2} + 1 \right)} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{\text{その紙の表面における総接点数}}{\text{その紙の表面における繊維のみによる接点数}}$$

ここで E : 紙の弾性率 [GPa], E_0 : 繊維の弾性率 [GPa], ρ : 紙の密度 [g/cm³], ρ_0 : 繊維の密度 [g/cm³], α : 補正係数である。3・1 節に記載の方法で求めた竹繊維の公称弾性率を 50GPa とし、繊維密度を 1.5g/cm³ とした。⁸⁾ なお本研究では、添加したセラックは主には竹パルプ間を連結するような位置に多く見られた事から (Fig. 7), 竹パルプ自体の剛性の変化を無視した。またセラックが添加された場合の接点部の局所的な剛性の変化が竹紙全体の剛性に及ぼす影響は小さいと見なした。補正係数 α および紙の密度 ρ はそれぞれ Fig. 10 の結果、および異なるセラック含有率を持つ紙の密度の測定値 (Fig. 11) から以下の近似式を求め、それを用いた。

$$\begin{aligned} \alpha &= -1.162 \times 10^{-3} \times W_s^2 + 8.206 \times 10^{-2} \times W_s + 1.000 \\ \rho &= 2.037 \times 10^{-4} \times W_s^2 - 1.371 \times 10^{-2} \times W_s + 9.079 \times 10^{-1} \end{aligned} \quad (2)$$

W_s : セラック含有率 [wt%].

なおセラックの添加をしても紙の密度が大きく変化しないのは、添加により作成した紙の厚さが若干増加していた事を反映している。

Fig. 11 Density of paper with respect to weight content of shellac.

この手法により見積もった竹紙の比弾性率と測定値との比較を Fig. 12 に示す。竹紙の比弾性率の予測値の変化は実測値の変化に一致した。竹紙内の接点数の変化を考慮する事で紙の比弾性率の変化を説明する事ができる事を考えると、セラックの添加による繊維の接点数の増加が紙の比弾性率を向上させたと言える。

Fig. 12 Specific elastic modulus with respect to weight content of shellac.

6 結 言

本研究では工業用途に供する竹紙を複合材料の一種ととらえ、その比弾性率の変化について議論した。得られた結論を以下に示す。

(1) 竹紙（竹より取り出した竹繊維を用いて抄紙した紙）の比弾性率を向上させるためにセラックを竹紙内部でのバインダに使用する際、エタノール中にセラックが溶解されたセラックニスを使用するよりも、粒子状のセラックをバインダとして添加する方が適切である。

(2) 温度に対する比弾性率の安定性を考えれば、実用上、セラックの含有率は 20wt% 程度が適当であると言える。

(3) セラック添加による比弾性率の向上の効果は、繊維同士の接点数の変化を考慮する事により説明できる。

(4) セラックの添加による繊維の接点数の増加が紙の比弾性率を向上させると言える。

本研究の遂行にあたり、同志社大学竹の高度利用研究

センター、および、文部科学省私立大学研究高度化推進事業「先進複合材料の開発とその応用（同志社大学）」の支援を受けた。

参 考 文 献

- 1) Y. Jin, S. Suzuki, K. Okubo, T. Fujii and K. Mimura, "Effect of surface treatment and addition of micro fibrillated bamboo fiber on mechanical properties of loudspeaker diaphragm", IUMRS-ICA2008, pp.HO-10 (2008)
- 2) N. Takahashi, K. Okubo and T. Fujii, "Development of green composites using microfibrillated cellulose extracted from bamboo", BAMBOO JOURNAL, No.22, pp.81-92 (2005).
- 3) S. Suzuki, K. Okubo and T. Fujii, "Improvement in specific elastic modulus of paper fabricated with bamboo single fibers with shellac", Proceedings of JCOM-38, pp.9-12 (2009).
- 4) K. Takenouchi, "Diaphragm materials of loudspeaker", The Journal of the Acoustical Society of Japan, Vol.47, No.2, pp.104-111 (1991).
- 5) T. Okabe, K. Sakai, Y. Yoshida and K. Joko, "Sorption behavior of natural thermosetting shellac resin on wool fiber", SENI GAKKAISHI, Vol.62, No.6, pp.123-129 (2006).
- 6) T. Nimura and K. Kido, "Schematic consideration of the dynamic properties of paper", The Journal of the Acoustical Society of Japan, Vol.10, No.3, pp.137-143 (1954).
- 7) S. Onogi and K. Sasaguri, "The elasticity of paper and other fibrous sheets", JAPAN TAPPI JOURNAL, Vol.11, pp.233-238 (1957).
- 8) K. Okubo, H. Takagi and K. Goda, "Green composites' research and today's progress", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.55, No.4, pp.438-444 (2006).