

# 高知県立紙産業技術センター報告

第 1 7 号

THE REPORT ON WORKS  
OF  
KOCHI PREFECTURAL  
PAPER TECHNOLOGY CENTER

VOL. 1 7

2 0 1 2

高知県立紙産業技術センター

KOCHI PREFECTURAL PAPER TECHNOLOGY CENTER  
287-4 Hakawa, Ino-cho, Agawa-gun, Kochi, 781-2128 JAPAN

# 目 次

はじめに	1
<b>I 紙産業技術センターの概要</b>	
1 沿革	2
2 組織及び業務	3
3 職員の構成	4
4 施設の概要	4
5 決算	4
6 試験手数料及び機械器具使用料	5
7 所有主要設備	9
<b>II 業務概要</b>	
1 試験研究・技術支援事業	18
2 技術相談及び技術指導	18
3 依頼試験及び設備使用	19
4 開放試験設備利用研修事業	19
5 研修生の受入れ	20
6 研修生の受入れ(共同研究によるもの)	20
7 客員研究員招へい事業	20
8 紙産業活性化支援事業・機能紙開発体制促進事業・研究会事業等	21
9 工業所有権	21
10 講師派遣・口頭発表	23
<b>III 研究調査報告</b>	
無機系球状体複合シートの開発(第2報)	24
Structure and Crystallization of Sub-elementary Fibrils of Bacterial Cellulose Isolated by Using a Fluorescent Brightening Agent	33
コロナ放電処理による紙及び不織布の改質	50
中国の竹紙製造工房調査報告	58
アジア国際不織布産業総合展示会(ANEX2012)視察報告	61
<b>IV 新規導入設備紹介</b>	
メルトブロー不織布製造装置	67
ダイコーターユニット	68
エレクトロスピンニング装置	69

## はじめに

東日本大震災の復興が急がれている中で、我が国の産業界は緩やかに回復しつつあります。一方で多大なる被害をもたらしました福島県の原子力発電所の事故は、その後、放射能被害と関連する風評被害が広がりを見せ、終わりのない影響が懸念されています。昨年は、輸出関連企業から放射線測定の実績が多く見受けられました。当センターとしましても、できるだけ測定可能な機関を紹介し、また、全国公立鋳工業試験研究機関長協議会と協力し放射線・放射能の基礎と測定の実績～放射線・放射能を正しく理解するために～と題した冊子を紙関連企業に配布しましたが、現在、ようやく落ち着いて参りました。

さて、平成23年度は、第2期の県産業振興計画の年ということで、従来からの共同研究開発、技術相談・指導、依頼分析試験など技術的支援を積極的に展開して参りました。加えて、17年ぶりに新たにエレクトロスピンニング装置とメルトブロー不織布製造装置の2プラントを導入するとともに、テストコーター&ラミネーターを改造しダイコーター部を設置しました。

運営方針では、昨年に引き続き、産業振興計画に基づいた紙産業支援として、延べ400社以上の企業を訪問し、ニーズの把握に努める一方、県、国等の助成制度の紹介などの情報提供や新商品開発、販売・用途等の相談に対応するなど、企業支援を実施し、企業が国や県などの補助金獲得や地域産業資源活用事業計画などの各種認定を得ることを支援することができました。また、年間2,843件（11,477千円）の依頼分析試験、719件（475千円）の設備使用に対応し、抄紙機などのプラントを使った試験やクレーム処理のための機器分析等で企業の商品開発と販売促進に貢献することができました。さらに、昨年度に引き続いて技術者研修、研究会活動、講演会などで人材育成に努めてきました。

次に、企業等との共同研究として、「和紙原料中の妨害樹脂除去技術及びシステムの開発」、「紫外線カット性・断熱性・耐久性を併せ持つ無機系球状体複合シートの開発」、「水流交絡用新型孔形状ノズルを用いた高強度спанレース不織布の開発」、を実施しました。その他にも「製紙スラッジの有効利用に関する研究」など8課題を実施しました。

また、(独)民族学博物館、(社)国宝修理装こう師連盟などと連携して、文化財の保存修復技術分野において、和紙を用いた文化財修復に関する充実した支援機関を目指して参りました。過去数十年から現在まで古文書等の修復に用いられる表具用紙等の分析データを蓄積してきたことや、23年度も文化財修理に携わる技術者への和紙製造技術に関する研修や後継者育成に当たっています。そのほかに、外部資源への挑戦と支援機関や大学等との人的ネットワークの活用と連携に努めて参りました。

この報告書は、当センターの平成23年度の業務全般と研究成果についてまとめたものです。ご高覧いただき、皆様の業務にお役に立てれば幸甚に存じます。今後も「地域産業の支援機関」として、関係機関の皆様方のニーズを大切にしながら、成果の普及と技術支援に力を入れていく所存ですので、ご理解とご支援をお願いします。

平成24年9月

高知県立紙産業技術センター  
所長 関 正 純

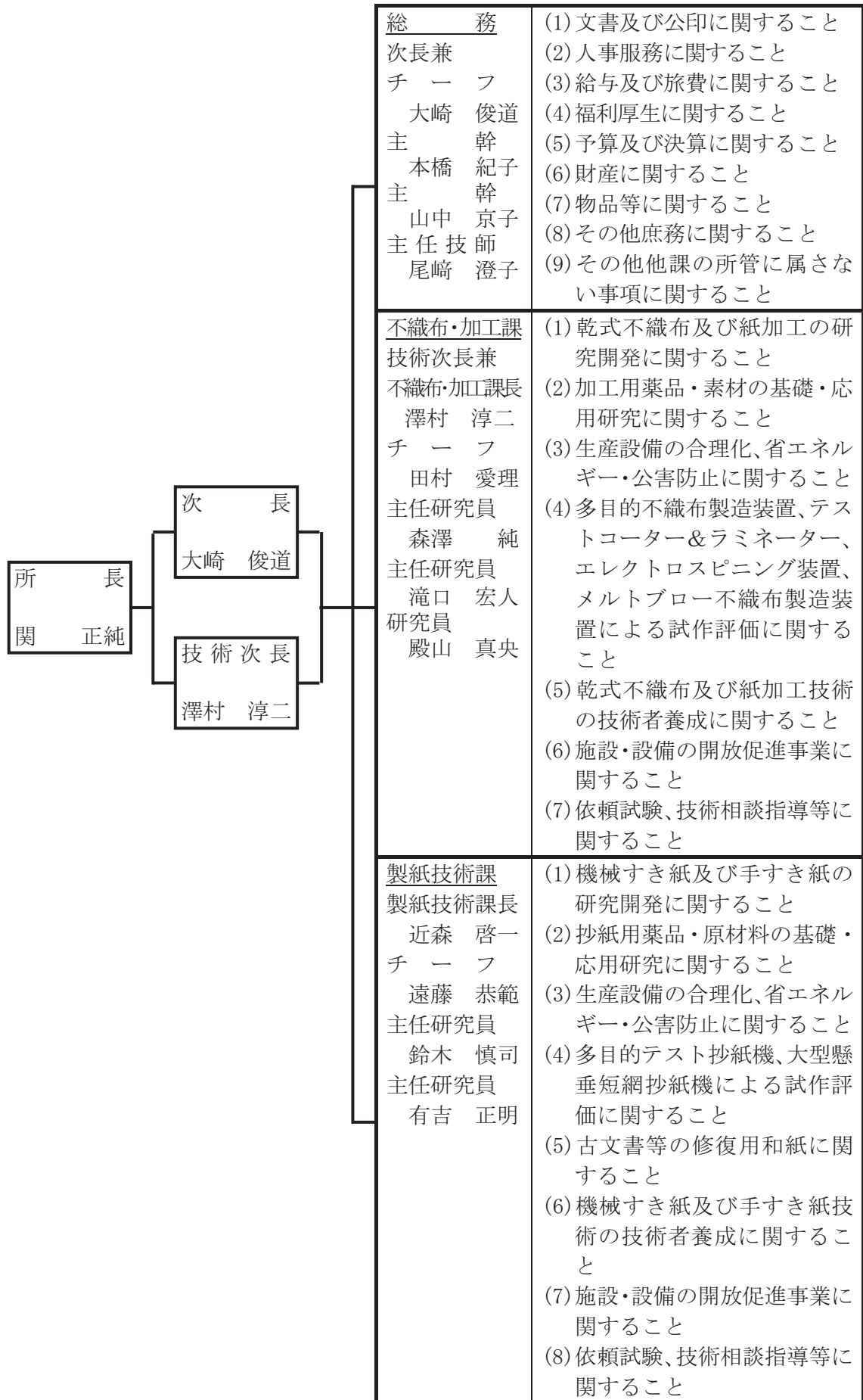
# I 紙産業技術センターの概要

## 1 沿革

- 昭和7年 明治41年に設立された土佐紙業組合製紙試験場が県に移管され、高知県商工課工業試験所となる。
- 昭和10年 高知県商工奨励館設立により、同館工業試験場となる。
- 昭和16年 製紙部門を独立し、高知県紙業試験場となる。
- 昭和17年 本館及び手すき実験室を改築する。
- 昭和34年 機械すき抄紙設備を改築する。
- 昭和40年 第一工場（機械すき、手すき試験室）が竣工する。
- 昭和42年 本館が竣工し、加工科を新設する。
- 昭和43年 第二工場（加工試験室、パルプ室、車庫）が竣工する。
- 昭和47年 工場排水処理施設の設置とともに、第一工場廃液処理室が竣工する。
- 昭和56年 第一工場手すき仕上げ室を試験室に整備拡充する。
- 昭和57年 機構改革に伴い、手すき紙科の新設とともに、第二工場加工試験室を整備拡充する。
- 昭和59年 指導施設費補助事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成元年 技術開発補助事業（融合化研究）の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成2年 技術パイオニア養成事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成5年 戦略的地域技術形成事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成6年 建築工事（本館棟、第一研究棟、第二研究棟他）が竣工し、多目的テスト抄紙機、大型懸垂短網抄紙機、多目的不織布製造装置及びテストコーター&ラミネーターのプラント設備をはじめ、試験研究設備を整備拡充する。  
戦略的地域技術形成事業の実施とともに、小型傾斜型短網抄紙機等を設置する。
- 平成7年 吾川郡伊野町波川に高知県立紙産業技術センターと名称変更して、移転する。  
機構改革により、組織を総務班、技術第一部、技術第二部とする。  
戦略的地域技術形成事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成8～9年 地域産業集積中小企業等振興対策費補助事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成10～11年 地域産業集積中小企業等振興対策費補助事業及びベンチャー企業育成型地域コンソーシアム研究開発事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成12～13年 地域産業集積中小企業等振興対策費補助事業及び中小企業技術開発産学官連携促進事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成14年 地域産業集積中小企業等振興対策費補助事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成15年 組織改革により、組織を総務班、不織布・加工部、製紙技術部とする。
- 平成17～18年 地域新生コンソーシアム研究開発事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成19年 組織改革により、組織を総務、不織布・加工課、製紙技術課とする。
- 平成20～21年 地域イノベーション創出総合支援事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成22年 地域イノベーション創出総合支援事業、研究成果展開事業及び地域研究成果事業化支援事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成23年 地域研究成果事業化支援事業の実施及び地域活性化交付金（住民生活に光を注ぐ交付金）により、試験機を充実する。

2 組織及び業務

平成24年4月1日現在



### 3 職員の構成

班 部 別	事 務 職 員	技 術 職 員	技 能 職 員	計
所 長		1		1
次 長	1			1
技 術 次 長		1		1
総 務	3 (1兼)		1	4 (1兼)
不織布・加工課		5 (1兼)		5 (1兼)
製 紙 技 術 課		4		4
計	3	10	1	14

### 4 施設の概要

敷地面積		13,069.79 m <sup>2</sup>
建物延面積		5,788.51 m <sup>2</sup>
本 館 棟(鉄筋コンクリート造 一部3階建)	建築面積	1,205.68 m <sup>2</sup>
	延面積	2,615.42 m <sup>2</sup>
	第一研究棟(鉄筋コンクリート造 一部鉄骨造2階建)	
	建築面積	920.79 m <sup>2</sup>
	延面積	1,465.60 m <sup>2</sup>
第二研究棟(鉄筋コンクリート造 一部鉄骨造2階建)		
建築面積	1,035.98 m <sup>2</sup>	
延面積	1,550.40 m <sup>2</sup>	
その他	車 庫(鉄骨造)	31.33 m <sup>2</sup>
	駐 輪 場(鉄骨造)	17.62 m <sup>2</sup>
	受 水 槽 施 設(鉄筋コンクリート造)	40.00 m <sup>2</sup>
	排水処理施設(鉄筋コンクリート造)	59.78 m <sup>2</sup>
	焼 却 炉(鉄筋コンクリート造 一部鉄骨造)(現在は使用禁止)	8.36 m <sup>2</sup>

### 5 決 算 (23年度)

(歳 出)

科 目	金 額(千円)	備 考
紙産業技術センター管理運営費	25,740	
紙産業技術試験研究費	5,825	
紙産業技術振興促進費	10,441	
紙産業育成事業費	109,728	
計	151,734	

(歳 入)

科 目	金 額(千円)	備 考
使 用 料	636	試験設備使用料等
手 数 料	11,477	依頼試験手数料
諸 収 入	3,152	委託研究、 開放試験設備利用研修負担金等
計	15,265	

6 試験手数料及び機械器具使用料

(1) 試験手数料(県内) ※県外については倍額

平成24年4月1日現在

区分	種別	単位	金額(円)
定性分析	一般的なもの	指定成分1成分につき	1,570
	特殊なもの	指定成分1成分につき	3,050
定量分析	一般的なもの	指定成分1成分につき	3,050
	特殊なもの	指定成分1成分につき	6,250
	特殊機器によるもの 簡易なもの	1件(指定成分1成分)につき	12,700
	特殊機器によるもの 複雑なもの	1件(指定成分1成分)につき	27,940
	特殊機器によるもの イオンクロマトグラフによるもの	1件につき	9,920
	特殊機器によるもの 分析走査型電子顕微鏡によるもの	1件につき	10,120
	特殊機器によるもの 高速溶媒抽出装置によるもの	1試料につき	5,700
	特殊機器によるもの 極微弱発光検出分光システムによるもの	1件につき	6,540
物理化学試験	紙及び板紙の物理試験	1件につき	1,650
	段ボールの物理試験	1件につき	1,990
	さらし率試験	1試料につき	3,610
	繊維相対粘度試験	1試料につき	5,170
	灰分試験	1試料につき	3,310
	紙料水分試験	1試料につき	1,660
	ろ水度試験	1試料につき	1,290
	サイズ度試験	1試料につき	1,570
	きょう雑物試験	1試料につき	1,790
	pH試験	1試料につき	1,790
	繊維組成試験 光学顕微鏡によるもの	1試料につき	1,950
	繊維組成試験 薬品溶解定量によるもの	1試料につき	3,960
	指示薬を使用する紙質試験	1試料につき	620
	褪(たい)色度試験	1件(1時間まで)につき	1,130
		(加湿によるもの場合は、1件(1時間まで)につき980円を加える。) (1時間を超える場合は、1時間につき190円(加湿によるもの場合は240円)を加える。)	
	印刷適性試験	1件につき	3,330
	顕微鏡写真 手札型	1件(3枚)につき	3,330
		(焼き増し1枚につき240円を加える。)	
	走査電子顕微鏡写真 手札型	1件(3枚)につき	4,540
		(焼き増し1枚につき360円を加える。)	
繊維長分布測定試験	1試料につき	2,820	
細孔分布測定試験	1試料につき	2,600	
不織布地合測定試験	1件につき	2,150	
ガス透過率測定試験	1件につき	4,120	
落下衝撃試験	1件につき	4,690	



区 分	種 別	単 位	金額 (円)
物理化学 試験	恒温恒湿槽試料処理試験	1件(1時間まで)につき	1,500
		(1時間を超える場合は1時間につき620円を加える。)	
	ラウンダーメータによる処理試験	1件につき	1,990
	燃焼速度試験	1件につき	2,340
	衣服内環境試験	1件につき	3,840
	真空乾燥試験	1試料につき	2,860
	電気伝導率測定試験	1試料につき	1,790
	大型滑走式マイクロトームによる処理試験	1件につき	3,790
	テンシロン万能試験機による試験	1件につき	1,840
	分析走査型電子顕微鏡写真	1件につき	5,050
	往復摩耗試験	1件につき	3,620
赤外線サーモグラフィによる熱画像測定試験	1件につき	1,420	
原料処理 試験	紙料調整試験	1件(1キログラムまで)につき	1,740
	大型開放釜による煮熟試験	1件につき	12,480
	中型開放釜による煮熟試験	1件につき	10,190
	小型開放釜による煮熟試験	1件につき	4,520
	オートクレーブによる蒸解試験(使用薬品を除く)	1件につき	6,770
	地球釜による蒸解試験(使用薬品を除く)	1件につき	20,940
	粉碎処理試験	1件につき	3,700
	超微粒摩砕機による摩砕処理試験	1件につき	2,270
	オゾン水実験装置による処理試験	1件につき	4,980
抄紙試験	多目的テスト抄紙機による抄紙試験	1時間につき	28,030
	多目的不織布製造装置による抄紙試験	1時間につき	19,870
	小型抄紙機による抄紙試験	1時間につき	9,520
	大型懸垂短網抄紙機による抄紙試験	1時間につき	16,020
	手すき抄紙試験	1時間(10枚)につき	3,490
	シートマシンによる抄紙試験	1時間(10枚)につき	2,410
	サンプルローラーカードによる製造試験	1時間につき	6,390
加工試験	テストコーター&ラミネーターによる加工試験	1時間につき	13,750
	樹脂加工試験機による加工試験	1時間につき	6,000
	圧縮成型プレス試験	1時間につき	5,190
	エンボス試験	1時間につき	4,240
	熱カレンダー加工試験	1時間につき	2,770
	紙の手加工試験	1時間につき	2,490
	スーパーキャレンダーによる処理試験	1時間につき	2,680
	超音波アトマイザーによる加工試験	1時間につき	6,250
設計図料	A2判	1件(1枚)につき	18,240
成績書の謄本又は証明書		1通につき	560

## (2)機械器具使用料(県内) ※県外については倍額

平成24年4月1日現在

区 分	種 別	単 位	金額 (円)
原料処理機器	1 k g ホーレンダー型ビーター	1 台 1 時間につき	590
	8 k g ホーレンダー型ビーター	1 台 1 時間につき	650
	38 k g ホイト型ビーター	1 台 1 時間につき	1,410
	1 k g ナギナタ型ビーター	1 台 1 時間につき	590
	10 k g ナギナタ型ビーター	1 台 1 時間につき	620
	スクリーン	1 台 1 時間につき	680
	セントリクリーナー	1 台 1 時間につき	650
	蒸解用オートクレーブ	1 台 1 時間につき	1,020
	地球釜	1 台 1 時間につき	3,070
	粉碎機	1 台 1 時間につき	1,340
	オゾン水実験装置	1 台 1 時間につき	2,400
	その他の原料処理機器	1 台 1 時間につき	590
試験機器	熱風循環式高温炉	1 台 1 時間につき	1,220
	フェードメーター	1 台 3 0 時間につき	5,660
	フラジール通気度試験機	1 台 1 時間につき	500
	偏光顕微鏡	1 台 1 時間につき	640
	パームポロシメーター	1 台 1 時間につき	740
	紙伸縮計	1 台 1 時間につき	610
	横型引張試験機	1 台 1 時間につき	680
	白色度計	1 台 1 時間につき	800
	印刷適性試験機	1 台 1 時間につき	1,540
	ハンディー圧縮試験機	1 台 1 時間につき	710
	クリーンベンチ	1 台 1 時間につき	660
	ガス透過率測定装置	1 台 1 時間につき	910
	イメージアナライザー	1 台 1 時間につき	720
	織物摩耗試験機	1 台 1 時間につき	900
	落下衝撃試験装置	1 台 1 時間につき	970
	ショッパ型耐水度試験機	1 台 1 時間につき	780
	K E S 風合い・曲げ試験機	1 台 1 時間につき	1,100
	K E S 風合い・せん断試験機	1 台 1 時間につき	1,100
	K E S 風合い・引張試験機	1 台 1 時間につき	1,100
	K E S 風合い・圧縮試験機	1 台 1 時間につき	1,100
	K E S 風合い・表面試験機	1 台 1 時間につき	1,100
	ラウンダーメーター	1 台 1 時間につき	680
	分光蛍光光度計	1 台 1 時間につき	1,210
	保湿性試験機	1 台 1 時間につき	810
	燃焼速度試験機	1 台 1 時間につき	700
	環境総合実験システム	1 台 1 時間につき	1,230
	耐候性試験機加湿システム	1 台 30 時間につき	2,390
	デジタルマイクロスコープ	1 台 1 時間につき	770
	大型滑走式マイクロトーム	1 台 1 時間につき	1,170
	テンシロン万能試験機	1 台 1 時間につき	1,230
	自動拭き取り装置	1 台 1 時間につき	470

区 分	種 別	単 位	金額 (円)
試験機器	繊維分析計	1台1時間につき	780
	その他の試験機器	1台1時間につき	620
抄紙加工機	樹脂成型プレス機	1台1時間につき	820
	エンボスマシン	1台1時間につき	1,430
	熱カレンダー	1台1時間につき	1,060
	樹脂加工機	1台1時間につき	2,120
	艶付け機(亜鉛板の部分を除く)	1台1時間につき	900
	小型抄紙機	1台1時間につき	6,700
	手すき抄紙室に備え付ける器具	1台1時間につき	530
	スーパーカレンダー	1台1時間につき	1,380
	超音波アトマイザー	1台1時間につき	940
	その他の抄紙加工機	1台1時間につき	570
分析機器	顕微FT-IR	1台1時間につき	5,210
	高速液体クロマトグラフ	1台1時間につき	900
	ガスクロマトグラフ	1台1時間につき	800
	ICP発光分析装置	1台1時間につき	3,730
	全有機炭素分析計	1台1時間につき	950
	熱分析装置	1台1時間につき	990
	分光光度計	1台1時間につき	1,110
	イオンクロマトグラフシステム	1台1時間につき	1,890
	分析走査型電子顕微鏡	1台1時間につき	2,800
	極微弱発光検出分光システム	1台1時間につき	1,000
	その他の分析機器	1台1時間につき	590
加算額	電気、水道、付属設備を著しく使用する場合		実 費
施設	研修室[1]	半日につき	6,460
	会議室	半日につき	4,270
	研修室[1]	1日につき	12,930
	会議室	1日につき	8,550
	研修室[1]及び[2]	半日につき	12,930
	研修室[1]及び[2]	1日につき	25,860

## 7 所有主要設備

### (1) 抄紙・原料処理設備

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
多目的テスト抄紙機	川之江造機(株)		傾斜短網・順流式円網組合せ式 傾斜型短網傾斜角：0～20度 抄紙幅：550mm 抄紙速度：10～200m/min 抄紙坪量：12～100g/m <sup>2</sup>	H. 6
	(株)大昌鉄工所		ウォータージェット処理装置 最大水压：10Mpa、最大水量：66L/min 水門数：2門	H. 12
大型懸垂短網抄紙機	(株)梅原製作所		短網・短網組合せ式 抄紙幅：最大1000mm 抄紙速度：5～20m/min 抄紙坪量：8～160g/m <sup>2</sup> ウェットクレーブ装置 抄紙部カセット化 ダンディローロール ナギナタ配合装置	H. 6
				H. 8
				H. 14
				H. 15
小型傾斜短網抄紙機	(株)大昌鉄工所		順流円網・傾斜短網組合せ式 抄速：7～15m/min 抄紙幅：300mm 斜度：0～20度 ウォータージェット装置 ：最高圧力9.8MPa	H. 6
多目的不織布製造装置	川之江造機(株)		抄速：1～15m/min オープナー2台：働巾250mm ホッパーフィーダー2台：働巾500mm カード機2台：働巾500mm ウォータージェット装置 ：最高圧力15Mpa サーマルドライヤー ：最高温度200℃ サーマルキャレンダー ：最高温度250℃ 速度制御システム	H. 6
				H. 7
				H. 11
				H. 17
メルトブロー 不織布製造装置	日本ノズル(株)		原料ポリマー： PE, PP, PET, N6, N66, N12, PLA, PBT, PPS 抄速：1～100m/min 目付：5～300g/m <sup>2</sup> ウェブ幅：600mm ノズル：φ0.25mmD×3.0mmL×0.5mmP 1, 207holes 生産能力：7.8kg/hr (PP)	H. 23

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
エレクトロスピンニング装置	カトーテック(株)		ノズル方式(エアアシスト方式) 直流高压電源：0～50kV 基材幅：約300～600mm 基材直径：最大300mm 溶液タンク容量：2 L ノズル本数：8本 溶液吐出量：0.02～1.5ml/min 基材送り速度：0.2～6m/min ターゲット・シジジ間距離：約1,500mm	H. 23
サンプルローラーカード	大和機工(株)	SC-300DR	ウェブシート寸法：900×300mm	H. 2
多目的テスト抄紙機 原料調整設備	(株)大昌鉄工所		パルパー：2m <sup>3</sup> セントリクリーナー DDR：75kw×6P サイクリングタンク 配合ポーチャー、マシンチェスト	H. 6
大型懸垂短網抄紙機 原料調整設備	(株)大昌鉄工所		バケットチェスト、振動スクリーン、 スーパークロン、セントリクリーナー、 インクラインドロールプレス	H. 6
多目的抄紙機 円網シリンダー	(株)梅原製作所		上網(14メッシュ) 下網(80メッシュ) 外寸：φ1220mm 幅：650mm	H. 11
小型抄紙機 円網シリンダー	(株)梅原製作所		上網(14メッシュ) 下網(80メッシュ) 外寸：φ655mm 幅：400mm	H. 11
回転蒸解缶(地球釜)	羽田鉄工所		内容積：1.2m <sup>3</sup> 、最高圧力：14kg/cm <sup>2</sup> 原料処理量：約300kg	S. 46
蒸解用オートクレーブ	坂本鉄工所		加熱方式：蒸気 有効容積：120 L 最高圧力：15kg/cm <sup>2</sup>	H. 6
フラットスクリーン	(株)梅原製作所		振動式スクリーンプレート ：7/1000in	H. 5
遠心脱水機	国産遠心機(株)	H-130-B		S. 58
叩解度試験機	東洋テスター(株)	ショッパー型	JISP8121に対応	S. 62
ろ水度試験機	東洋テスター(株)	カテーゾン型	JISP8121に対応	S. 62
パルプ保水度測定用 遠心分離器	熊谷理機工業(株)	RF-051N	最高回転数：4700rpm 最大遠心力：3020×g	H. 6
手すき道具一式			簀桁、漉槽、压榨機	
小野打カッター	小野打製作所	DL-150		S. 57
大型打解機 原料煮熟釜	(株)大昌鉄工所		大釜：約30kg 中釜：約10kg 小釜：約3kg	H. 6
回転蒸解缶	東洋テスター(株)		電気式(ヒーター)回転型 原料処理量：約400g	S. 54

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
ナギナタビーター	(株)梅原製作所		容量：1 kg、2 kg	S. 42
ホレンダービーター	(株)梅原製作所		容量：1 kg、4 kg、8 kg、10 k g	S. 42 H. 6 H. 11
ナイアガラビーター	熊谷理機工業(株)	TAPPI 標準型	ベッドプレート ：厚さ3.2mm、幅43mm ロール：直径194mm 面長：152mm 回転数：500rpm 標準処理量：約360g	S. 54
パルプ標準離解機	(株)東洋精機		TAPPI標準、JIS対応	S. 55
円型シートマシン	(株)東洋精機製作所		作成シートの大きさ：160mm 金網：150メッシュ	S. 49
角型シートマシン	熊谷理機工業(株)		作成シートの大きさ：25cm角	S. 55
自動コーティング装置 付き角型シートマシン	熊谷理機工業(株)		作成シートの大きさ：25cm角 コーティング回数：5回 コーティング速度：20cm/sec	H. 7
高性能ミキサー	(株)エーテックジ ャパン	Distromix B DB60-H	ローターステーター式攪拌装置 バッチ処理量：1.0～20 $\frac{1}{2}$ ℓ 最大回転数：3,000rpm	H. 17
超微粒磨砕機	増幸産業(株)	セレン・ミニ MKCA6-2	グラインダー：MKE6-46(標準溝) 砥石直径：φ150mm(6インチ)	H. 19
プレ脱水装置	(株)大阪ジャッキ 製作所	KPB-10 E-10S-25 TWA0.7	ジャッキプレス E型パワージャッキ 手動ポンプ	H. 21
高速スタンプミル	日陶科学(株)	ANS-143PL	うす寸法：φ143mm うす材質：ステンレス ハンマー材質：ステンレス ストローク：60mm 120rpm	H. 21

## (2)加工設備

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
テ ス ト コ ー タ ー & ラ ミ ネ ー タ ー	岡崎機械工業(株)	TC/DL-700S	加工速度：3～60m/min 加工巾：500mm（最大650mm） グラビアコーター S字トップコーター ダイコーター スプレーコーター ディップ式コーター ウェットラミネーター ドライラミネーター 計測制御システム	H. 6 H. 8 H. 11 H. 12 H. 23
樹 脂 加 工 機	(株)勝賀瀬鉄工所		加工巾：600mm 加工速度：0～10.0m/s	H. 5
樹 脂 成 形 プ レ ス	(株)神藤金属工業	AWFA-37	最高使用圧力：210kg/cm <sup>2</sup> 成形型寸法：355×305mm 常用使用温度：200℃	H. 5
断 裁 機	余田機械工業(株)	富士デジタル スタンダード型	裁断幅：1015mm	H. 6
粉 砕 機	ターボ工業(株)	T250-4J	粉砕室内径：φ250mm 回転数：4000～10000rpm	H. 8
熱 カ レ ン ダ ー	熊谷理機工業(株)		加工巾：400mm 最高使用温度：180℃ 加工速度：6.0m/s	S. 57
テ ス ト 用 エンボスマシン	(有)吉永鉄工	EM-600	加工巾：600mm 最高使用温度：150℃	H. 3
全 自 動 平 プ レ ス	(株)羽島	HP-54A	最大加圧力：500g/cm <sup>2</sup> 最高温度：220℃ 加圧時間：0～30sec プレス寸法：500×400mm	H. 6
熱 風 循 環 式 高 温 炉	旭科学(株)	HF-60	使用温度：0～600℃	H. 3
万 能 ス リ ッ タ ー	(有)勝賀瀬鉄工所		許容坪量：12～250g/m <sup>2</sup> 最大幅：1000mm 巻き取り最大径：700mm	H. 6
ス リ ッ タ ー	(株)西村製作所	TB-2A型	材料巾：550mm～250mm 材料最大径φ600mm	H. 13
燃 糸 装 置	金生鉄工所		10錘	H. 13
織 り 機	(有)中村機械製作所	NS-M型	織り巾900mm	H. 13
超 音 波 ア ト マ イ ザ ー	レヒラー社	US-1	流量：max 1 L/h 粒子径：10～30 μm 噴霧角度：30°	H. 21
送 液 ポ ンプ シ ス テ ム	コール・パーマー 社	マスターフレックス L/S	流量：0.06～2300ml/min	H. 21

## (3) 試験設備

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
生 物 顕 微 鏡	(株)ニコン	80iF-21-1	倍率：×4、×10、×20 ダブルポート装置付属	H. 17
生物顕微鏡蛍光装置	(株)ニコン	U-Epi		H. 21
万 能 投 影 機	(株)ニコン	V-12	倍率：×20、×100、×200 透過光及び反射光切替可能	H. 元
偏 光 顕 微 鏡	(株)ニコン	オ <sup>7</sup> チフ <sup>2</sup> ホル	倍率：×4、×10、×40、×100 写真撮影装置付属	H. 6
生 物 顕 微 鏡	(株)ニコン	オ <sup>7</sup> チフ <sup>2</sup>	倍率：×4、×10、×40、×100 マルチティーチング装置付属 顕微鏡カラーテレビ装置付属 カラーメジャーユニット付属	H. 6
実 体 顕 微 鏡	(株)ニコン			H. 元
顕微鏡デジタルカメラ	(株)ニコン	DS-5M-L1	スタンドアロンタイプコント ロールユニット	H. 17
デジタルマイクロハイス コ ー プ	(株)ハイロックス	KH-7700	レンズ倍率：等倍～7,000倍 撮影素子：211万画素	H. 21
分析走査型電子顕微鏡	日本電子(株)	JSM-6510A /JED-2300	走査電子顕微鏡 倍率：×5～×300,000 二次電子分解能： 3.0nm以上(加速電圧30kV) 8.0nm以上(加速電圧3kV) X線分析装置 検出可能元素：Be～U	H. 21
大 型 滑 走 式 ミ ク ロ ト ー ム	大和光機工業(株)	REM-710-N U	上下動距離：40mm 薄切目盛範囲：0～120μm	H. 21
分 光 蛍 光 光 度 計	(株)日立製作所	F-4500	光源：150Xeランプ 分解：1.0nm 分光器：無収差凹面回折格子900L/m 測定波長範囲：EX, EM200～730nm	H. 10
I C P 発 光 分 析 装 置	(株)パーキンエルマー	OPTIMA3000		H. 7
フ ー リ エ 変 換 赤 外 分 光 光 度 計	(株)島津製作所	FTIR-8700	波数領域：7800～350cm <sup>-1</sup> 光学系：シングルビーム方式 検出器：高感度検出器(DLATGS) 干渉計：30°入射マイケルソン干渉計 S/N：26,000:1以上	H. 11
紫 外 ・ 可 視 ・ 近 赤 外 分 光 光 度 計	(株)島津製作所	UV-3600	測定波長範囲：185～3300nm 分解：0.1nm	H. 20
高 速 液 体 ク ロ マ ト グ ラ フ	日製産業(株)	L-6000	検出器：UV-VIS検出器、195～700nm 示差屈折率検出器、電導度検出器	S. 63
イオンクロマトグラフシ ス テ ム	日本ダイオネクス(株)	ICS-900	レンジ範囲：0～10,000μs 測定対象：フッ化物イオン、亜塩素酸イオン、塩素酸イオン、臭素酸イオン、塩素イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオン等	H. 21
全 有 機 体 炭 素 計	(株)島津製作所	TOC-5000A	4ppb～4000ppm	H. 7



設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
熱 分 析 装 置	(株)島津製作所	DSC-60	温度範囲：常温～600℃	H. 15
ポータブル水質分析計	ハック社	DR890	吸光度範囲：0～2ABS 濃度単位：μg/L、mg/L、g/L、ABS、%T	H. 22
織 維 分 析 計	ローレンツェンアントヘット レ(株)	ファイバーテス ター	測定範囲 繊維長：0.01～7.5mm 繊維幅：0.01～0.1mm	H. 23
自 動 滴 定 装 置	東亜ディーケーケー(株)	AUT-701		H. 20
極微弱発光検出分光システム	東北電子産業(株)	ケルミネーション アナライザー CLA-FS3	検出方式：シングルフォトンカウンティング法 (単一光子係数法) 検出波長域：300～850nm (最高感度波長420nm)	H. 23
表面体積抵抗率測定機	(株)アドバンテスト	R12704 /R8340A	主電極：φ50mm ガード電極：φ80mm φ70mm 対抗電極：110×110mm 試料最大寸法：150×140×厚さ5mm 最小寸法：φ85mm以上	H. 5
ベック平滑度試験機	(株)東洋精機製作所	165	真空度表示範囲：0～760mmHg 真空度の設定：1mmHgステップ	S. 63
動的浸透性試験機	(株)東洋精機製作所	No. 115	試験片寸法：幅25mm、長さ1000mm円 板の速度：15m/min以下 スリット寸法：1mm及び0.5mm×15mm	H. 元
フラジール 通気度試験機	(株)大栄科学精器 製作所	AP-360	測定範囲：0.3～390cc/cm <sup>2</sup> /sec	H. 6
通 気 性 試 験 機	カトーテック(株)	KES-F8-AP1	圧力センサー半導体差圧ゲージ型 感度：フルスケール10V Lレンジ：2000Pa M、Hレンジ：200Pa	H. 元
ハンディー圧縮試験器	カトーテック(株)	KES-G5	検出器：リング状力計 差動トランス方式 感度：フルスケール10V、1kgfまで 圧縮速度：0.01、0.1、1cm/sec、 0.02、0.00667mm/sec 試料寸法：2×2cm以上	H. 5
			ニードル貫通力測定仕様	H. 21
パームポロメーター	POROUS MATERIALS INC.		サンプルサイズ径：4.25cm 最大細孔径範囲：600～0.5μm(水) 130～0.035μm(FC-40)	H. 6
クラーク柔軟度試験機	(株)東洋精機製作所	108	回転速度：90°/15sec JIS P8143、L1709、L1003に対応	S. 59
I G T印刷適性試験機	熊谷理機工業(株)		印刷方法：振り子法、スプリング法	S. 58
複合印刷適性試験機	熊谷理機工業(株)	2277	ダイレクトグラビア印刷 オフセットグラビア印刷 フレキソ(フォーム)印刷 ホットメルト加工 印刷方式：枚葉方式 印刷速度：約10～100m/分	H. 6

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
紙 伸 縮 計	(株)安田精機製作所	309	チャック間隔：0～100mm可変 変位測定：差動トランス 測定範囲：-10～10mm	H. 6
テンシロン万能試験機	(株)エー・アンド・デイ	RTF-1310	最大荷重容量：1t ロードセル：50N、250N、1kN、1t クロスヘッド速度範囲：0.0005～1,000mm/min クロスヘッドストローク：1,100mm 測定項目：引張、圧縮、曲げ、剥離、 破裂、引裂	H. 21
引きはがし抵抗測定装置	ミネベア(株)	LTS-500N-S100	ロードセル：定格容量500N 90°剥離試験治具	H. 19
引裂度試験機	(株)東洋精機製作所	エレメント型	デジタル表示、エアーチャック使用	H. 6
軽荷重引裂度試験機	熊谷理機工業(株)	エレメント型	目盛範囲：0～33g	H. 6
破裂度試験機	(株)東洋精機製作所	ミュール破裂試験器 M2-LD一式	測定範囲：0～2000KPa 最小表示単位：0.1kPa JIS P 8112-2008、ISO2785 JIS L 1096 準拠	H. 22
M I T耐折度試験機	熊谷理機工業(株)	2015-MR	折り曲げ荷重：0.5～1.5kg つかみ回転速度：175±10rpm	H. 6
自動昇降式紙厚計	熊谷理機工業(株)	TM500	測定範囲：0～1.999mm 測定精度：0.001mm 測定圧力：0.55±0.05kg/cm <sup>2</sup> デジタル表示、記録計付属	H. 6
ハイトゲージ	(株)ミットヨ	HDS-H60C	測定範囲：0～600mm 最小表示量：0.01mm 繰返し精度：0.01mm	H. 22
ガーレデンソメーター	(株)東洋精機製作所	158	空気透過量：最大350ml 透過面穴径：286±0.1mm	H. 6
白色度計	日本電色工業(株)	PF-10	積分球による拡散光照明の垂直受光方式(エルレホ方式)、蛍光度測定、不透明度	H. 6
イメージアナライザー	本体：東洋紡(株) 解析：三谷商事(株)	V-10 WinROOF	画像メモリ： 512×400画素×8ビット×12画面 画像処理機能： 個数、面積、円相当径、フェレ径、 最大弦長、周囲長等	H. 6
色彩色差計	(株)ミノルタ	CR-200		H. 3
変角光沢計	日本電色(株)	VGS-1001DP		H. 元
ハンドルーオーバーメーター	熊谷理機工業(株)		測定範囲：25g、50g すき間間隔：5～20mm	S. 53
段ボール圧縮試験機	日本理学工業(株)	SAC	最大容量：5トン 圧縮板間隔：0～1000mm 圧縮板大きさ：1000mm四方	S. 44
高圧破裂度試験機	日本理学工業(株)	ミュール型	最高圧力：45kg/cm <sup>2</sup> 、自動クランプ	S. 56

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
フェードメーター	コン・フォ・メ・グラ社 (ジャスコインタナショナル(株))	ソーラーボックス 1500e	光源：空冷式キセノンランプ1500W 試験室面積：280×200mm 照射照度範囲：250～1000W/m <sup>2</sup> (300～800nm計測)	H. 18
耐候性試験機 加湿システム	コン・フォ・メ・グラ社 (ジャスコインタナショナル(株))		最高温室度：40℃ 80%	H. 20
恒温恒湿装置	タバイ	PR-3GM	温度範囲：-20～100℃ 湿度範囲：30～98%RH 内容量：60×85×80cm	S. 59
インキュベーター	サンヨー(株)	MIR-152	温度範囲：-10～50℃	H. 元
オートクレーブ	サンヨー(株)		滅菌温度：105℃～121℃	H. 5
クリーンベンチ	サンヨー(株)	MCV-13BSF		H. 6
冷却遠心器	(株)日立製作所	CF-7DS		H. 7
オゾン水実験装置	荏原実業(株)		水冷式オゾン発生器 酸素ガス発生装置(P S A) UV式溶存オゾンモニタ 気液混合ポンプ 製造オゾン水濃度： 5mg/L以上 (ワンパス流路) 10mg/L以上 (循環流路)	H. 21
純水／超純水製造装置	日本ミリポア(株)	Elix Advantage 5 Simplicity UV	純水製造装置 超純水製造装置	H. 22
不織布風合い 計測システム	カトーテック(株)	KES-FB1 KES-FB2 KES-FB3 KES-FB4	引張り・せん断試験機 純曲げ試験機 圧縮試験機 表面試験機	H. 10
テーバー型織物 摩擦試験機	(株)大栄科学精器 製作所	DTB-50	試験片寸法：φ13cm 試験ホルダー回転速度：約70rpm JIS L-1906, L-1096対応	H. 8
カスタム式織物 摩擦試験機	(株)大栄科学精器 製作所	CAT-125	往復摩擦台距離：25cm 往復摩擦台速度：125±5回/分 ゴム膜、空気圧：0.5kg/cm <sup>2</sup> JIS L-1906, L-1096対応	H. 8
マーチンデール 摩擦試験器	(株)大栄科学精器 製作所	403	JIS L-1096摩擦試験機対応	H. 10
往復摩擦試験システム	新東科学(株)	TYPE:30S	移動距離：10～50mm 移動速度：30～12,000mm/分 試料台寸法：180mm×120mm ASTM平面圧子、30mm平面圧子 ロールホルダー、ブレードホルダー	H. 22

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
シ ョ ッ パ ー 型 耐 水 度 試 験 機	(株)大栄科学精器 製作所	WR-1600DM	JIS L-1092耐水度試験対応	H. 10
緩 衝 材 用 落 下 衝 撃 試 験 装 置	吉田精機(株)	ACST-200	落下重錘質量：0.9～50kg JIS Z-0235-76対応	H. 9
保 温 性 試 験 機	(株)大栄科学精器 製作所	ASTM型 (恒温法)	衣料素材、ふとん、敷物、カーテン、 建築資材類の保温性能を評価する	H. 10
水 蒸 気 透 過 度 テ ス タ ー	八洲貿易(株) Dr. Lyssy社製	L80-4000 型Ver. J	JIS Z-0208及びK-7129対応	H. 10
燃 焼 速 度 試 験 器	(株)大栄科学精器 製作所	HFT-30	JIS L-1091C法対応	H. 10
ス プ レ ー テ ス タ ー は っ 水 度 試 験 器	(株)大栄科学精器 製作所	SR-1	JIS L-1092はっ水度試験対応	H. 10
ラ ウ ン ダ ー メ ー タ	(株)大栄科学精器 製作所	L-8	不織布、繊維製品の水及び洗濯に対 する堅牢度の測定	H. 11
環 境 総 合 実 験 シ ス テ ム	カトーテック(株)		衣服素材の清涼感による快適性を、 熱を水分の移動に関する特性によ り、数値化するシステム	H. 12
炭 化 装 置	光洋サーモシス テム(株)	KTF045N	加熱方式：電気抵抗加熱 温度制御システム 設定精度：±(0.3%FS+1digit) 最高使用温度：1100℃ 温度設定分解能：1℃ 調節動作：オートチューニング付き P I D制御	H. 13
電 気 炉	ヤマト科学(株)	FO-710	使用温度範囲：100～1150℃	H. 16
少 量 棚 式 チ ャ ン バ ー 凍 結 乾 燥 シ ス テ ム	東京理化器械(株)	FDU-1100 DRC-1N	トラップ温度：-45℃ 試料棚サイズ：W200mm×D230mm 2段	H. 17

## II 業務概要

## 1 試験研究・技術支援事業

研 究 課 題	予 算 項 目	担 当 課
和紙原料中の妨害樹脂除去技術及びシステムの開発	一 般 研 究 費	製紙技術課
紫外線カット性・断熱性・耐久性を併せ持つ無機系球状体複合シートの開発	一 般 研 究 費	製紙技術課
水流交絡用新型孔形状ノズルを用いた高強度スパンレース不織布の開発	一 般 研 究 費	不織布・加工課
製紙スラッジの有効活用に関する研究	一 般 研 究 費	製紙技術課
柔らかさとふき取り性をさらに向上させた衛生用紙の開発	一 般 研 究 費	製紙技術課
「安全」と「環境」に適応した次世代型機能性インテリア紙製品の開発研究	特 別 研 究 費	製紙技術課
平成23年度こうち産業振興基金事業地域研究成果事業化支援事業により実施		
土佐和紙の品質向上研究	特 別 研 究 費	製紙技術課
文化財補修用竹紙製造法の確立	技 術 支 援 事 業 費	製紙技術課
大気汚染測定用ダストフィルターの開発	成 長 分 野 育 成 研 究 費	製紙技術課
アロマテラピー不織布による高齢者介護用シート の開発	成 長 分 野 育 成 研 究 費	不織布・加工課
天然抗菌物質を用いた新型インフルエンザ対策材 料の開発	成 長 分 野 育 成 研 究 費	不織布・加工課

## 2 技術相談及び技術指導

### (1) 技術相談

項 目	件 数	内 容
原質調整	706	紙料の叩解、配合
抄紙加工技術	708	機能紙の抄造、含浸加工
紙の生産管理技術	719	抄紙合理化、品質向上
設備改善、設計	148	抄紙設備、加工機
省エネルギー技術	37	蒸気管理、節電
公害防止技術	49	排水処理
計	2,367	

(2) 主な技術指導

担 当 課	内 容
不織布・加工課	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 輸出製品の放射線量測定について</li> <li>・ 紙おむつの脱臭について</li> <li>・ 加工液の粘性変化について</li> <li>・ 製品への油汚れについて</li> <li>・ 食品加工用保湿不織布について</li> </ul>
製紙技術課	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 化学繊維の抄紙特性改善</li> <li>・ 抄紙時の発泡性改善</li> <li>・ 原料蒸解条件</li> <li>・ 廃棄物の有効利用(抄紙及びボード化)</li> <li>・ 原料の有効利用</li> <li>・ 商品開発における技術アドバイス</li> </ul>

3 依頼試験及び設備使用

(1) 依頼試験

年 度	16	17	18	19	20	21	22	23
件 数	3,259	2,508	2,710	3,103	2,941	3,605	3,110	2,843
手数料(千円)	11,161	10,573	13,033	13,824	12,733	14,849	13,410	11,477

(2) 設備使用

年 度	16	17	18	19	20	21	22	23
件 数	775	893	1,208	968	759	1,189	836	719
使用料(千円)	514	594	1,131	862	500	769	529	475

4 開放試験設備利用研修事業

開 催 日	設 備 名	修了者数
平成23年 7月25日	分析走査型電子顕微鏡	3
平成23年 7月26日	顕微FT-IR	3
平成23年 9月2日	テンシロン万能試験機	4

## 5 研修生の受入れ

研 修 期 間	内 容	備 考	人数
平成23年 6月26日 ～ 7月 8日	P S Mとフリース法	東京農工大学	1
平成23年 8月 2日～ 4日	インターンシップ	安芸中学校	1
平成23年 9月 5日～ 9日	原料から抄造乾燥に至る楮紙製造工程 の実習	国宝修理装こう師連盟 昭和女子大学	7
平成23年 9月12日	日本画用紙の摩耗試験	東京芸術大学	1
平成23年 9月26日～27日	廃棄野菜及び牛革粉を原料とした連続 抄紙の可能性調査	京都工芸繊維大学	3

## 6 研修生の受入れ(共同研究によるもの)

研 修 期 間	内 容	備 考	人数
平成23年 6月7日	拡張現実感技術を用いた伝統技能保持者の 身体感覚の伝送に関する研究	東京大学 I R T 研究 室	4
平成23年 8月15日～17日	東アジア諸国及び東国地域における前近代 文書の形態・料紙に関する基礎的研究	筑波大学	10
平成24年 1月11日～13日	拡張現実感技術を用いた伝統技能保持者の 身体感覚の伝送に関する研究	東京大学 I R T 研究 室	3

## 7 客員研究員招へい事業

客員研究員名	矢井田 修	役職名	日本不織布協会技術委員会委員長
項 目	日 程	内 容	
研究手法及び職 員資質向上の指 導	平成23年 10月26日	新規導入プラントの活用方法について	
	平成23年 10月27日	最新の不織布情勢について	
	平成24年 3月29日	エレクトロスピンニング装置、メルトブロー不織布製造 装置を用いた研究課題について	
	平成24年 3月30日	「最新の不織布情勢及び不織布製法別製造技術」につ いての講演	



## 8 紙産業活性化支援事業・機能紙開発体制促進事業・研究会事業等

開催日	事業名・研究会名等	内 容	人数
平成23年 8月 4日	紙産業技術センター 一見学・体験会	施設の見学と体験実習 繊維の観察や紙づくり体験・染色と不織布づくり体験	5 5
平成23年 9月 8日	紙産業活性化支援 事業	かみわざひとづくり事業総会 事業の概要説明及び講演：「展開されるナノファイバー 産業 ―その基盤技術と実用化技術―」	4 3
平成23年 11月22日	紙産業活性化支援 事業	かみわざひとづくり事業新規導入設備説明会 エレクトロスピンニング装置デモンストレーション	3 2
平成23年 11月29日	機能紙開発体制促 進事業	分析機器アプリケーションセミナー 繊維分析計・極微弱発光検出分光システム	1 3
平成23年 12月15日	紙産業活性化支援 事業	かみわざひとづくり事業第1回医療衛生分科会 エレクトロスピンニング装置の運転実習	2
平成24年 1月20日	紙産業活性化支援 事業	かみわざひとづくり事業第2回医療衛生分科会 講演：「薬事法の概要(入門編)」及び情報検討会	1 2
平成24年 1月26日	紙産業活性化支援 事業	かみわざひとづくり事業第1回食品包材及び環境エコ 合同分科会 講演：「食品衛生法における食品包材の基準」「壁紙の 製造・販売等に関わる基礎知識」	1 7
平成24年 1月30日	紙質研究会	講演：「伝統は革新の連続 和傘の技術で世界へ」	1 3
平成24年 2月29日	機能紙開発体制促 進事業	分析機器アプリケーションセミナー 講演：「物体の色計測」「熱分析の製紙・不織布分野へ の応用」	7
平成24年 3月30日	紙産業活性化支援 事業	かみわざひとづくり事業講演会 講演：「最新の不織布情勢」「製法別製造技術の概略と 用途展開」	4 0

## 9 工業所有権

### (1) 登録

年月日	番 号	名 称	発明者名	共同出願者等
平成19年 10月19日	特許 第4025861号	家畜解体用の吸液マット および吸液枕材の保持シ ート	林 幸男、澤村淳二 田村愛理、森澤 純	(株)環境機器
平成20年 11月 7日	特許 第4212561号	抗菌性の紙、不織布ま たは繊維製品	森澤 純、鈴木慎司 林 幸男、松本 博 田村愛理、佐々木麻矢	くじらハウス (株)
平成21年 1月 9日	特許 第4240277号	多量の血液等を吸収でき る吸収性物品	林 幸男、澤村淳二 田村愛理、森澤 純 佐々木麻矢	(株)環境機器
平成21年 11月13日	特許 第4403243号	模様付き不織布の製造 方法および模様付き不 織布	田村愛理、林 幸男 松本 博、森澤 純 佐々木麻矢、鈴木慎司	単独

年月日	番 号	名 称	発明者名	共同出願者等
平成22年 1月 8日	特許 第4431992号	保湿不織布	鈴木慎司、池 典泰 松本 博、澤村淳二 田村愛理、森澤 純	河野製紙(株) 三昭紙業(株)
平成22年 1月 8日	特許 第4431995号	エンボス加工クレープ 紙とその製造方法	鈴木慎司、林 幸男 池 典泰、松本 博 田村愛理、遠藤恭範 森澤 純、佐々木麻矢	河野製紙(株)
平成24年 2月 3日	特許 第4915926号	保湿不織布	鈴木慎司、池 典泰 澤村淳二、田村愛理 森澤 純、滝口宏人 有吉正明	河野製紙(株) 三昭紙業(株)
平成24年 3月 2日	特許 第4936284号	保湿不織布包装体	鈴木慎司、池 典泰 澤村淳二、田村愛理 森澤 純、滝口宏人 有吉正明	河野製紙(株) 三昭紙業(株)
平成24年 5月11日	特許 第4984027号	石英ガラス不織布の製 造方法	森澤 純、池 典泰 松本 博、澤村淳二 田村愛理、鈴木慎司 佐々木麻矢、林 幸男	信越石英(株)
平成24年 5月11日	特許 第4984037号	石英ガラス繊維含有乾 式短繊維ウェブおよび 不織布	森澤 純、池 典泰 山崎裕三、澤村淳二 田村愛理、滝口宏人 鈴木慎司、松本 博	信越石英(株)

(2)公開中

年月日	番 号	名 称	発明者名	共同出願者等
平成21年 8月13日	特開 2009-178572	エンボス加工クレープ 紙	鈴木慎司、林 幸男 池 典泰、松本 博 田村愛理、遠藤恭範 森澤 純、佐々木麻矢	河野製紙(株)
平成23年 3月31日	特開 2011-62227	吸収性物品	田村愛理、鈴木慎司 澤村淳二、森澤 純 滝口宏人	金星製紙(株) (株)近澤製紙所
平成24年 6月28日	特開 2012-122922	大気汚染自動測定装置 の異物捕集用フィルタ	鈴木慎司	(株)環境機器

(3)出願中

年月日	番 号	名 称	発明者名	共同出願者等
平成23年 2月 9日	特願 2011-26203	非木材パルプの製造方 法および紙	遠藤恭範	ひだか和紙(有)

10 講師派遣・口頭発表(ポスター発表を含む)

年月日	会 名	場 所	テ ー マ	発表者
平成23年 6月 4日	文化財保存修復学会第 33回大会	奈良市 奈良県新公 会堂	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ Influenc of accelerated aging on physical properties of deacidified bamboo papers</li> <li>・ 伝統的煮熟剤である木灰の成分分析</li> </ul>	関 正純  有吉正明 (ポスター発表)
平成23年 6月 9日	I S W F P C 2 0 1 1	中国 天津市	Estimating degradation behavior and Mass deacidification of bamboo paper	有吉正明
平成23年 7月 8日	日本不織布協会「第3 回産学官連携の集い」	大阪市 太閤園	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ペーパースプリットマシンプロトタイプによる強化処理紙の劣化度評価</li> <li>・紫外線カット性・断熱性・耐久性を併せ持つ無機系球状体複合シートの開発</li> <li>・人口木灰の調整および修復用紙の試作(第1報)</li> <li>・ホルムアルデヒド蒸散抑制シートの開発(香り保持シートの開発)</li> </ul>	関 正純 森澤 純 (ポスター発表)
平成23年 7月15日	セルロース学会第18 回年次大会	長野市 信州大学	天然セルロース結晶の13C化学シフトの量子化学計算およびそれらの構造についての考察	鈴木慎司 (ポスター発表)
平成23年 8月30日	第12回IADA国際 会議	スイス ベルン	Preparation of Bamboo paper Suitable for Conservation	有吉正明
平成23年 9月23日	第5回韓国装演研究会 シンポジウム	韓国 ソウル	日本の紙漉き産地調査報告	有吉正明
平成23年 10月21日	日仏友好協会サクラブ プロジェクト	フランス パリ	Database on Traditional Papermaking Centers in East Asian Region	関 正純
平成23年 10月27日	第50回機能紙研究会	高知市 県民文化ホ ール	文化財修復現場における機能紙の使用例	関 正純
平成23年 11月10日	平成23年度産業技術 連携推進会議紙パルプ 分科会	四国中央市 愛媛県紙産 業技術セン ター	当センターのかみわざひとつづくり事業について	関 正純

### Ⅲ 調查研究報告

## 無機系球状体複合シートの開発 (第2報)

遠藤恭範 澤村淳二

### *Study on The Compound Sheet covered with Conglobations of The Inorganic system*

*(Part 2)*

*Yasunori ENDO Kiyotsugu SAWAMURA*

ガラスビーズ複合シートの耐水性向上を目指して耐水剤の機能付与手法の検討を行った。複合シートの表面に耐水剤を二次加工することで一時的な耐水性は向上するが、外力によりビーズの脱落を生じた。また、ビーズ塗工液に耐水剤を添加することでビーズの脱落を防ぐことができたが、当初効果のあった耐水性が低下した。ほかに複合シートの表面特性や光学特性を把握するため評価を行ったところ、ビーズの粒子径が小さいほど光の拡散効果が大きいことが分かった。

#### 1. 前回までの報告内容

紙及び不織布の表面に無機系球状体を敷き詰め固定化することで、紙や不織布の雰囲気損を損なわず、紫外線や赤外線吸収・乱反射させて遮蔽するだけでなく、耐久性も高い機能紙開発を進めてきた結果、ガラスビーズを撥水性の高い合成繊維100%の不織布表面に塗工し、敷き詰めるような状態で固定化することに成功した。この複合シートの紫外線透過率や日射反射率を測定評価するとともに、恒温恒湿装置や耐光性試験装置を用いて耐久性を評価したところ、紫外線透過率は10%程度、日射反射率は5%程度の向上が見られ、湿度に対する耐久性は高評価であって、光に対する耐久性は紫外線透過率に相関があり、わずかであるが向上していた。

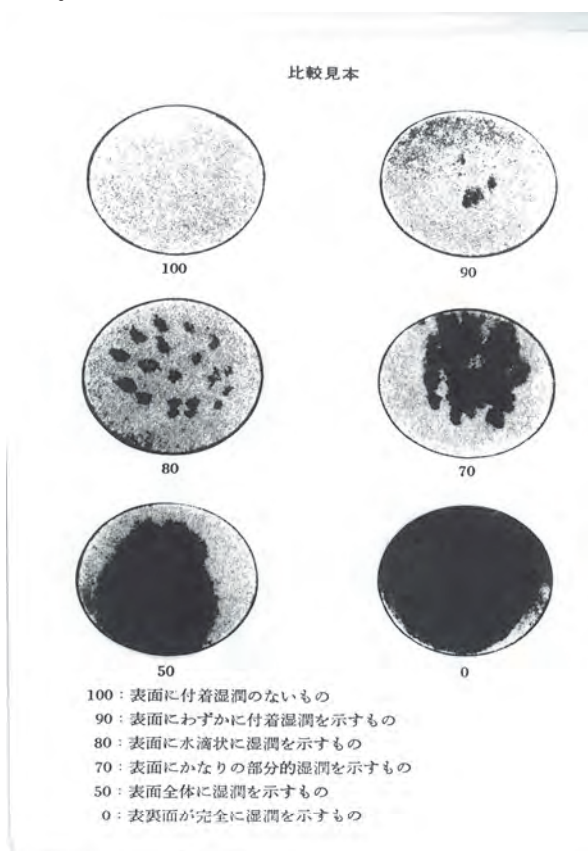
#### 2. 複合シートの耐水性

##### 2. 1 複合シートの耐水性評価

開発した複合シートにはガラスビーズの固定化に水溶性のバインダー及び増粘剤を使用していることから耐水性への懸念があった。今までの研究で高湿度に対しては耐久性があることが証明されていたが、水滴が付着した場合など水との接触時のシート状態を評価する必要がある。そこで、試作した複合シートに対し、スプレーテストによる防水性試験を行った。

スプレーテストはJIS L 1092「繊維製品の防水

性試験方法」におけるはっ水度試験（スプレー試験）に準拠した。装置は(株)大栄科学精機製作所製SR-1を用いた。なお、判定基準は図1のとおりである。



(装置付属の判定表より引用)

図1 スプレーテスト判断基準

ガラスビーズの粒径	坪量 g/m <sup>2</sup>	塗工量 g/m <sup>2</sup>	スプレーテスト
φ0.10mm	142.4	82.1	70
φ0.07mm	133.5	73.2	70
φ0.05mm	124.8	64.5	70
基材のみ	60.3	—	80

表1 複合シートのスプレーテスト結果

図2の結果のように、複合シート全て「表面のかなりの部分が湿潤」状態を示している。基材自体もはっ水度は高くなく、また、塗工量にも関係が見られない。よって、現段階での複合シートでははっ水性（防水性）がかなり劣っていることが証明された結果となった。

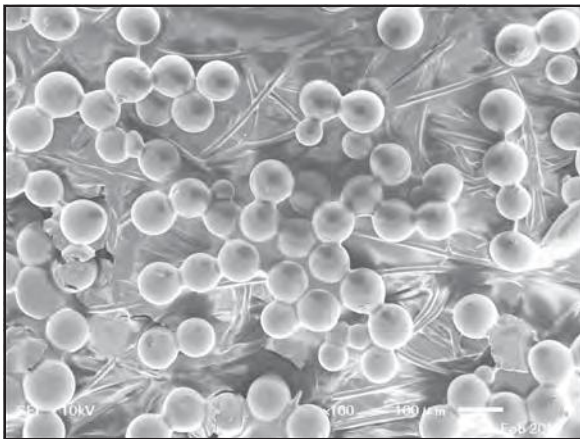


写真1 φ0.10mmガラスビーズ複合シートスプレーテスト前の表面画像（倍率100倍）

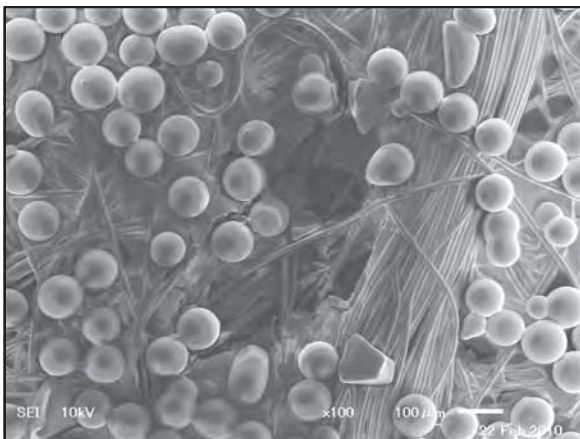


写真2 φ0.10mmガラスビーズ複合シートスプレーテスト後（湿潤部分）の表面画像（倍率100倍）

スプレーテスト前後の複合シートの表面状態について、走査型電子顕微鏡（以下、SEMとする。）を用いて観察したのが図3及び図4である。基材表

面のガラスビーズは大量に脱落している様子は確認されないが、固定化の役割を担っているセラミック成形用バインダーや増粘剤の皮膜がわずかであるが抜け落ち、基材の繊維がはっきりと確認される状態である。

このことから、複合シートは水滴が付着して湿潤した状態では指で擦るなどの外力を与えない場合ガラスビーズはほとんど脱落しないが、バインダー等の欠落が生じ始めているため複合シートの耐久性に悪影響を及ぼす可能性が高いと考える。

## 2. 2 複合シートへの耐水剤応用及び評価

複合シートのはっ水性（防水性）を高め耐久性を向上させるには、複合シートへの二次的な耐水剤加工や塗工溶液への耐水剤添加が考えられる。そこで、それぞれの手法について適当な耐水剤を選定して製造・加工条件を検討し、スプレーテスト等の評価を行った。

### 2. 2. 1 耐水剤の選定

市場には様々な耐水剤（はっ水剤）が上市されているが、大きくはフッ素系とシリコン系に分別される。これらの系統のうち、紙パルプや不織布の加工に応用されているものを選抜した。

#### ○シリコン系：

- 信越化学工業(株)「POLON-MR」  
(エマルジョン・二液混合タイプ)
- 信越化学工業(株)「POLON-MWS」  
(エマルジョン)
- 日華化学(株)「ドライボン600E」  
(エマルジョン・二液混合タイプ)

#### ○フッ素系

- (株)理研グリーン「インプレスFP220 ultra」  
(水溶性)

### 2. 2. 2 塗工による耐水剤添加

センターのプラント設備を用いて前回試作した複合シートのうち、ガラスビーズの粒径がφ0.1mmとφ0.05mmのシートを基材に設定して、この塗工面に対し耐水剤を塗工（二次塗工）する手法の検討を行った。

周知の情報をもとに加工適性濃度を計算し、基材塗工面に対して日華化学(株)製「ドライボン600E」を1.4容量%、触媒として同社製「ドライボンZ-7」を1.5容量%混合した二次塗工溶液を、RK

Print-Coat Instruments Ltd社製マルチコーター(型式No.K303)によりNo.5バーコーターを使用してコーティングした。乾燥は温度105°Cの乾燥機内で30分乾燥とした。また、同様の手順で信越化学工業(株)製「POLON-MR」を1.5容量%、触媒となる同社製「Cat-LZ-1」を1.1容量%混合した二次塗工溶液も調整しコーティングを行った。

これら試作シートのスプレーテストの結果、「ドライポン」塗工及び「POLON-MR」塗工ともに、ガラスビーズφ0.1mm複合シートで80、φ0.05mm複合シートで100(完全防水)であった。よって、耐水剤を二次加工することで高い防水効果が得られることが分かったが、スプレーテスト後の複合シート表面を指で軽く擦るとガラスビーズの脱落を生じた。したがって、表面上の浸水は耐水剤により抑制されているが、目視できないレベルで水が塗工液内部に浸透してバインダーの結合力や基材とのガラスビーズ保持力を低下させていると考える。したがって、耐久性を含めて考えると二次加工による耐水効果は見られないと判断した。

### 2. 2. 3 噴霧による耐水剤添加

塗工以外の二次加工では噴霧加工(スプレー加工)が一般的である。塗工は面全体に液を接触させて「層」を形成していくイメージであるが、噴霧は細かい霧状の液体を表面に散布し薄い「膜」を形成するイメージである。噴霧加工は塗工と比べて液体の内部への浸透を極力抑えることができ、そのため少ない塗布量で効果が得られやすく経済的なメリットがある反面、高濃度や高粘度の液体は使用できず、また、噴霧部分の密閉等装置の複雑化がデメリットとなる。

複合シート(φ0.1mm)に「ドライポン600E」2.7容量%、触媒「ドライポンZ-7」3容量%の塗工液及び「POLON-MR」3容量%、触媒「Cat-LZ-1」2.2容量%の塗工液並びに「インプレスFP220 ultra」0.6容量%の塗工液を、エアガス噴射方式によるハンディー型スプレーを用いて高さ20cmからシートの全面をなるべく重ならないよう2往復噴霧した後、温度105°Cの乾燥機内で30分乾燥させた。噴霧加工のスプレーテスト結果はそれぞれ100、90、100という高い防水性評価を得たが、二次塗工と同様スプレーテスト後の複合シート表面は摩擦によるガラスビーズの脱落を認めた。特に「インプレス」については全体がゆっくりと湿潤していき、数分

後には全体が完全に湿潤した状態(スプレーテスト0)に変化した。

次に耐水剤の濃度を高めることで期待する効果の発揮を目指した。複合シート(φ0.1mmとφ0.05mm)に「ドライポン600E」10.3容量%、触媒「ドライポンZ-7」を15容量%の塗工液及び「POLON-MR」9.6容量%、触媒「Cat-LZ-1」15容量%の塗工液を作製し、前回と同様の手順で噴霧加工を行った。スプレーテストの結果はともにφ0.1mm複合シートが90、φ0.05mm複合シートが100であったが、湿潤状態で複合シート表面の摩擦によるガラスビーズ脱落を認めた。

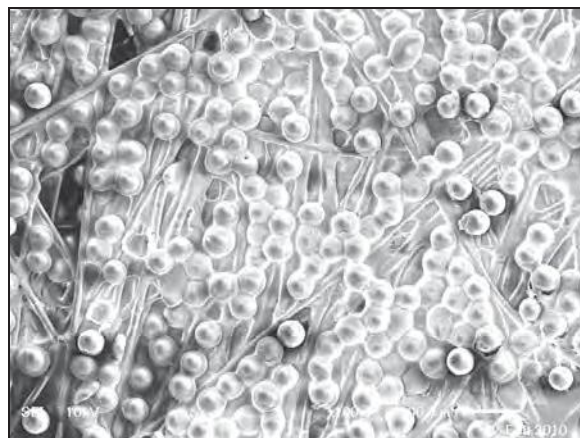


写真3 φ0.05mmガラスビーズ複合シート「ドライポン」噴霧加工時の表面画像(倍率100倍)

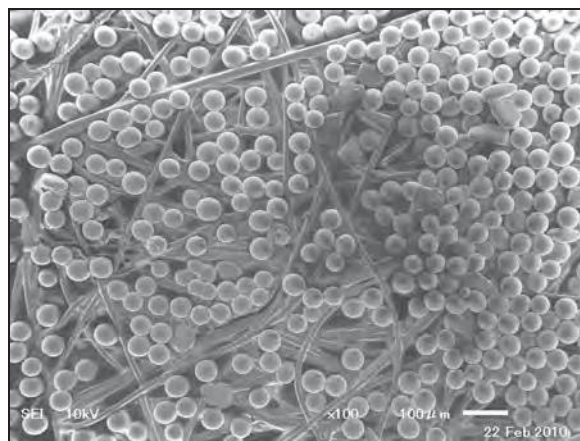


写真4 φ0.05mmガラスビーズ複合シート「ドライポン」噴霧加工スプレーテスト後の表面画像(倍率100倍)

SEMを用いた複合シートの表面観察では、ガラスビーズ表面、ビーズ間を覆い不織布基材の繊維間を埋めていた塗工液が、スプレーテスト後に多く消失している状態であることが確認された。このことからガラスビーズの固定が不安定になってい

ると判断する。

以上の結果から、噴霧加工では耐水剤の濃度に関係なく高い「防水効果」を持つことは確認されたものの、「防水効果」については認められないことが分かった。スプレーテストによってシートに残留している塗工液が溶解し基材内部へさらに浸透したと考えられ、噴霧加工でも耐水剤濃度の高低にかかわらず、一時的な耐水性は得られるものの、恒久的な耐水性は得られないと考える。

ただし、一般的な噴霧加工では液滴粒子が比較的大きく、基材表面では付着ムラの発生や耐水剤の濃度差が生じている可能性が考えられ、これらは耐久性が向上しない原因の一つと推測できる。そこで、液滴粒子の小さい霧化技術を利用して複合シート表面へ耐水剤加工を行い、分布差の小さい耐水剤加工を目指して実現できなかった耐久性向上を図り噴霧加工との違いを検討した。

霧化装置はドイツのレヒラー社製超音波アトマイザーUS-1を使用した。この装置はピエゾ式で超音波によるセラミック板の細かな振動により霧を発生させ、これを圧縮空気により搬送して吹き付けるものである。



写真5 定量ポンプと組み合わせた超音波アトマイザー装置

「POLON-MWS」9.0容量%の塗工液及び「インプレスFP220 ultra」0.6容量%の塗工液を霧化させて複合シート（φ0.07mm）の表面を加工した。噴霧方法は前述のハンディー型スプレーを用いた方法と同じ条件とした。なお、「ドライボン600E」及び「POLON-MR」に関しては、二液混合タイプで溶液の硬化が早く、液滴粒子がすぐに凝集し高粘度に変化して霧化しなかったためテストは行わなかった。

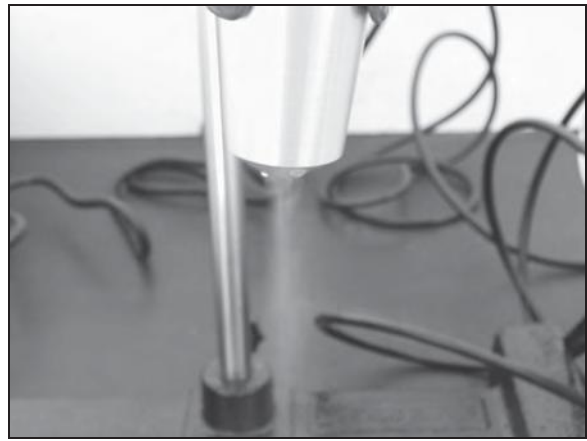


写真6 超音波アトマイザーの霧化噴射状態

霧化噴霧加工複合シートのスプレーテストはそれぞれ80、70となり基材のみとほとんど変わらない結果となり、湿潤時のガラスビーズの外力による脱落も止めることができなかった。霧化噴霧は液滴粒子の細かさがメリットであるが、シート表面を2往復するだけでは耐水効果を発揮するのに十分な塗工液が付着しないのではないかと推測する。実際の加工ラインでは複数の霧化噴霧装置を並べることが可能であるが、コストの問題から設置が進まないことが多い。

霧化噴霧加工は、必要十分な耐水剤を複合シート表面に付着させることができず、シート内部への水分の浸透を抑制できないうえに、一時的な防水性能も一般的な噴霧加工より劣る結果となった。

#### 2. 2. 4 ガラスビーズ塗工液への耐水剤添加

耐水剤の塗工及び噴霧加工では期待した効果が得られなかったため、二次加工ではなくガラスビーズを塗工する一次加工時に耐水剤を添加する手法を検討し、固定化と耐水性の状態を確認した。

基材は前回と同じポリオレフィン系合成繊維使用の湿式不織布「サンモア#2160」（三和製紙株 目付60g/m<sup>2</sup>）を使用して、次の3つの条件で塗工液を調整した。また、塗工にはバーコーターを用い間隔はNo.9として手加工で行った。

①ガラスビーズφ0.1mm：20重量%

「ドライボン600E」10.8容量%

触媒「ドライボンZ-7」10.8容量%

セラミック成形用アクリル系バインダー

「セラランダーAP-5」（ユケン工業株）2.2重量%

CMC「セロゲンWS-C」（第一工業製薬株）1.0重量%

水：55.2容量%



- ②ガラスビーズφ0.1mm：20重量%  
「POLON-MR」12容量%  
触媒「Cat-LZ-1」10.8容量%  
「セランダーAP-5」(ユケン工業株)1.1重量%  
CMC「セロゲンWS-C」(第一工業製薬株)1.0重量%  
水：55.1容量%
- ③ガラスビーズφ0.1mm：20重量%  
「POLON-MWS」10.5容量%  
「セランダーAP-5」(ユケン工業株)2.2重量%  
CMC「セロゲンWS-C」(第一工業製薬株)1.0重量%  
水：66.3容量%

これら試作複合シートのスプレーテストの結果は①90～100②70③50となり、「ドライボン」使用時の防水性が良好であった。「POLON-MR」及び「POLON-MWS」使用時は塗工液の硬化時間が早く基材表面で付着濃度の差を生じたり、基材との親和性不良により付着しない部分も発生して、スプレーテストが0と判断されるような箇所もいくつか見受けられた。

しかしながら、この3条件全てに対しスプレーテスト後の湿潤状態において指で擦る等の外力を加えた場合、今までの試験結果のようにガラスビーズの脱落はほとんど確認されなかった。二次塗工や噴霧加工の場合、一時的な耐水性は確認されたものの恒久的な耐久性は望めない結果であったのに対し、塗工液への添加による加工では逆に一時的な防水性に欠けるものの、ガラスビーズの脱落が確認されない耐久性の高い状態になっている。これは耐水剤、バインダー及び増粘剤の相溶性に起因するのではないかと推測する。二次的な加工ではガラスビーズ固定化層の上面に防水層を設けることができ、一時的な防水性能はあるものの防水作用の持続性に乏しく徐々に水分がシート内部に浸透してしまう構図が考えられるが、塗工液への添加(混合)では、耐水剤とともに親水性であるバインダーや増粘剤の存在する箇所がシート表面に点在し、水分の侵入が容易となって防水性が低下してしまうが、この水分によりバインダーや増粘剤が溶解しようとしても、その周りを取り囲んでいる耐水剤により移動や流出が妨げられ、そのままガラスビーズと基材との間で存在していることが耐久性の維持につながっているのではないかと推測される。



写真7 ドライボン添加による複合シート(φ0.1mm)の表面画像(倍率100倍)

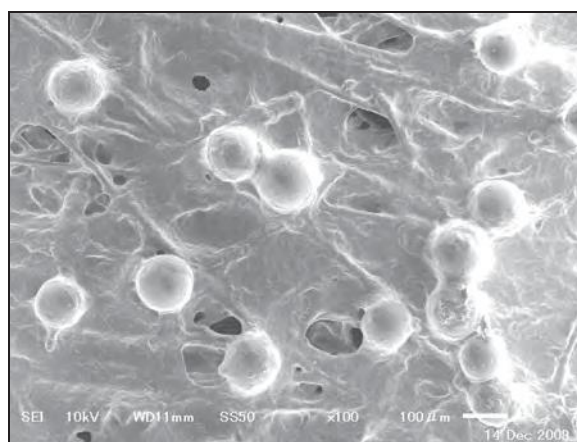


写真8 POLON-MR添加による複合シート(φ0.1mm)の表面画像(倍率100倍)

## 2. 2. 5 複合シートの耐水評価

今までの検証結果から、複合シートは極力水との接触を避ける方向で商品開発を進めるべきであるが、現時点ではガラスビーズをする溶液にシリコン系エマルジョンタイプの耐水剤を添加することで耐水性は向上するものの、水付着時の防水性は向上しない点と、二次塗工や噴霧加工によりシリコン系やフッ素系の耐水剤を加工することで一時的な防水性に優れているが、徐々に水分がシートに浸透しガラスビーズの脱落が生じる点の対極的な評価結果が得られており、このことから、目的とする商品の設計段階で「防水性の付与」または「耐水性の付与」の選択が必要となる。

## 3. その他の複合シートの特性評価

今回開発した無機系球状体(ガラスビーズ)複合シートについて、商品開発の基礎データをまとめるため、様々な特性を評価、収集した。

### 3. 1 ガラスビーズ塗工面の摩擦特性

ガラスビーズ複合シートは意匠的にそのビーズ面の凹凸が特徴である。そこで、ガラスビーズの凹凸状態をSEMによる拡大観察だけでなく数値で比較するため、塗工面のざらつき（摩擦感）を比較

することにした。測定装置はカトーテック株の摩擦感テスターKES-SEを使用し、毎秒1mmの速さで静荷重50gの接触子を30mm移動させた時の静摩擦抵抗（以下、MIUとする。）と凹凸の変動偏差（以下、MMDとする。）を測定した。MIUは表面の平滑さを示し、MMDは凹凸の大きさ（高さ方向の変動）を示す。

	基材	φ0.05mm ガラスビーズ	φ0.07mm ガラスビーズ	φ0.1mm ガラスビーズ	φ0.2mm ガラスビーズ	ドライポン 添加φ0.1mm
MIU	0.101	0.132	0.136	0.148	0.144	0.162
MMD	0.0108	0.0228	0.0265	0.0488	0.0354	0.0129

表2 各粒径のガラスビーズ複合シート及び基材の摩擦特性

MIUの数値が小さいほど平滑（摩擦抵抗がない）であり、基材（湿式不織布）の表面に対し、複合シート表面はビーズの粒径が大きいほどMIU値が高くなって大きくなることを意味している。結果はガラスビーズの粒径に比例してMIU値も増加傾向が見られ、突起が大きくなり摩擦抵抗も大きくなっていることが判断できる。耐水剤ドライポン添加では、同じφ0.1mmのガラスビーズを使用しているものと比べて摩擦抵抗が大きくなっているが、これはビーズの表面に耐水剤や増粘剤等の塗工膜が存在するためと考える。

MMDは値が小さいほど凹凸高さの変動が少ないことを示す。最も変動が大きいのはφ0.1mm複合シートであり、これは手触りではっきりと判断できる。ガラスビーズの粒径が小さくなるにつれてMMD値も低下傾向にあり、凹凸変動が小さくなることを証明している。耐水剤ドライポン添加では通常の複合シートよりも小さい値が得られたが、これはシリコン系エマルジョンによりガラスビーズ間及び基材の繊維間を埋めている傾向が強いと思われる。

以外にもφ0.2mm複合シートのMIU値及びMMD値が小さく測定されているが、これはガラスビーズの粒径が大きいことが災いし、基材表面を隙間なく固定化することが不可能であってビーズの間隔が広くなり、基材表面を直接測定している部分が多くあったと考えている。

### 3. 2 複合シートの光学特性

ガラスビーズを不織布の片面に固定化したことで、光の再帰反射効果（光源から入射した光がそのまま光源の方向へ反射する現象）や拡散効果が期待できる。そこで、複合シートの光学的特性を

把握するため、以下のような項目について分析評価を行った。

#### 3. 2. 1 光沢度

光沢度（JIS P 8142：75度鏡面光沢度）は本来印刷用紙の適正評価手法であり、主として塗工紙に適用されている。その値は平滑性と鏡面反射の度合いに影響を受けることから、ガラスビーズ固定化による凹凸形成時の光沢度（光の正反射率＝拡散のない反射率）を測定し、その値の低下が大きいほど表面が荒れている（凹凸である）と解釈できる。測定装置は日本電色工業株製V-7000を用い、入射光角度75°により複合シートの光沢度を測定した。

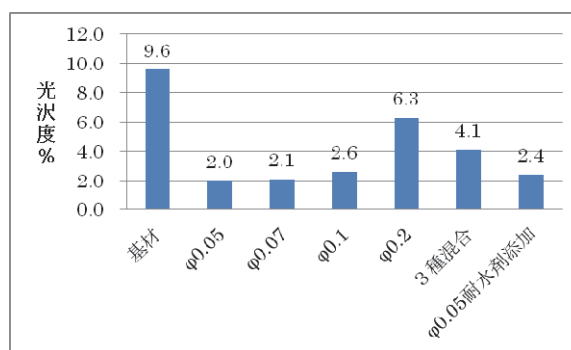


図2 複合シートの光沢度比較

全体的に光沢度の値は小さい（＝凹凸がある）が、何も加工していない基材の光沢度が最も高いことは比較対象の中で最も平滑性が高いことを示している。値の傾向としてガラスビーズの粒径が小さいほど光沢度が小さくなり光の正反射率が少なくなっている。また、耐水剤ドライポン添加ではガラスビーズの光の拡散反射性を妨げていない

ことを説明しているほか、3種混合（φ0.05mm、φ0.07mm、φ0.1mmのガラスビーズを等量ずつ）の複合シートがそれぞれ単独の複合シートの値よりも光沢度が高いことは、光の反射が粒径差とうまく調和しているのではないかと推測される。

### 3. 2. 2 ヘーズ (曇価)

ヘーズとは試料の曇り具合（不透明性）を示す

指標であり、数値が大きいほど曇っていて不透明性や光拡散性が高いことを示す。測定装置は日本分光(株)製分光光度計V-570STを用い、積分球ユニットを付属させ、D65光源による視野2°での全光線透過率及び拡散透過率（散乱透過率）を測定し、ヘーズ値は次式から求められる。

$$\text{ヘーズ(\%)} = (\text{拡散透過率} / \text{全光線透過率}) \times 100$$

	基材	φ0.05mm ガラスビーズ	φ0.07mm ガラスビーズ	φ0.1mm ガラスビーズ	φ0.2mm ガラスビーズ	ドライボン添加φ0.05mm
全光線透過率	60.8	52.2	55.0	53.7	54.9	52.0
拡散透過率	59.3	52.0	54.7	53.4	54.3	52.0
ヘーズ値	97.4	99.6	99.3	99.3	98.8	99.8

表3 各粒径のガラスビーズ複合シート及び基材のヘーズ値

全光線透過率が最も小さいのは耐水剤ドライボンを添加したφ0.05mmガラスビーズ使用の複合シートであり、その次はφ0.05mmガラスビーズ複合シートとなっている。粒径の小さいガラスビーズを使用することで全光線透過率は小さくなる傾向、すなわち光の拡散率が高くなる傾向であることが分かり、さらにシリコン系の耐水剤を併用することで、拡散率を高めていることが分かる。拡散透過率も全光線透過率と同じ傾向であり、このことからヘーズ値も同じ傾向を示している。

### 3. 2. 3 透過光照度テスト

光の拡散度を別方向から検証するため、光源から複合シートを介して透過する光の照度を測定した。光の拡散が大きくなると照度が低下し透過光はだんだん暗くなっていく。段ボール箱で組み立てた弱暗室の中に輝度1000cd/m<sup>2</sup>を発するLEDライ

トボード（株ネオテックスマテリアル製）を置き、その上部に複合シートの表側（ガラスビーズ固定面）を接触するように静置する。さらにその上部に照度データロガー（株ティアンドディ製PHR-51）の受光部を下に向けて複合シートと接触させた状態で安定するまで放置、測定値を確認した。なお、基材のみの測定ではガラスビーズを固定化させる表面をLEDライトボードに接触させた。



写真9 透過光照度テスト全景

	シート無	基材	φ0.05mm ガラスビーズ	φ0.07mm ガラスビーズ	φ0.1mm ガラスビーズ	3種混合
照度 lx	4459	4286	3836	3871	3802	3871

表4 各粒径のガラスビーズ複合シートの照度

LED光を基材のみ透過させて測定した照度はライトボードから直接測定した照度よりも約170lxほど小さくなっていて、基材だけでも光が少し散乱

（拡散）していることが分かる。また、ガラスビーズ固定面から光が侵入した場合約600lx照度が低下しているが、ビーズの粒径にはあまり依存して

いなく見受けられる。よって、測定された照度の値から光の拡散度はガラスビーズの粒径には影響されず、基材表面に隙間無く並んでいる状態に相関しているのではないと思われる。

### 3. 2. 4 LED波長テスト

複合シートを介してLED光の波長が変化するかどうか分析した。波長測定には蛍光分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製 F-4500）を用い、測定条件は次のように設定した。

- ・スキャンモード：蛍光スペクトル
- ・データモード：発光
- ・励起波長：0 nm
- ・蛍光開始波長：380 nm
- ・蛍光終了波長：780 nm
- ・スキンスピード：240 nm/min

LED電球は白色光（TOSHIBA-LDA6N）と昼光色（TOSHIBA-LDA6L）を用意し、それぞれ蛍光分光光度計の測定光進入部の反対側へ100mm離れた場所へ取り付け、測定する複合シートはこの中間距離（50mm）に電球側が表側になるようセットした。

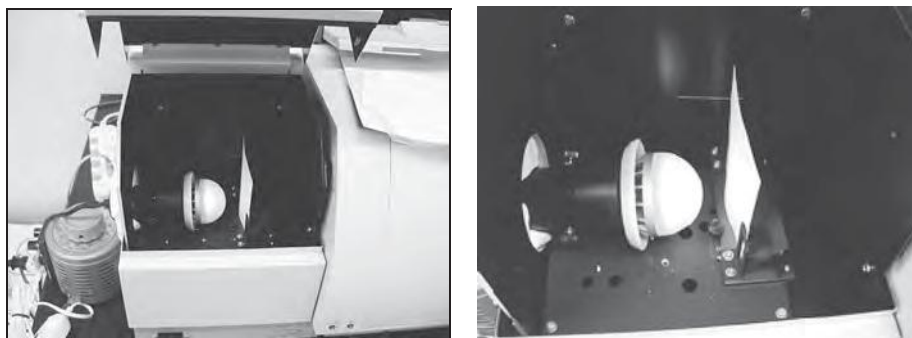


写真10 LED波長テストの機器内部の様子

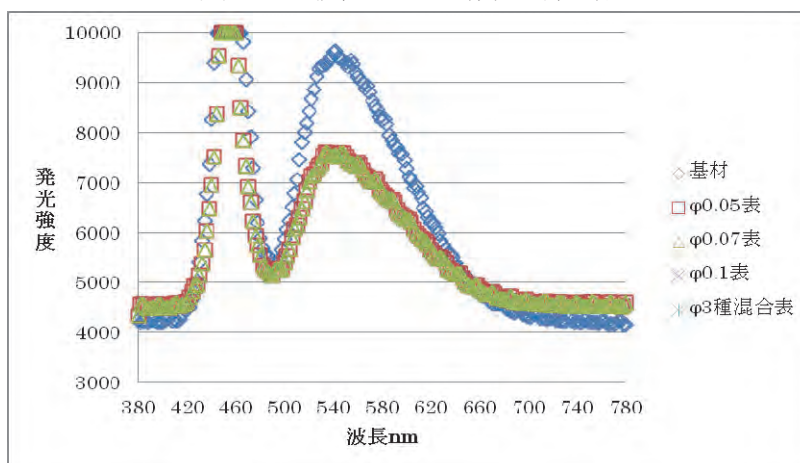


図3 複合シートを介した白色LED光の波長変化

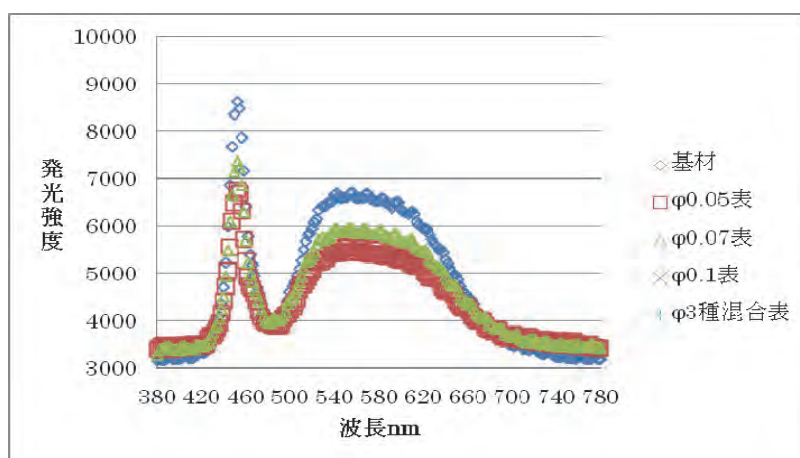


図4 複合シートを介した昼光色LED光の波長変化

まず、白色LED電球と昼光色LED電球と比べると発光強度と波長ピークが異なっていることが分かる。また、白色LED電球では450nm付近のピークが装置の測定上限を超えてしまった。

白色LED電球での光の波長変化は、基材のみ(◇)と複合シートとの間で大きな強度変化が確認され、ガラスビーズを固定化させることで、波長全域で約1500~2000程度発光強度が抑制されている。また、ガラスビーズの粒径に関しては、極大波長540nmで基材を介したLEDの発光強度は9610に対し、φ0.05mmガラスビーズ複合シートで7539、φ0.07mmで8132、φ0.1mmで8399と粒径が小さくなるほど発光強度の抑制効果が高い。すなわち、直進する光の量が少なく、光の拡散性が大きいと読み替えることができる。なお、昼光色LED電球でも同じ傾向が確認されていて、極大波長560nmで基材の場合6601に対し、φ0.05mmガラスビーズ複合シートを介したLEDの発光強度は5450と光の拡散性が大きい。

#### 4. まとめ

無機系球状体としてソーダガラス製ガラスビーズを不織布表面に隙間無く固定化させた複合シートに耐水性を付与させる検討や、複合シートの商品化に向けた特性把握を検証したところ興味深いデータを得ることが多かった。

複合シートの耐水性に関しては、商品として使用される環境を考慮して、一時的な防水効果のみ必要な場合は耐水剤の二次加工を選択し、ガラスビーズの脱落等商品価値の低下を防ぐ場合にはビーズ塗工液に耐水剤を添加する手法を選択することで、効果の発揮が期待できる。スプレー噴霧による耐水加工はコーティング法による二次加工と同様の効果を得ることができるため、必要に応じて選択することができ、霧化噴霧加工は今回のテストでは付着量が効果を発揮するのに十分ではなく実用的ではないことが分かったため、霧化装置を数段並べた連続的な加工が可能であれば、これを想定した加工テストを今後行う必要がある。

ガラスビーズの凹凸を活かした商品開発のために行った複合シートの表面特性把握については、ビーズの粒径が小さくなるにつれて摩擦係数が低下し、手触りも滑らかさを感じるようになることが分かった。また、紙や不織布の表面にガラスビーズのような堅い球状体を固定化・複合化するこ

とで、そのシートはすべりやすくなることがすでに実証されているが、動摩擦係数の測定等もう少し数字的に優劣を判断することで、荷物搬送時の省力化に寄与する商品化も可能であろう。他にも視点を変えると「すべりやすさ」は「剥がしやすさ」と言い換えて、すぐに剥がせるメモボードや貼り紙防止材にも適用できると思われる。

光学的特性を評価する手法として75° 光沢度、ヘーズ、照度、波長強度測定を行った。この結果、ガラスビーズの粒径が小さいほど光の拡散(散乱)が多く、直進する光の強度が抑制されるが、ガラスという素材の効果として照度(明るさ)にはほとんど影響を与えていない。近年市場に急速に広まったLED照明は光の強度が大きいことやその光の直進性から、従来の白熱球で利用されている間接照明には不向きとされていた。最近ではLEDでも白熱球を意識した電球が上市されているが、出力をセーブさせている等LED本来の機能を発揮させていないものが多い。今回開発したガラスビーズ複合シートは光の拡散性能が高く、明るさをあまり落とさないため、LED光源を使ったライティングのカバーやシェードに有効であると思われる。

以上のように無機系球状体、特にガラスビーズを紙や不織布表面に塗工することで立体的に配置、固定化する技術の開発により、簡易に特徴ある商品開発も進めることができると考えている。また、ガラスビーズを他の機能性球状体(アルミナやプラスチック素材)に変更することで、様々な機能付与が考えられる。この技術の応用に期待したい。

*Structure and Crystallization of Sub-elementary Fibrils of Bacterial Cellulose  
Isolated by Using a Fluorescent Brightening Agent*

*Shinji SUZUKI,<sup>a,b</sup> Furitsu SUZUKI,<sup>a</sup> Yasumasa KANIE,<sup>a</sup> Koji TSUJITANI,<sup>a</sup>  
Asako HIRAI,<sup>a</sup> Hironori KAJI,<sup>a</sup> and Fumitaka HORII<sup>a</sup>*

<sup>a</sup>*Institute for Chemical Research, Kyoto University*

<sup>b</sup>*Kochi Prefectural Paper Technology Center*

## 1. Introduction

Native cellulose crystals are now generally recognized to be composite crystals basically comprising two allomorphs, cellulose  $I_\alpha$  and  $I_\beta$ , although the  $I_\alpha/I_\beta$  ratio varies depending on the cellulose source. This dual allomorph structure was first proposed and confirmed on the basis of experimental results derived primarily from high-resolution solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy<sup>1-5</sup>. The crystal structures of the  $I_\alpha$  and  $I_\beta$  forms, including the coordinates of hydrogen atoms and hydrogen bonding, were determined by detailed wide-angle X-ray and neutron diffraction analyses<sup>6-7</sup>. Moreover, using bacterial cellulose as a model system for the crystallization process of cellulose  $I_\alpha$  and  $I_\beta$ , it was proposed that cellulose  $I_\alpha$  may be crystallized under high shear stress, whereas cellulose  $I_\beta$  is formed in the absence of shear stress or under a low degree of shear stress<sup>5,8-10</sup>. However, in order to further elucidate the mechanism underlying crystallization in native cellulose, the structure of superfine fibrous cellulose aggregates, which are called sub-elementary fibrils (SEFs), produced after the biosynthesis prior to the occurrence of the crystallization, must be characterized.

In the case of bacterial cellulose produced by the cultivation of *Acetobacter xylinum*, approximately 16 parallel cellulose chains are thought to be spun out from each synthetic site (called a terminal complex (TC) subunit) into the culture medium, as a very thin fibrous

material called SEF<sup>11-12</sup>. Given that about 100 TC subunits are fixed as a linear array on the cell surface along the longitudinal body axis, several SEFs aggregate on each other to form a microfibril and the respective microfibrils further aggregate to form a twisting ribbon assembly. Finally, ribbon assemblies thus produced from the individual cells form three-dimensional networks and cellulose hydrogels with water content higher than 99 % are produced on the surface of the culture medium. Crystallization into cellulose  $I_\alpha$  and  $I_\beta$  allomorphs occurs during the aggregation of the SEFs in the early stages of this hierarchical structure formation process<sup>5,8-10</sup>. However, it is also well known that the SEF aggregation process that results in crystallization is effectively suppressed by the addition of a suitable amount of fluorescent brightener (FB) to the culture medium<sup>11,13-18</sup>. Such suppression of SEF aggregation may result from the adsorption of FB molecules onto the surface of individual SEF moieties<sup>11,13-14,17</sup>. Isolation of uncrystallized SEF moieties thus becomes possible when *A. xylinum* is incubated in a culture medium containing FB.

On the isolation of the uncrystallized SEFs, the efficacy of the removal of excess FB by washing the incubation products with media at different pH values is still controversial as described in the previous studies<sup>12,15-19</sup>. More importantly, certain changes in the SEF structure may be unexpectedly induced by the

possible formation of complexes between SEFs and FB molecules depending on the washing conditions. In fact, the results of our preliminary experiments indicated the actual changes in the structure of SEFs over time, tentatively attributed to the formation of complexes with FB molecules in the alkaline aqueous medium. This medium has been frequently employed for washing the incubation products in previous studies<sup>15,20</sup>, including the previous CP/MAS <sup>13</sup>C NMR study<sup>19</sup>. The occurrence of the unexpected structural change necessitates the establishment of a protocol for isolating SEFs without inducing significant structural change, to accurately characterize the uncrystallized SEFs prior to their crystallization into cellulose I, which is the primary objective of this study.

This paper first examines some experimental conditions for the isolation of SEFs from the incubation product of *A. xylinum*, prepared by standard incubation in a culture medium containing FB. In particular, the removal of excess FB molecules and excessive bacterial cells is carefully examined. Next, the structure of the SEFs successfully isolated without significant structural change is characterized in the never-dried state to suppress any further structural changes induced by drying, mainly using high-resolution solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, because the previous CP/MAS <sup>13</sup>C NMR study<sup>19</sup> was for the complexes between the SEFs and FB molecules unexpectedly produced during the isolation process judging from our present knowledge. Following the final confirmation that cellulose I<sub>β</sub> crystals are formed from the SEFs after extraction of the FB molecules that may adhere to the surface of the SEFs, the crystallization process of the SEFs into cellulose I<sub>α</sub> and I<sub>β</sub> is discussed by considering their liquid crystal-like structure.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparation of resting cells of *A. xylinum*

Two or three single smooth colonies of *A. xylinum* (strain ATCC 23769) produced on an agar medium were inoculated into 50 ml of a Hestrin and Schramm (HS) medium<sup>21</sup> in a glass bottle, and static incubation was performed at 28 °C for 4 days. A pellicle of cellulose floating on the surface of the medium was squeezed into a small beaker by using a pair of sterilized wooden chopsticks, to release the cells. 10 ml of the cell suspension thus obtained was added to 100 ml of the fresh HS medium in a Roux bottle, and the incubation was carried out in the static state at 28 °C for 2 days. A series of these operations using the pellicles produced in Roux bottles were repeated at least two times to fully activate the cells. The finally obtained pellicle was soaked in three fresh batches of cold 10 mM citrate-phosphate buffer (pH 7) for 5-min periods to remove the HS medium. The cell suspension was squeezed from the purified pellicle and filtered through two layers of moist Miracloth. The suspension thus prepared was used as a resting cell suspension for the following experiments.

### 2.2. Preparation of SEFs for WAXD

10 ml of the resting cell suspension was added to 100 ml of the HS medium (whose pH was adjusted to 7) that contained 0–250 μM fluorescent brightener (4,4'-bis[4-anilino-6-bis(2-hydroxyethyl)-amino-1,3,5-triazin-2-ylamino]-2,2-stilbenedisulfonate) (FB), which was provided by Nippon Kayaku, Co. Ltd., in a Roux bottle and static incubation was performed in the dark at 28 °C for 24 h. The incubation was terminated by the addition of 10 ml of 0.37 M sodium azide aqueous solution. The gel-like product was gently soaked for 1–24 h in distilled water or in a citrate-phosphate buffer solution adjusted to a given pH to remove the excess FB; the medium was replaced with a fresh batch every 8 h. In addition, similar operations were also conducted by using citrate-phosphate buffer

solutions of various pH, containing 1 wt% sodium dodecyl sulfate (SDS). Finally, each product was immersed in distilled water for 10–30 s and freeze-dried for WAXD measurements. All operations associated with the FB, including the following, were carried out under an atmosphere of UV ray cut.

### 2.3. Preparation of SEFs for TEM observations

A 3  $\mu\text{l}$  aliquot of the resting cell suspension was added to 3  $\mu\text{l}$  of the culture medium containing FB on a Formvar/carbon-coated TEM grid and incubated at 28 °C for 30 min. The product on the grid was gently washed two times for 5–6 s with distilled water or a citrate-phosphate buffer solution that had a specific pH and that contained 1 wt% SDS. The grid was negatively stained with a 1 wt% uranyl acetate aqueous solution containing 0.1 mg/ml Bacitracin and dried in air for TEM observations. Another SEF sample was prepared in a Roux bottle for 1 day using the same procedure as that for the preparation of the WAXD samples. The product was soaked for 24 h in three fresh batches of pH 7 citrate-phosphate buffer solution containing 1 wt% SDS. Then, it was washed twice for 5–6 s with distilled water, put on a TEM grid, and negatively stained for TEM observations.

### 2.4. Preparation of SEFs for solid-state $^{13}\text{C}$ NMR measurements

In order to obtain a sufficient quantity of SEFs for the solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR analysis (several tens of milligrams), incubation was carried out in 32 Roux bottles for 1 day using a procedure similar to that used in the preparation of the WAXD samples, with the exception that a mixture of 90% normal glucose and 10%  $^{13}\text{C}$  99%-enriched *D*-glucose was used as a carbon source. In this case, the total concentration of *D*-glucose in the HS medium was reduced to 0.25 wt% instead of 1 wt%. Prior to performing the NMR measurements, the sample volume was significantly reduced by

removing a large number of the *A. xylinum* cells grown for 1 day in the 32 Roux bottles along with the excess FB. The products were soaked for 24 h in three fresh batches of the pH 7 or 5 citrate-phosphate buffer solution containing 1 wt% SDS. Each sample was washed twice for 5–6 s with distilled water and then left in a half-closed glass bottle to adjust the water content to about 0.7 g/g-cellulose by slowly evaporating the water for 1–2 days. Finally, each never-dried sample was packed into a magic angle spinning (MAS) rotor with an O-ring seal<sup>3,22-23</sup> or with Teflon spacers having several grooves for sealing, which were provided by Phi Creative, Inc. (<http://www4.plala.or.jp/phicre/>), to keep the water content constant during the NMR measurements.

In addition, another  $^{13}\text{C}$ -enriched SEF sample was prepared separately in the same way and washed with the pH 7 buffer solution containing 1 wt% SDS. This sample was further subjected to solvent extraction to fully remove the FB molecules and to induce the crystallization of SEFs. Solvent extraction was carried out by boiling the sample in 70 v/v% ethanol for 18 h. Fresh medium was utilized every 3 h. The sample was then boiled in 0.1 N NaOH aqueous solution for 8 h. After rinsing with distilled water, the water content of the sample was adjusted for solid-state NMR measurements as described above.

### 2.5. WAXD measurements

Freeze-dried samples were gently pressed into small disks with a thickness of about 0.2 mm. The WAXD profiles of these samples were measured at room temperature by employing a Philips Xpert PRO diffractometer equipped with a reflection-type goniometer using nickel-filtered Cu- $K_{\alpha}$  radiation at 45 kV and 40 mA. The scanning rate was  $2\theta=2.5^{\circ}$  per min in the range of  $2\theta=5-40^{\circ}$ . For comparison, transmission WAXD profiles were also obtained for the same disk-like samples by employing a



Rigaku RINT-2000 diffractometer with a transmission-type goniometer, using nickel-filtered Cu-K $\alpha$  radiation at 40 kV and 50 mA. The scanning rate was  $2\theta=10^\circ$  per min in the range of  $2\theta=5-40^\circ$ .

## 2.6. TEM observations

Each negatively-stained sample on the grid was observed by using a JEOL JEM-200CS transmission electron microscope operated at 200 kV.

## 2.7. Solid-state $^{13}\text{C}$ NMR measurements

Solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR measurements were performed at room temperature on a Chemagnetics CMX-200 spectrometer equipped with a JEOL solid-state NMR system operating at 50.2 MHz under a static magnetic field of 4.7 T<sup>3,8,22-23</sup>.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  radio-frequency field strengths ( $\gamma B_1/2\pi$ ) were 62.5 kHz in the cross polarization (CP) process and the  $^1\text{H}$  decoupling field strength was reduced by about 10%. The contact time for the CP process was 1 ms and the recycle time after the acquisition of each free induction decay (FID) was 5 s. The MAS rate was set to  $\sim 2.5$  kHz to maintain stable rotation of the MAS rotor with an O-ring seal containing each never-dried sample.  $^{13}\text{C}$  chemical shifts were expressed as values relative to tetramethylsilane (( $\text{CH}_3$ ) $_4\text{Si}$ ) by using the  $\text{CH}_3$  line of hexamethylbenzene crystals at 17.36 ppm as an external reference.  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation times ( $T_{1\text{C}}$ ) were measured using the CPT1 pulse sequence<sup>24</sup>.

Two-dimensional magic angle turning (2D MAT) experiments<sup>25-28</sup> were conducted on a Chemagnetics CMX-400 spectrometer under a static magnetic field of 9.4 T. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  radio-frequency field strengths ( $\gamma B_1/2\pi$ ) of 62.5 kHz, CP contact time of 2 ms, acquisition time of 2.56 ms, dwell time of 10  $\mu\text{s}$ , and recycle time of 4 s were employed. The triple-echo sheared MAT pulse sequence<sup>26</sup> was used in this work by setting the  $\tau$  delay to 20  $\mu\text{s}$ . In the  $t_1$  dimension,

64 slices with the increment of 30  $\mu\text{s}$  were acquired. The MAS rate was precisely adjusted to  $129 \pm 1$  Hz<sup>23</sup>.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Isolation of SEF samples

Fig. 1(a) shows a TEM image of fine fibrillar materials that were obtained by washing the product cultivated in the HS medium containing 125  $\mu\text{M}$  FB on the TEM grid, with distilled water for 10 min, in a manner similar to that reported by Haigler and Chanzy<sup>17</sup>. Although the FB concentration was as high as 125  $\mu\text{M}$ , fine fibrillar materials were obtained instead of the sheet-like altered cellulose frequently produced at high FB concentrations. This is due to the use of a smooth colony variant of *A. xylinum*, ATCC 23769, in the present experiment, as previously pointed out<sup>14,29</sup>. The lateral size of the fibrillar materials is 1.5–4.5 nm, which is in good agreement with the sizes estimated for similar fibrillar materials that were also obtained by the suppression of further aggregation of the SEFs into the microfibrils using FB in previous reports<sup>11,13,17</sup>.

Fig. 2 shows the WAXD profiles of the fibrillar materials that were prepared in a Roux bottle, freeze-dried after washing with distilled water for 1 h, and gently pressed into a disk, as described in the Experimental Section. The WAXD profiles were obtained by the reflection and transmission methods. A broad diffraction peak is found to appear at  $2\theta=22.5^\circ$  in both profiles, indicating that the fibrillar materials are mostly in the non-oriented, non-crystalline state, as previously reported<sup>13-14</sup>, although the detailed structure is discussed *vide infra*. (An additional small peak at about  $9.4^\circ$  in the reflection profile, which is due to an unexpected structural change occurring in a small fraction of the SEFs during washing, is also described later.) Therefore, the SEFs can be successfully prepared by using FB to suppress their

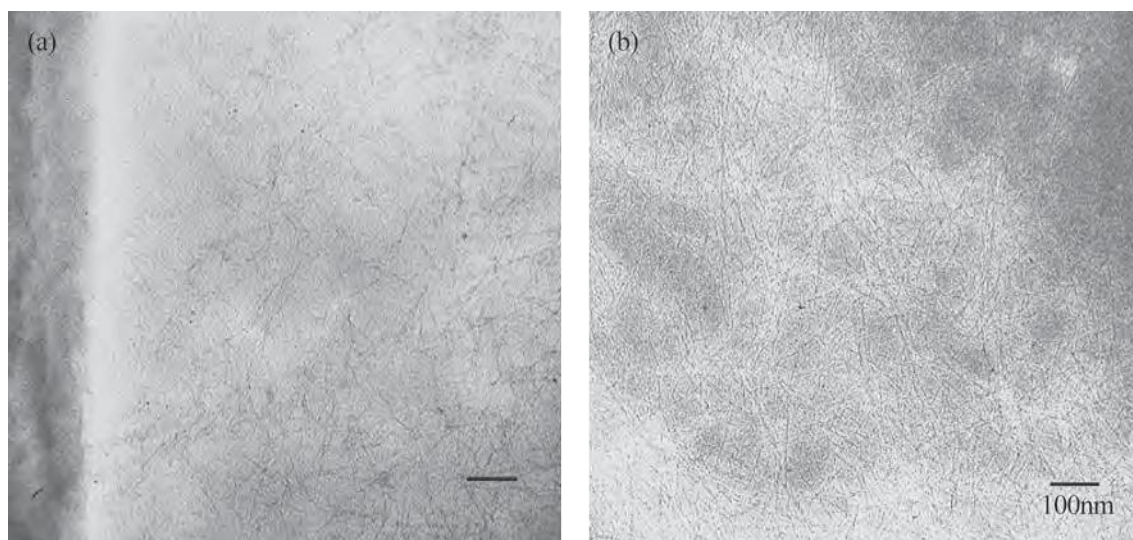


Fig. 1. TEM images of SEFs that were obtained by the incubation at 28 °C in the Hestrin-Shramm medium containing 125  $\mu$ M FB. (a) incubated for 30 min on a formval/carbon-coated copper grid and washed with distilled water for 10 min, (b) incubated for 24 h in a Roux bottle, washed with pH 7 citrate-phosphate buffer solution containing 1 wt% SDS for 24 h, and placed on the TEM grid.

aggregation leading to crystallization into cellulose I, although a small amount of structurally modified SEFs giving rise to the small diffraction peak at about 9.4° was additionally formed. This was achieved at a relatively high FB concentration in the present system, and such a relatively high FB concentration is preferable for long-term cultivation to ensure the production of larger amounts of SEFs for WAXD and solid-state NMR measurements<sup>11,13,17</sup>.

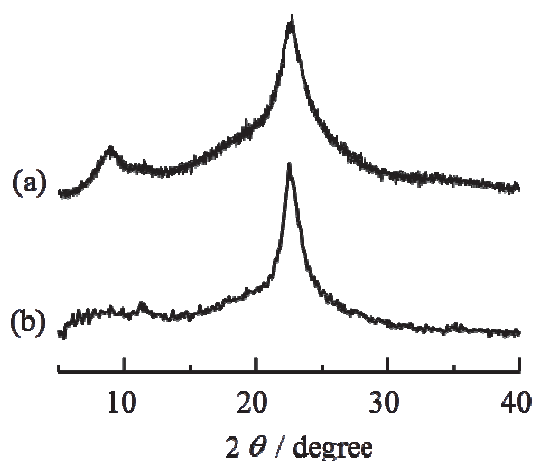


Fig. 2. X-ray diffraction profiles obtained by the reflection (a) and transmission (b) methods for the SEFs washed with distilled water for 1 h.

Efficient removal of the excess FB from the bulk SEF product is essential for further WAXD and solid-state NMR experiments, which require 10–100 mg samples. To this end, the washing conditions must be carefully controlled. More importantly, there are still controversies<sup>12,15-19</sup> about the structure of FB-altered cellulose prepared in different ways, either by removal of excess FB with water or with an alkaline aqueous solution. A certain degree of complex formation between SEFs and FB molecules may also be induced under specific washing conditions. In order to provide clarification on this matter, the effects of washing the culture product with buffer solutions of various pH on the WAXD profiles were first examined.

Figs. 3 and 4 show the WAXD profiles obtained by the reflection and transmission methods, respectively, for the products that were soaked for 24 h in citrate-phosphate buffer solutions of various pH, rinsed for 5-6 s with distilled water, freeze-dried, and gently pressed into disks. Unfortunately, a strong diffraction peak is observed at about 9.4° in the reflection profiles of the samples washed with the buffer solutions higher than pH 6. Given that such a

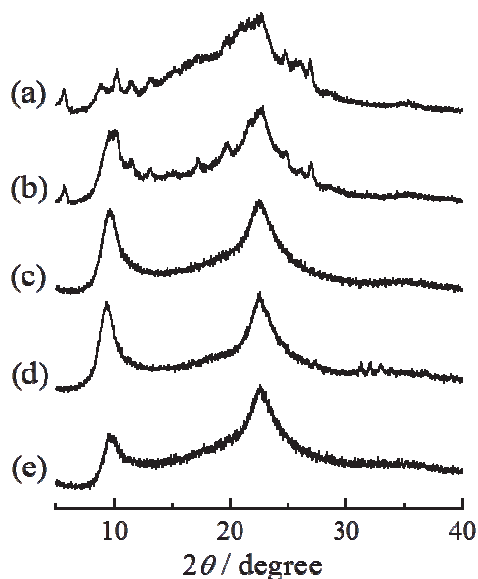


Fig. 3. X-ray diffraction profiles obtained by the reflection method for the SEFs washed with citrate-phosphate buffer solutions of various pH for 24 h. (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8, (e) pH 9.

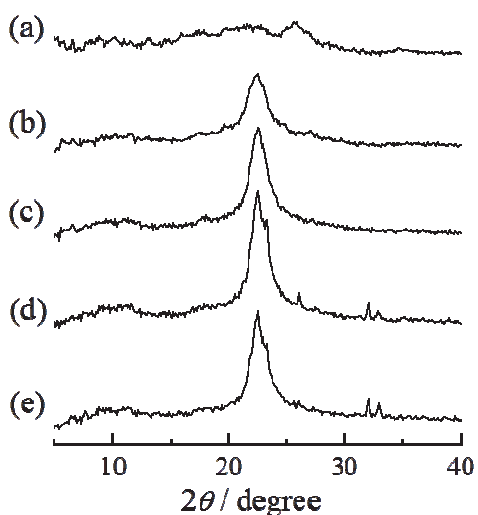


Fig. 4. X-ray diffraction profiles obtained by the transmission method for the SEFs washed with citrate-phosphate buffer solutions of various pH for 24 h. (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8, (e) pH 9.

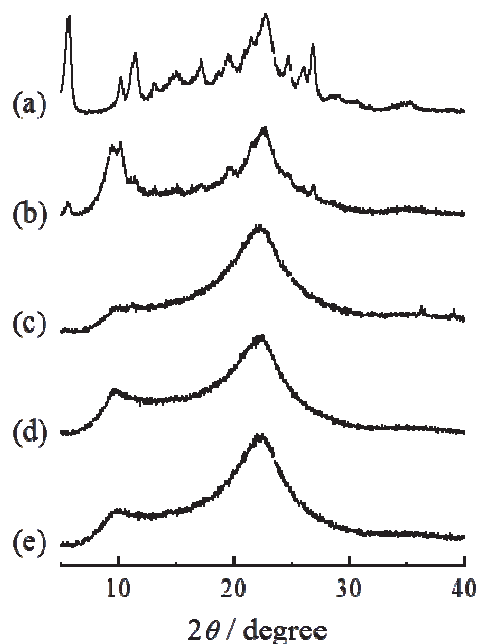


Fig. 5. X-ray diffraction profiles obtained by the reflection method for the SEFs washed with citrate-phosphate buffer solutions of various pH, containing 1 wt% SDS, for 24 h. (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8, (e) pH 9.

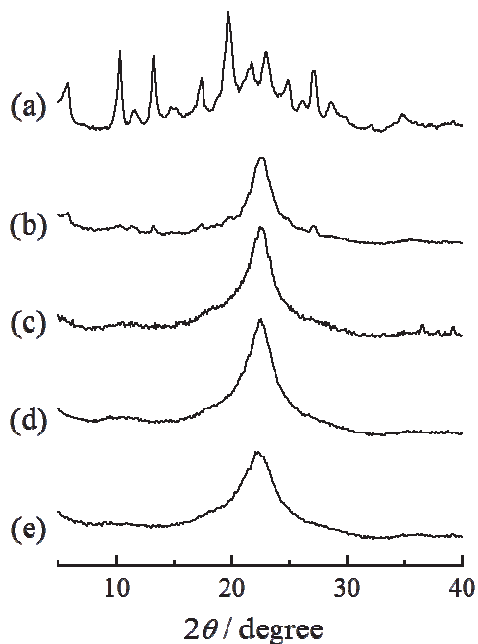


Fig. 6. X-ray diffraction profiles obtained by the transmission method for the SEFs washed with citrate-phosphate buffer solutions of various pH, containing 1 wt% SDS, for 24 h. (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8, (e) pH 9.

strong peak was not observed in the corresponding samples that were washed within 30–60 min (as was the case shown in Fig. 2), it is inferred that a significant undesired structural change, which may be due to the formation of complexes between SEFs and FB molecules, occurs in the samples soaked in the buffer solutions for 24 h. Moreover, the reflection and transmission profiles of these samples are in good agreement with those previously reported by Kai et al.<sup>15-16,19</sup>. In view of the fact that the products were washed with 0.2% NaOH aqueous solution for 48 h in the mentioned studies, it should be emphasized that their products, including the products used for the previous CP/MAS <sup>13</sup>C NMR experiments<sup>19</sup>, must also have undergone the same undesired structural change during the washing process employed. A detailed study of the temporal evolution of the structural change during washing, which is possibly associated with the formation of complexes between the SEFs and FB molecules, is in progress and the results (including the resulting structure of the products) are the subject of a subsequent report comparing the obtained structure with that previously derived from the CP/MAS <sup>13</sup>C NMR analysis<sup>19</sup>.

The reduction in the sample volume by the removal of a large number of *A. xylinum* cells from the culture products is also very important for solid-state NMR measurements. SDS washing is known to be a mild method for removing cells, so 1 wt% SDS was added to each buffer solution for washing. Figs. 5 and 6 show WAXD profiles for the products that were washed for 24 h with citrate-phosphate buffer solutions of pH 5–9, containing 1 wt% SDS; the profiles were obtained by the reflection and transmission methods, respectively. It is clearly found that the appearance of the diffraction peak at about 9.4°, which indicates the undesired structural change probably due to the complex formation between SEFs and FB molecules, is greatly suppressed by washing in

the presence of SDS in each case, except for the sample washed at pH 6. Moreover, the appearance of the SEFs is not appreciably affected by the addition of SDS, as shown in the TEM image of the sample in Fig. 1(b). The clear removal of the cells was also confirmed by observations with a digital microscope (KH-7700, HIROX Co., Ltd.). Because the intensity of the diffraction peak at about 9.4° is significantly reduced in the product washed with the pH 7 buffer solution containing 1 wt% SDS, several tens of milligrams of the SEF sample were prepared for solid-state NMR measurements by washing the incubation product with this buffer solution. In addition, the SEF sample washed with the pH 5 buffer solution containing 1 wt% SDS was also prepared for comparison because the diffraction peak at about 9.4° is absent for this sample as seen in Fig. 5(a). However, it should be noted that an additional diffraction peak is observed at  $2\theta=15^\circ$  in this sample (indicated by an arrow in Fig. 5(a)), along with many peaks ascribed to residual FB crystals. Because the peak at  $2\theta=15^\circ$  is assigned to the cellulose I crystals judging from the diffraction angle, it can be inferred that a small number of cellulose I crystallites were produced in this sample. The formation of the cellulose I crystallites was also confirmed by CP/MAS <sup>13</sup>C NMR as shown later. Given that appreciable volume shrinkage of the product by de-swelling occurs during washing at pH 5 in addition to insufficient removal of residual FB due to its low solubility, some extent of crystallization to cellulose I may be induced due to the aggregation of the SEFs. Hereafter, the SEF samples obtained by washing at pH 7 and 5 are abbreviated as SEF7 and SEF5, respectively.

### 3.2. Characterization of the SEF samples by solid-state <sup>13</sup>C NMR

Fig. 7 shows the CP/MAS <sup>13</sup>C NMR spectra of <sup>13</sup>C-enriched SEF7 and SEF5 samples along with the corresponding spectrum of the natural

abundance normal bacterial cellulose (control) prepared without FB. The C1, C4, and C6 resonance lines of the SEF7 sample are observed as broad single lines and the chemical shifts of the C4 and C6 lines are very close to those of the disordered components indicated as C4U and C6U, respectively, which are observed upfield in the respective lines for normal bacterial cellulose. The downfield C6D and upfield C6U lines in normal bacterial cellulose are assigned to the C6 carbons in the CH<sub>2</sub>OH side groups adopting the *trans-gauche* (*tg*) and *gt* conformations, respectively<sup>30-32</sup>. Here, for example, *tg* denotes that the C6 carbon is *trans* and *gauche* against the O5 and C4 atoms, respectively. Moreover, recent chemical shift calculations by the current authors<sup>32</sup> revealed that the C4 chemical shift is greatly reduced in the *gt* and *gg* conformations compared to the value for the *tg* conformation, which is similar to the case of the C6 chemical shift. Therefore, the smaller C4 chemical shift of SEF7, which corresponds to the value for the disordered component in the control, may be mainly due to the fact that the CH<sub>2</sub>OH groups in SEF7 adopt the *gt* conformation instead of the *tg* conformation for the crystalline component in native cellulose<sup>30-31</sup>. From the data, it can be inferred that SEF7 is in the noncrystalline state, which is also confirmed by the WAXD profiles shown in Figs. 5 and 6. Additional broad lines appearing at about 125, 50, and 25 ppm may be mainly spinning sidebands produced by MAS at about 2.5 kHz, although small contributions from natural abundance <sup>13</sup>C FB included in the sample seem to overlap the broad peaks at about 125 and 50 ppm<sup>19</sup>.

In contrast, the spectrum of SEF5 shown in Fig. 7(c) evidently contains downfield contributions in the C4 and C6 resonance lines. Since their chemical shifts of these peaks are consistent with those of the C4D and C6D lines in normal bacterial cellulose, it is inferred that a small number of cellulose I crystallites are produced in SEF5. This deduction is also in

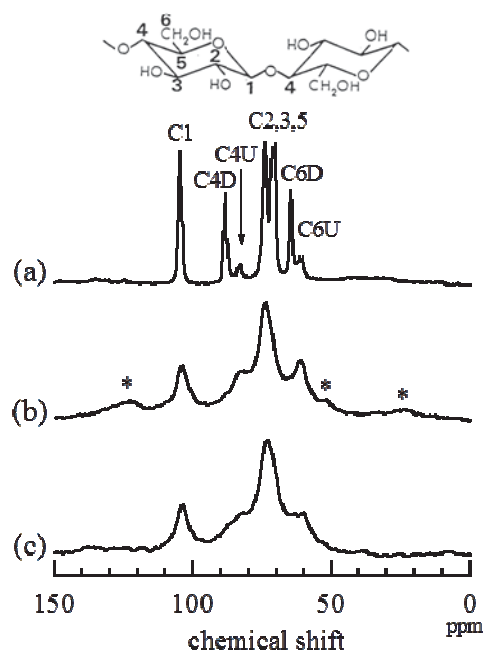


Fig. 7. CP/MAS <sup>13</sup>C NMR spectra of different bacterial cellulose samples never dried. (a) natural abundance control, (b) SEF7, (c) SEF5.

good agreement with the results obtained by WAXD as shown in Figs. 5(a) and 6(a). However, the features of the other resonance lines are almost the same as those of the corresponding lines in SEF7. Therefore, it should be pointed out that the presence of a small number of cellulose I crystallites or the structural entities giving rise to the diffraction peak at about 9.4° in the WAXD profile does not appear to have a significant effect on the SEF structure in SEF5 or SEF7, respectively.

Fig. 8 shows <sup>13</sup>C spin-lattice relaxation decays of the respective resonance lines measured for SEF7 using the CPT1 pulse sequence<sup>24</sup>. Except for the C6 line that shows a simple exponential decay, the respective lines are found to contain two components with different *T*<sub>1C</sub> values. Similar *T*<sub>1C</sub> analyses were also carried out for SEF5 and the <sup>13</sup>C-enriched normal bacterial cellulose (control); the *T*<sub>1C</sub> values of these samples are summarized in Table 1. Two components having values of *T*<sub>1C</sub> = 52–60 and 4–7 s are observed in the respective lines for the control sample; *T*<sub>1C</sub> analysis was not conducted on the C4U and

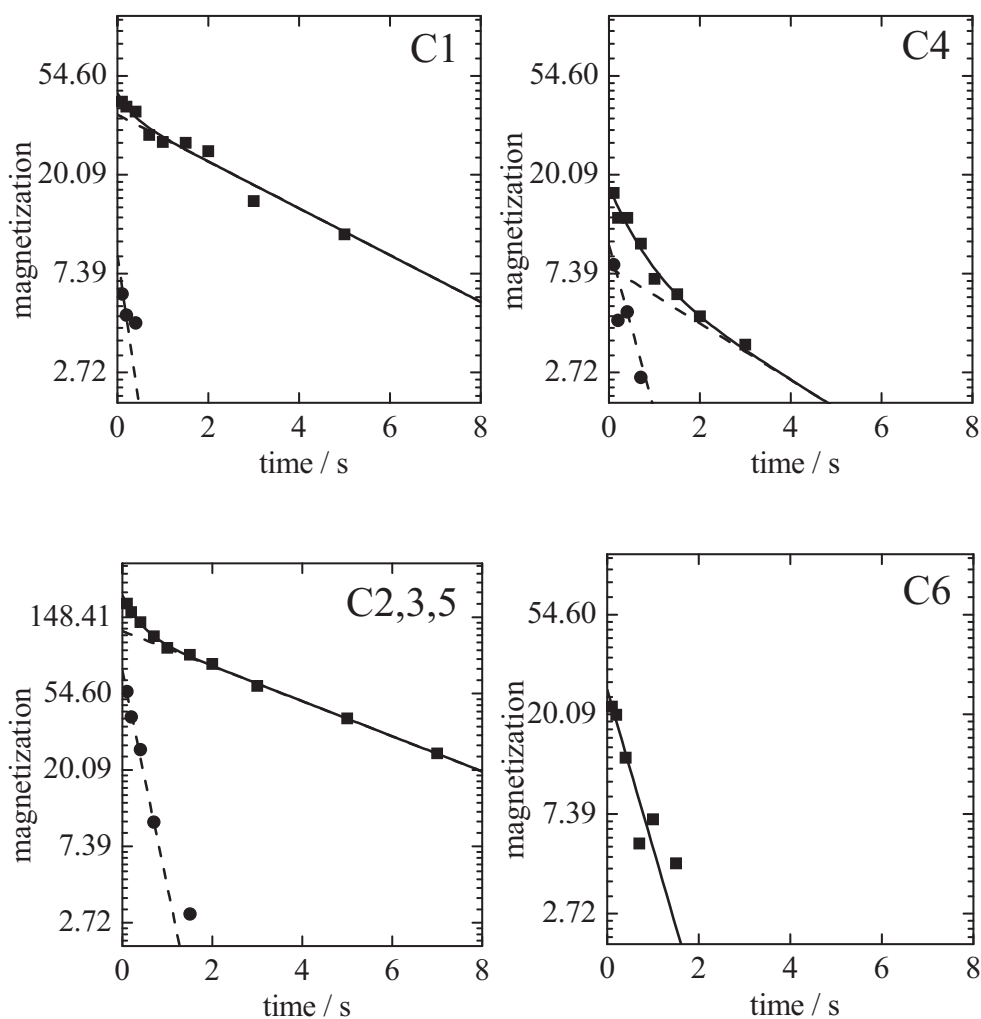


Fig. 8.  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation decays of the respective resonance lines measured for SEF7 by the CPT1 pulse sequence.

Table 1  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation times ( $T_{1c}$ s) of  $^{13}\text{C}$ -enriched normal bacterial cellulose (control) and the SEF samples.

Sample	$T_{1c} / \text{s}$					
	C1	C4D	C4U	C2,3,5	C6D	C6U
control	52.7 (0.66) 4.5 (0.34)	62.6 (0.68) 7.3 (0.32)	- <sup>a</sup>	55.6(0.64) 4.0(0.36)	60.4(0.71) 5.7(0.29)	- <sup>a</sup>
SEF7 <sup>b</sup>	4.2 (0.81) 0.3 (0.19)	- <sup>c</sup>	3.5(0.45) 0.6(0.55)	4.4(0.63) 0.4(0.37)	- <sup>c</sup>	0.6
SEF5 <sup>d</sup>	9.4 (0.74) 0.4 (0.26)	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	10.3(0.65) 0.6(0.35)	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>

<sup>a</sup> not estimated because of low intensities.

<sup>b</sup> SEF sample washed with pH 7 citrate-phosphate buffer solution containing 1 % SDS.

<sup>c</sup> not detected.

<sup>d</sup> SEF sample washed with pH 5 citrate-phosphate buffer solution containing 1 % SDS. The values in parentheses indicate apparent fractions estimated for the components in the respective lines by the  $T_{1c}$  analyses using their peak intensities.

C6U lines due to low signal intensities. These results for the control sample are consistent with those obtained for natural abundance normal bacterial cellulose<sup>33-34</sup>, although the  $T_{1C}$ s are much smaller than the values of the natural abundance sample. The reduction in the  $T_{1C}$ s for the  $^{13}\text{C}$ -enriched control sample may be due to additional relaxation through the  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  dipolar interaction. Because the control sample comprises both crystalline and disordered components, detected as the C4D/C6D and C4U/C6U lines in Fig. 7(a), respectively, the large and small  $T_{1C}$  components were simply assigned to the crystalline and disordered components, respectively.

Interestingly, although the  $^{13}\text{C}$  resonance lines of SEF7 are composed of single lines corresponding to the disordered component in the control sample, these lines have two components with different  $T_{1C}$  values, except for the C6 line. However, the large  $T_{1C}$  values are the same order as the  $T_{1C}$  values of the disordered component in the control sample, and the smaller  $T_{1C}$  values are much smaller than in the control. These observations may serve as an indicator of the structural features of SEF7. Given that each SEF may be produced as about 16 parallel cellulose chains from each synthetic site called a TC subunit<sup>11-12</sup>, it is plausible that the SEFs may contain two components composed of relatively ordered and less ordered chains. Therefore, the large and small  $T_{1C}$  components in SEF7 can be assigned to the ordered and less ordered components, respectively. Moreover, the molecular mobility may be greatly enhanced in the less ordered component because the  $T_{1C}$ s are as small as 0.3–0.6 s even for the pyranose-ring carbons. It should also be noted that the side-chain motion is also greatly enhanced for the ordered component, to the same extent as for the less ordered component, as is readily understood from the small single  $T_{1C}$  value of 0.6 s for C6. This suggests that the restriction in molecular

mobility that results from parallel chain ordering is not high compared to the restriction in the disordered component of the control sample and rapid local motion is allowed even for the main chains in SEF7. It is postulated that intermolecular hydrogen bonds associated with the  $\text{CH}_2\text{OH}$  side groups may be not formed in SEF7 thus allowing the side groups and even main chains to undergo enhanced cooperative molecular motion.

Determination of the  $T_{1C}$  values of the components corresponding to C4D and C6D in the control sample was very difficult in SEF5 due to the low signal intensities of these lines; however, these  $T_{1C}$  values were found to be of the same order as those of the other resonance lines for SEF5 judging from a series of partially decayed spectra measured at different decay times using the CPT1 pulse sequence<sup>24</sup>. Therefore, the  $T_{1C}$  values of the cellulose I crystallites in SEF5 are much smaller than those of the control. This indicates that much smaller crystallites may be produced during washing of SEF5, conceivably as a result of rapid de-swelling with the pH 5 buffer solution, which may induce partial aggregation of the cellulose chains. This partial aggregation may further induce the crystallization to cellulose I even in the presence of FB.

It is well-known that  $T_{1C}$  values are dominated by relatively rapid molecular motion on the order of  $10^8$ – $10^9$  s<sup>-1</sup> that corresponds to the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  Larmor frequencies<sup>35-36</sup>. In contrast, much slower molecular motion on the order of  $10^3$ – $10^4$  s<sup>-1</sup> will be reflected in the resonance line shapes of the  $^{13}\text{C}$  chemical shift anisotropy (CSA) depending on the extent of CSA in the rigid state<sup>28,37-38</sup>. To evaluate this slower molecular motion in SEF7, a 2D  $^{13}\text{C}$  CSA spectrum of the sample was acquired at room temperature by employing the 2D MAT method<sup>25-28</sup>; the data are shown in Fig. 9. The CSA spectra of the respective carbons in SEF7 were successfully obtained along the  $F_2$  axis for the respective C1–C6 resonance lines in the

isotropic 1D spectrum shown on the right side in Fig. 9. Here, the isotropic spectrum was obtained by the projection of the 2D spectrum along the  $F_2$  axis. Fig. 10 shows the 1D CSA spectra of the C1, C4, and C6 lines of SEF7, which were obtained as slices along the  $F_2$  axis in the 2D MAT spectrum shown in Fig. 9. For comparison, the 1D  $^{13}\text{C}$  CSA spectra for the C1, C4D, and C6D isotropic lines in the  $^{13}\text{C}$ -enriched control sample, which were obtained by the 2D MAT method in a similar way to the spectra of SEF7, are also shown in Fig. 10. The CSA spectra of the control clearly indicate non-axially symmetric (C1 and C6D) or axially symmetric (C4D) powder patterns in the rigid state, although the C1 spectrum contains contributions from both the crystalline and disordered components. This proves that the respective cellulose chains are in the rigid state, at least in the crystallites of the control sample, on a time scale of about  $10^{-3}$  s that is estimated from the line widths of the CSA spectra.

The CSA spectra of the C1 and C4 carbons in SEF7 are not distinct powder patterns in the rigid state unlike the cases of the control, suggesting that the  $^{13}\text{C}$  chemical shifts are affected by somewhat wider distributions of structural factors such as torsion angles, hydrogen bonding, and chain packing. Nevertheless, their line shapes are not significantly different from those of the control, particularly the line widths estimated as half-value widths. This fact suggests that the cellulose main-chains in SEF7 might be in the almost rigid state on a time scale of about  $10^{-3}$  s. In contrast, the CSA spectrum of C6 exhibits remarkable Lorentz-type narrowing. Such Lorentz-type narrowing is not expected in the case of random motional fluctuation or rotation around the C5-C6 bond. Additional motional fluctuation of the C5-C6 bond on the order of  $10^3$  s $^{-1}$  is also thought to contribute to the narrowing. Therefore, the main-chain should undergo somewhat enhanced local motion enabling the motional fluctuation of the C5-C6

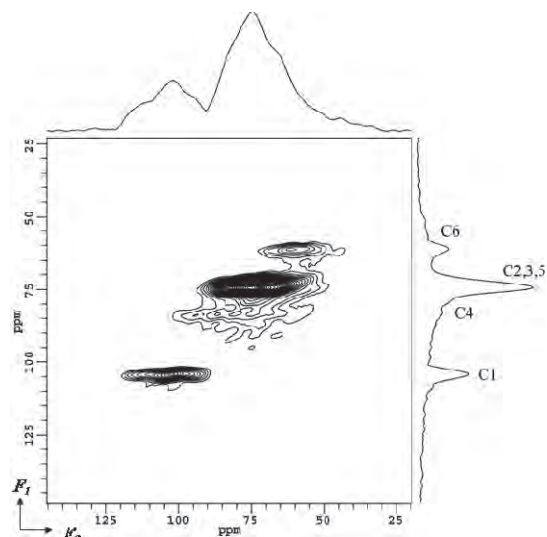


Fig. 9. 2D MAT  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of SEF7 measured at room temperature.

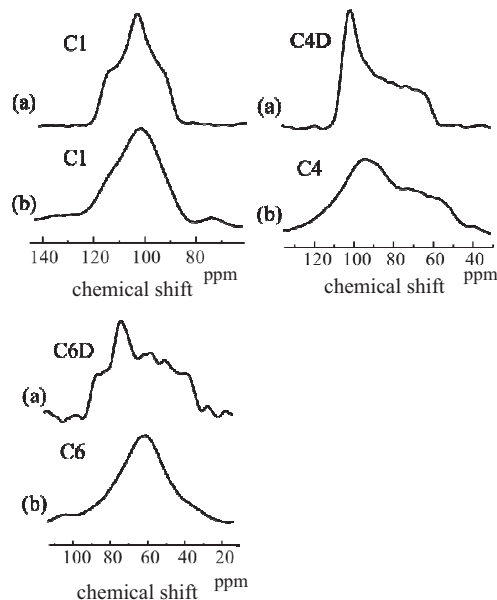


Fig. 10. 1D  $^{13}\text{C}$  CSA spectra obtained for the respective carbons in  $^{13}\text{C}$ -enriched control (a) and SEF7 (b) as slices along the  $F_2$  axis in their 2D MAT spectra.

bonds. Moreover, the average orientation of the principal axes of the C1 and C4 chemical shift anisotropy tensors may not be significantly affected by this local motion. Consequently, the C1 and C4 CSA powder patterns may not deviate appreciably from the patterns in the rigid state, as shown in Figs. 10(a) and 10(b), respectively. This fact indicates that the main



chains basically maintain the parallel orientation irrespective of enhanced local motion. This is a very propitious case that allows evaluation of the local main-chain motion from the CSA powder patterns owing to the additional information about the motions of the side groups.

### 3.3. Crystallization of the SEFs

Previous reports<sup>11,13,17</sup> suggested that FB molecules may adhere to the surface of individual SEFs to suppress their aggregation into microfibrils and the subsequent crystallization. In fact, the crystallization to cellulose I only occurs when the FB molecules are removed by solvent extraction<sup>11,13,17</sup>. Therefore, it should be necessary to determine if such crystallization also occurs for the SEF7 sample prepared by washing with the pH 7 buffer solution containing 1 wt% SDS, and which crystal form of two allomorphs of cellulose I is actually produced.

Fig. 11(b) shows the CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum for SEF7 that was subjected to the solvent extraction to remove adhering FB molecules as described in the Experimental Section. The C4D and C6D lines are apparent for the SEF sample subjected to the FB removal, indicating the actual occurrence of the crystallization to cellulose I following the solvent extraction of adhering FB. Fig. 11(c) shows the CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the crystalline component of the same SEF sample. This spectrum was selectively obtained as the larger  $T_{1c}$  component of the crystallized sample using the  $T_{1c}$ -filtering method by setting the relaxation decay time  $\tau$  to 50 s in the CPT1 pulse sequence<sup>24</sup>. All resonance lines ascribed to the crystalline component can be more clearly observed in this spectrum, but the fine splittings that appear in the C1 and C4D lines of the natural abundance control sample shown in Fig. 11(a) are difficult to detect, conceivably as a result of the insufficient removal of the

$^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  dipolar interaction for the  $^{13}\text{C}$ -enriched sample by slow MAS at about 2.5 kHz.

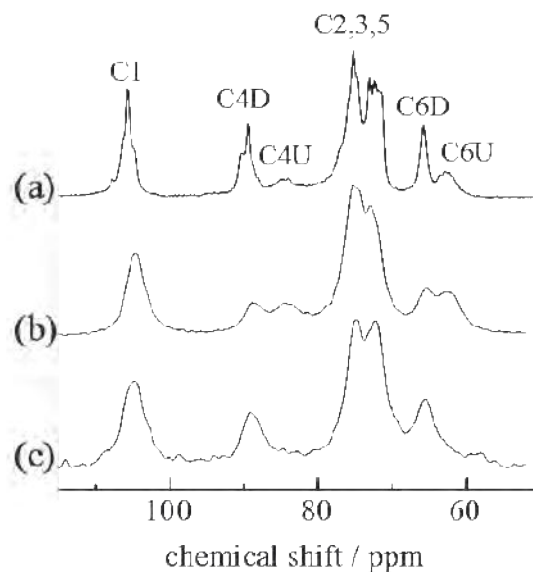


Fig. 11. CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of different bacterial cellulose samples never dried. (a) natural abundance control, (b) SEF7 crystallized by the removal of FB, (c) crystalline component selectively recorded for the crystallized SEF7 (b) by the  $T_{1c}$ -filtering method.



Fig. 12. FT-IR spectra of natural abundance control (a) and SEF7 crystallized by the removal of FB (b).

Because it is difficult to confirm the production of cellulose  $I_\beta$  by using such fine splittings in the C1 and C4D lines, an FT-IR spectrum was also acquired for the crystallized sample using the KBr method previously reported<sup>9</sup>, as shown in Fig. 12. The absorption band assigned to the contribution from cellulose  $I_\beta$ <sup>9,38</sup> is clearly observed at 710  $\text{cm}^{-1}$ , whereas the band ascribed to cellulose  $I_\alpha$  at 750  $\text{cm}^{-1}$ <sup>19,39</sup> is not observed. It is, therefore, concluded that cellulose  $I_\beta$  crystallites are produced in SEF7 following removal of the adhering FB molecules. This crystallization is plausible considering the fact that cellulose  $I_\beta$  is energetically more stable than cellulose  $I_\alpha$ <sup>3,5,8</sup>.

### 3.4. Structure of the SEFs and their crystallization model

As seen from the WAXD profiles and CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the SEFs that were shown in Figs. 2 and 7 respectively, the SEFs that were successfully isolated using FB are in the noncrystalline state, which is in good agreement with the previous reports<sup>11,13,17</sup>. However, the diffraction peaks of the SEFs shown in Fig. 2 are markedly narrower than those observed for amorphous cellulose samples<sup>40</sup> prepared by the dissolution-precipitation method. Moreover, the  $2\theta$  value giving rise to the maximum peak in the SEFs is found to increase appreciably to  $22.5^\circ$  compared with  $20^\circ$ – $21^\circ$  for the amorphous cellulose samples<sup>40</sup>. These facts indicate the formation of some locally ordered structure in the parallel cellulose chains of the SEFs and the ordered plane spacing is estimated to be 0.40 nm from  $2\theta=22.5^\circ$  at the peak maximum based on Bragg's law. The most probable ordered plane should be composed of plate-like pyranose rings stacked on each other similarly to the case of the (200) plane in cellulose  $I_\beta$  crystals<sup>6</sup>, but the spacing of 0.40 nm is slightly large compared to 0.3867 nm for the (200) plane in cellulose  $I_\beta$ . In contrast, there is no diffraction peak assignable to the plane nearly

perpendicular to the ordered plane, which corresponds to the (010) plane in cellulose  $I_\beta$ . This suggests that the lateral ordering of the respective pyranose rings may be somewhat poor, and therefore, it does not give rise to a diffraction peak. Such a low level of ordering may also exist in the direction along the cellulose chain axis, which corresponds to the longitudinal axis of each SEF composed of the parallel cellulose chains. Therefore, it is concluded that the SEFs forms a liquid crystal (LC)-like ordered structure composed of parallel cellulose chains with the pyranose rings stacked on each other. This conclusion was drawn from the SEFs that were isolated by the suppression of their further aggregation using FB, but the basic structure is thought to be almost the same for the SEFs produced in nature without FB.

As described above in the *TIC* analysis, the SEFs contain two components with different molecular mobilities. The less mobile component can now be assigned to the LC-like component, whereas the mobile component is assigned to the somewhat disordered component that does not grow into the LC-like ordered structure possibly as a result of some disturbance in the production process. Nevertheless, even the LC-like component has high molecular mobility, especially in the  $\text{CH}_2\text{OH}$  side groups. This may be due mainly to the absence of intermolecular hydrogen bonding associated with the side groups, and therefore, motional freedom would be allowed for each parallel main chain as well as each side group, maintaining the preferential stacking of the plate-like pyranose rings.

On the basis of the discussion presented above, we propose a structural model for the crystallization of the SEFs which is shown schematically in Fig. 13. After biosynthesis in each TC subunit, approximately 16 parallel cellulose chains are extruded into the cultivation medium as a fine fibrous material called SEF. At this stage the individual SEFs

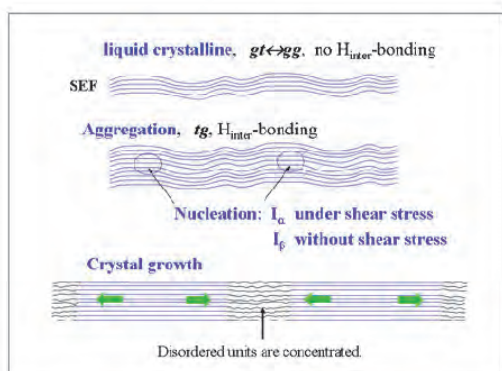


Fig. 13. Schematic representation of the crystallization process of the SEFs.

are not crystallized but are composed of the LC-like component and the somewhat disordered component. Here, it should be noted that each  $\text{CH}_2\text{OH}$  side group adopts the  $gt$  conformation in both components of the SEFs whereas the  $tg$  conformation is present in the cellulose  $I_\alpha$  or  $I_\beta$  crystals. After a short time lapse, the SEFs aggregate to a certain extent in the incubation medium through intermolecular hydrogen bonding or van der Waals interaction, frequently called the hydrophobic interaction, which may be affected by the specific rotational movement of the bacterial cell around its longitudinal axis. In particular, when a certain  $\text{CH}_2\text{OH}$  side group happens to undergo the conformational change from  $gt$  to  $tg$ ,<sup>1</sup> this portion may grow into the nucleus for the crystallization of cellulose I. Moreover, when a somewhat stronger shear force is applied along

footnote

<sup>1</sup> Recent molecular dynamics (MD) simulations by the current authors revealed that the conformational transition from  $gt$  to  $tg$  is allowed to occur in the modified pseudo-crystal of cellulose  $I_\beta$ .<sup>42</sup> Matthews et al.<sup>44</sup> also demonstrated the possibility of similar transitions from  $gt$  to  $tg$  in small crystallites of cellulose  $I_\beta$  surrounded by water using MD simulations. Moreover, evidence of such a transition being actually induced in the crystal transformation from cellulose III<sub>I</sub> to cellulose  $I_\beta$  has been reported<sup>45</sup>.

the cellulose chain axis during the nucleation, the cellulose  $I_\alpha$  nucleus will be produced as previously discussed<sup>9</sup>. In contrast, the cellulose  $I_\beta$  nuclei may be grown without the application of shear force or with less shear force. These are the nucleation processes of cellulose  $I_\alpha$  and  $I_\beta$ .

The next step is the growth of each crystal from the corresponding nucleus. Normally, plural nuclei will be produced along the longitudinal axis of the SEF and crystal growth may proceed from the nuclei along the cellulose chain axis which corresponds to the longitudinal axis of the SEF, as shown in Fig. 13. Because the respective cellulose chains are highly extended in the crystals compared to the rather relaxed chains in the previous noncrystalline state, the conformationally disordered units producing the relaxed chains tend to be excluded to the noncrystalline sequences in between two neighboring crystallites in the crystal-growing process, and the disordering of the noncrystalline sequences increases in this area to form the noncrystalline region in bacterial cellulose. This is the crystallization process associated with the nuclei formation and crystal growth of the SEFs.

It should also be noted here that these crystallization processes are responsible for the formation of a periodic structure composed of the crystalline and noncrystalline (disordered) regions in native cellulose. Many arguments about the existence of this periodic structure in native cellulose have been presented, including the well-known small-angle neutron diffraction study of rayon and ramie fibers immersed in deuterium oxide<sup>41</sup>. However, Nishiyama et al.<sup>42</sup> recently revealed the actual existence of the crystalline and noncrystalline periodic structure in ramie fibers by successfully subtracting the contribution of hydrogenated dry ramie fibers from the scattering collected from the corresponding deuterated fibers in their small angle neutron diffraction pattern. It is, therefore, plausible that the long periodic

structure is also producible in native cellulose as described above.

#### 4. Conclusions

The structure and crystallization of the sub-elementary fibrils (SEFs) of bacterial cellulose, which were successfully isolated from the incubation products of *A. xylinum* in the presence of fluorescent brightener (FB), were characterized mainly by high-resolution solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy and the following conclusions were drawn:

(1) The aggregation of the SEFs into the microfibrils, which results in the crystallization to cellulose  $\text{I}_\alpha$  and  $\text{I}_\beta$ , was suppressed by the addition of  $125\ \mu\text{M}$  FB to the culture medium, in a similar way to that previously reported. However, serious structural change of the SEFs was found, for the first time, to occur during the washing process used to remove excess FB using buffer solutions having pH values higher than 6, or by using the alkaline aqueous solution that was frequently utilized in the previous studies. In contrast, successful isolation of the SEFs was performed without such structural change by removing excess FB and *A. xylinum* cells from the culture products by utilizing a washing protocol employing pH 7 citrate-phosphate buffer solution containing 1 wt% sodium dodecyl sulfate.

(2)  $^{13}\text{C}$  NMR measurements revealed the following facts: never-dried SEFs isolated using the washing protocol described above are in the noncrystalline state, in good agreement with the results previously obtained by other methods, and the  $\text{CH}_2\text{OH}$  side groups adopt the *gt* conformation instead of the *tg* conformation found in cellulose  $\text{I}_\alpha$  and  $\text{I}_\beta$  crystals. The SEFs contain ordered and less ordered components with almost the same degree of high molecular mobility in the side groups. The main chains in the SEFs also undergo enhanced local motion while maintaining parallel-orientation in the absence of intermolecular hydrogen bonding.

(3) The WAXD profile of the SEFs suggests that the pyranose rings are preferentially stacked in the parallel cellulose chains in the SEFs although the lateral ordering is much lower, similar to the ordering in the direction of the molecular chain axis.

(4) Cellulose  $\text{I}_\beta$  crystallites are produced from the isolated SEFs following solvent extraction of FB molecules that may adhere to their surface of the SEFs and thereby prevent the crystallization.

(5) On the basis of the experimental results obtained in this study, a structural model was proposed for the crystallization of the SEFs to form cellulose  $\text{I}_\alpha$  and  $\text{I}_\beta$  including the formation process that leads to the crystalline-noncrystalline periodic structure.

#### Acknowledgments

We thank Dr. Toshio Kono of Kochi Prefectural Industrial Technology Center and Prof. Kohji Nishida of the Institute for Chemical Research, Kyoto University, for their kind cooperation on the WAXD measurements by the reflection and transmission methods, respectively. We are grateful to Prof. Masaki Tsuji of the Institute for Chemical Research, Kyoto University, for his kind cooperation on the TEM observations. We also thank Prof. Tsunehisa Kimura and Dr. Fumiko Kimura of the Graduate School of Agriculture, Kyoto University, for kindly measuring FT-IR spectra of our cellulose samples.

#### References

- (1) Atalla RH, VanderHart DL. *Science* 1984; 223:283–285
- (2) VanderHart DL, Atalla RH. *Macromolecules* 1984;17:1465–1472
- (3) Yamamoto H, Horii F. *Macromolecules* 1993; 26:1313–1317
- (4) Horii F, Yamamoto H, Hirai A. *Macromol Symp* 1997;120:197-205
- (5) Horii F. In: Hon D.N.-S. and Shiraishi N. (eds.), *Wood and Cellulosic Chemistry*, Dekker, New York, 2001;83–107
- (6) Nishiyama Y, Langan P, Chanzy H. *J Am*

- Chem Soc 2002;124: 9074–9082
- (7) Nishiyama Y, Sugiyama J, Chanzy H, Langan P. *J. Am. Chem. Soc.* 2003;125: 14300–14306
- (8) Yamamoto H, Horii F. *Cellulose* 1994;1: 57–66
- (9) Yamamoto H, Horii F, Hirai A. *Cellulose* 1996;3:229–242
- (10) Hirai A, Tsuji M, Yamamoto H, Horii F. *Cellulose* 1998;5:201–213
- (11) Haigler HC, Benziman M. New York and London: Plenum Press, 1982;273-297. Related references are therein.
- (12) Brown RM. *J Macromol Sci Pure Appl Chem* 1996;A33:1345-1373. Related references are therein.
- (13) Haigler CH, Brown RM, Benziman M. *Science* 1980;210:903-905
- (14) Brown RM J, Haigler CH, Cooper K. *Science* 1982;218:1141-1142
- (15) Kai A. *Makromol Chem Rapid Commun* 1984;5:307–310
- (16) Kai A. *Makromol Chem Rapid Commun* 1984;5:653–655
- (17) Haigler CH, Chanzy H. *J Ultrastruct Mol Struct* 1988;98:299-311
- (18) Cousin SK, Brown RM. *J Polymer* 1997;38: 897-902
- (19) Kai A, Xu P, Horii F, Hu S *Polymer* 1994;35: 75–79
- (20) Kai A, Xu P. *Kobunshi Ronbunshu* 1991;48:449–452.
- (21) Hestrin S, Schramm M. *Biochem J* 1954; 58: 345–352
- (18) Horii F, Yamamoto H, Hirai A, Kitamaru R. In: Kennedy JK, Phillip GO, Williams PA, editors. *Cellulose: Structural and Functional Aspects*. Chichester, UK; Ellis Horwood; 1989;125-130.
- (23) Masuda K, Horii F. *Macromolecules* 1998; 31:5810–5817
- (24) Torchia DA. *J Magn Reson* 1978;130: 613–616
- (25) Gan Z. *J Am Chem Soc* 1992;114: 8307–8309
- (26) Hu JZ, Orendt AM, Alderman DW, Pugmire RJ, Ye C, Grant DM. *Solid State Nucl Magn Reson* 1994;3:181–197
- (27) Kaji H, Fuke K, Horii F *Macromolecules* 2003;36:4414–4423
- (28) Murakami M, Ishida H, Kaji H, Horii F. *Polym J* 2004;36:403–412
- (29) Cousin SK, Brown RM. *J Polymer* 1997; 38:903-912
- (30) Horii F, Hirai A, Kitamaru R. *Polym Bull* 1983;10:357-361
- (31) Horii F. In: Pfeffer P.E. and Gerasimowicz W.V. (eds.), *Nuclear Magnetic Resonance in Agriculture*, CRC Press, Boca Raton, 1989;311–335
- (32) Suzuki S, Horii F, Kurosu H. *J Mol Struct* 2009;921:219–226
- (33) Hirai A, Horii F, Kitamaru R. *Cellulose Chem Technol* 1990;24:703-711
- (34) Yamamoto H. Ph D thesis, Kyoto Univ: 2002;1-166
- (35) Solomon I. *Phys Rev* 1955;99:559–565
- (36) Kitamaru R. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo; Elsevier Science 1990
- (37) Schmidt-Rohr K, Spiess HW. *Multidimensional Solid State NMR and Polymers*. London; Academic Press 1994
- (38) Horii F, Beppu T, Takaesu N. *Magn Reson Chem* 1994;32:S30-S35
- (39) Debzi EM, Chanzy H, Sugiyama J, Tekely P, Excoffier G. *Macromolecules* 1991;24: 6816–6822
- (40) Isogai A, Atalla RH. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1991;29:113–119
- (41) Fischer EW, Herchenröder P, Manley RSt J, Stamm M. *Macromolecules* 1978;11: 213-217
- (42) Nishiyama Y, Kim U-J, Kim D-Y, Katsumata KS, May RP, Langan P. *Biomacromolecules* 2002;24:1013–1017
- (43) Horii F, Suzuki F, Kanie Y, Luo Q, Suzuki S, Hirai A. *Prepr 13<sup>th</sup> Ann Meet Cellulose Soc Japan* 2006; 7–8
- (44) Matthews JF, Skopec CE, Mason PE, Zuccato P, Torget RW, Sugiyama J,

Himmel ME, Brady JW Carbohydr Res  
2005;341: 138-152

(45) Chanzy H, Henrissat B, Vincendon M,  
Tanner SF, Belton PS Carbohydr Res  
1987; 160:1-11

本報はCellulose 2012;19:713-727に掲載され  
たものである。

## コロナ放電処理による紙及び不織布の改質

遠藤恭範

### *Modification by The Corona Discharge of a Paper and Nonwoven*

*Yasunori ENDO*

合成繊維100%で構成された不織布は本来吸水能力を持たないが、コロナ放電処理を施すことで吸水性や保水性が付与されるが、天然繊維で構成された紙の場合、合成繊維と挙動が異なり吸水能力は低下する。また、コロナ放電処理の評価に最適な手法を検討したが、評価や判断の可能な結果は得られなかった。

#### 1. 改質技術の動向

シート状の素材や基材に対して、その機能特性や加工特性を向上させるため、現在様々な表面処理や改質処理の技術が存在する。構成する繊維自体を改質する方法として、酸性やアルカリ性の薬品、有機化合物触媒、オゾン水等を利用した化学的改質があり、シート状の素材を改質する技術として紫外線照射やレーザー光等の光学的改質のほか、コロナ放電や大気圧プラズマ、マイクロ波を利用した電氣的改質等がある。

化学的改質は反応槽や廃液回収などの設備投資が多く作業面積を大きくとる必要があるが、光学的改質や電氣的改質では付帯設備はコンパクトであり設置しやすい利点がある。また、連続使用の観点から低コストと判断される場合もあり、光学的・電氣的改質は織物やフィルムを主体に利用が進んでいる。

紙及び不織布の改質では一般的にセルロース系繊維で構成された紙が多く、硫酸浸漬により半透明化させ耐油性や耐水性を持たせた硫酸紙や、塩化亜鉛溶液浸漬により一部膠化させて絶縁器具や容器等に用いられるバルカナイズドファイバー、繊維を水酸化ナトリウム溶液に浸漬することで構造変化を起こさせ吸水性や保水性、嵩高性を向上させたマーセル化パルプなどが挙げられ、このような化学的改質技術は多い。しかし、光学的・電氣的改質はあまり活用されていない。オゾンや紫外線はパルプの漂白工程で利用されるが、レーザー光や大気圧プラズマは物質表面で高熱を発生するために紙を燃焼させたり溶融させたりしてしまう。今回は多数ある改質技術のうち、比較的導入の検

討がしやすく、フィルムの前処理加工では実績のあるコロナ放電処理にスポットを当て、紙や不織布の改質に適するかどうか検証を行うことにした。

#### 2. コロナ放電とは

コロナ放電とは大気圧空気の下で電極間に絶縁体を介して高周波・高電圧を印加することで生成する放電である。この放電によって空気の絶縁破壊が発生し原子、分子、電子、イオン生成する。これらが物質の表面に衝突し大きなエネルギーを与えることで物質分子間の結合が切断され、かつ空気中でコロナ放電を受け活性化した酸素原子が物質分子と結合して水酸基(-OH)やカルボニル基(-CO-)を生成させる。この現象により物質の親水性を一時的に向上させることができる。

コロナ放電の特徴として、放電時に熱を発生しないため高熱に弱い物質にも適用できるほか、放電により伝送される電子は物質の表面に沿って移動するため、その物質の表面のみ改質(親水化)させることができる。また、放電時には雰囲気中にオゾン(O<sub>3</sub>)の発生を伴う。このオゾンは強い酸化力を持ち濃度が高いと人体に悪影響を及ぼすため、処理中では発生したオゾンをブロー等で吸引排除しているが、物質の表面改質には放電によるエネルギーのほか、このオゾンも寄与しているという説もある。

#### 3. コロナ放電の利用

コロナ放電が最も利用されているのはプラスチック樹脂である。中でもポリエチレンやポリプロピレンなどポリオレフィン系樹脂の親水化に多く

の実績を持っていて、印刷適性向上や接着剤との固定力強化等に利用されている。

紙製品の分野ではフィルム加工時への利用が一般である。紙や不織布とフィルムとの複合（ドライラミネート加工）時にフィルム側にコロナ放電処理を加えている。この処理により接着剤とフィルムとの結合力が大きくなり、より強固に紙や不織布と複合化させることが可能である。

#### 4. 紙及び不織布へのコロナ放電処理と物性評価

前述のとおり紙加工におけるフィルムへのコロナ放電処理が一般的であるが、基材となる紙や不織布へのコロナ放電処理はあまり例を見ない。近年の紙や不織布にはプラスチック樹脂素材からなる合成繊維が広く使用されていて、コロナ放電処理の特性から、その高機能化に有用なものと考えている。そこで、まず合成繊維を使用している紙や不織布をサンプルとし、コロナ放電処理を施すことで物性値がどのように変化するか検証を行った。

##### 4. 1 サンプルと処理条件

今回コロナ放電処理を検討するサンプルは、ポリオレフィン系繊維100%で構成された湿式不織布（以下、湿式不織布とする。）、ポリエステル繊維100%で構成されケミカルバインディングを施した乾式不織布（以下、乾式不織布とする。）を選択し、これに比較の意味で一般的な紙を代表し、木材パルプ（針葉樹漂白クラフトパルプ：NBKP）で構成された薄葉紙を加えた3サンプルとした。

このサンプルに対して施すコロナ放電処理の条件は、それぞれサンプルを縦250mm×横200mmの寸法に裁断し、底面の対向電極上にシリコン系絶縁体を敷いた実験台の上に静置させた。サンプルの横幅200mmに合わせたワイヤー型放電電極を用意し、できるだけ放電電極と実験台の間隔を狭めた状態で平均20kVの電圧をかけて100Wの出力を発生させ、サンプルの縦方向に放電電極を数秒間かけてスライドさせた。

コロナ放電は電極と絶縁体もしくはアースとの距離間隔が小さければ小さいほど安定した放電が行われ、逆に距離が大きくなると放電ムラを起しやすくなる。また、電極が絶縁体もしくはアースに対し水平であると電極全体から放電されるが、一方の高さが変わって電極が偏ると一番短い間隔

の部分からのみ放電される。したがって、厚みが薄く起伏のないシート状の紙やフィルムは放電距離を縮められる非常に処理しやすい基材である。

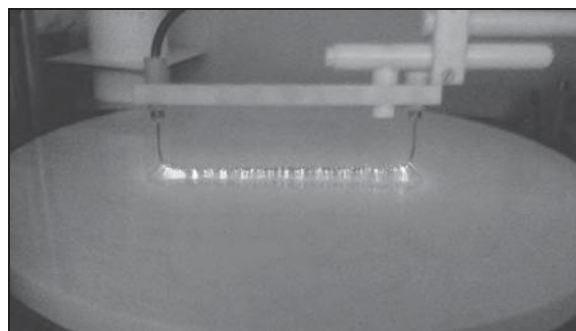


写真1 実験台上でのコロナ放電状態

##### 4. 2 吸水度の変化

湿式不織布及び薄葉紙について、それぞれコロナ放電処理の有無による吸水度の比較を、日本工業規格JIS P 8141に基づくクレム法を用いて測定した。測定時間は1分、5分、10分とした。クレム法の吸水度とは一定幅にカットしたサンプルを吊り下げ、一端を水に浸漬させた後一定時間後に毛細管現象等によりサンプルが水を吸い上げた高さを吸水度として報告する。なお、乾式不織布は繊維間の隙間が大きくクレム法の吸水度試験には適合しないため試験から除外した。

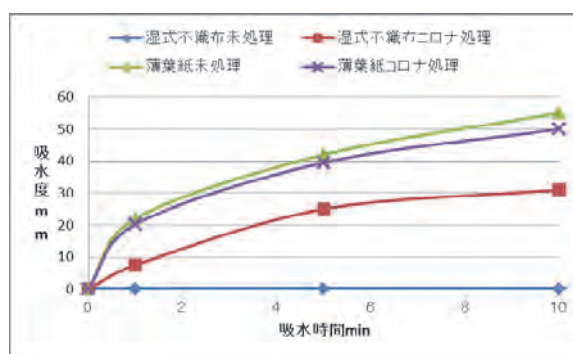


図1 コロナ放電処理の有無による吸水度の比較

吸水度試験では、水をはじき全く吸水性のないポリオレフィン系繊維100%で構成された湿式不織布が、コロナ放電処理を施すことで吸水能力を持つように改質されたことが分かる。しかし、元々吸水能力を持つ薄葉紙では、コロナ放電処理を施すことでわずかではあるが吸水性が低下する結果が得られた。

吸水の状態を観察すると、薄葉紙ではコロナ放電処理の有無にかかわらず、試験開始直後から吸水しているのに対し、コロナ放電処理を施した湿



式不織布は当初ほとんど吸水しない状況であったものの、少し時間が経過した後に急に水が浸透し始め吸上げ高さが大きくなっていった。このことからコロナ放電処理を行った湿式不織布は自ら水を吸収する親水化状態ではなく、水の浸透圧変化によって吸水し始める親水化状態なのではないかと考えられる。

#### 4. 3 保水度の変化

3 サンプル全てについて、日本紙パルプ技術協会紙パルプ試験方法 (J. TAPPI) No. 26に規定されている保水度試験を行った。保水度とは十分に湿らせたサンプルを3000Gの遠心力で脱水させた直後の重量を測定した後、乾燥機を用いて絶乾重量を測定してその割合から算出される。よって、水分を保持する能力が大きければ保水度の値は大きくなる。

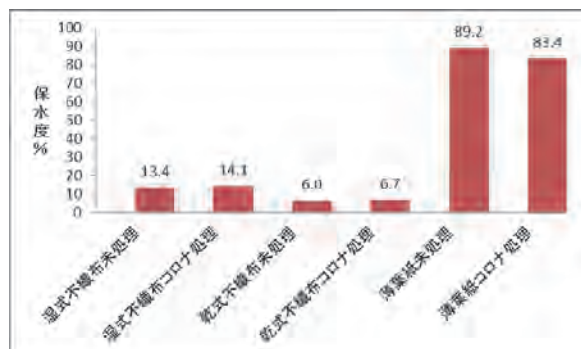


図2 コロナ放電処理の有無による保水度の比較

保水度試験では、湿式不織布及び乾式不織布についてわずかながら向上しているように見受けられるが、コロナ放電処理の保水度に与える影響はほとんどないと思われる。前述の吸水度では処理の有無で顕著な違いが確認されたが、保水性という点では高い効果が確認されなかった。この結果はコロナ放電処理は不織布の表面のみに作用しているため、わずかの保水度向上は表面に存在する合成繊維に起因するものであり、内部に存在する合成繊維の親水化は進んでいないことの裏付ける結果となっている。また、薄葉紙では吸水度と同様に保水度も低下する傾向が確認された。

#### 4. 4 薄葉紙の強度変化

合成繊維で構成されている湿式不織布及び乾式不織布については、コロナ放電処理を施すことで吸水性の向上が図られていることが確認できたが、

元々親水性である木材パルプで構成された薄葉紙の場合、吸水度、保水度ともに低下傾向にあることが確認された。しかしながら、その理由は現時点で解明できていない。そこで、薄葉紙のみ強度の比較評価を行って、コロナ放電処理による物性変化の原因の一端を探ってみた。なお、強度試験はJIS P 8113に基づいた引張強さ試験とした。

	引張強さ kN/m	伸び mm
薄葉紙未処理	0.919	3.4
薄葉紙コロナ処理	0.900	2.8

表2 コロナ放電処理による薄葉紙の強度変化

引張強さ試験の結果より、コロナ放電処理をした薄葉紙はわずかながら強度低下を招いていることが分かった。また、引張破断時の試験片の伸びについてもわずかに小さくなっている。佐渡らはコロナ放電の処理時間と強度の相関を調べているが、処理時間の増大によって強度やヤング率が緩やかに減少することを示唆している<sup>1)</sup>。コロナ放電処理の有無の差異は、これと同じ傾向を示している。

一考察として、薄葉紙の吸水度及び保水度の値のわずかの低下は、表面に存在する木材パルプを構成するセルロース分子がコロナ放電処理により分子鎖の切断等を受け、いわゆる木材パルプの劣化を進行させた状態に改質させられてしまったと考える。木材パルプは劣化が進行すると結晶化度や分子量が低下し始め、繊維自身の強度が低下してくるほか、セルロース内部に保持していた水分子を放出し堅くなっていく。また、劣化の進行した紙やこれを構成する繊維は親水性を失い、分析時に紙や繊維の分離分散が難しくなっていることは経験上知り得ている。セルロースにとってコロナ放電処理のエネルギーは、機能向上ではなく劣化の進行というマイナス方向に作用してしまうのではないかとと思われる。

#### 5. コロナ放電処理後の紙及び不織布への加工

コロナ放電処理によって合成繊維に親水性が付与されることが分かったところで、一般的に不可能とされている疎水性基材への水溶性バインダーを用いた親水性物質の固定化を検討、評価した。

##### 5. 1 加工条件

親水性物質である非晶質型水酸化鉄のゾル溶液（固形分約20%）に対し、セラミック成形用水溶性バインダー「セラランダーAP-5」（ユケン工業株製）を4%V/V加えた溶液を、パーコータを用いて湿式不織布及び乾式不織布のコロナ処理面及び未処理面に塗工し、105℃に設定した乾燥機内で十分に乾燥させた。

塗工する不織布の面積は1m<sup>2</sup>の1/20サイズで行い、塗工量については坪量（1m<sup>2</sup>当たりの重さ：g/m<sup>2</sup>）で表示し以下に示す。

	坪量 g/m <sup>2</sup>	塗工量 g/m <sup>2</sup>
湿式不織布未処理	55.4	—
湿式不織布未処理塗工	68.8	13.4
湿式不織布コロナ塗工	82.2	26.8

乾式不織布未処理	37.2	—
乾式不織布未処理塗工	56.8	19.6
乾式不織布コロナ塗工	56.2	19.0

表3 各不織布の塗工量

密度の高い湿式不織布については、コロナ放電処理を行うことにより親水性物質の付着量が倍量となっており、密度の低い乾式不織布の塗工量はコロナ放電処理の有無にはほぼ関係なく一定であった。

### 5. 3 塗工した不織布の表面拡大観察

次に、塗工した湿式不織布及び乾式不織布について、付着状態を走査型電子顕微鏡（SEM：日本電子株製 JSM-6510A）を用いて拡大観察した。

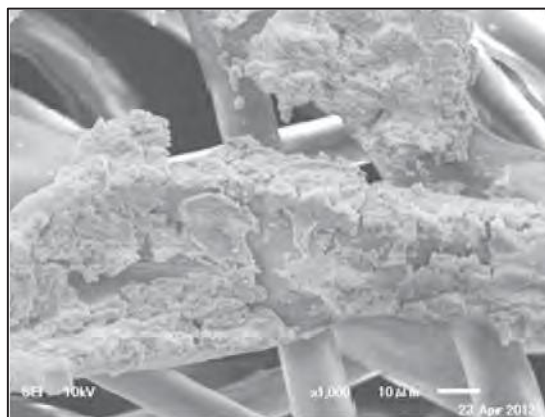
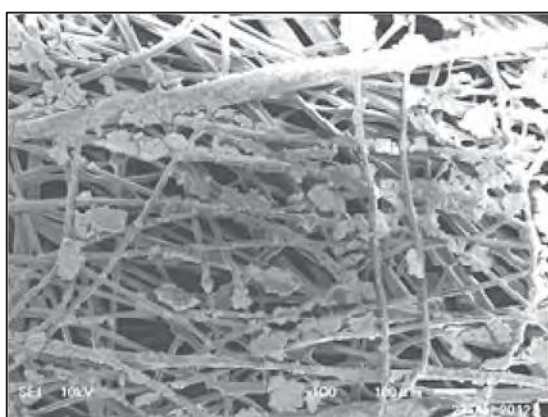


写真2 湿式不織布未処理での塗工状態（左：倍率100倍、右：1000倍）

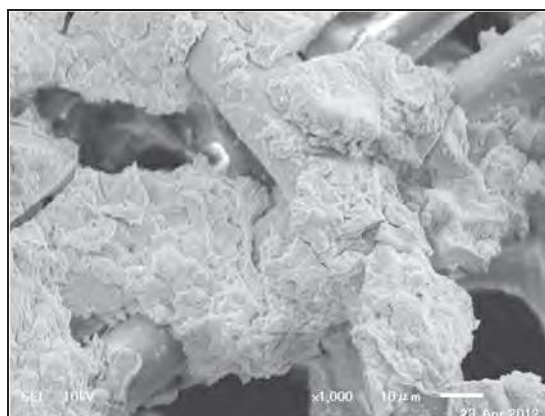
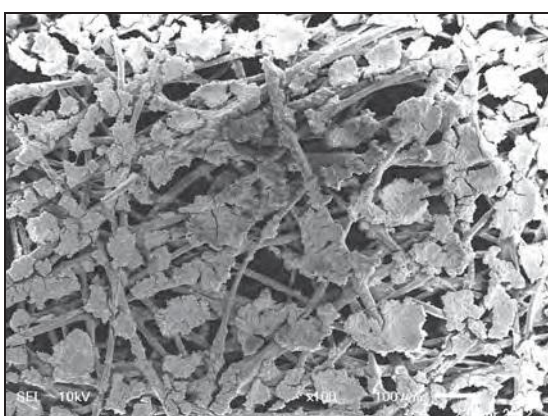


写真3 湿式不織布コロナ放電処理の塗工状態（左：倍率100倍、右：1000倍）

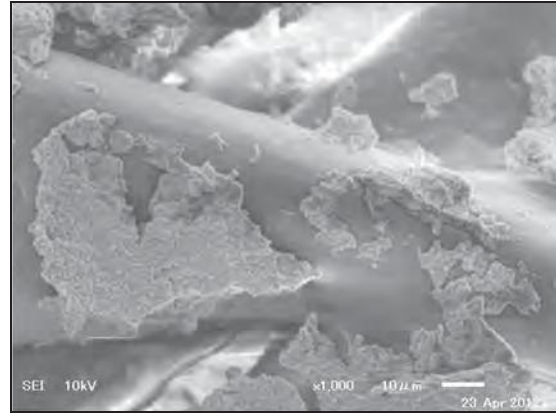
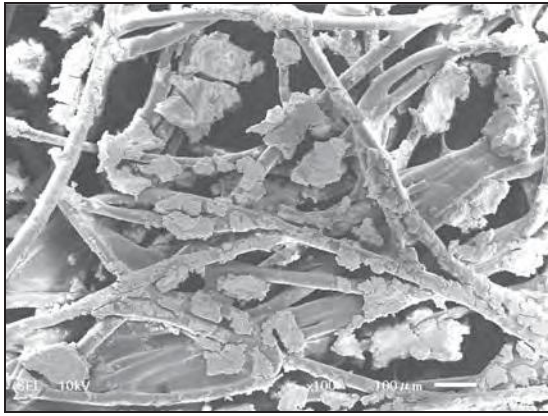


写真4 乾式不織布未処理の塗工状態 (左：倍率100倍、右：1000倍)

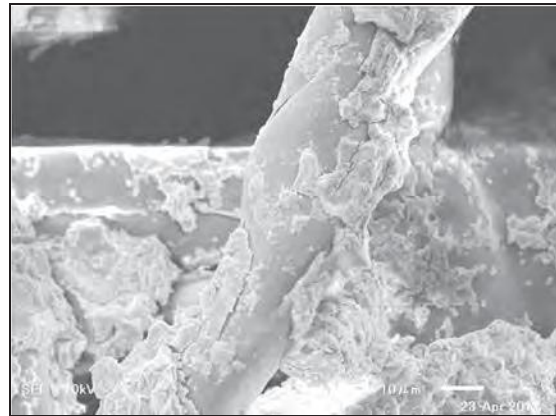
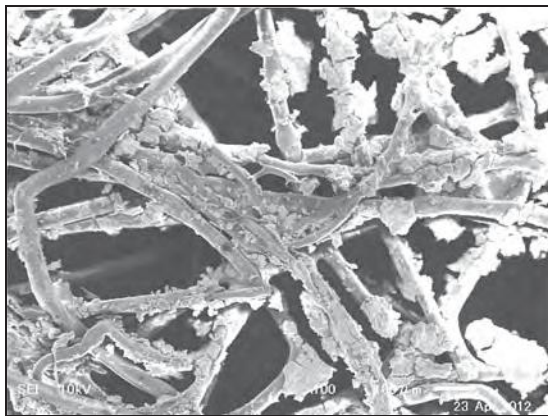


写真5 乾式不織布コロナ放電処理の塗工状態 (左：倍率100倍、右：1000倍)

物体におけるコロナ放電の伝達は、まず物体の頂点に放電による電子等が落ち、それから物体の表面を形状に沿って伝達し、アース部を探しながら移動する。したがって、断面が円形である繊維では放電による電子等は頂点から二手に分かれて曲面を伝達（球体では二手以上）していく。しかし、移動する電子等は底面へと進んでも合流せずある距離で電気的に反発して繊維表面から飛び出していくため、繊維や球体の下部は原理的に処理されないことが知られている。ただし、これは形状の大きいものに当てはまり、小さい繊維や球体の場合では反発しても発生した放電子の雰囲気処理され、繊維や球体全面の処理が可能と考えられている。

コロナ放電処理を施した湿式不織布では繊維間や交点に、未処理の不織布よりも多くの親水性物質が付着した状態が確認され、塗工量が倍量違うことは観察においても証明されている。乾式不織布の場合、コロナ放電処理の有無にかかわらず繊維間や交点での付着状態はほとんど変わらないことが確認された。ただし、コロナ放電処理をした乾式不織布には粒度の細かい親水性物質が多く付

着しているように見受けられ、塗工量としてはあまり変化が見られなくても、付着面積では大きな変化を伴っている可能性がある。

#### 6. コロナ放電処理の持続性

ポリオレフィン系樹脂に対するコロナ放電処理の効果は約1か月程度しか持続しないことが知られている。前述したように放電エネルギーを受けることで分子レベルでの開裂が起こり、その末端を中心に酸素が結合して水酸基やカルボニル基を生成するのだが、時間経過とともに開裂部分が元に戻る現象が発生すると考えられている。なお、ポリエステル系樹脂はポリオレフィン系樹脂よりも効果が持続すると言われているが、コロナ放電処理後の放置雰囲気等により持続時間が変化するとも言われている。例えば、窒素雰囲気中では持続力が高くなるという情報がある。

そこで、今回コロナ放電処理を施した湿式不織布及び薄葉紙について、放電処理側の面に何も触れないようにして1か月及び3か月間保管した後の吸水量試験を行い処理直後の結果と比較してみた。

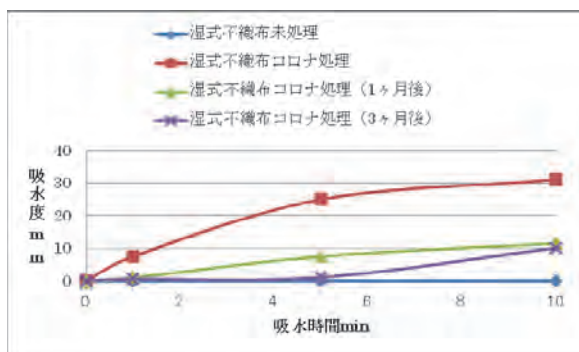


図3 湿式不織布の吸水度における経時変化

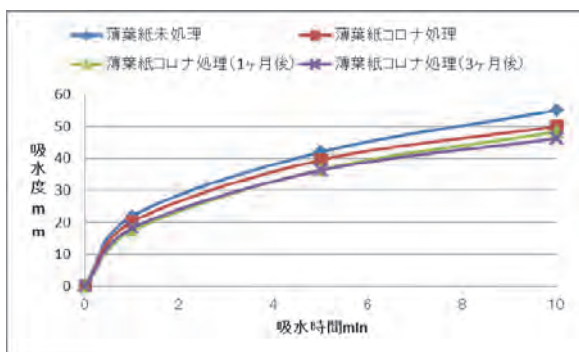


図4 薄葉紙の吸水度における経時変化

湿式不織布ではコロナ放電処理1か月後に直後の吸水度の約1/3程度に低下した。また、3ヶ月経過すると吸水時間5分の結果でほとんど吸水しないが、10分後には1か月経過状態とほぼ変わらない値を示した。このことより、ポリオレフィン系繊維で構成された湿式不織布は、コロナ放電処理後1か月経過でその効果が1/3程度に低下し、本来の処理効果は期待できないと判断される。しかし、全く元の状態に戻るわけではなく、ある程度の親水性を維持していることが新たに確認された。

薄葉紙については、コロナ放電処理後時間が経過するにつれて、徐々にではあるが吸水度は低下する傾向が見られた。これは前に説明したように、木材パルプ（セルロース）は放電処理によって劣化が進行している現象を説明していると思われる。

#### 7. コロナ放電処理の評価手法の検討

紙及び不織布においては、コロナ放電処理の効果を確認するため、吸水度や保水度のような水吸収に関する評価手法を用いることが有効である。しかし、それぞれの試験方法は紙・不織布の水の吸収性に対する評価にしかすぎず、実際コロナ放電処理自体に対する直接的評価ではない。そこで、

水の吸収性に頼らずコロナ放電処理自体を評価できる手法を検討した。

コロナ放電処理の特徴として、前述したように物質の分子鎖や結合を切断し、水酸基やカルボニル基を生成させることが分かっている。この現象を評価するにはまず光学分析としてフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) を使った分析方法が挙げられる。この分析方法は有機物を特徴付ける官能基に対応して吸収される赤外線強度や透過率を検出することで、分析した有機物の基本骨格や結合している官能基の位置等を明確にして同定することができる。当然ながら水酸基やカルボニル基の吸収される赤外線波長もあり、この波長で分析波形のピークが得られれば、これらの官能基は存在することになる。しかし、FTIR分析では光が照射した繊維の表面の官能基情報だけでなく、赤外線が繊維内部に数ミクロン程度潜り込むことから繊維の内部情報まで取り出すこととなり、コロナ放電処理による官能基生成量は繊維全体のデータ量の割合から少なく分析され、物質によってはピークが検出されない危険性が生じる。また、FTIR分析は定性分析が得意であるものの、定量分析も吸光度計算によって可能であるがその信頼性は低いため、処理効果の大小を評価することは不得意であるため、コロナ放電処理評価の手法としてFTIR分析は最適ではないと思われる。他にも分析する手法が見られるが、FTIR分析を含めて非常に小さな試料範囲しか分析できず、紙や不織布の放電処理効果を広範囲に確認することが難しい。

そこで、筆者が検討した分析手法は極微弱発光検出である。物質は励起状態から基底状態に戻る際、放出するエネルギーを熱や光に変換する。その励起状態が化学反応によって作られ、基底状態に戻る時に放出する光を化学発光（ケミルミネセンス）といい、人の目には見えない非常に微弱な発光である。この分析方法は主に有機物の劣化度測定に利用されている。酸化の中間過程で生じる過酸化物質（励起状態）が分解（基底状態）される際発光し、この発光量を測定することで酸化分解の進行具合が判断できるというものである。酸化の始まっている部分に熱エネルギーを加えると安易に光エネルギーが放出され発光量として検出することができ、これを時間軸で追跡していくことで酸化度（劣化度）を決定する。コロナ放電処理により水酸基及びカルボニル基が生成するのは、

放電エネルギーを受け化学結合が励起状態となって空気中の酸素原子と反応する、ある意味物質の酸化反応に近い現象であると考えられ、筆者は酸化反応と同様なケミルミネッセンスが確認されるのではないかと推測した。

そこで、コロナ放電処理を施した湿式不織布、乾式不織布、薄葉紙についてケミルミネッセンスを分析し、その発光量に違いが生じているかどうか検証した。使用する分析機器は東北電子産業(株)製極微弱発光検出分光システム（以下、ケミルミネッセンスアナライザーとする。）CLA-FS3であり、加熱型試料室を装備して温度100℃もしくは150℃に設定、分析開始から1時間発光量データを収集した。温度を150℃と高温に設定したのは乾式不織布及び薄葉紙であり、湿式不織布は融点の低いポリオレフィン系繊維を使用していることから100℃に設定した。なお、サンプルはφ50mmの試料室全面に収まるように裁断した。また、コロナ放電処理の持続性評価も同様に評価した。

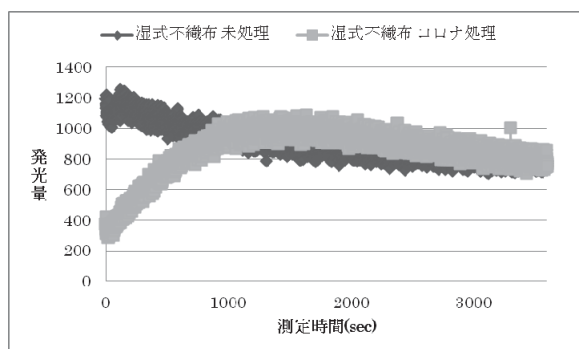


図5 湿式不織布のコロナ放電処理の有無による化学発光量の比較

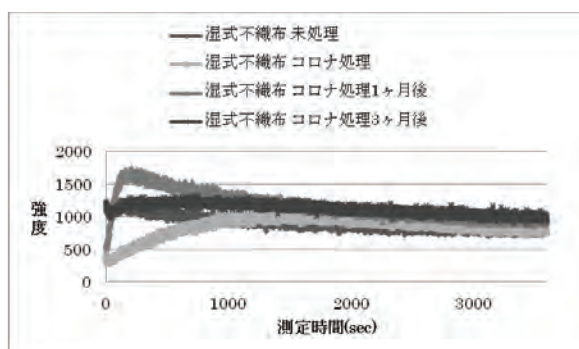


図6 湿式不織布のコロナ放電処理の持続性による化学発光量の評価

湿式不織布に関しては、設定温度が100℃と低めであることから化学発光を促すエネルギー量が小さく上下に微変動が確認されるグラフとなった。

測定開始から1000秒までのグラフにそれぞれ違いが見られるが、コロナ放電処理の有無や持続性に相関性は確認されない。また、1000秒以後は全てのグラフではほぼ一定の発光量に落ち着くが、1時間測定での平均の発光量は未処理898、コロナ放電処理直後851、1カ月経過1173、3カ月経過1121と経時変化や吸湿度に相関性が見られない。やはりこれは化学反応を引き起こすエネルギー量が不足していることに原因があるように思われる。

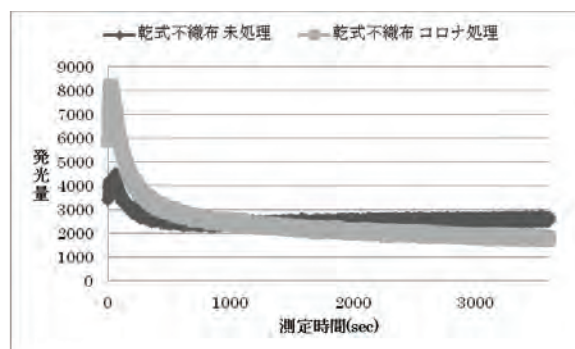


図7 乾式不織布のコロナ放電処理の有無による化学発光量の比較

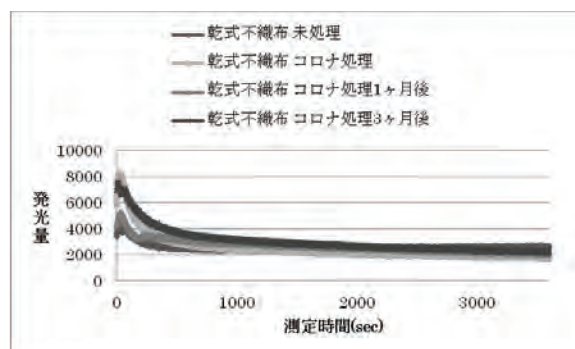


図8 乾式不織布のコロナ放電処理の持続性による化学発光量の評価

乾式不織布ではコロナ放電処理の有無で少し違いが確認される。測定開始から500秒までの間で放電処理を施したサンプルの発光量が未処理の発光量よりも2倍近く大きく、また、この発光量が一時的で測定開始後500秒経過から発光量が未処理とほぼ同じレベルに変化することから、コロナ放電処理により繊維表面に生成した水酸基やカルボニル基に起因した発光であり、表面の発光が終了すると未処理の発光量波形に近づくものと考えられる。持続性に関しては、最初の波形の立ち上がりは相関性が見られず、平均の発光量は未処理2587、コロナ放電処理直後2480、1カ月経過2692、3カ月経過3045であってほとんど変わらない。乾式不

織布ではその形状から吸水性の評価を行っていないので、水吸収性との相関は確認できない。

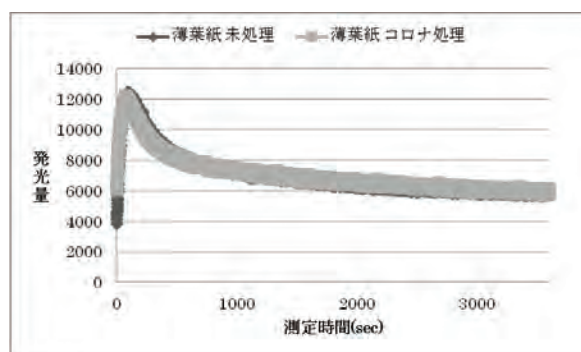


図9 薄葉紙のコロナ放電処理の有無による化学発光量の比較

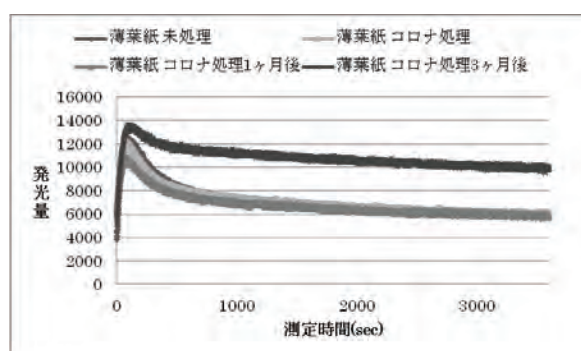


図10 薄葉紙のコロナ放電処理の持続性による化学発光量の評価

薄葉紙の場合、コロナ放電処理の有無による発光量の違いは確認できないが、持続性評価では3カ月経過サンプルの発光量のみが大きく異なっている。これは酸化劣化によるものと推測されるが、吸水度との相関は確認されない。

ケミルミネッセンスアナライザーのコロナ放電処理評価を検討したが、吸水度や保水度等の吸水特性と相関した結果は得られなかった。また、加熱温度が100℃以上でないと測定データの変動が大きくノイズがはっきりとしたグラフになってしまうため、低融点の合成繊維を用いた紙や不織布の評価は難しい。ただ、もう少し測定条件を統一して多くのデータを収集し解析することで、グラフ波形や発光量の違いを評価の因子にすることも可能と考えており、今後の課題として継続的に調査する。

## 8. 紙及び不織布の今後のコロナ放電加工の展開

コロナ放電処理により全く吸水性のない合成繊維100%で構成された不織布が吸水能力を持つよう

になったことで、今まで染色や水溶性機能材料の担持が難しかった疎水性素材に対して、幅広い加工特性が付与でき、様々な商品への展開を考えることができる。処理設備も他の表面加工方法と比べると問題点も少なく、今後表面改質による機能紙開発・製造を可能にする技術の一つとして有望であると思われる。

木材パルプ等のセルロース系素材に対するコロナ放電処理は合成繊維使用とは異なり、品質低下(劣化)の方向へと進むことが分かったことの意義は大きい。一般的なセルロース系の紙への応用はできないが、例えばセルロース系繊維と合成繊維を混合した紙で考えると、高い強度を維持したまま吸水特性を向上させることができるため特徴ある製品を企画することができ、逆にマイナス面を利用して、強制的に紙を少し劣化させることで寸法安定性等を強化する考えもあるだろう。コロナ放電処理の効果をうまく使い分ければ今までになかった製品開発も期待できる。

合成繊維100%で空隙が大きくて多い不織布への塗工など二次加工による機能性物質の固定化は、可能であってもその付着量は一般的に考えて非常に少なくなる。特に水溶性素材やエマルジョン素材は界面活性剤等で前処理を行っても、繊維交差点にはある程度付着するが、繊維表面にはほとんど残らない。しかし、コロナ放電処理を施すことで繊維表面が親水化し歩留まりを高く見積もることができるほか、脱落防止による機能維持も可能である。また、素材の付着量を上げようとして高濃度の液体で加工してしまい、その結果繊維間を膜状に塞いでしまうことが多くなって不織布の通気性等形状特性を妨げてしまうことがあった。特に空気フィルターや水濾過フィルターでは圧力損失で問題となっていたが、放電処理による繊維表面への付着量増加によってこの問題点の解消につながると思われる。

今回の報告にあたり、コロナ放電に関する知見の提供とサンプルのコロナ放電処理テストを快く引き受けてくださった株式会社第一メカテックの吉羽大輔氏、榎本研一氏に深く感謝いたします。

## 引用文献

- 1) 佐渡篤ら：紙パテ協誌, 第47巻, 第4号(1993)506-516

## 中国の竹紙製造工房調査報告

有吉正明

### *Investigation of Traditional Bamboo Paper Making Process in China*

*Masaaki ARIYOSHI*

#### 1. はじめに

現在、日本にある古い掛軸や襖などのいわゆる紙文化財の中には竹紙に描かれているものも多く存在している。これらの紙文化財は、定期的に修理されて後世に受け継がれているが、修理の際、本紙（作品が描かれている紙）に虫損や劣化等による欠損部分があれば、本紙とできるだけ同じ素材、および製法で造られた紙を用いて補修するのが一般的である。そのため、本紙が竹紙の場合は、できるだけ当時と同じ製法で造られた竹紙を用いて補修が行われている。

竹紙は中国で伝統的に製造されてきた紙の一つである。その起源は諸説あるが北宋時代には印刷技術の発展や紙の需要増大に対応するため竹紙の生産は盛んになった。それに対して、日本では伝統的に竹紙の製造は行われなかったようである。そのため、竹紙は基本的に中国から輸入され高級品として扱われていたと考えられ、江戸時代の狩野派を代表する絵師狩野探幽も竹紙に襖絵を描いている。日本では、現在でも中国から輸入した竹紙を補修紙として用いている。しかし、近年中国では経済の発展に伴い、伝統的な紙の産地における紙の製造法も近代化の影響を受けていると言われている。当センターでは2010年度より、一般社団法人国宝修理装飾師連盟と共同で中国の伝統的な竹紙の製造法を参考にした竹紙製作と作製した竹紙を文化財修復用の補修紙として使用する事を目指して研究を行っている。今回、研究の参考とするため、中国の竹紙製造現場を訪問し、竹紙の製造方法について調査を行った。

#### 2. 竹紙の製造工房の調査

竹紙の産地は中国南部の浙江、福建、江西、湖南、四川省を中心に分布しているが、各地の製造方法は多種多様と言われている。今回は、西南地

域の四川省の工房を調査した。

##### 1) 元書牌書画廠（四川省樂山市夾江県）

訪問した四川省樂山市夾江県は300～400年の歴史がある紙漉き産地である。元書牌書画廠は山の中腹にあり、近くには小川が流れている。この工房では苦竹、茲竹、白夾竹など工房の周辺で調達できる竹を原料として使用している。これらの竹は、日本の孟宗竹とは異なり、一年中筍が出てくるそうである。竹紙の製造には一般的に筍を少し大きくした若い竹が用いられる。日本の場合、製紙用の竹を収穫できる時期は年に一度であるが、夾江では一年中若い竹を採取することができる。伝統的な竹紙の製造工程は長く、調査の際にすべての工程を見ることはできないため、竹紙を製造するための設備等を見学しながら製造方法の聞き取りを行った。その内容は次のとおりである。原料の竹は春と秋の年二回若竹を伐採し紙造りを行っている（写真1）。原料の処理方法は、伐採した若竹（直径4～5cm程度）を水につけて発酵後に取出し、さらに石灰水に数日間漬ける。その後、数日間蒸気で蒸した後（写真2）洗浄する。続いて、この竹に苛性ソーダの液を浸透させた後、二回目の蒸煮を行う。取り出して洗浄し、積み重ねて数日間放置し自然に発酵させる。その後、外側の皮を取り除き、ホルンダービーターで単繊維化を行う。また、塩素による漂白を行っている。原料はポンプでコンクリート製の漉き舟に液送り、紙漉きを行う。表面に漆を塗った竹箆を用い、原料液を箆の上に汲みこんだ後、横方向に流す伝統的な方法で紙を漉いていた。漉いた後は湿紙を積み重ねた紙床を脱水し良く水分を除いた後、室内の紙乾燥用の漆喰壁に湿紙を貼り付けて熱をかけずに自然乾燥していた（写真3）。

中国西南地域の竹紙の原料は、日本の孟宗竹とは異なるいわゆるバンブーと呼ばれる南方の細い

竹が使用されるのが一般的なようである。また、原料は年中採取できる。明時代の竹紙の製造方法について詳しく述べられている文献「天工開物」の中には竹を伐採する様子が挿絵として描かれている。この挿絵の竹は細く、日本でよく見られる孟宗竹のような竹ではなく、この工房で使用されていた竹に近い。



写真1 伐採した若竹



写真2 原料蒸煮設備



写真3 乾燥壁

## 2) 梁平造紙工房 (重慶市梁平県)

重慶市中心部からバスで約4時間かけて重慶市梁平県にある梁平造紙工房を訪問した。この工房では、近代的な設備は導入されておらず、伝統的な製造法および設備がほぼ完全に残っていた。製法は製造過程で竹の蒸煮を行わない、いわゆる生料法と言われる方法である。原料となる竹は工房周辺に自生している白夾竹と水竹で、6月上旬～下旬にかけて若竹を伐採する。表面の緑色の皮を除いた後、石灰水に漬け約120日間発酵させる(写真4)。その後、竹を取り出し洗浄した後積み重ね、一番上を稲わらで覆う。この状態で竹が柔らかくなるまでさらに発酵させる。その後、再び水に漬けて約40日かけて石灰分を洗浄して除く。蒸煮は行わずに手作業で原料を叩いた後、表面に凹凸の付いた長方形の槽に移し足で踏んで繊維をほぐす(写真5)。ほぐした繊維を水に分散させて、長い繊維は熊手のような道具を使って取り除き、もう一度打解を行う。槽に残った原料は紙漉きに用いられる。紙漉きは伝統的な道具と方法により行われていた(写真6)。また、繊維を分散させるためのネリは時期によって綿根やナシカズラから抽出した粘液を使用しており、今回は綿根を使用していた。湿紙の乾燥は、石灰、油、卵、塩を用いて作った乾燥壁を壁の内側から加熱し、その壁の表面に湿紙を貼り付けて乾燥させる。この地域は古くから木版画が盛んで中国の伝統的な絵を木版で刷り、家の扉に貼ったり行事で使用したりする習慣がある。この工房で造られた紙はほとんどがこの木版用の紙として用いられるため、漂白する必要もなく、そのため伝統的な製法が残っている。



写真4 竹の発酵





写真5 竹を足で踏んでほぐす



写真6 竹紙漉き

### 3. まとめ

元書牌書画廠では伝統的な方法も多く残っているものの、苛性ソーダや塩素など紙の保存性に悪影響を与える薬品も使用されていた。また夾江県の他の工房では、セントリクリーナー（除塵機）のような近代的な設備を導入している工房もあった。また、竹の代わりにイネ科の竜須草などを混入する場合も多いようである。一方、梁平県の工房では伝統的な製法が残っていた。今回の調査では竹紙の原料として、日本でよく見られる孟宗竹や真竹、淡竹ではなく、株立ちの茲竹のほか、温帯性の白夾竹、水竹、苦竹など中国特有の竹が使用されていた。

## アジア国際不織布産業総合展示会 (ANEX2012) 視察報告

森澤純

### *Inspection report of ANEX2012*

*Jun MORISAWA*

アジア不織布協会 (ANFA: Asia Nonwoven Fabrics Association、本部は日本不織布協会) 主催により、欧州のINDEX、米国のIDEAと並んで、3年周期で開催されている世界三大不織布展示会のひとつ、ANEX2012が2012年6月13日～15日の3日間、韓国、ソウルのキンテックス (KINTEX) で開催された。

ANEXはアジアで3年毎開催され、2000年以来、日本と中国で交互に開催されてきたが、今回は初めて韓国で開催された。今回、日本不織布協会が主催した「ANEX 2012見本市視察ツアー」に参加して、韓国の不織布企業の見学及びANEX2012の視察を行った。本レポートはその報告である。

#### 1. 報告者及び旅行者

紙産業技術センター不織布・加工課

主任研究員 森澤 純

#### 2. 期間

平成24年6月11日から6月15日まで

#### 3. 視察先

(1) 株式会社 世翰 (京畿道華城市長安面)

(2) 株式会社コリアバイリーン工場 (京畿道平沢市青北面)

(3) コリア フィルトレーション テクノロジーズ社 (京畿道平沢市青北面)

(4) アジア国際不織布産業総合展示会 (ANEX2012) 会場 KINTEX 10A-10B (KOREA INTERNATIONAL EXHIBITION CENTER) (京畿道高陽市一山西区大化洞)

#### 4. 日程

6月11日移動日 韓国入国

6月12日韓国不織布関連企業3社の見学

6月13日アジア国際不織布産業総合展示会視察

6月14日アジア国際不織布産業総合展示会視察

6月15日移動日 日本帰国

#### 5. 韓国不織布企業の見学について

(1) 株式会社世翰について

日程2日目、宿泊地からツアー主催者が用意し

た観光バスにより、見学地へ移動した。

ソウル特別市から南へ約60km華城市の長安工業団地内にあるオムツ生産設備を製造・販売している株式会社世翰 (セハン) を見学した。

株式会社世翰は、オムツ生産設備のメーカーではあるが、自社製のオムツ生産設備を利用して乳児用オムツと大人用パンツ型オムツを生産して中国、マレーシア、インドネシア方面に輸出販売している。

創業は1987年で比較的新しい企業である。工業敷地面積はおよそ100m×100mであり、敷地内に乳児用パンツ型オムツ及び大人用パット型オムツ製造ライン工場とオムツ生産設備製造所及び事務所が建てられていた。

オムツ製造ライン工場では、乳児用パンツ型オムツ及び大人用パット型オムツが実際に製造されていた。

オムツ製造ラインの長さは約20mであった。国内メーカーと比べると製造ラインが短く、オムツを製造するために重ね合わせる不織布の種類が少ない。オムツの構造としては国内メーカーよりも簡単なものとなっていた。

大人用パット型オムツの製造ラインで製造されるオムツのサイズについて確認したところ、製造できるサイズはSL (80～112cm)、XL (96～122cm) 及びXXL (106～138cm) の3種類であった。XXL (106～138cm) のサイズが非常に大きい理由を尋ねたところ、中国方面での需要によるためだ

そうである。

乳児用パンツ型オムツでは、日本でもテレビ放映されている「ペネロペ」のアニメキャラクターを印刷したオムツが製造されていた。「ペネロペ」以外のキャラクター商品を取り扱っているか確認したところ、「ペネロペ」しか扱っていないそうである。

従業員数は営業・ライン従業員・機械工全てを含めて35名である。見学中、ライン従業員・機械工の従業員に韓国籍ではない従業員が10名程度いることを確認した。彼らについて確認したところ、

彼らはマレーシア・インドネシアからの外国人従業員で正規の社員であるとのことであった。

外国人を雇用する理由を尋ねたところ、大手企業の傘下であれば、従業員を郊外の工場に配置できるが、郊外を本拠地とする中小企業では慢性的に人手不足であり、韓国従業員確保が困難であるため雇用しているそうである。

また、韓国政府によるものであるのか華城市自治体によるのかは不明であるが、施策として外国人従業員を雇用すると何らかの公的補助を受けられるとのことである。(写真1～6参照)



写真1 大人用オムツ生産ライン



写真2 大人用オムツ



写真3 乳児用オムツ生産ライン



写真4 乳児用オムツ



写真5 制作中のオムツ生産設備



写真6 従業員

## (2) 株式会社コリアバイリーン工場について

工場は平沢市青北面の工業団地の内部にあった。この工業団地は広大な丘陵地帯にあり、各製造会社の工場が丘の上に点在していた。敷地面積は約97,000㎡、建築物面積は約42,000㎡であり、工場建物は目測で150m×150m、100m×60m及び100m×40mの3棟があった。

株式会社コリアバイリーンは、1998年日本バイリーン株式会社と世界最大規模の不織布メーカーであるドイツ・フロイデンベルグ社が共同出資して韓国に設立した会社である。

現在9本の生産ラインが稼働しており、ニードルパンチ不織布、ケミカルボンド不織布、ステッチボンド不織布、スパンレース不織布、スパンボンド不織布の各製造設備があるそうである。

現在、衣服の芯材料・芯地、自動車の内装材、

自動車用エアフィルタ、自動車用オイルエレメント材料、空気清浄機用フィルタ材料、紙おむつ等衛生材料用不織布、乾式不織布用ステイブル繊維、衣料用繊維を生産している。近年最も生産量が増えているのは自動車関係の材料であり、韓国産自動車生産の増加に合わせて受注が増加しているそうである。

ニードルパンチ不織布生産設備は、製造幅約3000mm、製造速度は目測で3～5m/min程度であった。大型カード機8台がラインに対して直角に整列しており、内6台が稼働して6枚重ねのウェブを形成していた。ウェブ組成は工場内に落ちていた埃からPET繊維と推定され、目付は目測で1枚当たり10g/㎡程度であった。

ニードル装置は表面側2台、裏面側1台の計3台で、1台目の表面側ニードル装置で仮押さえし

て、残りの表面側、裏面側ニードル装置で本交絡させていた。ニードル数はMD方向目測間隔20mm・幅600mm程度で、CD方向はMD方向よりも間隔が狭く千鳥配置になっているように見えた。ニードルの長さは目測200mm、ストローク幅は50mm程度と思われる。

交絡した不織布に何らかの薬品をスプレー塗工していたが加工内容は教えてもらえなかった。不織布が自動車用の内装材であることと薬剤の臭いから防燃加工を施しているものと推定される。(写真7～8参照)

### (3) コリア フィルトレーション テクノロジーズ社

كوريا フィルトレーション テクノロジーズ社は株式会社コリアバイリーン工場すぐ隣の敷地に

ある工場である。同社は日本バイリーン株式会社の系列会社であり、株式会社コリアバイリーン工場生産された不織布を加工して、エアフィルタを生産する工場であった。

見学時には、自動車用エアフィルタ及び空気清浄機用フィルタを生産していた。

空気清浄機用フィルタは、複数の不織布を重ね合わせて高さ50mm程度の蛇腹状に折り、折り山部分をホットメルトで接着したものを一定の大きさに裁断して、紙製の枠を取り付けていた。

裁断工程までは装置自動生産であったが、その後の工程は人力によっており、生産速度はそれほど速くなかった。

生産したフィルタは韓国家庭電気メーカーに卸されるそうである。日本のメーカー用の製品も製造しているそうである。(写真9参照)



写真7 コリアバイリーン工場  
正門



写真5 工場敷地内



写真6 コリアフィルトレーショ  
ンテクノロジー社

## 6. アジア国際不織布産業総合展示会 (ANNA ANEX2012) 視察について

(1) アジア国際不織布産業総合展示会について  
世界レベルでの不織布主体の国際的展示会・国際会議は、ヨーロッパで開催されるINDEX (EDANA「欧州不織布協会」主催)、アメリカで開催されるIDEA (INDA「アメリカ不織布協会」主催) 及び今回視察したアジアで開催されるANEX (ANFA「アジア不織布協会」主催) の3つである。これら国際不織布展示会が各々3年周期で毎年開催されている。

これら3つの国際展示会では最新の不織布製品が展示されており、不織布製品開発の動向を見極める絶好の機会と考えられている。

IDEAはINDA発足の経緯から見て、使い捨ての用不織布が占める割合が多く、必然的に衛生・医療用、生活資材用及びワイパー用の展示が多く、目付の小さい不織布が主流となっている。また

INDEXでは自動車用やエンジンセティック用等耐久性不織布製品の展示が増加している。

ANEXはアジアで開催されることから、中国、日本、韓国及び台湾からの出展が多い。今回のANEX2012は、平成24年6月13日から15日までの期間、韓国ソウル特別市の国際展示場KINTEX (KOREA INTERNATIONAL EXHIBITION CENTER) で開催された。

主催事務局は韓国不織布工業会及びUBMコリアが担当した。後援は韓国知識経済部、韓国中小企業庁、韓国中小企業中央会、韓国繊維産業連合会のほか欧州不織布工業会 (EDANA) 及びアメリカ不織布協会 (INDA)。

これまでのANEX開催地は00年大阪、03年上海、06年東京、09年上海と日本・中国の交互開催であったが今回初めて韓国での開催となった。これは近年のアジアにおける韓国企業の世界的活躍が評価され、開催地としての経済効果への期待が高まったことを要因としている。

参加企業は24カ国から237社が出展、国別では中国81社、韓国59社、日本とアメリカがそれぞれ17社その他台湾14社、ドイツ12社、フランス・インドが5社となっていた。

開催国韓国からの出展が当初の期待に比べて少ないように思われる。韓国からの出展は比較的大きな企業が多く中小企業の出展は少ないようであった。中小企業の出展数は中国が多く、そのため国別出展数でトップとなっていた。

来場者数は主催者発表によると3日間で13,373人（韓国内から8,084人、韓国外から5,289人）で、この種の展示会としては反響の大きい数値となっていた。

国際展示場KINTEXはソウル特別市の北西部の郊

外の仁川空港及び金浦空港からのアクセスがよい場所にあった。建物の規模は日本の東京国際展示場（東京ビックサイト）に匹敵する大きさであった。（写真10～14参照）



写真10 KINTEX外観



写真11 会場入口



写真12 会場左方向



写真13 会場中央方向



写真14 会場右方向

## (2) 展示会視察による考察

今回のANEX2012における出展品は、衛生用途、特にオムツ用品が圧倒的に主であり、次いで医療用が多かった。その他の用途では自動車用、家庭用、土木用、防護用など出展されていた。また各用途で用いられるフィルタ類の展示が多かった。オムツ関連の展示が多かったこともありスパンボンド、SMSやその他複合不織布、特にフィルムとの複合品が多く紹介されていた。

不織布製造・設備関連では、実機の展示は少なくほとんどパネル展示であった。これは同時期（6月12日～16日）に繊維機械の国際的見本市で

あるITMA ASIA+CINTE2012が上海で開催されていたため、不織布製造設備及び付属設備のメーカーはそちらに出展させたためと考えられる。実機展示はニードルパンチ機と小型加工機械、ホットメルト機だけであった。

地元韓国企業の出展は盛り上がりには欠けているように思われた。大手の企業の出展が多く、中小企業は少なかった。

韓国からは三和機械が唯一実機展示を行っていた。展示物はニードルパンチ機（SHDHI-2400）であった。韓国トップのスパンレース不織布メーカー一伯産繊維では乳幼児用清浄布巾が新品として

紹介されていた。メルトブローはT&C韓国が展示を行っていたが、新技術の紹介は無かった。

韓国製エレクトロスピンニング装置の展示を期待していたが、見学することはできなかった。特許訴訟が現在審査されているため展示そのものを取りやめたものと推定する。

中国企業の出展からは、オムツ製造設備のパネル展示をしている企業が数多くあった。これらはアジア向けの安価な設備の紹介であった。

またスパンレース不織布を出展している中国企業が多く認められた。中国でスパンレース不織布大手である大連瑞光集団では、WJコンベアのメッシュや織り方を変更することによりスパンレース不織布に模様を修飾していた。これらの技術は当

センターで平成8年～11年頃に研究していた内容と同じものであった。WJノズルとWJコンベアは何処で製造しているか質問しているところ、ノズルは日本の企業である日本ノズル・化繊ノズル、コンベアは関西金網から購入しているとのことであった。

中国企業の出展ではスパンボンド不織布の紹介も目立っており、PPスパンボンド不織布トップの俊富集団が大きなブースで展示を行い、売り込みを行っていた。温州化繊機械ではドイツ・ライエン社のコピー機であるスパンボンド不織布製造装置を紹介しており、インドやインドネシアに30台ほど装置を出荷したことを紹介していた。

(写真15～17参照)



写真15 中国スパンレース



写真16 中国スパンレース展示



写真17 中国オムツ生産設備

日本からの出展は以下のとおりである。括弧内は出展内容を示す。

- ①アンビック (各種不織布)
- ②アサヒ繊維工業 (MFフィルタ、ボードフィルタ、ファイバーロッド、ファイバーNIB)
- ③旭硝子 (アサヒガードEシリーズ)
- ④旭化成繊維 (ベンリーゼ、エスタスAQUA&FINE、プレシゼ、スマッシュ等)
- ⑤出光興産 (ホットメルト接着剤用ポリマーエモージュ、弾性不織布)
- ⑥金井重要工業 (メタリックワイヤー、各種不織布、エアフィルタ用、研磨材用、軽量断熱材)
- ⑦化繊ノズル製作所 (スパンボンド・メルトブロー用ノズルBi-coスパンボンド用ノズル)
- ⑧シンワ (各種不織布、エレクトロスピンニング不織布ナノファイバー)
- ⑨住友精化 (超吸収ポリマーAQUAKEEP)
- ⑩タピルス (メルトブロー不織布)
- ⑪東レグループ (PP&PETスパンボンド、PETフィルム、炭素繊維、Polylactic acid、衛生・医療用

不織布等)

- ⑫帝人ファイバー (エルク、ナノファイバー、ECOPEL、PLANTPET、テビルス等)
- ⑬日本バイリーン (パップ剤基布、N95マスク、電池セパレータ、細胞培養機材)
- ⑭ユニチカ (MARIX、Eleves、コットエース、テラマック等)
- ⑮王子キノクロス (各種エアレイド製品、パフ用、フェイスマスク用、クレンジング用、サーマルボンド不織布)
- ⑯FUTEK (表面検査用機器、X線式厚さ計等)
- ⑰フロンティアシステム (超高速モノクロ検査システム、高速カラー検査装置等)

エレクトロスピンニング不織布などナノファイバーを利用した商品紹介は、韓国エルマルコ現地法人、シンワ、帝人ファイバー及び日本バイリーンの4社であった。

シンワ、帝人ファイバーでは、ナノファイバーの親水性・保水性を利用したフェイスマスクとし

てのナノファイバー不織布を利用していた。シワのナノファイバーはエレクトロスピンニング法によるので生産性に問題があるものと思われる。

日本バイリーンは有機ポリマーではなくケイ素による無機ナノファイバーを紹介していた。これはES細胞の三次元培地の基材として利用していた。

製品に機能性を付与する方法として、素材に高機能性繊維を使用する方法が直接的であるが、この時注意すべき点は素材の価格、製造コストである。汎用性繊維と比較して機能性繊維は非常にコストが高くよほどの付加価値が高い製品でないと適用できない。

現在の不織布用新繊維素材の動向は以下のよう  
にまとめられると考える。

- ①低伸度高強力繊維（アラミド、PPS、PBO、ポリイミド、芳香族PET）
- ②高けん縮異形断面PET
- ③2成分分割繊維（人工皮革、スパンレース不織布、ワイパー）
- ④繊維素繊維（テンセル、リヨセル、吸水性極細繊維ワイパー）
- ⑤吸水ポリマー繊維（衛生パッド、屋上緑化、法面保護・保水材）
- ⑥潜在けん縮性繊維（パップ剤の支持体）
- ⑦接着繊維（PE/PP、PE/PET、変性PET/PETの芯鞘構造、サーマルボンド）
- ⑧抗菌、芳香、消臭、光触媒
- ⑨活性炭素繊維
- ⑩ナノファイバー（バイオフィルタ、水処理フィルタ、再生医療用、ドラッグデリバリー、コンポジット補強材、電池セパレータ、電磁波シールド材）
- ⑪未使用天然繊維（竹、バナナ、マンゴー等）

今回のANEX2012では、上記の動向に即した展示が多く認められたが、最新鋭の技術の展示は無かったように思われる。

ANEX2012における展示内容をまとめると以下のとおりになる。

- ①不織布製造設備では実機の展示は少なく、付属的な機械やオムツ製造設備の展示が多かった。
- ②衛生用不織布の展示が主であり、そのためSMSや複合不織布製品や家庭用のスパンレース不織布が主となった。原反としては目付の小さいスパンボンド、スパンレース、メルトブロー、伸縮性不

織布が多く展示されていた。

③全く新しい不織布製品は展示されていないようであったが、a) 繊維は太いものから細いものへ、b) 目付の大きいものから小さいものへ、c) 単体構造から複合構造へという方向性に沿った製品が多く認められた。

## 7. おわりに

次回ANEXは2015年上海で開催される。2018年は日本開催が予想されている。もし可能であるならば、高知県の不織布産業をアピールするためにも、高知県ブースエリアを構え、県内企業と共にセンターも出展しても良いのではないかと考える。





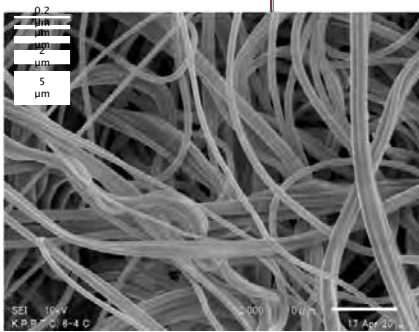
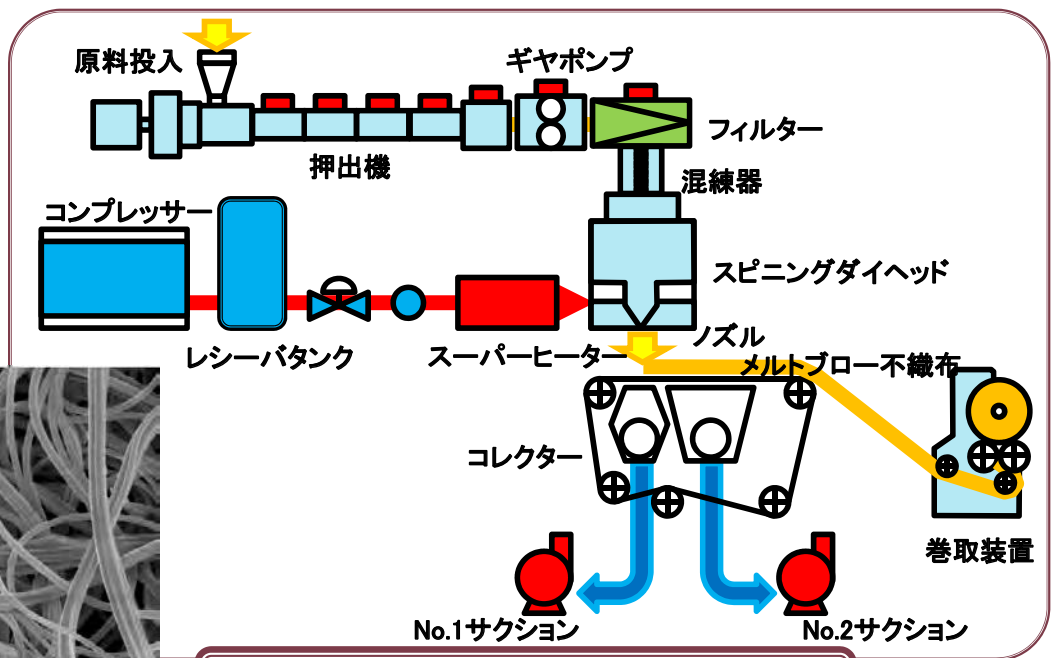
## IV 新規導入設備紹介

# メルトブロー不織布製造装置

高知県立紙産業技術センター平成23年度新規導入設備

製造：日本ノズル株式会社

用途：熱可塑性樹脂を押出機で加熱溶融し、集積スクリーン上に高速気流で吹き飛ばし、自己接着性のメルトブロー不織布を製造する。



不織布電子顕微鏡拡大写真

## メルトブロー不織布製造装置概略図

### 【装置仕様】

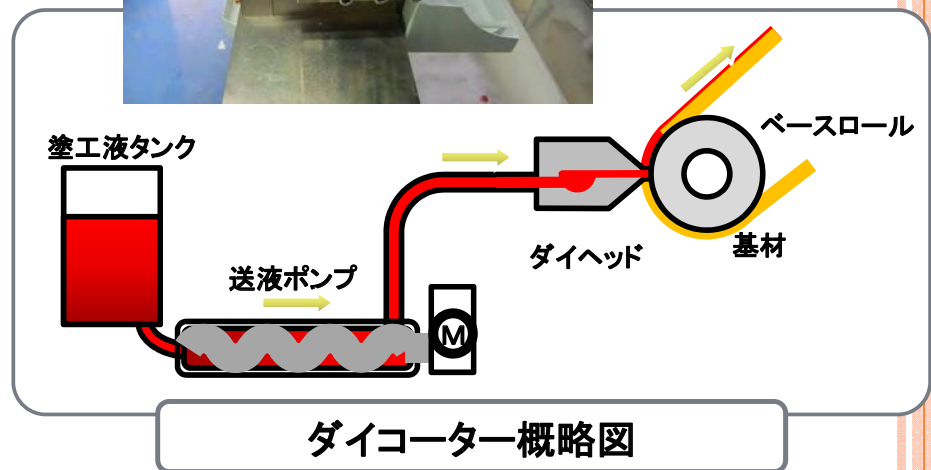
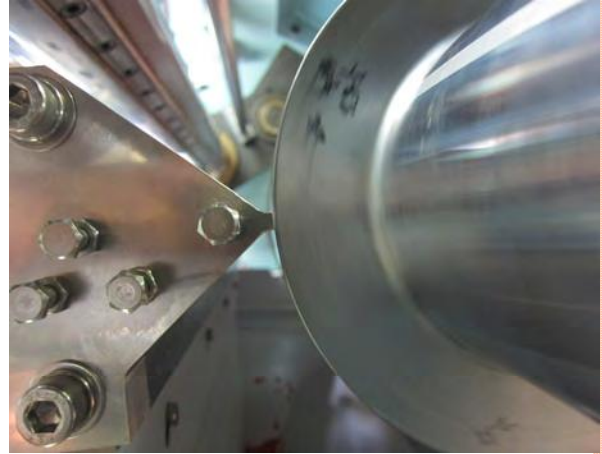
- ① 原料ポリマー  
ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)  
【ナイロン6(N6)】、【ナイロン66(N66)】、【ナイロン12(N12)】、【ポリ乳酸(PLA)】、  
【ポリブチレンテレフタレート(PBT)】、【ポリフェニレンサルファイド(PPS)】
- ② ウェブ目付： 5 ～ 300 g/m<sup>2</sup>
- ③ ウェブ幅： 600 mm
- ④ 生産能力： 7.8 kg/hr (繊維径=2.5 μm・PP)
- ⑤ ノズル仕様： Φ0.25 mmD × 3.0 mmL × 0.5 mmP, 1207 Holes
- ⑥ 巻取速度： 0.1 ～ 100 m/min

# ダイコーターユニット

高知県立紙産業技術センター平成23年度新規導入設備

製造： 岡崎機械工業株式会社

用途： 既設のテストコーター&ラミネーターに組み込んでおり、塗工液を送液ポンプによりダイ先端より吐き出し、直接基材(紙、不織布及びフィルム等)に薄く均一に塗工することができる。



## 【装置仕様】

### ① 塗工液

粘度： 100 ~ 300 cps、 濃度： 20 ~ 50 %

溶剤： 酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトン、エタノール、イソプロピルアルコール、水

### ② 塗工幅： シム交換式

幅 480 mm、530 mm、580 mm、650 mm 厚さ 0.2 mm、0.4 mm (各1枚づつ)

### ③ 塗工量： 30 ~ 100 g/m<sup>2</sup> (WET)

### ④ 加工速度： 3 ~ 60 m/min (但し乾燥能力による)

### ⑤ 加工シート： 平滑で塗工液が裏抜けしない紙・不織布・フィルム

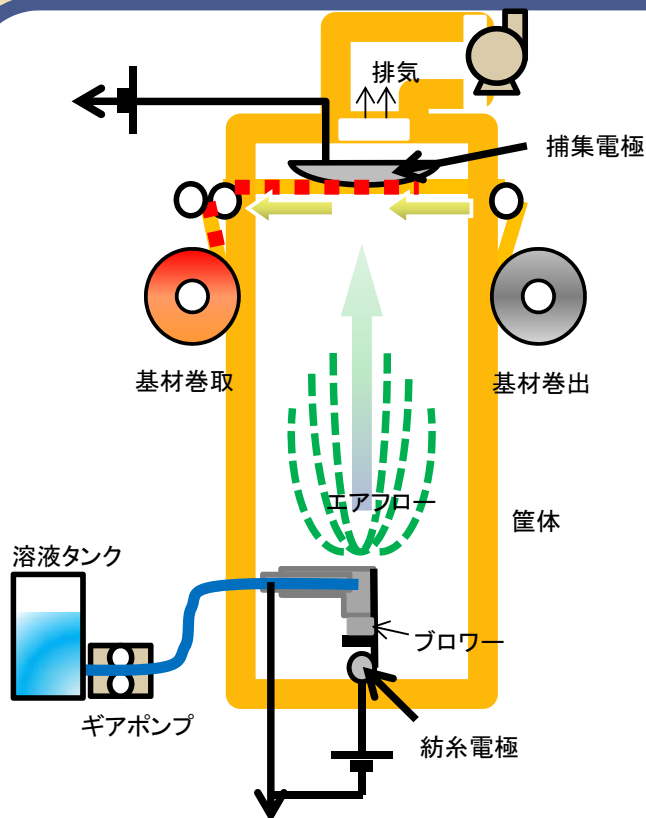
### ⑥ クリアランス： 30 ~ 1000 μm (ベースロール/ダイヘッド間)

# エレクトロスピニング装置

高知県立紙産業技術センター平成23年度新規導入設備

製造：カトーテック株式会社

用途：原材料ポリマーを溶媒に溶かし、高電圧を利用してナノファイバーを短時間に大量に紡糸する。



エレクトロスピニング装置概略図

## 【装置仕様】

方式：Air-Assist方式

基材幅：300～600mm

ノズル：最大8本

原料：水又は有機溶媒に溶解するもの

溶媒：水、アセトン、ギ酸、トルエン、ジメチルホルムアミド、・・・etc.

溶液タンク容量：2L

溶液送り速度：0.1～10 mL/min

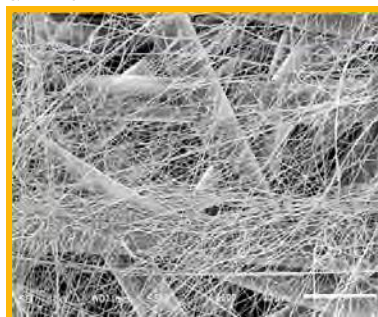
基材送り速度：0.2～6 m/min

高電圧源：0～50kV

紡糸部・捕集部間距離：約1500 mm

基材：紙、不織布又はフィルム

連続運転時間：8時間以上



ナノファイバー写真



全景



捕集部



ノズル



紡糸部



内部



紡糸台



平成24年度高知県立紙産業技術センター報告第17号  
平成24年 9月30日 印刷発行

編集発行 高知県立紙産業技術センター

Kochi Prefectural Paper Technology Center

〒781-2128 高知県吾川郡いの町波川 287-4

電話(088)892-2220 FAX(088)892-2209

<http://www.pref.kochi.lg.jp/soshiki/151406/>

印刷 西富謄写堂印刷