

研究論文

湿式ボールミルを用いた機能性パルプモールドの作製

阿部祥忠*1、飯田恭平*2、三浦健史*2、林 直宏*2、佐藤幹彦*2

Preparation of Functional Pulp Mold by Wet Ball Milling

Yoshitada ABE*1, Kyouhei IIDA*2, Kenji MIURA*2,
Naohiro HAYASHI*2 and Mikihiko SATO*2

Industrial Research Center*1*2

青果物包装においては、エチレンによる化学的損傷と落下・衝撃等による物理的損傷を同時に抑制する機能性緩衝材の開発が求められている。そこで本研究では、湿式ボールミルを用いてパルプの解繊と吸着剤（ゼオライト、活性炭）の粉碎を同時に行い成形することで、エチレン吸着剤を複合化したパルプモールドを作製した。エチレン吸着性能評価により、Si/Al 比が高い疎水性ゼオライトや活性炭を用いることで、パルプモールドにエチレン吸着能を付与できることが明らかとなった。また、吸着剤を複合化した緩衝性評価用パルプモールドを作製し落錘試験機による動的圧縮特性評価を行うことで、本法により作製したパルプモールドが緩衝材としての機能を有することを確認した。

1. はじめに

青果物包装においては、エチレンから受ける化学的損傷を抑制するために、エチレン吸着剤や鮮度保持フィルム等の鮮度保持包装材が開発されている。また、落下・衝撃等による物理的損傷を抑制するために緩衝材による保護包装が行われている。しかし、エチレンによる化学的損傷と落下・衝撃等による物理的損傷を同時に抑制できる包装材がないことから、複数の包装材料を用いた過剰包装がコストの増加やリサイクルの煩雑化の要因となっている。

本研究では、青果物の鮮度に影響する化学的損傷（エチレン）と物理的損傷（落下・衝撃）に着目し、緩衝材であるパルプモールドにエチレン吸着能を付与することで、両因子による鮮度低下を同時に防止する機能性緩衝材の開発を行った。

2. 実験方法

2.1 吸着剤複合パルプモールド作製原料

パルプモールドの原料は、段ボール原紙（坪量：170g/m²）とコピー用紙を用いた。エチレン吸着剤として、親水性の粉状（75μm以下）、粒状（0.5-1.18mm）ゼオライト A-4、疎水性のゼオライト HS-320（Na Y, Si/Al=5.5, 平均粒径 6μm）、HS-720（K フェリライト, Si/Al=18, 平均粒径 18μm）、HS-642（Na モルデナイト, Si/Al=18, 平均粒径 12μm）、HS-690（H モルデナイト, Si/Al=200, 5-7μm）（以上、和光純薬工業㈱製）、

及び破碎状（0.5-2.36mm）ヤシ殻活性炭、粒状（0.6-2.36mm）瀝青炭（以上、ナカライテスク㈱製）を用いた。

2.2 エチレン吸着性能評価用パルプモールドの作製

パルプの解繊と吸着剤の複合化の概略を図1に示す。パルプと吸着剤の複合化は、転動ボールミル（PM-001 アズワン㈱製）を用いて行った。1.6Lのアルミ製ポットに、段ボール原紙 12g、コピー用紙 8g、種々の吸着剤を 6g、φ20mmのアルミ製ボールを 400 又は 800g、蒸留水を 600ml の順で添加した。回転数は 200rpm とし 2 時間湿式粉碎処理を行った。

粉碎後のパルプ懸濁液に蒸留水 400ml をさらに添加し、40mesh の金網を貼り付けた平板（120mm×110mm）のパルプモールド金型と吸水機を連結し、懸濁液からパルプ試料を吸引し十分に脱水を行った。また、成形後に 120℃、3 時間乾燥前処置し、デシケーター中で放冷することで、パルプモールドを作製した。

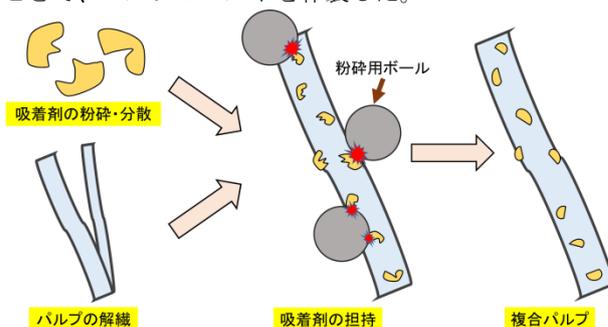


図1 ボールミルを用いたパルプと吸着剤の複合化

*1 産業技術センター 環境材料室（現化学材料室）

*2 産業技術センター 環境材料室

2.3 エチレン吸着性評価用パルプモールドの物性評価

作製したパルプモールドの表面観察は、走査型電子顕微鏡（日本電子㈱製 JSM-6510A）を用いた。パルプモールドへの吸着剤の定着率は、熱分析装置（㈱島津製作所製 DTG-50H）を用い、Air 雰囲気下（50mL/min）で、表 1 の条件で昇温した際の熱重量（TG）変化を用いて測定した。定着率は、パルプモールド中の吸着剤の吸着水脱離後の試料乾燥重量（200℃昇温時重量）と、パルプの燃焼量（200-470℃重量減少）をパルプ乾燥重量に換算した値を用いて算出した。パルプの燃焼量は、パルプの燃焼が終了し活性炭の燃焼やパルプ中に含まれる炭酸カルシウムの脱炭酸が開始する時の温度（470℃）から算出した。但し、ゼオライトの結晶水の脱離量は微量であるため、本解析では考慮しないものとした。

表 1 昇温プログラム条件

温度	昇温速度
室温-105℃	10℃/min
105℃-800℃	5℃/min

2.4 エチレン吸着性評価方法

エチレン吸着性評価については、2.2 で乾燥前処置（120℃、3 時間）したパルプモールドについて 10g 又は 30g 切り出し、1 辺を切り取ったスマートバッグ PA（ジーエルサイエンス㈱製）内に導入し、熱シーラー（加熱温度 180℃、加熱時間 3 秒、冷却温度 60℃）で密封した。また、別のバッグに 1.2L の空気（温度 23℃、湿度 50%）を入れ、純エチレンガス（ジーエルサイエンス㈱製）をガス検知管（ガステック㈱製）読み取り値で約 150ppm（±10%）に調製し、初期エチレン濃度を測定した。初期濃度測定後、パルプモールドが導入されたバッグ内に調製ガスを導入し、エチレン濃度の経時変化を測定した。測定したエチレン濃度から、エチレン残存率を求めた。なお、エチレン残存率の算出は次式によった。

$$\text{エチレン残存率}(\%) = (C1 - C2) / C1 \times 100$$

C1：吸着性評価前のエチレン濃度(ppm)

C2：吸着性評価後のエチレン濃度(ppm)

2.5 緩衝性評価用パルプモールドの作製

1.6L のアルミナ製ポットに、段ボール原紙を 24g、コピー用紙を 16g、吸着剤を 6g、φ 20mm のアルミナ製ボールを 800g、蒸留水を 600ml の順で添加した。回転数 200rpm とし、2 時間湿式粉碎処理を行った。

粉碎後のパルプ懸濁液に蒸留水 3.4L をさらに添加し、40mesh の金網を貼り付けたパルプモールド金型（図 2）と吸水機を連結し、懸濁液からパルプ試料を吸引し十分に脱水を行った。成形後 120℃で 3 時間乾燥することで、

高さ 50mm のパルプモールド（図 2）を作製した。

2.6 緩衝性評価方法

作製したパルプモールドの緩衝性は、動的圧縮特性で評価した。動的圧縮特性は、落下衝撃試験機（Lansmont 社製 MODEL23）を用いて錘を落下させた際の加速度を測定することで行った。加速度は、衝撃解析装置（Lansmont 社製 TEST PARTNER3）により測定した。落下衝撃試験に用いた錘については 1.3 又は 1.9kg の錘を用い、落下高さは 80cm とした。試験は、前処置後（温度 23℃、湿度 50%、24 時間）の試料について、温度 23℃、湿度 50%の環境下で行った。

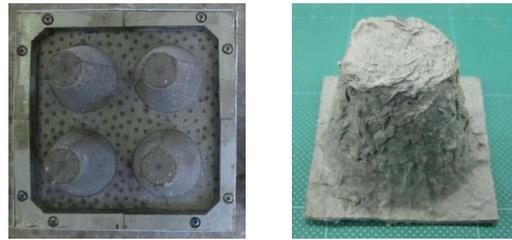


図 2 緩衝性評価用パルプモールド金型(左)と試料(右)

3. 実験結果及び考察

3.1 パルプモールドの表面観察及び定着量評価

2.2 で作製したパルプモールドについて、パルプモールド表面（金網側）の SEM 像を図 3 に示す。SEM 画像から、ゼオライト、活性炭共にパルプ繊維上又はパルプ繊維間に定着している様子が観察され、吸着剤が複合化された目的のパルプモールドが得られたことが確認された。定着の様子としては、吸着剤の種類（ゼオライト、活性炭）、親水性・疎水性、又は粒径で異なっていた。

親水性の粉状、粒状ゼオライト A-4 と Si/Al 比が高い疎水性ゼオライト（HS-320, HS-720, HS-642, HS-690）は、粉状ゼオライト A-4 を除きパルプ繊維上とパルプ繊維間に定着していた。粒状ゼオライト A-4 は、ボールミルにより粉碎された不規則な形状の約 5-10 μm の粒子がパルプ繊維上やパルプ繊維間（繊維が一部フィブリル化）に多く定着していた。疎水性ゼオライト（HS-320, HS-720, HS-642, HS-690）は、それぞれの粒子（約 5-20 μm）がパルプ繊維上やパルプ繊維間に定着していた。一方で、粉状ゼオライト A-4 では、粒子同士が凝集した状態でパルプ繊維間に定着していた。粉状ゼオライト A-4 は粒径が小さく比表面積が大きいため二次凝集しやすく、また親水性であり水との親和性が高いことから、成形の際にパルプ繊維上に定着されにくかったことが原因と推定される。

また、活性炭（破碎状ヤシ殻活性炭、粒状瀝青炭）を用いた系は、ボールミルにより粉碎された不規則な形状の粒子が定着していた。活性炭は、一部は微粒子化して

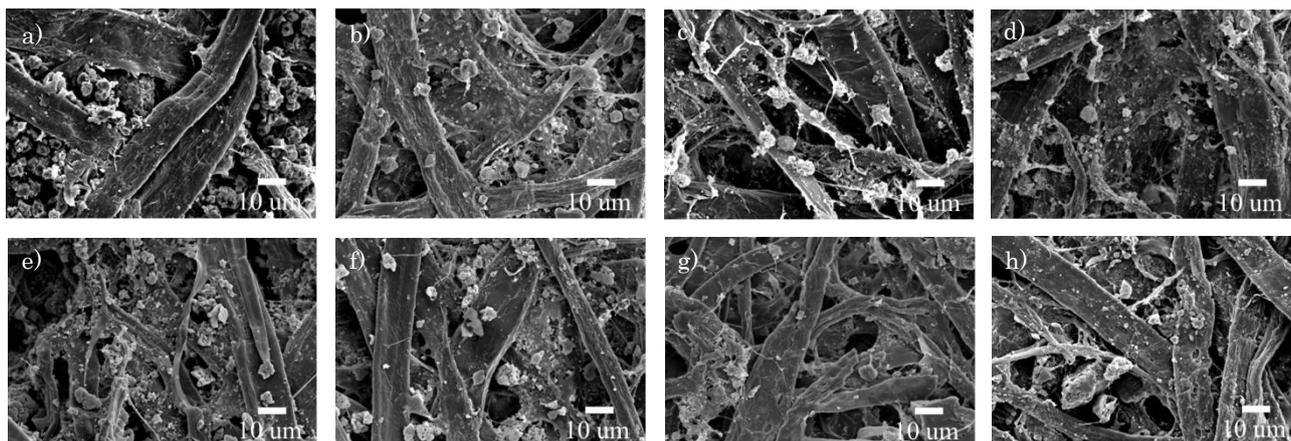


図3 パルプモールドの表面（金網側）のSEM画像

a)粉状 A-4、b)粒状 A-4、c)HS-320、d)HS-720、e)HS-642、f)HS-690、g)ヤシ殻活性炭、h)瀝青炭

いたが粉碎が十分でなく、粗大粒子（約 50-100 μm）がパルプ繊維間に定着していた。

作製したパルプモールドの吸着剤定着率を表2に示す。表2から、活性炭はゼオライトと比較し定着率が少ないことが明らかとなった。これは、用いた活性炭の粒径がゼオライトと比較し大きいため粉碎効率が悪く、未粉碎の活性炭がパルプ中に定着されなかったことが要因と考えられた。

3.2 パルプモールドのエチレン吸着性評価

粉碎用アルミナボールを 400g 用いて作製したパルプモールド（10g）について、エチレン吸着性能評価を行った結果を図4に示す。

図4の結果から、親水性であるゼオライト A-4 については、形状に関わらずエチレン吸着は見られなかった。吸着試験の前処置が 120℃であり、ゼオライトの細孔内の吸着水が完全に脱離しなかったことが要因と考えられ

る。疎水性ゼオライトや活性炭についてはエチレン吸着が見られたが、疎水性ゼオライトは活性炭と比較し吸着能は低かった。Si/Al 比が高いゼオライトほどエチレン吸着が見られるが Si/Al 比を 200 としても高いエチレン吸着能を示さないことから、活性炭のほうが効率的にエチレンを吸着できると考えられる。活性炭の中では、瀝青炭と比較しヤシ殻活性炭のエチレン吸着量が多かった。これは、活性炭の原料間の比表面積や細孔分布の違いが、エチレン吸着量に影響を与えていると考えられる。

以上の結果から、親水性ゼオライトについてはパルプモールドの乾燥温度 120℃で水を完全に脱着することが困難であり、疎水性ゼオライトについては活性炭と比較し十分なエチレン吸着能を示さなかった。従って、エチレンを効率的に除去する面では、低温で吸着水を脱離しエチレン吸着量の最も多かったヤシ殻活性炭が、本研究で検討した吸着剤の中で最も適すると考えられる。

表2 パルプモールドの吸着剤定着率

試料	粉状 A-4	粒状 A-4	HS-320	HS-720	HS-642	HS-690	ヤシ殻活性炭	瀝青炭
定着率[%w/wDRY]	19	20	18	22	20	20	16	16

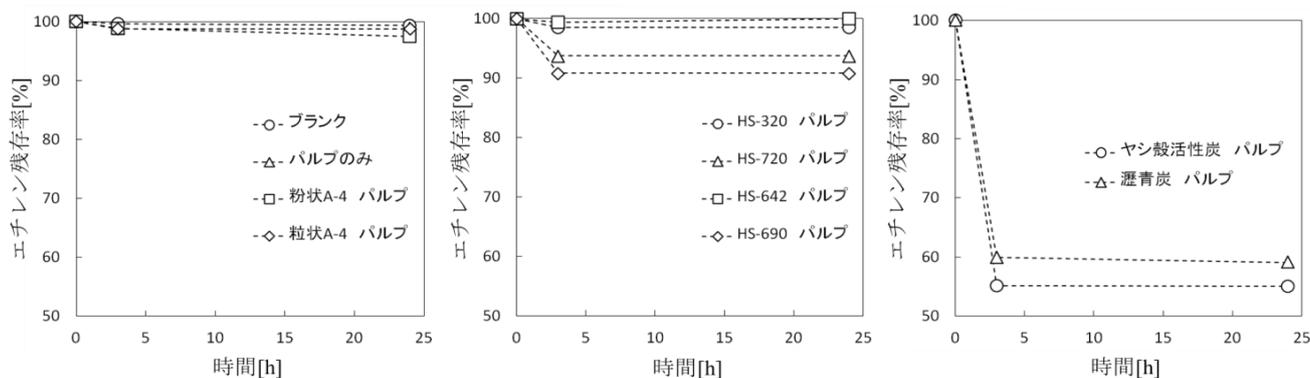


図4 パルプモールドのエチレン吸着性評価

3.3 選択した吸着剤を用いたボールミル条件の検討

エチレン吸着剤として選択したヤシ殻活性炭について、粒径を減少させパルプモールドへの吸着剤の定着率を増加させるためにボール量を 800g に増加させ再検討を行った。作製したパルプモールド表面（金網側）の状態、吸着剤定着率、及びエチレン吸着性を確認した。パルプモールド表面（金網側）の SEM 画像を **図5** に、吸着剤定着率を **表3** にそれぞれ示す。

図5 の SEM 画像から、粉碎された約 10-50 μm のヤシ殻活性炭が一部フィブリル化したパルプ繊維間に定着している様子が確認された。粉碎用アルミナボール量を増加させたことでボールと試料との接触回数が増加し、2h の粉碎でも粒径が減少した。また、ヤシ殻活性炭の粒径が減少したことや繊維のフィブリル化が進行することで、定着率が増加したと考えられる。

図6 に、ヤシ殻活性炭複合パルプモールド (30g) について、エチレン吸着性評価を行った結果を示す。作製したヤシ殻活性炭複合パルプモールドにより、約 68% のエチレンを除去できることが明らかとなった。エチレンが残存した理由としては、本条件ではヤシ殻活性炭によるエチレンの吸脱着が約 68% で平衡に達したためと推定される。エチレン除去性をさらに高めるためには、エチレン分解剤の併用が必要であると考えられた。

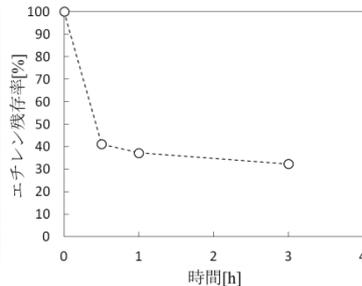
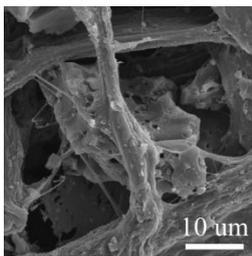


図5 パルプ中の吸着剤 **図6** エチレン吸着性評価
(ボール量 800g で作製したパルプモールド)

表3 ボール量を変化させたパルプモールドの吸着剤定着率

試料	ヤシ殻活性炭	ヤシ殻活性炭
	(ボール量 800g)	(ボール量 400g)
定着率[%w/wDRY]	22	16

3.4 パルプモールドの緩衝性評価

粉碎用アルミナボールを 800g 用いて作製したパルプモールドについて、1.3, 1.9kg の錘をそれぞれ 80cm の高さから 1 回落下させた時の衝撃波形を **図7** に示す。比較として新聞古紙 100% で作製したカップ状パルプモールド（現行品）の結果も合わせて示す。

ヤシ殻活性炭複合パルプモールドの最大加速度は、錘 1.3, 1.9kg を 80cm から落下させた場合に、現行品と同程度の最大加速度（約 40G）を示した。但し、錘 1.9kg

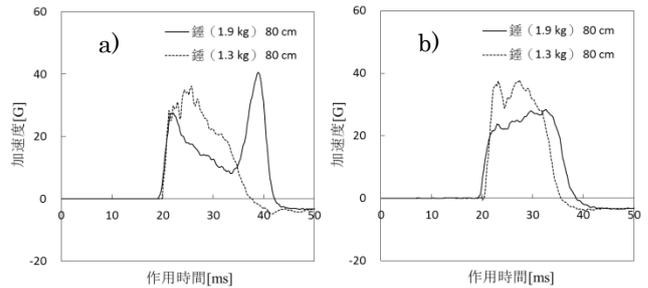


図7 パルプモールドの緩衝性評価

a) ヤシ殻活性炭複合品、b) 現行品（新聞古紙 100%）

を用いた場合に、ヤシ殻活性炭複合パルプモールドについては衝撃波形が 2 山に分かれている。これは、1 段階目にパルプモールドがつぶれ緩衝材として作用し、2 段階目に底付きが発生し加速度が上昇したためと考えられる。従って、本条件で作製したパルプモールドは、現行品と同程度の緩衝性は有することが確認できたが、衝撃に対する変形量は増加した。疎水性のヤシ殻活性炭を過剰に複合化することで、パルプ繊維間の空隙が増加し強度が低下したことが要因と考えられる。従って、使用する吸着剤の低減化を行い、緩衝材に底付きが発生するまでの繰り返し衝撃に対する耐久性を向上させることが必要である。

4. 結び

湿式ボールミルを用いてヤシ殻活性炭をパルプに複合化することで、エチレン吸着性と緩衝性を合わせ持つ機能性パルプモールドを作製することができた。今後は、エチレン分解剤の併用により、さらなるエチレン除去性の向上に取り組む予定である。

付記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構 平成 26-27 年度研究成果展開事業 研究成果最適展開プログラム (A-STEP) フィージビリティスタディ【FS】ステージ探索タイプの研究開発にて実施した内容の一部である。

謝辞

本研究を実施するにあたり、ご助言・ご協力いただきました株式会社名古屋モールドに感謝いたします。

文献

- 1) 佐藤, 中川, 水野: 愛知県産業技術研究所研究報告, **3**, 22 (2004)