

## 研究論文

## 耐水パルプモールドの開発

村松圭介\*<sup>1</sup>、飯田恭平\*<sup>1</sup>、林直宏\*<sup>1</sup>、佐藤幹彦\*<sup>1</sup>

## Development of Water Resistant Molded Pulp

Keisuke MURAMATSU\*<sup>1</sup>, Kyohei IIDA\*<sup>1</sup>, Naohiro HAYASHI\*<sup>1</sup> and Mikihiko SATO\*<sup>1</sup>Industrial Research Center\*<sup>1</sup>

パルプモールドは軽量で生産性が高く、容易にリサイクル可能であるため様々な製品の包装に利用される。しかし、パルプを原料としているため水に濡れると強度が極端に下がり、屋外用途には不向きだった。そこで本研究では、パルプモールドをリン酸エステル化することで耐水性の付与を試みた。添加方法として、成形したパルプモールドを添加剤溶液に浸漬する浸漬法と、パルプモールドの製造工程中に添加剤を混合する内添法を検討し、いずれの方法においてもパルプモールドに耐水性を付与することができた。

## 1. はじめに

パルプモールドは、段ボールや新聞紙などのパルプを原料として作られるリサイクル可能な成形品であり、鶏卵や果物用のトレイ、工業製品の緩衝固定材として広く利用されている。昨今、環境志向の高まりにより物流用パレットや植木鉢へもパルプモールドの利用が進んでいる。これらの用途では、屋外に置かれるなど水に濡れる可能性があるが、パルプモールドは湿潤強度(水濡れ時の強度)が極めて低く、対策が無ければ割れや潰れが発生する恐れがある。

紙材料の湿潤強度向上には以前から湿潤紙力増強剤が使用されており、その中で最も多用されるのはポリアミドポリアミン-エピクロロヒドリン樹脂である。しかし、この樹脂は製造時に人体に有害な 1,3-ジクロロ-2-プロパノールを少量生成する。この物質は、令和 5 年度から「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律(PRTR 法)」による排出量監視の対象となる環境負荷の高い物質でもあり、人にも環境にも優しい新たな湿潤強度向上の手法が求められている。

そこで、本研究ではパルプモールドの主成分であるセルロースをリン酸エステル化することで湿潤強度向上を検討した。この方法は紙の引張強度向上に関する報告<sup>1)</sup>があるものの、圧縮強度に関する報告は見られない。また、セルロースを十分リン酸エステル化するには 130℃~150℃で 1 時間以上要する<sup>1),2)</sup>ため、抄紙系内で行うにはコストや生産性の面で不利と思われた。しかしパルプモールドは元々乾燥温度が 150℃以上と高く、乾燥時間も 10 分以上と比較的長い。そこで、既存の工程内で無理なく処理できる可能性があると考え検討を行った。

## 2. 実験方法

## 2.1 パルプモールドの作製

## 2.1.1 添加剤

添加剤は、リン酸二水素アンモニウム(中国産肥料用:以下、リン酸塩)及び尿素(中国産肥料用)を重量比 1:1 で混合して用いた。リン酸二水素アンモニウムはセルロースをリン酸エステル化可能な化合物の中でも特に安価に入手可能であり、尿素はその酸性を抑制して変色を軽減するために必要である<sup>3)</sup>。重量比については、防災パルプモールドの作製<sup>4)</sup>において実績のある条件を用いた。

## 2.1.2 浸漬法

図 1 に示す円錐台形で厚さ 2~3mm のパルプモールドを添加剤水溶液に 10 分間浸漬し、180℃の送風乾燥機内に静置して所定の時間乾燥した。

## 2.1.3 内添法

(株)名古屋モールド所有の試作機を用いて作製した。1wt%パルプスラリーにリン酸塩及び尿素を重量比 1:1 で添加して 5 分間攪拌し、それを図 1 と同じ形状に抄き上げた。抄き上げた成形品は 150~170℃の熱風により約 15 分乾燥した。



図 1 パルプモールド試料形状

\*1 産業技術センター 環境材料室

## 2.2 湿潤圧縮強度評価

作製したパルプモールドについて、水濡れ時の圧縮強度(湿潤圧縮強度)を評価した。パルプモールドを1時間水に浸漬し、取り出してすぐに図2のとおり万能試験機(ミネベア(株)製 TGE-10kN)による平面圧縮試験を実施した。浸漬時間について、1時間で十分吸水しなかった試料は浸漬時間24時間とした。

## 2.3 断面の微小部蛍光 X 線測定

パルプモールド断面のリン酸の分布を測定するため、パルプモールドの平面部分をかみそり刃で切断し、得た断面を蛍光 X 線によりリン元素マッピングした。測定にはマイクロ XRF 分光計(BRUKER 製 M4 TORNADO)を使用し、測定間隔 20 $\mu$ m でマッピングを行った。

## 2.4 固体 $^{31}\text{P}$ 核磁気共鳴(NMR)測定

試料中のリン酸の化学状態を確認するため、試料の表面をセラミックヤスリで削り取り、核磁気共鳴装置(日本電子(株)製 JNM-ECA600( $^1\text{H}$  観測周波数 600MHz))を使用して固体  $^{31}\text{P}$  NMR 測定を行った。

試験条件は測定間隔 30s、積算回数 512 回、試料回転数 10kHz として DD/MAS 測定を行った。外部標準としてリン酸二水素アンモニウム結晶を用い、化学シフト 0.8ppm となるよう補正した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 添加剤濃度と試料重量

浸漬法における添加剤濃度と、試料の処理前に対する処理後の重量増加率との関係を図3に示す。このとき乾燥時間は35分に固定した。添加剤濃度と重量増加率の間には線形性が見られた。添加剤濃度が高いほど、より多くの添加剤がパルプに固着したと考えられる。

また、添加剤濃度 1wt%未満では添加前より重量が減少するなど、浸漬・乾燥を経た試料は重量が減少することが分かった。これはパルプの角質化が主な原因と考えられる。角質化とは、パルプを高温で乾燥したとき、パルプを構成するセルロースの繊維間で水が失われて繊維同士が接近し、強固な水素結合が形成する現象を指す。このとき生成した強固な水素結合は再度水を吸収することができないため、今回の試料ではパルプの含水率が低下し、重量も減少したと考えられる。

### 3.2 湿潤圧縮強度

#### 3.2.1 浸漬法

浸漬法による処理時のパルプモールドの乾燥時間と湿潤圧縮強度の関係を図4に示す。このとき添加剤濃度は2wt%に固定した。また、添加剤濃度と湿潤圧縮強度の関係を図5に示す。このとき乾燥時間は35分に固定した。

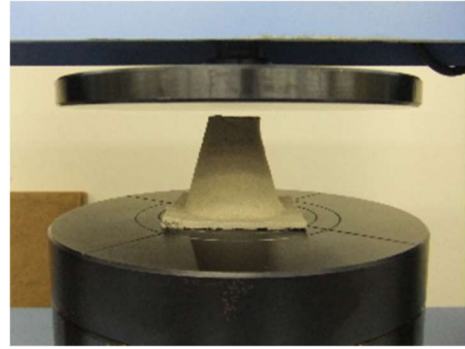


図2 圧縮試験状況

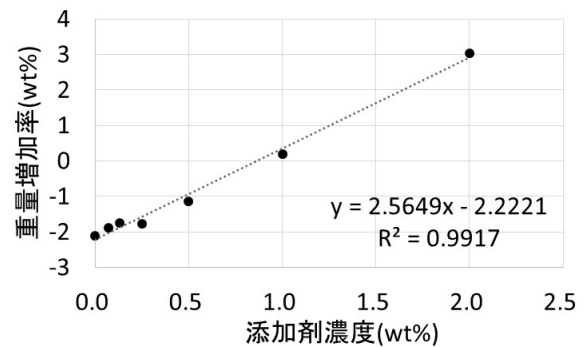


図3 添加剤濃度と試料に対する定着量の関係(n=6)

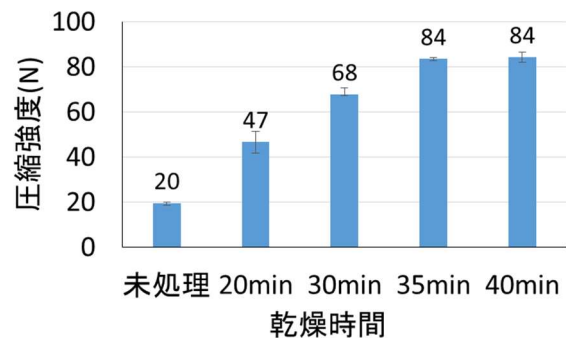


図4 乾燥時間と湿潤圧縮強度の関係(n=3)

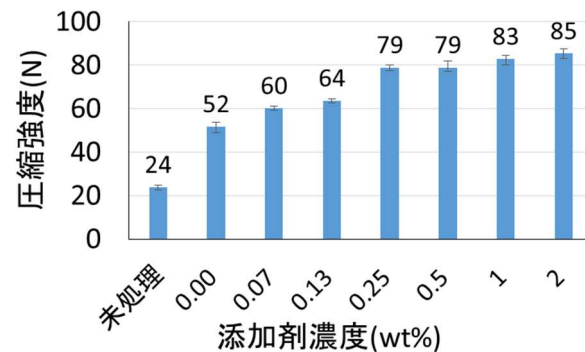


図5 添加剤濃度と湿潤圧縮強度の関係(n=3)

図 4 から、乾燥時間が湿潤圧縮強度に与える影響は大きく、35 分以上の乾燥で未処理の約 4 倍の強度が得られることが分かった。

図 5 の添加剤濃度の検討では、添加剤なしで処理した(水に漬けて乾燥しただけの)試料でも湿潤圧縮強度向上が確認された。これもまたパルプの角質化が原因と考えられる。角質化で生じた強固な繊維間水素結合は水に浸けてもほぐれない立体構造を形成し、湿潤強度向上に寄与したと思われる。

添加剤を加えた試料では更に強度が向上し、特に濃度 0.25wt% 以上において大幅な向上が見られた。この強度向上はリン酸エステル化によるセルロース繊維間架橋と、リン酸の脱水作用による角質化の促進が要因と考えられる。

### 3.2.2 内添法

内添法を浸漬法と比較した結果を図 6 に示す。内添法の試料は浸漬法のように高い強度を示さず、無添加とほぼ変わらない値となった。これは乾燥条件が比較的低温であったことが原因と思われる。そこで、湿潤強度を測定する前に 180℃の送風乾燥機で追加の乾燥を実施した。すると、追加乾燥 20 分で浸漬法とほぼ同じ強度が得られ、乾燥時間を延ばすと強度は更に向上した。追加乾燥 80 分のとき、湿潤圧縮試験時の 1 時間の水浸漬では十分に吸水しなかったため、浸漬時間を 24 時間として十分吸水した状態で圧縮強度を測定した。

図 7 に追加乾燥時間と重量増加率の関係を示した。乾燥時間が延びるほど重量は減少した。重量減少の要因としてはパルプの角質化・セルロースのリン酸エステル化による脱水及び尿素的分解が考えられる。どの要因もセルロース繊維間の分子排除と強固な結合形成に寄与するため、乾燥時間が長いほど湿潤圧縮強度が向上したことを説明できる。

### 3.3 微小部蛍光 X 線測定

リン元素マッピングの結果を図 8、図 9 に示す。それぞれ上から光学写真、リン元素マッピング図、試料深さーリン強度図である。図 8 の浸漬法試料は添加剤濃度 0.5wt%、乾燥時間 35 分の試料を用いた。図 9 の内添法試料は添加剤濃度 0.5wt% とし、作製後に 30 分の追加乾燥をしたものである。マッピング図中の明るい箇所はその図内で相対的にリンが多いことを示しており、試料深さーリン強度図はマッピング図中の白点線部分の明度を縦軸に取ってリンの強度分布を示した図である。

リンは浸漬法、内添法に関わらず表面付近に多いことが分かった。内添法でも表面に偏った理由は、乾燥時に表面から乾燥が進行することで内部の溶液が表面に移行し、集積したためだと考えられる。この表面のリン酸

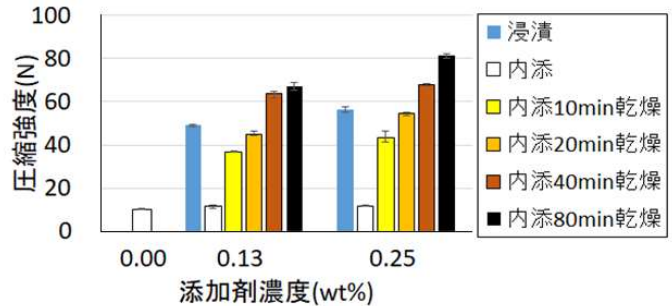


図 6 浸漬法と内添法の湿潤圧縮強度比較(n=3)

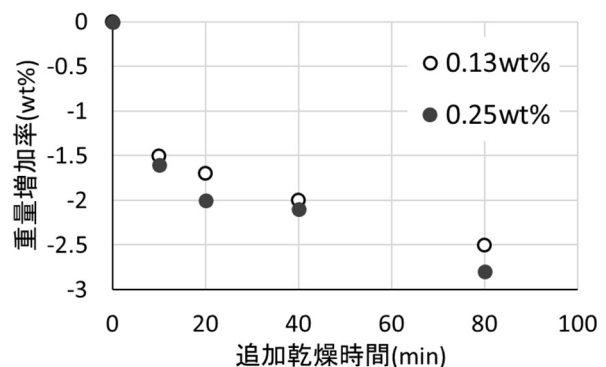


図 7 追加乾燥時間と重量増加率の関係(n=6)

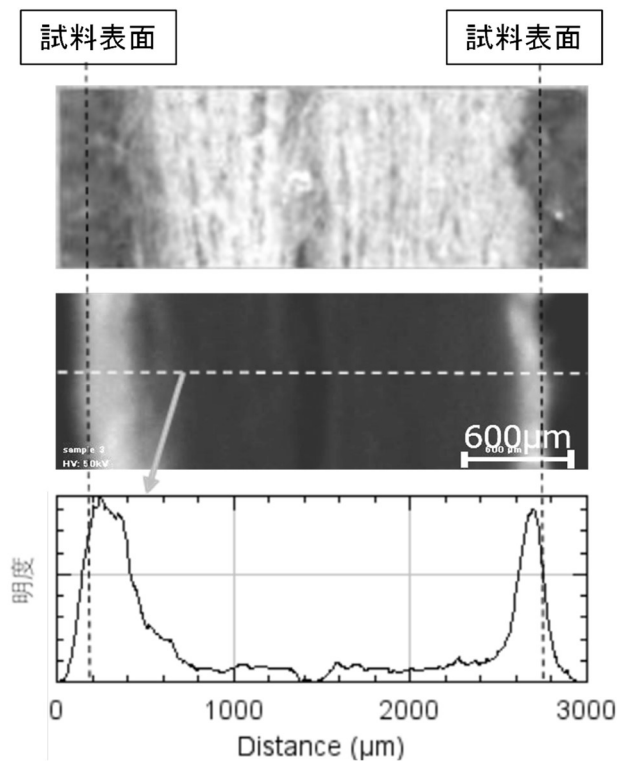


図 8 微小部蛍光 X 線測定結果(浸漬法)

(上：光学写真、中：リン元素マッピング、  
下：試料深さーリン強度図)

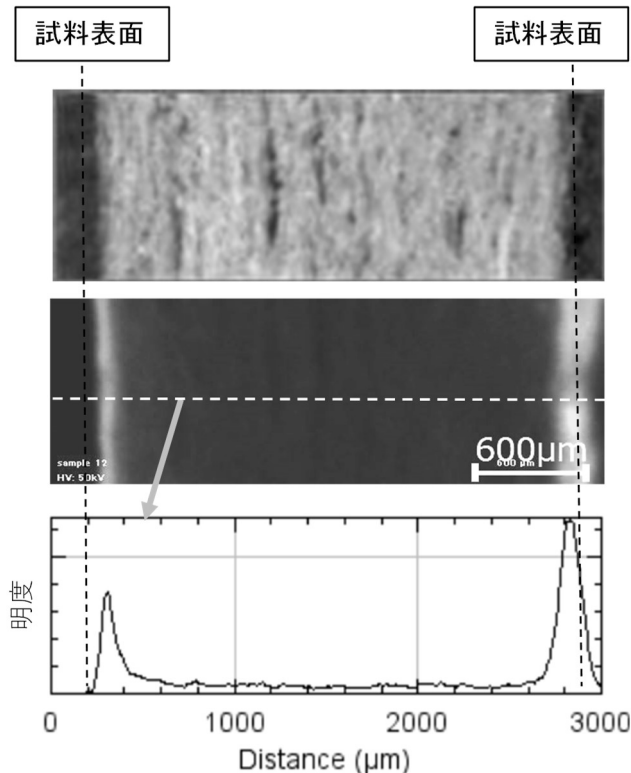


図9 微小部蛍光 X 線測定結果(内添法)  
(上: 光学写真、中: リン元素マッピング、  
下: 試料深さ-リン強度図)

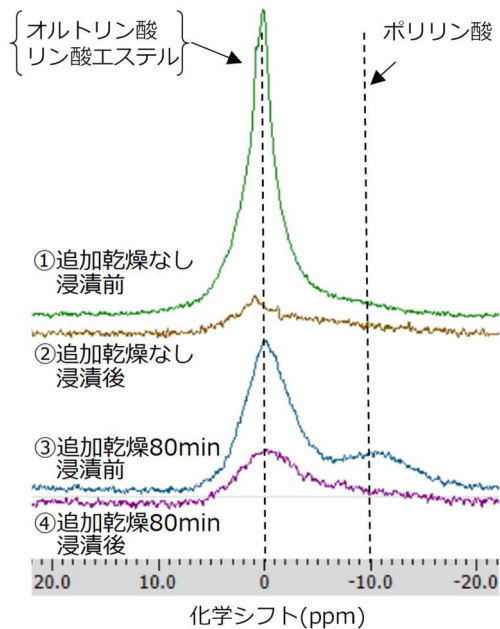


図10 固体  $^{31}\text{P}$  NMR 測定結果

エステル化が湿潤強度向上に寄与していると思われるため、何らかの方法で内部までリン酸エステル化することができれば更に強度を向上させられる可能性がある。

また、光学写真とマッピングを比較すると、リンの多い箇所は概ね写真で褐変した部分に一致した。リン酸の集中と高温の環境によって部分的に炭化が進行したものと考えられる。

### 3.4 固体 $^{31}\text{P}$ 核磁気共鳴(NMR)測定

内添法で作製した添加剤濃度 0.5wt% の試料について、追加乾燥無しの試料①、追加乾燥を 80 分実施した試料③、そしてそれらを水に浸漬した後の試料②、④の  $^{31}\text{P}$  NMR を測定した結果を図 10 に示す。試料①、③では、いずれも 0ppm にピークが確認された。これはオルトリン酸の塩またはエステルとみられる。浸漬後の試料②、④のスペクトルを見ると、追加乾燥を実施しなかった試料②において 0ppm のピークがほぼ消失した。これより試料①で 0ppm のピークが示したリン酸の多くが塩などの水に溶解可能な状態であったことが分かった。それに対して追加乾燥を行った試料④は浸漬後も試料③と同じ 0ppm にピークが残存していた。追加乾燥によりセルロースのリン酸エステル化が進行し、水で簡単に外れない共有結合が形成されたためと考えられる。

さらに、追加乾燥後の試料③では-10ppm にポリリン酸とみられるピークが現れた。リン酸が追加乾燥により縮合したものと思われるが、これは浸漬とともに消失し、湿潤強度に寄与するものではなかったことが分かった。

湿潤強度に寄与しない状態のリン酸が確認されたことから、セルロースのリン酸エステル化をより効率的に行うことで添加量削減や強度向上を達成できる可能性が示唆された。

## 4. 結び

浸漬法と内添法のいずれにおいても、0.25wt% 程度の添加剤濃度と十分な乾燥があれば湿潤圧縮強度が未処理時の 3 倍を超える耐水性の高いパルプモールドを作製できることが分かった。

今後、添加条件や乾燥条件の最適化などでより簡易に高強度のパルプモールドを作製する方法を探索しつつ、製品化を目指していく。

## 文献

- 1) 山本純士, 市浦英明, 大谷慶人: 第 68 回日本木材学会大会予稿集, K15-P-11(2018)
- 2) 勝浦嘉久次, 稲垣 訓宏: 工業化学雑誌, **69**(4), 681-685(1966)
- 3) Fleur Rol, *et al.*: Carbohydrate Polymers, **229**, 115294(2020)
- 4) 村松圭介, 飯田恭平, 林直宏, 佐藤幹彦: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **10**, 38-39(2021)