

令和元年6月4日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K07810

研究課題名(和文)水環境浄化シートへの適用を目指したイオン液体を活用した新規湿潤紙力増強法の確立

研究課題名(英文) Ionic liquid treatment for increasing the wet strength of paper for aqueous environment purification

研究代表者

市浦 英明 (Ichiura, Hideaki)

高知大学・教育研究部自然科学系農学部門・准教授

研究者番号：30448394

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体である1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド([BMIM]Cl)を用いて、紙に処理を行い、湿潤紙力に及ぼす影響を検討した。最適な処理条件の確立を試みた。湿潤引っ張り試験の結果、イオン液体で処理した紙の湿潤引っ張り強度向上が確認された。イオン液体処理により、紙表面のセルロースが一部溶解し、セルロースフィルムが形成されたことが起因していると考えられる。回収し、再利用した[BMIM]Clを用いて浸漬処理した紙の湿潤紙力増強効果は、バージンイオン液体と同等であった。この手法は、従来難しかった活性炭含有紙を水中で撪拌しながら有効でき、水環境浄化を効率的に行うことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ティッシュペーパーには、湿潤紙力増強剤であるポリアミンアミドエピクロロヒドリン樹脂(PAE)が使用されている。このPAEの製造過程で生成する有機系塩素化合物は、PRTR法の規制対象となっている。本研究の手法を用いれば、現在、使用されているPAEが不要となり、環境への負荷を減らすことが可能である。また、全て天然成分のセルロース成分からなる湿潤紙力増強紙の調製が可能であり、学術的にも意義がある。

研究成果の概要(英文)：Ionic liquid treatment for increasing the wet strength of paper was studied. The treatment conditions with the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl) were investigated for improvement of the wet strength. The wet strength of the paper was improved by the [BMIM]Cl treatment. This could be attributed to formation of a cellulose film on the paper surface after partial dissolution of cellulose fibers in the paper with [BMIM]Cl treatment. The [BMIM]Cl used for the treatment was recovered by vacuum distillation and dehydration was used to treat new paper. This recovered [BMIM]Cl had the same function as the virgin [BMIM]Cl in enhancing the wet strength. The paper containing activated carbon treated with [BMIM]Cl could be stirred in aquatic environment and then, could remove the pollution in aquatic environment.

研究分野：パルプ紙

キーワード：湿潤紙力 イオン液体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

通常紙は、水分を吸収した場合、紙の構成成分であるセルロース繊維間の結合が切断され、水に対する耐久性が低い。そのため、樹脂の紙への塗工などの手法が用いられている。特に、湿潤紙力増強剤である PAE は、湿潤紙力を付与するために最も多く利用されている。この PAE がセルロース繊維に定着し、架橋構造を形成することにより、紙に湿潤紙力（水に濡れた状態での紙力強度）を付与することができる。この処理により、ティッシュペーパーなどの衛生材料や耐水性段ボールなどの梱包材料として、紙を利用することを可能にしてきた。しかしながら、PAE は、原料の 1 つであるエピクロロヒドリン由来の副生成物 “1,3 - ジクロロ - 2 - プロパノール” が少量残存する。これは、化学物質把握管理促進法の対象物質で、人の健康や生態系に有害性があると認められる化学物質となっている。この物質の排出量の 8 割以上がパルプ・紙・紙加工品製造業から排出されており、その対応が求められてきた。

2. 研究の目的

本研究では、イオン液体である [BMIM]Cl を活用した新規湿潤紙力増強手法を確立する。さらに、調製した機能紙を水環境浄化材料としての応用展開を図る。

具体的な検討項目は、(I) 紙に対する [BMIM]Cl 処理条件の検討、(II) 使用した [BMIM]Cl の再利用の検討、(III) 水環境浄化能を有す機能紙への応用展開の 3 点に集約される。(I) では、湿潤紙力強度を有す紙の最適な処理条件の検討、(II) では、使用し回収した [BMIM]Cl の性能評価、(III) では、水環境浄化に最適な機能紙調製条件を検討し、水環境浄化シートへの展開を試みる。

(I) 紙に対する [BMIM]Cl 処理条件の検討

イオン液体として、[BMIM]Cl を使用して、紙への浸漬処理条件を検討する。温度条件、処理時間、パルプ繊維の影響を解明し、紙中のセルロース繊維の部分溶解条件を確立する。そして、湿潤紙力強度および乾燥紙力強度がともに優れた条件を明らかにする。

(II) 使用した [BMIM]Cl の再利用の検討

[BMIM]Cl の浸漬処理で部分溶解したセルロースは、貧溶媒であるエタノールに浸漬処理し、溶解したセルロースの析出により、本申請の湿潤紙力増強紙を調製する。そのため、処理後には、[BMIM]Cl-エタノール混合液が生じる。本項目では、この混合液から減圧蒸留により回収した [BMIM]Cl を用いて、(I) の処理に使用し、その性能評価を行う。

(III) 水環境浄化能を有す機能紙への応用展開

図 1 に示した特徴を活用して、従来適用が難しかった紙の水環境下での応用展開を目的として、高度浄水処理に適用可能な水環境浄化シートの創製を目指す。製紙工場などの排水に含まれる色素化合物の除去システムへ適用可能な機能紙の調製を行う。活性炭やゼオライトなどの吸着剤を複合化させた機能紙の調製条件とその紙に対する [BMIM]Cl 処理条件が湿潤紙力強度と水質浄化機能に及ぼす影響を検討し、水環境浄化能を有す機能紙調製条件の最適化を図る。

3. 研究の方法

ろ紙 (ADVANTEC、No.2 55 mm) を用いて、イオン液体処理を行い、湿潤紙力増強紙の調製を行った。[BMIM]Cl 20 g をシャーレに入れ、80°C に加熱し、ろ紙を 5 秒から 30 秒間浸漬した。その後シャーレに入れたエタノールに 1 分間含浸後、蒸留水で洗浄した。硝酸銀溶液を用いて、白色沈殿がなくなるまで、洗浄した。プレス乾燥機 (105 °C, 1.1 MPa, 5 min) で乾燥させ、湿潤紙力増強紙を調製した。実験で使用した [BMIM]Cl と洗浄後の蒸留水およびエタノール混合液をエバポレーターで 95 hPa、50 °C で蒸留を行い、使用した [BMIM]Cl を回収した。回収した [BMIM]Cl は 105°C で、1 時間から 9 時間脱水を行った。

調製したろ紙は、走査型電子顕微鏡、X 線回析および接触角試験を行い、キャラクタリゼーションを行った。

調製したろ紙は、乾燥引っ張り試験および湿潤引っ張り試験を行った。湿潤引っ張り試験は、試料をシャーレにいれ、蒸留水 (45 ml) を加えて 1 時間浸漬させた後、引っ張り試験を行った。ほぐれやすさは、100 ml の蒸留水を入れたサンプル管の中に、調製したろ紙をいれ、一定速度で上下に 50 回振とうすることにより評価した。

活性炭含有紙は、手漉き抄紙器により調製した。調製した紙を加熱した少量の [BMIM]Cl に浸漬後、80°C のガラス板に挟み、一定時間加熱した。エタノールおよび蒸留水を用いて洗浄後、プレス乾燥を行った。活性炭含有紙はメチレンブルー (MB) を用いて、調製した紙の染料除去性能を評価した。

4. 研究成果

図 1 にほぐれやすさ試験の結果を示す。ブランクであるろ紙とイオン液体で処理したろ紙を比較すると、ブランクは元の形状を維持できず、セルロース繊維が分散した。一方、イオン液体で処理したろ紙は、セルロース繊維が水中でほぐれず、シート形状を維持した。わずか 5 秒間のイオン液体処理で、湿潤紙力の付与が可能であった。

調製したろ紙の親水性を検討するために行った動的接触角試験の結果を図 2 に示す。ブランクのろ紙は、300 ms で完全に水分を吸収した。一方、イオン液体で処理したろ紙は、処理時間に関わらず、400 ms で水分を吸収した。これらの結果は、ブランクとほぼ同じ結果であり、親水性を維持した状態で湿潤紙力が向上したことを示す。

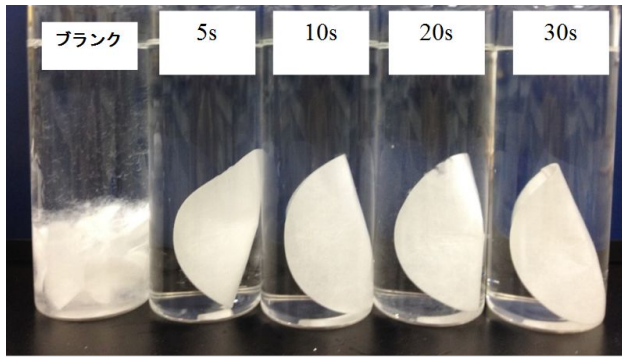


図1 ほぐれやすさ試験

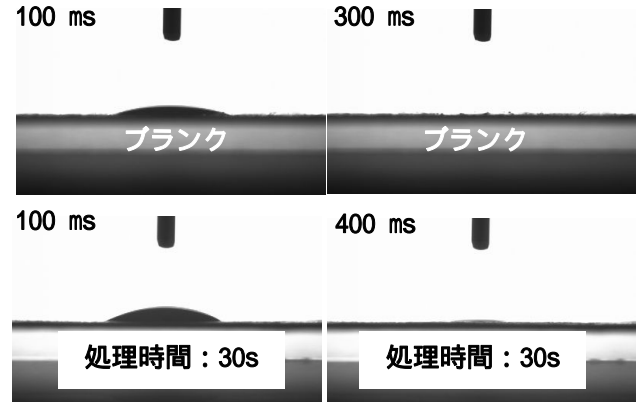


図2 接触角試験

湿潤引っ張り試験の結果を図3に示す。ブランクである紙とイオン液体で処理した紙を比較した場合、湿潤引っ張り強度の向上が確認された。また、処理時間が長くなるにつれて、湿潤引っ張り強度は高くなった。乾燥引っ張り試験の結果、ブランクの紙と比べると、イオン液体で処理した紙の乾燥強度は高くなった(図4)。湿潤引っ張りおよび乾燥引っ張り強度から算出した湿潤紙力残留率(図5)は、イオン液体で処理した紙は、ブランクの紙と比較して高く、処理時間が長くなるにつれて、高くなった。

イオン液体で処理した紙のSEM画像を図6に示す。イオン液体で処理した場合、セルロース繊維間にセルロースフィルムの生成が確認された。X線回析の結果を図7に示す。イオン液体での処理時間が長くなるにつれて、セルロース型に由来するピークが減少する傾向を示した。イオン液体を用いてセルロースフィルムを調製した場合、セルロース型からアモルファスセルロースに変化する。このことから、イオン液体処理により、紙表面のセルロースが一部溶解した結果、セルロースフィルムが形成され、アモルファスセルロースが生成したと考えられる。イオン液体から調製したセルロースフィルムの湿潤強度は、向上することが示されている。よって、イオン液体処理による乾燥および湿潤紙力強度の向上は、セルロースフィルムの生成に起因していると考えられる。

再生イオン液体の含水率とほぐれやすさ試験の関係を図8に示す。含水率が高い場合、シート形状の維持が難しかった。一方、乾燥させ、含水率が0%の場合、シート形状を維持できた。この場合の湿潤引っ張り強度は、約0.2 kN/mであった。この値は、バージンイオン液体で5秒間処理した場合と同等の値であり、再生イオン液体の利用可能性が高いことが示された。

調製した活性炭含有紙にイオン液体を用いて湿潤強度の付与を行った。図9にNBKP活性炭含有紙のほぐれやすさ試験を示す。ほぐれやすさ試験の結果より、イオン液体未処理の場合、形状を保つのが困難であった。一方、イオン液体処理をした場合、いずれの条件でもシート形状を保つことが可能であった。さらに、イオン液体処理時間がわずか5秒間でもシートに湿潤紙力を付与することができた。図10にNBKP活性炭含有紙の強度試験結果を示す。図より、乾燥引張強度・湿潤引張強度ともにイオン液体処理時間が増えるほど、強度が向上する傾向が観察された。これは、イオン液体処理により、シート表面のセルロースが溶解・固着し、紙中のセルロースのフィルム化が生じたためであると考えられる。さらに、図より活性炭含有率が、紙力強度への大きな影響は観察されなかった。

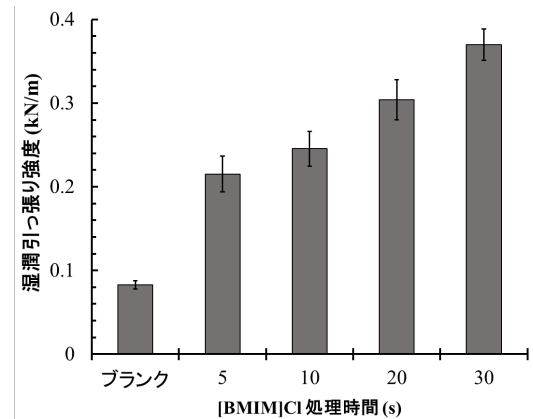


図3 湿潤引っ張り試験

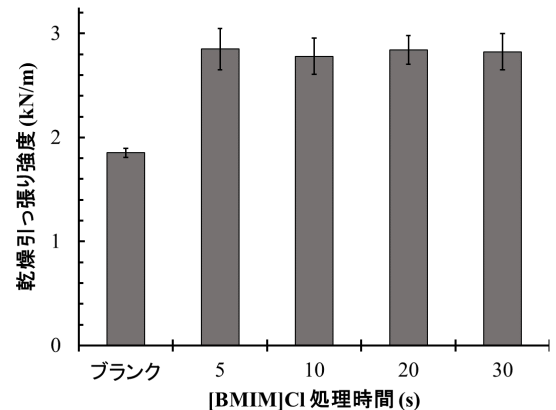


図4 乾燥引っ張り試験

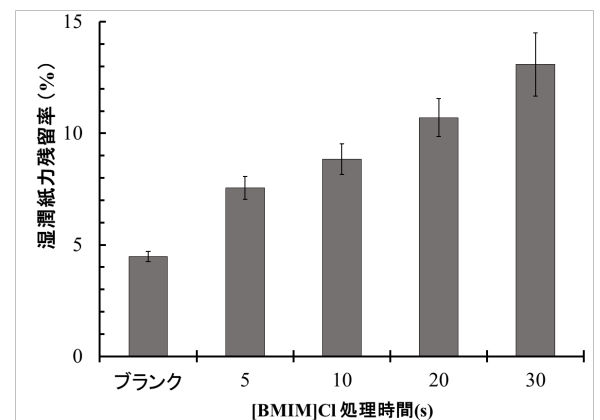


図5 湿潤紙力残留率

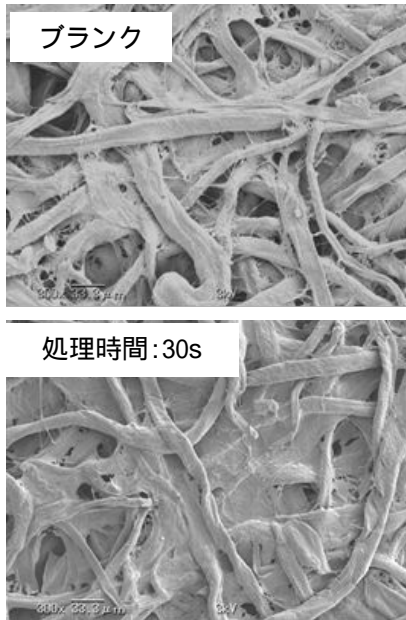


図6 処理したろ紙のSEM画像

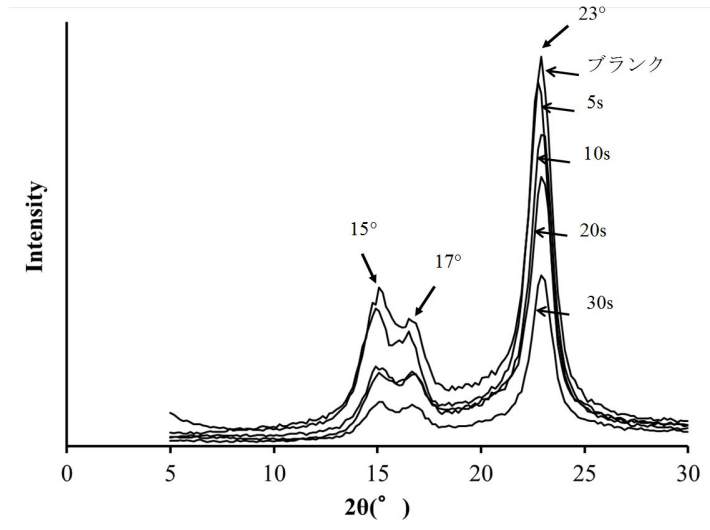


図7 処理したろ紙のX線回折

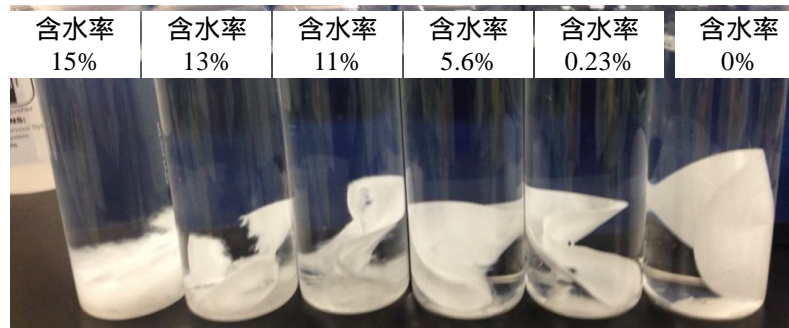


図8 再生イオン液体で処理したろ紙のほぐれやすさの試験

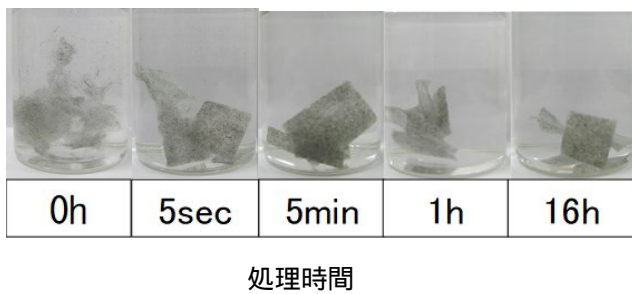


図9 NBKP 活性炭含有紙 (3%) のほぐれやすさ試験

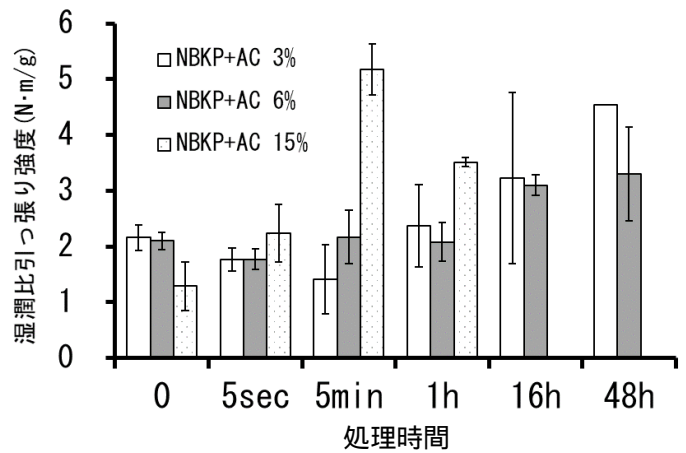


図10 NBKP 活性炭含有紙 (3%) の湿潤紙力

図11にNBKP活性炭含有紙を攪拌と静置条件と吸着性能の関係を示す。グラフより、(b)静置条件と比較して、(c)攪拌条件 100rpm では明らかに攪拌条件のほうが吸着速度が速かった。これにより、本研究の活性炭シートは、攪拌条件で使用のほうが適していた。一方で、攪拌速度については(c)攪拌条件 100 rpm、(d)攪拌条件 200 rpm、(e)攪拌条件 300 rpmには大きな差はみられなかったため、攪拌速度による吸着速度への影響は小さかった。

図12より、ブランクは活性炭がない状態なので残存率はほぼ100%である。イオン液体処理0hの場合、残存率は47%であるが、処理時間が5min、1h、16hと増えることに残存率が少しずつ増加し、イオン液体処理48hの場合62%であった。つまり、シート調製時にイオン液体処理時間が長くなるほど、染料吸着能は減少していくことが示唆された。これは、イオン液体処理時間が長いほど、セルロースが溶解しシート中の活性炭の細孔を埋めていると考えられる。

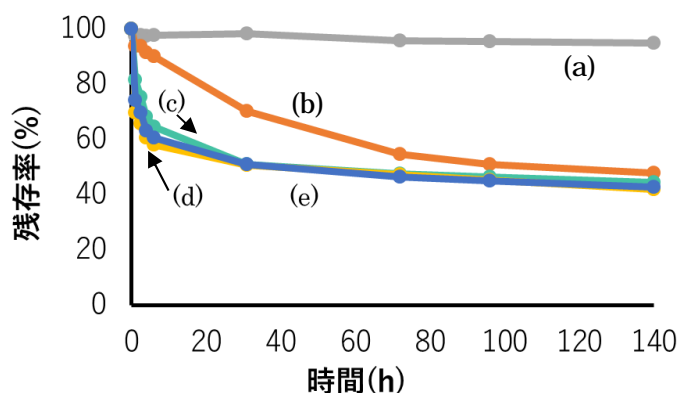


図 11 活性炭含有紙 (NBKP-6%, IL-5min × 2) の静置条件と攪拌条件と MB 吸着能の関係
 (a) ブランク、(b) 静置条件、
 (c) 攪拌条件 100rpm、(d) 攪拌条件 200rpm、
 (e) 攪拌条件 300rpm

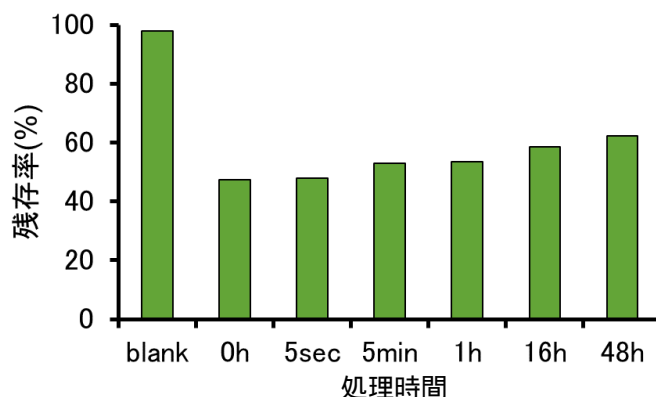


図 12 48h 経過時における活性炭含有紙 (3%) のイオン液体含浸時間と吸着能の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

1. 市浦英明、"バイオマス材料である紙をベースとした水環境浄化シート"、WEB Journal、195、19-21 (2018). (査読なし)
2. 市浦英明、"今後の介護・医療現場に期待されるインテリジェント機能紙"、WEB Journal、192、23-26 (2018). (査読なし)
3. Ichiura H., Hirose Y., Masumoto M., Ohtani Y., "Ionic liquid treatment for increasing the wet strength of cellulose paper", Cellulose, 24(8), 3469-3477 (2017). DOI: 10.1007/s10570-017-1340-8 (査読あり)
4. Kawahara Y., Ichiura H., Ohtani Y., "Preparation of a temperature-responsive smart paper using a molecularly imprinted polymer and lipid bimolecular membrane", Journal of Applied Polymer Science, 134(9) (2017) DOI: 10.1002/APP.44530. (査読あり)
5. 市浦英明、"イオン液体を活用した湿潤紙力増強手法と水系での応用"、紙パ技協誌、71(11) 13-16、(2017) (査読なし)
6. 市浦英明、"温度応答性を有するインテリジェント機能紙の開発"、加工技術、52(5) 241-247 (2017). (査読なし)
7. Ichiura H., Sakamoto S., Ohtani Y., "Preparation of Release-Paper-Free, Pressure-Sensitive-Adhesive Paper Using an Interfacial Polymerization Reaction on the Paper Surface", Industrial & Engineering Chemistry Research, 55(4), 961-966 (2016). DOI: 10.1021/acs.iecr.5b04548 (査読あり)

〔学会発表〕(計 18 件)

1. 山本純士、市浦英明、大谷慶人、イオン液体処理を用いた紙の表面機能化、第 69 回 日本木材学会、北海道、2019 年 3 月 14-16 日。
2. 山本純士、市浦英明、大谷慶人、イオン液体処理パルプの添加が紙の機能におよぼす影響、第 69 回 日本木材学会、北海道、2019 年 3 月 14-16 日。
3. Hideaki Ichiura and Hiroko Nakaoka, "Recycling technique of pulp in disposal diaper waste using ozone oxidation", 12nd International Conference "Challenges in Environmental Science and Engineering", Bangkok, Thai, November 4-8 2018.
4. 山本純士、市浦英明、大谷慶人、イオン液体処理による紙の機能化、第 30 回 日本木材学会 中国・四国支部、高知、2018 年 9 月 13 日。
5. 山本純士、市浦英明、大谷慶人、尿素とリン酸からなるリン酸エステル化試薬を用いた湿潤紙力増強法の開発、第 30 回 日本木材学会 中国・四国支部、高知、2018 年 9 月 13 日。
6. 山本純士、市浦英明、大谷慶人、尿素とリン酸を活用した湿潤紙力増強手法、第 85 回 紙パルプ研究発表会、東京、2018 年 6 月 20-21 日。
7. 山本純士、市浦英明、大谷慶人、紙へのリン酸エステル化処理による湿潤紙力増強紙の開発、第 68 回 日本木材学会、京都、2018 年 3 月 14-16 日。
8. 市浦英明、異分野への展開が期待される新しい機能紙創製技術、第 3 回 四国オープンイノベーション ワークショップ in 高知、高知、2018 年 1 月 31 日。
9. 市浦英明、"紙表面上での界面重合反応を活用した機能紙の開発およびその応用展開"、第

- 159 回 粘着研究会、大阪、2018 年 1 月 26 日
10. Hideaki Ichiura, Yuka Hirose, Yoshito Ohtani, "Cellulose paper containing catalyst with high water resistance for Green Engineering application", 11st International Conference "Challenges in Environmental Science and Engineering", Kuming, China, November 11-15 2017.
 11. 市浦英明、"紙への化学的処理手法を活用した機能紙の創製とその応用展開"、第 47 回木材の化学加工研究会シンポジウム、高知、2017 年 10 月 26 日
 12. 市浦英明、"紙への化学処理手法が導く新しい機能紙創製技術とその応用展開"、サイエンステクノロジー(株)主催セミナー、東京、2017 年 7 月 14 日。
 13. 山本純士、市浦英明、大谷慶人、紙へのリン酸エステル化処理による湿潤紙力増強紙および水解紙の開発、第 29 回 日本木材学会 中国・四国支部、広島、2017 年 9 月 11 日。
 14. 市浦英明、廣瀬友香、増本美咲、大谷慶人、谷口健二、"イオン液体を活用した湿潤紙力増強手法と水系での応用"、第 84 回 紙パルプ研究発表会、東京、2017 年 6 月 21-22 日。
 15. 市浦英明、"異分野への展開が期待される新しい機能紙創製技術"、平成 28 年度 シーズ・研究内容紹介、高知県産学連携センターココブラ、高知、2017 年 1 月 25 日。
 16. Hideaki Ichiura, Yuka Hirose, Yoshito Ohtani, "Removal of aqueous dye using activated carbon paper with high water resistance treated by ionic liquid", 10th International Conference "Challenges in Environmental Science and Engineering", Kaohsiung, Taiwan, November 6-10 2016.
 17. 廣瀬友香、市浦英明、大谷慶人、谷口健二、イオン液体を活用した活性炭含有紙の耐水性と水環境浄化能、第 28 回 日本木材学会 中国・四国支部、愛媛、2016 年 9 月 12 日。
 18. 廣瀬友香、市浦英明、大谷慶人、谷口健二、"湿潤紙力を有する活性炭含有紙の調製と水環境浄化能 イオン液体処理条件の検討"、第 83 回 紙パルプ研究発表会、東京、2016 年 6 月 22-23 日。

〔図書〕(計 3 件)

1. 市浦英明、"環境にตอบสนองして機能発現するインテリジェント機能紙の開発最前線"、「機能紙最前線」、機能紙研究会 編、加工技術研究会、pp. 151-162、(2017 年)
2. 川原悠、市浦英明、"分子インプリント技術を活用した水環境浄化シートの開発"、「機能紙最前線」、機能紙研究会 編、加工技術研究会、p. 262 (2017 年)
3. 廣瀬友香、市浦英明、"イオン液体を活用した機能紙開発 - 湿潤強度付与とその応用展開 -"、「機能紙最前線」、機能紙研究会 編、加工技術研究会、p. 263 (2017 年)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：粒子状物質保持紙の製造方法
発明者：市浦英明、谷口健二、廣瀬友香
権利者：高知大学、河野製紙
種類：特願
番号：2016-36806
出願年：2016 年
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。