

令和 5 年 5 月 16 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K06167

研究課題名(和文) イオン液体処理パルプを活用した環境調和型内添用製紙薬剤の創製

研究課題名(英文) Preparation of pulp treated with ionic liquid and its application to environmental-friendly papermaking chemicals

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・教授

研究者番号：30448394

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体処理パルプを添加した紙の乾燥・湿潤紙力強度の強度を測定した結果、ブランク条件と比較して、増加する傾向を示した。これは、フィルム化したパルプによって繊維間水素結合が増加した結果と考えられる。バージンイオン液体を用いた場合と比較して、回収・再利用したイオン液体を用いた場合の紙力強度が低下する傾向であった。イオン液体の加熱処理の影響が大きいと推測された。そこで、加熱処理を行わず室温処理を行った後、回収したイオン液体で処理したパルプを添加した紙の場合、乾燥および湿潤紙力強度の低減を抑制できた。また、ゼオライトや再結晶による加熱しない方法においても乾燥および湿潤紙力強度の低減が可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、イオン液体を活用して、一部フィルム化したパルプを内添用製紙薬剤として使用を試みた。これは、白水の水質改善が可能である点に加え、従来の石油系の製紙薬剤を使用しない環境調和性の高い乾燥・湿潤紙力剤の調製が可能になる。本研究は、セルロースのみからなる新しい内添用湿潤紙力剤に関する研究であり、現在の製紙工業が抱える環境問題を解決する有望な手段と考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, the function of paper containing pulp treated with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl) as ionic liquid was investigated. The powdered pulp impregnated with [BMIM]Cl at 80 °C for 0-5 day or 0-2 h was stirred after the addition of 10 mL distilled water. Next, the paper was prepared using the mixture of the treated pulp and LBKP (1:1). The dry and wet strength of the paper were evaluated. The dry and wet strength of the paper were improved by the addition of the pulp treated with [BMIM]Cl. This result was caused by the increasing of inter-fiber hydrogen bonding due to the film-formed pulp. The paper strength tended to decrease when the recovered ionic liquids with heat treatment were used. Therefore, in the case of paper with pulp treated with recovered ionic liquids, which was used for the treatment at 25 °C without heat treatment, the reduction of drying and wet paper strength could be suppressed.

研究分野：紙パルプ

キーワード：イオン液体 紙 製紙薬剤 湿潤紙力 乾燥紙力

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

紙は用途に応じて、内添用製紙薬剤の添加により、改質を行っている。乾燥時の紙力向上が可能な乾燥紙力剤は、近年の古紙パルプの増加による紙力低下のために必須の薬品となっている。一方、湿潤時の紙力向上が可能な湿潤紙力剤は、水を拭く用途のティッシュペーパーの製造に重要である。乾燥紙力剤であるポリアクリルアミド系樹脂 (PAM) および湿潤紙力剤であるポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂 (PAE) は、日本では最も多く利用されている。しかしながら、PAMの原料であるアクリルアミドが発ガン性のある物質に指定されている。また、PAEは、副生成物である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 (PRTR法) の対象物質で、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¹⁾されており、その対応が求められてきた。このことから、現在、環境調和性の高い内添用製紙薬剤が希求されている。

紙の製造工程で添加した未定着製紙薬剤であるPAMおよびPAEは、排水である白水中に含まれる。この白水は、抄紙工程で繰り返し利用され、白水のクローズド化と呼ばれている。白水のクローズド化は、未定着の製紙薬剤などが蓄積する。これら白水中の蓄積物質により、製紙薬剤の効果が低下する。その結果、製紙薬剤の添加量を増やす必要性が生じ、さらに白水の水質が悪化する悪循環となり、抄紙工程の管理を難しくする結果を引き起こしている。このことから、白水環境を悪化させない新しい製紙薬剤が、常に求められてきた。

2. 研究の目的

本研究では、従来の有機溶媒と異なる性質を有し、環境にやさしい溶媒として注目を集めているセルロース溶解能を有するイオン液体を用いる。イオン液体により、一部フィルム化したパルプを内添用の乾燥・湿潤紙力剤として、活用する手法について検討する。① イオン液体処理パルプを添加した紙の調製とその物性(乾燥紙力および湿潤紙力)および② 使用したイオン液体の再利用手法の2点を中心に検討した。そして、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リド ([BMIM]Cl)を用いて、一部フィルム化したパルプ繊維を活用した乾燥・湿潤紙力剤の調製方法およびそれを内添した抄紙条件を確立する。具体的には、イオン液体を用いて、パルプの処理を行う際のパルプ濃度、処理時間および処理温度を明らかにする。処理時間と温度が、パルプ繊維におよぼす影響を検討し、その条件が乾燥・湿潤紙力におよぼす影響を明らかにする。

使用したイオン液体の再利用についても検討を行った(図1)。イオン液体処理パルプを洗浄後、イオン液体と水が混合した廃液が生じる。この廃液からイオン液体を回収し、再生イオン液体として再利用を行う。再生イオン液体のセルロース溶解能は、含水率が10%以上の場合および加熱履歴がある場合に低下する傾向であった。よって、加熱を最小限にする脱水手法を検討する。具体的には、[BMIM]Clの処理条件、使用した[BMIM]Clの回収方法および再使用した場合の影響について検討を行った。処理条件については処理温度の影響を調べた。回収方法は、加熱脱水法、ゼオライト脱水法および再結晶法を検討した。そして、処理条件および回収方法が再利用イオン液体の性能におよぼす影響を検討した。

イオン液体を活用して、一部フィルム化したパルプを内添用製紙薬剤としての活用を図ることにより、白水の水質改善が可能である点、PAMおよびPAEを使用しない環境調和性の高い乾燥・湿潤紙力剤の創製が可能になる有望な手段であると期待される。

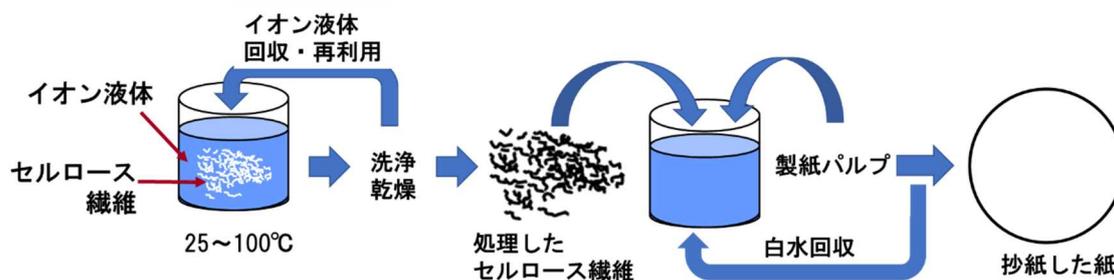


図1 実験概要

3. 研究の方法

粉碎パルプ、針葉樹クラフトパルプ (NBKP)、イオン液体処理に[BMIM]Cl (Sigma-Aldrich >98.0%)およびジメチルアセトアミド(DMAc)(富士フィルム和光純薬株式会社)を使用した。

25°Cまたは80°Cに加熱した[BMIM]Cl (バージンまたは再生[BMIM]Cl) 50 g に粉碎パルプ 1 g を入れ、0-5 日間 または 0-2 h 処理を行った。その後、蒸留水 10 ml を加え、ガラス棒で攪拌することで反応を停止させた。次に、イオン液体処理パルプおよびNBKP(1:1)に蒸留水を加えミキサーで攪拌した。これを抄紙し、プレス乾燥 (110°C、1.1MPa)を行った。調製した紙を乾燥・湿潤紙力強度試験に供した。

[BMIM]Clの回収は、[BMIM]Clおよび水の混合物をエバポレーター(40°C)で、[BMIM]Clで回収した後、加熱脱水法、ゼオライト脱水法および再結晶法により、再生[BMIM]Clとして、再利用した。再生した[BMIM]Clを用いて、同様にパルプに処理を行った後、同様の条件で抄紙を行

った。

回収・再生方法についての具体的な方法は、以下の通りである。

3-1 加熱脱水法

イオン液体とエタノールおよび蒸留水との混合物をエバポレーター(ヤマト科学株式会社 RE801)で 70 hPa に減圧して、ウォーターバスで 70°C に加熱して蒸留し、イオン液体を回収した。回収したイオン液体は、真空乾燥機(アズワン株式会社 AVO-200NB、処理温度 60°C)で 24h 乾燥させた。その後、100°C で 24h 乾燥し、含水率を 5% 以下にして使用した。

3-2 ゼオライト脱水法

3-1 と同様に真空乾燥機で乾燥したイオン液体を回収後、[BMIM]Cl と DMAc を 1 : 1 の割合になるよう混合し、粘度を低下させた。その後、ゼオライト(100 g)を詰めたカラム (300 mm、30 Ø) 4 本に通過させることで脱水し、含水率を 5% 以下にして使用した。

3-3 再結晶法

3-1 と同様に真空乾燥機で乾燥したイオン液体を回収後、DMAc と 1 : 1 の割合で混合し種結晶を加え、冷蔵庫で 24h 静置した。その後、ろ過し、酢酸エチルによって洗浄を行い真空乾燥 (60°C、24h) した。

4. 研究成果

[BMIM]Cl 処理により、パルプが一部溶解した結果、パルプの一部フィルム化が確認された(図2)。また、このパルプを添加した紙の表面に、フィルム状のセルロースが確認された(図3)。[BMIM]Cl 処理パルプを添加した紙の乾燥・湿潤紙力強度の強度を測定した結果、無添加紙の強度と比較して、増加する傾向を示した(図4)。この結果は、フィルム化したパルプによって繊維間水素結合が増加した結果と考えられる。

バージン[BMIM]Cl を用いた場合と比較して、回収・再利用した[BMIM]Cl を用いた場合、乾燥・湿潤紙力強度が低下する傾向であった(図5)。これは、イオン液体を回収・再利用により、セルロース溶解能が低下したと考えられる。

再生[BMIM]Cl を図6および7に示す。80°C でパルプを処理した加熱脱水再生[BMIM]Cl はバージン[BMIM]Cl と比較して黄色に変色した(図6)。再生[BMIM]Cl の変色の原因として、[BMIM]Cl がメチルイミダゾールとケトンに分解されることで起こる変色やパルプ残渣が[BMIM]Cl と反応することで起こる変色などが考えられる。この再生[BMIM]Cl の変色の原因を調べるために、バージン[BMIM]Cl に蒸留水または粉碎パルプを混合し加熱した。その結果、[BMIM]Cl と粉碎パルプを混合し加熱したものが変色した(図7)。この結果から、[BMIM]Cl 処理および回収時のパルプの加熱によって変色したことが示唆され、[BMIM]Cl の純度が低下しセルロース溶解能が低下していることが考えられる。よって、加熱しないパルプの[BMIM]Cl 処理および回収が必要であると考えられた。

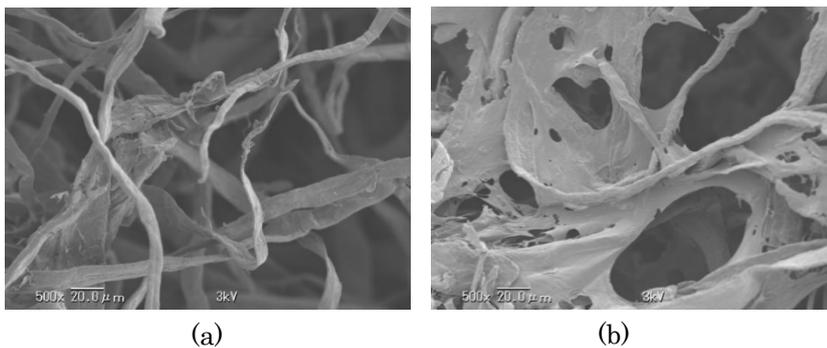


図2 [BMIM]Cl 処理を行ったパルプ [(a) ブランク, (b) 処理パルプ]

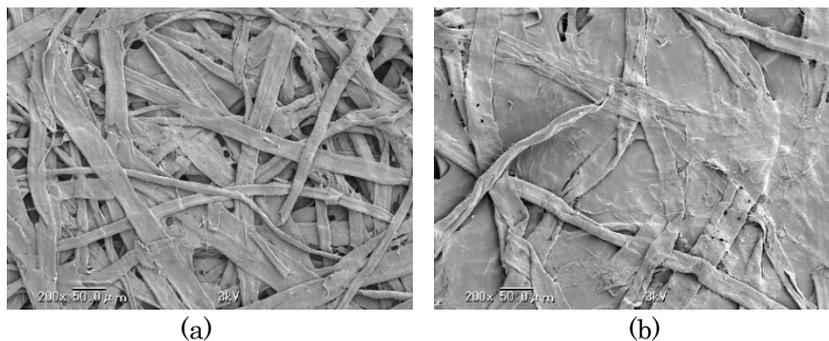


図3 [BMIM]Cl 処理パルプを添加した紙 [(a) ブランク, (b) 処理パルプを添加した紙]

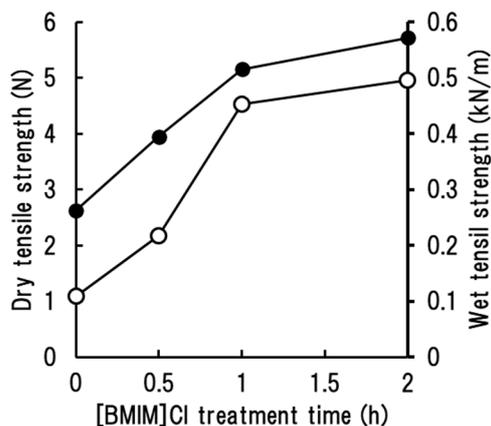


図4 [BMIM]Cl 処理添加紙の紙力強度

● : 乾燥紙力 ○ : 湿潤紙力

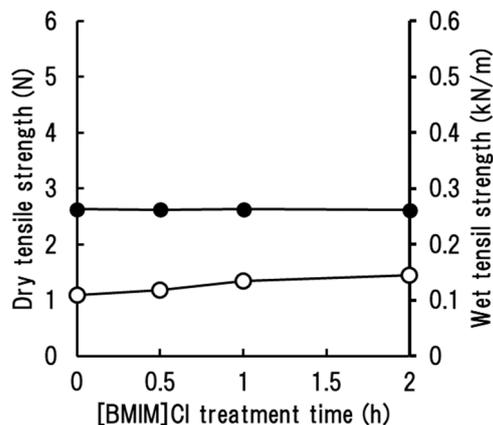


図5 再生[BMIM]Cl 処理添加紙の紙力強度

● : 乾燥紙力 ○ : 湿潤紙力

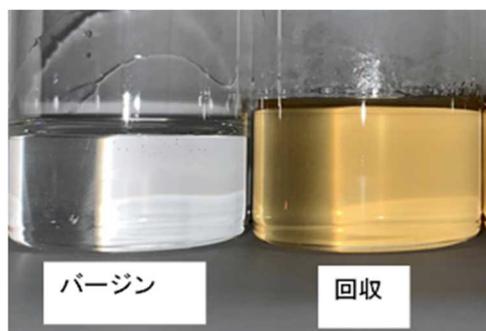


図6 加熱回収 再生[BMIM]Cl の変色

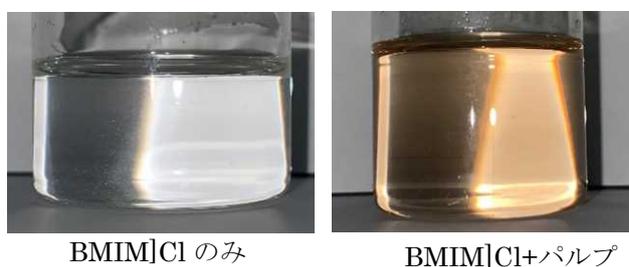


図7 [BMIM]Cl の変色過程

[BMIM]Cl 室温処理パルプ添加シートの引張強度を図8に示す。未処理の粉砕パルプ添加シートの乾燥強度および湿潤強度は、それぞれ 2.64 kN/m および 0.11 kN/m であった。一方、[BMIM]Cl 室温処理パルプ (5 day) 添加シートの乾燥・湿潤強度はそれぞれ 5.95 kN/m および 0.28 kN/m であった。これより、室温処理パルプ添加により乾燥・湿潤強度が増加した。また、処理時間 1 day の乾燥・湿潤強度は、それぞれ 4.18 kN/m および 0.15 kN/m であるのに対し、処理時間 5 day の場合のそれらは、それぞれ 5.95 kN/m および 0.28 kN/m であった。室温で[BMIM]Cl 処理した場合、80°C で加熱処理した場合と同様に、粉砕パルプ添加シートよりも乾燥・湿潤強度が増加した。また、[BMIM]Cl 処理時間の増加にともない、乾燥・湿潤強度が増加した(図8)。

[BMIM]Cl 処理温度が再生[BMIM]Cl 性能に及ぼす影響を処理パルプ添加シートの乾燥・湿潤強度(図9)を示す。室温[BMIM]Cl 処理に使用した再生[BMIM]Cl 処理パルプ添加シートの乾燥・湿潤強度はそれぞれ 4.08 kN/m・0.22 kN/m であるのに対し、加熱処理に使用した再生[BMIM]Cl は 2.61 kN/m・0.12 kN/m であった。これより、室温[BMIM]Cl 処理に使用した再生[BMIM]Cl の乾燥・湿潤強度が増加した。加熱処理におけるバージン[BMIM]Cl の乾燥・湿潤強度に対する再生[BMIM]Cl の乾燥・湿潤強度の低下率は、それぞれ 54.33%・6.12% であった。一方、室温処理の場合の乾燥・湿潤強度の低下率は、それぞれ 31.33%・23.56% であり、紙力強度の低下率が減少した。

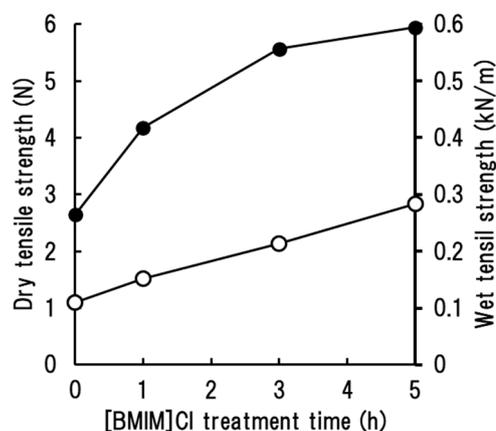


図8 [BMIM]Cl 室温処理添加紙の紙力強度

● : 乾燥紙力 ○ : 湿潤紙力

回収方法が再生[BMIM]Cl 処理パルプ添加シートの乾燥・湿潤強度におよぼす影響を図 10 に示す。加熱脱水法によって回収した[BMIM]Cl を使用した場合の乾燥強度および湿潤強度は、それぞれ 3.34 kN/m 0.15 kN/m であった。一方、ゼオライト脱水法および再結晶法によって再生した[BMIM]Cl の乾燥強度・湿潤強度は、それぞれ 4.71 kN/m・0.18 kN/m、4.49 kN/m・0.20 kN/m であり、ほぼ同程度であったが、加熱脱水法と比較して、乾燥・湿潤強度が増加した(図 10)。これらの結果は、ゼオライト脱水法は、加熱を行わない脱水を行ったこと、再結晶法は加熱脱水法によって再生した[BMIM]Cl を精製し不純物が減少したため乾燥・湿潤強度および比表面積が増加したと考えられる。このことから、[BMIM]Cl は、ゼオライト脱水法または再結晶法によって再生することが最適であると考えられる。

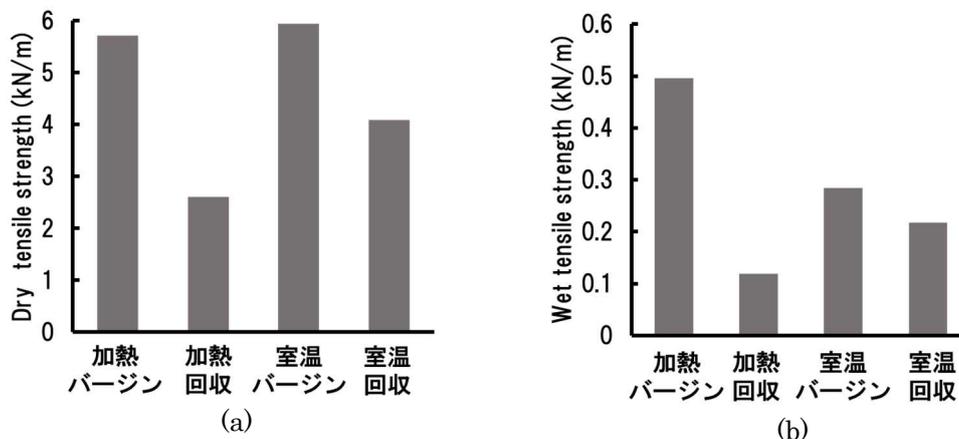


図 9 [BMIM]Cl 処理温度が再生[BMIM]Cl 性能におよぼす影響 [(a) 乾燥紙力, (b) 湿潤紙力]

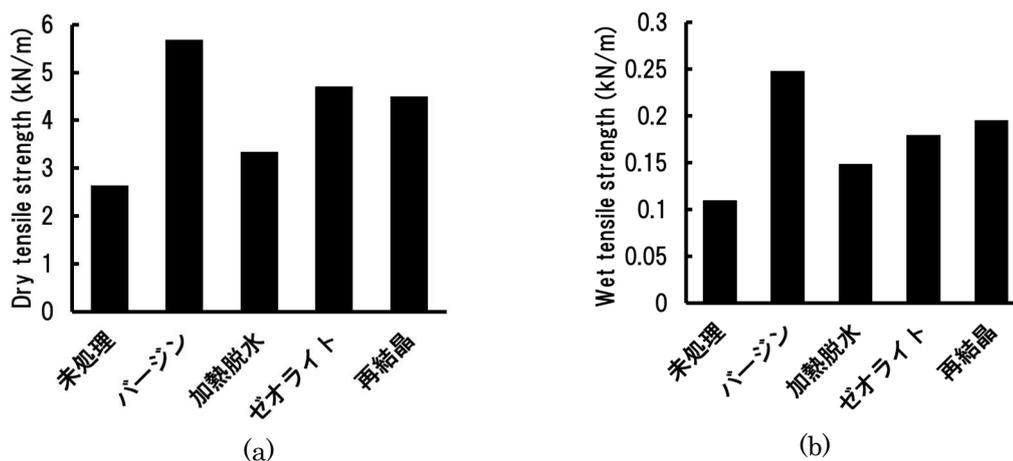


図 10 [BMIM]Cl 再生法が紙の乾燥・湿潤強度におよぼす影響 [(a) 乾燥紙力, (b) 湿潤紙力]

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 市浦英明	4. 巻 590
2. 論文標題 環境変化に応じて機能発現するインテリジェント機能紙の創製	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 コンバーテック	6. 最初と最後の頁 53-57
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 市浦英明	4. 巻 232
2. 論文標題 ウィズ・コロナ時代における機能紙の開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 WEB Journal	6. 最初と最後の頁 18-20
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 市浦英明	4. 巻 233
2. 論文標題 環境調和性を意図した紙への機能付与	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 WEB Journal	6. 最初と最後の頁 27-31
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 市浦 英明	4. 巻 60
2. 論文標題 紙中に分子インプリンティングポリマーを合成したインテリジェント機能紙の創製	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 機能紙研究会誌	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ichiura H., Seike T. and Koza A.	4. 巻 256
2. 論文標題 Acetaldehyde gas removal by a nylon film-TiO ₂ composite sheet prepared on a paper surface using interfacial polymerization and electrostatic interactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 127143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemosphere.2020.127143	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshihito Yamamoto, Takeo Fujieda, Hideaki Ichiura	4. 巻 27
2. 論文標題 Reforming paper structure using an ionic liquid treatment to improve the specific surface area, moisture retention, and hydrophobicity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 8317-8327
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-020-03303-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 市浦英明	4. 巻 213
2. 論文標題 イオン液体処理を用いた紙の表面機能化	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 WEB Journal	6. 最初と最後の頁 32-35
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Agustu Sholeh Pujokaroni, Yoshito Ohtani, Hideaki Ichiura	4. 巻 138
2. 論文標題 Ozone treatment for improving the solubility of cellulose extracted from palm fiber	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of applied polymer science	6. 最初と最後の頁 e49610
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/app.49610	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 市浦 英明; 吉田周生; 濱田将吾; 都築葉也佳; 小西孝義
2. 発表標題 促進酸化法を用いた使用済み紙おむつのリサイクル技術 リサイクルパルプの性質評価
3. 学会等名 第89回 紙パルプ研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田周生; 市浦英明
2. 発表標題 促進酸化法を活用した紙おむつのリサイクル 各種酸化条件がリサイクルパルプにおよぼす影響
3. 学会等名 第33回 日本木材学会 中国・四国支部研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 市浦 英明; 吉田周生; 菅野浩
2. 発表標題 使用済み紙おむつから回収したパルプの水平リサイクル - 促進酸化処理手法の比較および抗かび・抗菌機能付与 -
3. 学会等名 第73回 日本木材学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 市浦 英明
2. 発表標題 紙への化学処理手法が導く新しい機能紙創製技術
3. 学会等名 リンカーズ特別セミナー～高知大学登壇～ 産学連携で創出するイノベーション（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 市浦 英明
2. 発表標題 紙中に分子インプリンティングポリマーを合成したインテリジェント機能紙の創製
3. 学会等名 機能紙研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hideaki Ichiura, Agustu Sholeh Pujokaroni
2. 発表標題 Preparation of carboxymethyl cellulose derived from palm fiber and its characteristic control using ozone treatment
3. 学会等名 CESE2021, Conference "Challenges in Environmental Science and Engineering (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 市浦 英明、山本純土、廣瀬由香、増本美咲、谷口健二
2. 発表標題 イオン液体処理によるパルプおよび紙の機能化
3. 学会等名 第88回 紙パルプ研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田 周生、市浦 英明
2. 発表標題 促進酸化法を活用した紙おむつのリサイクル -UV 酸化処理条件とセルロース性質変化の関係-
3. 学会等名 第32回 日本木材学会 中国・四国支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田周生、市浦英明、小西 孝義
2. 発表標題 促進酸化法を活用した紙おむつリサイクル技術 -UV酸化条件がパルプに及ぼす影響-
3. 学会等名 第72回 日本木材学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 市浦英明
2. 発表標題 新しい機能紙創製技術と紙への各種機能性付与・応用展開
3. 学会等名 サイエンステクノロジー（株）主催セミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hideaki Ichiura, Yu Kawahara
2. 発表標題 Nylon film containing molecular imprinting polymer prepared on paper surface using interfacial polymerization and its selective removal function of aquatic environmental pollutant
3. 学会等名 CESE2020, Conference "Challenges in Environmental Science and Engineering (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 市浦英明
2. 発表標題 オゾンを活用した廃棄紙おむつに含まれるパルプのリサイクル
3. 学会等名 2020年中国・四国地域木材関連学協会支部合同セミナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 市浦 英明、山本純土、廣瀬由香、増本美咲、谷口健二
2. 発表標題 イオン液体を活用した紙の機能化
3. 学会等名 2020年繊維学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 市浦英明、濱田将吾、都築葉也佳、吉田周生
2. 発表標題 促進酸化法を活用して使用済み紙おむつからリサイクルしたパルプの性質評価
3. 学会等名 第71回 日本木材学会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 市浦英明	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 230
3. 書名 紙の加工技術と産業応用	

1. 著者名 市浦英明	4. 発行年 2021年
2. 出版社 海青社	5. 総ページ数 10
3. 書名 木材の化学	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 リサイクルパルプ繊維を製造する方法、及び高吸水性ポリマーを分解する方法 ”	発明者 市浦英明、小西 孝義	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-021088	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 リサイクルパルプ繊維の製造方法、高吸水性ポリマーの分解方法、及びリサイクルパルプ繊維の清浄度の評価方法	発明者 市浦英明、小西 孝義	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-209486	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------