

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：14101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K21331

研究課題名(和文)木や紙を膨らませ中空成形に挑戦する

研究課題名(英文)Challenge for blow molding of wood and paper

研究代表者

野中 寛(Nonaka, Hiroshi)

三重大学・生物資源学研究科・教授

研究者番号：90422881

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者が木粉の押出成形用素材として開発していた木粉-HPMC-水の混練物は、含水率の調整により射出成形可能な流動性を持たせることは可能だった。しかしながら水分調整のみでは空圧で膨らませることは困難であり、新たに添加する素材を検討した。その結果、木粉、HPMC、水に対し、PVA、ホウ砂を添加するとヒドロゲルとなり、非常に膨らみ性の高い、ブロー成形へ応用可能な素材になることを見出した。作製したゲルを、ボトル割型内で加熱を伴わずに膨らませ、乾燥を経ることにより、ボトルの試作にも成功した。試作品は85%がバイオ由来(木粉+HPMC)であり、残りが生分解性を有するPVAとホウ砂である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

パリ協定が正式に採択され、人間活動による温室効果ガスの排出量を実質的にはゼロにしていく長期目標が定められている。また海洋プラスチックごみ問題、マイクロプラスチック問題が深刻化しており、紙製品などに代替する動きも加速しているが、木や紙は熱可塑性がなく熱分解するゆえ成形ができない。本研究は、木や紙を押し出成形のみならず、ブロー成形(中空成形)する可能性を探索し、バイオマス製品の普及拡大を目指す社会的意義がある。基本的に「硬くて割れる」木質材料から、いかに柔軟で、空気で膨らむ素材を創製するかは挑戦的であり、実際に空圧で膨らむ木質素材を見出した点において学術的にも大きな成果をあげたといえる。

研究成果の概要(英文)：The wood meal-HPMC-water mixture that we had developed as a material for extrusion molding of wood meal could be changed to have fluidity suitable for injection molding by adjusting the moisture content. However, it was difficult to inflate it with air pressure by adjusting the moisture content alone, so new materials were considered for addition. As a result, it was found that adding PVA and borax to wood meal, HPMC, and water results in a hydrogel, which is a highly expandable material that can be applied to blow molding. The gel was expanded without heating in a bottle split mold, and then dried, leading to the successful production of a bottle prototype. The prototype is 85% bio-derived (wood meal + HPMC), with the remainder being biodegradable PVA and borax.

研究分野：バイオマス科学

キーワード：バイオマス 木 プラスチック代替 ボトル 中空成形 セルロース誘導体 PVA

1. 研究開始当初の背景

海洋プラスチックごみ問題、マイクロプラスチック問題がクローズアップされ、プラスチックストローやレジ袋を、紙ストローや紙袋に代替する動きが加速している。全国の海岸における漂着ゴミのモニタリング調査(環境省)では、漁具、ボトル類が多いことが分かっており、プラスチックボトルを天然素材に置き換えるための技術開発もまた急務である。飲料容器としての紙パックは広く普及しているが、内部は通常プラスチックフィルムでラミネートされ、最近では開閉性、保存性、飲みやすさなどを追究した結果、プラスチックキャップ付きの紙パックが急増している。これらは、紙とプラスチックを分離する必要があるため、リサイクル促進の観点から時代に逆行する商品群であるとともに、もし環境中に廃棄された場合、プラ製ボトルと同様のプラスチック問題を引き起こす。木から切削加工で汎用ボトルを作ることももちろん現実的ではない。プラスチックボトルの胴部は、通常中空成形で量産されている。これは熱可塑性樹脂を押出成形して作るパイプ(パリソン)を、合わせ型ではさみ、その中に空気を注入して膨らませ、型の内面に密着させたのち冷却固化して取り出す成形方法である。一方研究代表者は、木粉、竹粉、紙粉などをセルロース系増粘剤と水を混練し、押出成形により成形ができる「オールバイオマス素材」の開発を進めてきた¹⁻⁴⁾。この素材は水を可塑剤とする粘土状素材であり、常温で押し出すことができ、乾燥により硬化する。押出成形後、空気の注入で膨らみ、その状態で固めることができれば、原理上木や紙のブロー成形が可能となり、ボトルの成形も可能となる。

2. 研究の目的

そこで本研究では、この粘土状素材に空気を注入したとき、風船ガムのように膨らむ柔軟性とその際破れない強度を有し、乾燥により保形し、かつ、亀裂やピンホールが生じないために必要な素材、添加剤の探索、それらの混練比等を見出すことを目的とし、さらにはボトル成形法を考案し、そのボトルの試作や耐水化に向けた検討まで行った。木材は熱可塑性がなく、切削加工、接着により形をつくる材料である。工芸品などに採用される蒸気処理による曲げ木加工や、フェノール等を含浸した流動成形の研究もあるが、プラスチックのような連続大量生産可能な成形技術ではない。紙もまた熱可塑性がなく、紙を成形するには、折る、巻く、パルプモールドが基本となり用途が限定される。研究代表者は、前述の通り、木粉、竹粉、コーヒーかす等の円筒状押出成形には成功しており、「もし」空気で膨らますことができれば、中空成形が可能となり、ボトルを製作できる可能性がある。基本的に「硬くて割れる」木質材料から、いかに柔軟で、空気で膨らむ素材を創製するかは非常に挑戦的である。

3. 研究の方法

(1) 木粉-HPMC-水混練物の成形性

これまで押出成形用素材として研究してきた木粉-HPMC(ヒドロキシプロピルメチルセルロース)-水混練物について、射出成形やブロー成形への応用可能性を検討した。射出成形においては、木粉(スギ 91 μm under, 那賀ウッド株式会社), HPMC(90SH-4000, 信越化学工業株式会社), 水, クエン酸(富士フィルム和光純薬株式会社)を混合した水分量の異なる混練物を細管式レオメータ(CFT-500D, 株式会社島津製作所)を用いて、直径1 mm×長さ2 mmのダイ、定温法(30 $^{\circ}\text{C}$)の条件で流動性を評価した。また比較対象として熱溶融させたポリプロピレン(PP, ケニス株式会社)の流動性特性を定温法(200 $^{\circ}\text{C}$)で調査した。その後、水分量150部にした混練物に対して、卓上超小型射出成型機 EasyMold(EM-06H, デジタルファクトリー株式会社)を用いて未加熱、ハンドプレスで射出成形し、成形型に入れたまま50 $^{\circ}\text{C}$ で1日程度乾燥させ、成形物を得た。ブロー成形に関しては、混練-真空押出成形機(FM-P20E, 宮崎鉄工株式会社)によって、筒状の成形物を作製し、それに対し空圧を用いて膨らませ、ボトル状成形物が作製可能かを検討した。

(2) 膨らむ木質素材の探索

ブロー成形への応用のため、素材に膨らむ特性を付与させる新規添加物を検討した。検討材料として、木粉, HPMC, 市販風船ガム(丸川製菓株式会社), 市販PVA糊(ダイアックス株式会社), 低けん化度PVA(JMR-7L0, けん化度1.9 mol%, 日本酢ビ・ポパール株式会社), PVA(JF-17, けん化度98 mol%, 同社提供), ホウ砂(Borax)を用いた。Table 1に示す通りに各材料を複合し、その伸び性について調査を行った。

(3) 膨らむ木質素材の評価

実験(2)で開発した木粉-PVA-HPMC-Borax ヒドロゲルの膨らみ性を評価するために、注入ガス量測定とレオロジー測定を行った。PVA 3.6%, HPMC 3.5%のPVA-HPMC溶液を作製し、この溶液に木粉, Borax 溶液(4.9%, キシダ化学株式会社)の順で混合し、ヒドロゲルを作製した。こ

の際 Borax 溶液は素材が完全にゲル化するまで添加し、木粉含有率 0-15 %, HPMC 未添加, Borax 未添加で異なる 6 条件のサンプルを作製した。注入ガス量測定では、混合した素材を万力プレスで厚さ 1-2 mm のシート状に成形し、ポンベよりゲージ 0.15 MPa, 1.5 L/min で窒素ガスを注入して膨らませ、破裂までの注入量を 1 条件 8 回平均にて、膨らみ性を評価した。加えて同一の素材に対し、モジュラーコンパクトレオメータ (MCR92, 株式会社アントンパール) のひずみ分散測定 (周波数 1 Hz, 温度 25 °C) によってレオロジー特性を調査し、総合的に素材を評価した。

(4) ボトル成形法考案と評価

ボトル作成方法は、実験 (3) の手順でヒドロゲルを作製、それを巻き付けたチューブを割型の中に挿入し、空圧で型に沿うようにして膨らませ、乾燥を経てボトルを獲得し、その後クエン酸水溶液 (約 17 %) を塗布してボトルを耐水化させる方法を考案した。またこの素材において木粉含有量の違いにおける強度変化についても調査を行った。木粉含有量の異なるゲルを万力プレス機で 500 N 程度の荷重でプレスし、乾燥後シートを用いて試験体を作製し、その後小型卓上試験機 (EZ-LX, 株式会社島津製作所) を用いて引張試験を行った。

Table 1 Composition and the extensibility of each material.

Material	Sample No.				
	1	2	3	4	5
Wood powder	○	○	○	○	○
Water	○	○	○	○	○
HPMC	○	○			○
Bubble gum (include PVAc)		○			
Low saponification PVA			○		
PVA glue (include CMC)				○	
High saponification PVA					○
Borax				○	○
Extensibility	×	△	×	○	◎

4. 研究成果

(1) 木粉-HPMC-水混練物の成形性

Fig. 1 に水分量の異なる混練物と熱可塑させた PP の見掛けのせん断速度と粘度を、Fig. 2 に射出成形品を示す。Fig. 1 より混練物は PP と同程度の流動性を示し、実際の射出成形時のせん断速度域とされるせん断速度 10^2 - 10^3 (s^{-1}) 領域⁵⁾では、水分量 150 部の混練物が PP よりも粘度が低いことが確認された。これより射出成形品試作を行うと、PP 同様に射出成形可能であることが確認され、Fig. 2 のような成形物が得られた。クエン酸の添加による剥離性の問題から一部ヒビ割れなどが見られたが、文字などの細かい部分の再現性も良好な成形品が得られた。

一方ブロー成形に関する検討では、パリソンを意識した筒状成形物に対して、空圧をかけても素材がすぐに破れてしまうなどの結果が得られ、ブロー成形への応用は困難であることが示唆された。このため空圧で膨らむような特性を付与させる新規添加物の検討が必要となった。

(2) 膨らむ木質素材の探索

Table 1 に各素材の選択と混合物の伸び性についてまとめた。素材 2 では、ガムベースに含まれる PVAc による伸び性の向上が見られたが、木粉の増加により伸び性が急激に低下し、素材 3 で低けん化度 PVA を加え、PVAc が占める割合を増やしても伸び性に影響は見られなかった。そこで素材 4 では市販の PVA 糊を用いて実験を行うと非常に良好な伸び性が確認され、素材 5 で高けん化度 PVA と HPMC を用いたところ、Fig. 3 のように非常に膨らみ性が高く、木粉の含有量を増加させても伸び性が維持されていた。最終的なゲルの素材の割合は PVA 2.83 %, HPMC 2.98 %, Borax 0.27 %, 木粉 15.0 %, 水 78.9 % である。PVA は Borax により架橋され、HPMC は水素結合により PVA と繋がっていると考える⁶⁾。また木粉も一部 PVA と水素結合しているものと推測される。

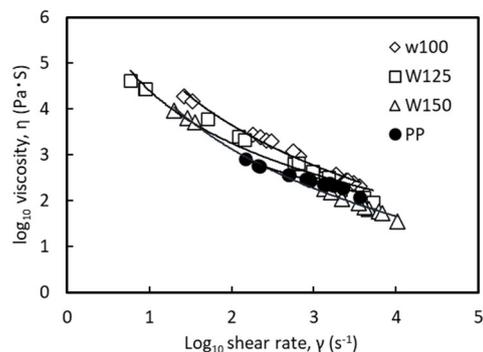


Fig. 1 Relationship between shear rate (s^{-1}) and viscosity ($Pa \cdot s$) of kneaded materials with different water content and PP.



Fig. 2 Inject molding prototypes made from kneaded material with wood powder, HPMC and water.



Fig. 3 Inflatability of wood powder-PVA-HPMC-borax hydrogel (Sample 5 in Table 1).

(3) 膨らむ木質素材の評価

Fig. 4 に木粉含有率 0-15 %, HPMC または Borax 未添加サンプルにおけるガス注入量を, Fig. 5 に同一サンプルにおけるひずみ分散測定での損失正接データを示す。ひずみは与えられた変形量の大きさを, 損失正接は 1 未満で固体的, 1 より大きくて液体的な挙動を示す。Fig. 4 より, 木粉含有率 5 % ではガス注入量が 2.2 L と最大であり, 木粉濃度を増加させると急激に膨らみ性は低下していった。HPMC 未添加サンプルは膨らませると非常に不均一で穴が空きやすく, Borax 未添加サンプルはクリーム状で膨らむような素材ではなかった。これらの結果より, 伸び性を付与するのは PVA と Borax であるが, これらだけでは膨らむ特性は弱く, HPMC が膨らみ性向上に重要な素材であることが確認された。Fig. 4, 5 を総合的に考えると, 木粉含有率 5 % などの膨らみやすい素材は大きな変形に対しても固体的な挙動を示し, 膨らみ性が弱いサンプルにつれ変形によって液体的な挙動を示しやすい。つまり膨らみやすい素材はより大きな変形においても, サンプルの内部構造を保つ傾向が確認された。しかし木粉 5 % と 0 % を比較すると, 木粉 5 % の方が膨らみ性は高いが, レオロジーに関して上記に挙げたような違いは確認できなかった。そのためこのような傾向は完全には相関しておらず, さらなる検討が必要だと考えられる。

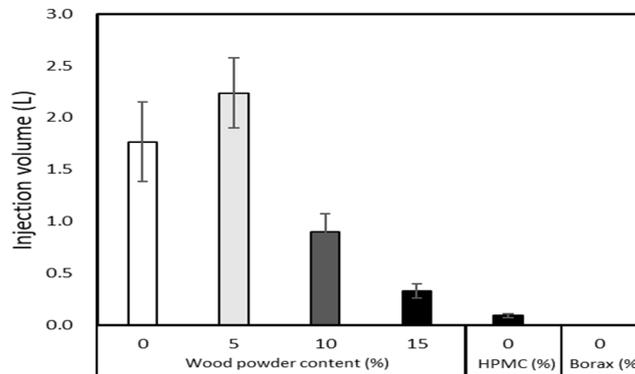


Fig. 4 Effect of wood powder, HPMC and borax content on inflatability.

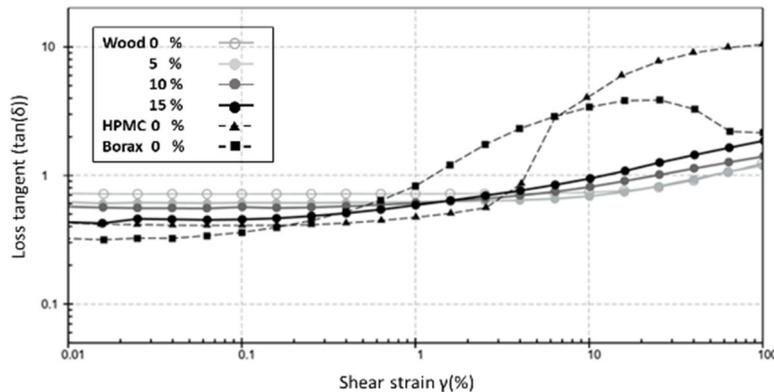


Fig. 5 Relationship between shear strain and loss tangent of the gel samples.

(4) ボトル成形法考案と評価

Fig. 6 に作成した木材ベースボトル試作品を示す。このサンプルは、木粉 71.2 %, PVA 13.4 %, HPMC 14.1 %, Borax 1.3 % で構成されている。PVA は生分解性プラスチックであるため、生分解が期待できる。また、熱耐性の弱さより熱可塑成形が難しい PVA の有効的な加工法を本成形法では提案している。成形品から切り出したシート of 引張強度は、木粉含有率が増加するにつれて減少傾向にあったが、木粉 62 % で 16 MPa 程度であり十分な強度を有していた。またクエン酸水溶液塗布による耐水処理によってボトルの耐水性が向上し、ボトル強度にも明らかな違いが出ることが確認された。



Fig. 6 Wood-based bottle.

(5) まとめ

研究代表者が押出成形用素材として開発していた木粉-HPMC-水の混練物は、含水率の調整により射出成形可能な流動性を持たせることまでは可能だった。しかしながら、水分調整のみでは空圧で膨らませることは困難であり、新たに添加する素材を検討した。その結果、木粉、HPMC、水に対し、PVA、ホウ砂を添加すると非常に膨らみ性の高い、ブロー成形へ応用可能な素材になることを見出した。またこのゲルに関して組成比を変化させ、レオロジー調査を行った結果、膨らみ性の高い素材はより大きな変形に対しても内部構造が崩壊しにくい傾向があることが確認された。作製したゲルを、ボトル割型内で加熱を伴わずに膨らませ、乾燥を経ることにより、ボトルの試作にも成功した。試作品は 85 % がバイオ由来（木粉+HPMC）であり、残りが生分解性を有する PVA とホウ砂である。2020 年以降の温暖化対策の国際枠組み『パリ協定』が正式に採択され、人間活動による温室効果ガスの排出量を実質的にはゼロにしていく長期目標が定められている。本研究は、木や紙をプラスチックのように成形するオプションを拡大し、原則 100 % 木質資源を用いてプラスチック代替を目指す挑戦的な取り組みであり、空圧で膨らむ木質素材を見出した点において大きな成果をあげたといえる。

【引用文献】

- 1) Kawamura, K., Abera, T., and H. Nonaka, *Japan Tappi J.*, 72(3), 321-327 (2018).
- 2) Matsuoka, T. and H. Nonaka, *Japan Tappi J.*, 74(5), 516-524 (2020).
- 3) TAO, X. and H. Nonaka, *Bioresources*, 16(2), 2314-2325 (2021).
- 4) H. Nonaka, *Glycoforum*, 26(6), A22 (2023).
- 5) 高橋 実, 鈴木 傑, *粉体工学会誌*, 25(11), 755-760 (1988).
- 6) J. P. Chaudhary, *et al.*, *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 1661-1668 (2020).

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 TAO, Xiangyu; Nonaka, Hiroshi	4. 巻 16
2. 論文標題 Wet extrusion molding of wood powder with hydroxy-propylmethyl cellulose and with citric acid as a crosslinking agent	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bioresources	6. 最初と最後の頁 2314-2325
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.15376/biores.16.2.2314-2325	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 熊谷菊那, 野中 寛
2. 発表標題 スライムから着想を得た木粉ボトル成形
3. 学会等名 セルロース学会第29回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 熊谷 菊那, 徳永 有希, 野中 寛
2. 発表標題 膨らむ木質材料の探索と新規ボトル成形
3. 学会等名 第73回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野中 寛
2. 発表標題 オールバイオマス成形品の研究進展
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊谷菊那, 野中 寛
2. 発表標題 オールバイオマス混練物の流動性・射出成形性の評価
3. 学会等名 2021年度日本木材学会中部支部大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊谷 菊那, 野中 寛
2. 発表標題 オールバイオマス成形体の強度に対するセルロース繊維添加の影響
3. 学会等名 第71回日本木材学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野中 寛
2. 発表標題 海洋環境調和型バイオマス成形品の開発
3. 学会等名 第69回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野中 寛
2. 発表標題 海洋崩壊性オールバイオマス成形品の研究開発
3. 学会等名 化学工学会東海支部・2020年度第3回グローバルテクノロジー委員会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------