

# 古紙パルプ中の粘着物質の同定と除去に関する研究

大橋俊平 森川政昭

## Identification and Removing Technology of Sticky Material in Recycled Pulp

OHASHI Syunpei and MORIKAWA Masaaki

Recently, due to interest in environmental conservation, attention has been focused on the technology of paper recycling. The sticky material in recycled pulp causes several problems for the paper industry. In this report, we identified the sticky material resulting from waste paper and investigated ways of removing it. The results obtained were as follows.

1. Using fourier transform infrared spectra and carbon nuclear magnetic resonance spectra, it was confirmed that the sticky material in recycled pulp consists of ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA), isoprene rubber (IR) and natural rubber (NR).
2. It was found that the sticky material could be removed more efficiently by screening recycled pulp twice with 12 cut screen plate than once with 8 cut screen plate

キーワード: 粘着物質, 古紙パルプ, 溶媒抽出

### 緒 言

環境問題への関心が高まるのに伴い、古紙のさらなる利用が求められている。しかしながら、紙の用途が多様化するにつれ原紙に様々な印刷・加工を施すようになり<sup>1)2)</sup>、古紙パルプ中の異物は増加、多様化している。とりわけ、粘着性を有する異物は抄紙工程での断紙・穴あき、加工時の印刷不良等のトラブルを引き起こすため、古紙利用における最も大きな問題の一つに挙げられており<sup>3)</sup>、粘着物質の同定並びに除去を行うことが古紙利用率の増加に必要な不可欠である。

そこで、本研究においては、溶媒抽出法により抽出した古紙パルプ中の粘着物質の同定を行うと共に、パルプの洗浄方法について検討したので報告する。

### 実験方法

#### 1. 試料

実験には、古紙パルプから再生紙へ至る様々な工程における粘着物質の成分の変化を調べるため、(a)模造、色上、見当などの古紙を主原料とする古紙パルプ、(b)家庭紙製造工場で採取した古紙パルプのフラットスクリーン残渣、(c)トイレトペーパー(100%再生紙)を試料として用いた。

#### 2. 粘着物質の抽出・定量

試料に含まれる粘着物質の抽出は、溶媒としてベンゼン-エタノールの混合溶媒(混合比 2:1)を使用し、ソック

スレー抽出器を用いて6時間行った。その後、重量法にてパルプ中の粘着物質の定量を行った。

#### 3. 赤外スペクトルの測定

抽出した粘着物質の IR スペクトルの測定にはフーリエ変換赤外分光光度計(日本分光(株)製 FT/IR-410)を用いた。前処理として、試料にベンゼンを加えペースト状にし、2枚の KBr 結晶板の間に挟んで薄膜を作り、KBr 結晶板ごと測定した。

#### 4. 炭素-13核磁気共鳴スペクトルの測定

核磁気共鳴分光装置(600MHz)(日本電子(株)製 LA600型)を用いて抽出した粘着物質の<sup>13</sup>C NMR スペクトルを測定した。溶媒として重水素化したクロロホルム(CDCl<sub>3</sub>)、基準物質としてテトラメチルシラン(TMS)を用いた。

#### 5. 古紙パルプの洗浄

古紙パルプを標準離解機(熊谷理機工業(株)製)を用いて離解し、その後、標準フラットスクリーン(安田精機製作所(株)製 332型)を用いてパルプの洗浄を行った。パルプの洗浄条件はパルプ重量絶乾 25g、流速 5.0l/min、処理時間 30分間とした。なお、洗浄工程を2段とした場合、1工程を15分間とした。

#### 6. スクリーンによる洗浄方法の評価

一般に、スクリーンの性能は下式(1)に示す異物の除去効率で評価されているが、<sup>4)</sup>、本研究では粘着物質に着目し、式(2)により、スクリーン洗浄による粘着物質の除去効率を測定した。

$$E_R = \frac{S_i - S_A}{S_i} \quad (1)$$

ここで、 $E_R$  は異物除去率、 $S_i$  は供給原料の異物含有

本研究は平成12年度難処理古紙再生技術開発研究費で実施したものである。

量(重量%),  $S_A$  はアクセプト中の異物含有量(重量%)である。異物含有量とは試料を6カットスクリーン(スリット幅: 0.15mm)で処理したときのスクリーン上に残留する異物の量である。

$$E_R' = \frac{S_i' - S_A'}{S_i'} \quad (2)$$

ここで,  $E_R'$  は粘着物除去率,  $S_i'$  は供給原料の粘着物質含有量(重量%),  $S_A'$  はアクセプト中の粘着物質含有量(重量%)である。

## 結果と考察

### 1. 粘着物質の同定

粘着物質の由来として熱可塑性樹脂および感圧接着剤等の高分子化合物が考えられる。印刷・紙加工に用いる主な熱可塑性樹脂および感圧接着剤を表1に示す<sup>5)</sup>。これらの有機高分子化合物はベンゼンに可溶であるが<sup>6)</sup>, ベンゼンはパルプの主成分であるセルロースに対する浸透性が低い<sup>7)</sup>。また, エタノールはセルロースに容易に浸透することから<sup>7)</sup>, パルプ中の粘着物質の抽出にはエタノール-ベンゼン混合溶媒を使用した。粘着物質は複数の成分から構成されており, 単一の分析方法で同定するのは困難であると予想されることから, 粘着物質の成分分析は初めに IR スペクトル分析を行い, 成分を推定した後, <sup>13</sup>C NMR スペクトル分析で同定を行うこととした。

表1 印刷・紙加工に用いる主な高分子

天然ゴム
クロロプレンゴム
ポリイソプレン
エチレン-酢酸ビニル共重合体
ポリエチレン
ポリプロピレン
ポリエステル
ブチルゴム
スチレン-ブタジエン共重合体

#### (1) 分離・抽出成分の IR スペクトル分析

図1に(a)古紙パルプ, (b)古紙パルプのスクリーン残査, (c)トイレットペーパーの3種類の試料について溶媒で抽出し, 赤外分光光度計で分析したスペクトルを示す。(a), (c)のスペクトルにおいて, 抽出された物質には2950, 2920, 2850, 1740, 1370, 1450, 1240, 1020, 720 $\text{cm}^{-1}$ 付近に認められるピークよりエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)が, 3060, 3030, 2920, 2850, 1600, 1495, 970, 910, 760, 700 $\text{cm}^{-1}$ 付近に認められるピークよりスチレン-ブタジエンゴム(SBR)が, 2950, 1655, 1600, 1450, 905, 835 $\text{cm}^{-1}$ 付近に認められるピークよ

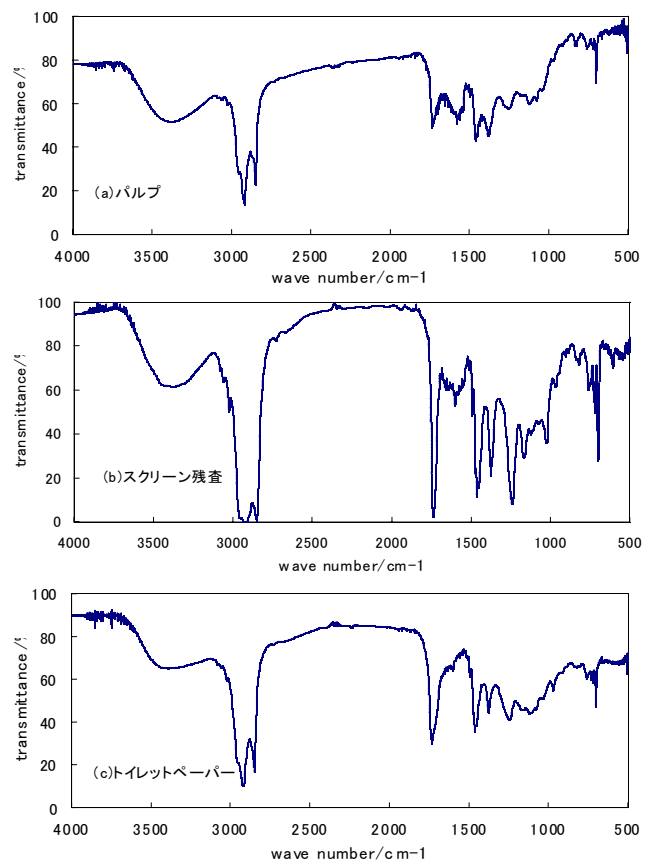


図1 (a)古紙パルプ、(b)古紙パルプのスクリーン残査、(c)トイレットペーパーのIRスペクトル

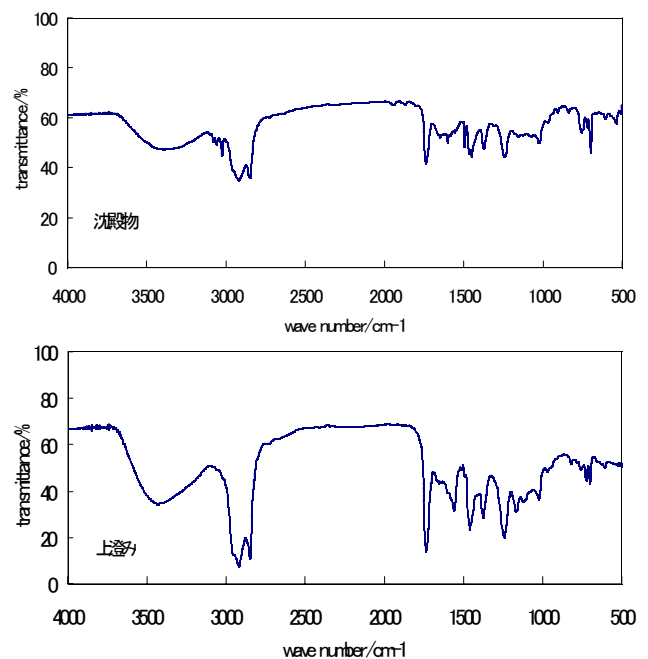


図2 ブタノールで洗浄したスクリーン残査抽出物の沈殿物及び上澄みのIRスペクトル

リイソプレンゴム(IR), 天然ゴム(NR)が, 1370, 1150 $\text{cm}^{-1}$ 付近に認められるピークよりクロロスルホン化ポリエチレン(CSM)が含まれていることが推定された。また, (b)のスペクトルは EVA と思われる物質の吸収が大きいので, 推定さ

れる物質の内、EVAのみが可溶性溶媒であるブタノールで抽出物を洗浄し、その上澄みおよび沈殿物のIRスペクトルを測定した。測定したスペクトルを図2に示す。沈殿物のスペクトルで検出されたピークは(a)、(c)のスペクトルで検出されたピークと同一のピークであることから、これらの試料に含まれる粘着物質は組成比は異なるが同一種であることがわかった。また、上澄みに含まれていた物質はEVAであることが確認された。スクリーン残査中に特に多量のEVAが含まれるのは、EVAはホットメルト粘着剤であり、常温では変形しにくく、常温で変形しやすいゴム系粘着物質であるIR、NR、SBRおよびCSMに比べスクリーンで効果的に除去できるためであると考えられる。

## (2) 抽出成分の<sup>13</sup>C NMRスペクトル分析

3種類の試料に含まれる粘着物質は同一種であることから、<sup>13</sup>C NMRスペクトル測定は一度に多量の粘着物質が抽出される試料(b)の抽出物について行うこととした。初めに前述の方法で試料の抽出を行った後、ベンゼンで再溶解し、上澄み液をエバポレーターで濃縮、乾固させ、クロロホルムを加えて再溶解させた。このとき2層に分離されたので、上層をIRで分析し、下層を<sup>13</sup>C NMRで分析した。<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図3に示す。エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、イソプレンゴム(IR)、天然ゴム(NR)に帰属されるピークは確認できたが、SBRおよびCSMに帰属されるピークは検出されなかった。また、これらの物質以外のピークは粘着物由来のものではなく、木材由来の樹脂分および他の添加剤によるものではないかと考えられる。図4は上層のIRスペクトルであるが、EVAであることが確認された。

以上、FT-IRならびに<sup>13</sup>C NMRによる分析の結果、古紙パルプ中の粘着物質は熱可塑性樹脂であるエチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)および塗工紙などに用いられるゴム状高分子であるイソプレンゴム(IR)、天然ゴム(NR)であった。

## 2. 粘着物質の除去

粘着物質を含む古紙パルプのフラットスクリーンによる効果的な洗浄方法について検討するため、スクリーンのスリット幅および洗浄回数を変えて古紙パルプの洗浄を行い、粘着物質の除去効率を測定した。測定結果を図5に示す。スクリーンのスリット幅が細くなるのに伴い、粘着物質の除去率は増加する傾向が認められた。また、8カットスクリーン(スリット幅: 0.2mm)のみで精選したパルプと12カットスクリーン(スリット幅: 0.3mm)で精選後、再度12カットスクリーンで精選したときの、パルプ中の粘着物質の量を比較した結果、2段の工程で処理したパルプの方が効率よく粘着物質を除去できた。これは、スクリーンのスリット幅が細くなるのに伴い、パルプの洗浄に時間がかかってしまうが、長時間洗浄することにより、スリット幅より大きな、粘弾性の大きいIR、NRがスリットをすり抜けてしまうためであると考えられる。12カットのスクリーンで洗

浄後、8カットスクリーンで洗浄したものについては粘着物含有率(粘着物質含有量/パルプ絶乾重量)を0.059%にまで減少することができた。

現在、粘着物質除去のために、スリットの幅を狭めていくことが検討されているが、スリットの幅の減少することにより、古紙に含まれる良質の長繊維を排除してしまうという問題が懸念されている<sup>5)</sup>。今回の検討では目の細かいスクリーンで1回洗浄を行うよりも、目が粗くても2段の工程で処理した方が効率よく、粘着物質を除去することができた。この結果により、スリットの幅を狭めずに、工程を増加するという洗浄方法を取り入れることで、粘着物を効率よく除去し、良質の古紙パルプを製造することが可能となると思われる。

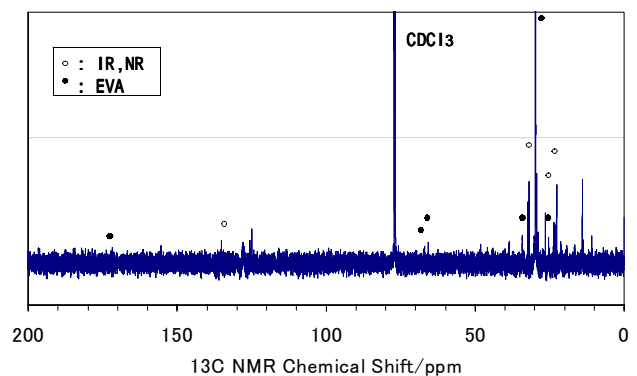


図3 古紙抽出物の<sup>13</sup>C NMRスペクトル

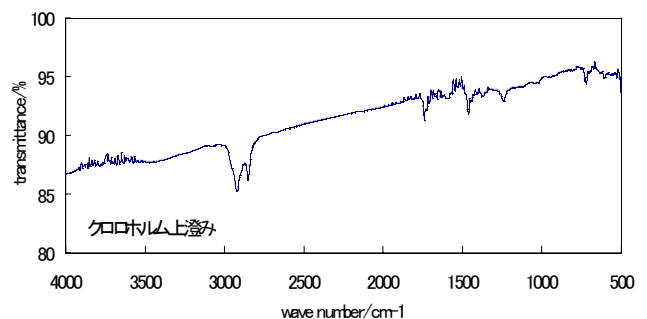


図4 スクリーン残査抽出物をクロロホルムで洗浄した上澄みのIRスペクトル

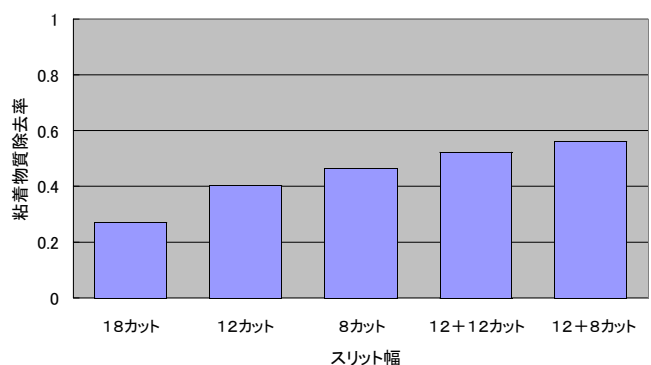


図5 スクリーン工程と粘着物質除去率の関係

## 要 約

1. IRおよび<sup>13</sup>C NMRスペクトルを用いて分析した結果、古紙パルプ中の粘着物質の成分は、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、イソプレンゴム(IR)、天然ゴム(NR)であることがわかった。
2. 目の細かいスクリーンで1回洗浄を行うよりも、目が粗くても2段の工程で処理した方が効率よく、粘着物質を除去することができた。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、粘着物質の同定について、ご指導、ご助言を賜った工業技術院物質工学工業技術研究所計測化学部衣笠晋一博士、野村明博士をはじめ、研究室各位に深謝致します。

## 文 献

- 1) 荒井健次:ラテックスの最新技術動向について,紙パルプ技術タイムス **43**-7,23-30(2000).
- 2) 杉崎俊夫:紙基材に用いられる粘着剤/ホットメルトの組成と離解性,紙パ技協誌 **53**-5,564-570(1999).
- 3) 山本保:古紙に関する最近の技術課題,紙パ技協誌, **53**-9,554-563(1999).
- 4) 倉田泰造:図解製紙百科,(中外産業調査会),108(1985).
- 5) 古紙再生促進センター:古紙再生処理にかかわる基礎的技術に関する調査報告書(第1分冊),(古紙再生促進センター),80-91(1989).
- 6) ポリマー辞典編集委員会編:ポリマー辞典,(大成社),587-621(1971).
- 7) 日本分析化学会編:分析化学便覧改訂三版,(丸善),1008(1981).