

機能性ナノ複合パルプの創製に関する開発研究

浦元 明*¹ 福垣内 暁 市浦英明*²

Development research into creation of Functionality Nano compound pulp

URAMOTO Akira, FUKUGAICHI Satoru and ICHIURA Hideaki

木材チップの蒸解工程において、薬品を木材チップに含浸させておくことで、蒸解と同時にパルプ繊維内部で機能性物質を合成させ、担持させることにより、機能性パルプを合成する工程を簡略化する技術開発に取り組んだ結果、次の成果が得られた。①蒸解と同時に合成を行うことにより、アナルサイム(ANA)を担持させた機能性パルプを生成することができた。②合成方法を2段階に分けることにより、フォージャサイト(FAU)、フィリップサイト(PHI)を担持させた機能性パルプを生成することができた。③蒸解工程を利用してアナルサイム、フォージャサイト、フィリップサイトを担持させたパルプには、銀イオン担持能があることが確認できた。④蒸解工程を利用してフォージャサイトを担持させたパルプで抄紙したシートには、アセトアルデヒド吸着効果があることが確認できた。

キーワード：蒸解、ゼオライト、機能性パルプ、アナルサイム、フォージャサイト、フィリップサイト

はじめに

ゼオライトには、銀イオン、銅イオン等を交換する陽イオン交換機能やアセトアルデヒド等の揮発性悪臭物質の吸着機能があることが知られている。そこで、これらのゼオライトの持つ機能を紙に利用して、銀イオンを担持させた抗菌シートや空気清浄機用フィルタ等の機能紙の開発が試みられている。

ゼオライトを紙に担持させる方法として、パルプを抄紙する際に、パルプの懸濁液中にゼオライトを添加して、内添法によりゼオライトを紙に定着させる方法、或いはゼオライトをパルプ自体に定着させ、ゼオライトが定着されたパルプを抄紙する方法などがある¹⁾。しかし、前者の内添法では、紙に担持できるゼオライトの歩留まりが悪くなり、また、後者のゼオライトを予めパルプに定着させる方法では、その工程を別途行う必要があり、製造工程が複雑になるなどの問題がある。

そこで、本研究では、パルプの蒸解工程とゼオライトをパルプに定着させる工程とを同時に行うことにより、製造工程を簡略化させる技術の開発に取り組み、機能性パルプの生成を確認すると共に、試作製造したゼオライト担持パルプの揮発性悪臭物質の吸着機能を評価し、その効果を確認できたのでその概要を報告する。

実験方法

1. 蒸解薬液の調製

パルプの原料となる木材チップは、針葉樹のダグラスファー、ラジアタパインを使用した。また、ゼオライト

合成に必要なケイ素化合物には水ガラス（三ツ輪化学工業株式会社製 珪曹3号）、アルミニウム化合物にはアルミン酸ナトリウム（キシダ化学株式会社製）、塩基性物質には水酸化ナトリウム（関東化学株式会社製 特級）を使用した。

蒸解・合成に使用する薬液を木材チップに浸透させるために、5Lのポリプロピレン製ビーカー、ろ過鐘、真空ポンプを用いて脱気する。水と木材チップが入った5Lのポリプロピレン製ビーカーをろ過鐘の中に置き、シリコンゴムで栓をした後真空ポンプで減圧する。減圧によって木材チップ中の空気を追い出した後、ビーカーを取り出して、水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウムを加えて攪拌した。ペレット状の水酸化ナトリウムが完全に溶けるまで攪拌した後、約24時間静置した。

2. オートクレーブでの蒸解

調製を行った木材チップ及び溶液を図1に示すオートクレーブ（株式会社 安田精機製作所製、有効容量3L、常用圧力0.49MPa~0.98MPa、最高仕様温度200℃）を用いて蒸解・合成を行った。

木材チップ及び溶液をポリプロピレン製ビーカーで24時間静置した後、攪拌しながら水ガラスを徐々に添加した。水ガラスを添加後、オートクレーブを用いて、一般的に木材チップの蒸解が行われる温度である170℃に昇温した。オートクレーブの温度が170℃になった時点から温度を2時間保持して蒸解・合成を行った。蒸解・合成温度は170℃の他に100℃、130℃でも検討を行った。

*1 (現) 工業技術センター *2 高知大学農学部

この研究は、「機能性ナノ複合パルプの創製に関する開発研究」(愛媛県東部エリア産学官連携促進事業)の予算で実施した。



図1 オートクレーブ

ゼオライトの作り分けを行うための方法として、水ガラスを添加する工程を蒸解後に分けて行う方法も検討した。木材チップ及び溶液を24時間静置後、水ガラスを添加せずに、オートクレーブを用いて170℃で2時間蒸解を行った。使用したオートクレーブは、蒸解途中で蓋を開けずに薬品を添加することが困難であるため、蒸解後に一度試料を全て取り出し、ビーカーに移し替えた。取り出した試料に水ガラスを加えて攪拌後、再度オートクレーブに戻して100℃で3時間合成を行った。

3. 合成物質、合成パルプの評価

蒸解・合成後のパルプの状態を電子顕微鏡で観察し、X線回折装置を用いて残存物質の定性を行った。また、合成後のパルプの機能性を評価するために、銀イオン担持試験、アセトアルデヒド吸着試験を行った。

(1) 電子顕微鏡観察

合成を行ったパルプを低真空走査型電子顕微鏡(日本電子株式会社製 JSM-5510LV)にて観察した。

(2) X線回折

蒸解後、排出した廃液中に、パルプに定着できずに残存している合成物質を濾過して取り出し、X線回折装置(株式会社リガク製 RINT2000)を用いて合成物質の評価試験を行った。

(3) 銀イオン担持試験

ゼオライトが定着したパルプを遠沈管に1g量り取り、100ppmの銀イオン溶液を30ml加えて、試験管ミキサーで10秒間攪拌後、15分間静置した。その後濾過し、溶液中の銀イオン濃度を原子吸光分光光度計(セイコーインスツルメンツ株式会社製 SAS7500)で測定した。

(4) アセトアルデヒドの吸着試験

合成後のパルプを用いて抄紙し、それぞれ5cm×5cmの大きさに切り取り、石英製のカバーを有する体積200ccのステンレス反応容器に紙を設置した後、アセトアルデヒド濃度が50ppmとなるようにアセトアルデヒドガスをマイクロシリンジで注入した。ステンレス反応容器中のアセトアルデヒド濃度をガスクロマトグラフ(ジーエルサイエンス株式会社製、GC-390B)で定量した。

結果と考察

1. 蒸解・合成条件の検討

(1) 蒸解温度の検討

ゼオライト合成と木材チップのパルプ化を両方同時に行うことから、オートクレーブでの処理温度を、蒸解工程でよく適用される170℃、又は、合成で一般的に適用されることが多い温度である100℃、130℃と変化させ、蒸解・合成の可否を検討した。

蒸解・合成温度の検討において、ゼオライト生成に使用する薬品条件を考慮した結果、蒸解・合成に使用する薬液条件は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) = 3、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (モル比) = 1.2、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (モル比) = 40とし、アルミン酸ナトリウム100g、水酸化ナトリウム129g、水を1343g、水ガラスを384gとした。

木材パルプ量を200gとして試験を行った結果、170℃で2時間蒸解後、目立った結束繊維がなくパルプ化が可能であった。

同様の薬液条件で木材パルプ200gを蒸解温度130℃、又は、100℃として蒸解・合成を行った場合、結束繊維が多くパルプ化できなかった。そこで、蒸解に用いる木材パルプの量を50gとし、蒸解時間を48時間とした。しかし、同様に結束繊維が存在してパルプ化できなかった。このことから、蒸解温度が100℃、130℃ではリグニンの抽出が進行しなかったと推測される。よって、パルプ化を行う温度は170℃とした。

(2) ゼオライト種の作り分け

目標とするゼオライトを選定するにあたり、蒸解を同時に行う事を考慮した結果、生成の可能性があり、且つ機能性の高いゼオライトとしてフォージャサイトX型を選んだ。一般的に知られているフォージャサイトX型の合成条件の範囲を考慮して、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) = 3、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (モル比) = 1.2、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (モル比) = 40となるように、アルミン酸ナトリウム100g、水酸化ナトリウム129g、水1343g、水ガラス384gとした。木材チップはラジアタパインを50g使用し、蒸解温度170℃、蒸解時間2時間とした。蒸解後にパルプを取り出してスクリーンで洗浄後、得られたパルプを電子顕微鏡で観察した画像を図2に示す。また、廃液に残存している合成物質を濾過して取り出し、X線回折装置を用いて合成物質の評価試験を行った。X線回折結果を図3に示す。

図2から、合成物質がパルプに定着していることが確認できた。図3から、フォージャサイトX型のゼオライトは生成していなかったが、ゼオライトの一種であるソーダライト(SOD)と、アナルサイムなどが生成していることが分かった。このことより、フォージャサイトX型のゼオライト合成に使用されている薬品条件を適用しても、170℃で2時間蒸解を行うとフォージャサイトX型は生成できないことが分かった。そこで、ゼオライトではないソーダライトができた原因を水分不足と考え、フォージャサイトX型の一般的な合成条件から水分量を変化させ、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ を40,50,60,70,80,90として蒸解を行っ

た。蒸解後の廃液をろ過後、採取した合成物質のX線回折結果を図4に示す。

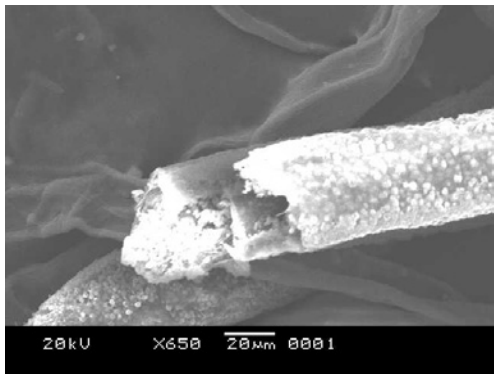


図2 蒸解後のパルプの電子顕微鏡画像

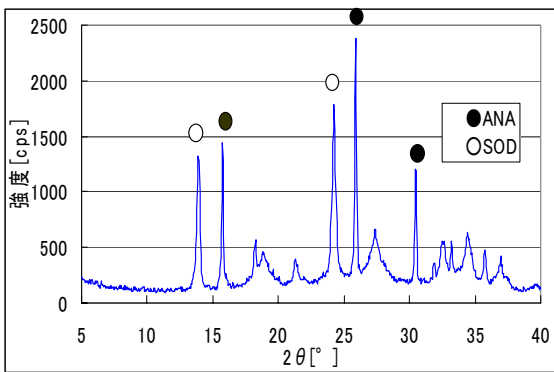


図3 廃液に残存した合成物質のX線回折図

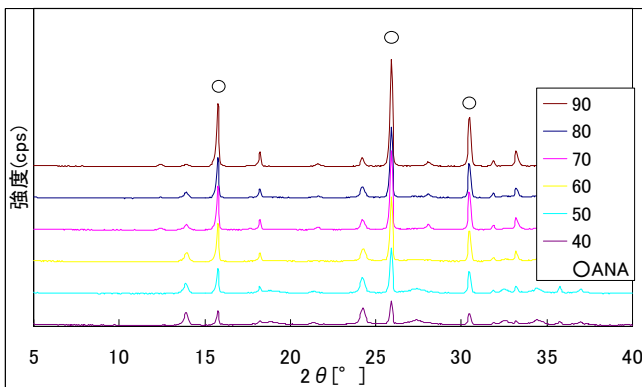


図4 H₂O/Na₂Oを変化させて蒸解を行った後廃液に残存した合成物質のX線回折図

図4から、H₂O/Na₂Oが増加するに従って16°、26°、30°付近のピークが増大していることが確認できる。このピークはアナルサイトのピークである。このことから、フォージャサイトX型の一般的な合成条件から水分量が増加するに従ってアナルサイトの生成が促進される事が分かった。

次に、ゼオライトの作り分けを行うための方法として、薬液浸透までの手順は同様に行い、水ガラスの添加を蒸解後に行うことで、蒸解・合成を2段階に分ける方法を検討した。得られたパルプの電子顕微鏡観察結果を図5に示す。また、廃液に残存している合成物質を濾過して

取り出し、X線回折装置を用いて合成物質の評価試験を行った。X線回折結果を図6に示す。

図5,6から、パルプにフォージャサイトX型ゼオライトが定着していることが分かる。蒸解後に合成を行う場合でも、塩基性物質を再度添加せずにフォージャサイトX型が生成可能であった。また、蒸解・合成を2段階に分けて水ガラスを添加する際に、水ガラスだけでなく、水も500ml添加して十分に攪拌を行った後、100℃で3時間合成を行ったところ、図7のX線回折図に示すようにフィリップサイトが生成した。

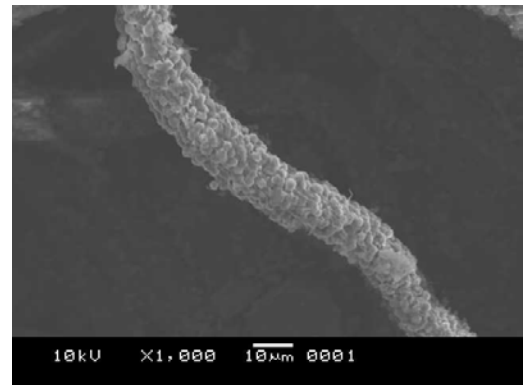


図5 蒸解・合成を2段階に分けたパルプの電子顕微鏡画像

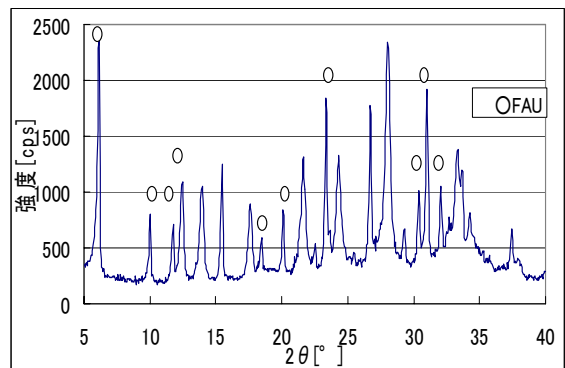


図6 蒸解・合成を2段階に分けて蒸解・合成を行った廃液に残存した合成物質のX線回折図

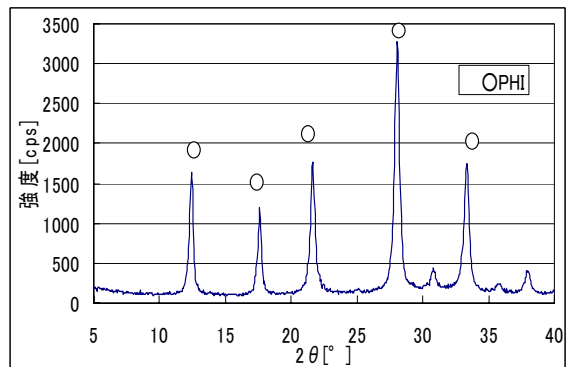


図7 蒸解後、水を500ml添加して再び合成を行った廃液に残存した合成物質のX線回折図

2. 評価

蒸解・合成の結果、アナルサイト、フォージャサイト

X型、フィリップサイトの3種類のゼオライトを定着したパルプを得ることができたので、パルプの機能性を評価した。

機能性評価試験は、抗菌作用のある銀イオンをゼオライトが定着したパルプに担持させる銀イオン担持試験と、アセトアルデヒドをゼオライトが定着したパルプに吸着させるアセトアルデヒド吸着試験とを実施した。

(1) 銀イオン担持試験

アナルサイム、フォージャサイトX型、フィリップサイトの3種類のゼオライトを定着したパルプと、蒸解のみを行ったパルプの4種類のパルプに対して銀イオン担持試験を行った。

試験結果を図8に示す。図8において、横軸は、銀イオン溶液中にパルプを放置した時間(分)を示し、縦軸は、濾過後の溶液中の銀イオン濃度(ppm)を示す。

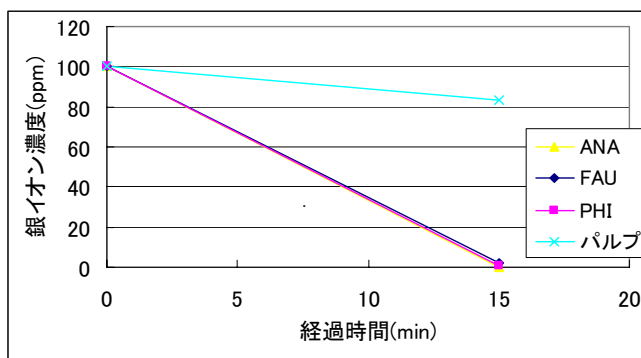


図8 銀イオン担持試験結果

図8から、パルプのみの銀イオン担持試験では、溶液中の銀イオン濃度変化があまり見られなかった。しかし、アナルサイム、フォージャサイトX型、フィリップサイトが定着したパルプでは、溶液中の銀イオンの濃度がほぼ0ppmとなったことから、ゼオライト中の陽イオンと銀イオンが交換されていることが分かる。

(2) アセトアルデヒド吸着試験

アナルサイム、フォージャサイトX型、フィリップサイトが定着した3種類のパルプをそれぞれ用いて抄紙したシートでアセトアルデヒド吸着試験を行った。結果を図9に示す。

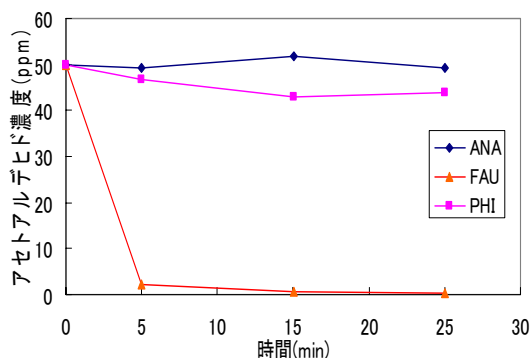


図9 アセトアルデヒド吸着試験結果

図9から、パルプにアナルサイムが定着されたシートでは、アセトアルデヒドの濃度変化が少なく、アセトアルデヒドの吸着が確認できなかった。吸着が確認できなかった理由としては、アナルサイムの細孔径が小さく、アセトアルデヒドを吸着するには不十分な大きさであることが推測される。

パルプにフィリップサイトが定着されたシートは、アナルサイムが定着されたシートより若干アセトアルデヒド濃度の減少が確認できる。フィリップサイトはアナルサイムに比べると細孔径が大きいので、多少の吸着が確認できたのではないかと推測される。

パルプにフォージャサイトX型が定着されたシートは、試験開始から5分後にはアセトアルデヒドの濃度が大幅に減少し、25分後には0ppmとなっていることから、アセトアルデヒドの吸着性が優れていることが分かる。フォージャサイトX型は細孔径が大きいことから、多くのアセトアルデヒドを吸着することができたと推測される。

まとめ

木材チップの蒸解工程において、木材チップに薬品を含浸させて、蒸解と同時にパルプ繊維内部で機能性物質を合成させ、担持させることにより、機能性パルプを合成する工程を簡略化する技術開発に取り組んだ結果、次の成果が得られた。

1. 蒸解と同時に合成を行うことにより、アナルサイムを担持させた機能性パルプを生成することができた。
2. 合成方法を2段階に分けることにより、フォージャサイトを担持させた機能性パルプを生成することができた。
3. 蒸解工程を利用してアナルサイム、フォージャサイト、フィリップサイトを担持させたパルプには、銀イオン担持能があることが確認できた。
4. 蒸解工程を利用してフォージャサイトを担持させたパルプで抄紙したシートには、アセトアルデヒド吸着効果があることが確認できた。

謝辞

本研究を行うにあたり、ご助言・ご協力をいただきました愛媛大学農学部逸見彰男教授、リンテック株式会社京極昌一氏に厚く御礼申し上げます。

文献

- 1) 杉山公寿, 宇都宮孝昭 ; 機能紙研究会誌, N042, 51-56 (2003)