

# 生分解性樹脂を利用した加工紙開発研究

兵頭孝次 高橋雅樹

## Biodegradable Converted Paper

HYOHDOH Kohji and TAKAHASHI Masaki

We examined two ways of applying the biodegradable plastic product Bionolle (polybutylene succinate (Bionolle) to paper, and compared the physical properties of the result with conventionally (polyethylene laminated) converted paper.

The process and results are summarized below:

1. Sheets of tissue paper were laminated with Bionolle through a hot calendaring (/heat seal) process. The paper sheets thus laminated had low permeability to gas (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>), and high water vapor permeability compared with paper laminated with Polyethylene, the most common lamination material.. The bursting strength of Bionolle and Polyethylene laminated paper was comparable.
2. Using an emulsion of Bionolle, sheets of tissue paper were coated through a direct gravure coating process.. The physical properties and functional performance of the coated tissue paper were improved through heat treatment. The bursting strength of this heat treated paper was comparable with that of Polyethylene film laminated paper.

The coated paper showed remarkable biodegradation compared with paper laminated by heat seal.

キーワード：生分解性，ビオノーレ，ラミネート，コーティング

## 緒言

石油化学製品としてのプラスチックは物理的・化学的安定性に優れ、その腐らない(非生分解性)という特徴ゆえに、多方面に渡った用途に利用され、我々の生活の利便性向上や経済活動の拡大等に大きく貢献してきた。このプラスチックの生産量は年々増加の一途を辿っており、2000年におけるプラスチック原材料生産実績は1470万トンを超えている。<sup>1)2)</sup>しかしプラスチックは使い捨てという概念が強く、特に包装材料の分野では最も廃棄率の高い資材であるため、廃棄物の発生量も年々増加し、処分場の不足が顕在化すると同時に、地球環境の見地からも大きな社会問題となっている。

このような状況の中、土壌や水中等の自然環境下において分解するような生分解性を持つプラスチックが登場するようになってきた。<sup>3)4)</sup>しかしながら、その生分解性樹脂の主たる市場は緩衝材と農業用マルチが中心で、生産量に至っては樹脂全体の0.01%程度とマーケティングが足踏みしている状態である。その理由の一つとしてコストの低減や物性の改善など越えねばならないハードルがまだ幾つも残っていることが考えられるが、むしろ、この分野の研究自体ようやく緒についたばかりであり、生分解性樹脂の複合化技術に至っては未だ確立されていないのが現状である。

そこで、本研究では生分解性樹脂の本質的な優位性と

将来性に注目し、熱融着法と塗工法によって生分解性樹脂(フィルム、エマルジョン)と紙との複合化を図り、その物性や生分解性等について検討を行ったので報告する。

## 実験方法

### 1. ビオノーレフィルムについて

生分解性フィルムとしてラミネートに用いたのは、脂肪族ポリエステル構造を有する樹脂でポリブチレンサクシネート/アジペート系のビオノーレ(昭和高分子(株)製のフィルム(厚さ30 $\mu$ m, 片面コロナ処理)である。ビオノーレはもともとポリエチレン(以下PEと記す)等の汎用フィルムの代替として開発されたものなので、比較対照フィルムとしてLLDPE(直鎖状低密度PE)フィルム(厚さ30 $\mu$ m, 片面コロナ処理, 二村化学工業(株)製)を用いた。

### 2. ビオノーレエマルジョンについて

塗工法として使用したビオノーレエマルジョン(OLX-7527, 昭和高分子(株)製)は生分解性脂肪族ポリエステルを主成分とし、固形分54%, 粘度2400mPa $\cdot$ s, pH7.5, MFT(最小フィルム成形温度)100 $^{\circ}$ Cである。

ビオノーレは一般にはペレットとして販売されており、製紙・紙加工業で利用するには、紡糸して不織布に配合する方法, Tダイやホットメルト等で熔融樹脂を紙上に展開する方法, または熱カレンダー等で直接紙とフィルムを

本研究は平成11年度, 12年度ラミネート技術利用高付加価値紙開発研究費で実施したものである。

張り合わせる方法しかなかった。しかし、このビオノーレエマルジョンの登場によって塗工による利用の道が開けたため、ラミネート技術のない企業にも新たに利用の可能性が出てきた。

### 3. 熱融着法による複合化

テスト用エンボス加工機(株大昌鉄工所製)のソフトカレンダーを用いて、ビオノーレフィルムと薄葉紙(坪量 21 g/m<sup>2</sup>, 石川製紙(株)製)のラミネートを行った。使用したのはコットンロールとスチールロールで、ロール温度 95 °C, 速度 6 m/min, 線圧 30 kg/cm で加工を行った。なお、比較対照用にPEフィルムも同条件でラミネートした。

### 4. 塗工法による複合化

予備試験として、卓上型塗工機(No. 542-AB, 株安田精機製作所製)を使用して、ビオノーレエマルジョンの塗工液(固形分 54%, 粘度 2400mPa・s)をバーコーターNo5にて薄葉紙に塗工し、パーフェクトオープン(PS-222, TABAI)により 120 °C, 5分間熱風乾燥した。テーブルテストでの塗工条件を基に、マルチラミネーター(伊藤忠テクスマック(株)のダイレクトグラビアコーター(グラビアロール: 120 メッシュ)を使用してビオノーレエマルジョンを薄葉紙(原紙幅: 200 mm)に塗工速度 0.3 m/min で塗工(塗工量 9g/m<sup>2</sup>)し、乾燥温度 120 °Cで熱風乾燥後、ホットプレス(東邦マシーナリー)により 120 °C, 200kpa で 10 秒間熱処理した。

### 5. ラミネート紙の物性試験および機能性評価

破裂強さは JIS P8112 により、ミュールン破裂度試験器(C型低圧用, 熊谷理機)を使用して求めた。水蒸気透過度は全自動水蒸気透過度テスター(L 80-4000, Lyssy 製)を使用し、JIS K7129 のA法(乾湿センサー法)に基づき、温度 15 ~ 50 °Cで測定した。ガス透過度は JIS K7126 に準じてガス透過度試験器(GPM 250, GLサイエンス)を使用し、40 °CでO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>に関して測定した。

また上記3, 4で試作したラミネート紙から 10 × 10 cm のサンプルを各々4枚ずつ調製して、愛媛県製紙試験場西側の土壤に埋設することにより、簡易な生分解性試験を実施した。埋設したサンプルを一週間ごとに各々一枚回収し、水洗と乾燥を行った後、目視と電子顕微鏡観察で形態変化を観察した。

## 結果と考察

### 1. 熱融着法による生分解性ラミネート紙

予備試験として融点付近の温度を幾つか選んで試作した結果、加工温度が低いと十分な接着強度が出ず、高いとフィルムの溶融やカールの問題が出てくるため、加工温度は融点(約 100 °C)を若干下回る 95 °C付近が最適温度

であることが分かった。

テスト用エンボス加工機で薄葉紙とビオノーレフィルムをラミネートし、接着強度を検討した。層間強度のような比較的弱い接着強度を求めるには 90 度剥離強さ試験法(JIS P8139)が一般的に行われているが、ラミネートの様に強い接着強度(手で剥がした時、ラミネートされた界面が剥離するのではなく、ラミネート部に紙部が剥ぎ取られて紙部の内側から破壊される)を必要とする場合には適当な方法ではない。そこで、ミュールンの破裂試験器を用いて、破裂強さによる接着強度の評価を行った。この試作紙の物性を表1, 破裂強さと接着強度を図1に示す。

表1 試作紙の物性

	坪量(g/m <sup>2</sup> )	厚さ(μm)	密度(g/cm <sup>3</sup> )
薄葉紙(原紙)	21	32	0.65
LLDPE	39	42	0.93
ビオノーレフィルム	57	55	1.04
ビオノーレエマルジョン	30	37	0.81

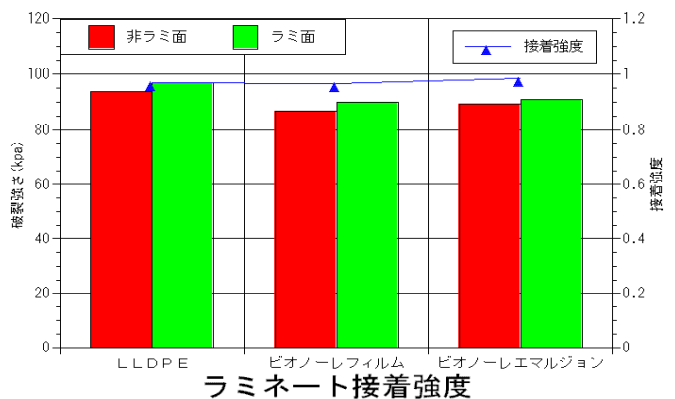


図1 試作紙の破裂強さと接着強度

上図では、ラミネート面を下にした時の破裂強さをラミ面とし、逆の場合を非ラミ面として表している。また、ラミネートの接着強度は非ラミ面の破裂強さ/ラミ面の破裂強さで表している。

図1から判るように、熱融着法により試作したビオノーレフィルムラミネート紙は比較のために試作したPEフィルムラミネート紙とほぼ同程度の破裂強さを持ち、接着強度についても充分実用に耐えうるものと考えられる。

ラミネート紙の最も重要な機能の一つとして気体の透過性がある。そこで、水蒸気透過度を図2, ガス透過性を表2に示す。

図2から判るように、熱融着法によるビオノーレフィルムラミネート紙はPEフィルムラミネート紙に比べて、水蒸気透過度が十倍以上大きくなっている。プラスチックポリマーの気体透過性は一般には、ポリマー鎖間の結合の強さとフリーボリューム(ポリマー鎖間の隙間)の大きさに大いにかかわっていて、結合が強く、かつフリーボリュームが小さいと気体が侵入できずにバリア性が高くなる。<sup>5)</sup>しかし、水蒸気透過度に関しては凝集エネルギー密度や水蒸気敏感性の影響が大きいいため、水との親和性が強いポリ

マーだとガス透過性(O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)が低くても、水蒸気透過度が大きくなる。ビオノーレは非常に水に馴染みやすいため、このケースに当てはまり、そのため試作紙の水蒸気透過度が極端に高くなったものと考えられる。

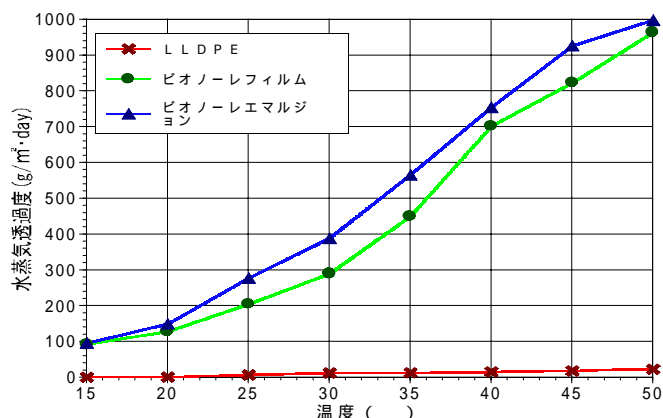


図2 試作紙の水蒸気透過度

表2 試作したラミネート紙のガス透過性

	O <sub>2</sub> ml/m <sup>2</sup> ·24h·atm	CO <sub>2</sub> ml/m <sup>2</sup> ·24h·atm	N <sub>2</sub> ml/m <sup>2</sup> ·24h·atm
LLDPE	7990	28300	2560
ビオノーレ フィルム	436	5350	150
ビオノーレエマルジョン	605	2690	623

また、ガス透過性に関しては、PEフィルムラミネート紙に対して試作紙は酸素で1/18、二酸化炭素で1/5、窒素で1/17といずれも大幅に低くなっており、遮蔽効果の高いことが分かった。

ビオノーレフィルムは一般的に使用されているPEフィルムと比較すると十倍以上水蒸気透過度が高く、ガス透過性が低いことから青果の鮮度保持紙等、食品包装用紙に特性を生かした利用が考えられる。

## 2. 塗工法による生分解性ラミネート紙

生分解性樹脂の量産体制が整い、コストも下がりつつあるとはいえ、PE等の汎用樹脂と比べると割高である。そのため、コストを考えると要求される機能性の水準を満たす範囲で出来る限り薄く塗工する必要がある、薄膜塗工のできるダイレクトグラビアコーターを使用した。

薄葉紙にビオノーレエマルジョンを塗工、乾燥した後、ホットプレスで熱処理することで、フィルムを張り合わせたような光沢のある塗工紙が試作出来た。この試作紙は分類上はあくまで塗工紙だが、表面をビオノーレフィルムで被覆されており、結果的にフィルムを張り合わせて作ったラミネート紙と同様のものが出来た。

この試作紙の破裂強さ、接着強度を図1に示すが、比較対照用に試作したPEフィルムラミネート紙や熱融着法によるビオノーレフィルムラミネート紙とほぼ同程度の破裂強さを持ち、また接着強度に関しては熱融着法によるラミネート紙よりも強いことが分かった。この理由としては、

薄葉紙にビオノーレエマルジョンを塗工した際、エマルジョンが紙層深くに浸透したため、乾燥して熱処理した際に繊維間結合力を高めると同時にアンカー効果が働いたものと考えられる。

水蒸気透過度については図2に示すが、PEラミネート紙に比べ数十倍、熱融着法によるビオノーレフィルムラミネート紙と比較しても少し大きい数値となっている。前者との違いは先に述べたような理由によると思われる、後者との違いはフィルム厚の違い(ラミネート紙の状態での熱融着法: 55 μm, 塗工法: 37 μm)が大きいと考えられる。

ガス透過性に関しては表2に示すが、PEフィルムラミネート紙に対して試作紙は酸素で1/13、二酸化炭素では1/10、窒素で1/24といずれも大幅に低くなっており、遮蔽効果の高いことが分かった。

また、熱融着法による試作紙と比べると、酸素と窒素で大きくなっているが、これは水蒸気透過度の場合と同じく、主にフィルム厚の違い等から生じると考えられる。

今回試作した塗工法によるラミネート紙は熱融着法に比べ、水蒸気透過度、ガス透過性ともに若干性能が落ちるが、塗工量(フィルム厚を変える)や熱処理(分子の結晶化度を左右する)による調整の可能性を秘めており、幅広い用途に応じた利用が考えられる。

## 3. 生分解性試験

熱融着法及び塗工法によって試作したビオノーレフィルムラミネート紙について土壌埋設前後(2週間)のサンプルをそれぞれ写真1, 2に示す。



写真1 熱融着法によるラミネート紙の土壌埋設前後

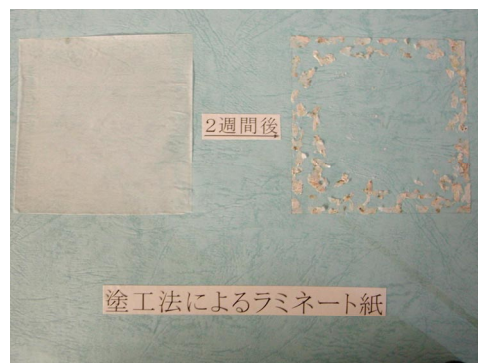


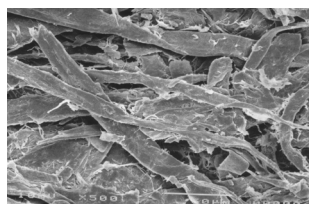
写真2 塗工法によるラミネート紙の土壌埋設前後

処理開始二週間後ですでに両サンプルともかなり分解が進んでいる様子であり、原形をとどめたままでの回収とはならなかった。特に、塗工法によるサンプルの崩壊性は顕著であり、すでにシートの形状すら保ち得なくなっており、完全に細片化して残存試料の回収量も極めて少量であった。そして四週間後のサンプルではさらに分解が進んで、ほぼ回収不能となった。

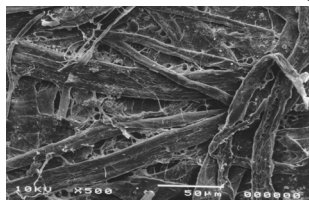
これに対して熱融着法によるサンプルは変色や剥落が見られるが、二週間後でもシートの形状を保っている。この理由としては両サンプルのフィルム部分の製法から生じる材質的強度の違い等が原因として考えられる。塗工法によるフィルム部分は薄くて脆いため、剥落が生じやすく、それに伴って表面積が大きくなり、分解が早く進むというのも一因として考えられる。

比較試験として薄葉紙単体の土壌埋設試験を行ったところ、一週間で回収不能(パルプの生分解速度は約二ヶ月)となった。このことから考えて、塗工法によるフィルム部分は生分解に伴う強度低下の始まるのが早いため、単体のパルプシート並に形状崩壊が進むものと推測できる。

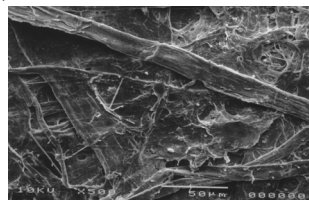
次に、回収した各々のサンプルの走査電子顕微鏡観察結果(非ラミネート面)を写真3, 4に示す。



埋設前

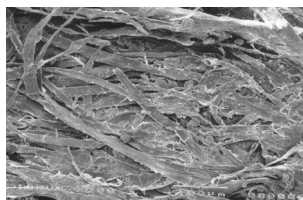


2週間後



4週間後

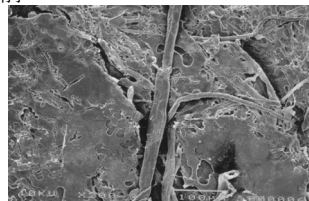
写真3 熱融着法によるラミネート紙の土壌埋設前後



埋設前



2週間後



4週間後

写真4 塗工法によるラミネート紙の土壌埋設前後

塗工法によるサンプル(写真4)のパルプ繊維の残存量が少ないことからバイオノールの生分解速度あるいは物理的な形状崩壊速度はパルプより遅いことが分かる。熱融着法のサンプルの方がパルプ繊維の残存量が多いのは塗工法によるサンプルのフィルム部分より相対的に強固なフィルムが片面を保護してパルプの脱着・消失を防いでいるものと思われる。

## 要 約

1. 生分解性樹脂バイオノールのフィルムと薄葉紙を熱融着法で張り合わせるにより、生分解性ラミネート紙が得られた。これは、一般的に使用されるPEのラミネート紙と同程度の破裂強さ、接着強度を持ち、実用に耐え得るものと考えられる。また、優れたガス遮蔽性を持つ反面、水蒸気透過度はPEに対して十倍以上大きかった。
2. 生分解性樹脂バイオノールのエマルジョンをダイレクトグラビアコーターで薄葉紙に塗工し、熱処理することにより、フィルムを張り合わせたような光沢のある塗工紙が得られた。これは、熱融着法によるバイオノールフィルムラミネート紙とほぼ同程度の破裂強さと接着強度を持っており、気体の遮蔽性に関しては若干劣るものの、塗工量や熱処理による調整の余地が残っている。
3. 生分解性試験の結果、同じバイオノールでも製法の違いで生分解速度が異なるため、用途を踏まえた選択が必要になることが分かった。また、これらは水蒸気透過度が高く、ガス透過性が低いため鮮度保持紙等、食品包装紙に特性を生かした利用が考えられる。

## 謝 辞

本研究を行うに当たり、バイオノールエマルジョンを提供頂きました昭和高分子株式会社、並びにご指導、ご助言賜りました関係者各位に深謝致します。

## 文 献

- 1) 新井保:プラスチック,51-4,136(2000)
- 2) 土肥義治ほか:生分解性ハンドブック, NTS,22-31(1995)
- 3) 南智幸:工業用プラスチックフィルム,214-219(1991)
- 4) 高機能プラスチックフィルムの新展開, (株)東レリサーチセンター,121-124(1997)
- 5) 石谷孝佑:機能性包装実用辞典,600-609(1996)