

## N-15 イオン液体と製紙スラッジを活用して 調製したセルロースフィルムの特性

○市浦 英明<sup>1\*2</sup>・鎌田 将利<sup>3</sup>・大谷 慶人<sup>1</sup>

<sup>1</sup>高知大学教育研究部自然科学系農学部部門 (〒783-8502 高知県南国市物部乙 200)

<sup>2</sup>JST CREST

<sup>3</sup>高知大学農学部 (〒783-8502 高知県南国市物部乙 200)

\* E-mail: [ichiura@kochi-u.ac.jp](mailto:ichiura@kochi-u.ac.jp)

### 1. 緒言

製紙スラッジ (図 1) とは、製紙過程において排出される廃棄物であり、パルプの製造工程・脱墨パルプ製造工程・抄紙工程・塗工工程において排出された廃液を固液体分離して発生する。そのため、製紙スラッジには、紙の填料として使用していた炭酸カルシウム・クレー・タルク・カオリン・酸化チタンや、パルプの微細繊維などが含まれている【1】。製紙スラッジは、年間 470 万 t 発生しているが、その大部分が 800～1000℃という高い温度で焼却された後に、埋め立て処分されている。このように、高温で焼却されると、パルプ成分が利用できないうえ、高温を作り出すために多くのエネルギーを必要とするため環境への負荷も大きい。また、製紙スラッジ燃焼灰には、埋め立て場所の不足、燃焼灰 1 t あたりに 6,000～7,000 円の費用が必要といった問題もある。そのため、新たな製紙スラッジ再資源化法が必要とされている【1】。その課題を解決するために我々は、セルロース溶解能を有すイオン液体である 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド ([BMIM] Cl)【2】を用いて、製紙スラッジ中のパルプ成分と無機成分を分離する再資源化手法の確立を試みてきた【1】。イオン液体は、蒸気圧がほぼゼロ、難燃性、高い熱安定性・化学的安定性、再使用可能などの特徴を持ち、近年環境にやさしい溶媒として注目されている。本報告では、イオン液体を用いて、分離した製紙スラッジ中のパルプ成分を用いて、セルロースフィルムの調製を試み、水環境保全材料への展開について検討した。

現在、水環境は体内から排出される医薬品による汚染が深刻化しており、新たな水質汚染物質として、問題視され、その対策が求められている【3】。そこで本研究では、製紙スラッジ中から分離したパルプ成分を活用して、セルロースフィルムを調製し、新たな水環境保全材料としての展開を図る。本研究で調製するセルロースフィルムは、ゼオライトや活性炭などの水環境浄化材の担持体としての利用を想定している。通常セルロースフィルムの強度は水素結合により、発現している。そのため、水の存在下では、水素結合が切断され、湿潤状態でのセルロースフィルムの強度維持は困難となる。このことから、水環境下でも強度維持可能な湿潤強度を有するセルロースフィルムの調製が必要となる。本報告では、イオン液体と製紙スラッジを活用して、水環境下でも強度維持可能なセルロースフィルムの調製法の確立を試みた。具体的には、調製したセルロースフィルムに蒸留水もしくはブチルアルコールを浸漬後、乾燥を行い、その乾燥強度および湿潤強度の物性を評価し、特性を解析した。

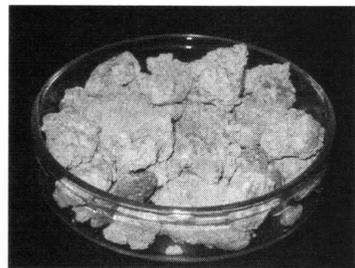


図 1 製紙スラッジ

## 2. 実験

### (1) セルロースフィルム調製法

テフロン製の容器にイオン液体(20 g)および絶乾 1 g の製紙スラッジ(愛媛県四国中央市から排出)を入れ、100℃で2時間攪拌を行った。その後、遠心分離により、パルプ成分と無機成分を分離した。イオン液体に溶解したパルプ成分は、エタノールを少量ずつ添加し、セルロースを析出させ、ろ過することによりセルロースフィルムを形成した。このセルロースフィルムを蒸留水またはブチルアルコールを用いて浸漬処理後、乾燥を行った。比較対象として、バージンパルプから同様の手法でセルロースフィルムを調製した。

### (2) 乾燥強度試験

調製したセルロースフィルムは、幅、長さおよび厚さを測定した後、乾燥引張り試験に供した。引張り試験は、A&D社製 STB-1225S を用いて、試験速度 10 mm/min、チャンク間距離 30 mm で行った。乾燥強度および伸びは、下記の式で評価した。

$$\text{乾燥強度 (N} \cdot \text{m/g)} = \frac{[\text{最大荷重 (N)} / \text{試験片幅 (mm)}] / \text{坪量 (g/m}^2)}{\times 1000}$$

$$\text{伸び (\%)} = \frac{\text{破断点伸び (mm)} / \text{試験片長さ (mm)} \times 100$$

### (3) 湿潤強度試験

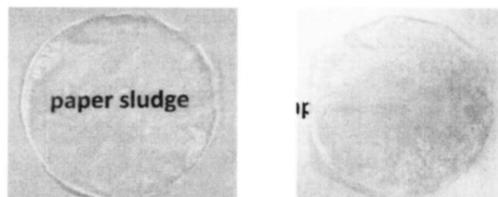
セルロースフィルムをシャーレに入れ、蒸留水に1時間浸漬させた。浸漬後、フィルムを吸水紙の上に置き、さらに別の吸水紙をフィルム上に載せ、軽く押さえ余分な水分を除いた。この後、すぐに引張り試験を行った。また、湿潤時引張強さと乾燥状態の引張強さの比である湿潤強度残留率は以下の式で求め、湿潤強度を評価した。

$$\text{湿潤強度残留率 (\%)} = \frac{\text{湿潤引張強さ (kN/m)} / \text{乾燥引張強さ (kN/m)} \times 100$$

## 3. 結果と考察

### (1) 調製したセルロースフィルムのキャラクターゼーション

製紙スラッジから回収したパルプ成分を用いて調製したセルロースフィルムを図1に示す。バージンパルプ由来セルロースフィルムの場合、透明の状態であったのに対し、製紙スラッジ由来セルロースフィルムの場合、透明状態ではなかった。これは分離しきれなかった填料に由来するものである。



(a) バージンパルプ由来 (b) 製紙スラッジ由来

図1 調製したセルロースフィルム

図2に調製したセルロースフィルムのX線回折図を示す。この結果から、調製したセルロースフィルムはアモルファス構造を示すことが明らかとなった。

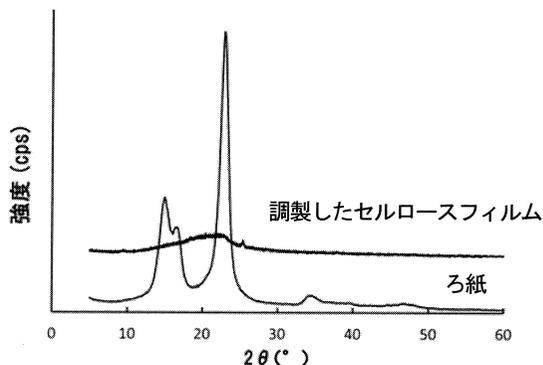


図2 セルロースフィルムのX線回折図

### (2) セルロースフィルムの乾燥強度および伸び

図3にバージンパルプ由来および製紙スラッジ由来セルロースフィルムに蒸留水もしくはブチルアルコールを浸漬処理した際の乾燥強度を示す。

製紙スラッジ由来フィルムでは、蒸留水浸漬処理セルロースフィルムの比引張り強度は、28.86 N・m/gであった。一方、ブチルアルコール浸漬処理セルロースフィルムの場合、10.72 N・m/gであった。これより、蒸留水浸漬処理セルロースフィルムの方が高い値を示した。バージンパルプ由来セルロースフィルムも同様の傾向を示した。

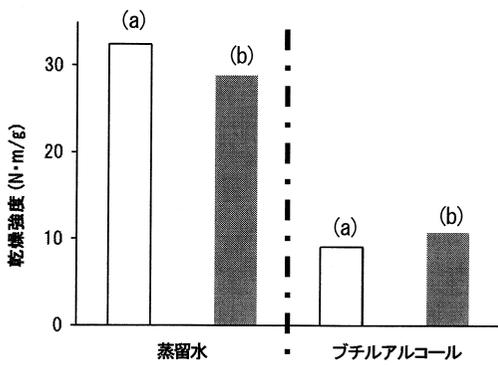


図3 セルロースフィルムの乾燥強度  
(a) バージンパルプ由来  
(b) 製紙スラッジ由来

図4にバージンパルプ由来および製紙スラッジ由来セルロースフィルムに蒸留水もしくはブチルアルコールを浸漬処理した際の伸びを示す。製紙スラッジ由来フィルムでは、蒸留水浸漬処理セルロースフィルムの伸びは、2.99%であった。一方、ブチルアルコール浸漬処理セルロースフィルムの場合、12.89%であった。これより、ブチルアルコール浸漬処理したセルロースフィルムの方が高い値を示した。バージンパルプ由来セルロースフィルムも同様の傾向を示した。

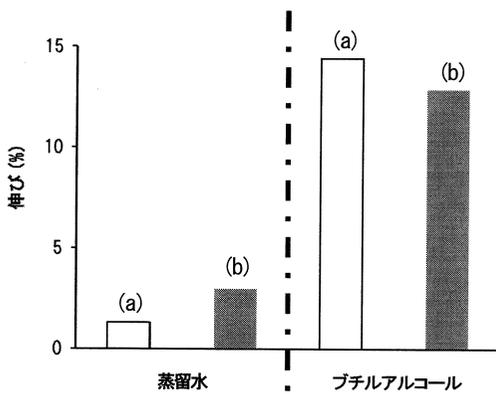


図4 セルロースフィルムの伸び  
(a) バージンパルプ由来  
(b) 製紙スラッジ由来

これらの結果は、セルロースフィルム中に形成される水素結合の状態が変化したことを示唆するものである。セルロースは、多数の水酸基を有していることから、セルロース水酸基による水素結合を形成することにより、セルロースフィルムの強度は発現する。水素結合は、浸漬する溶媒を介して、形成される。その際の水素結合の強度は浸漬する溶媒の水酸基の数および沸点の値に反映される。このことから、浸漬する溶媒

を変化させることで、水素結合強度や状態を変化した。その結果、セルロースフィルム特性をコントロールすることができたと考えられる。

### (3) セルロースフィルムの湿潤強度

図5にバージンパルプ由来および製紙スラッジ由来セルロースフィルムに蒸留水もしくはブチルアルコールを浸漬処理した際の湿潤強度残留率を示す。蒸留水浸漬処理セルロースフィルムの湿潤強度残留率は、5.9%であるのに対し、ブチルアルコール処理フィルムの場合、43.9%であった。これより、ブチルアルコール浸漬処理を行ったセルロースフィルムは、蒸留水浸漬セルロースフィルムよりも湿潤強度残留率の値が高い結果が得られた。これは市販のセロハンよりも高い値であった。これらの結果から、セルロースフィルム調製後に行う浸漬処理に使用する溶媒の種類に応じて、セルロース分子鎖間の水素結合の状態が変化し、湿潤強度に影響を与えることが示唆された。これらの結果から、水環境下でも強度維持可能な湿潤強度を有するセルロースフィルム調製が可能であった。セルロースフィルムに吸着剤を定着させた水環境浄化剤への展開が期待される。

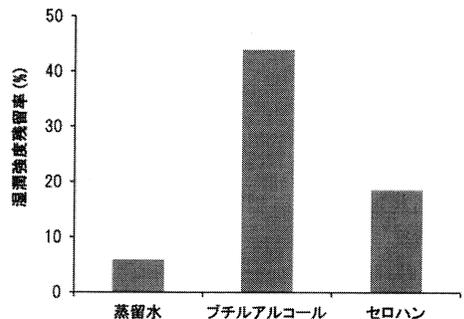


図5 セルロースフィルムの湿潤強度残留率

### 【参考文献】

- [1] Ichiura H., Nakatani T., and Ohtani Y., "Separation of pulp and inorganic materials from paper sludge using ionic liquid and centrifugation", *Chemical Engineering Journal*, 173, 129-134 (2011)
- [2] Richard P. Swatoski, Scott K. Spear, Jhon D. Holbrey, and Robin D. Rogers : "Dissolution of cellulose with Ionic Liquids", *American Chemical Society*, 124, 4974-4975 (2002).
- [3] "新たな水質汚染物質 実態と対策", *水と水技術* (株式会社オーム社), 76(3), pp. 18-51 (2009).