抄紙法を用いた機能性発熱シートの開発

Development of Functional Heating Sheet by Using a Paper-making Technique

熊 本 吉 晃・石 川 雅 隆・宇 賀 神 徹・河 尻 浩 宣

1. はじめに

当社は、枯渇資源であるプラスチックに代わり、再生しやすい原料、再生産可能な原料としてパルプに着目し、将来の循環型社会に対応する1つの試みとして、「紙ボトル」を2000年に開発した^{1,2)}。その研究開発を通し、パルプという素材がその調整や成形条件の制御によっては、様々な機能粉体を高い比率で固定化できることを見出してきた。今回、その抄紙技術を応用し、パルプに鉄粉と活性炭を高密度に固定化させることによって、既存の粉体型発熱体とは全く異なる、薄くてフレキシブルかつ多量の蒸気が発生するシートタイプの発熱体(発熱シート)の開発に成功した³⁻⁵⁾。

2. 発熱シートの構造と発熱原理

写真1に今回開発した発熱シートの表面SEMを示す。構造の特徴としては、パルプがシートの骨格を形成し、反応と蒸気発生に必要な水分を保持し、発熱反応材である鉄粉とその反応触媒である活性炭がパルプに均一かつ高密度に固定化された構造となっている。発熱原理は、 $\text{Fe} + 3/4\text{O}_2 + 3/2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 402\text{kJ}$ で表され、鉄粉/活性炭/パルプの乾燥シートに、後で電解質溶液(食塩水)を含浸させることによって酸化反応が進み発熱する仕組みである。

写真1 発熱シート表面の電子顕微鏡写真

3. 発熱シートの調製

3.1 パルプへの鉄粉及び活性炭の捕捉性能

商品としての付加価値向上において、いかにして薄いシートにするかが一番のキーポイントであり、それを実現するためにはパルプに鉄粉及び活性炭を高密度・高充填させなければならない。そこで、各粉体のパルプへの捕捉性能をDFS(Dynamic filtration system、Mutek社製)を用いて評価した結果、活性炭はパルプへの捕捉率が良好であるのに対し、鉄粉は捕捉率が著しく低いことが判明した(図1、写真2、3)。これは、鉄粉の比重(7.8)が高いことに起因するものと考えられ、鉄粉をいかにしてパルプに捕捉させるかが大きな課題であることがわかった。そこで、パル

YOSHIAKI KUMAMOTO
花王(株) 加工・プロセス開発研究所
主任研究員 修士
〒321-3497 栃木県芳賀郡市貝町赤羽
2606
Tel: 0285-68-7661 Fax: 0285-68-7784
E-mail: kumamoto.yoshiaki@kao.co.jp
〈専門〉セルロース材料
〈趣味〉音楽鑑賞、ゴルフ

TORU UGAJIN
花王(株) 加工・プロセス開発研究所
主任研究員 学士(電気工学)
〒321-3497 栃木県芳賀郡市貝町赤羽
2606
Tel: 0285-68-7536 Fax: 0285-68-7784
E-mail: ugajin.toru@kao.co.jp
〈専門〉シート材料
〈趣味〉剣道

MASATAKA ISHIKAWA
花王(株) 加工・プロセス開発研究所
研究員 修士
〒321-3497 栃木県芳賀郡市貝町赤羽
2606
Tel: 0285-68-7724 Fax: 0285-68-7784
E-mail: ishikawa.masataka@kao.co.jp
〈専門〉セルロース材料
〈趣味〉旅行

HIRONOBU KAWAJIRI
花王(株) 加工・プロセス開発研究所
第3研究室 室長 学士
〒321-3497 栃木県芳賀郡市貝町赤羽
2606
Tel: 0285-68-7555 Fax: 0285-68-7784
E-mail: kawajiri.hironobu@kao.co.jp
〈専門〉計測工学
〈趣味〉ゴルフ、音楽鑑賞

図1 攪拌速度と粉体捕捉率の関係(活性炭と鉄粉の比較)

図2 攪拌速度と粉体捕捉率の関係(高フィブリル化パルプと低フィブリル化パルプの比較)

写真2 パルプ繊維上への活性炭の吸着の様子

写真4 フィブリルに捕捉された鉄粉の様子

写真3 パルプ繊維上への鉄粉の吸着の様子

プの特徴のひとつである外部フィブリルに着目した。図2にCSF150mlまで叩解したパルプを用いた結果を示す。CSF650mlと比較すると、低剪断領域においては明らかに捕捉率の向上が認められ、また、写真4からもフィブリルに鉄粉が絡み捕られている様子が観察できる。この結果より、パルプ表面に形成された外部フィブリルは鉄粉を物理的に捕捉できるポテンシャルを有することが明らかとなった。

3.2 フロック形成方法と抄造歩留まり

高フィブリル化パルプを用いても、高剪断になるに従い捕捉率は急激に低下する。これは、物理的な捕捉力のみでの粉体の固定化は困難であることを示唆する結果であり、化学的にフロックを形成させ、かつそのフロックを安定か

つ強固に形成する必要がある。そこで、フロック形成の検討を行った結果、カチオンポリマー(ポリアミドアミンエピクロロヒドリン)を過剰かつ瞬時に添加することによってフィブリルを拡げ、鉄粉を物理捕捉させ、その後、アニオンポリマー(カルボキシメチルセルロース塩)によって、中和凝集させるといったデュアルポリマーシステムにおいて高い抄造歩留まりと良好な地合性を両立できることがわかった(図3)。また、フロック生成過程の応力解析(フロッキータスター ODA-10、コーエイ工業(株)の結果を図4に示す。また、表1のスラリー電荷量は $0.45\mu\text{m}$ のボアサイズのフィルターで濾過し、その濾液を粒子表面電荷量測定装置(PCD03、Mutec 社)で測定した値である。図4に示すように、中和凝集によりフロック強度が安定化することがわかる(B)。これは理想的な電荷バランスを有し、安定なポリイオンコンプレックスを形成しているものと考えられる。図5に配合比率を鉄粉/活性炭/パルプ=84/8/8とした場合の抄造歩留まり及びシートの組成比率の結果を示す。まず、CSF650mlのパルプでは抄造歩留まりは極めて低いものであったが、フィブリル化処理とデュアルポリマーシステムにより、抄造歩留まりを95%まで向上させ、課題であった鉄粉の固定化においても配合比率と同等なレベルを達成した。また、工業化においては、本デュアルポリマーシステムを実現させるため、ポリマーのインライン添加プロセスを導入し、そして、坪量の安定化においては、常に一定量の固形分を抄紙機に送液するためのスラリー

図3 開発したデュアルポリマーシステム

表1 ポリマー添加量/比率における各種物性の比較

					スラリー電荷量 (×10 ⁻⁷ eq/g)			抄造歩留まり (%)	地合い	ワイヤーからのシートの剥離性
					添加なし	カチオンポリマー添加後	アニオンポリマー添加後			
A	カチオンポリマー	0.1%	アニオンポリマー	0.1%	-0.096	0.268	-2.4	58.6	○	×
B	カチオンポリマー	1.0%	アニオンポリマー	0.36%	-0.096	6.8	0.02	92.6	○	○
C	カチオンポリマー	1.0%	アニオンポリマー	0.72%	-0.096	6.8	-8.9	85.9	○	×
D	カチオンポリマー	2.0%	アニオンポリマー	0.72%	-0.096	21.0	0.53	95.2	△	○

図4 攪拌時間に伴うフロック強度の変化

フィード制御システムを開発し、医療機器としての厳しい品質を十分満足させる高い品質と生産性を達成した。

4. 発熱シートの温熱・蒸気発生性能

温熱性能を粉体型発熱体と比較した結果を図6に示す。例えば、40℃、10時間の温度を持続させるために必要な厚みは、発熱シートにおいては十分な蒸気を発生しながら0.9mmという薄さで達成できることがわかる。また、蒸気発生量についても粉体型発熱体と比較した結果を図7に示す。発熱シートの厚みが0.9mmの蒸気発生量で比較してみると、粉体型発熱体では約5mmの厚さが必要となる

図5 抄造歩留まりと発熱シートの組成比率の関係

ことが明らかとなった。この優れた性能について、発熱シートは反応に必要な鉄粉と活性炭と水分が密に接触した構造をとっており、優れた反応場を構成しているのに対し、粉体型は遊離粉体が多く、この3成分の接触が非常に困難となっているためと推測できる。

5. おわりに

抄紙法を用いることにより、パルプに発熱粉体が90重

図6 発熱体の厚みと40℃以上の継続時間の比較(発熱シートと粉体型発熱体の比較)

図7 発熱体の厚みと蒸気発生量の比較(発熱シートと粉体型発熱体の比較)

量%以上固定化された高密度・高充填の発熱シートの開発に成功した。特徴をまとめると1)薄くてしなやか、2)幅広い発熱特性、3)多蒸気発生能、4)均一発熱、5)形状自由

写真5 発熱シートとそれを基材にした温熱医療機器(商品名 めぐリズム: 蒸気温熱パワー)

度が高いなどが挙げられる。そして、これらの特徴を実現できた要因の一つには、パルプを骨材とすることによって、発熱粉体自身が本来有するパフォーマンスを最大限に発揮できる優れた反応場が形成されたためであると推測している。また、写真5に示すように、今回開発した発熱シートは、05年秋から発売した温熱医療機器「めぐリズム: 蒸気温熱パワー」の基材として用いられ、非常に薄くしなやかでかつ発熱温度がシート全体で均一であるため、使い心地が良く、消費者から高い支持を得ている。

参考文献

- 1) 熊本吉晃、包装技術、2、P88-93(2001)。
- 2) 熊本吉晃、Cellulose Commun.Vol.19(2002)。
- 3) 熊本吉晃、石川雅隆、松井邦夫、特許 3703469
- 4) 熊本吉晃、石川雅隆、松井邦夫、特許 3874783
- 5) 熊本吉晃、石川雅隆、宇賀神徹、大賀英俊、河尻浩宣、紙パ技協誌 60, 10(2006), 1492-1497