

ロジンエマルション系サイズ剤による
紙のサイズ性発現機構に関する研究

Studies on Sizing Mechanism of Paper by
Emulsion Rosin Sizing Systems

2000年10月

October, 2000

北岡 卓也

Takuya Kitaoka

第1章 序論	1-28
1. 研究の背景	1
1. 1. 生物資源の有効利用	1
1. 2. 紙の利用の多様化および高機能化	1
1. 3. 情報化社会における紙の需要	2
1. 4. 紙の基本的性質とウェットエンド処理による機能設計	3
2. ウェットエンド添加剤に関する最近の研究動向	4
2. 1. サイズ剤	4
2. 2. アルミニウム化合物	6
2. 3. 機能性高分子化合物	7
2. 4. 填料およびその他の機能性材料	7
3. ロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理システム	8
3. 1. 紙の表面改質処理 — サイズ剤による撥水性の付与 —	8
3. 2. ロジン系サイズ処理 — ロジンサイズ剤およびサイズ特性 —	9
3. 3. サイズ処理システムの動向	12
4. ロジン-アルミニウムイオン系におけるサイズ発現機構の検討	14
4. 1. これまでに提唱されたロジン系サイズ発現機構の再検証	14
4. 1. 1. シート中のロジン成分の化学構造	14
4. 1. 2. 繊維へのロジン成分の定着機構	17
4. 2. サイズ発現において想定されるメカニズム	19
4. 2. 1. サイズ成分のリテンション機構について	20
4. 2. 2. サイズ成分の分散凝集挙動について	21
4. 2. 3. サイズ成分の化学構造について	21
5. 本研究の目的	22
5. 1. ロジンエマルション-アラム系サイズ処理におけるリテンション機構の解明	22
5. 2. ロジン成分のシート内分散凝集挙動とサイズ特性	23
5. 3. シート中のサイズ成分の化学構造解析	23
5. 4. エマルションサイズ剤による表面サイズ処理およびサイズ発現機構の解明	24
参考文献	24
第2章 ロジン成分およびアルミニウム成分の繊維定着挙動	29-53
1. 緒言	29

2. ロジンサイズ処理シート中の微量成分の定量分析	30
2. 1. シート中のロジン成分およびアルミニウム成分の定量	31
2. 2. 実験	32
2. 2. 1. 試料	32
2. 2. 1. 1. エマルジョンロジンサイズ剤	32
2. 2. 1. 2. アラム(硫酸アルミニウム)	32
2. 2. 1. 3. パルプ繊維	33
2. 2. 1. 4. その他の試薬	33
2. 2. 2. 抄紙および乾燥条件	33
2. 2. 3. 抄紙シーケンス	33
2. 2. 4. 繊維状アルカリ抽出-GC によるロジンサイズ成分の定量	33
2. 2. 4. 1. ロジン成分の抽出操作	33
2. 2. 4. 2. GC 分析条件	34
2. 2. 5. オンラインメチル化-熱分解 GC によるロジンサイズ成分の定量	34
2. 2. 5. 1. TMAH によるロジン成分のオンラインメチル化法	34
2. 2. 5. 2. Py-GC 分析条件	35
2. 2. 6. シート中のアルミニウム成分の定量	35
2. 2. 6. 1. 蛍光 X 線元素分析によるアルミニウム成分の定量	35
2. 2. 6. 2. エネルギー分散型 X 線元素分析によるアルミニウム成分の定量	36
2. 3. Py-GC 分析および XFA 分析によるロジン成分およびアルミニウム成分の定量分析	36
2. 3. 1. 繊維状アルカリ抽出-GC および Py-GC によるシート中のロジン成分の定量分析	36
2. 3. 2. XFA および EDXA によるシート中のアルミニウム成分の定量分析	37
3. ロジン成分およびアルミニウム成分の定着挙動とサイズ発現との相関	39
3. 1. アルミニウム成分を媒介したロジン成分の繊維への吸着挙動	39
3. 2. 実験	40
3. 2. 1. 試料	40
3. 2. 2. 手すきシートの調製	40
3. 2. 3. ステキヒトサイズ度試験	40
3. 2. 4. その他の実験	40
3. 3. 手すきシートのサイズ特性および定量分析	40
3. 3. 1. シート中のロジン成分量とサイズ効果	40
3. 3. 2. アラム添加量および抄紙系 pH がサイズ性に与える影響	43
3. 3. 3. ロジン成分およびアルミニウム成分のパルプ繊維への吸着挙動	45
4. アルミニウム成分のロジンエマルジョン吸着能力	46

4. 1. カチオン性吸着サイトとしてのアルミニウム成分の機能性	46
4. 2. 実験	47
4. 2. 1. 試料	47
4. 2. 2. 手すきシートの調製	47
4. 2. 3. その他の実験	47
4. 3. アルミニウム成分のリテンションエイドとしての機能性	48
4. 3. 1. 添加間隔および抄紙系 pH がサイズ特性に及ぼす影響	48
4. 3. 2. 添加間隔および抄紙系 pH が各リテンション挙動に及ぼす影響	49
5. まとめ	50
参考文献	52
第3章 ロジンエマルションーアルミニウムイオン系リテンション機構	54-80
1. 緒言	54
2. ロジン系サイズ処理の抄紙系 pH 依存性	56
2. 1. ロジン系サイズ処理における抄紙系 pH の影響	56
2. 2. 実験	57
2. 2. 1. 試料	57
2. 2. 2. 手すきシートの調製	57
2. 2. 3. その他の実験	58
2. 3. シートのサイズ特性に及ぼす抄紙系 pH の影響	58
2. 3. 1. ロジン成分のリテンションに及ぼす抄紙系 pH の影響	58
2. 3. 2. リテンションエイドとしてのアルミニウムイオンの役割	59
3. パルプ繊維表面の吸着サイトの同定	60
3. 1. パルプ繊維中のカルボキシル基の役割	60
3. 2. 実験	62
3. 2. 1. 試料	62
3. 2. 2. パルプ繊維中のカルボキシル基のメチルエステル化	62
3. 2. 3. 水溶性カルボジイミドによるカルボキシル基のアミド化	63
3. 2. 4. 手すきシートの調製	64
3. 2. 5. その他の実験	64
3. 3. リテンション機構におけるパルプ繊維中のカルボキシル基の役割	64
3. 3. 1. カルボキシル基ブロックパルプを用いたロジンサイズ処理	64
3. 3. 2. 抄紙系内のアニオンクトラッシュの影響	66
4. カチオン性高分子電解質の添加効果	67

4. 1. サイズ処理におけるカチオン性高分子の併用	67
4. 2. 実験	68
4. 2. 1. 試料	68
4. 2. 2. 手すきシートの調製	68
4. 2. 3. サイズ処理シートの電子顕微鏡観察	68
4. 2. 4. その他の実験	68
4. 3. アニオン性成分の吸着サイトとしてのカチオン性高分子	68
4. 3. 1. ロジン-アラム系サイズ処理における PAE 添加効果	68
4. 3. 2. アラム-PAE 併用系における抄紙系 pH の影響	71
4. 3. 3. ロジンエマルション粒子のアルカリ安定性	72
5. まとめ	74
6. ロジンエマルション-アルミニウムイオン系リテンション機構	75
7. ロジン成分量によるサイズ効果の評価	78
参考文献	79

第4章 ロジン成分のシート内分散凝集挙動とサイズ特性 81-108

1. 緒言	81
2. TEMPO 酸化処理によるパルプ繊維の表面改質	83
2. 1. TEMPO 酸化処理によるパルプ繊維へのカルボキシル基の導入	83
2. 2. 実験	84
2. 2. 1. 試料	84
2. 2. 2. パルプ繊維中の1級アルコールの酸化	84
2. 2. 3. パルプ繊維の重合度測定	85
2. 2. 4. 手すきシートの調製	86
2. 2. 5. シートの保水値測定	86
2. 2. 6. 物性試験	86
2. 2. 6. 1. 乾燥引張り試験	86
2. 2. 6. 2. 湿潤引張り試験	86
2. 2. 6. 3. 引裂き試験	86
2. 2. 6. 4. 耐折試験	87
2. 2. 6. 5. 白色度および不透明度	87
2. 2. 6. 6. 光沢	87
2. 2. 6. 7. その他の物性試験	87
2. 2. 7. シート中の PAE 成分の定量分析	87

2. 2. 8. その他の実験	87
2. 3. TEMPO 酸化処理によるパルプ繊維の改質処理	87
2. 4. TEMPO 酸化パルプによるシートの物性変化	91
2. 5. PAE 添加シートの強度特性におけるカルボキシル基の影響	93
3. パルプ繊維表面のカルボキシル基のサイズ発現における役割	96
3. 1. TEMPO 酸化処理パルプを用いたロジン系サイズ処理	96
3. 2. 実験	97
3. 2. 1. 試料	97
3. 2. 2. TEMPO 酸化処理パルプ	97
3. 2. 3. 手すきシートの調製	97
3. 2. 4. その他の実験	97
3. 3. パルプ中のカルボキシル基がサイズ発現に与える影響	97
3. 4. シート中のロジンサイズ成分の電子顕微鏡観察	102
4. まとめ	102
5. ウェットエンド相互作用からサイズ発現機構へ	105
参考資料	106
第5章 ロジン成分の化学構造とサイズ発現	109-135
1. 緒言.....	109
2. サイズ発現におけるロジンサイズ分子の配向性.....	111
2. 1. エマルションロジンサイズ処理シート中のロジン成分の予想される化学構造	111
2. 2. 実験	113
2. 2. 1. 試料	113
2. 2. 2. パルプ中のカルボキシル基のアミド化による疎水性アミンの導入	113
2. 2. 2. 1. シクロヘキシル基の導入	113
2. 2. 2. 2. ステアリル基の導入	113
2. 2. 2. 3. デヒドロアビエチル基の導入	114
2. 2. 3. 手すきシートの調製	114
2. 2. 4. その他の実験	114
2. 3. パルプ中のカルボキシル基を接点とした疎水性基の導入	114
3. サイズ処理シート中のロジン成分の抽出特性.....	117
3. 1. ロジン成分のアルミニウム塩形成の可能性について	117
3. 2. 実験	118
3. 2. 1. 試料	118

3. 2. 2. パルプ中のカルボキシル基を接点としたノニオン基およびカチオン基の導入	118
3. 2. 3. 手すきシートの調製	118
3. 2. 4. サイズ処理シートの加熱処理	118
3. 2. 5. サイズ処理シートの凍結乾燥処理	119
3. 2. 6. 溶媒抽出処理	119
3. 2. 7. その他の実験	119
3. 3. 乾燥条件およびアラム添加がサイズ発現に与える影響	119
3. 4. ジオキサナー水混合溶媒によるサイズシートの抽出処理	122
4. シート中のロジン成分のキャラクタリゼーション	124
4. 1. サイズシートのセルラーゼ処理によるロジン成分の濃縮	124
4. 2. 実験	124
4. 2. 1. 試料	124
4. 2. 2. 手すきシートの調製および乾燥処理	125
4. 2. 3. セルラーゼ処理	125
4. 2. 4. X線回折測定	125
4. 2. 5. 示差走査熱量分析	125
4. 2. 6. その他の実験	125
4. 3. ジオキサナー水混合溶媒によるセルラーゼ処理残さの抽出処理	126
4. 4. セルラーゼ処理残さの X 線回折分析および DSC 分析	127
4. 5. シートの加熱処理によるサイズ効果の向上	129
5. サイズ特性付与成分としてのロジンの性質	131
6. まとめ	132
参考文献	133
第6章 固体 ¹³C-NMR 分析によるサイズ成分の化学構造解析	136-154
1. 緒言	136
2. 脂肪酸ブレンドエマルジョンサイズ剤の調製とサイズ特性	137
2. 1. ロジン酸のモデル成分としての直鎖飽和脂肪酸	137
2. 2. 実験	138
2. 2. 1. 試料	138
2. 2. 2. アニオン性エマルジョンサイズ剤の調製	138
2. 2. 3. 手すきシートの調製および乾燥処理	139
2. 2. 4. その他の実験	139
2. 3. アニオン性脂肪酸エマルジョンサイズ剤のサイズ特性	139

2. 3. 1. 内添脂肪酸サイズ剤－アラム－PAE 処理シートのサイズ特性	139
2. 3. 2. 脂肪酸サイズ成分のブレンド効果	141
3. 固体 ¹³C-NMR によるシート中のサイズ成分の化学構造解析	144
3. 1. サイズ成分の化学構造同定	144
3. 2. 実験	145
3. 2. 1. 試料	145
3. 2. 2. カチオン性エマルジョンサイズ剤の調製	145
3. 2. 3. 手すきシートの調製および乾燥処理	145
3. 2. 4. CP/MAS ¹³ C-NMR 分析	146
3. 2. 5. その他の実験	146
3. 3. シート中のサイズ成分の化学構造およびサイズ特性	146
4. まとめ	150
5. ロジン－アルミニウムイオン系サイズ発現機構の解明に向けて	151
参考文献	153
第7章 エマルジョンサイズ剤による表面サイズ処理	155-182
1. 緒言	155
2. 内添ロジンサイズ剤による表面サイズ処理およびサイズ特性	156
2. 1. エマルジョンロジンサイズ剤による表面サイズ処理	156
2. 2. 実験	157
2. 2. 1. 試料	157
2. 2. 2. 微細繊維除去パルプの調製	157
2. 2. 3. 表面サイズ処理用ベースシートの調製	158
2. 2. 4. 表面サイズ処理	158
2. 2. 5. 表面サイズ処理シートのドラム乾燥処理	158
2. 2. 6. 表面サイズ処理シートの加熱処理	158
2. 2. 7. その他の実験	158
2. 3. 表面サイズ処理シートのサイズ特性および定量分析	158
3. 脂肪酸ブレンドサイズ成分によるモデル表面サイズ処理およびサイズ特性	162
3. 1. 表面サイズ処理シート中のサイズ成分の構造解析	162
3. 2. 実験	162
3. 2. 1. 試料	162
3. 2. 2. 表面サイズ処理用ベースシートの調製	163
3. 2. 3. 表面サイズ処理および加熱処理	163

3. 2. 4. その他の実験	163
3. 3. 脂肪酸ブレンド溶液による表面サイズ処理のモデル実験	163
3. 3. 1. 脂肪酸/クロロホルム溶液による溶剤含浸処理およびサイズ効果	163
3. 3. 2. シート中のサイズ成分の固体 ¹³ C-NMR 分析	165
4. 脂肪酸ブレンドエマルジョンサイズ剤による表面サイズ処理およびサイズ特性	166
4. 1. ノニオン性界面活性剤による脂肪酸エマルジョンサイズ剤の調製	167
4. 2. 実験	167
4. 2. 1. 試料	167
4. 2. 2. エマルジョンサイズ剤の調製	168
4. 2. 3. 表面サイズ処理用ベースシートの調製	168
4. 2. 4. 表面サイズ処理、ドラム乾燥処理および加熱処理	168
4. 2. 5. シート中の脂肪酸サイズ成分の定量分析	168
4. 2. 6. その他の実験	168
4. 3. 脂肪酸ブレンドエマルジョンサイズ剤による表面サイズ処理	169
4. 3. 1. 脂肪酸エマルジョンサイズ剤による表面サイズ処理およびサイズ効果	169
4. 3. 2. 脂肪酸サイズ処理シートの固体 ¹³ C-NMR 分析	171
5. 石油樹脂系エマルジョンサイズ剤による表面サイズ処理およびサイズ特性	174
5. 1. サイズ成分の反応性とサイズ効果との相関	174
5. 2. 実験	174
5. 2. 1. 試料	174
5. 2. 2. 表面サイズ処理用ベースシートの調製	175
5. 2. 3. 表面サイズ処理、ドラム乾燥処理および加熱処理	175
5. 2. 4. その他の実験	175
5. 3. 石油樹脂系エマルジョンサイズ剤による表面サイズ処理	175
6. 表面サイズ処理におけるシート中のアルミニウム成分の役割	178
7. まとめ	180
参考文献	181
第8章 総括	183-189
投稿論文一覧	190
総説・その他	191
学会発表一覧	192
謝辞	196

第1章 序論

1. 研究の背景

1. 1. 生物資源の有効利用

自然環境の中で連続的かつ連鎖的に変化する複雑・多彩な森林生態系において、植物はクリーンエネルギーである太陽光を利用して大気中の二酸化炭素を効率よく固定化することで、セルロース、ヘミセルロース、リグニンをはじめとする多種多様な有機化合物(生体高分子)を産生している。また、これらの有機物を主体とする森林生物資源は、微生物等との共生によって、一定のバランスを維持しながら常に生合成と生分解を繰り返す循環性を大きな特徴としている。近年、世界的に議論されている環境・資源問題の観点から、現在の消費型社会をリサイクル型社会へ速やかに移行させるために、消費と再生の制御が可能な環境適合型資源である生物素材の有効利用の必要性が急速に高まっている。そこで、代表的なバイオマス資源である木質系素材についても、従来の木質(木材)としての利用から、繊維状天然高分子としての特性を活かしたシート化や、主要成分であるリグノセルロースの化学的誘導体化あるいは酵素・微生物を用いた改質による機能性素材としての利用等、様々なアプローチで応用の検討が進められている。また、製紙システムのような生物素材(パルプ繊維)と様々な形質の機能性成分(サイズ剤・紙力増強剤・無機填料など)を複合化するプロセスや、その詳細な機能発現機構に関する研究は、単に複雑な事象の基礎的検証にとどまらず実用的側面を多分に持っており、得られた知見を他の生物素材の機能設計に適用することによる相乗効果も期待される。そこで、木質系生物素材のさらなる高機能化および高付加価値化を目指した総合的な研究展開や新規素材の開発等、生物資源化学分野の基礎的・応用的研究を戦略的に行うことによって、自然と共存する環境科学の発展と包括的な森林資源の高度有効利用を積極的に推進していく必要があると考えられる。

1. 2. 紙の利用の多様化および高機能化

地球の炭素循環系において半永久的に存続し得る生物資源を利用した様々な生物素材の中でも、紙は粘土板・木簡・パピルス等と並ぶ世界最古級のメディアであり、長期にわたって人類の歴史と文化・文明を支えてきた。また、その後の社会的要請に応じて、新たな利用分野の

開拓を目的とした高機能化も絶えず行われている[1]。紙の基本的性質は、主構成成分である繊維状天然高分子セルロース自体の性質と、パルプ繊維を複層化した紙層構造の双方に由来する。そのため、繊維間および繊維内水素結合の形成による紙力強度の発現や、多孔質ネットワーク構造に起因する高い形状適合性を備えながら非常に安定かつ安全な物理化学的性質を示す一方で適度な生分解性も有している。そこでこれらの性質を利用して、従来の情報媒体としての印刷用紙や流通関連の包装紙・板紙・段ボール等に加えて、ペーパータオル・ティッシュのような生活用品、粘着紙・圧着紙のような高分子材料との複合機能紙、緩やかな生分解性を利用した農業用シート、さらには緩衝材等の産業用成型材料など、その利用分野が急速に多様化している。今後は、紙自体が本来備えている安全性および生分解性に着目した“使い捨て”指向から、有限の資源を消費し続ける既存の石油化学製品の代替素材として、より高い機能性を備えた高付加価値の紙製品の需要が大きく拡大すると予想される。その一方で、深刻な環境・資源問題から今後良質な原木供給が望めないためパルプ繊維原料自体の品質低下は不可避的であり、また将来的な製紙用繊維原料の安定供給を確保するためにも、流通中の紙製品自体を資源として捉える古紙の再利用・再資源化による循環型システムの構築も希求されている。このように、紙および紙製品はメディア、流通、生活、産業等、あらゆる人類文化を支える普遍的素材として改めて注目されており、素材原料の品質低下の抑制と同時に、ますます多様化する需要に応じた新規の機能化技術の開発を目指して、より効率的な機能性付与システムの構築および機能性発現機構に関する研究の必要性が高まっている。

1. 3. 情報化社会における紙の需要

インターネットに代表されるグローバルネットワークは、これまで時間的・空間的に局在化していた情報を末端の個人レベルにおいて共有するシステムであり、デジタル化技術および情報通信網の発展に伴って、音声・画像情報も文字情報と同等に供給または提供するインタラクティブなマルチメディアとして急速に成長している。この情報化社会構想の第1世代においては、これまで情報伝達・記録媒体として長年にわたり利用されてきた紙の役割を、デジタル情報媒体で代替することによってその使用量を低減し、貴重な森林資源を保護することが重要な目的の1つとして掲げられてきた。しかし、特に日本におけるパルプ繊維原料については、針葉樹材の大部分が製材時に発生する廃材チップであり、化学パルプの約80%を占める広葉樹材では、主に生産管理された植林ユーカリ材をチップ化して輸入・使用しているため、現在

では紙の使用と森林破壊とは直結する問題とはいえない。また、地球温暖化の原因といわれている熱帯林の減少は焼き畑による農地拡大や製材産業の原生林への進出による無計画な開発・伐採が主な要因として挙げられており、長期的視野に立って自然との調和を再考する必要がある。さらに、デジタル化による紙メディアの節減についても、デジタル化された情報の多くがソフトウェアの利点として効率的な運用を可能にする一方で、紙の持つ文化的側面や視覚的情報獲得性(一覧性など)を十分に反映することができなかつたため、逆にデジタル情報の出力(アウトプット)という新たな需要を生み出し、結果として紙の使用量および必要性は逆に増大している。その結果、オフィスオートメーション化(OA化)に伴うOA古紙の急増が新たな問題となっているが、従来から日本の古紙利用率は先進諸国の中でも非常に高く(1999年度実績で56.1%)、新聞古紙の供給過多から現在十分に機能していないOA古紙の流通を今後健全化することにより、OA古紙を都市部における二酸化炭素固定化資源として捉えたりリサイクルシステムの構築も可能となり、将来的には逆に地球環境保全への寄与も期待される。さらに、メディア環境の多様化に対応するために、ドキュメント主体の情報媒体からより多彩な表現や利用を可能にする新たな紙の機能性が要求されており、特に小規模メディアベースにおける多品種少量印刷やインクジェットプリンタ用紙等のDTP対応型情報用紙分野の研究・開発が盛んに行われている。それに伴って、色彩情報再現性やデジタルアナログ情報の双方向変換・互換性の評価基準の標準化等が提案されており、今後ますますマルチメディア性の付与による紙の高機能化と色彩科学的アプローチによる研究が重視されると考えられる[2]。しかし、その一方で、“人に対する親和性”の高い紙メディア独自の機能性に着目した研究開発も並行して推進する必要がある、高度情報化社会におけるデジタルメディアとアナログメディアとの共存形態の未来形についても検討する必要がある[3]。

1. 4. 紙の基本的性質とウェットエンド処理による機能設計

セルロースを主構成成分とするパルプ繊維を叩解して、水に分散させたサスペンションからマクロな紙層構造を形成する製紙方法は、水系における繊維の膨潤・分散性の維持のみならず、ウェットウェブ繊維間の水の表面張力による湿紙強度の確保、さらには脱水・乾燥工程におけるセルロース繊維間の水素結合形成による紙の基本的な強度の発現など、パルプ繊維自体の水親和性を最大限に利用しているシステムである。また紙の基本的性質として、繊維表面の化学的性質は主にパルプ繊維の1次構造体であるセルロースの高分子としての性質を反

映し、物理的性質は高次構造体であるパルプ繊維の単繊維強度、繊維長、繊維間結合の程度および繊維ネットワーク構造の複合効果として発現する。このような製紙システムおよび紙の基本的性質の大部分は、パルプ繊維自体の高い水親和性に由来する効果に依存しており、そのため必然的に紙自体の水に対する抵抗性は極めて低く、実際の使用時における湿潤紙力の確保や水系液体浸透抵抗性の付与が重要な課題となっている。しかし通常の高分子素材と異なり、セルロース繊維を紙の原料として利用する場合、セルロース鎖に機能性成分を共有結合で直接導入する有機化学的処理はコスト面での負担が大きいため、特別な用途で使用する特種紙での利用に限定される。それに対して、パルプ繊維の水分散系であるウェットエンドに、様々な無機・有機成分を直接添加する機能化処理(ウェットエンド処理)は、非常に単純なシステムにもかかわらず極めて高い効率で紙全体に特定の機能性を付与することができることから非常に優れた表面改質技術であり、ほとんどの紙および板紙の製造に適用されている。特に、親水性のセルロース繊維のサスペンションに、対絶乾パルプ重量当りわずか1%程度(時には0.1%以下)の水溶性あるいは親水性の機能性成分を添加するだけで、もともとの繊維自体にはほとんど備わっていない性質である湿潤紙力強度や水の浸透抵抗性を付与する湿潤紙力増強剤や内添サイズ剤の効果は、紙の物理的性質および表面特性を劇的に改善するシステムとして大きな注目を集めている。そのため現在の製紙産業においては、リサイクルの推進に伴う製紙用パルプ繊維中に占める古紙パルプ繊維の増加に起因する繊維品質の低下を抑制し、需要拡大と利用目的の多様化による紙の高機能化の要求に対して、ウェットエンドにおける機能化処理システムの組み合わせによって解決する方法が主流となっており、ウェットエンド化学の研究の重要性がますます高まっている。

2. ウェットエンド添加剤に関する最近の研究動向

2. 1. サイズ剤

親水性のセルロース繊維ネットワークを複層化した多孔質構造体の紙に、適度な液体浸透抵抗性を付与するサイズ処理は、多様化するエンドユースに応じた機能性付与処理においても、非常に重要な表面改質技術の1つである。特に、ウェットエンドにおいてサイズ剤を添加する内添サイズ処理は、水系のパルプサスペンション中に水溶性あるいは親水性のサイズ剤を少量添加するだけで、紙の元々の性質である水親和性と相反する撥水性を紙全体に付与する非常に効率的・効果的なシステムであり、多くのサイズ剤およびサイズ処理システムの開発

と、それに伴うサイズ発現機構の研究が行われている。その結果、紙・板紙の生産量の増加に伴ってサイズ剤使用量は増加しているにもかかわらず、サイズ付与効率の向上に伴ってサイズ剤の添加率は年々低下している (Fig. 1-1)[4]。またサイズ剤の種類別需要量については、

アルキルケテンダイマー (alkylketene dimer, AKD) やアルケニル無水コハク酸 (alkenyl succinic anhydride, ASA) 等の合成サイズ剤と比較して、ロジン系サイズ剤の使用量が非常に多い (Fig. 1-2)。しかし、一般にAKDやASAはロジン系サイズ剤の20~30%程度の添加量で同程度のサイズ効果が得られるため、サイズ剤としての性能を考慮すると一概にロジン系サイズ剤の利用率が格段に高いわけではないが、ロジン系サイズ剤は現在の製紙産業において最も一般的に使用されているといえる。また、ロジン-アラム系サイズ処理システムの中でも、より効果的な撥水性の付与、弱酸性・中性抄紙系への対応、抄紙速度の向上による発泡現象の抑制による操作性の向上などを追求した結果、ソープ型サイズ剤からエマルジョン型サイズ剤へと次第に変遷している (Fig. 1-2)[4]。そこで本研究では、現

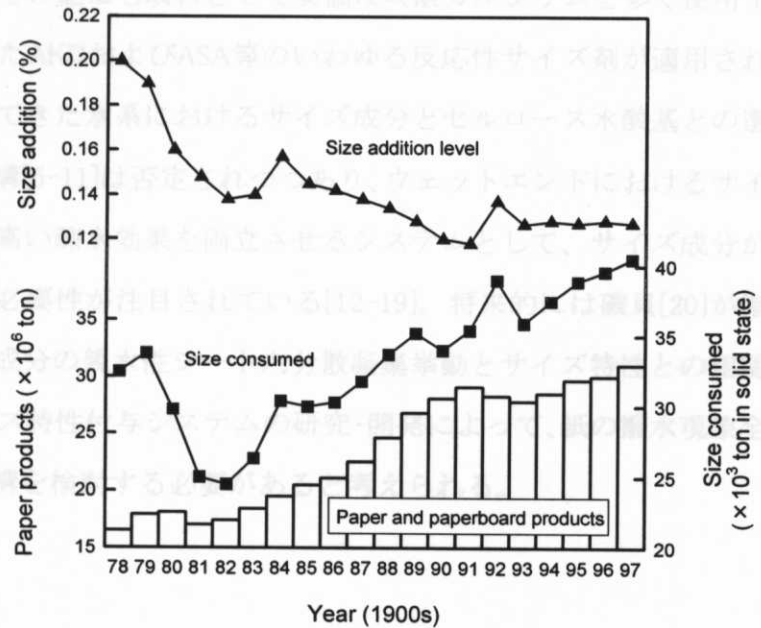


Fig. 1-1 Changes of paper production, size consumption, and size addition level in Japan [4].

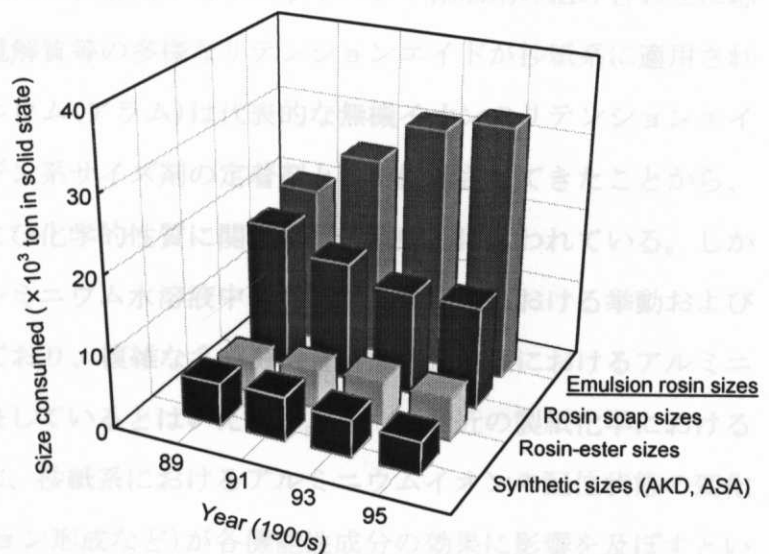


Fig. 1-2 Changes of consumption of various sizing agents in Japan [4].

在日本国内で最も使用量の多い酸性エマルジョンロジンサイズ剤を用いたサイズ処理システムを中心に、その機能発現機構の解明と効率的なサイズ特性付与処理システムについて検討を行った。なお、ロジンエマルジョン系サイズ剤による紙のサイズ性発現機構に関する詳細な研究動向については後述する。その他にも填料として安価な炭酸カルシウムを多く使用する中性抄紙系においては、前述したAKDおよびASA等のいわゆる反応性サイズ剤が適用されてきたが、近年これまで提唱されてきた水系におけるサイズ成分とセルロース水酸基との選択的反応を軸としたサイズ発現機構[5-11]は否定されつつあり、ウェットエンドにおけるサイズ成分の凝集抑制とシート中での高い疎水効果を両立させるシステムとして、サイズ成分が加水分解等の反応型構造を有する必要性が注目されている[12-19]。将来的には磯貝[20]が指摘しているように、疎水性サイズ成分の親水性シート内分散凝集挙動とサイズ特性との相関および抄紙系pHに依存しないサイズ特性付与システムの研究・開発によって、紙の撥水現象全般に関する総括的なサイズ発現機構を検討する必要があると考えられる。

2. 2. アルミニウム化合物

紙の機能化および製品品質のコントロールを目的として抄紙系に少量添加される各種ウェットエンド添加剤のシートへの定着を促進させる歩留まり向上剤(リテンションエイド)の役割は、近年の製紙工程の高速化および抄紙系内のクリーン化・クローズド化に伴って、その重要性がますます高まっている。そのため、使用するウェットエンド添加剤の組み合わせに応じて、無機塩類または合成高分子電解質等の多様なリテンションエイドが抄紙系に適用されている。その中でも、硫酸アルミニウム(アラム)は代表的な無機イオンのリテンションエイドであり、長年にわたって特にロジン系サイズ剤の定着剤として使用されてきたことから、アルミニウム成分の詳細な構造および化学的性質に関する研究も盛んに行われている。しかし、これらの研究の大部分は、アルミニウム水溶液中の静的な平衡状態における挙動および構造解析[21-24]を中心に検討されており、複雑な多成分混合状態の抄紙系におけるアルミニウム成分の動的な挙動を十分に反映しているとはいえない。また、最近の製紙化学におけるアルミニウム化合物に関する研究は、抄紙系におけるアルミニウムイオンの配位状態の変化による部分的ポリマー化(オレーション形成など)が各機能性成分の効果に影響を及ぼすという仮定をもとに、OH/Al 比(中和度)を指標とした最適条件を検討する方向で行われている[25-30]。しかしその一方で、パルプ繊維を含む通常のウェットエンドにおけるアルミニウム

成分の吸着挙動については、パルプ繊維への吸着速度が非常に速く複雑な構造変化の影響が少ない可能性も示唆されている[31, 32]。その他にも、アルミニウムの高分子化合物であるポリ硫酸アルミニウム-シリカ化合物(PASS)やポリ塩化アルミニウム化合物(PAC)などの不定形構造を持つ無機高分子電解質に関する研究[31]や、アラム以外の金属イオンの機能性に関する研究[33-35]等も報告されており、今後抄紙系における無機イオンのリテンション機構および機能性発現機構の解明が一層進展するものと期待される。

2. 3. 機能性高分子化合物

環境・資源問題に由来するパルプ繊維原料の品質低下が不可避的な状況において、印刷工程の高速化や用紙の軽量化等のさらなる要求に対応するために、紙の強度特性を合成高分子の添加によって補強する傾向が顕著化している。その中でも内添乾燥紙力増強剤として、アニオン性、カチオン性および部分的なカチオン化変性によって両性化したポリアクリルアミド(PAM)は使用量も多く、さらにポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド(PDADMAC)やデンプン系ポリマーなどが単独あるいは併用されて製紙工程に適用されている。また、内添湿潤紙力増強剤としては、ポリアミンアミドエピクロロヒドリン(PAE)樹脂が広く使用されており、繊維の膨潤に対する繊維間結合の保持に寄与しているが、製紙用添加剤の脱塩素化の動向を踏まえた新規湿潤紙力増強剤の研究・開発も行われている[36]。これらの機能性高分子は、ウェットエンドにおいて他の機能性成分の歩留まり向上剤としても機能する一方で、紙層形成時における濾水性向上剤や排水処理用の凝集剤としても利用されている。このような高分子電解質の作用機序については、まず荷電密度と分子量の違いに着目したコロイド粒子表面のパッチモデル[37]や架橋モデル[38, 39]が提唱され、その後、繊維ネットワーク構造との相関[40-42]や、イオン結合および共有結合による化学反応効果[43-45]、さらには吸着した高分子の繊維内部へのマイグレーションやコンフォメーション変化[46-48]等、繊維・粒子表面上における複雑な界面効果[49]が盛んに検討されている。また近年、X線光電子分光法によりシート表面に吸着した紙力増強ポリマーの結合形態と機能発現との相関[50]も報告されており、今後はより塩類濃度の高い実際のパルプ懸濁系におけるポリマーの凝集・吸着挙動の解析や機能発現機構の検討が進展するものと思われる。

2. 4. 填料およびその他の機能性材料

立体的に複層化した空隙構造を持つシートの光学特性である白色度、不透明度および光沢等は、パルプ繊維自体の色相やリグニンなどの微量成分の発色に加えて繊維間結合の程度およびシート表面の平滑性にも大きく影響されるが、近年では脱墨パルプの混入などによる繊維原料の品質低下や用紙の薄物化などが光学特性の低下要因となっており、印刷適性全般の改善を目的として白色鉱物粉体である填料が多量に添加されている。製紙工程で使用される代表的な填料として、白土、タルク、カオリン、二酸化チタン、炭酸カルシウム等の無機鉱物が広く利用されている。さらに新聞用紙を中心に、高い光散乱性および吸油性を示す非晶性シリカ(ホワイトカーボン)の使用も増加している。これらの無機鉱物系填料の機能性発現は、ウェットエンドにおける効率的分散保持機構が重要であり、繊維ネットワーク形成時の濾過効果に加えて、繊維表面に吸着した微粒子の吸脱着平衡挙動に着目した動電的作用の寄与[51, 52]等も検討されている。また、種々のイオン性ポリマーと併用するマイクロパーティクルリテンションシステムとしても注目されており、高分子電解質の強い凝集作用と水力学的せん断力による凝集崩壊を利用して微粒子凝集体を形成するシステムが盛んに研究されている[53-58]。その他にも、ウェットエンドにおいて、着色・蛍光染料、デポジット制御剤、スライム防止剤、嵩高剤等の様々な添加剤が使用されている。さらに、近年デンプンの繊維化技術を応用した製紙用代替繊維原料に関する研究[59, 60]も開始され、木材パルプ繊維を代替する生産・消費の管理が可能な次世代の繊維原料としての実用化が期待されている。

3. ロジーン-アルミニウムイオン系サイズ処理システム

3. 1. 紙の表面改質処理 - サイズ剤による撥水性の付与 -

紙の基本的構造であるパルプ繊維ネットワークは、セルロース水酸基を介した繊維間および繊維内水素結合の形成によるシート強度の向上に寄与する一方で、その高い親水性と多孔質構造に由来する不可避免的な液体吸収拡散性を示す。このような紙の水に対する高い親和性は、リサイクルが容易な環境適合型生物素材として非常に優れた性質である一方で、紙の多目的利用の観点からはデメリットとなる場合も多い。特に、紙は従来 of 筆記用紙としての利用に加えて、情報伝達・記録媒体としての印刷物や、物流システムを支える段ボール板紙・包装紙等としてのエンドユースが多くを占めており、これらの目的で使用する紙には水および水系液体の浸透性を制御する必要がある。また、これまでも表面平滑性を向上させる塗工処理や表面強度の向上を目的としたサイズプレス等が行われていたが、紙のさらなる高

機能化や高付加価値化を目指した新規の表面加工処理が検討されており、そのベースとなる原紙の液体吸収拡散性は極めて重要な紙の性質として改めて認識されている。そのため様々な紙の高機能化処理技術の中でも、親水性の紙に相反する性質である“適度な撥水性”を付与するサイズ処理は非常に重要な役割を担っており、その技術開発や機能発現機構に関する研究が盛んに行われている。

ロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理は代表的な内添サイズ処理系としてその重要性が広く認められ、1840年頃から約160年にわたって実際の製紙工程において利用されており、現在でもシートへの効率的なサイズ特性付与を目的として多くの基礎的および応用的研究が盛んに行われている。その結果、様々なサイズ発現機構が提唱され、実際のサイズ処理工程のある特定のプロセスを説明するまでに至っているが、それらの提唱されたサイズ発現機構に関する研究はケーススタディ的側面が強く、一般的な抄紙工程におけるサイズ特性の諸現象が解明されたとはいえない。その理由の一つとして、サイズ処理を行う実際の抄紙系は非常に複雑なコロイド混合系であるためにモデル化することが困難であり、またサイズ剤を含む製紙薬品が極少量の添加量で効果を発揮するために、シート中の微量成分に対して直接化学分析を適用することが難しく、特に高精度の定量分析法が確立されていなかった点が挙げられる。しかし、サイズ発現機構に関する最大の疑問点および未解決事項は、「抄紙系に添加された極少量のサイズ剤成分がどのようにしてシートのマクロな撥水性に寄与しているのか」であり、この問題を理論的に解決することは今後のサイズ処理技術の発展のみならず、紙の機能性の多様化を含む新しい技術および理論の構築にとっても非常に重要であると考えられる。このような観点からも、ロジン系サイズ処理システムをはじめとする紙のサイズ性発現機構の解明は、製紙化学を含む広い研究分野および応用分野から期待されており、ウェットエンド化学の中で最も注目されている研究課題の1つであるといえる。

3. 2. ロジン系サイズ処理 –ロジンサイズ剤およびサイズ特性–

木皮や麻等の草木類を臼ですりつぶして叩解パルプ繊維を調製し、脱水によってシート化する手法を用いた紙の製造システムは、紀元105年頃中国で発明され、当時は基本的に無サイズ紙であったと思われる。その後、抄紙技術が西欧へと伝播するに伴って、筆記のためのインキにじみ止めの必要からゼラチンやニカワ溶液への表面サイズ処理(タブサイズ)が行われたが、成紙よりも損紙が多いと伝えられる非効率的なサイズ処理であったようである。サ

イズ処理システムの転機は19世紀初頭に訪れ、1804年にイギリスの Fourdrinier 兄弟による抄紙機の実用化がもたらす紙の大量生産時代の到来に呼応するかのよう、1807年にドイツの Moritz Friedrich Illig によって、内添法によるロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理システムが発明され、その画期的な技法が小冊子として自費出版された。当時から、けん化したロジンとミョウバン(主成分は硫酸アルミニウム)を併用している点において、その基本原理は現在のけん化型ロジン(ソープロジン)サイズ処理とほぼ同じである。ロジンはアビエチン酸を主成分とするジテルペン類の混合物であり、その製造法によっていくつかに分類されるが、主に生松から切りつけ採取して得られるガムロジン、松樹の古株チップを溶剤抽出して得られるウッドロジン、クラフト廃液から化学処理して得られるトール油ロジンの3種類が挙げられる。ロジンの化学構造は、

アビエチン酸型の骨格を持つものとピマール酸型の骨格を持つものとに分類され、各々いくつかの異性体が存在する (Fig. 1-3)。

またサイズ剤として使用する場合には、けん化処理してナトリウム塩またはカリウム塩として抄紙系に添加していたが、最近ではフリー型(遊離型)のまま乳化したロジンサイズ剤を弱酸性抄紙系において使用している。

なお一般にサイズ剤として使用する場合には、サイズ効果を高めるために無水マレイン酸あるいはフマル酸を Diels-Alder 反応によって約 10~20% 程度ロジン酸に付加したものを使用しており、その合成されたロジン(ロジン酸とマレイン酸あるいはフ

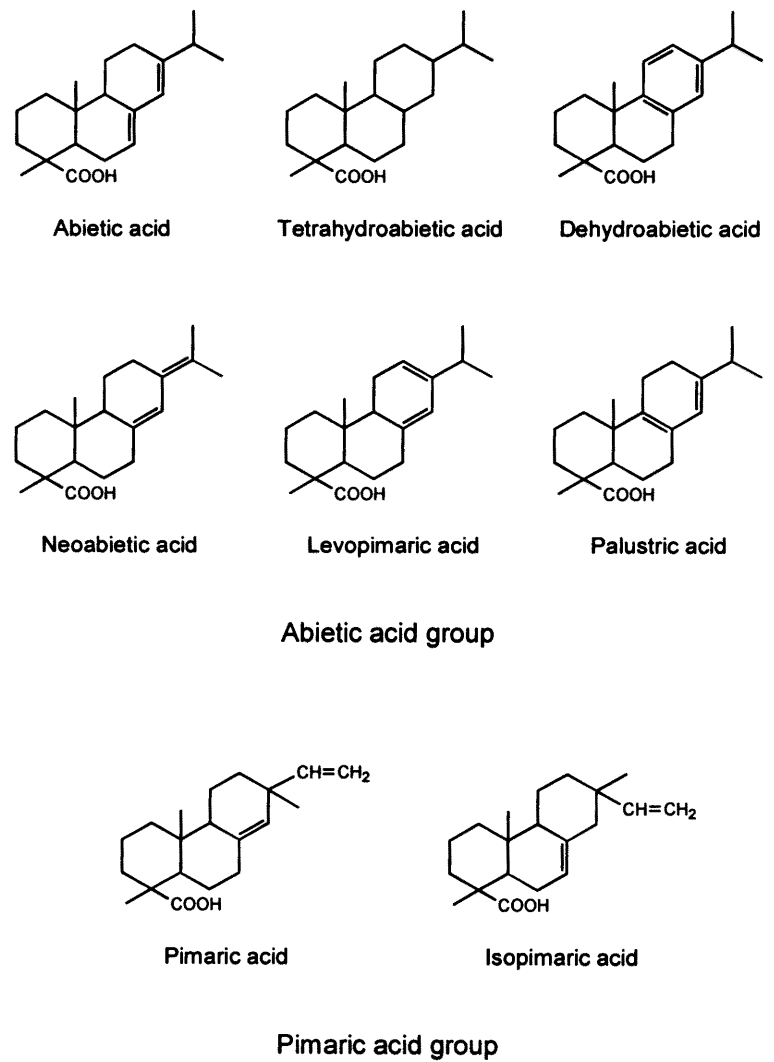


Fig. 1-3 Resin acid structures used for rosin sizes.

マール酸付加物との混合物)を強化ロジンと呼んでいる (Fig. 1-4)。しかし、化学修飾により追加した官能基はサイズエマルジョン調製工程あるいは抄紙工程で加水分解してジカルボン酸となる。従って、サイズ剤成分の親水性は明らかに増大するため、分子オーダーにおける強化ロジンの疎水性は元のロジンよりも低下する。ところが、強化ロジンによって最終的なサイズ性が向上することから、その効果についてもロジンサイズ剤のサイズ発現機構を解明する上で検討しなければならない課題の1つである。

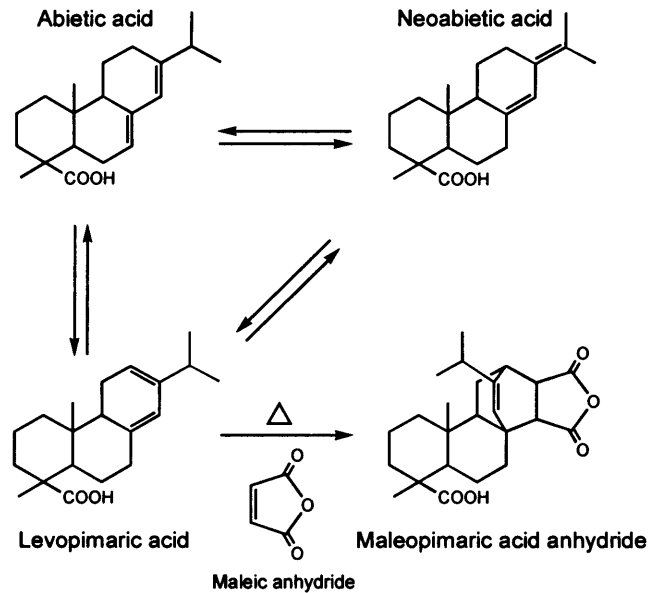


Fig. 1-4 Preparation of fortified rosin by Diels-Alder reaction of levopimaric acid fraction with maleic anhydride.

ロジン系サイズ処理は、ソープロジンやエマルジョンロジン等をアラムと併用して抄紙系に添加することによって、元来親水性である紙に撥水性を付与するシステムであるが、製紙工場での操作性や利便性においていくつかの問題点がクローズアップされている。まず、通常ロジン系サイズ処理システムで十分なサイズ効果を得るためには抄紙系が酸性であることが必須である。現在の製紙工程では紙の白色度を確保するために填料として安価な炭酸カルシウムを使用する機会が多いが、この炭酸カルシウム含有系は中性-アルカリ抄紙系 (pH 7.5-8.5) であるためにロジン系サイズ処理を適用できない。そのためロジンサイズ剤は酸性サイズ剤と呼ばれ、アルカリ抄紙系においてはロジンサイズ剤以外のいわゆる中性サイズ剤 (AKD、ASA 等) を使用している。しかし、ロジンサイズ剤がアルカリ領域で十分なサイズ効果を発揮することができない現象については、事実としては広く認められているがその原因については解明されていない。次に十分なサイズ効果を期待できる添加量が、中性サイズ剤等に対して約 5 倍程度必要であることが挙げられる。近年、世界的な環境保護の背景を踏まえて良好なパルプ繊維品質を確保することが困難になっており、最近の製紙工程においてはウェットエンド添加剤によって紙の物性をコントロールする傾向にある。その一方で、貴重な水資源の有効利用と水質汚染の抑制のためにサイズ剤をはじめとする各種製紙添加剤の使用量の低減も推進されており、今後もこの

傾向は継続するものと考えられるので、ロジン系サイズ処理においてもサイズ特性付与効率の問題を解決することは必要不可欠である。最後に、ロジン系サイズ処理にリテンションエイドとして必ず使用されるアラム添加によって、紙の長期保存性が失われることが挙げられる[61]。これは、酸性紙の劣化問題として広く一般に知られており、20世紀初頭に製造された図書等では特にアラムを多量に使用しているために、その形態を維持できないほど著しく劣化している。しかし、これまでの経験上、ロジン系サイズ処理においてアラムの添加は必要不可欠であり、一般的な系においてはアラムを添加することなく良好なサイズ発現を期待することはできない。また酸性紙の劣化についても、なぜアラムを添加することによって紙の強度、特に耐折強度が低下するのかについては盛んに研究が行われているものの、セルロース鎖の酸加水分解におけるプロトン供給源等について共通の認識が得られておらず、未だ理論的な解明には至っていない。

このように、ロジン-アルミニウムイオン系におけるサイズ発現機構およびそれに付随する様々な問題点に対して、トラブルシューティング的解決法では限界があり、様々なケースに対応できる基礎的な研究を含む総合的なサイズ発現機構を検討する必要がある。

3. 3. サイズ処理システムの動向

紙のサイズ処理システムは、製紙工程におけるサイズ剤の添加方法によって、抄紙系に直接サイズ剤を添加する内添サイズ処理と、紙層形成後にサイズプレス処理やスプレー処理等によってサイズ剤を塗布する表面サイズ処理の2つに類別される。内添サイズ処理による紙の水浸透性制御技術は、極少量のサイズ剤の添加によって極めて効率的に撥水性を付与することができるため、非常に優れた表面改質技術として、主に強サイズ紙に適用されている。また、表面サイズ処理はサイズ剤のリテンション効率が高く、実際に液体の接触するシート表面の微妙な液体吸収挙動の制御が可能であり、主に弱サイズ紙の製造に利用されている。しかし、表面サイズ処理効率は表面サイズ剤溶液の原紙への浸透挙動に影響される上、過度にサイズ剤溶液が浸透するとドライヤーパートにおける乾燥効率が著しく低下してエネルギーロスが増大するため、内添サイズ処理と併用することによって表面サイズ剤溶液の浸透性を制御している。近年の環境問題の深刻化に伴って、製紙業界においても製紙用水の使用・排水制限と原料パルプ繊維の品質低下が問題となっており、これまでのようなウェットエンド添加剤の多用による製品品質の維持・向上に対して、抄紙系のクリーン化による白水循環効率の向

上が二律背反的な課題となっている。そのためサイズ処理システムについても、ウェットエンドにおける薬品負荷を低減するためにサイズ剤内添量を低減し、表面サイズ処理との組み合わせによって目的のサイズ効果を達成するシステムに移行する等の改善が求められている。

現在の製紙工程では、填料である炭酸カルシウムの使用および紙の長期保存性の確保のために、OA用紙および保存図書用紙の製造を中心として、その製紙工程の急速な中性化が進行している。また紙のリサイクルの観点からも、今後炭酸カルシウムを含有する中性古紙混入による抄紙系の中性化はむしろ必要不可欠な転換であるといえる。そのため、ロジン系サイズ剤およびサイズ処理システムに代わって、中性サイズ剤である AKD や ASA 等の利用が増加し、今後のサイズ剤の主流となるであろうと予想されていた。確かに、従来のロジン系サイズ剤では製紙工程の中性化に対応できず、その一方で多くの中性サイズ剤はロジン系サイズ剤と比較して、抄紙系への添加量および良好なサイズ効果において様々な優位点があることは事実である。しかし、中性サイズ剤はサイズ剤自体の安定性が比較的強くサイズ効果のばらつきも大きいため、適切なサイズ特性の付与およびその制御に関して、操業上大きな問題点となっている。また、AKD はサイズ効果が発現するまでにある程度の時間を要し、かつ使用量が多いと直鎖アルキル成分のワックス性から成紙が滑りやすくなるため、枚葉紙の製造工程や印刷工程(OA用紙のDTP印刷も含む)において大きな欠点となっている。さらに、多くのASAは使用直前に乳化して使用しなければ十分なサイズ効果が得られないため、特定の条件下における利用にとどまっており、現在ではその使用量は減少傾向にある。その他にも、カチオンデンプンをエマルジョン安定剤として使用するためにスライム発生の問題が生じることや、未使用サイズ紙の撥水性が短期間で消失する現象(サイズリバージョン)等の無視できない様々な問題点が山積しており、一概に今後のサイズ剤の主流として捉えることはできない。その上最近では、中性抄紙系で使用できる新しいタイプのロジン系サイズ剤が開発され、その良好な操業性およびサイズ効果が注目されている。この中性ロジンサイズ剤は、ロジンのグリセリンエステルをフリー型ロジンと適度に混合したエマルジョンサイズ剤として商品化されており、そのサイズ発現機構に関する研究も報告されている[62, 63]。また、ロジンのカルボキシル基をアミド化したロジン誘導体を調製し、中性抄紙系に適用する研究も行われている[64-67]。これらのサイズ剤はアラム無添加時においても良好なサイズ効果が期待でき、酸性からアルカリ性まで幅広い抄紙系 pH 領域において適用可能なサイズ剤であるため次世代サイズ剤として有望であるが、そのサイズ発現機構に関しては通常のロジン系サイ

ズ剤と同様に未だ不明な点が多い。しかし、逆にこのロジンエステル系サイズ剤のサイズ発現に関する特異的な現象は、ロジン系サイズ剤全般におけるサイズ発現機構の解明に役立つものと考えられ、最終的にはソープロジン系、エマルジョンロジン系、ロジンエステル系サイズ剤のサイズ発現機構を統合的に説明する理論を構築すること、およびそれらのサイズ発現機構を応用したサイズ剤およびサイズ処理系の開発を目標とした研究が要望されている。

4. ロジン-アルミニウムイオン系におけるサイズ発現機構の検討

4. 1. これまでに提唱されたロジン系サイズ発現機構の再検証

ロジン-アルミニウムイオン系におけるサイズ発現機構については、このシステムが発明された当初から様々な機構が提唱され、化学分析機器の発達とともに 1920 年代後半から本格的に研究が報告され始めている。つまり約 80 年にわたって研究されているにもかかわらず、それぞれの時代においてさえ統一的な理論となり得なかったことから、ロジンサイズ剤をアラムと併用する内添サイズ処理システムがいかにより多くの問題点と不可解な現象を内包しており、かつ複雑なメカニズムの上に成り立っているのかを物語っているといえる。この無数に提唱されたサイズ発現機構の歴史の変遷を回顧することは、現在においてサイズ発現機構の解明を試みる上でも非常に重要であり、またいくつかの貴重な示唆を与えるものと思われる。そこで、1920 年代以降に発表された研究報告を、シート中におけるロジン成分の化学構造の違いや、ウェットエンドにおけるサイズ成分の繊維表面への歩留まり機構等から分類して、その概略を簡単に再検証した。

4. 1. 1. シート中のロジン成分の化学構造

元来サイズ性を全く示さない親水性のパルプ繊維ネットワーク全体に撥水性を付与する成分は添加した疎水性のサイズ成分であるが、ロジン系内添サイズ剤の場合アラムを併用しなければ十分なサイズ効果が発現しない。そこでロジン系サイズ発現機構の初期の研究では、ロジン酸(主にアビエチン酸)とアラム由来のアルミニウムイオンが反応してロジンのアルミニウム塩を形成し、その反応生成物がサイズ効果の発現に寄与しているのではないかと考えられた。紙への液体浸透挙動が Lucas-Washburn 式[68]に従う場合、その毛細管内壁をサイズ成分で覆うことによって液体の浸透が抑制されるという仮定[69]から、まずロジン-アルミニウムイオン化合物の化学組成と疎水性の程度との相関が検討された (Fig. 1-5)。例えば、アル

ミニウムイオンが3価を有することから、ロジン分子のカルボキシル基とアルミニウムイオンとの反応形態には主に3つの構造(mono-, di-, tri-aluminum rosinate)が考えられるが、その混合比がシート中のサイズ成分の疎水性を決定し、シートのサイズ効果に反映する[70, 71]という理論が挙げられる。次に、アルミニウムロジネートが繊維表面上で表面自由エネルギー的に安定化する単分子層を形成して

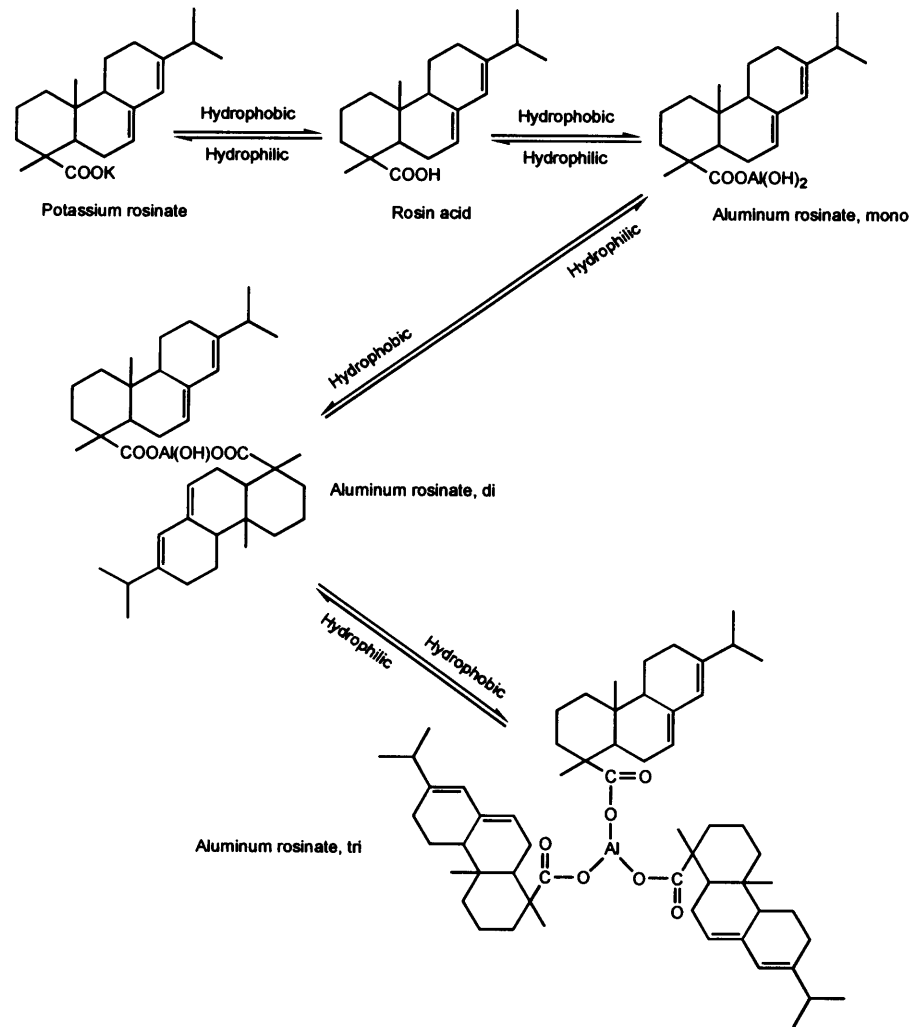


Fig. 1-5 Molecular structures of potassium rosinate (soap-type rosin), rosin acid (free-type rosin) and aluminum rosinates.

いと仮定し、その疎水性被膜の被覆面積が計算された[72, 73]。さらに、ロジン成分が水と接触することによって疎水性被膜の被覆面積が減少し、それと同時に疎水性の指標である接触角も減少することが示され[74, 75]、またフィルム上でロジン分子のターンオーバー現象[76]が報告されたことから、ロジン成分の配向性が注目された(Fig. 1-6)[77]。これらの現象は、ロジンと同じカルボキシル基を有する両親媒性撥水成分であるステアリン酸を用いた蒸気サイズ処理においても、同様の結果が報告されている[78, 79]。確かに、シート中のロジン成分の化学組成や繊維表面の被覆性がシートのサイズ性に影響を及ぼすことは予想されるが、溶液状態のソープロジンだけでなくフリー型のエマルジョンロジンサイズ剤であってもアラムが必要不可欠であることを、ウェットエンドにおいてエマルジョン内部のフリー型ロジン

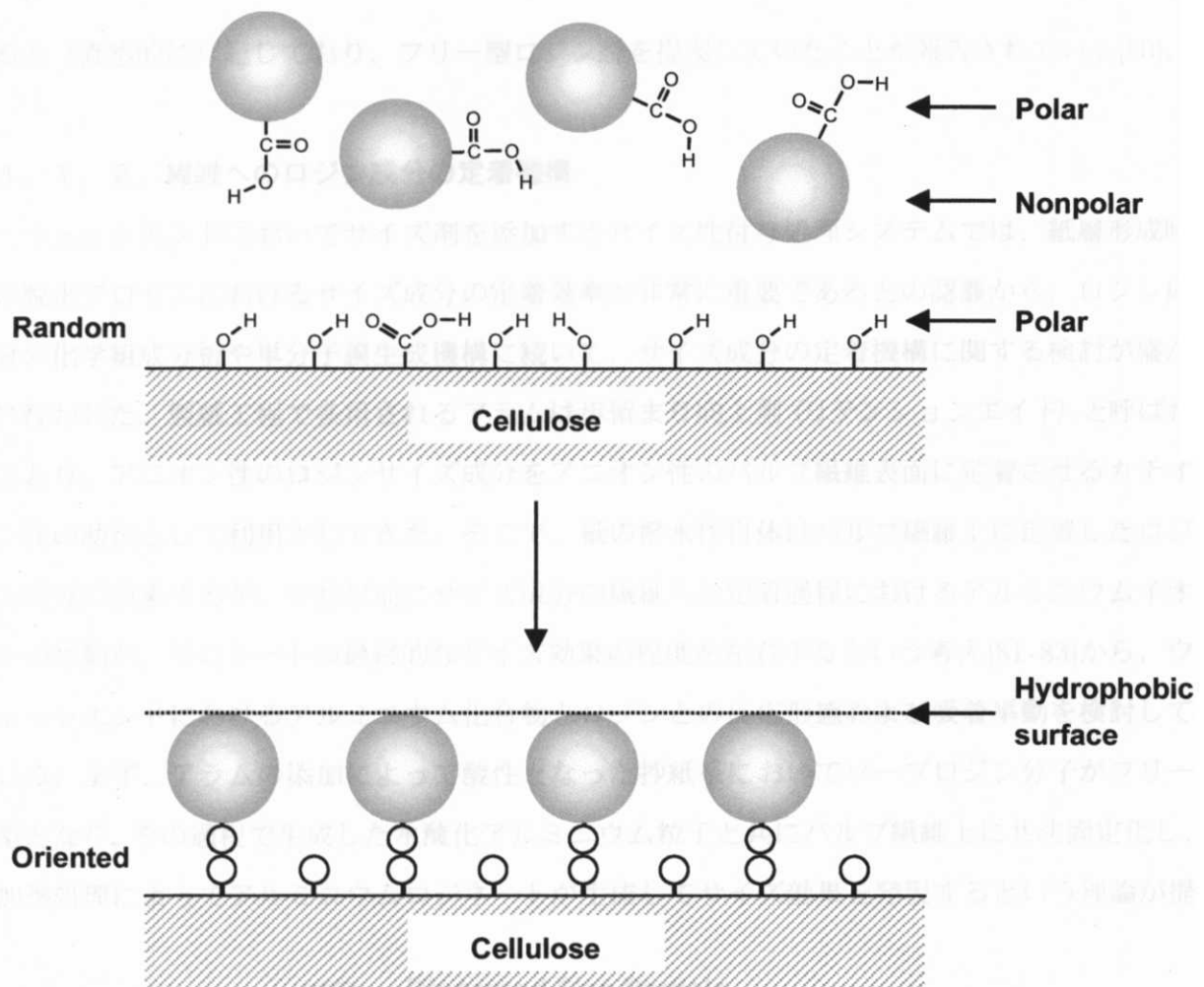


Fig. 1-6 Orientation of amphoteric molecules to produce well sized paper [77].

分子の大部分がアルミニウム塩を形成するとして説明するだけの実験的事実は示されておらず、またこれらの研究はシート中のロジン成分のアルミニウム塩形成を直接的に分析しているわけではない。その多くは燃焼法等の古典的手法によって、シート中のアルミニウム量とロジン量とのモル比を算出しているだけであり、またサイズ成分の疎水性の指標にしてもロジン被膜上の水滴の接触角測定によっており、実際のシートのサイズ効果との関連についての検討がなく、繊維上におけるロジン成分の配向性に関しても想像の域を脱しているとはいえない。しかしその一方で、ロジン系サイズ処理にアラムが必要不可欠な理由を理解しやすい点から、アルミニウムロジネートの形成によるサイズ発現機構は未だ広く支持されている。なお、内添法によるロジン-アラム系サイズ処理を発明した Illig は、その著書の中でけん化したロジンがアラムによってフリー型に戻り繊維上に沈積することによって撥水性を発現す

ると（直感的に）記しており、フリー型ロジン説を提案していたことが報告されている[80]。

4. 1. 2. 繊維へのロジン成分の定着機構

ウェットエンドにおいてサイズ剤を添加するサイズ性付与処理システムでは、紙層形成時の脱水プロセスにおけるサイズ成分の定着効率が非常に重要であるとの認識から、ロジン成分の化学組成分析や単分子膜生成機構に続いて、サイズ成分の定着機構に関する検討が盛んに行われた。製紙工程で多用されるアラムは歩留まり向上剤（リテンションエイド）と呼ばれており、アニオン性のロジンサイズ成分をアニオン性のパルプ繊維表面に定着させるカチオン性の助剤として利用されてきた。そこで、紙の撥水性自体はパルプ繊維上に定着したロジン成分に由来するが、それ以前にサイズ成分の繊維への定着過程におけるアルミニウムイオンの挙動が、そのシートの最終的なサイズ効果の程度を左右するという考え[81-83]から、ウェットエンドにおけるアルミニウム化合物とロジンとの反応形態および吸着挙動を検討している。まず、アラムの添加によって酸性となった抄紙系においてソープロジン分子がフリー型となり、その過程で生成した水酸化アルミニウム粒子と共にパルプ繊維上に共沈固定化し、加熱処理によってアルミニウムロジネートが生成してサイズ効果を発現するという理論が提

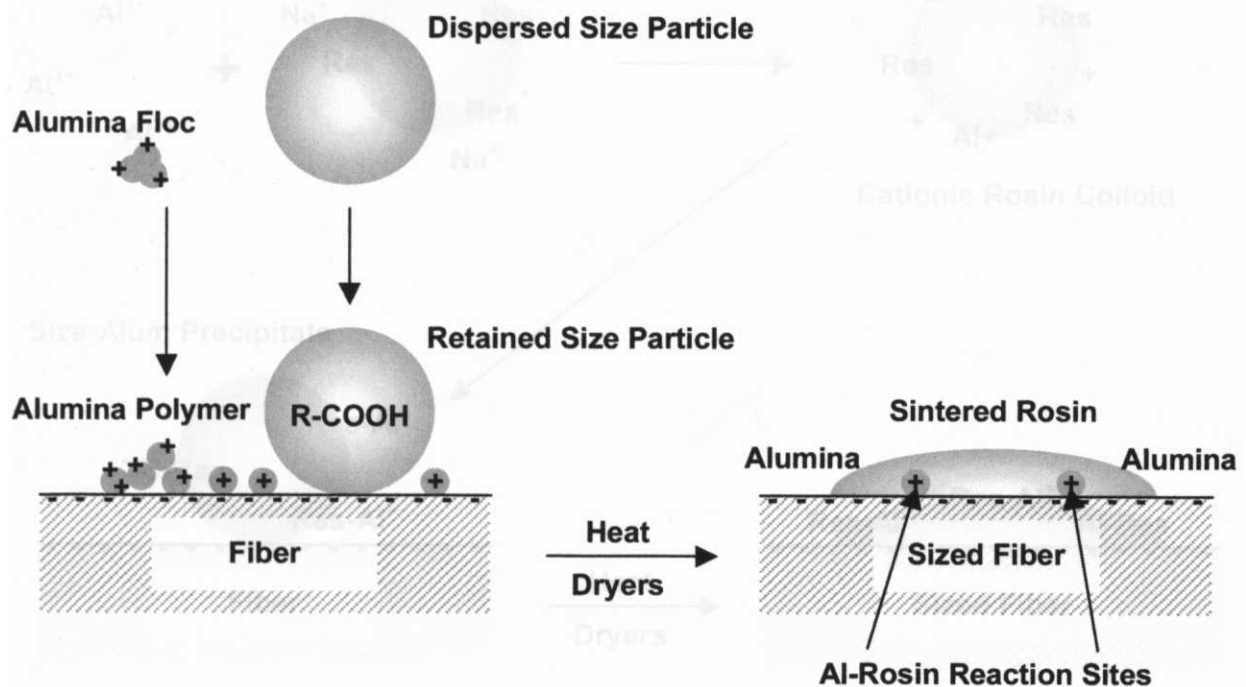


Fig. 1-7 Independent retention of dispersed size particles and aluminum compounds onto pulp fiber surfaces. Sizing effects appear by reaction of rosin sizes with alum in the dryer section [84-86].

唱された (Fig. 1-7) [84-86]。次に、ウェットエンドにおいてロジン成分とアラムが反応してアルミニウムロジネートとフリー型ロジン酸のカチオン性コロイド粒子が生成し、アニオン性の繊維表面に定着する機構が提示され (Fig. 1-8) [87-90]、サイズ効果を発現する沈殿物の主な化学組成はアルミニウムジロジネートとロジン酸の混合物であることも示された [91]。しかし、ウェットエンドにおけるサイズ沈殿物の荷電特性については不明な点が多く、カルシウムイオンの共存による影響も大きい [92]、単純に不溶化することで脱水工程時にパルプ繊維ネットワークにトラップされる濾過効果も提案されている [93-95]。さらに、パルプ繊維表面におけるサイズ成分の吸着サイトとして、セルロース繊維表面に多量に存在する水酸基が注目され、アルミニウムイオンを介在した水酸基配位説が提唱された (Fig. 1-9) [96-99]。最近では、ソープロジンサイズ剤の表面サイズー加熱処理によって、ロジン分子とセルロース水酸基が直接反応してエステルを形成するという説も報告されている [100]。このように多種多様なサイズ成分の定着機構が提示されてきた原因の一つとして、溶液状態におけるアルミニウムイオンが系の pH によって容易に様々な形態を取り得ることが挙げられる [101, 102]。そのため、

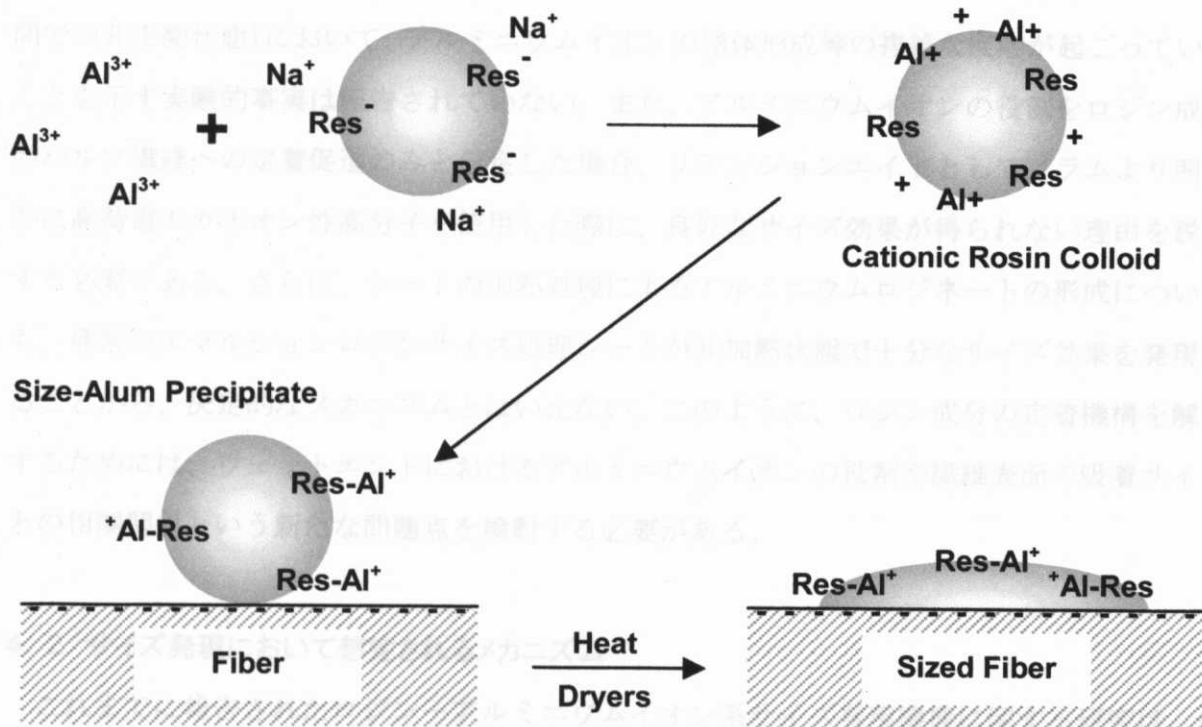


Fig. 1-8 Retention behavior of cationic rosin-Al complexes. Aluminum rosinates are formed in the paper furnish [87-90].

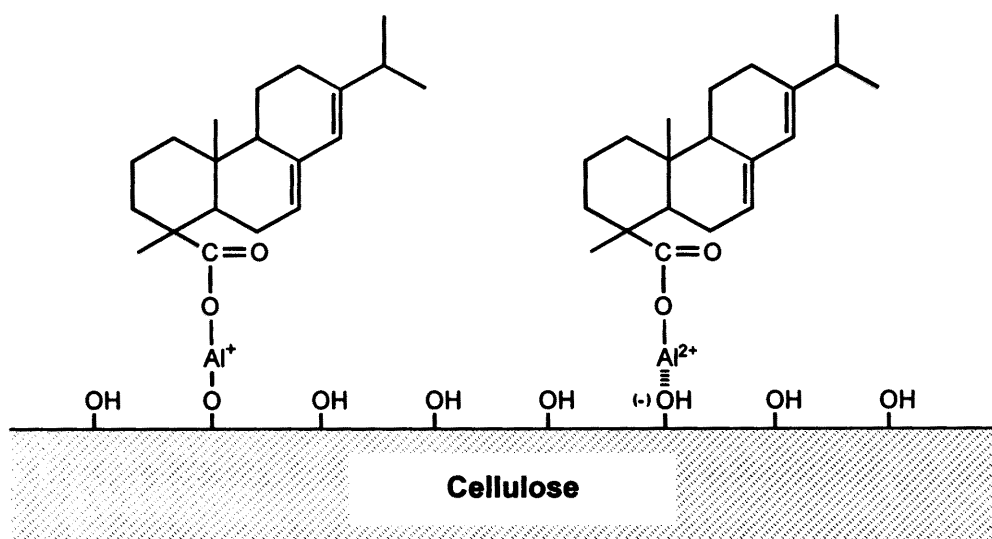


Fig. 1-9 Interaction between rosin molecules and hydroxyl groups of cellulosic pulp fibers through the aluminum moiety [96-99].

ロジンサイズ剤のサイズ発現機構以外の製紙関連研究においても、アルミニウムイオンの挙動は詳細に検討されている[25-30, 103]。しかし、いずれもパルプサスペンションにおいて検討されたものではなく、複雑な混合系であるウェットエンド(特に実際の抄紙系のような短時間での非平衡状態)において、アルミニウムイオンの錯体形成等の複雑な反応が起こっていることを示す実験的事実は報告されていない。また、アルミニウムイオンの役割をロジン成分のパルプ繊維への定着促進のみと仮定した場合、リテンションエイドとしてアラムより明らかに高荷電のカチオン性高分子を使用した際に、良好なサイズ効果が得られない理由を説明する必要がある。さらに、シートの加熱処理によるアルミニウムロジネートの形成についても、通常のエマルジョンロジンサイズ処理シートが非加熱状態で十分なサイズ効果を発現することから、決定的なメカニズムとはいえない。このように、ロジン成分の定着機構を解明するためには、ウェットエンドにおけるアルミニウムイオンの役割や繊維表面の吸着サイトとの相関関係という新たな問題点を検討する必要がある。

4. 2. サイズ発現において想定されるメカニズム

これまでに報告されたロジン-アルミニウムイオン系サイズ発現機構に関する研究は、最終的にはシート中におけるロジン成分の化学構造(アルミニウム塩など)に着目して検討されており、分子オーダーにおける疎水性とシートのマクロな撥水性を同一視している点が共通

している。確かに、シート中におけるロジンサイズ成分の化学組成はサイズ発現機構を検討する上でも重要な事項であり、これに関する研究は総括的な理論を構築するためにも必要不可欠であると考えられる。しかし、マイクロレベルの疎水性の程度をシートのサイズ効果と直接的に関連付けるためには、サイズ成分がシートの大部分を疎水性被膜で被覆していることが前提条件であるが、AKD およびロジン系サイズ発現機構の最近の研究を中心にこれらの見解は否定されつつあり[19, 104-109]、サイズ処理シートにおける疎水性の程度としての新しい接触角の概念も提案されている[20]。このように、これまで提唱された様々なサイズ発現に関するメカニズムを再検討した結果、サイズ発現にはそれぞれ密接に関連した複数の機構が関与しており、その総合的な効果としてサイズ性が発現していると予想される。そこで、本研究のアプローチを明確にするために、これまでに発表された研究報告から想定されるサイズ発現に関与する3つの作用機構を以下に列記する。

4. 2. 1. サイズ成分のリテンション機構について

内添サイズ処理においてまず注目すべき作用機構として、ロジンサイズ成分のシートへの定着機構が挙げられる。サイズ剤に代表される製紙用添加剤のシートへの定着および定着機構は、一般的に歩留まりおよび歩留まり機構(リテンション機構)と呼ばれており、現在のウェットエンド化学の諸現象を解明する上で、その中心的課題として認識されつつある。ロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理システムにおいても、シートのサイズ特性とサイズ分量との相関を詳細に検討する必要性が強く示唆されており[111]、実際に ^{14}C ラベルした強化ロジンサイズ剤を用いたロジンサイズ成分の定量[112-114]によるサイズ発現機構の検討[98, 115-117]も行われたが、放射性元素を用いるため実際の抄紙系への適用は不可能であり、モデル実験的検討にとどまっている。また、ロジン系サイズ処理で必ず併用されるアラム由来のアルミニウム成分の定量も同様に行う必要があり、いわゆる撥水性発現を意味するサイズ発現とは区別して、これら複数の微量成分の定量によるリテンション機構機構を検討する必要性が高まっている。具体的には、実験的に異なる条件下で抄紙されたシートのサイズ特性を評価する場合、まずシート中のサイズ成分やリテンションエイドのリテンション量を比較した後に、サイズ発現機構に関する検討を行うべきであると考えられる。その意味でも、リテンション機構はサイズ発現機構を理解する前段階における重要なメカニズムとして検討すべき課題である。

4. 2. 2. サイズ成分の分散凝集挙動について

ロジーンアルミニウムイオン系におけるリテンション機構の解明は、その後の撥水性発現に最も影響する要因であり、サイズ処理されたシート中のアルミニウムおよびロジンサイズ分量は、そのシートのサイズ効果およびサイズ特性をより詳細に評価するファクターとして非常に重要であるといえる。しかし、各成分のシート中におけるリテンション量のみでは説明することの出来ないシートのサイズ発現に関する様々な現象については、各成分のリテンション達成後に元々は親水性であったシートに撥水性を付与する機能発現機構、いわゆるサイズ発現機構を検討する必要がある。サイズ成分のリテンション量が同じであってもサイズ特性が異なる要因としてまず予想される機構としては、シート中に保持されたサイズ成分のシート内分布状態の程度に起因するメカニズムが考えられる[111]。つまり、同じサイズ分量を有するシートであっても、そのサイズ成分がシート内において良好に分散している場合と過度に凝集している場合とでは、そのシートのサイズ効果が大きく異なるであろうという予測が成り立つためである。これは、過去に提唱された疎水性単分子皮膜形成説[72-79]から、最近発表されたエマルション粒子のシート内点在性[63, 106, 109, 118]に重点を置いた検討ともいえる。いずれにしても抄紙系は複雑なコロイド分散系であり、様々な荷電特性を有する無機イオンおよび高分子電解質が作用してマイクロレベルの凝集体を形成しているが、このような凝集によるサイズ剤のリテンション効率の向上は、分散性の低下によるサイズ性の悪化を引き起こす可能性があるため、シート中のサイズ成分の分散凝集挙動とサイズ特性との相関は非常に重要な問題である。

4. 2. 3. サイズ成分の化学構造について

サイズ成分のリテンション量やシート内分散凝集状態に加えて、シート内におけるサイズ成分の化学構造や熱力学的性質も、当然そのシートのサイズ発現に影響を及ぼしていると考えられる。特に、サイズエマルション粒子のようなサブミクロンオーダーにおける各成分因子の相互作用は、分子オーダーにおける化学的な反応とは切り放して考えるべきであるが、過去に提唱されたようなロジンサイズ成分のシート内における化学構造(アルミニウムロジネートの形成など[70-73, 84-95])に由来するメカニズムも無視できるものではなく、さらなる検討を要する問題である。また、加熱処理によるサイズ特性の向上については、シート中のサイズ成分の熱力学的性質との相関が推測される。仮に、抄紙系に添加されたロジンおよ

びロジンエマルション、アルミニウムイオン、そしてパルプ繊維表面上の多様な官能基の間で、分子オーダーでの化学量論的な反応が形成されるとすれば、その化学構造がシートサイズ発現に及ぼす影響も検討する必要がある。しかし、シート中のサイズ成分は非常に微量であり、通常の手法で化学分析を行うことは困難であるため、これまでに発表された研究報告においても、定量的な結果を踏まえて検討された例は少ない。近年、AKDあるいはASAサイズ処理シートをセルラーゼ処理することによってサイズ成分と相互作用を持たない不要なパルプ繊維分を除去し、シート中のサイズ成分を濃縮することによって、様々な化学分析用の試料として調製する手法が報告されている[14, 17, 18]。これらの手法や最新の固体化学分析機器を用いた検討によって、これまで分析することができなかったシート中のサイズ成分の構造解析が可能になるものと思われる。

5. 本研究の目的

そこで本研究においては、これまでに提唱された様々なロジン系サイズ発現機構から想定される作用機構を踏まえて、エマルションロジンサイズ剤-アルミニウムイオン系サイズ処理システムにおけるサイズ発現機構の総括的解明を試みた。

5. 1. ロジンエマルション-アラム系サイズ処理におけるリテンション機構の解明

第2章では、ウェットエンドで添加されたロジンエマルションとアルミニウム成分の繊維表面への定着挙動について検討した。特に、シート中の微量成分であるロジンサイズ成分とアルミニウム成分について、実際の製紙工程においても適用可能な定量分析法を確立し、シートのサイズ特性をサイズ剤やアラムの添加量ではなく、実際にシート中に存在する各成分で定量的に評価した。これにより、パルプ繊維表面への吸着挙動におけるエマルション粒子とアルミニウム成分の相互作用について検討した。

第3章では、ロジン-アラム系サイズ処理に特徴的な抄紙系 pH 依存性について、リテンション挙動とエマルション粒子安定性の双方から検討した。さらに、サイズ処理工程でしばしば併用されるカチオン性高分子添加剤の添加効果についても、サイズ成分のリテンション量とサイズ効果との相関から検討した。また、これまで全く明らかにされていなかったサイズ成分の吸着サイトについて、パルプ繊維中に極少量存在するカルボキシル基に着目し、アラム併用リテンションシステムにおける役割を検討した。得られた知見をもとに、エマルシヨ

ンロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理システムにおけるリテンション機構を提唱した。

5. 2. ロジン成分のシート内分散凝集挙動とサイズ特性

第4章では、シート中のサイズ成分の分散凝集状態とサイズ効果との相関を、パルプ繊維中に存在するカルボキシル基に着目して検討した。パルプ繊維へのカルボキシル基の導入については、水系で触媒的に作用する新規のラジカル酸化剤 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy radical (TEMPO)を用いた穏和な酸化処理を製紙用パルプ繊維に直接適用し、セルロース鎖中の C6 位のメチロール基のみを選択的にカルボキシル基に変換した。まず、調製した表面改質パルプ繊維シートおよび紙力増強剤内添シートの物理化学的諸性質を検討し、パルプ繊維の化学改質による機能向上について検討した。次に、繊維中のカルボキシル基量を制御したパルプ繊維を用いてエマルジョンロジンサイズ処理を適用し、サイズ処理シート中のカルボキシル基量とサイズ特性との相関を、シート中のサイズ成分量およびリテンション挙動から検討した。これらの手法により、パルプ繊維中のカルボキシル基を利用したロジンサイズ成分の分散凝集挙動とサイズ発現効率に関するメカニズムの検討を試みた。

5. 3. シート中のサイズ成分の化学構造解析

第5章では、シート中に導入されたロジンサイズ成分の化学的・熱力学的性質を検討した。まず、モデル的にロジン分子等の疎水性基をパルプ繊維中のカルボキシル基を接点として共有結合によって導入したパルプシートのサイズ性について検討した。次に、ロジンサイズ処理シートに市販のセルラーゼを用いた酵素処理を適用し、ロジンサイズ成分と相互作用を有していない無関係のパルプ繊維部分を除去して、シート中のロジンサイズ成分を濃縮し、溶媒抽出特性や熱力学的挙動を中心に検討を行った。加熱処理によるサイズ効果の向上についても、同様にシート中のロジン粒子の熱力学的特性から検討することによって、シート中のサイズ成分の構造を推定した。

第6章では、ロジンサイズ剤のモデルサイズ成分として、カルボニルカーボンを ^{13}C ラベルした直鎖飽和脂肪酸を用いてアニオン性およびカチオン性エマルジョンサイズ剤を調製し、そのサイズ特性およびシート中のサイズ成分の詳細な化学構造の同定を試みた。実際にサイズ効果を発現している状態の乾燥シート中のサイズ成分について固体 ^{13}C -NMR を用いて分析し、これまで提唱されてきたロジンサイズ成分のアルミニウム塩形成の有無とサイズ発現へ

の寄与について抜本的な再検討を行った。

5. 4. エマルジョンサイズ剤による表面サイズ処理およびサイズ発現機構の解明

第7章では、内添用エマルジョンロジンサイズ剤を表面サイズ処理に適用し、そのサイズ特性について検討を行った。今後のウェットエンドシステムの動向から、サイズ処理についても内添処理と表面処理の併用がますます重要視されると予想されるため、前章までに内添系ロジンサイズ処理シートについて確立したシート中のサイズ成分分析法を表面サイズ処理シートに適用し、シート中のカチオン成分と表面サイズ成分との相互作用がサイズ発現に及ぼす影響や役割に着目してロジン系表面サイズ発現機構の解明を試みた。また、酸性エマルジョンサイズ剤に必要不可欠であるアルミニウム成分を全く使用しない表面サイズ処理系についても検討を行った。

最後に、紙のサイズ性発現機構は“紙の撥水性ーサイズ効果”という現象をどのように捉えるかに大きく左右される問題であり、ロジンーアルミニウムイオン系に限らずサイズ処理とは元来親水性である紙を疎水化することではなく、あくまでもその液体浸透速度を抑制する技術であり、サイズ発現機構の解明はシート内におけるサイズ成分の液体浸透・拡散抵抗性に関するメカニズムについて行うべきである。そこで本研究では、エマルジョンロジンーアルミニウムイオン系における紙のサイズ性発現機構について、そのリテンション機構・分散凝集挙動・サイズ成分の化学構造解析を中心に、ある意味で化学分析の初心に戻って定性・定量分析を行うと同時に、最新の化学分析機器を使用して得られる新たな知見と併せて、これまで推測の域を越えることができなかったロジン系サイズ発現機構に関する総括的な理論の構築を目的とした。

参考文献

- [1] Remrod J., “Paper Industry – An Integral Part of the Eternal Cycle of Nature”, *FAO Advisory Committee of Experts on Pulp and Paper*, Rome, May 12-14 (1993).
- [2] 尾鍋史彦、紙パルプ技術タイムズ、38(6), 6-11 (1995).
- [3] 尾鍋史彦、紙パ技協誌、53(7), 820-833 (1999).

- [4] 岩佐哲、紙パテ協誌、 **53**(2), 176-182 (1999).
- [5] Dumas D. H., *Tappi J.*, **64**(1), 43-46 (1981).
- [6] Roberts J. C., Garner D. N., *Tappi J.*, **68**(4), 118-121 (1985).
- [7] Lindström T., Söderberg G., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **1**(1), 26-33 (1986).
- [8] Lindström T., O'Brian H., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **1**(1), 34-41 (1986).
- [9] Ödberg L., Lindström T., Liedberg B., Gustavsson J., *Tappi J.*, **70**(4), 135-139 (1987).
- [10] Marton J., *Tappi J.*, **74**(8), 187-190 (1991).
- [11] Bottorff K. J., *Tappi J.*, **77**(4), 105-116 (1994).
- [12] Rohringer P., Bernheim M., Werthmann D. P., *Tappi J.*, **68**(1), 83-86 (1985).
- [13] Isogai A., Taniguchi R., Onabe F., Usuda M., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **7**(4), 193-199 (1992).
- [14] Isogai A., Taniguchi R., Onabe F., Usuda M., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **7**(4), 205-211 (1992).
- [15] Taniguchi R., Isogai A., Onabe F., Usuda M., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **8**(4), 352-357 (1993).
- [16] Isogai A., Taniguchi R., Onabe F., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **9**(1), 44-48 (1994).
- [17] Nishiyama M., Isogai A., Onabe F., *Sen'i Gakkaishi*, **52**(4), 180-188 (1996).
- [18] Nishiyama M., Isogai A., Onabe F., *Sen'i Gakkaishi*, **52**(4), 189-194 (1996).
- [19] Isogai A., *J. Pulp Pap. Sci.*, **25**(7), J251-J256 (1999).
- [20] 磯貝明、紙パテ協誌、 **52**(12), 1678-1686 (1998).
- [21] Akitt J. W., Farthing A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1609-1614 (1981).
- [22] Arnson T. R., *Tappi J.*, **65**(3), 125-130 (1982).
- [23] Arnson T. R., Stratton R. A., *Tappi J.*, **66**(12), 72-75 (1983).
- [24] Jin T., Ichikawa K., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**(9), 3015-3025 (1988).
- [25] Strazdins E., *Tappi J.*, **69**(4), 111-114 (1986).
- [26] Cordier D. R., Bixler H. J., *Tappi J.*, **70**(11), 99-102 (1987).
- [27] Budd J., Herrington T. M., *Colloids and Surfaces*, **41**, 363-384 (1989).
- [28] Bottero J. Y., Fiessinger F., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **4**(2), 81-89 (1989).
- [29] Strazdins E., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **4**(2), 128-134 (1989).
- [30] Lartiges B. S., Bottero Y. J., Derendinger L. S., Humbert B., Tekely P., Suty H., *Langmuir*, **13**(2), 147-152 (1997).
- [31] Kato M., Isogai A., Onabe F., *J. Wood Sci.*, **44**(5), 361-368 (1998).

- [32] Kato M., Isogai A., Onabe F., *J. Wood Sci.*, **45**(2), 154-160 (1999).
- [33] Subrahmanyam S., Biermann C. J., *Tappi J.*, **75**(3), 223-228 (1992).
- [34] Zhuang J., Biermann C. J., *Tappi J.*, **76**(12), 141-147 (1993).
- [35] Wang T., Simonsen J., Biermann C. J., *Tappi J.*, **80**(1), 277-282 (1997).
- [36] Zhang X., Tanaka H., *J. Wood Sci.*, **45**(5), 425-430 (1999).
- [37] Gregory J., *J. Colloid Interface Sci.*, **42**(2), 448-456 (1973).
- [38] LaMer V. K., Healy T. W., *Pure Appl. Chem.*, **13**, 112 (1963).
- [39] Fleer G. J., Lyklema J., *J. Colloid Interface Sci.*, **46**(1), 1-12 (1974).
- [40] Britt K. W., *Tappi J.*, **56**(3), 83-86 (1973).
- [41] Wågberg L., Ödberg L., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **4**(2), 135-140 (1989).
- [42] Strazdins E., *Tappi J.*, **78**(8), 115-119 (1995).
- [43] Espy H. H., Rave T. W., *Tappi J.*, **71**(5), 133-137 (1988).
- [44] Wågberg L., Björklund M., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **8**(1), 53-58 (1993).
- [45] Devore D. I., Fischer S. A., *Tappi J.*, **76**(8), 121-127 (1993).
- [46] Tanaka H., Ödberg L., Wågberg L., Lindström T., *J. Colloid Interface Sci.*, **134**, 219-228 (1990).
- [47] Tanaka H., Swerin A., Ödberg L., *Tappi J.*, **76**(5), 157-163 (1993).
- [48] Tanaka H., Swerin A., Ödberg L., Park S. B., *J. Pulp Pap. Sci.*, **23**(8), J359-J365 (1997).
- [49] Shin J. H., Han S. H., Sohn C., Ow S. K., Mah S., *Tappi J.*, **80**(11), 179-184 (1997).
- [50] Chen S. P., Tanaka H., *J. Wood Sci.*, **44**(4), 303-309 (1998).
- [51] Allan G. G., Negri A. R., Ritzenthaler P., *Tappi J.*, **75**(3), 239-244 (1992).
- [52] Ödberg L., Barla P., Glad-Nordmark G., *J. Pulp Pap. Sci.*, **21**(7), J250-J254 (1995).
- [53] Ries, H. E. Jr., Meyers, B. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2023-2034 (1971).
- [54] Moore, E. E., *Tappi J.*, **59**(6), 120-122 (1976).
- [55] Wågberg, L., Lindström, T., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **2**(2), 49-55 (1987).
- [56] Miyanishi, T., Imamura, K., Hata, K., *Tappi J.*, **73**(7), 128-132 (1990).
- [57] Gill R. I. S., *Paper Technology*, **32**(8), 34 (1991).
- [58] Miyanishi, T., Motegi, S., *Tappi J.*, **80**(1), 262-270 (1997).
- [59] Okomori K., Isogai A., Yoshizawa J., Onabe F., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **9**(4), 237-241 (1994).
- [60] Suzuki T., Isogai A., Onabe F., *Sen'i Gakkaishi*, **53**(10), 438-445 (1997).

- [61] Paiste D. P., *Tappi J.*, **64**(4), 97-99 (1981).
- [62] Ito K., Isogai A., Onabe F., *J. Wood Sci.*, **45**(1), 46-52 (1999).
- [63] Ito K., Isogai A., Onabe F., *J. Pulp Pap. Sci.*, **25**(6), J222-J226 (1999).
- [64] Wu Z. H., Tanaka H., *Chem. Ind. For. Prod.*, **16**(3), 39-44 (1996).
- [65] Wu Z. H., Tanaka H., *J. Fac. Agr. Kyushu Univ.*, **41**(1·2) 83-89 (1996).
- [66] Wu Z. H., Tanaka H., *Chem. Ind. For. Prod.*, **17**(3), 47-51 (1997).
- [67] Wang F., Wu Z. H., Tanaka H., *J. Wood Sci.*, **45**(6), 475-480 (1999).
- [68] Washburn E. W., *Phys. Rev.*, **17**(3), 273 (1921).
- [69] Van den Akker J. A., Wink W. A., *Tappi J.*, **52**(12), 2406-2410 (1969).
- [70] Ekwall P., Bruun H. H., *Tappi J.*, **37**(7), 303-306 (1954).
- [71] Guide R. G., *Tappi J.*, **42**(9), 740-746 (1959).
- [72] Bruun H. H., *Acta Chem. Scand.*, **6**, 494 (1952).
- [73] Strazdins E., *Tappi J.*, **46**(7), 432-437 (1963).
- [74] Bartell L. S., Ruch R. J., *J. Phys. Chem.*, **60**, 1231-1234 (1956).
- [75] Dettre R. H., Johnson R. E., *J. Phys. Chem.*, **69**, 1507-1515 (1965).
- [76] Yiannos P. N., *Tappi J.*, **45**(1), 150A-153A (1962).
- [77] Davison R. W., *Tappi J.*, **58**(3), 48-57 (1975).
- [78] Swanson J. W., Cordingly S., *Tappi J.*, **42**(10), 812-819 (1959).
- [79] Swanson R., *Tappi J.*, **61**(7), 77-80 (1978).
- [80] Sutermeister E., *Paper Trade J.*, **97**(4), 18 (1933).
- [81] Cobb R. M. K., Lowe D. V., *Tappi J.*, **38**(2), 49-65 (1955).
- [82] Crow R. D., Stratton R. A., *Proc. TAPPI Papermakers Conf.*, pp. 183-187 (1985).
- [83] Proxmire P. R., Stratton R. A., *Proc. TAPPI Papermakers Conf.*, pp. 131-136 (1988).
- [84] Bialkowsky H.W., *Paper Trade J.*, **97**(13), 141 (1933).
- [85] Rowland B. W., *J. Phys. Chem.*, **41**(7), 997-1005 (1937).
- [86] Rowland B. W., Bain W. M., *Paper Trade J.*, **110**(17), 237-240 (1940).
- [87] Thode E. F., Gorham J. R., Atwood R. H., *Tappi J.*, **36**(7), 310-314 (1953).
- [88] Thode E. F., Htoo S., *Tappi J.*, **38**(12), 705-709 (1955).
- [89] Thode E. F., Gorham J. R., Humler R. W., Woodberry N. T., *Tappi J.*, **38**(12), 710-716 (1955).

- [90] Vandenberg E. J., Spurlin H. M., *Tappi J.*, **50**(5), 209-224 (1967).
- [91] Davison R. W., *Tappi J.*, **47**(10), 609-616 (1964).
- [92] Cobb R. M. K., Lowe D. V., *Tappi J.*, **38**(2), 49-65 (1955).
- [93] Hock C. W., *Tappi J.*, **37**(2), 427-430 (1954).
- [94] Strazdins E., *Tappi J.*, **48**(3), 157-164 (1965).
- [95] Strazdins E., *Tappi J.*, **60**(10), 102-105 (1977).
- [96] Willson W. S., Duston H. E., *Paper Trade J.*, **117**(21), 223 (1943).
- [97] Price D., *Paper Trade J.*, **125**(21), 256 (1947).
- [98] Davison R. W., *J. Pulp Pap. Sci.*, **14**(6), J151-J159 (1988).
- [99] Gess J. M., *Tappi J.*, **72**(7), 77-80 (1989).
- [100] Zhang J. F., Chen M. K., Biermann C. J., *Tappi J.*, **80**(1), 271-276 (1997).
- [101] Turner R. C., *Can. J. Chem.*, **53**, 2811-2817 (1975).
- [102] Turner R. C., *Can. J. Chem.*, **54**, 1910-1915 (1976).
- [103] Lindström T., Hallgren H., Hedborg F., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **4**(2), 99 (1989).
- [104] Brinen J. S., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **8**(1), 123-129 (1993).
- [105] Ozaki Y., Sawatari A., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **12**(4), 260-266 (1997).
- [106] Ohno K., Isogai A., Onabe F., *J. Wood Sci.*, **45**(3), 238-244 (1999).
- [107] 尾崎靖、佐渡篤、*繊維学会誌*, **55**(5), 240-246 (1999).
- [108] Irvine J. A., Aston D. E., Berg J. C., *Tappi J.*, **82**(5), 172-174 (1999).
- [109] Isogai A., *J. Pulp Pap. Sci.*, **25**(6), J211-J215 (1999).
- [110] Garnier G., Yu L., *J. Pulp Pap. Sci.*, **25**(7), J235-J242 (1999).
- [111] Strazdins E., *Tappi J.*, **64**(1), 31-34 (1981).
- [112] Lindström T., Söderberg G., *Svensk Papperstidning*, **86**, R22-R24 (1983).
- [113] Lindström T., Söderberg G., *Svensk Papperstidning*, **86**, R25-R30 (1983).
- [114] Lindström T., Söderberg G., *Svensk Papperstidning*, **87**, R2-R7 (1984).
- [115] Marton J., Marton T., *Tappi J.*, **66**(12), 68-71 (1983).
- [116] Marton J., Kurrle F. L., *J. Pulp Pap. Sci.*, **13**(1), J5-J9 (1987).
- [117] Marton J., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **4**, 77-80 (1989).
- [118] Isogai A., *J. Pulp Pap. Sci.*, **25**(6), J211-J215 (1999).

第2章 ロジン成分およびアルミニウム成分の繊維定着挙動

1. 緒言

親水性パルプ繊維の希薄サスペンションに疎水性のサイズ成分を少量添加することによって、乾燥後のシート表面全体に撥水効果を付与する内添サイズ処理システムにおいて、添加したサイズ成分の繊維への定着挙動や定着効率は、最終的なサイズ効果に直結する極めて重要なファクターである。そのためロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理においても、ロジンサイズ成分とアルミニウムイオンおよびパルプ繊維の3成分間の相互作用機構について、多くの検討が行われてきた[1-8]。しかし、一般に内添サイズ処理はサイズ付与効率が非常に高く、旧来のソープロジンサイズ剤-アラム処理システムにおいてさえ、対絶乾パルプ重量当り1~2%のサイズ成分の添加で十分なサイズ効果が得られるため、当然シート中に存在するサイズ成分も極微量であり、定量分析自体が困難であった。しかし、抄紙条件がサイズ特性に与える影響や要因を明らかにするためには、最終的なサイズ度の検討だけでは不十分であり、まずシート中のサイズ成分量との相関を検討する必要がある。特に、実際の製紙工程において十分なサイズ効果が得られない場合に、サイズ成分がシート中に導入されているか否かを定量的かつ簡便に判断することが可能になれば、その後のトラブル解決に向けて多大な貢献が期待される。このような観点からも、シート中のロジンサイズ成分やアルミニウム成分の簡便な定量法を検討する必要がある。

これまでに提案されたロジン定量法として、まずGeorgiが報告したアルカリ抽出による定量分析法[9]およびそれを参考したTAPPI Test Methods標準法[10, 11]が挙げられる。しかし、Georgiも指摘しているように、エマルジョン型のロジンサイズ成分は分析が非常に困難であり、さらにシートからのアルカリ抽出ロジン成分を重量法によって定量する現行の手法では、大量の試料と煩雑な抽出操作が必要な割に十分な精度を得ることが難しい。そこでLindströmらは¹⁴Cラベルしたフマル酸をDiels-Alder反応でロジン酸に導入したソーブ型強化ロジンサイズ剤を研究室レベルで調製し、紙層形成時にシート中に定着しなかった濾液中のサイズ成分の定量を試み、シート中のサイズ成分のリテンション量を高精度で定量する事に成功した[12-14]。この結果、ソープロジン-アラム系サイズ処理システムにおいては、ロジンサイズ剤1~2%、アラム1~2%、パルプ懸濁液濃度0.045~2%の条件(当時の一般的な抄紙条件)下にお

いて、意外にもロジン成分のリテンション効率は50%以下であったと報告している。その後、この手法を応用してサイズ成分のリテンション挙動の検討が盛んに行われ、特にDavison[15]やMartonら[16-18]によって、ウェットエンドにおけるソープロジンサイズ剤の塩形成による不溶化と繊維表面への沈着によるリテンション機構(沈殿説)が提唱された。確かにこれらの手法によって、これまで検討することが困難であったシート中のロジン成分の定量分析が可能になったが、サイズ成分の一部を放射性同位元素でラベルする手法はあくまでも研究室レベルでの検討にとどまり、実際の製紙工程や市販のサイズ処理シートに適用することは不可能である。また、紙層形成時の脱水濾液中のサイズ成分を定量しているため、ウェットプレス時にフェルト(あるいは濾紙)にマイグレートするサイズ成分を無視している点も若干問題である。さらに、これらのサイズ処理システムではアラムを必ず併用しているにもかかわらず、アルミニウム成分のリテンション量についての検討が行われていないため十分にリテンション機構が解明されたとは言えず、むしろ問題を提起したにとどまっていると考えられる。

近年、Nishiyamaら[19, 20]によって、内添ASAサイズ処理シート中のASA成分をアルカリ抽出-GC法によって定量する手法が報告され、市販紙を含めたシート中のサイズ成分定量法として注目されている。さらに、Yanoら[21]により、熱分解ユニットを装備したガスクロマトフとオンラインメチル化剤の使用による固体有機試料中の樹脂成分の定量分析法が提案され、Ishidaら[22]によって紙サンプルへの適用も報告されている。そこで、これらの手法をエマルジョンロジンサイズ剤-アルミニウムイオン系サイズ処理シートに適用することで、より高精度で簡便なサイズ処理シート中のロジン成分定量法の確立を試みた。また、同様にシート中のアルミニウム成分の定量分析についても、オキシシ抽出法[23]や抽出物の原子吸光分析法[22]等の煩雑な手法に代わる簡易な分析法が希求されており、本研究において蛍光X線元素分析法やエネルギー分散型X線元素分析法の適用を検討した。

本章では、シート中のロジン成分およびアルミニウム成分の定量分析法を確立することにより、これまで明らかにされていなかった内添エマルジョンロジンサイズ処理における各機能性成分のリテンション挙動の定量的評価を試みることで、ウェットエンドにおけるロジンエマルジョン粒子、アルミニウム成分およびパルプ繊維間の相互作用に起因する定着機構について検討を行った。

2. ロジンサイズ処理シート中の微量成分の定量分析

2. 1. シート中のロジン成分およびアルミニウム成分の定量

親水性のセルロース繊維ネットワーク構造全体に撥水性を付与する疎水性サイズ成分のシート内存在量とサイズ効果との相関を検討することは、ロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理のみならず、その他の中性サイズ剤によるサイズ発現機構の解明においても必要不可欠な要素である。しかしシート中のサイズ成分は非常に微量であり、かつパルプ繊維と強い相互作用を有するため、抽出および定量が困難であった。例えば、クロロホルムに可溶性 AKD 成分を内添したサイズ処理シートにおいても、クロロホルムによる Soxhlet 抽出(60℃, 24h)程度の条件では、抽出されない部分があることが確認されている[24-28]。そこで本研究では、既報のシート内 ASA 成分の抽出処理[19, 20]を参考に、加熱条件下でのアルカリ処理によってサイズ処理シート中のパルプ繊維およびサイズ成分との相互作用領域を膨潤させ、系内のサイズ成分をアセトン/水混合溶液で抽出し、抽出成分をガスクロマトグラフィーによって定量する分析法を検討した。また、パルプ繊維と強い相互作用を持つ微量なロジン成分を完全に抽出するために、複雑かつ時間を要する抽出操作を必要とする繊維状抽出-GC 分析に代わって、シート中の微量樹脂成分の新規定量分析法として Yano ら[21]および Ishida ら[22]によって提案された熱分解 GC(Pyrolysis-GC, Py-GC)法を適用した。この際、繊維状抽出-GC 分析によってシート中のロジン分量を決定したロジンサイズ処理シートをキャリブレーションとして用いることにより、これまで相対的な比較しかできなかったサイズ成分由来の Py-GC ピーク面積比からシート中のロジン分量の算出を試みた。

次に、内添ロジン系サイズ処理において必ず併用されるアラム自体のリテンション挙動について検討するために、シート中のアルミニウム成分の定量分析法を検討した。現在の製紙工程において、アラム(主成分は硫酸アルミニウム)は各種アニオン性製紙薬品のシートへのリテンションを向上させる機能を持っており、特にロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理システムにおいては、アラム添加の有無が良好なサイズ発現に対して多大な影響を及ぼすことが広く知られている。そのため、抄紙系に添加した硫酸アルミニウム中のアルミニウム成分が、ウェットエンドやシート中においてどのようにロジンエマルジョンのリテンションおよびその後のサイズ発現に寄与しているのかを検討するためにも、シート中のアルミニウム成分の定量は必要不可欠な要素である。有機物中のアルミニウム定量法としては、高温炉で有機物(パルプ繊維分)を燃焼・除去して灰分(酸化アルミニウム)の重量を測定する手法が考えられるが、サイズ処理シート中のアルミニウムは非常に微量であるため、この手法では

十分な精度が期待できない。近年、Kocman らはシート中の無機填料の分析に蛍光 X 線分光法を適用し、填料由来の複数の元素 (Ca・Mg・Si・Al など) を高精度に定性・定量分析することが可能であることを報告した[29]。この手法はシートに蛍光 X 線を照射してシート中の各元素から発生する特性 X 線強度を定量的に解析するため、検出感度が十分に確保できれば内添アラムシート中のアルミニウム成分の定量分析も可能であると考えられる。また、蛍光 X 線の代わりに電子線を照射する電子プローブ微量分析法も同様の原理であり、濱田によりコート紙の塗工層分析における数多くの研究が報告されている[30]。そこで本研究では、ロジン-アラム系サイズ処理シート中の微量アルミニウム成分の定量分析法として、蛍光 X 線元素分析法およびエネルギー分散型 X 線元素分析法の適用を試みた。

2. 2. 実験

2. 2. 1. 試料

2. 2. 1. 1. エマルションロジンサイズ剤

内添エマルションロジンサイズ剤として、市販のアニオン性エマルションロジンサイズ剤 (AL-120, Japan PMC Ltd.) を使用した。使用直前にイオン交換水を用いて 1.0% (wt/wt) 水溶液 (pH 7) を調製して、所定のパルプサスペンションに添加した。なお、サイズ剤に含まれるロジン成分 (主成分: アビエチン酸) の約 14% は、無水マレイン酸付加によって化学修飾された強化ロジン (Fig. 1-4) であり、エマルション分散安定剤としてスチレン-アクリル酸系共重合高分子乳化剤を使用している (推定構造: Fig. 2-1)。

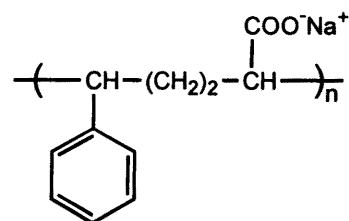


Fig. 2-1 Chemical structure of surfactant of AL-120.

2. 2. 1. 2. アラム(硫酸アルミニウム)

内添ロジン系サイズ処理における代表的なリテンションエイドであるアラムとして、硫酸アルミニウム (Aluminum sulfate, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18\text{H}_2\text{O}$, Wako Pure Chemical Industries Ltd.) を 16 水和塩として換算し、イオン交換水を用いて 1.0% (wt/wt) 水溶液 (pH 3) を調製して、所定のパルプサスペンションに添加した。なお、本研究において使用するアラム (alum) は全て硫酸アルミニウム (添加量は無水物換算) であり、その他のアルミニウム化合物 (例えば、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 , AlCl_3 など) は含まない。

2. 2. 1. 3. パルプ繊維

手すきシート調製用のパルプ繊維として、市販の広葉樹漂白クラフトパルプを標準の PFI ミルによって 5000 回叩解して濾水度を 470ml C.S.F. に調整した[31, 32]。得られたパルプ繊維を固形分濃度 10% の状態で冷暗所(約 4℃)において保存した。

2. 2. 1. 4. その他の試薬

シート中のロジン成分の熱分解 GC 定量分析におけるオンラインメチル化試薬として、25% Tetramethylammonium hydroxide / methanol solution (TMAH, Aldrich Ltd., U.S.A.) を使用した。その他の溶媒および試薬類は、全て特級試薬(Wako Pure Chemical Industries Ltd.)を使用した。

2. 2. 2. 抄紙および乾燥条件

叩解パルプに抄紙用水(濾過処理水道水)を加え、0.15%(wt/vol) のパルプサスペンション(600r.p.m.条件で常時攪拌中)を調製し、必要に応じて各種製紙薬品を添加して坪量 60g/m² の手すきシートを作製した[33]。手すきシートは恒温恒湿室(20℃, 65%R.H.)内で 24 時間緊張乾燥処理を行い、さらに同条件下で 24 時間以上調湿した。得られた手すきシートの気乾坪量を、恒温恒湿室内のシートの平均含水率(約 8%)で補正して、シートの絶乾坪量を算出した。

2. 2. 3. 抄紙シーケンス

内添エマルジョンサイズ処理における製紙薬品は、実際の製紙工程に従って攪拌中のパルプサスペンションにアラム(対絶乾パルプ重量当たり 2%)→エマルジョンロジンサイズ剤(同 1%)の順に 3 分間隔で添加し、その後さらに 3 分間攪拌して脱水・抄紙した。

2. 2. 4. 繊維状アルカリ抽出-GC によるロジンサイズ成分の定量

2. 2. 4. 1. ロジン成分の抽出操作

ロジンサイズ処理手すきシート1枚(絶乾重量 約 1.2g)を 1mm×5mm の紙片に裁断し、500ml の三角フラスコ内で 1N NaOH 50ml に浸漬し、繊維状でアルカリ膨潤処理(70℃, 3h)を行った。処理後 20℃まで自然冷却した後に、5N HCl 10ml を添加してほぼ中和し、240ml のアセトンおよび内部標準として 0.5ml のステアリン酸/アセトン溶液(0.001g/0.5ml)を加え、ホモジナイザーで単繊維レベルまで解繊した。その後、フラスコに冷却管をつけて 70℃に保持した状態

で 18 時間攪拌し、70℃のアセトン/水混合溶媒を濾過して溶解サイズ成分をパルプ繊維から分離した。エバポレーターを用いてアセトンを蒸発させ、2N HCl 50ml を加えて濾液中のロジン成分を全てフリー型にし、クロロホルムで分別抽出した。クロロホルム溶液内の少量の水は、表面をシリコンコートした脱水用フィルターペーパー(No.2S, Advantec Toyo Ltd.)を用いて分離した。さらに、エバポレーターを用いてクロロホルムを蒸発乾固させ、抽出成分に 5mmol のジアゾメタン/ジエチルエーテル溶液を加えて 24 時間静置し、ロジン成分および内部標準であるステアリン酸のカルボキシル基をメチル化した。その後、再度エバポレーターを用いて溶媒を蒸発乾固して抽出成分を濃縮し、0.8ml のクロロホルムを加えて GC 分析用抽出サンプルとした。

2. 2. 4. 2. GC 分析条件

ロジンサイズ処理シートの抽出成分の定量は、ガスクロマトグラフ(GC-14B, Shimadzu Ltd.)を用いて行い、定温条件下において微極性キャピラリーカラム(OV-1, 60m×φ0.25mm)を用いて抽出成分を分離して、内部標準であるステアリン酸とのピーク面積比から計量する標準的な内部標準法による定量法を採用した。主な測定条件は、注入部位温度 250℃、FID 検出器温度 280℃、カラム温度 280℃、キャリアーガス He、スプリット比 1:50、およびサンプル注入量 1.0μl で分析を行った。測定されたクロマトグラムは標準のレコーダー(Chromatopac C-R6A, Shimadzu Ltd.)を用いて解析した。これらの条件下において、定量誤差は±2%以下であった。

2. 2. 5. オンラインメチル化-熱分解 GC によるロジンサイズ成分の定量

2. 2. 5. 1. TMAH によるロジン成分のオンラインメチル化法

熱分解 GC による微量有機成分の分析は、(1)試料サイズ・重量によって(特に熱分解温度が低い場合に)熱分解効率が大きく異なる、(2)熱分解挙動が成分の熱力学的性質に左右される、(3)強極性や不揮発性の成分が GC で検出されにくい、などの欠点があるため定量分析としては十分な精度が得られないと考えられてきた。確かに試料中の複数の成分について同時に定量を行うことは困難であるが、シート中のロジン成分のみを定量する場合は試料サイズ・重量を一定にしてロジン成分がフラグメント化する限界まで熱分解温度を上げれば、(1)と(2)の問題は回避できる。しかし、(3)については通常のサイズ処理シート中のロジン成分量は繊維

状抽出-GC法による定量結果やLindströmら[12-14]の報告からもシート重量換算で1%以下であり、かつロジン成分が3環式ジテルペン骨格とカルボキシル基(極性基)を有する両親媒性成分であることから、熱分解 GC による定量分析では十分な再現性を確保することが困難であった。しかし、近年、熱分解工程で水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を少量添加することで、高温熱分解時に試料成分の水酸基やカルボキシル基等をメチル化する手法が報告され[21, 22]、木材中の微量な樹脂成分の定量分析が可能となった。そこで本研究でも、少量のTMAHメタノール溶液を気乾サイズ処理シートに加えて、熱分解時にロジン成分等をオンラインメチル化する手法を適用し、熱分解GCによるシート中のサイズ成分定量法を検討した。

2. 2. 5. 2. Py-GC 分析条件

シート中のロジン成分の定量分析に用いる Py-GC (Pyrolyzer: GP-1018, YANACO Ltd., GC: GC-14B, Shimadzu Ltd.)法は、オンラインメチル化されたロジン成分を昇温条件下で微極性キャピラリーカラム(OV-1, 60m×φ0.25mm)を用いて分離して、パルプ由来のピークとの検出比を実際の量比として計量する方法を採用した。主な測定条件は、熱分解温度 450℃、注入部位温度 250℃、FID 検出器温度 280℃、カラム温度は初期温度 150℃、昇温速度 5℃/min、最終温度 300℃、キャリアーガス He、スプリット比 1:50 で行った。測定前処理として、オンラインメチル化試薬である TMAH 溶液 1.0μl を白金ポット内にセットした約 0.5mg のサンプルシートに加え、ガラスウールで軽くカバーして TMAH 中のメタノール成分を蒸発させ、熱分解条件を安定させるために、He ガス雰囲気下で 15 分間コンディショニングした。測定されたクロマトグラムは標準のレコーダー(Chromatopac C-R6A, Shimadzu Ltd.)を用いて解析した。これらの条件下において、定量誤差(再現性)は±3%以下であった。

2. 2. 6. シート中のアルミニウム成分の定量

2. 2. 6. 1. 蛍光 X 線元素分析によるアルミニウム成分の定量

シート中の微量アルミニウム成分の定量分析に用いる蛍光 X 線元素分析装置(X-ray Fluorescence Analyzer, XFA, MESA-500, Horiba Ltd.)による測定法は、サンプルシート(3cm×3cm)に CuK α 線を 100 秒間照射(X 線発生条件 15kV, 500μA)して、シート中のアルミニウム成分から発生した特性 X 線(AIK α 線)の強度を、分析装置の内部標準プログラムによって定量的に解析した。なお、アルミニウムのような軽元素の場合、過度に強い X 線の照射は逆に

定量性を低下させる要因となる。また、照射する X 線は手すきシートの厚さ(坪量 60g/m²の場合、約 100 μ m)方向に対して完全に透過するが、測定面の平滑性に若干影響される傾向が確認されたため、全てのシートの測定面をプレート面に統一した。さらに、無水硫酸アルミニウムとセルロースパウダーのペレットを所定の混合比によって調製してキャリブレーションとして検討した結果、補正係数は 1.19 であった。これらの条件下において定量誤差は $\pm 1\%$ 以下であった。

2. 2. 6. 2. エネルギー分散型 X 線元素分析によるアルミニウム成分の定量

シート中のアルミニウム成分の定量は、蛍光 X 線を照射する XFA に対して電子線を照射するエネルギー分散型 X 線元素分析(Energy Dispersive X-ray Analysis, EDXA)でも、同じ原理によって定量可能である。そこで、電子顕微鏡に付設された SEM-EDXA(SEM: S-4000, Hitachi Ltd., EDXA: EMAX-5770X, Horiba Ltd.)による測定法も検討した。シートサンプルを導電性両面テープによって SEM マウントに貼り付けて 100 秒間プラチナコート処理を行い、SEM 観察と同時に電子線を 200 秒間照射(電子線加速電圧 20kV)して、シート中のアルミニウム成分から発生した特性 X 線(AlK α 線)の強度を定量的に測定し、コートしたプラチナのピークを内部標準としてアルミニウムとのピーク比を実際の量比として計量した。ただし、プラチナコート量がサンプル間で一定であることを仮定しており、キャリブレーションには XFA 分析結果を使用した。これらの条件下において定量誤差(再現性)は $\pm 4\%$ 以下であった。

2. 3. Py-GC 分析および XFA 分析によるロジン成分およびアルミニウム成分の定量分析

2. 3. 1. 繊維状アルカリ抽出-GC および Py-GC によるシート中のロジン成分の定量分析

ロジンサイズ処理シートの繊維状アルカリ抽出成分を GC 分析した結果、主要成分のリテンションタイムは、内部標準のステアリン酸が 6.3min、ロジン成分が 8.2min、マレイン酸付強化型ロジン成分が 15.7min に検出された。ロジン成分の単離操作は、使用したエマルションロジンサイズ剤を凍結乾燥後、塩酸-クロロホルムで分別精製して対照とした。なお、この繊維状抽出-GC 分析条件では、使用したパルプ中の残存樹脂成分はほとんど検出されなかった。また、抽出後の濾過工程で 6~9%のロジン成分および内部標準であるステアリン酸の吸着誤差が確認された。補正後のサイズ成分の抽出効率は 98.1%に達し、内部標準とのピーク面積比から計算したキャリブレーションの相関係数は 0.998 であった。この繊維状抽出

GC 分析による定量結果を、熱分解 GC による定量のキャリブレーション用コントロールとして用いた。Fig. 2-2 に代表的なロジンサイズ処理シート(アラム 2.0% -ロジン 1.0% 添加)の熱分解クロマトグラムを示す。ロジン成分のリテンションタイムは 24.5min であり、TMAH の添加によってロジンサイズ成分のピーク強度が著しく向上した。このピークはロジンの主成分であるアビエチン酸および単離したロジン成分のピークと一致しており、繊維状抽出-GC 分析で得られた定量値と高い相関を示した。また、ロジン成分のモデル化合物としてステアリン酸およびステアリン酸アルミニウム塩(mono, di)の分析を行った結果、カルボキシル基の形態(フリー型あるいはアルミニウム塩型)によらず同じリテンションタイムを示したことから、TMAH によるオンラインメチル化はシート中のサイズ成分の元の化学構造と無関係に定量分析することが可能であることが示された。この熱分解 GC によるロジン成分の定量法の確立により、¹⁴C ラベル化法[12-14]や抽出処理法と比較して、非常に簡便かつ短時間で大量のサイズ処理シート中のロジン成分量を定量することが可能となった。

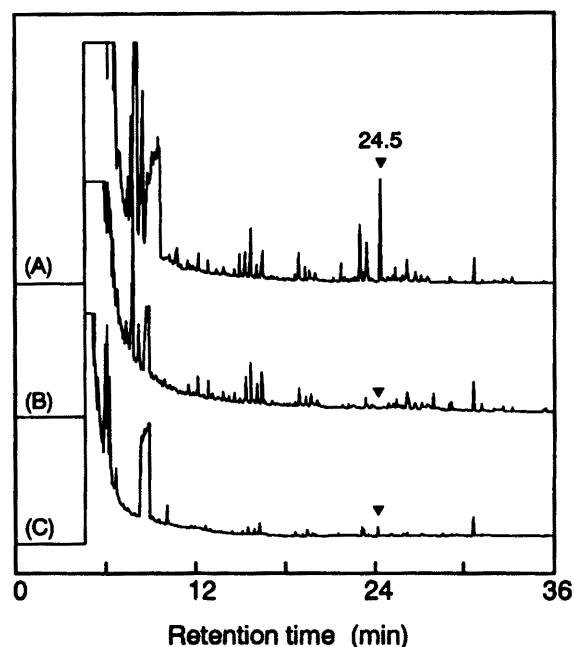


Fig. 2-2 Pyrolysis-gas chromatograms of rosin-sized handsheet with TMAH (A), blank handsheet with TMAH (B) and rosin-sized handsheet without TMAH (C).

2. 3. 2. XFA および EDXA によるシート中のアルミニウム成分の定量分析

Fig. 2-3 に代表的なアラム内添ロジンサイズ処理シート(アラム 2.0% -ロジン 1.0% 添加)の XFA スペクトルを示す。アルミニウムの特性 X 線(1.49KeV)の他に、硫黄、塩素、カルシウム、鉄等のピークが検出された。アルミニウムと硫黄は添加した硫酸アルミニウムがシート中に保持されたことを示している。その他の元素はアラム無添加シートにおいても検出されるため、抄紙用水や抄紙工程に由来すると考えられる。なお、特性 X 線強度と元素存在量の相関は各元素によって異なるため、ピーク強度比は存在量比と必ずしも一致しない。例えば、アルミニウムがシート重量に対して約 0.25% 程度存在しているのに対して、それ以外の元素

では 0.003% 以下となっている。特に、アラムに由来する硫黄分については、アルミニウムに対して1.5倍モル量も添加しているにもかかわらず、ほとんどシート中に保持されていない。これは、低真空電子顕微鏡—エネルギー分散型 X 線元素分析装置 (LV-SEM-EDXA) を用いて酸性紙の分析を行った報告と一致している[34]。これらの結果は、これまで硫酸イオンによるセルロースの酸加水分解挙動を中心に検討されてきた酸性紙の劣化機構を再考する上で重要な示唆を与える結果であると思われる。なお EDXA 分析については、前述したようにシート表面に電子線を照射して特性 X 線を検出する手法であり、アルミニウム成分の定量については蛍光 X 線元素分析法とほぼ同様の結果が得られる。Fig. 2-4 に蛍光 X 線元素分析法による定量結果を対照とした EDXA による定量分析結果を示す。ただし、内部標準にコーティングしたプラチナ成分を用いているため、コーティング条件を一定にする必要があり、また既報のモンテカルロシミュレーションによるセルロース繊維への電子線の浸透深度は 6-7 μm 程度[35]であるため、コート紙のような表裏差のあるシートには適用できない。この XFA によるアルミニウム成分の定量法の確立により、オキシソ抽出法[23]や原子吸光分析法[22]と比較して、非常に簡便かつ短時間で大量のアラム内添シート中のアルミニウム成分量を定量することが可能となった。

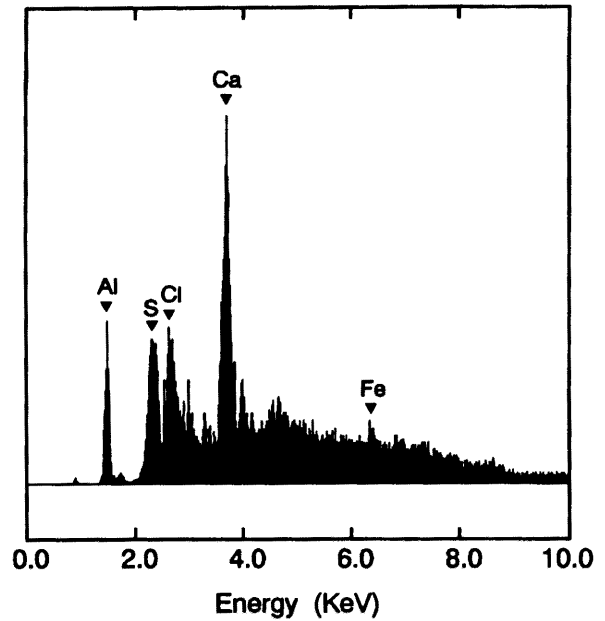


Fig. 2-3 X-Ray fluorescence spectrum of a typical handsheet prepared with alum (2%) and emulsion rosin size (1%).

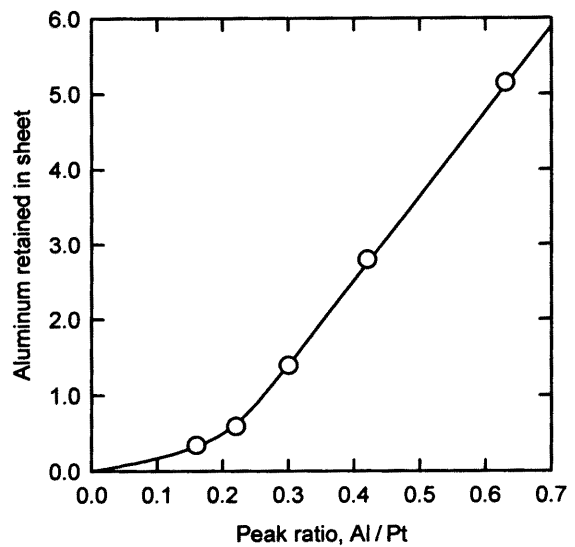


Fig. 2-4 Calibration curve for quantitative analysis of aluminum content of handsheets prepared in rosin-alum sizing systems.

本章で確立した Py-GC 分析および XFA 分析によるシート中のロジン成分およびアルミニウム成分の定量分析法は、これまでサイズ剤添加量およびアラム添加量で議論されてきたサイズ発現に関する研究アプローチを一新するものであり、本研究で作製する全てのエマルジョンロジン-アラム系サイズ処理シートのサイズ特性について、シート中のロジン成分およびアルミニウム成分との相関を基本に検討を行うことで、詳細なサイズ発現機構の解明を試みた。

3. ロジン成分およびアルミニウム成分の定着挙動とサイズ発現との相関

3. 1. アルミニウム成分を媒介したロジン成分の繊維への吸着挙動

内添エマルジョンロジンサイズ処理はウェットエンドにエマルジョンロジンサイズ剤を直接添加するため、添加したサイズ成分のリテンション効率は極めて重要である。また、アラムは各種製紙薬剤のシート中へのリテンションを向上させる機能から歩留まり向上剤(リテンションエイド)と呼ばれており、サイズ剤をはじめとする機能性成分のリテンション促進において最も重要な役割を担っている。そのため、ロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理においても、アラムの添加がサイズ成分の良好なリテンションに寄与していると考えられることから、リテンション機構およびサイズ発現機構におけるアルミニウムの役割の詳細な検討を行う必要がある。しかし、水溶液中のアルミニウムイオンは非常に複雑な形態を取り得る (Fig. 2-5) [36-39] ことが知られており、その錯体形成能がウェットエンドにおいてどのよう

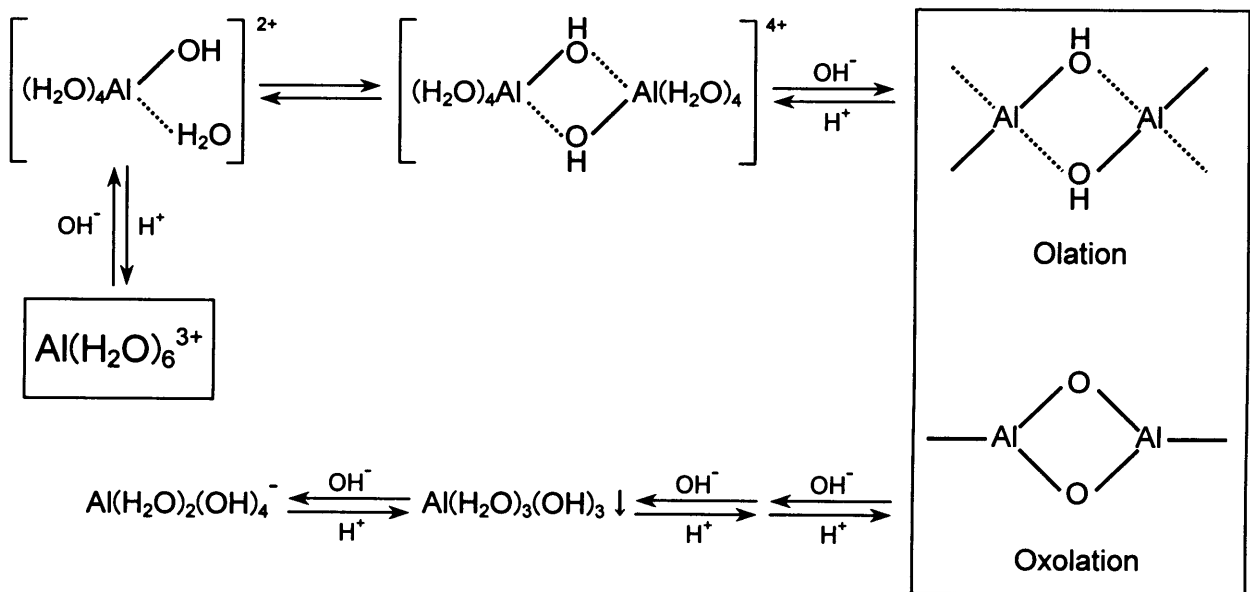


Fig. 2-5 Polymerization of aluminum hydroxide [36-39].

に作用しているのかに関しては、依然として明らかにされていない。そこで、実際の抄紙工程における硫酸アルミニウムとエマルジョンロジンサイズ剤の添加シーケンスにおいて抄紙されたシート中のアルミニウム成分とロジン成分のリテンション量を定量することにより、各機能性成分のパルプ繊維への吸着機構およびサイズ発現との相関について検討した。

3. 2. 実験

3. 2. 1. 試料

サイズ剤、アラム、パルプ繊維等は本章2. 2. 1. 参照。抄紙系 pH 調整試薬として 0.01N 塩酸(F=1.00, Wako Pure Chemical Industries Ltd.)を使用した。その他の溶媒および試薬類は、全て特級試薬(Wako Pure Chemical Industries Ltd.)を使用した。

3. 2. 2. 手すきシートの調製

本章2. 2. 2. および2. 2. 3. に従って、攪拌中のパルプサスペンションにアラム(対絶乾パルプ重量当たり0-2.0%)→エマルジョンロジンサイズ剤(0-1.5%)の順で添加した。抄紙系 pH を調整する場合は、全ての製紙薬品を添加した3分後に、0.01N HCl を抄紙系 pH が平衡状態に至るまで添加して調整した。

3. 2. 3. ステキヒトサイズ度試験

サイズ効果の指標として、調湿処理済み手すきサイズシートに対してステキヒトサイズ度試験を採用した[40]。得られたサイズ効果の測定値 A(秒)を以下の換算式で坪量(厚さ)補正し、その手すきサイズシートのサイズ度 S(秒)とした。換算式は、 $S=A \times (60^2/BW^2)$ 、ただし、60: シートの標準絶乾坪量(g/m^2)、BW: サイズ処理シートの絶乾坪量(g/m^2)。

3. 2. 4. その他の実験

シート中のロジン成分の定量分析は本章2. 2. 5. 参照。シート中のアルミニウム成分の定量分析は本章2. 2. 6. 参照。

3. 3. 手すきシートのサイズ特性および定量分析

3. 3. 1. シート中のロジン成分量とサイズ効果

ロジン-アルミニウムイオン系におけるリテンション機構の詳細な検討を行うために、シート中に保持されたサイズ成分およびアルミニウム量の定量を行い、一定の抄紙条件下においてサイズ処理された手すきシートのサイズ特性と、そのシート中のロジン成分およびアルミニウム量との相関を検討した。まず、Fig. 2-6にリテンションエイドとしてアラムを対絶乾パルプ重量当り

2.0%添加し、その後エマルジョンロジンサイズ剤を0-1.5%添加して調製した手すきシートのサイズ特性と各成分のリテンション量を示す。抄紙系pHは調整していないが、アラムを添加した時点でpH 6まで低下し、その後のサイズ剤の添加による変化はなかった。その結果、サイズ剤の添加量が

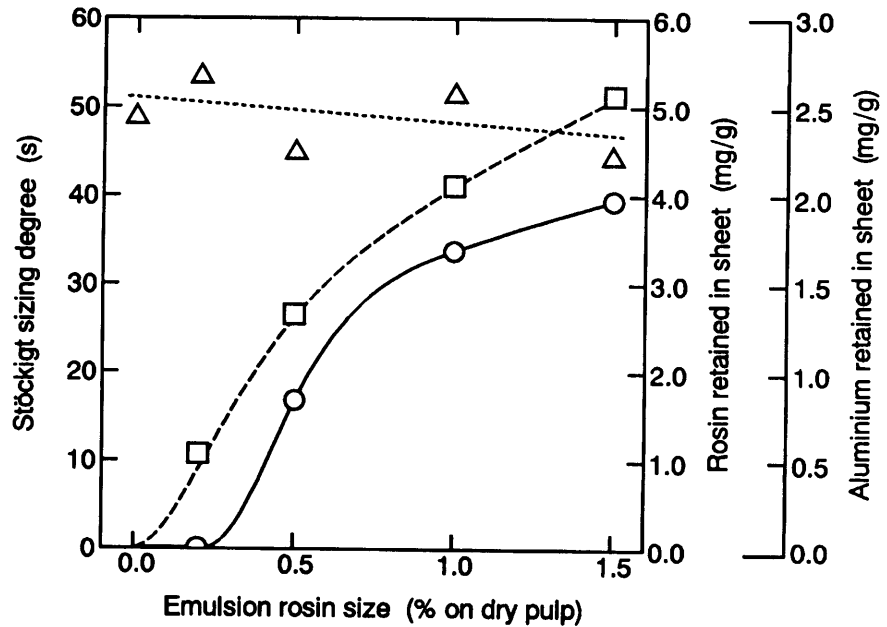


Fig. 2-6 Sizing degrees (○), rosin content (□) and aluminum retention (△) of handsheets prepared with alum (2 %) and emulsion rosin size (0-1.5 %) at pH 6.0.

増加するにつれてシート中のロジン成分量が増加し、それに伴ってサイズ効果も向上したことから、シートのサイズ特性とサイズ成分のリテンション量との間に高い相関が示された。しかし、アラム由来のアルミニウム成分のリテンション量はサイズ剤の添加量やリテンション量とは無関係にほぼ一定値を示した。ロジン成分とアルミニウム成分のリテンション効率は、サイズ剤の添加量が増加するに従ってロジンのリテンション効率は約50%から約35%に低下しているにもかかわらず、アルミニウム成分は約80%の高いリテンション効率を維持した (Fig. 2-7)。通常ソープロジンサイズ処理系ではサイズ剤の添加後にアラムを添加するが、エマルジョンロジンサイズ処理系ではアラム添加後にサイズ剤を添加する (reverse sizing) ため、本研究でもこのサイズ処理シーケンスを採用している。これまで、ロジン系サイズ処理におけるリテンション機構については、(1)抄紙系でサイズ剤成分がアルミニウムイオンと反応し

てカチオン性コロイドを生成し、アニオン性のパ
 ルプ繊維に吸着する[41-44]、(2)アニオン性のロ
 ジン成分がアラムの酸性によって不溶化し、サイ
 ズ沈殿物および水酸化アルミニウムが単独ある
 いは一部共沈固定化する[45-47]、(3)アニオン性
 のパルプ繊維にアルミニウム成分が吸着してカ
 チオン化し、アニオン性のサイズ成分が吸着する
 [48, 49]、の3つの機構が提唱されている (Fig.
 2-8)。しかし、添加したサイズエマルジョンが
 (1)あるいは(2)のリテンション挙動を示す場合、
 シート中のアルミニウム分量はサイズ剤の添
 加量あるいはサイズ成分のリテンション量と比
 例的な相関を示す必要がある。しかし、Figs. 2-6,

2-7の結果から、シート中のアルミニウム成分はロジンサイズ剤の添加量に無関係にほぼ一定
 であり、かつ非常に高いリテンション効率を示していることから、ウェットエンドに添加さ
 れたアルミニウム成分は速やかに繊維表面に定着し、吸着したアルミニウム成分を接点とし
 てロジンエマルジョンが歩留まる(3)のリテンション機構を示している。また、(2)のリテン

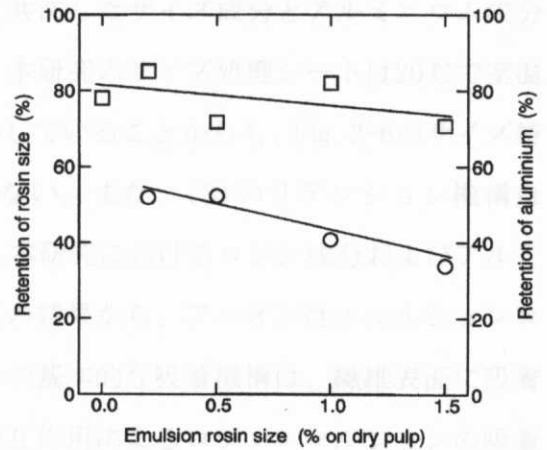


Fig. 2-7 Retention ratio of rosin size (○) and aluminum (□) in handsheets.

$$\text{Retention} = \frac{\text{amount of rosin size (aluminum) retained in handsheet}}{\text{amount of rosin size (aluminum) added to paper stock}} \times 100 (\%)$$

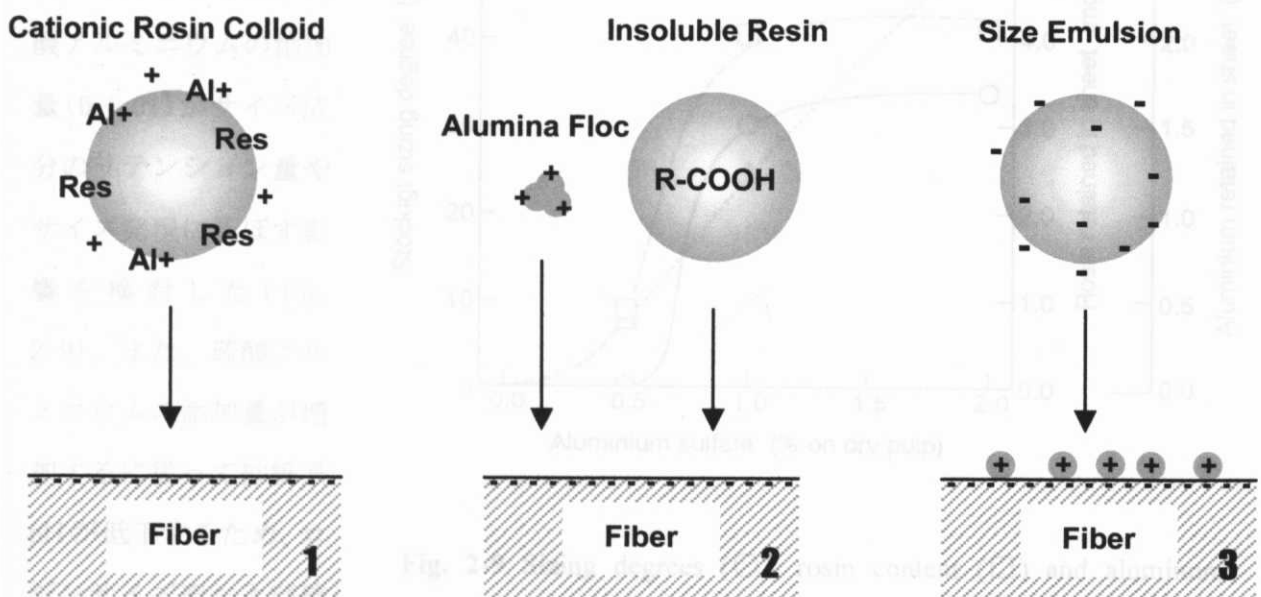


Fig. 2-8 Schematic illustration of retention mechanisms of rosin size on pulp fibers in rosin-alum sizing systems.

ション機構では紙層形成後に加熱処理をすることで共沈したサイズ成分とアルミニウム成分との反応がサイズ発現に必要不可欠としているが、本研究のサイズ処理シートは20°Cで室温乾燥しているにもかかわらず良好なサイズ特性を示していることから、Fig. 2-6のサイズ特性およびリテンション挙動を説明することができない。また、(3)のリテンション機構はStrattonら[48, 49]の研究によって予見されていたが、本研究におけるロジン成分およびアルミニウム成分の定量分析により明確に証明された。この結果から、アニオン性エマルジョンロジンサイズ剤-アラム処理系におけるパルプ繊維への基本的な吸着機構は、繊維表面に吸着したアルミニウムカチオンを接点としたイオンの相互作用によるロジンエマルジョンの吸着が支配的であることが示された。

3. 3. 2. アラム添加量および抄紙系 pH がサイズ性に与える影響

ロジン系サイズ処理ではリテンションエイドとして硫酸アルミニウムを併用しており、サイズ剤添加量が一定であっても、アラムの添加量によって最終的なサイズ特性が大きく異なることが知られている。

そこで、ロジンサイズ剤の添加量を一定(1.0%)にして、リテンションエイドである硫酸アルミニウムの添加量(0-2.0%)がサイズ成分のリテンション量やサイズ発現に及ぼす影響を検討した(Fig. 2-9)。また、硫酸アルミニウムの添加量が増加するに従って抄紙系 pH が低下するため、ロジンサイズ剤および硫酸アルミニウム添加後

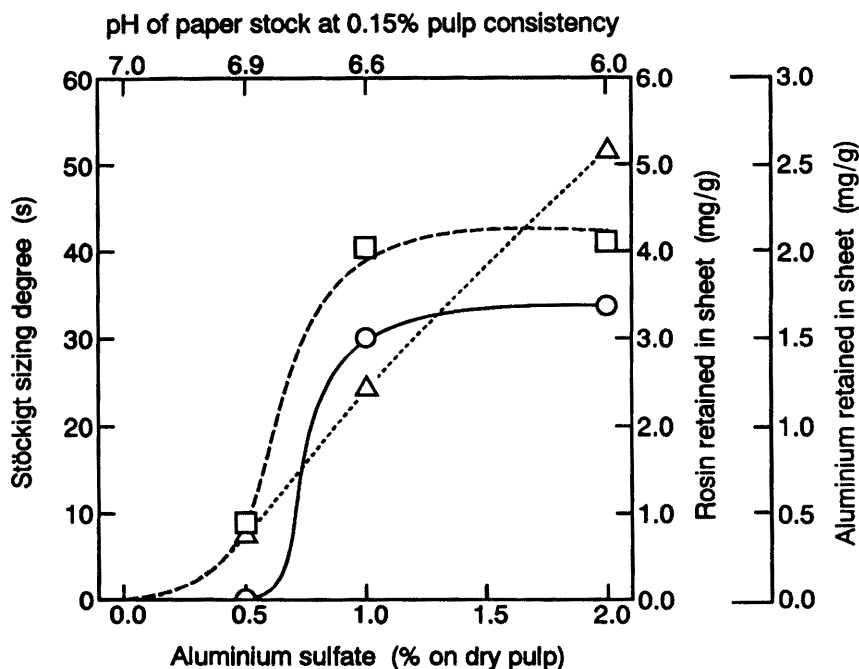


Fig. 2-9 Sizing degrees (○), rosin content (□) and aluminum retention (△) of handsheets prepared with alum (0-2 %) and emulsion rosin size (1 %).

に抄紙系 pH を 4.5 に調整したシートについても検討を行った (Fig. 2-10)。その結果、いずれの場合も硫酸アルミニウムの添加量が増加するにつれて、シート中に歩留まるロジンサイズ成分量およびアルミニウム成分量が増加し、シートのサイズ特性はシート中のロジンサイズ成分量と高い相関を示した。この結果は、これまで無条件に

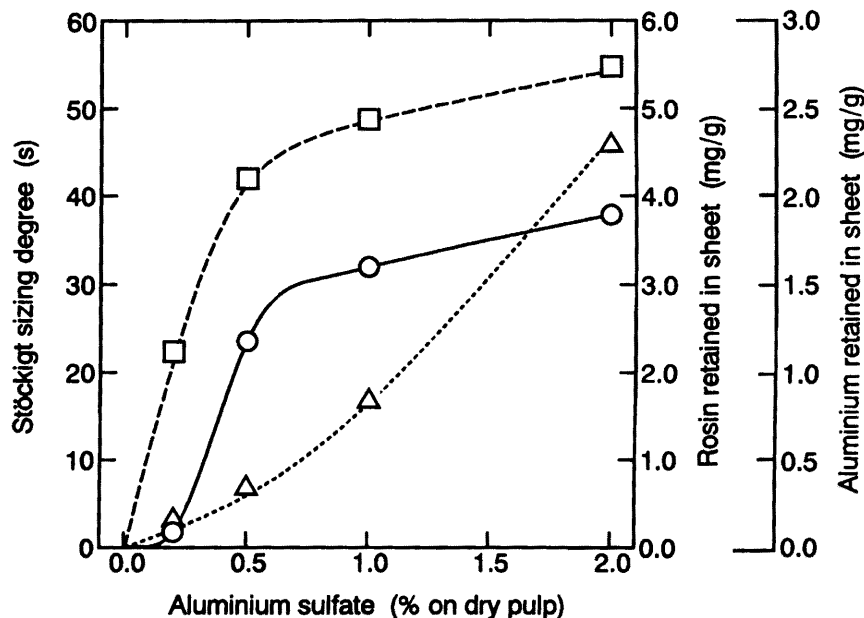


Fig. 2-10 Sizing degrees (○), rosin content (□) and aluminum retention (△) of handsheets prepared with alum (0-2 %) and emulsion rosin size (1 %) at pH 4.5.

受け入れられてきた、リテンションエイドの添加によってサイズ成分のリテンションが促進され、同じサイズ剤添加量であってもリテンションエイドの添加量が増加すればシート中のサイズ成分量も増加するため、シートのサイズ効果も向上するという関係が実験的に確認されたことを意味している。さらにアラムの添加効果についても、アルミニウム成分とロジン成分の分子オーダーにおける塩形成を検討する以前に、サイズ発現に直接寄与しているサイズ成分のリテンション促進に支配的な影響を及ぼしていることが判明した。これまでサイズ剤やリテンションエイドの添加量を基準にして議論されてきたサイズ発現に関する現象を、シート中の成分量に対する効果として評価することの重要性が改めて示されたといえる。

また、Fig. 2-10 の抄紙系 pH は全ての製紙薬品を添加後に調整しているため、ウェットエンドでは Fig. 2-9 の状態を経て Fig. 2-10 のシートが調製されている。その結果、シート中のアルミニウム成分のリテンション挙動がほとんど変わらないにもかかわらず、シート中のサイズ成分のリテンション効率が大幅に向上し、それに伴ってシートのサイズ効果も向上した。特にアラムの少量添加領域における効果が著しく、アラム添加量 0.5% におけるロジン成分のリテンション効率は約 42% にまで達し、最終的 (アラム添加量 2%) には約 54% に至っている。

使用したロジンサイズ剤のアニオン性エマルジョン安定剤は、この抄紙系 pH 領域において安定であるため、抄紙系の酸処理(弱酸性化処理)によるロジンサイズ成分のリテンション量の増加は、パルプ繊維表面におけるカチオン性吸着サイトの増加に起因すると考えられる。しかし、アルミニウムのリテンション量はほぼ一定もしくは若干低下しているため、アルミニウムイオンの吸着量自体が増加してカチオン性サイトが増加した機構は考えられない。つまり、吸着したアルミニウムイオンとパルプ繊維との詳細な結合形態によらず、パルプ-アルミニウムイオンコンプレックス(pulp-Al)は、抄紙系内の水酸イオン(OH⁻)と反応することによってその荷電が消費されていると予想される。おそらくそのイオンの構造は、カチオン性サイトである pulp-Al²⁺および pulp-Al(OH)⁺、または非イオン性サイトである pulp-Al(OH)₂として大別することができると考えられる。これらの吸着サイトのうち、非イオン性サイトである pulp-Al(OH)₂は、アニオン性のロジンエマルジョンの吸着サイトとしては機能していないと予想される。しかし、抄紙系に H⁺ を供給することによって、この非イオン性サイトは中和反応によってカチオン性を回復する(pulp-Al(OH)₂ → pulp-Al(OH)⁺ → pulp-Al²⁺)。この反応によって、アルミニウム成分量は一定であってもカチオン性サイトが増加し、そのカチオン性サイトに未吸着のアニオン性のロジンエマルジョンが追加吸着して、ロジンサイズ成分のリテンションの増加およびシートのサイズ効果の向上に寄与したものと考えられる。逆に言うと、抄紙系に添加されたアルミニウムイオンは速やかに繊維表面に吸着するものの、その全てが機能しているわけではない可能性が示唆された。ところで、Cordier ら[37]や Bottero ら[38]は抄紙系 pH 5-6 程度の pH 領域におけるオレーション(olation)やオキシレーション(oxolation)等のアルミニウムイオンの錯体形成によるポリマー化の寄与を報告しているが、この構造は H⁺ の供給により元の pulp-Al(OH)⁺あるいは pulp-Al²⁺のような構造に速やかに戻る(Fig. 2-5)。しかし、本研究の酸処理によるアルミニウム成分のリテンション量の減少は極めて少なく、アルミニウムイオンのみが存在する水系とは異なり、実際の抄紙系では複雑なポリマーの形成反応はほとんど起こらず、繊維表面への吸着が優先することが示唆された。

3. 3. 3. ロジン成分およびアルミニウム成分のパルプ繊維への吸着挙動

ロジン-アラム系サイズ処理においてリテンションエイドとして用いられるアルミニウム成分は、抄紙系に添加後速やかにパルプ繊維に吸着して、ロジンエマルジョンの定着促進に寄与していることが示された。しかし、アラム添加量の増加に伴ってアルミニウム成分のリ

テンション量が比例的に増加するにもかかわらず、ロジン成分のリテンション量はレベルオフするため、結果的にシートのサイズ効果もレベルオフした。実験抄紙系に添加されたロジンサイズ剤のワンパスリテンションは最大で約40-50%程度であったことから、半分以上が繊維表面に吸着することなく脱水時に系外へ排出されていることになる。ロジン成分のリテンション量がレベルオフする理由として、アルミニウムイオンとロジンエマルションのパルプ繊維へのアクセシビリティの違いが挙げられる。つまり、アルミニウムイオン(イオン半径: 約1nm)とロジンエマルション(平均粒子径: 約200-400nm)ではその粒径・荷電および比表面積のオーダーが著しく異なるために、アルミニウムイオンが吸着できるパルプ繊維内外の領域の一部にしか、ロジンエマルションがアクセスできないと考えられる。おそらく、アルミニウムイオンはパルプ繊維の極微細孔やゲル層にまで侵入でき、その一方でロジンエマルションはパルプ繊維の表層部分しか吸着することができないと予想される。いずれにしてもアルミニウムイオンは、アラム添加量が2.0%まで約70-80%程度のリテンション効率で直線的に吸着量を増加させているにもかかわらず、ロジン成分のリテンション量およびサイズ効果がレベルオフしている現象は、サイズ性付与の観点において効率的であるとはいえない。近年、ロジンサイズ剤を含むその他の製紙薬品のリテンションエイドとして、無駄な機能性成分量を低減するために無機イオンの高分子化が検討されており、アルミニウム化合物についても高分子アルミニウム-シリカ化合物(polyaluminum sulfate silicate, PASS, 日本軽金属)等が開発され、そのリテンション挙動に関する研究が報告されている[50]。今後も、リテンションエイドの機能設計および新規サイズ剤開発の双方のアプローチによって、このリテンション効率の問題に対処していく必要がある。

4. アルミニウム成分のロジンエマルション吸着能力

4. 1. カチオン性吸着サイトとしてのアルミニウム成分の機能性

抄紙系に添加されたアラム由来のアルミニウム成分は、複雑な錯体を形成することなく、パルプに吸着して繊維表面をカチオン化することにより、アニオン性エマルションのリテンションを促進する一方で、その一部は系内の水酸イオン(OH⁻)を吸着してカチオン性が消失している可能性が示唆された。これまでサイズ剤とアラムの添加量が同じであってもサイズ効果が異なる現象を説明するために、添加したアラムのうち実際に機能している成分量(ロジン酸のアルミニウム塩形成能を含む)を意味する“有効アラム量”なる指標も導入されている

[51]が、内添ロジンサイズ処理系の化学環境を構成している複数の因子をアラム添加量に集約してサイズ発現を検討することは不適當であり、むしろシートのサイズ特性に及ぼす主要因がシート中のサイズ成分であることを重視して、まず各成分のリテンション量の定量分析を行うべきである。そこで、ウェットエンドにおけるロジンエマルション粒子のリテンション挙動における“有効なアルミニウム成分”を、繊維表面でリテンションエイドとして機能するカチオン性吸着サイトとしてのアルミニウム成分と位置付けて検討を行った。実際の抄紙工程におけるエマルションロジンサイズ処理はリバースサイジングであり、抄紙温度や系内のイオン強度に加えてアラムを添加してからサイズ成分を添加するまでの時間がサイズ効果に影響を及ぼしているが、これまでの研究ではアラムのリテンションエイドとしての機能と、ロジン成分による紙のサイズ性発現におけるアラムの必要性が混同されていた。そこで、酸性・中性条件下におけるアラムとサイズ剤の添加間隔を変化させて各成分のリテンション量を定量することで、リテンションエイドとしてのアルミニウム成分の機能性とその経時変化について検討を行った。

4. 2. 実験

4. 2. 1. 試料

サイズ剤、アラム、パルプ繊維等は本章2. 2. 1. 参照。抄紙系 pH 調整試薬として 0.01N 塩酸 (F=1.00, Wako Pure Chemical Industries Ltd.) を使用した。

4. 2. 2. 手すきシートの調製

本章2. 2. 2. および2. 2. 3. に従って、攪拌中のパルプサスペンションにアラム(1.0%)→エマルションロジンサイズ剤(1.0%)の順で添加した。抄紙系 pH を調整する場合は、アラム添加後速やかに 0.01N HCl を抄紙系 pH が平衡状態に至るまで添加して調整した。アラム添加後からロジンサイズ剤添加までは標準条件(600r.p.m., 20°C)で常時攪拌し、サイズ剤添加3分後に脱水・抄紙した。

4. 2. 3. その他の実験

シート中のロジン成分の定量分析は本章2. 2. 5. 参照。シート中のアルミニウム成分の定量分析は本章2. 2. 6. 参照。ステキヒトサイズ度試験は本章3. 2. 3. 参照。

4. 3. アルミニウム成分のリテンションエイドとしての機能性

4. 3. 1. 添加間隔および抄紙系 pH がサイズ特性に及ぼす影響

硫酸アルミニウム添加後にアニオン性ロジンエマルジョンを添加するまでの時間を変えることにより、アルミニウム成分のリテンションエイドとしての機能の経時変化を検討した。

Fig. 2-11にアラムとサイズ剤の添加間隔を変えたシートのサイズ特性を示す。通常の抄紙シーケンスで対パルプ1%のアラムを添加した3分後に1%のサイズ剤を添加した場合、抄紙系pHにかかわらずほぼ同程度のサイズ効果を発現した (Figs. 2-9, 2-10参照)。しかし、抄紙系pH

を調整していない場合 (pH 約 6.9)、アラム添加後からサイズ剤添加までの時間を3分間から5分間にしただけで明らかにサイズ効果が低下し、アラム添加後30分間を経過したサスペンションにサイズ剤を添加しても、ほとんどサイズ効果が発現しなかった。その一方で、pH 4.5の紙料から調製されたシートは30分後も良好なサイズ効果を示し、その後徐々にサイズ性が低下していったが、50時間後も約2秒のサイズ度が確認された。研究室レベルの抄紙系において通常の添加シーケンスでサイズシートを調製する場合、手

すき器を用いて1枚毎にシートを調製する都合上、アラムとサイズ剤は3分間隔で添加しても、その後脱水してウェットウェブを形成するまでの時間は各シートによって大きく異なる。しかし、Figs. 2-9, 2-10のシートは紙料から紙層形成までの時間に関係なく、サイズ効果および各成分のリテンション量にほとんど差違が見られなかったころから、一度形成された吸着状態 (Pulp-Al-Rosin複合体の構造) は、極端に強い攪拌を与えない限り抄紙系pHに関係なく安定であることが示唆された。一方、リテンションエイドである硫酸アルミニウムの添加量とサイズ剤の添加量が同じであっても、抄紙系pHが中性に近い場合その添加間隔がサイズ効果に

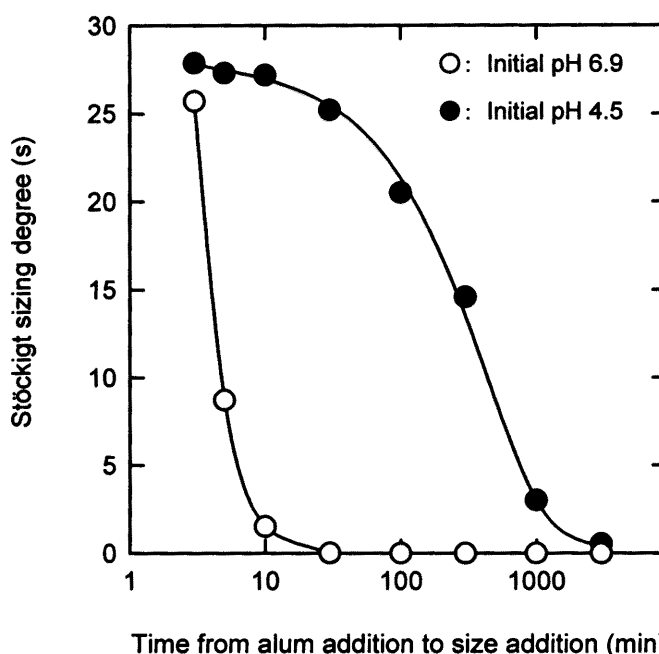


Fig. 2-11 Effects of stirring time of pulp suspensions between alum and rosin size additions on sizing degrees of handsheets.

多大な影響を及ぼしていることから、吸着サイトとして機能するパルプ-アルミニウムイオンコンプレックス (pulp-Al) は抄紙系 pH に対して敏感かつ不安定な構造であると考えられる。

4. 3. 2. 添加間隔および抄紙系 pH が各リテンション挙動に及ぼす影響

サイズ発現に重要な役割を担っている硫酸アルミニウムの機能は、抄紙系 pH に非常に敏感であることが判明した。これまでの検討により、サイズ処理シートのサイズ効果はシート中のサイズ成分量と高い相関を示していることから、この現象をアルミニウム成分およびロジン成分のリテンション量から検証した。Fig. 2-12 にアラム添加からサイズ剤添加までの時間を3分間から50時間まで変化させた場合のサイズ度、アルミニウム成分およびロジン成分のリテンション量を示す。まず、抄紙系 pH を制御せずほぼ中性条件下 (pH 約 6.9) で各成分を添加した場合、アラム添加後の時間経過に従って速やかにシート中のロジン成分量が低下した (Fig. 2-12a)。しかし、アラム添加後に抄紙系 pH を 4.5 に調製した紙料から調製したシートの場合、ロジン成分のリテンション効率は徐々に低下するものの、サイズ発現に十分なサイズ成分がシート中に導入された (Fig. 2-12b)。つまり、これまでと同様にシート中のサイズ成分量とサイズ効果が高い相関を示しており、リバースサイジングにおけるリテンションエイドとサイズ成分の添加間隔がサイズ発現に及ぼす影響は、サイズ成分のリテンション効率の低下が主要因であり、アルミニウム成分のリテンションエイドとしての機能が低下してい

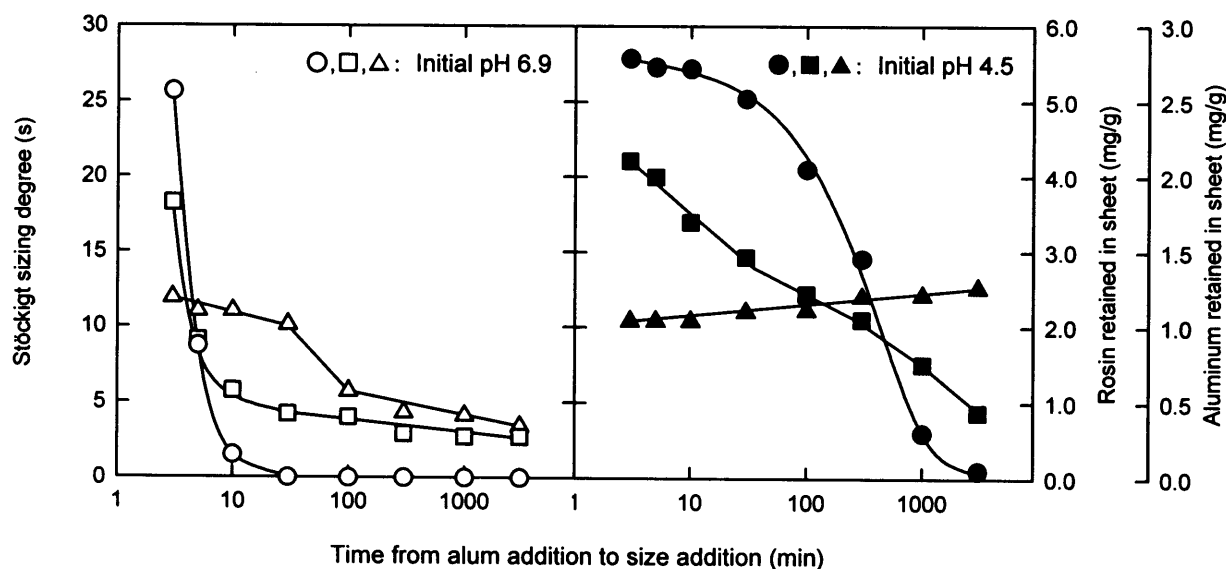


Fig. 2-12 Effects of stirring time of pulp suspensions between alum and rosin size additions on sizing degrees (○, ●), rosin content (□, ■) and aluminum retention (△, ▲) of handsheets.

ることが示された。しかし、アルミニウム成分のリテンション挙動は抄紙系 pH によって大きく異なり、ロジン成分のリテンション量およびサイズ効果とほとんど相関が見られなかった。Fig. 2-12a より、抄紙系 pH が中性付近ではリテンションエイドであるアルミニウム含有量がほとんど変わらないアラム添加後 30 分以内においても、アラム添加からサイズ剤添加までの時間に比例してサイズ成分のリテンション量が急激に低下していることから、ウェットエンドにおいて繊維表面に吸着したアルミニウム成分は十分に存在しているにもかかわらず、アニオン性ロジンエマルション粒子を吸着するためのカチオン性が急速に消失していると考えられる。また、その後徐々にアルミニウム成分がパルプ繊維表面から脱離している。一方、抄紙系 pH を 4.5 に調整した場合 (Fig. 2-12b)、50 時間にわたってシート中のアルミニウム分量は全く減少しなかった。しかし、ロジン成分のリテンション量は徐々に減少していることから、抄紙系 pH が酸性条件下でも、パルプ繊維表面に吸着したアルミニウム成分のカチオン性が徐々に低下していると考えられる。つまり、繊維表面に吸着したアルミニウム成分がロジンエマルションのリテンションエイドとして機能する上で、抄紙系内に存在する水酸イオン (OH^-) は妨害物質 (ロジンエマルションの競争成分) として作用しており、繊維上のカチオン性サイトであるパルプ-アルミニウムイオンコンプレックスにおいて、 $\text{pulp-Al}^{2+} \rightarrow \text{pulp-Al}(\text{OH})^+ \rightarrow \text{pulp-Al}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{pulp} + \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ の反応が徐々に「不可逆的に」進行しており、抄紙系 pH が高い (OH^- イオン濃度が高い) 程、反応速度が大きくなると推測される。また、酸性抄紙系においてアルミニウム成分が微増している点については、繊維表面に吸着したアルミニウム成分を接点とした凝集作用が報告されており [50]、おそらくノニオン性の水酸化アルミニウムが形成されているものと思われる。これらの現象は、抄紙系に添加されたアルミニウム成分のリテンションエイドとしての機能維持性と、サイズ成分の吸着挙動およびサイズ発現との高い相関を意味しており、同じアラムおよびサイズ剤添加量であってもその添加間隔がわずかに異なるだけでサイズ効果に大きな違いが生じる可能性があることから、特に中性条件下において微妙なサイズ性の検討を行う場合に、アラム添加量やサイズ剤添加量でサイズ発現を論じることの危険性を示唆している。

5. まとめ

エマルションロジンサイズ剤-アルミニウムイオン系サイズ処理シートのサイズ特性を、ウェットエンドに添加したロジン分量やリテンションエイド量ではなく、実際にシート中

に導入されたロジン成分およびアルミニウム成分量を定量的に評価することによって、ウェットエンドにおける各機能性成分のリテンション挙動を検討した結果、以下の知見を得た。

1. 内添ロジン-アラム処理シート中の微量有機成分であるロジン成分を、オンラインメチル化剤 TMAH を使用した熱分解 GC 法で定量することが可能となった。また、同様にシート中の微量無機成分であるアルミニウム成分についても、蛍光 X 線元素分析法による高精度定量分析法が確立された。これらの手法によりサイズ処理シートのサイズ効果を、サイズ剤およびリテンションエイドの添加量ではなく、実際にシート中に存在する各機能性成分量で評価することが可能となった。
2. ロジンサイズ処理シートの定量分析の結果、サイズ剤添加量を増加してもアラム添加量が一定の場合は、シート中のロジン成分量がレベルオフするためサイズ効果も飽和し、逆にサイズ剤添加量が一定であってもアラムの添加量を増加することによってロジン成分のリテンション量が増大し、シートのサイズ効果も向上することが示された。つまり、ロジンサイズ処理シートのサイズ効果とシート中のロジン成分量との間に高い相関関係が確認された。
3. パルプサスペンションに添加したアルミニウムイオンは速やかにパルプ繊維に吸着し、吸着部位をカチオン化することによって、アニオン性ロジンエマルションの繊維への定着を促進することが示された。しかし、ロジンエマルションがアクセス可能なパルプ繊維表面のアルミニウム成分しか吸着サイトとして機能しないため、アルミニウム成分の高いリテンション効率(70-80%)に対して、ロジン成分のリテンション効率は最大で40-50%程度に留まった。
4. 抄紙系の酸処理によって、シート中のアルミニウム成分量が一定のままロジン成分のリテンション量が増大し、それに伴ってサイズ効果も向上した。この結果から、パルプ-アルミニウムイオンコンプレックスは系内の水酸イオン(OH⁻)によって一部イオン性を消失しており、複雑なアルミニウム錯体を形成することなく適度な酸処理によってカチオン性が回復するシステム(pulp-Al(OH)₂ → pulp-Al(OH)⁺ → pulp-Al²⁺)が示唆された。
5. ロジン成分のリテンション挙動に直接影響するアルミニウム成分のカチオン性吸着サイトとしての機能は、ウェットエンドにおける pulp-Al²⁺ → pulp-Al(OH)⁺ → pulp-Al(OH)₂ → pulp + Al(OH)₃ ↓ の反応の進行に伴って徐々に消失することが示された。そのため、抄

紙系 pH(OH⁻イオン濃度)が高い場合、リバーサイジングにおけるアラムのリテンションエイドとしての機能は短時間で経時的に変化しており、アラム添加量およびシート中のアルミニウム分量が、ロジン成分のリテンション量およびシートのサイズ効果を必ずしも反映しないことが示された。

参考文献

- [1] Thode E. F., Gorham J. R., Atwood R. H., *Tappi J.*, **36**(7), 310-314 (1953).
- [2] Thode E. F., Htoo S., *Tappi J.*, **38**(12), 705-709 (1955).
- [3] Thode E. F., Gorham J. R., Humler R. W., Woodberry N. T., *Tappi J.*, **38**(12), 710-716 (1955).
- [4] Davison R. W., *Tappi J.*, **47**(10), 609-616 (1964).
- [5] Strazdins E., *Tappi J.*, **48**(3), 157-164 (1965).
- [6] Vandenberg E. J., Spurlin H. M., *Tappi J.*, **50**(5), 209-224 (1967).
- [7] Strazdins E., *Tappi J.*, **60**(10), 102-105 (1977).
- [8] Gess J. M., *Tappi J.*, **72**(7), 77-80 (1989).
- [9] Georgi E. A., *Paper Trade J.*, **111**(7), 37 (1940).
- [10] “Analysis of rosin size”, TAPPI Test Methods T 628 cm-82 (1997).
- [11] “Rosin in paper and paperboard”, TAPPI Test Methods T 408 om-88 (1997).
- [12] Lindström T., Söderberg G., *Svensk Papperstidning*, **86**, R22-R24 (1983).
- [13] Lindström T., Söderberg G., *Svensk Papperstidning*, **86**, R25-R30 (1983).
- [14] Lindström T., Söderberg G., *Svensk Papperstidning*, **87**, R2-R7 (1984).
- [15] Davison R. W., *J. Pulp Pap. Sci.*, **14**(6), J151-J159 (1988).
- [16] Marton J., Marton T., *Tappi J.*, **66**(12), 68-71 (1983).
- [17] Marton J., Kurrle F. L., *J. Pulp Pap. Sci.*, **13**(1), J5-J9 (1987).
- [18] Marton J., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **4**, 77-80 (1989).
- [19] Nishiyama M., Isogai A., Onabe F., *Sen'i Gakkaishi*, **52**(4), 180-188 (1996).
- [20] Nishiyama M., Isogai A., Onabe F., *Sen'i Gakkaishi*, **52**(4), 189-194 (1996).
- [21] Yano, T., Ohtani, H., Tsuge, S., Obokata, T., *Tappi J.*, **74**(2), 197-201 (1991).
- [22] Ishida, Y., Ohtani, H., Tsuge, S., Yano, T., *Tappi J.*, **77**(3), 177-183 (1994).

- [23] Wang F., Wu Z. H., Tanaka H., *Chem. Ind. For. Prod.*, **18**(2), 39-45 (1998).
- [24] Dumas D. H., *Tappi J.*, **64**(1), 43-46 (1981).
- [25] Roberts J. C., Garner D. N., *Tappi J.*, **68**(4), 118-121 (1985).
- [26] Marton J., *Tappi J.*, **74**(8), 187-190 (1991).
- [27] Isogai A., Taniguchi R., Onabe F., Usuda M., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **7**(4), 193-199 (1992).
- [28] Isogai A., Taniguchi R., Onabe F., Usuda M., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **7**(4), 205-211 (1992).
- [29] Kocman V., Bruno P., *Tappi J.*, **78**(4), 129-134 (1995).
- [30] 濱田忠平、紙パテ協誌、**54**(2), 229-242 (2000).
- [31] “Laboratory beating of pulp (PFI mill method)”, TAPPI Test Methods T 248 cm-85 (1997).
- [32] “Freeness of pulp (Canadian standard method)”, TAPPI Test Methods T 227 om-94 (1997).
- [33] “Forming handsheets for physical tests of pulp”, TAPPI Test Methods T 205 sp-95 (1997).
- [34] Kitaoka T., Isogai A., Onabe F., *Mokuzai Gakkaishi*, **40**(5), 563-564 (1994).
- [35] Ozaki Y., Sawatari A., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **12**(4), 260-266 (1997).
- [36] Turner R. C., *Can. J. Chem.*, **54**, 1910-1915 (1976).
- [37] Cordier D. R., Bixler H. J., *Tappi J.*, **70**(11), 99-102 (1987).
- [38] Bottero J. Y., Fiessinger F., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **4**(2), 81-89 (1989).
- [39] Strazdins E., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **4**(2), 128-134 (1989).
- [40] “Testing method for Stöckigt sizing degree of paper”, JIS Methods P 8122 (1979).
- [41] Thode E. F., Gorham J. R., Atwood R. H., *Tappi J.*, **36**(7), 310-314 (1953).
- [42] Thode E. F., Htoo S., *Tappi J.*, **38**(12), 705-709 (1955).
- [43] Thode E. F., Gorham J. R., Humler R. W., Woodberry N. T., *Tappi J.*, **38**(12), 710-716 (1955).
- [44] Vandenberg E. J., Spurlin H. M., *Tappi J.*, **50**(5), 209-224 (1967).
- [45] Bialkowsky H.W., *Paper Trade J.*, **97**(13), 141 (1933).
- [46] Rowland B. W., *J. Phys. Chem.*, **41**(7), 997-1005 (1937).
- [47] Rowland B. W., Bain W. M., *Paper Trade J.*, **110**(17), 237-240 (1940).
- [48] Crow R. D., Stratton R. A., *Proc. TAPPI Papermakers Conf.*, pp. 183-187 (1985).
- [49] Proxmire P. R., Stratton R. A., *Proc. TAPPI Papermakers Conf.*, pp. 131-136 (1988).
- [50] Kato M., Isogai A., Onabe F., *J. Wood Sci.*, **44**(5), 361-368 (1998).
- [51] 岩佐哲、紙パテ協誌、**53**(2), 176-182 (1999).

第3章 ロジンエマルションーアルミニウムイオン系リテンション機構

1. 緒言

多成分コロイド分散系であるパルプサスペンション中に、少量のロジンサイズ成分およびリテンションエイドとして硫酸アルミニウムを直接添加することで、乾燥後のシート全体に撥水性を付与する内添ロジンサイズ処理およびサイズ効果の発現に関して、各ウェットエンド添加剤の添加量ではなく実際のシート中に存在する機能性成分(ロジン成分やアルミニウム成分)の定量分析からシートのサイズ効果を検討した結果、(1)リバースサイジングシステムに添加したアルミニウムイオンは、そのほとんど(70-80%以上)が速やかにパルプ繊維に吸着される、(2)その後添加したアニオン性ロジンエマルションは、繊維表面に吸着したアルミニウム成分を接点として吸着するが、繊維へのアクセシビリティの違いから通常の抄紙条件では50%以下のリテンション効率しか得られない、(3)繊維表面のカチオン性吸着サイトには系内のOH⁻イオンの吸着も競争的に起こるため、アルミニウム成分のリテンションエイドとしての機能は抄紙系pH(OH⁻イオン濃度)に応じて経時的に消失する、などのリテンション挙動が明らかとなり、様々なファクターが影響する抄紙システムのサイズ発現機構の詳細な検討におけるシート中のサイズ成分やアルミニウム成分の定量分析の重要性が示唆されると同時に、シート中のサイズ成分量とサイズ効果との高い相関が確認された。近年、ロジンーアラム系サイズ処理システムを中心に、内添系のリテンション機構を支配する要因として負に帯電した繊維表面とイオン性ロジンコロイド粒子およびリテンションエイド間の静電的相互作用が注目されており[1, 2]、サイズ発現機構とリテンション機構を区別した上で、ウェットエンドにおける短時間での機能性成分の吸着挙動を検討する必要性が高まっている。

第2章で検討したアルミニウム成分のパルプ繊維への吸着挙動と、繊維表面に形成されたカチオン性吸着サイトを接点としたアニオン性ロジンエマルション粒子とのイオンの相互作用によるリテンション機構は、これまで明確にされていなかったロジンサイズ処理系におけるアルミニウムイオンの挙動を定量的に解明し、酸性条件下においても抄紙系pH(OH⁻イオン濃度)がリテンションエイドとしてのアルミニウム成分の機能および最終的なサイズ効果に大きく影響することが示された。この結果は、ウェットエンドにおける多成分間の静電的相互作用の重要性を改めて示唆するとともに、ロジンサイズ剤およびロジンサイズ処理系が酸

性条件下でのみ良好なサイズ性を発現して、中性-アルカリ性条件下では十分な機能を発揮しない点についても、これまでに提唱されてきたような抄紙系内における不溶性アルミニウムロジネートやロジン-アラムコンプレックスの組成・配向変化による疎水性の低下[2-9]などの複雑な挙動ではなく、第2章で検討したエマルションロジンサイズ剤を用いたリバーササイジングにおけるアルミニウム成分のリテンションエイドとしての機能および撥水成分であるロジン成分のリテンション挙動から検討する必要性を示唆している。そこで、本章では通常のサイズ処理シーケンスでパルプサスペンションを調製し、そのまま脱水すればサイズ効果が発現する状態の紙料に酸またはアルカリを添加して、シートのサイズ効果および各成分のリテンション挙動に及ぼす影響を検討することによって、ロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理システムにおける抄紙系 pH 依存性について詳細に検討した。

さらに、ロジン-アルミニウムイオン系リテンション機構のイオンの相互作用を解明するためには、アルミニウムカチオンとロジンエマルション粒子の分散安定剤のアニオン性解離基と相互作用を持ち得るパルプ繊維表面上の吸着接点となっている官能基を同定する必要がある。しかし、ウェットエンドにおけるアルミニウムイオンおよびロジン成分のパルプ繊維表面上の吸着サイトについては、未だ共通の見解が得られていない。これまでの研究では、パルプ懸濁系で負に帯電した繊維表面にセルロース水酸基が多量に存在することから、ウェットエンド添加剤とパルプ中の水酸基との相互作用を中心に検討がなされてきた[8-15]。しかし、水が多量に存在する抄紙系において、周囲の水分子との反応性よりもセルロースおよびヘミセルロースのアルコール性水酸基との反応性(特にアルミニウムとの塩形成、 $\text{pulp-OH} + \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{pulp-OAl}^{2+} + \text{H}^+$)が高いとは考えにくい。同様の理由で、反応性サイズ剤として使用されている AKD がセルロース水酸基と反応することによって高いサイズ性を発現する従来のメカニズム[16-22]についても否定的な見解[23-28]が優勢になりつつあり、セルロース水酸基を接点とした反応機構全般が見直されている。そこで、ロジン-アルミニウムイオン系リテンション機構においても、ウェットエンドでのイオンの相互作用接点として機能するパルプ繊維表面上の吸着サイトを新規に想定する必要がある。Vandenberg ら[8]はロジン系サイズ処理において作用する繊維表面の官能基として、多量に存在する水酸基の他に少量の解離性酸性基の寄与を提案した。また、Isogai ら[29]は漂白クラフトパルプおよびリントールパルプのゼータ電位が各々のパルプ繊維中のカルボキシル基量と高い相関を持つことを示し、さらに Parks ら[30]によって純水中に分散させた各種パルプ繊維中の解離性カルボキシル基に

カルシウムイオンおよびアルミニウムイオンが等モル量イオン交換的に導入されることが示された。また、ウェットエンド添加剤の定着機構の研究からも、Wågberg ら[31]はカチオン性高分子であるポリアミンポリアミドエピクロロヒドリン樹脂のリテンション量がそのパルプ中のカルボキシル基量とほぼ一致することを示し、Yoshizawa ら[32]によって製紙用デンプン添加剤の吸着量とパルプ中のカルボキシル基量の高い相関についても報告されている。これらの研究はパルプの種類等の実験条件が同じではないので一概に比較はできないが、漂白パルプ中のカルボキシル基量は一般に 0.1mmol/g 以下程度[30]と水酸基に比べて極めて少量であるにもかかわらず、各種無機イオンおよび高分子電解質の繊維への定着に寄与していることを示唆している。そこで、本研究で検討してきたロジン-アラム系サイズ処理システムでは、抄紙系に添加したアルミニウムイオンが繊維表面に速やかに吸着してロジンエマルションの定着接点となっていることから、同様にパルプ中の解離性カルボキシル基の関与が予想され、本章においてその詳細な機能性および役割について検討した。

また、本研究では硫酸アルミニウムをロジンサイズ成分のリテンションエイドとして使用しているが、実際の製紙工程では多くの場合カチオン性高分子電解質を併用しており、サイズ成分のトータルリテンションはほぼ 100%に達している。しかし、サイズ成分のトータルリテンションは必ずしもシートのサイズ性を反映しておらず、高分子系製紙薬品がサイズ発現に与える影響は高分子自体の凝集作用と関連する微妙な問題である。そこで、代表的な低分子量・高荷電密度のカチオン性高分子電解質として、湿潤紙力増強剤であるポリアミンアミドエピクロロヒドリン樹脂をロジン-アラム系サイズ処理システムに添加し、ロジンサイズ成分のワンパスリテンションおよびサイズ発現について、特にアラム無添加系におけるサイズ成分量とサイズ性との相関や抄紙系 pH の影響について検討した。

本章では、アルミニウムカチオンを媒介成分としたアニオン性ロジンエマルションのリテンション挙動について、ロジンサイズ処理の抄紙系 pH 依存性およびカチオン性高分子添加剤の併用効果を検討し、パルプ繊維表面の微量官能基であるカルボキシル基の役割を明らかにすることで、ロジン系サイズ処理システムの詳細なリテンション機構の提案を試みた。

2. ロジン系サイズ処理の抄紙系 pH 依存性

2.1. ロジン系サイズ処理における抄紙系 pH の影響

ロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理は通常酸性サイズ処理と呼ばれており、その適

用される抄紙系 pH 4-6 程度の領域においてしか、良好なサイズ効果を発現しないという欠点を有している。最近では、より中性領域におけるサイズ発現を目指して様々なロジンサイズ処理システムの改善が検討されているが、依然として炭酸カルシウムを含む中性抄紙系における酸性エマルジョンロジンサイズ剤の適用は実現していない。その一方で、ロジン酸のグリセリンエステルを主成分とする新規ロジン系サイズ剤であるロジンエステル系サイズ剤は、アルカリ領域においても良好なサイズ効果を発揮することから、次世代中性サイズ剤として注目されており[33-36]、本来高 pH 領域で作用しないアラムをポリビニルホルムアミドと併用することによる保護的協奏効果を利用したリテンションシステムなども検討されている。しかし、ロジン分子のカルボキシル基をエステル化した中性ロジンサイズ剤においても、効率的なサイズ発現にはアラムの添加が必要不可欠であり、良好なサイズ効果を得るためにロジン酸と混合していることから、中性抄紙系におけるサイズ性の抄紙系 pH 依存性については依然として不明な点が多い。この現象を解明してさらに高性能なサイズ剤を開発するためにも、微酸性-中性-微アルカリ性領域におけるリテンション機構およびサイズ発現機構に関する詳細な検討を行う必要がある。そこで、一定量のアラムおよびロジンサイズ剤を添加した抄紙系の pH を希塩酸および希アルカリの添加によって調製し、抄紙系 pH のサイズ効果に与える影響について検討した。

2. 2. 実験

2. 2. 1. 試料

サイズ剤、アラム、パルプ繊維等は第2章2. 2. 1. 参照。抄紙系 pH 調整試薬として 0.01N 塩酸および 0.01N 水酸化ナトリウム水溶液 (F=1.00, Wako Pure Chemical Industries Ltd.) を使用した。

2. 2. 2. 手すきシートの調製

第2章2. 2. 2. および2. 2. 3. に従って、攪拌中のパルプサスペンションにアラム(2.0%)→エマルジョンロジンサイズ剤(1.0%)の順で添加した。抄紙系 pH を調整する場合は、サイズ剤添加後速やかに 0.01N HCl あるいは 0.01N NaOH を抄紙系 pH が平衡状態に至るまで添加して調整し、3 分後に脱水・抄紙した。

2. 2. 3. その他の実験

シート中のロジン成分の定量分析は第2章2. 2. 5. 参照。シート中のアルミニウム成分の定量分析は第2章2. 2. 6. 参照。ステキヒトサイズ度試験は第2章3. 2. 3. 参照。

2. 3. シートのサイズ特性に及ぼす抄紙系 pH の影響

2. 3. 1. ロジン成分のリテンションに及ぼす抄紙系 pH の影響

ロジン-アルミニウムイオン系における抄紙系 pH がサイズ発現に与える影響について、シート中に保持されたロジン成分およびアルミニウム成分の定量分析を行い、シートのサイズ特性との相関を検討した。Fig. 3-1 に示されるように、抄紙系 pH が 4.5 および 6.0 においては良好なサイズ性

を発揮するにもかかわらず、抄紙系 pH 7.5 では全くサイズ効果が発現しなかった。シート中のロジン成分およびアルミニウム成分については、酸処理によってアルミニウム成分が若干微減するにもかかわらずロジン成分のリテンション量が向上していることから、第2章でも検討したように繊維表面の吸着サイト

のカチオン性が回復したと考えられる。また、アルカリ添加によってシート中のアルミニウム成分のリテンション量が急激に低下し、それに従ってロジン成分のリテンション量も低下した。このシートは抄紙系 pH 6.0 のパルプサスペンションに、0.01N HCl あるいは 0.01N NaOH を添加することによって紙料の最終 pH を調整した後、脱水工程を経て調製されているので、pH 調整前のサスペンションは同一である。つまり、抄紙系のパルプ繊維に吸着したアルミニ

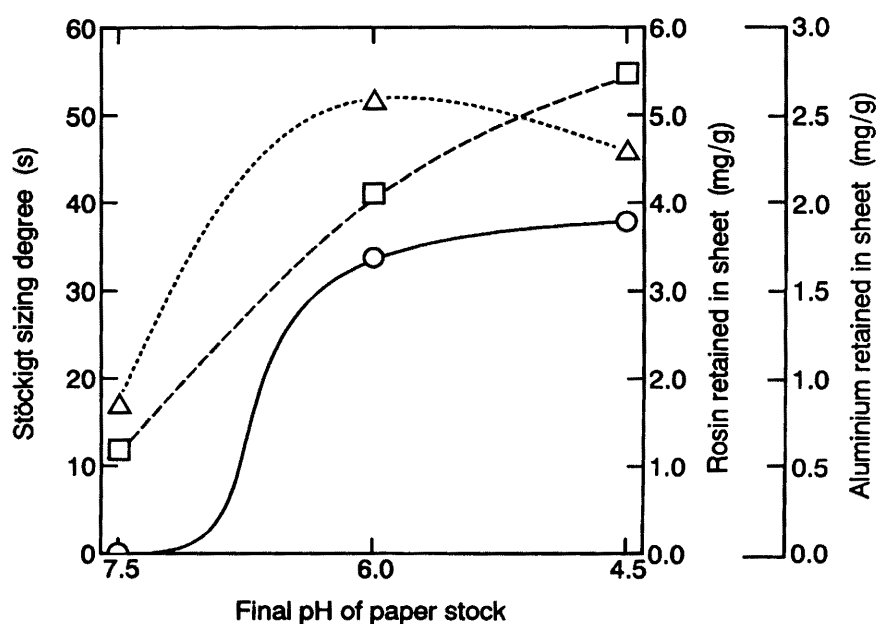


Fig. 3-1 Sizing degrees (○), rosin content (□) and aluminum retention (△) of handsheets prepared with alum (2 %) and emulsion rosin size (1 %) at various pHs.

ウムイオン(カチオン性サイトとしてロジンエマルション粒子を吸着している)は、抄紙系 pH をアルカリ性にするために添加した OH⁻イオンによって、パルプ-アルミニウムイオンコンプレックス状態が切断(pulp-Al²⁺ → pulp-Al(OH)⁺ → pulp-Al(OH)₂ → pulp + Al(OH)₃↓)され、その結果ロジン成分のリテンション量も減少したものと考えられる。また一度パルプ繊維から切断されたアルミニウムイオンは、アルカリ条件下においておそらく水酸化アルミニウムとして分子オーダーあるいは極微小な凝集体を形成し、大部分はシート形成時の濾液とともに除去される。また、繊維から脱着しなかったパルプ繊維に吸着したアルミニウム成分もその大部分がカチオン性サイトとしての機能を失うため、再度ロジンを吸着することはできない。よって、ロジン-アルミニウムイオン系におけるサイズ発現が抄紙系 pH に影響されるメカニズムは、サイズ効果に最も寄与しているロジンサイズ成分のリテンション量およびリテンション機構がパルプ-アルミニウムコンプレックスのカチオン性サイトの荷電に支配されており、アラムの吸着によって形成されたカチオン性サイトはアルカリ安定性が低いため、アルカリ条件下ではロジン成分が保持されないことが判明した。よって、このサイズ処理系を中性抄紙系へ適用するためには、ロジンサイズ剤のみならずアルミニウム化合物のアルカリ安定性に着目して検討する必要がある。

2. 3. 2. リテンションエイドとしてのアルミニウムイオンの役割

ロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理において必ず使用されるアラム(硫酸アルミニウム)は、アニオン性の製紙薬品をシート中に歩留ませる目的で製紙工程に添加されており、ロジンサイズ処理工程においてもアニオン性のロジンエマルションのリテンションエイドとしての役割を担っている。しかし厳密には、抄紙工程においてアラムがリテンションエイドとして機能することを証明するためにはサイズ成分のリテンション量を測定する必要があり、近年 Marton ら[37-39]によって定量的に評価されているが、アルミニウム成分のリテンション挙動を踏まえた機能発現については、本研究において初めて確認されたといえる。さらに、そのアルミニウムイオンの吸着挙動は、従来提唱されてきたようなコロイド形成(Fig. 1-8)[40-42]やアルミニウムイオンの複雑な錯体形成(Fig. 2-5)[43, 44]を伴わない、単純なイオン吸着作用で速やかにパルプ繊維に吸着してその吸着部位をカチオン化し、アニオン性のロジンエマルション粒子の吸着接点として機能することが示唆された。また、このような静電的吸着によるリテンション機構は、常に抄紙系内の他のアニオン成分である水酸イオン(OH⁻)

との競合反応となるために、抄紙系 pH を低下させて系内の水酸基を減少させ、かつパルプ繊維上のカチオン性サイトを増加させる適度な抄紙系の酸処理が非常に有効であり、逆に系内の水酸イオン濃度を上げてカチオン性サイトを減少させるアルカリ処理は、ロジン系サイズ処理のリテンションおよびサイズ発現において致命的であることが確認された。つまり、酸処理によるサイズ成分のリテンション量の増加はアルミニウム成分のカチオン性の向上に起因しており、アルカリ添加によるサイズ成分の減少はリテンションエイドであるアルミニウム成分自体のリテンション量の減少がその要因となっている。これらの現象は、アラムを主要なリテンションエイドとして使用するその他のウェットエンド添加剤のリテンション機構に共通であることから、種々の機能発現機構の検討に適用できると考えられる。

3. パルプ繊維表面の吸着サイトの同定

3. 1. パルプ繊維中のカルボキシル基の役割

シートのサイズ発現に寄与する疎水性ロジンサイズ成分を、水系のパルプサスペンション中で親水性のパルプ繊維表面に定着させる作用機構はアルミニウムカチオンの媒介が重要であり、ロジン系サイズ処理の抄紙系 pH 依存性についても繊維表面のアルミニウム成分のカチオン性が機能していることが示された。さらに、アルカリ抄紙系でサイズ効果が発現しない理由として、リテンションエイドであるアルミニウム成分が定着しないことからロジン成分も繊維に定着することができないことが明らかとなり、繊維表面におけるアルミニウム成分の吸着サイトの役割が注目されている。これまでソープ型およびエマルジョン型ロジンサイズ剤をアラムと併用してサイズ処理するシステムにおけるリテンション・サイズ発現機構のパルプ繊維表面の機能性サイトとして、Pokras ら[13]や Kamutzki ら[14]の提唱するセルローズ鎖に多量に存在する水酸基の役割を中心に検討されてきた。特に、Gess[15]の提唱した weak-strong bond 理論はその典型であり、サイズ剤(ロジン分子)、沈殿剤・定着剤(アラム)、基質(パルプ繊維)が加熱乾燥過程において転移できない強い結合と容易に変化する弱い結合を形成し、強い結合状態の分子配向を持つロジン分子のみがサイズ効果に寄与するメカニズムとして、パルプ繊維表面の水酸基とロジン分子のカルボキシル基の極性基とアルミニウムカチオンとの静電的相互作用を中心に理論展開を行っている(Fig. 3-2)。しかし、この理論では加熱乾燥を行わない場合は弱い結合しか形成できないとしているにもかかわらず、本研究を含む非加熱のエマルジョンロジンサイズ処理において実際には十分なサイズ効果が発現し

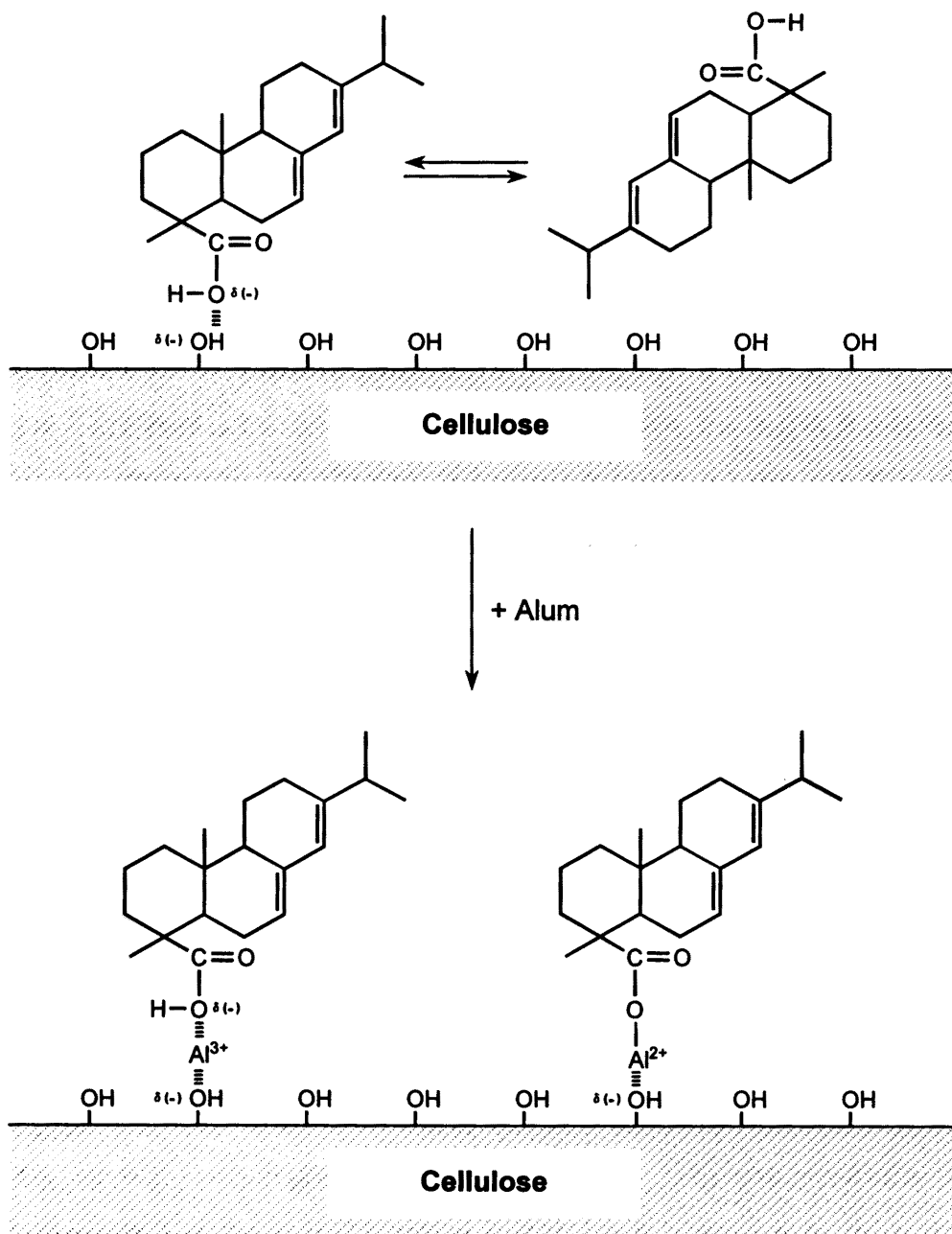


Fig. 3-2 Orientation of size molecules on cellulose surface to optimize sizing [15].

ている点が説明できず、また繊維表面の水酸基の役割は想像に過ぎない。近年、Vandenbergら[8]によってサイズ成分のリテンションサイトとして、繊維表面の水酸基に加えてカルボキシル基の関与が提案されたが、その一方でZhangら[45]は、表面サイズ処理したソーブ型ロジンサイズ成分とパルプ繊維表面の水酸基とのエステル形成が、加熱処理後のサイズ発現を促進していると報告している。このように、パルプ繊維表面の吸着サイトについては未だ統一

的な見解が得られておらず、サイズ発現機構を検討する上で重要な課題となっている。本研究では、繊維表面に吸着したアルミニウム成分を接点としたロジンエマルションの吸着機構を明らかにしているため、パルプ繊維表面の吸着サイトはアルミニウム成分の吸着サイトとして限定できると考えられる。そこで、ロジン-アルミニウムイオン系におけるリテンション機構について、これまで主に検討されてきたパルプ繊維中に多量に存在する水酸基ではなく、少量ではあるが解離してイオン性を示すカルボキシル基に着目した。

本研究で使用したパルプ繊維は広葉樹漂白クラフトパルプであるため、リグニンに由来する成分はほとんど残存していないと考えられるが、カルボキシル基含有量測定時の酸浸漬前処理[46]によって除去される成分以外は、パルプ中に存在するカルボキシル基として検討を行った。このようなパルプ中のカルボキシル基は、パルプ繊維を構成しているセルロースあるいはヘミセルロースにおいて、グルコースユニットの C6 位の $\text{pulp-CH}_2\text{OH}$ (メチロール基) または還元末端の一部が酸化されて pulp-COOH (カルボキシル基) に酸化修飾されたものと考えられることから、このカルボキシル基はパルプ中の非晶領域に存在していると考えられる。このカルボキシル基を接点としたアルミニウム成分およびロジン成分のリテンション機構、さらにはサイズ発現機構への寄与について検討するために、叩解パルプ繊維に有機溶媒置換/メチル化法あるいは水溶性カルボジイミドによるアミド化法を適用し、パルプ中のカルボキシル基をブロック (非イオン化) することで、その詳細な機能および役割について検討を行った。

3. 2. 実験

3. 2. 1. 試料

サイズ剤、アラム、パルプ繊維等は第2章2. 2. 1. 参照。パルプ中のカルボキシル基に1級アミノ化合物を導入するために、水溶性カルボジイミド 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (WSC, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}=\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$, Wako Pure Chemical Industries Ltd.) およびメチルアミン塩酸塩 (methylamine hydrochloride, $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, Wako Pure Chemical Industries Ltd.) を使用した。その他の溶媒および試薬類は、全て特級試薬 (Wako Pure Chemical Industries Ltd.) を使用した。

3. 2. 2. パルプ繊維中のカルボキシル基のメチルエステル化

叩解済み広葉樹漂白クラフトパルプ 30.0g を 0.1N HCl 750ml に 2 時間浸漬し、パルプ中の

カルボキシル基を全てフリー型(pulp-COO⁻ → pulp-COOH)にした[46]。その後、イオン交換水を用いて十分に洗浄し、続いてメタノール 1500ml で繰り返し洗浄を行った。洗浄後のパルプをメタノール 1500ml 内に 72 時間浸漬した。メタノールによる溶媒置換を 4 回行い、続いてジエチルエーテルによる溶媒置換を同様に 4 回行った。その後、0.05mol のジアゾメタン/ジエチルエーテル溶液を 72 時間毎にパルプ/ジエチルエーテルサスペンションに添加し、パルプ中のカルボキシル基をメチルエステル化した(pulp-COOH + CH₂N₂ → pulp-COOCH₃ + N₂↑)。得られたパルプを室温で吸引乾燥して恒温恒湿室(20℃, 65%R.H.)において 24 時間調湿後、サイズ処理シート調製用パルプ繊維として使用した。

3. 2. 3. 水溶性カルボジイミドによるカルボキシル基のアミド化

セルロース繊維中のカルボキシル基を化学修飾するためには、前項のように溶媒置換した非水パルプサスペンションを調製する必要があったが、近年多糖類中のカルボキシル基を水系でアミド化する手法が報告され[47, 48]、本研究においてパルプ繊維への適用を試みた。叩解した広葉樹漂白クラフトパルプ 10.0g に 1000ml のイオン交換水および 0.02mol のメチルアミン塩酸塩を添加してパルプサスペンションを調製し、希塩酸によって反応系 pH を 4.75 に調整した。次に、1mol/l の WSC 試薬 10ml を pH 4.75 に調整後添加して反応を開始し、反応系 pH4.75 一定条件下において 4 時間攪拌した(pulp-COOH + CH₃NH₂ → pulp-CONHCH₃ + H₂O, Fig. 3-3)。その後、イオン交換水によって十分に吸引濾過洗浄を行い、不要な副産物であるアミド誘導体を除去した。これら一連の処理工程を 2 回繰り返し行い、得られたパルプを固形分濃度 10%に調節して冷暗所(4℃)に保存したものを、サイズ処理シート調製用パルプ繊維として使用した。

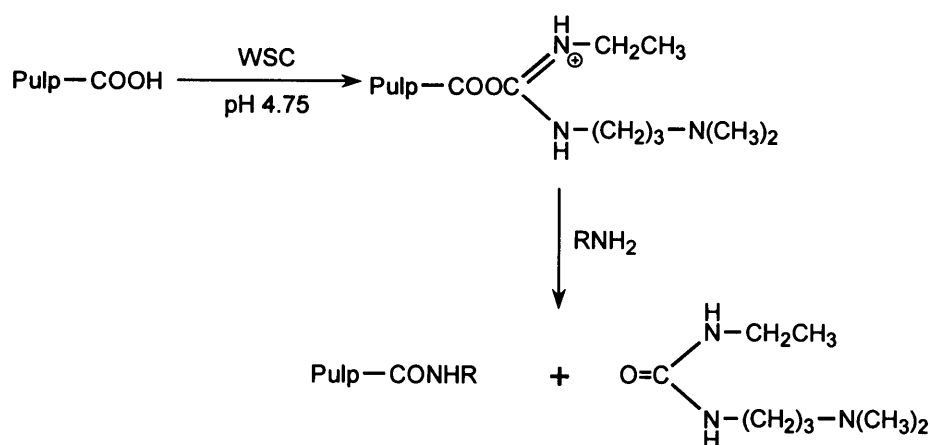


Fig. 3-3 Preparation of carboxyl group-blocked pulp by amidation with WSC and amines.

3. 2. 4. 手すきシートの調製

第2章2. 2. 2. および2. 2. 3. に従って、攪拌中のパルプサスペンションにアラム→エマルジョンロジンサイズ剤の順で添加し、3分後に脱水・抄紙した。

3. 2. 5. その他の実験

シート中のロジン成分の定量分析は第2章2. 2. 5. 参照。シート中のアルミニウム成分の定量分析は第2章2. 2. 6. 参照。ステキヒトサイズ度試験は第2章3. 2. 3. 参照。パルプ繊維中のカルボキシル基の定量はTAPPI Test Methodsによる酸-塩基逆滴定法[46]に準じて行った。

3. 3. リテンション機構におけるパルプ繊維中のカルボキシル基の役割

3. 3. 1. カルボキシル基ブロックパルプを用いたロジンサイズ処理

アルミニウムイオンのパルプ繊維上の吸着サイトとしてのカルボキシル基の役割について詳細な検討を行うために、パルプ中のカルボキシル基をブロックしたパルプ繊維を用いてサイズ処理シートを調製し、シートのサイズ特性とシート中に保持されたサイズ成分およびアルミニウム成分との相関を検討した。まず、アラムを対パルプ 2% およびエマルジョンロジンサイズ剤を 1% 添加したシートについての結果を Table 3-1 示す。本研究で使用した広葉樹漂白クラフトパ

ルプ中のカルボキシル基の含有量は約 0.061mmol/g (絶乾パルプ重量当り)であり、セルロース水酸基と比べて約1/300しか存在していないにもかかわらず、この少量の

Table 3-1 Sizing degrees, rosin size content and aluminum retention of handsheets prepared from bleached kraft pulp with or without blocking its carboxyl groups.

Pulp	Carboxyl content (mmol/g)	Sizing degree (s)	Rosin size content (mg/g)	Aluminum content (mg/g)
HBKP-COO ⁻ (H)	0.061	34	4.08	2.59
HBKP-COOCH ₃	0.008	+0	1.32	0.85
HBKP-CONHCH ₃	0.002	+0	1.27	0.61

カルボキシル基を共有結合によってブロックすることで、シートへのロジン成分およびアルミニウム成分のリテンション量が著しく減少し、それに伴ってシートのサイズ発現が阻害された。ジアゾメタンを用いたメチルエステル化の場合、有機溶媒置換によるパルプ繊維の膨潤性への影響などが危惧されたが、水溶性カルボジイミドを用いたメチルアミド化でも同様

の結果が得られており、明らかにパルプ中のカルボキシル基がアルミニウム成分およびロジンサイズ成分のリテンションに寄与していることが示された。なお、ブロック前後のカルボキシル基量から算出したカルボキシル基の化学修飾率については、非水系メチルエステル化が約87%であるのに対して、WSC 試薬による水系アミド化が約97%と高いブロック率を示したが、カルボキシル基含有量測定を酸-塩基逆滴定法によって行っているため、アルカリ浸漬処理中にエステル結合の一部が加水分解された可能性もあり、双方ともパルプ繊維中のほぼ全てのカルボキシル基がブロックされていると思われる。つまり、セルロース水酸基に対して極少量しか存在していないパルプ繊維中のカルボキシル基がロジン-アルミニウムイオン系におけるリテンション機構において支配的な影響力を有していることが判明した。これまでウェットエンドにおけるアルミニウムイオンのパルプ繊維への吸着に関しては、パルプ-アルミニウムイオンコンプレックスという表現を用いていたが、吸着サイトがカルボキシル基であったことから、おそらくカチオン性のアルミニウム塩(pulp-COOAl²⁺)を形成しており、そのカチオン性サイトにアニオン性のロジンエマルションが吸着していると考えられる。よって、パルプ中のカルボキシル基をブロックすることによって、アルミニウムイオンの唯一アクセシブルな吸着サイトが消滅し、パルプ繊維表面をカチオン化することができないために、アニオン性のロジンエマルションの吸着も阻害されたと考えられる。また、パルプ中のカルボキシル基をブロックしてなお保持されたロジンサイズ成分およびアルミニウムに関しては、パルプ繊維に吸着することができない多量のアルミニウムイオンがウェットエンドにおいてロジンエマルションと凝集体を形成し、そのロジンブロックが濾過効果によってシート中に保持されたものと推測される。これは、Kato らが報告したアラムの多量添加によって酸性条件下でもアルミニウム凝集体が生成し、パルプ繊維表面に吸着する現象と一致する[49]。しかし、この程度のロジン分量ではシートのマクロなサイズ効果の発現に寄与することはできないので、結果としてサイズ効果が発現しなかったものと考えられる。そこで、アラムおよびサイズ剤を多量に添加(各々対パルプ4%および5%)したところ、カルボキシル基をブロックしたパルプ繊維を用いた場合でも、明らかなサイズ性が確認された(Fig. 3-4)。しかし、カルボキシル基をブロックしていないパルプ繊維を用いた場合と比較して、約3倍量のロジン含有量にもかかわらずサイズ性は約50%程度しか発現しておらず、シート中のカルボキシル基がサイズ成分のリテンション以外にサイズ成分のシート内分布の均一化などのサイズ性付与効率にも関与していることが示唆された(詳細は第4章にて検討する)。このカルボキ

シル基をブロックしたパルプを用いたモデル実験結果が示す最も重要な点は、パルプ繊維中に豊富に存在する水酸基はアルミニウムイオンおよびロジンエマルションのリテンションに全く関与しておらず、パルプ中の官能基としては少数派にすぎないカルボキシル基が支配的な影響力を発揮している点にある。つまり、ロジン-アルミニウムイオン系におけるリテンション機構は、カチオン性のアルミニウムイオンを媒介としたアニオン性のロ

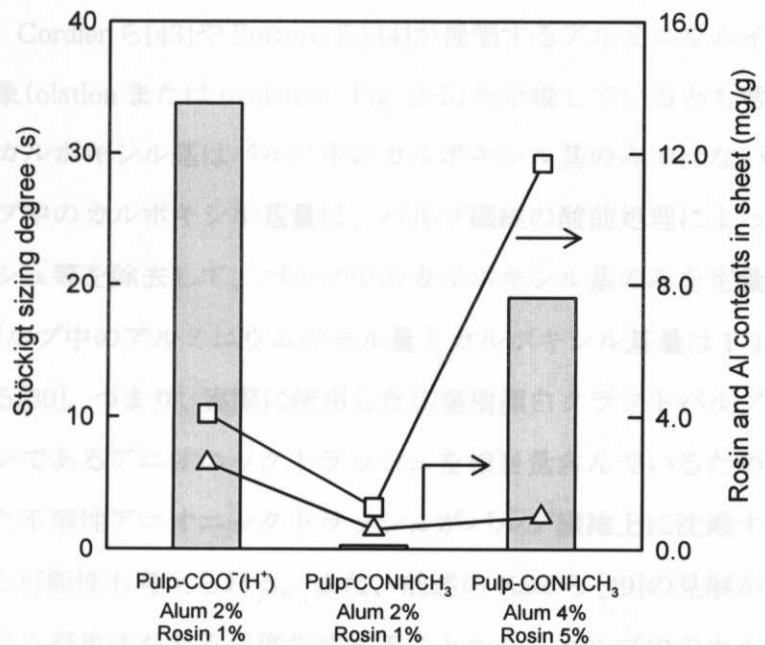


Fig. 3-4 Sizing degrees, rosin content (□) and aluminum retention (△) of handsheets prepared from bleached kraft pulp with or without blocking its carboxyl groups in emulsion rosin size-alum sizing systems.

ジンエマルションおよびパルプ繊維中のカルボキシル基との間のイオンの相互作用として説明できる。また、パルプ中のカルボキシル基を接点とするリテンション機構は、特にアラム添加系におけるその他のアニオン性製紙薬品のリテンション機構としても適用可能であり、今後はこの観点から様々な紙の機能発現機構の解明が進むものと思われる[31, 32]。

3. 3. 2. 抄紙系内のアニオニックトラッシュの影響

アルミニウムイオンおよびロジンエマルションのパルプ繊維上の吸着サイトをパルプ中のカルボキシル基のみとして考えた場合、アルミニウムイオンがアクセスできる抄紙系内のアニオン性サイトとしては、解離したカルボキシル基(pulp-COO⁻)および系内の水酸イオン(OH⁻)が考えられる。このうちシート中に保持されたアルミニウムにおいて、全てのアルミニウムイオンがパルプ中のカルボキシル基と塩(pulp-COOAl²⁺)を形成していると仮定した場合、使用した広葉樹漂白クラフトパルプ中のカルボキシル基量は約 0.061mmol/g であることから、シート中のアルミニウム量の理論的最大値は約 1.65mg/g と計算される。しかし、実際に調製された手すきシート中のアルミニウム量は約 2.59mg/g にも及び、理論値を大幅に上回

る結果となっている。この結果は、Cordier ら[43]や Bottero ら[44]が提唱するアルミニウムイオンの高分子化による錯体形成現象(olation または oxolation, Fig. 2-5)を示唆しているとも考えられるが、必ずしも抄紙系内のカルボキシル基はパルプ中のカルボキシル基のみではないことを考慮する必要がある。パルプ中のカルボキシル基量は、パルプ繊維の酸前処理によってパルプ中のアニオニックトラッシュ等を除去して、パルプ中のカルボキシル基のみを定量しており、この条件下においてはパルプ中のアルミニウムのモル量とカルボキシル基量は 1:1 の相関を示すことが報告されている[30]。つまり、実際に使用した広葉樹漂白クラフトパルプ中には、様々な有機性フラクションであるアニオニックトラッシュを相当量含んでいるために、アルミニウムイオンが吸着した不溶性アニオニックトラッシュがパルプ繊維上に沈殿することによってシート中に保持される可能性も考えられる。また、前述の Kato ら [49]の見解からも、実際の抄紙系ではアルミニウム凝集体がある程度生成することから、パルプ中のカルボキシル基量とシート中のアルミニウムのモル量が化学量論的割合に符合しないのは当然の結果である。また、この結果は添加したアルミニウム成分のほんの一部しかサイズ成分のリテンションに機能していない可能性を示唆しており、今後より効果的なアラム利用の最適条件の検討が必要であると考えられる。

4. カチオン性高分子電解質の添加効果

4. 1. サイズ処理におけるカチオン性高分子の併用

複雑化した現在の製紙工程では、目的の機能性を紙に付与するためや抄紙環境の悪化に対応するためなどに様々な製紙薬品を使用しているが、その主流は無機成分から高分子系の添加剤に移行している。その中でも、カチオン性高分子である Polyamineamide-epichlorohydrin (PAE)樹脂は湿潤強度向上剤として使用されており、アラムと同様にアニオン性成分のリテンションエイドとしても機能する。これまでに検討してきたロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理におけるリテンションエイドをアラム由来のアルミニウムイオンのみとする抄紙系は、実際の抄紙工程と比較すると最も単純化されたモデル抄紙系であるが、実際の製紙工程では系内にカチオン性の高分子電解質が共存することが多いため、ロジン系サイズ処理に与える影響についても考慮する必要があると思われる。そこで、これまでアラム内添抄紙系で検討してきた抄紙系 pH の影響を含めて、アラム-PAE 併用系におけるロジンサイズ成分のリテンション挙動およびサイズ発現機構について検討を行った。

4. 2. 実験

4. 2. 1. 試料

サイズ剤、アラム、パルプ繊維等は第2章2. 2. 1. 参照。代表的なカチオン性高分子添加剤としてポリアミンアミドエピクロロヒドリン樹脂 (WS-570, Japan PMC Ltd.)(Fig. 3-5)を、イオン交換水を用いて 0.1%(wt/wt)水溶液(pH 7)に調製して、所定のパルプサスペンションに添加した。抄紙系 pH 調整試薬として 0.01N 塩酸および 0.01N 水酸化ナトリウム水溶液(F=1.00, Wako Pure Chemical Industries Ltd.)を使用した。

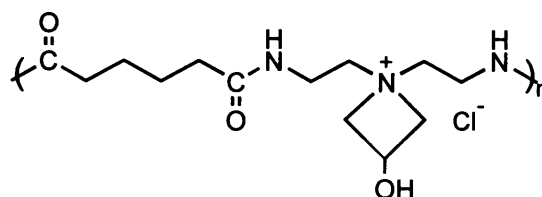


Fig. 3-5 Chemical structure of PAE resin.

4. 2. 2. 手すきシートの調製

第2章2. 2. 2. および2. 2. 3. に従って、攪拌中のパルプサスペンションにアラム(0-2.0%)→エマルジョンロジンサイズ剤(1.0%)→PAE水溶液(0.1%)の順で添加した。抄紙系 pH を調整する場合は、PAE水溶液添加後速やかに 0.01N HClあるいは 0.01N NaOH を抄紙系 pH が平衡状態に至るまで添加して調整し、3分後に脱水・抄紙した。

4. 2. 3. サイズ処理シートの電子顕微鏡観察

サイズ処理シート中のロジンエマルジョンおよびアルミニウム成分等の直接観察に高分解能走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM, S-4000, Hitachi Ltd.)を用いた。シートサンプルは5mm×5mmに裁断し、導電性の両面テープを用いてSEMマウントに貼り付け、イオン Sputter (Ion Sputter, E-1030, Hitachi Naka Seiki Ltd.)を用いてプラチナコート処理を300秒間行った後、加速電圧20kV、倍率10,000倍の条件でSEM観察および写真撮影を行った。

4. 2. 4. その他の実験

シート中のロジン成分の定量分析は第2章2. 2. 5. 参照。シート中のアルミニウム成分の定量分析は第2章2. 2. 6. 参照。ステキヒトサイズ度試験は第2章3. 2. 3. 参照。

4. 3. アニオン性成分の吸着サイトとしてのカチオン性高分子

4. 3. 1. ロジン-アラム系サイズ処理における PAE 添加効果

ロジン-アルミニウムイオン系におけるカチオン性高分子PAE添加がサイズ発現に与える影響について、アラム-PAE 併用サイズ処理シート中に保持されたサイズ成分およびアルミニウム量の定量を行い、異なるアラム添加量または異なる抄紙系 pH において調製された手すきシートのサイズ特性と、そのシート中のロジン成分およびアルミニウム成分との相関を検討した。抄紙系 pH はカチオン性高分子PAE の添加によって全く影響を受けないため、PAE 添加の影響については、第2章のアラム系の実験結果と比較することができる。Fig. 3-6 にアラム添加量の異なる抄紙系に少量のPAE を添加したシートのサイズ度、ロジン成分およびアルミニウム成分のリテンション量の結果を示す。PAE 添加によって飛躍的にロジンサイズ成分のリテンション量が増加しており、それに伴ってサイズ効果も向上していることから、ロジン-アラム系 (Fig. 2-9) と同様にシート中のロジンサイズ成分とシートのサイズ効果との相関は、PAE を添

加した場合も成り立っていることが確認された。また、アラムの少量添加領域においてPAE 添加効果が著しく、アラム添加量0.5%におけるロジンのリテンション効率は 8.5% (Fig. 2-9) から 47.3% (Fig. 3-6) にまで達し、アラム2.0%添加では40.8% (Fig. 2-9) から64.9% (Fig. 3-6) に至っている。それに伴って、PAE無添加時にはサイズ効果を発現しなかったアラム0.5%添加系においても高いサイズ効果を

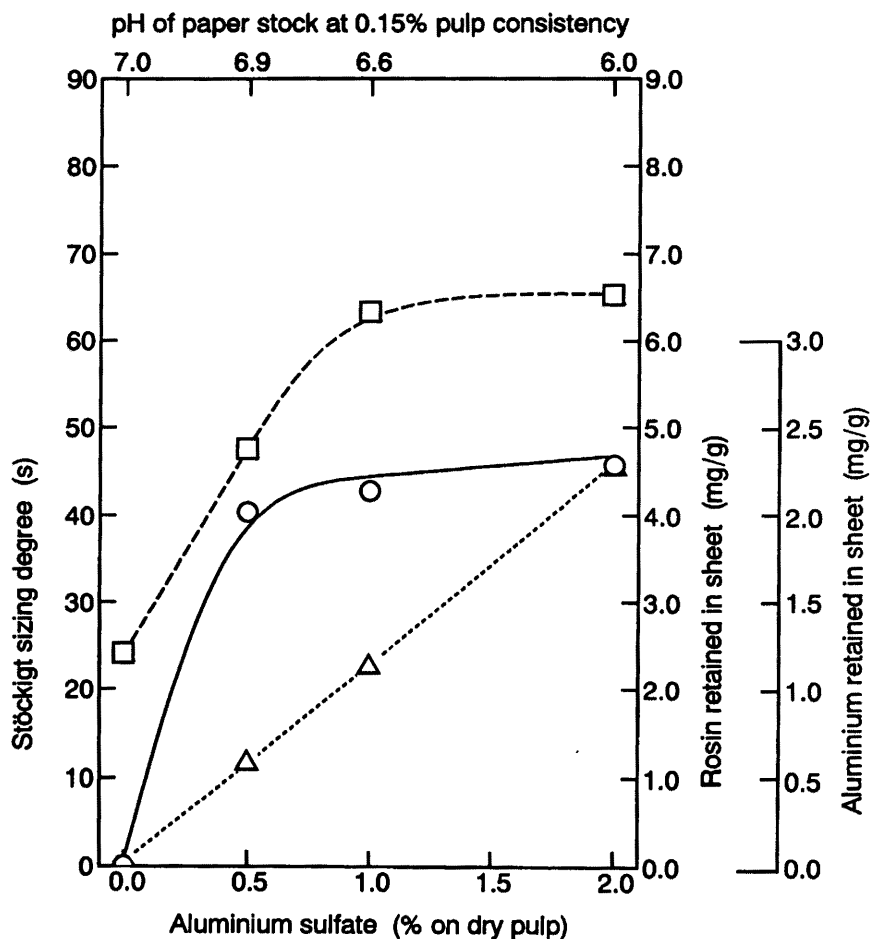


Fig. 3-6 Sizing degrees (○), rosin content (□) and aluminum retention (△) of handsheets prepared with alum (0-2 %), emulsion rosin size (1 %) and PAE (0.1 %).

発現した(0秒→約40秒)。PAEの添加は抄紙系に添加される製紙薬品の中で最後に添加されているため、この付加的なカチオン性サイトであるPAE成分は、(1)アルミニウムイオンの吸着していないアニオン性のパルプ繊維表面、(2)アルミニウムイオンが吸着してカチオン化されたパルプ表面に吸着したアニオン性のロジンエマルションの表面、(3)パルプに吸着していない抄紙系内のアニオン性のロジンエマルションおよびアニオニックトラッシュ表面などに吸着すると考えられる。この内、パルプ繊維表面またはパルプ繊維表面上のロジンエマルションに吸着したPAE成分は、追加的なカチオン性サイトとして抄紙系内のアニオン性ロジンエマルションを吸着し、また抄紙系内のアニオン性ロジンエマルションに吸着したPAEはそのロジンエマルションをカチオン化して、アニオン性のパルプ繊維表面およびパルプ繊維に吸着したアニオン性のロジンエマルション表面に吸着させる機能を発揮する。さらに、脱水工程で系外に排出される大きさのアニオン性トラッシュや微細繊維などに吸着したロジンサイズ成分についても、PAEの架橋効果によってシート中に保持されていると考えられる。いずれにしてもカチオン性サイトが増加することによってロジンサイズ成分のリテンション量が増加し、サイズ効果も向上することが確認された。その一方で、アラム無添加-PAE添加系におけるシート中のロジンサイズ成分量(2.39mg/g)は、アラム添加-PAE無添加系ではサイズ発現にとって十分なリテンション量であるにもかかわらず、全くサイズ効果を発現しなかった。また、PAE成分をアラムの代替カチオンとしてリバーサイズングに適用した(PAE成分→ロジンサイズ剤の順に添加)場合でも、ほとんどサイズ効果が発現しなかった。これらの結果はロジン系サイズ処理におけるアラム添加の絶対性を暗示しており、従来のア

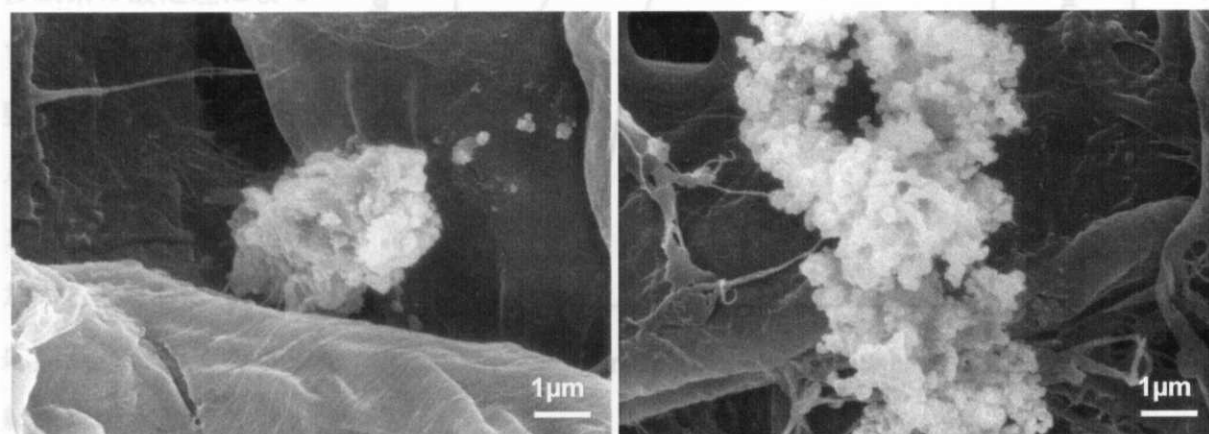


Fig. 3-7 Scanning electron microphotographs of surfaces of handsheets prepared with emulsion rosin size (1 %) and PAE (0.1 %).

ルミニウムロジネート形成説の論拠にもなっていた。しかし、このサイズ処理シートの電子顕微鏡観察を行ったところ、シート中のロジン成分が著しく凝集して、巨大なブロックが形成している様子が観察された (Fig. 3-7)。つまり、アルミニウム成分と比較して PAE 成分は高荷電密度の高分子カチオンであるため、その強い凝集作用によりロジン成分のシート内分散性が著しく低下してシート中のサイズ成分が局在化しており、その結果サイズ発現効率が著しく低下したものと考えられる。このことからロジン系サイズ発現機構におけるアラムの必要性を検討するためには、アラムの代替カチオンの使用に際してサイズ成分のリテンションのみならずサイズ成分の凝集・分散機構を検討する必要性が示された。

4. 3. 2. アラム-PAE 併用系における抄紙系 pH の影響

カチオン性高分子である PAE の添加効果について、抄紙系 pH に関して検討した結果を Fig.

3-8 に示す。まず、シート中のロジンサイズ成分量とシートのサイズ効果との良好な相関は保持されており、その上で全体的にロジンサイズ成分のリテンション量が増加している。特に、抄紙系の酸処理によって抄紙系 pH を 4.5 に調整した場合、ロジンエマルションを吸着させるカチオン性サイトが増加するとともに、吸着反応の競合要因である抄紙系内の水酸イオンを減少させることになるため、相乗効果でリテン

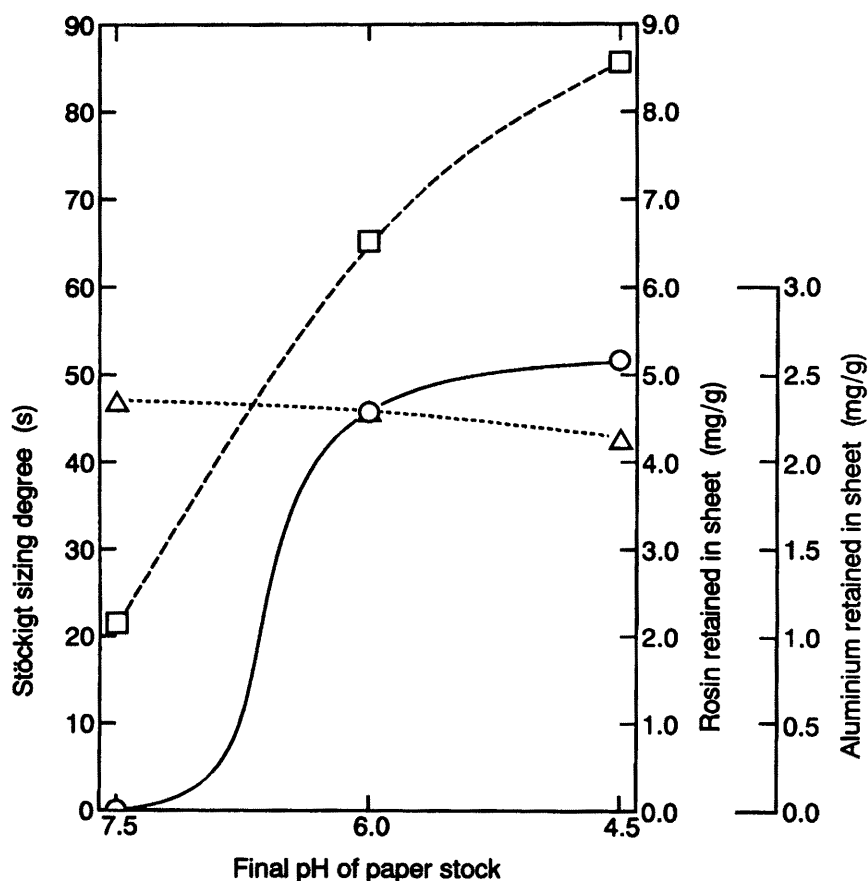


Fig. 3-8 Sizing degrees (○), rosin content (□) and aluminum retention (△) of handsheets prepared with alum (2%), emulsion rosin size (1%) and PAE (0.1%) at various pHs.

ション効率が向上している。しかし、抄紙系のアルカリ処理によって pH を 7.5 に調整した場合、ロジン成分のリテンション量の減少とともにサイズ効果が発現しなくなるサイズ特性については、PAE 添加の有無に関係なく同様の傾向 (Fig. 3-1) を示したが、アルミニウム成分のリテンション量は全く減少することなく、ほぼ最大のリテンション効率 (約 74%) で保持された。この抄紙条件の場合においても、抄紙系 pH は紙料調製の最終段階で酸 (0.01N HCl) またはアルカリ (0.01N NaOH) の添加によって調整しているため、ウェットエンドにおいて必ず抄紙系 pH 未調整 (pH 6.0) 時の状態を経ていることになる。つまり、PAE 無添加時においては、抄紙系のパルプ繊維に吸着したアルミニウムイオンおよびそのカチオン性サイトに吸着したロジンエマルションが、抄紙系 pH を制御するために添加したアルカリ (OH^-) によってパルプ-アルミニウムイオンコンプレックスの結合が切断 ($\text{pulp-COOAl}^{2+} \rightarrow \text{pulp-COOAl}(\text{OH})^+ \rightarrow \text{pulp-COOAl}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{pulp-COO}^- + \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$) されたのに対して、PAE の存在下ではこの結合が少なくとも非イオン性の構造 ($\text{pulp-COOAl}(\text{OH})_2$) の段階までに抑制されたことになる。この現象は、抄紙系に添加した水酸イオンがよりアクセシブルな PAE 成分に可逆的に反応することによって、結果的にパルプ-アルミニウムコンプレックスの構造をある程度保護したものと考えられる。よって、このコンプレックスの結合自体が強化されたわけではないので、さらにアルカリを添加して抄紙系 pH を 9.0 にした場合、アルミニウム成分のリテンション量は急激に減少した ($2.35\text{mg/g} \rightarrow 1.12\text{mg/g}$)。この抄紙系に添加された PAE 成分のアルミニウム成分のリテンション保護機構は、実際の中性抄紙工程においても使用されているアラムのリテンション機構を説明するためにも、重要な示唆を与える結果であると考えられる。

4. 3. 3. ロジンエマルション粒子のアルカリ安定性

カチオン性高分子である PAE 成分の添加によって、アルカリ領域 (抄紙系 pH 7.5) においてもアルミニウム成分がほぼ最大のリテンション効率で保持されることが確認されたが、その一方でロジンサイズ剤のリテンション量は、PAE 無添加時 (1.16mg/g) と比較すると、その低下は若干抑制されているものの、PAE 添加時の抄紙系 pH 6.0 の場合と比較すると、明らかに減少 ($6.49\text{mg/g} \rightarrow 2.12\text{mg/g}$) しており、このロジンサイズ成分の減少は PAE 無添加時のアルミニウム成分の脱着現象では説明できない。つまり、パルプ繊維表面のアルミニウム成分のカチオン性サイトに吸着したアニオン性ロジンエマルション粒子のみが繊維表面から脱着していることになる。そこで、ロジンエマルション自体のアルカリ安定性に注目し、水酸イオン

の供給がエマルジョン粒子に与える影響について検討した。Fig. 3-9 に 0.01%ロジンエマルジョン溶液および対照サンプルとしてアルカリ抄紙系で機能する AKD および ASA の可視光 (500nm) 透過度および溶液 pH の変化を示す。エマルジョン溶液は 0.5mmol/l の NaOH 溶液を用いて希釈することによって最終濃度を調整した。その結果、本研究に使用しているアニオン性ロジンサイズ剤のエマルジョン溶液は、アルカリ溶

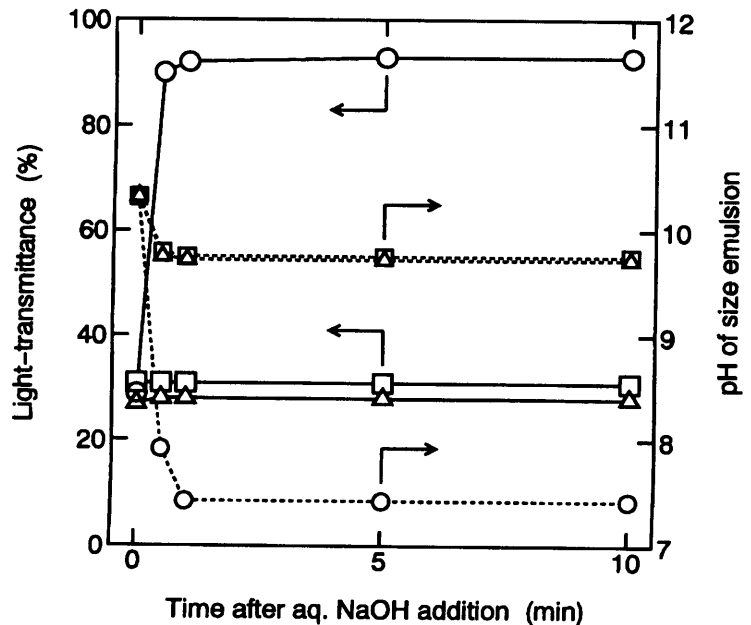


Fig. 3-9 Changes in light-transmittance (solid line) and pH (dotted line) of 0.01 % of rosin size (○), AKD (□) and ASA (△) emulsions by the addition of a dilute aq. NaOH.

液の添加によって急激に可視光の透過光量が増大するとともに溶液 pH が低下した。つまり、ロジンエマルジョン粒子はアルカリ安定性が非常に低く、抄紙系のアルカリ処理の段階でパルプ繊維表面に吸着したロジンエマルジョンの一部が分解および溶出することが示された。この現象は PAE 添加の有無によらないため、PAE 無添加の場合においてもアルミニウムイオンのパルプ繊維からの脱着と同時にロジンエマルジョン粒子の分解および溶出が起こっていると考えられる。その一方で、中性領域で機能する AKD や ASA エマルジョンは同濃度のアルカリ添加で透過光量および溶液 pH にほとんど影響を及ぼさないことから、アルカリ添加に対してエマルジョン形態が安定であることが示された。この結果から、酸性エマルジョンロジンサイズ剤-アルミニウムイオン系サイズ処理システムをアルカリ抄紙系に適用することができない理由は、アルカリ領域において十分なリテンションが達成されないためであり、その原因はパルプ-アルミニウムコンプレックスおよびロジンエマルジョン粒子の双方のアルカリ安定性が低いことに起因していることが判明した。しかし、パルプ繊維上のカチオン性吸着サイトとしてのアラムの機能はカチオン性高分子の併用によってある程度保持することが可能であり、エマルジョン安定剤である界面活性成分の機能設計を含めた高い pH 領域におけるロジンエマルジョン粒子の安定化技術によって、中性抄紙系へ適用拡大が期待される。

5. まとめ

ロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理に特徴的な抄紙系 pH 依存性を各機能性成分のリテンション挙動から検討し、さらにパルプ繊維中の吸着接点を明らかにすることで、ロジン系サイズ処理システムの詳細なリテンション機構を解明した。また、実際の抄紙系を想定したカチオン性高分子添加剤の併用が、ロジンサイズ成分のリテンションおよびサイズ発現に及ぼす影響についても検討を行い、以下の知見を得た。

1. ロジン系サイズ処理システムの特徴である抄紙系 pH 依存性(抄紙系 pH の上昇に従ってサイズ性が低下する現象)について、アニオン性ロジンエマルジョンの吸着接点である繊維表面のアルミニウム成分に着目した結果、抄紙系内の水酸イオン濃度が高くなると急激にアルミニウム成分のカチオン性が低下し、最終的には水酸化アルミニウムフロックとして脱着する($\text{pulp-Al}^{2+} \rightarrow \text{pulp-Al(OH)}^+ \rightarrow \text{pulp-Al(OH)}_2 \rightarrow \text{pulp} + \text{Al(OH)}_3 \downarrow$)ため、ロジン成分を繊維に定着させる機能が消失することが判明した。
2. 抄紙系に添加されたアルミニウムイオンのパルプ繊維上の吸着接点について検討した結果、これまで提唱されてきたセルロース水酸基ではなく解離性カルボキシル基の支配的な影響が確認された。ウェットエンドにおいてアルミニウムイオンがパルプ中のカルボキシル基と塩形成(pulp-COOAl^{2+})することによって、その吸着部位の近傍をカチオン化して、系内のアニオン成分(ロジンエマルジョン粒子や水酸イオンなど)のカチオン性吸着サイトとして機能することが示された。
3. ロジン-アラム系サイズ処理システムにカチオン性高分子 PAE を併用することによって、パルプ繊維上に付加的なカチオン性吸着サイトが形成され、ロジンサイズ成分のリテンション量およびサイズ性の向上が促進された。その一方で、ロジンエマルジョンの凝集も進行するためシート中のサイズ成分量に対するサイズ効果(サイズ付与効率)は低下し、アラム無添加のロジン-PAE 系では巨大なロジンフロックの形成によりサイズ効果が発現しなかった。
4. PAE 併用アラム-ロジン系サイズ処理システムにおいても抄紙系 pH 依存性が確認されたが、アルミニウム成分自体のリテンションは保持され、水酸イオン濃度の上昇に伴うアルミニウム成分の脱着が PAE 成分のカチオン性サイトによって抑制される効果が示唆された。しかし、ロジンエマルジョン粒子は水酸イオン濃度の上昇に伴って分解および

溶出するため、サイズ成分のリテンション量は減少してサイズ性も消失した。

5. パルプ繊維中のカルボキシル基を接点としてアルミニウムイオンを媒介成分としたアニオン性ロジンエマルションの吸着挙動は、カルボキシル基の解離度、アルミニウムカチオンの荷電、ロジンエマルションの安定性などが抄紙系 pH の変化に鋭敏であり、ロジン-アラム系サイズ処理システムの抄紙系 pH 依存性の要因となっていることが判明した。また、抄紙系 pH によって荷電量が変化しない4級アミノ基を有する PAE 成分の併用は、凝集によるロジン成分のリテンション向上およびアルカリ条件下におけるアルミニウム成分の保護効果に寄与した。

6. ロジンエマルション-アルミニウムイオン系リテンション機構

第2章および第3章において内添ロジン-アラム系サイズ処理システムにおけるロジン成分とアルミニウム成分のリテンション挙動を中心に定量的な検討を行い、パルプ繊維表面との相互作用の解明を含む詳細なリテンション機構を解明した。Fig. 3-10 にその概要を図解する。まず、ウェットエンド内のパルプ繊維は水分子と接触することによって、そのイオン性官能基であるカルボキシル基 ($pK_a \approx 5$) の一部が解離して、アルミニウムイオンの吸着サイトとして機能しており、パルプ懸濁系に硫酸アルミニウムを添加するとアルミニウムイオンは速やかにパルプ繊維表面上および内部に存在している解離性カルボキシル基に吸着することでカチオン性吸着サイトを形成する ($\text{pulp-COO}^- + \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{pulp-COOAl}^{2+}$)。アラムの添加によって抄紙系は酸性になっているが、一部のアルミニウムイオンは系内の水酸イオンと不可逆的に反応して水酸化アルミニウムを形成 ($\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$) してフロック状で繊維に定着する可能性もある[49]。また、アルミニウムイオンの対イオンである硫酸イオンは、水分子とともにアルミニウムイオンに配位しているが、系内の水酸イオンとより安定なイオン交換反応を進行させるために、パルプ繊維にほとんど吸着することができない[50]。その後、アルミニウムイオンの吸着によって形成されたパルプ中のカルボキシル基のアルミニウム塩構造は系内の水酸イオンと逐次反応するため、その荷電特性(カチオン性)は経時的に変化していく ($\text{pulp-COOAl}^{2+} \rightarrow \text{pulp-COOAl}(\text{OH})^+ \rightarrow \text{pulp-COOAl}(\text{OH})_2$)。この反応速度は抄紙系 pH (水酸イオン濃度) に左右されるため、酸性条件下より中性領域の方がアルミニウム成分のカチオン性およびリテンション量に及ぼす影響が大きい。続いて抄紙系にロジンサイズ剤を添加すると、アニオン性ロジンエマルションは、アルミニウムイオンとの塩形成によってカチオン化

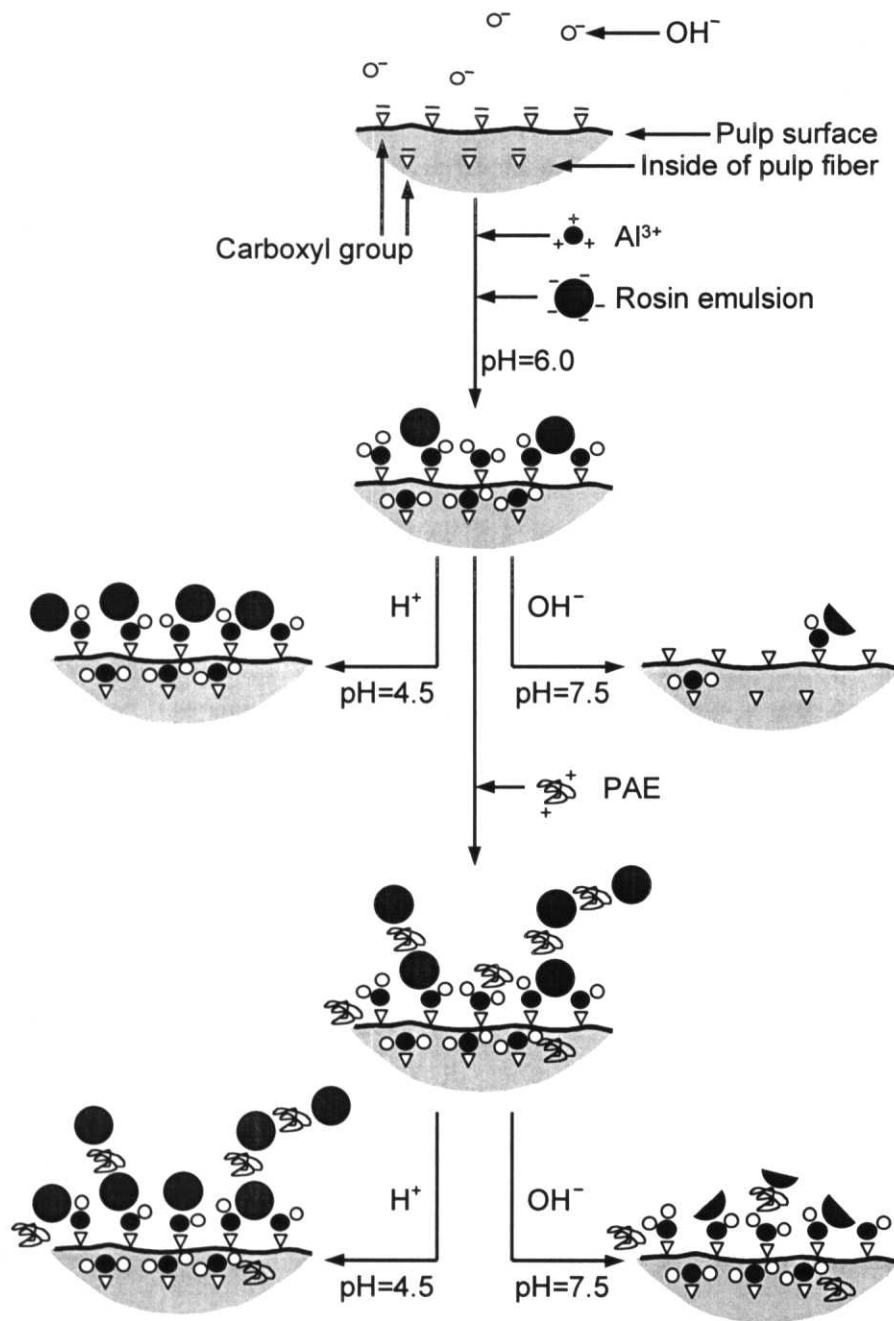


Fig. 3-10 Schematic representation of retention mechanism in emulsion rosin size-alum systems.

されたパルプ繊維表面上のカルボキシル基に吸着する。ただし、アルミニウムイオンとロジンエマルションではその粒径や荷電特性が異なるために、全てのカチオン性サイトにロジンエマルション粒子がアクセスすることはできない。この状態の抄紙系を酸処理することによって抄紙系 pH を下げると、パルプ中のカルボキシル基のアルミニウム塩(水酸化物)から水酸イオンの一部が中和され($\text{pulp-COOAl(OH)}_2 \rightarrow \text{pulp-COOAl(OH)}^+ \rightarrow \text{pulp-COOAl}^{2+}$)、カチオ

ン性を回復した部分に抄紙系内の未吸着のロジンエマルション粒子が追加吸着されてリテンションが向上する。ただし、過度の酸処理はパルプ中のカルボキシル基の解離度の観点から逆効果である ($\text{pulp-COO}^- \rightarrow \text{pulp-COOH}$ あるいは $\text{pulp-COOAl}^{2+} \rightarrow \text{pulp-COOH} + \text{Al}^{3+}$)。また逆に、抄紙系をアルカリ処理することによって抄紙系 pH を上げると、パルプ中のカルボキシル基のアルミニウム塩に水酸イオンが結合して非イオン化し、最終的には微小な水酸化アルミニウム凝集体を形成し、ロジンエマルションのリテンションエイドとしての機能性は完全に消失する ($\text{pulp-COOAl}^{2+} \rightarrow \text{pulp-COOAl(OH)}^+ \rightarrow \text{pulp-COOAl(OH)}_2 \rightarrow \text{pulp-COO}^- + \text{Al(OH)}_3 \downarrow$)。それと同時に、ロジンエマルション粒子の一部が分解され溶出するために、アルミニウム成分およびロジン成分の双方のリテンションが減少する。一方、抄紙系にカチオン性高分子 PAE を添加した場合、その PAE はパルプ繊維上の解離したカルボキシル基、パルプ繊維上に吸着したロジンエマルションの表面、または抄紙系内の未吸着のロジンエマルションなどに吸着して、付加的なカチオン性サイトとしてロジンサイズ成分のリテンション量を増加させる。この状態の抄紙系を酸処理することによってより酸性領域に移行させると、PAE 無添加時と同様の効果によってロジンサイズ成分のリテンション量が増加する。また逆に、抄紙系をアルカリ処理することによって抄紙系 pH を上げると、ロジンエマルションの一部が同様に分解され溶出することによってリテンション量が減少する一方で、添加されたアルカリの水酸イオンがまず PAE に吸着されることによって、パルプ繊維中のカルボキシル基に結合したアルミニウム塩の解離が抑制される。このように、パルプ中のカルボキシル基およびアルミニウムイオンは抄紙系 pH の変化に伴って連続的にその構造を変化させるため、アルミニウムイオンおよびロジンサイズ成分のリテンション挙動を検討する上で、抄紙系 pH の影響を常に考慮する必要がある。同様に、ロジンエマルションのアルカリ安定性等の要因は、直接的にロジンサイズ成分のリテンション量に反映している。PAE は安定なカチオン性を有する付加的なカチオン性サイトとしてのみならず、結果的にアルカリ領域におけるアルミニウムのリテンション保護機能を有する。しかしアラム無添加系で PAE のみを使用すると、その高い荷電密度によりロジンエマルションが凝集してサイズ性付与効率が著しく低下することから、結果として十分なサイズ性は発現しない。総括すると、ロジン-アルミニウムイオン系におけるリテンション機構は、全てイオンの相互作用による挙動として捉えられ、抄紙系 pH (水酸イオン濃度) に影響を受けやすい複数のイオン性成分の競合反応として説明することができる。

7. ロジン分量によるサイズ効果の評価

ロジン-アルミニウムイオン系における詳細なリテンション機構を定量的に検討した結果、一般的な抄紙条件において調製された手すきシートのサイズ効果およびロジンサイズ分量は非常に高い相関を示すことが確認され、シート中のロジンサイズ分量からそのシートのサイズ効果の評価する、またはその逆の評価が可能であることが示された (Fig. 3-11)。しかし、全てのサイズ処理シートにおいて例外なくこの相関が成り立つわけではなく、実際、ロジンサイズ分量から考えると十分なサイズ効果を発現するはずのシートにおいて、良好なサイズ効果が得られていない場合も確認された。その顕著な例が、PAE 内添系においてエマルジョンロジンサイズ剤を添加した場合であり、サイズ発現に十分な量のサイズ成分が保持されていても、著しく凝集した疎水成分はシートのマクロなサイズ発現に寄与することができなかつた。単純なロジン-アラム系においては分散性の影響があまり重要でない(おそらくほぼ同程度の分散性が維持されている)ので、サイズ分量とサイズ効果が比例関係を示したが、より現実的な系においてはシート

中のサイズ成分の分布状態を検討する必要があることを示唆している。また、抄紙系 pH を下げた場合も急激にロジンサイズ成分のリテンション量が増加するが、同様にリテンション量に対応するだけのサイズ効果は得られていない。特に、シート中のアルミニウム量が少量である場合に、その傾向が顕著に現れることから、ロジン成分のリテンション促進のみならずサイズ付与効率向上の観点からも、アルミニウム成分の関与が推測される。いずれにしても、ロジン-アルミニウムイオン系におけるサイズ発現機構を検討する上で、そのリテンション機構やロジンサイズ成分およびアルミ

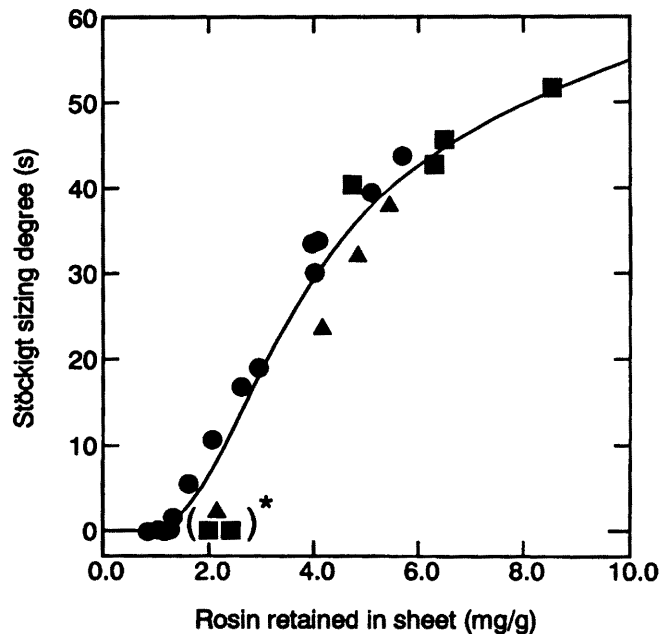


Fig. 3-11 Relationships between rosin size content and sizing degrees of handsheets prepared with alum (0-2 %) and emulsion rosin size (0-1.5 %) at pH 6-7 (●), with alum (0-2 %) and emulsion rosin size (1%) at pH 4.5 (▲), and with alum (0-2 %), emulsion rosin size (1 %) and PAE (0.1 %) (■).
*These values excluded from the relationship.

ニウムのリテンション量を評価する必要があることは明白であるが、リテンション量だけでは解決することが出来ないサイズ発現に関する現象も存在することから、次章以降でさらに検討を行う。

参考文献

- [1] Ehrhardt S. M., Gast J. C., *Proc. TAPPI Papermakers Conf.*, pp. 181-187 (1988).
- [2] Davison R. W., *J. Pulp Pap. Sci.*, **14**(6), J151-J159 (1988).
- [3] Thode E. F., Gorham J. R., Atwood R. H., *Tappi J.*, **36**(7), 310-314 (1953).
- [4] Thode E. F., Htoo S., *Tappi J.*, **38**(12), 705-709 (1955).
- [5] Thode E. F., Gorham J. R., Humler R. W., Woodberry N. T., *Tappi J.*, **38**(12), 710-716 (1955).
- [6] Davison R. W., *Tappi J.*, **47**(10), 609-616 (1964).
- [7] Strazdins E., *Tappi J.*, **48**(3), 157-164 (1965).
- [8] Vandenberg E. J., Spurlin H. M., *Tappi J.*, **50**(5), 209-224 (1967).
- [9] Strazdins E., *Tappi J.*, **60**(10), 102-105 (1977).
- [10] Willson W. S., Duston H. E., *Paper Trade J.*, **117**(21), 223 (1943).
- [11] Price D., *Paper Trade J.*, **125**(21), 256 (1947).
- [12] Cobb R. M. K., Lowe D. V., *Tappi J.*, **38**(2), 49-65 (1955).
- [13] Pokras L., *J. Chem. Educ.*, **33**, 152, 223, 282 (1956).
- [14] Kamutzki W., Krause T., *Das Papier*, **38**(10A), V47-V55 (1984).
- [15] Gess J. M., *Tappi J.*, **72**(7), 77-80 (1989).
- [16] Dumas D. H., *Tappi J.*, **64**(1), 43-46 (1981).
- [17] Roberts J. C., Garner D. N., *Tappi J.*, **68**(4), 118-121 (1985).
- [18] Lindström T., Söderberg G., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **1**(1), 26-33 (1986).
- [19] Lindström T., O'Brian H., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **1**(1), 34-41 (1986).
- [20] Ödberg L., Lindström T., Liedberg B., Gustavsson J., *Tappi J.*, **70**(4), 135-139 (1987).
- [21] Marton J., *Tappi J.*, **74**(8), 187-190 (1991).
- [22] Bottorff K. J., *Tappi J.*, **77**(4), 105-116 (1994).
- [23] Rohringer P., Bernheim M., Werthmann D. P., *Tappi J.*, **68**(1), 83-86 (1985).

- [24] Isogai A., Taniguchi R., Onabe F., Usuda M., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **7**(4), 193-199 (1992).
- [25] Isogai A., Taniguchi R., Onabe F., Usuda M., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **7**(4), 205-211 (1992).
- [26] Taniguchi R., Isogai A., Onabe F., Usuda M., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **8**(4), 352-357 (1993).
- [27] Isogai A., Taniguchi R., Onabe F., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **9**(1), 44-48 (1994).
- [28] Isogai A., *J. Pulp Pap. Sci.*, **25**(7), J251-J256 (1999).
- [29] Isogai A., Onabe F., Usuda M., *Sen'i Gakkaishi*, **48**(11), 649-654 (1992).
- [30] Parks E. J., Hebert R. L., *Tappi J.*, **55**(10), 1510-1514 (1972).
- [31] Wågberg L., Björklund M., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **8**(1), 53-58 (1993).
- [32] Yoshizawa J., Isogai A., Onabe F., *J. Pulp Pap. Sci.*, **24**(6), J213-J218 (1998).
- [33] Ito K., Isogai A., Onabe, *J. Wood Sci.*, **45**(1), 46-52 (1999).
- [34] Ito K., Isogai A., Onabe F., *J. Pulp Pap. Sci.*, **25**(6), J222-J226 (1999).
- [35] Wang F., Wu Z. H., Tanaka H., *Chem. Ind. For. Prod.*, **18**(2), 39-45 (1998).
- [36] Wang F., Wu Z. H., Tanaka H., *J. Wood Sci.*, **45**(6), 475-480 (1999).
- [37] Marton J., Marton T., *Tappi J.*, **66**(12), 68-71 (1983).
- [38] Marton J., Kurrle F. L., *J. Pulp Pap. Sci.*, **13**(1), J5-J9 (1987).
- [39] Marton J., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **4**, 77-80 (1989).
- [40] Bialkowsky H.W., *Paper Trade J.*, **97**(13), 141 (1933).
- [41] Rowland B. W., *J. Phys. Chem.*, **41**(7), 997-1005 (1937).
- [42] Rowland B. W., Bain W. M., *Paper Trade J.*, **110**(17), 237-240 (1940).
- [43] Cordier D. R., Bixler H. J., *Tappi J.*, **70**(11), 99-102 (1987).
- [44] Bottero J. Y., Fiessinger F., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **4**(2), 81-89 (1989).
- [45] Zhang J. F., Chen M. K., Biermann C. J., *Tappi J.*, **80**(1), 271-276 (1997).
- [46] "Carboxyl content of pulp", TAPPI Test Methods T 237 om-93 (1997).
- [47] Danishefsky I., Siskovic E., *Carbohydr. Res.*, **16**, 199-205 (1971).
- [48] Tuyet L. T. B., Hirose J., Iiyama K., Nakano J., *Mokuzai Gakkaishi*, **32**(1), 44-50 (1986).
- [49] Kato M., Isogai A., Onabe F., *J. Wood Sci.*, **44**(5), 361-368 (1998).
- [50] Kitaoka T., Isogai A., Onabe F., *Mokuzai Gakkaishi*, **40**(5), 563-564 (1994).

第4章 ロジン成分のシート内分散凝集挙動とサイズ特性

1. 緒言

内添エマルジョンロジン-アルミニウムイオン系サイズ発現機構におけるロジン成分およびアルミニウム成分のリテンション挙動について、それぞれオンラインメチル化-熱分解 GC 法および蛍光 X 線元素分析法によって定量的に検討することにより、シート中のサイズ成分量とシートのサイズ特性との高い相関が確認され、サイズ発現における重要なメカニズムとしてパルプ繊維表面の解離性カルボキシル基を接点とした機能性成分のイオンの相互作用によるリテンション機構が示された。しかし、低分子量・高荷電密度のカチオン性高分子 PAE 添加系で調製したシートなどで、サイズ発現に対して十分量のサイズ成分が歩留まっているにもかかわらずサイズ効果が発現しないシートも確認されており、SEM 観察の結果からサイズ成分のシート内分散凝集性がシートに及ぼす影響も示唆された。これまでにも、Strazdins[1]によってサイズ成分の分布状態がサイズ効果に与える影響については指摘されていたが、分析法の問題もあり具体的な検討は行われなかった。しかし、近年固体化学分析機器の性能が飛躍的に向上し、特に金属素材の表面分析に適用されてきた X 線光電子分光法 (ESCA) を、有機素材である合成ポリマーの構造解析[2-5]やパルプ化工程後の繊維表面の元素分析[6-11]、さらにはシート表面の紙力増強ポリマーの結合様式同定[12]などに応用する研究例が多数報告されており、同様にサイズ処理シートの ESCA 分析も盛んに行われている。その中でも、Brinen ら[13]による合成高分子系表面サイズ剤分析や、Salvati[14]による AKD・ASA の乾燥被膜表面の分析結果から、サイズシート表面にはサイズ成分の他に乳化剤や安定剤等の両親媒性界面活性成分が多量に存在していることが示唆された。また、Ozaki ら[15]によって内添ロジンサイズ処理シート表面のキャラクタリゼーションが詳細に検討され、EPMA や TOF-SIMS の結果からも、ロジンサイズ成分の表面被覆率は加熱によって向上するが最大でも 50% 程度であることが示された。その他にも、Irvine ら[16]は原子間力顕微鏡 AFM を用いて AKD シート表面の表面エネルギーを走査し、シート表面には表面自由エネルギーの異なる疎水性部分と親水性部分が不均一に存在していることを示しており、サイズ発現機構を見直す上でも興味深い結果を報告している。いずれにしても、サイズ成分が繊維表面を疎水性単分子皮膜で被覆するサイズ発現機構[17-22]は完全に否定されつつある。

このようにサイズ発現においてシート表面をサイズ成分で完全に被覆する必要がない以上、疎水性サイズ成分の分布状態がサイズ効果に重要であることは明らかであるが、通常酸性エマルジョンサイズ処理では非加熱状態でも良好なサイズ性が発現することから、そのシート内分散性を促進しているメカニズムについて検討する必要があるにもかかわらず、これまでの ESCA 等を用いたサイズ処理シート表面の固体化学分析は、サイズ剤成分のみに着目しているため、特に非加熱状態におけるパルプ繊維表面との相互作用が全く検討されていない。本研究では第3章において、ウェットエンドに添加されるアルミニウム成分の吸着サイトとしてパルプ繊維中のカルボキシル基に着目し、ロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理システムにおけるリテンションサイトとしての支配的な役割を明らかにした。これによると、抄紙系に添加されたアルミニウムカチオンがパルプ繊維中のカルボキシル基と塩を形成し、アニオン性ロジンエマルジョンの吸着接点となっていることから、非加熱状態のロジンエマルジョンの分布は繊維表面のカルボキシル基の分布状態と相関があるのではないかと予想される。また、広葉樹パルプ中のカルボキシル基量は単純計算ではセルロース水酸基量の約 1/300 程度しか存在していないが、Borsa ら[23, 24]はパルプ繊維断面の EDXA 分析の結果、パルプ中のカルボキシル基が繊維内部よりも繊維表面に比較的多く存在すると報告していることから、ロジンエマルジョン粒子は繊維内細孔のカルボキシル基も測定する酸-塩基逆滴定の結果として得られるカルボキシル基の大部分にアクセシブルである可能性も示唆されている。

そこで本章では、パルプ繊維表面のカルボキシル基がリテンション後のサイズ発現に及ぼす影響について検討を行うために、まずパルプ繊維自体の性質を維持したままカルボキシル基を導入する手法について検討した。これまでパルプ繊維およびシート物性に及ぼすパルプ中のカルボキシル基の影響については、セルロース水酸基へのカルボキシル基の導入(カルボキシメチル化)によって検討されており繊維の柔軟性向上や繊維間結合形成能の向上が報告されているが[25-28]、この手法では強アルカリ・有機溶媒混合系でモノクロ酢酸を使用するため、これまでも指摘されているようにアルカリによる膨潤性の変化や水素結合形成に対する影響[29-32]などが懸念される。また、Bjellfors ら[33]が適用した非水系パルプサスペンションに N_2O_4 を作用させるセルロース水酸基の酸化反応は、アルカリの影響と同時に繊維自体へのダメージが不可避的である。そこで本研究では、水系で水溶性多糖類の1級アルコールのみを触媒的にカルボキシル基に修飾する新規酸化システム[34-37]を、不溶性ではあるが親水性のパルプ繊維に応用し、セルロース鎖中の C6 位に存在するメチロール基を高選択的にカル

ポキシシル基に酸化修飾することによるパルプ繊維中のカルボキシシル基量の増加を試みた。まず、この酸化処理システムによってカルボキシシル基を導入したパルプ繊維から調製した手すきシートの基本的物性を検討し、特に紙力強度特性についてはカチオン性高分子 PAE 添加系についても検討を行った。次に、内添ロジン-アラム系サイズ処理を適応して、アルミニウム成分およびロジン成分のリテンション挙動やサイズ発現におけるパルプ繊維中のカルボキシシル基の役割について検討した。

2. TEMPO 酸化処理によるパルプ繊維の表面改質

2. 1. TEMPO 酸化処理によるパルプ繊維へのカルボキシシル基の導入

パルプ繊維中のカルボキシシル基はヘミセルロース由来の他に、化学パルプ化工程および漂白工程においてセルロース主鎖にも酸化的に導入されるが、一般的に漂白クラフトパルプ中には多くても 0.1mmol/g 程度のカルボキシシル基しか存在しないため[38]、非常にマイナーな官能基であるにもかかわらず、抄紙工程においてウェットエンド添加剤の吸着接点として重要な役割を演じている[38-40]。また、繊維中のカルボキシシル基はパルプ物性[27]やシート強度[25]にも寄与することから、カルボキシメチル化によるパルプ繊維へのカルボキシシル基導入が盛んに検討されており、Barzyk ら[28]によってカルボキシシル基の繊維間結合の促進効果も示されている。このように様々な側面から繊維表面のカルボキシシル基が注目されているが、これまで検討されてきたカルボキシメチル化によるカルボキシシル基の導入では、アルカリ処理によるパルプ物性の変化[29-32]が懸念されるため、カルボキシシル基の役割のみを検討することが困難であった。

近年、系内の1級アルコールをカルボキシシル基に特異的に酸化修飾する新規の水溶性ラジカル試薬 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy radical (TEMPO) が市販され、Nooy ら[34, 35]により、NaBr および NaClO 共存下で水溶性多糖類中の1級アルコールのみを TEMPO の触媒的酸化作用によってカルボキシシル基に変換するシステムが提案された。この画期的手法はこれまで水溶性多糖類のみに適用されてきたが、Isogai ら[37]によって不溶性の再生セルロースやマーセル化セルロースを原料に純粋な β -1,4 結合を持つポリグルクロン酸ナトリウム塩(セロウロン酸)の調製が可能となり、セルロース系生物素材の新たな利用法の開拓につながる技術として注目されている。その一方で、これらの手法では製紙工程で用いられているような漂白クラフトパルプから水溶性ポリウロン酸を得ることはできない[37]。しかし、パルプ繊維中

のカルボキシル基はほんの少量で様々なシート機能に関与していることが示唆されており、TEMPO 酸化処理システムを繊維原料としてのパルプ繊維の表面改質に適用することにより、シートの機能改変やウェットエンド添加剤の効果増大への寄与が期待される。また、本研究で検討しているエマルジョンロジナーアルミニウムイオン系サイズ発現機構においてもパルプ中のカルボキシル基は非常に重要な役割を担っていることから、この詳細な検討を行うためにもパルプ繊維中のカルボキシル基量の制御システムは興味深い。そこで、これまで水溶性多糖類やアモルファスセルロースに適用されてきた TEMPO 酸化システムをパルプ繊維に直接適用し、パルプ中に追加的なカルボキシル基の導入を試みた。また、得られたパルプ繊維の物性、パルプシートの強度・光学特性や紙力増強剤 PAE の添加効果を検討し、ウェットエンド添加剤の機能発現への影響についても検討を行った。

2. 2. 実験

2. 2. 1. 試料

パルプ繊維は第2章2. 2. 1. 3. 参照。カチオン性高分子 PAE は第3章4. 2. 1. 参照。パルプ繊維中の1級アルコールをカルボキシル基に酸化修飾する TEMPO 酸化システムの試薬として、TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy radical)、臭化ナトリウム (NaBr)、次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (NaClO, 塩素濃度 5%) (Wako Pure Chemical Industries Ltd.) を使用した。その他の溶媒および試薬類は、全て特級試薬 (Wako Pure Chemical Industries Ltd.) を使用した。

2. 2. 2. パルプ繊維中の1級アルコールの酸化

イオン交換水 750ml に 0.025g の水溶性ラジカル試薬 TEMPO および 0.25g の NaBr を添加し、30 分間攪拌して各試薬を完全に溶解させた後、叩解処理済みの広葉樹漂白クラフトパルプ 10g を加えて十分に分散させた。次に、反応系サスペンションの pH を 0.5N NaOH 添加によって 10.5 に調製し、NaClO 溶液を 2.5-40ml 添加して酸化反応を開始した。酸化処理中の反応系 pH は、0.5N NaOH を適宜添加することによって pH 10.5 を保持し、室温 (20°C) において 2 時間攪拌した (pulp-CH₂OH → [pulp-CHO] → pulp-COONa, Fig. 4-1)。その後、50ml のエタノールを添加して残存試薬を消費し (CH₃CH₂OH → CH₃COONa)、イオン交換水を用いて濾過洗浄を行い、得られたパルプを各抄紙実験に用いた。なお、次亜塩素酸ナトリウム無添加時のパルプ収率からハンドリングロスを出算 (6%) して収率を補正した。また、この酸化システム

においては、1mol の1級アルコールの酸化に 2mol の次亜塩素酸イオンが消費されることから、添加した次亜塩素酸量に対する増加したパルプ繊維中のカルボキシル基量から、見かけ上の反応効率を算出した。また、パルプ中のカルボキシル基量は TAPPI Test Methods[41]に従って、酸-塩基逆滴定法によって測定した。

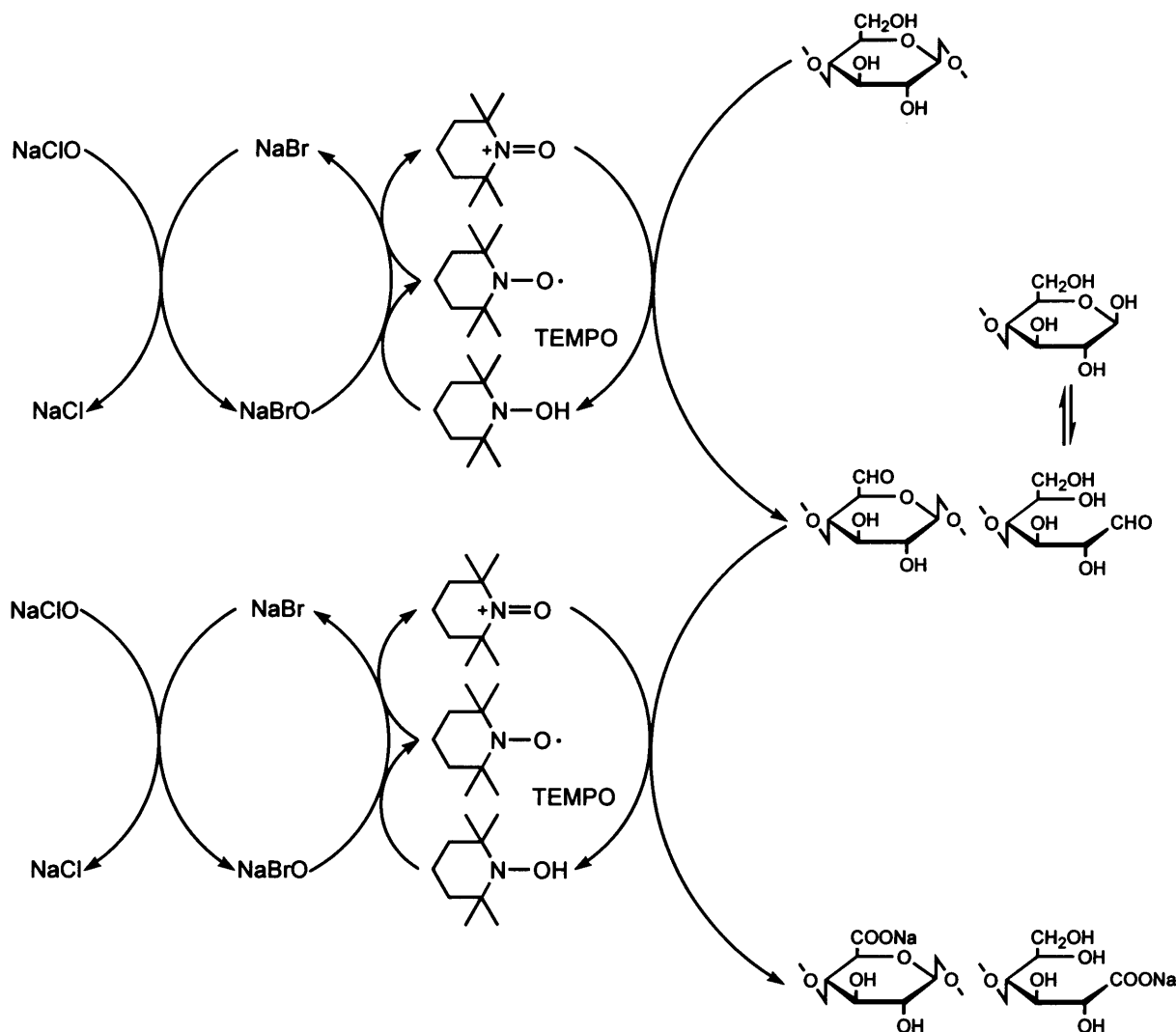


Fig. 4-1 Conversion of primary alcohol groups of carbohydrates to carboxyl ones by the TEMPO-mediated oxidation with NaBr and NaClO.

2. 2. 3. パルプ繊維の重合度測定

TEMPO 酸化処理パルプ繊維の重合度を粘度法によって測定した。セルロース溶剤として、水系アルカリ溶剤の 0.5mol/l Cupriethylenediamine hydroxide (Cuen) [42]と非水系溶剤の

SO₂-diethylamine-dimethylsulfoxide solution (SO₂-DEA-DMSO) [43]を使用した。

2. 2. 4. 手すきシートの調製

第2章2. 2. 2. および2. 2. 3. に従って手すきパルプシートを作製した。カチオン性高分子PAEを添加(0-0.2%)する場合、添加3分後に脱水・抄紙した。

2. 2. 5. シートの保水値測定

TEMPO酸化処理がパルプ繊維の保水性に与える影響を検討するために、シート状で保水値(Water retention value, WRV)を測定した。湿潤パルプシート約1gを15分間遠心処理(×2500g, 20℃)を行い、以下の式で保水値WRVを算出した。WRV(%)=(Ww-Wd)/Wd×100, ただし、Ww: 遠心処理後のサンプル重量(g)、Wd: シートの絶乾重量(g)。

2. 2. 6. 物性試験

2. 2. 6. 1. 乾燥引張り試験

調湿処理済み手すきシートを幅1.5cm×長さ13cmに裁断して、試料のスパンを10cmに設定し、標準の引張り試験機(Tensilon UTM-III-100, Toyo Baldwin Ltd.)を用いて、引張り速度10mm/minの条件下で引張り試験を行った[44]。

2. 2. 6. 2. 湿潤引張り試験

調湿処理済み手すきシートを幅1.5cm×長さ13cmに裁断して、イオン交換水中に約10分間浸漬した。その後、余分な水滴を水切りした試料を上下3枚ずつのフィルターペーパー(No.2, Advantec Toyo Ltd.)およびプラスチックプレートを用いて挟みこみ、さらにプレートを一定圧力下で6往復クーチ(2.2kPa)を行い、湿潤状態(固形分濃度60%)のシートサンプルを調製した。得られた湿潤試料のスパンを10cmに設定し、標準の引張り試験機(Tensilon UTM-III-100, Toyo Baldwin Ltd.)を用いて、引張り速度10mm/minの条件下で引張り試験を行った[45]。

2. 2. 6. 3. 引裂き試験

調湿処理済み手すきシートを幅6.3cm×長さ10cmに裁断して、水平に設置された標準の引裂き試験機を用いて引裂き強度の測定を行った[46]。

2. 2. 6. 4. 耐折試験

調湿処理済み手すきシートを幅 1.5cm×長さ 10cm に裁断して、一定の張力負荷(9.8N)条件下において、標準の耐折試験機を用いて耐折強度の測定を行った[47]。

2. 2. 6. 5. 白色度および不透明度

調湿処理済み手すきシートに対して、標準の色差計(Topscan TC-1800, Tokyo Denshoku Ltd.)を用いて、標準白色度[48]および不透明度[49]の測定を行った。

2. 2. 6. 6. 光沢

調湿処理済み手すきシートに対して、標準の光沢計(Multi-Gloss 268, Minolta Ltd.)を用いて、シート表面光沢の測定を行った[50]。

2. 2. 6. 7. その他の物性試験

その他の物性試験として、各種パルプの濾水時間測定[51]や、調湿処理済み手すきシートの紙厚測定[52]および見かけ密度測定[53]等を行った。

2. 2. 7. シート中の PAE 成分の定量分析

シート中の微量有機成分であるカチオン性高分子PAEは、同じ有機化合物であるロジン成分と比較して熱分解性が高く添加量も少ないため、熱分解GCによる定量は非常に困難である。そこで、微量分析炉を装備した燃焼装置(NC-90A, Shimadzu Ltd.)を用いてシート中の微量窒素成分を定量して、PAE成分の1ユニット中の窒素含有量から換算してPAE成分量とした。測定はHe雰囲気下で燃焼用酸素を供給して、反応炉温度830℃、還元温度540℃の条件で行った。

2. 2. 8. その他の実験

シート中のアルミニウム成分の定量分析は第2章2. 2. 6. 参照。シート中のカルシウム成分の定量分析は第2章2. 2. 6. に準じて行った。

2. 3. TEMPO 酸化処理によるパルプ繊維の改質処理

パルプ繊維表面の微量官能基であるカルボキシル基が、紙の基本的物性およびウェットエ

ンド添加剤の機能性発現に与える影響を検討するために、穏和な水系酸化処理によるパルプ繊維表面の化学改質を行った。Fig. 4-1 に示す反応機構より、この酸化処理システムは酸化反応の進行に従って酸化試薬である TEMPO 自体は還元されるが、臭化ナトリウムおよび次亜塩素酸ナトリウムの存在下では非常に効率的に TEMPO 試薬が酸化されるため、酸化反応全体においては、TEMPO 試薬と臭化ナトリウムは触媒的に作用して次亜塩素酸ナトリウムのみが消費される。また、セルロース繊維中の C6 位のメチロール基の1級アルコールのみならず、還元末端に存在するアルデヒド基も一連の酸化処理工程中にカルボキシル基に変換される。そこで、水溶性ラジカル試薬 TEMPO および臭化ナトリウムを一定量添加した水系反応媒体に、次亜塩素酸ナトリウムを所定量添加することによって調製したパルプ繊維のカルボキシル基量を Fig. 4-2 に示す。次亜塩素酸ナトリウムの添加量に従ってパルプ繊維中のカルボキシル基量が増加し、約 0.47mmol/g で飽和に達した。これは元のパルプ繊維中に含まれるカルボキシル基量の約 8 倍であり、グルコースユニット当たりのカルボキシル基導入量は 0.08 に相当する。また、Fig. 4-3 に示されるように、酸化処理パルプの収率は 95% 以上であり、危惧された解離基の導入によるセルロース鎖の水可溶化による収率低下は起こっていないことが示された。なお、セルロース誘導体であるカルボキシメチルセルロース(CMC)においても、置換度 0.1~0.2 程度では全く水溶性を示さないことが知られている。その一方で、次亜塩素酸ナトリウムの添加量に対するパルプ繊維へのカルボキシル基の導入量で示される酸化反応の効率については、最大でも約 40% 程度の低い効率を示し、添加量の増加に伴って約 20% 以

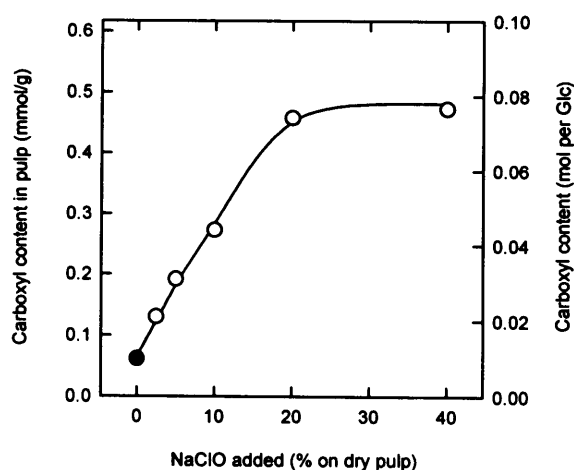


Fig. 4-2 Carboxyl content of the original and oxidized pulps. Glc: Glucose residue. ●: Original pulp.

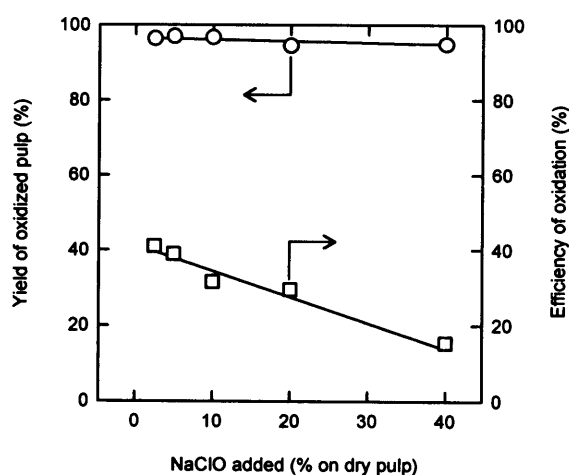


Fig. 4-3 Yields of oxidized pulps and efficiency of oxidation by TEMPO-NaBr-NaClO system.

下にまで低下した (Fig. 4-3)。これは、パルプ繊維を構成しているセルロース鎖中の1級アルコールの全てが、酸化反応に対して同等の活性を有していないことが原因と考えられる。おそらくはパルプ繊維に存在するセルロースの1級アルコールの中でも、繊維表面の非晶領域に存在するメチロール基が優先的に酸化活性を示したものと予想されることから、使用した広葉樹漂白クラフトパルプの結晶化度(約 60%)を考慮して再計算すると、グルコースユニット当たりのカルボキシル基の最大導入量は約 0.2 に達し、単純に計算した導入量以上のカルボキシル基がパルプ繊維表面に導入されている可能性が示唆された。

次に、TEMPO 酸化処理によるパルプ繊維の重合度への影響について検討を行った。Fig. 4-4 に、水系 Cuen システムおよび非水系 SO₂-DEA-DMSO システムによって測定されたパルプ繊維の重合度を示す。セルロース溶剤によってパルプ繊維の重合度の値は大きく異なり、Cuen システムでは次亜塩素酸ナトリウム添加量の増加に従って重合度 200 まで急激に低下したが、SO₂-DEA-DMSO システムでは約 500 程度に抑制された。この現象はセルロースの酸加水分解によるレベルオフ重合度の傾向と酷似しているが、TEMPO 酸化システムは pH 10.5 のアルカリ条件下で行っているため酸加水分解ではなく、C6 位のメチロール基がカルボキシル基に酸化されることによるβ-脱離の影響と考え

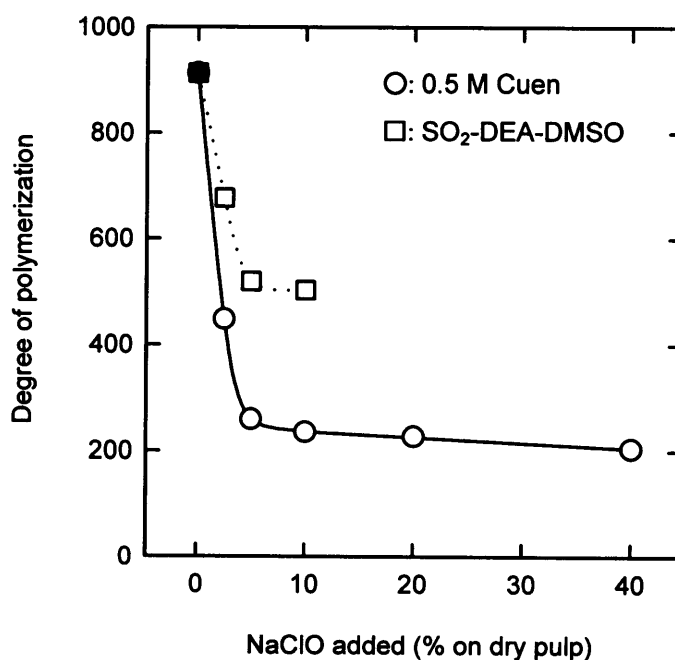


Fig. 4-4 Degree of polymerization of the original and oxidized pulps. DEA: diethylamine, DMSO: dimethylsulfoxide. ●, ■: Original pulp.

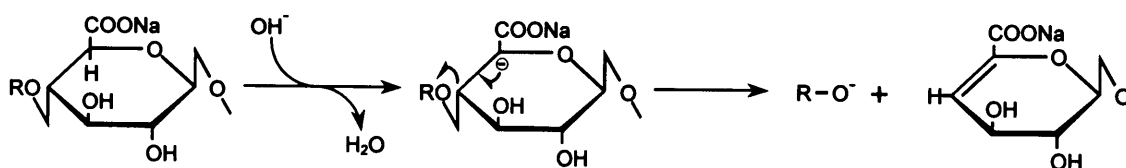


Fig. 4-5 Cleavage of β -1,4-glycoside bond of the oxidized pulp under alkaline conditions.

られる (Fig. 4-5) [35, 37]。特に、Cuen システムはアルカリ性セルロース溶剤であるため、粘度測定用試料調製時にさらに重合度の低下が促進されたものと思われる。また、得られた TEMPO 酸化処理パルプ物性として、保水値と濾水度について検討を行った (Fig. 4-6)。その結果、少なくともパルプ繊維中のカルボキシル基量が 0.06mmol/g~0.47mmol/g までは、パルプ繊維の保水性および濾水性に全く影響し

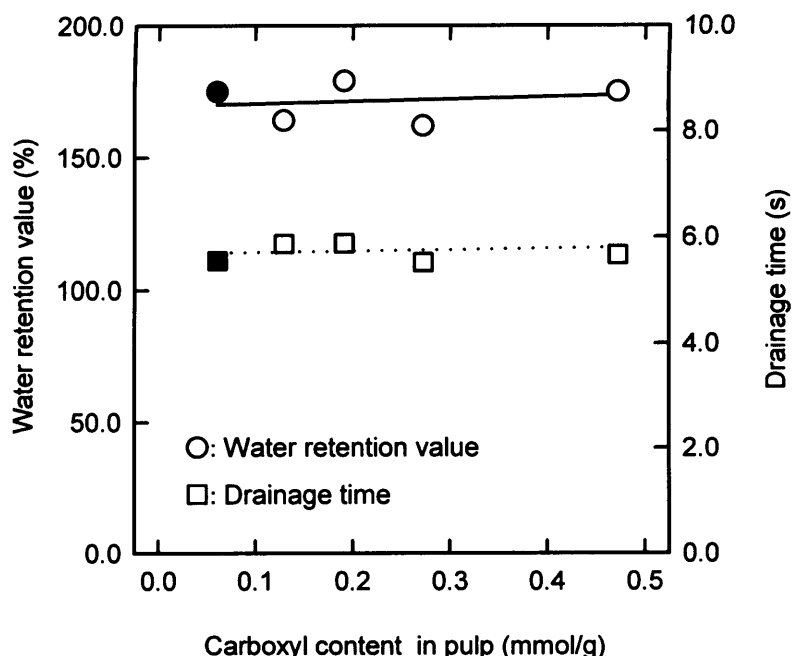


Fig. 4-6 Water retention value of the original and oxidized pulps, and the drainage times for handsheet-making. ●, ■: Original pulp.

ないことが判明した。パルプ中のカルボキシル基がフリー型あるいは抄紙用水として使用した水道水によりカルシウム塩型になっている可能性もあったが、0.01N の NaOH でパルプ中のカルボキシル基をナトリウム塩型にイオン交換しても保水値が変化しなかったことから、これまでに報告されたカルボキシメチル基導入によるパルプの膨潤性の向上 [26-28] と全く異なる挙動が示された。通常カルボキシメチル化の場合、強アルカリ処理によってパルプ繊維内にアルカリが浸透し、かつカルボキシメチル基がパルプ繊維内にも導入されるため、セルロース繊維内の部分的な水素結合が開裂してパルプの膨潤性が著しく向上する。しかし、TEMPO 酸化処理の場合、反応系 pH が 11 以下であるためアルカリによるパルプの膨潤性への影響がほとんどなく、かつカルボキシル基がおそらくパルプ繊維表面にのみ導入されるため、基本的なパルプ物性に与える影響が少ないと考えられる。そのため TEMPO 酸化処理は、製紙用繊維原料として使用する場合に必要不可欠な良好な濾水性を維持したまま、パルプ繊維中にカルボキシル基を導入することが可能な新規酸化システムとしての利用が期待される。

最後に、パルプ繊維中に導入したカルボキシル基のイオン交換能を検討した。日本における製紙工程で使用される抄紙水の大部分は、多量のマグネシウムイオンやカルシウムイオ

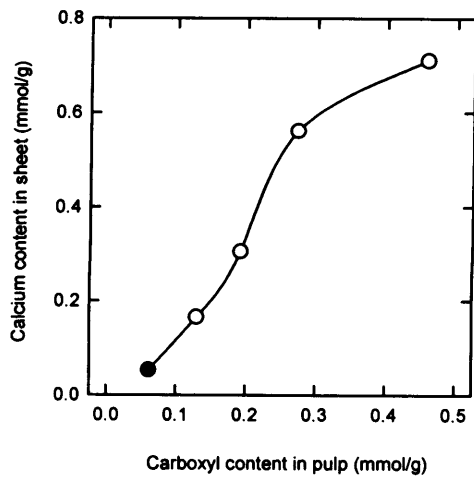


Fig. 4-7 Calcium content of handsheets prepared with the original and oxidized pulps. ●: Original pulp.

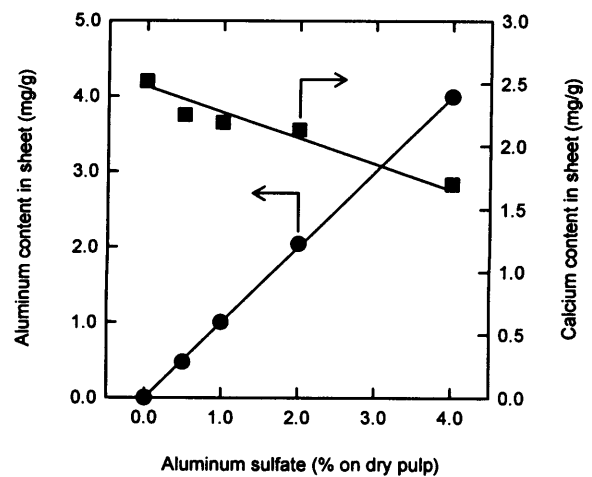


Fig. 4-8 Aluminum and calcium contents of handsheets prepared with alum (0-4 %) and the original pulp.

ンを含有する硬水であるため、多様な製紙薬品とのウェットエンドにおけるイオンの相互作用に大きく影響していると考えられる。本研究で使用した抄紙用水も約 0.6mmol/l の Ca^{2+} イオンを含む標準的な硬水であり、この用水を使用してパルプシートを調製したところ、パルプ繊維中のカルボキシル基の増加とカルシウムの吸着量との間に高い相関が確認された (Fig. 4-7)。また、この抄紙系に硫酸アルミニウムを添加すると、アルミニウム成分のリテンション量の増加に伴ってカルシウム成分の吸着量が減少した (Fig. 4-8)。抄紙系にはアニオン性トラッシュをはじめとする種々の妨害物質が混在しているため、定量的なイオン交換反応は起こらないが、Parks ら[38]が報告したパルプ繊維中のカルボキシル基を接点とした $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 不可逆的イオン交換作用を支持する結果であり、パルプ繊維中のカルボキシル基が抄紙系内のカチオン成分を吸着していることが改めて示された。

2. 4. TEMPO 酸化パルプによるシートの物性変化

水溶性ラジカル試薬 TEMPO を用いた水系の酸化反応によって、セルロース鎖中の C6 位のメチロール基をカルボキシル基に酸化修飾したパルプ繊維を用いて手すきシートを調製し、パルプ繊維へのカルボキシル基の導入が手すきシートの物性に与える影響について検討した。Fig. 4-9 にパルプシートの見かけ密度、Fig. 4-10 に引裂き強度・耐折強度とパルプ繊維中のカルボキシル基量との相関を示す。見かけ密度はパルプ繊維中のカルボキシル基量の増加に伴

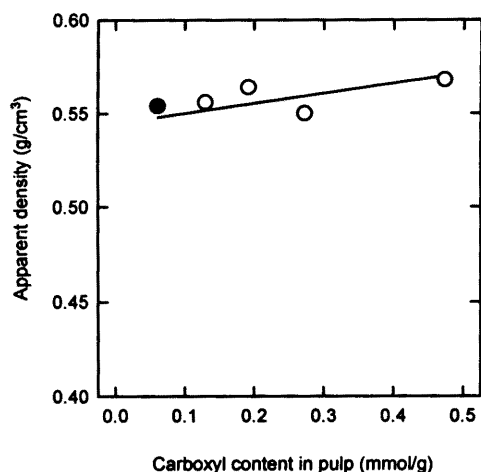


Fig. 4-9 Apparent density of handsheets prepared from the original and oxidized pulps. ●: Original pulp.

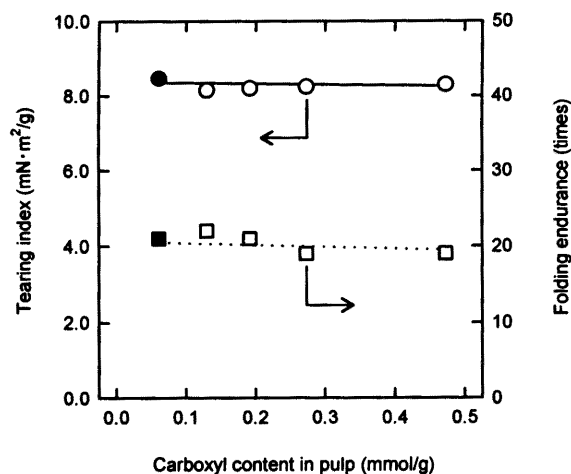


Fig. 4-10 Tearing index and folding endurance of handsheets prepared from the original and oxidized pulps. ●, ■: Original pulp.

って若干増加傾向を示した。また、引裂き強度および耐折強度はカルボキシル基量に関係なくほぼ一定の値を示し、TEMPO 酸化処理工程で起こると予想されるセルロース鎖のβ-脱離による単繊維強度の低下は確認されなかったことから、置換度 0.08 程度までなら繊維へのダメージは少ないと考えられる。次に、Fig. 4-11 に示す乾燥引張り強度については繊維中のカルボキシル基の増加に従って微増するとともに、裂断点における伸びは急激に減少した。また、応力-歪み曲線から求めたヤング率はカルボキシル基量と高い相関を示し、TEMPO 酸化処理によってパルプシートの弾性が向上し塑性が減少することが示された。Barzyk ら[28]はウェットプレス圧と繊維間結合面積との相関が繊維中のカルボキシル基量に依存していることから、カルボキシル基による繊維間結合形成への寄与を提唱しており、TEMPO 酸化パルプシートの物性についても同様に、パルプ繊維表面のカルボキシル基による付加的な繊維間結合の形成によって、シートのマク

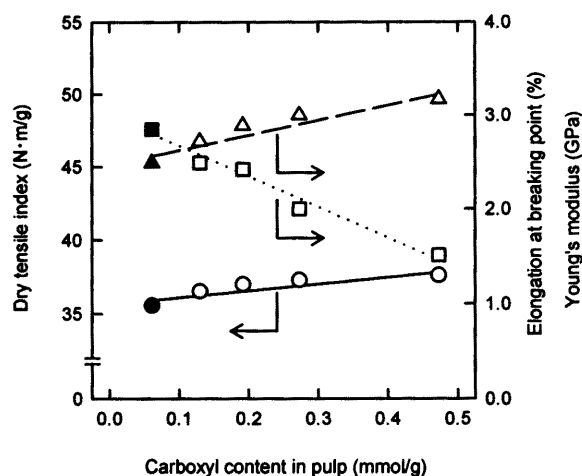


Fig. 4-11 Dry tensile index (○), elongation at the breaking point (□) and Young's modulus (△) of the handsheets. ●, ■, ▲: Original pulp.

口な構造へ影響したものと考えられる。つまり、TEMPO 酸化処理システムでは、パルプ繊維内部の特性に変化を与えることなく、繊維表面を化学改質することが可能である。

また、シートの光学特性については酸化反応に使用する次亜塩素酸ナトリウムの塩素漂白効果により副次的に白色度が向上したが、シートの見かけ密度の増加や繊維間結合の向上のマイナス効果として、シート中のカルボキシル基の増加に伴う不透明度の低下傾向が確認された (Fig. 4-12)。その一方で、表面光沢については明瞭な向上を示し、おそらくパルプ繊維中のカルボキシル基含有量の増加によって繊維自体の柔軟性が向上し、シート表面のラフニングの改善が促進されたものと思われる (Fig. 4-13)。これらの結果から、ウェットエンドにおけるパルプ繊維の基本的性状に影響することなく化学的な表面効果のみを付与されたシート中のパルプ繊維ネットワークにおいて、パルプ繊維表面に導入されたカルボキシル基ではあるが繊維自体の柔軟性をやや向上させることにより各繊維間の接触面積を拡大し、同時に接触部位の繊維間結合形成の促進に寄与することによって、シート構造や物性に影響を及ぼしていることが示唆された。

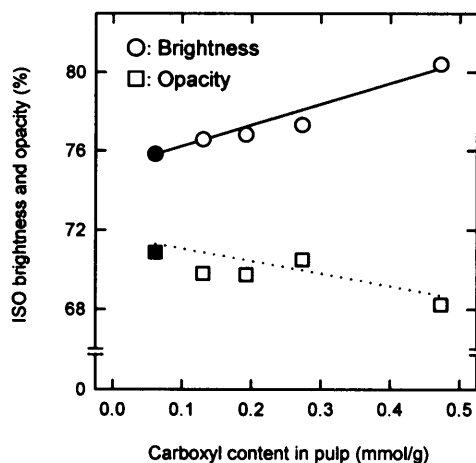


Fig. 4-12 Brightness and opacity of handsheets prepared from the original and oxidized pulps. ●, ■: Original pulp.

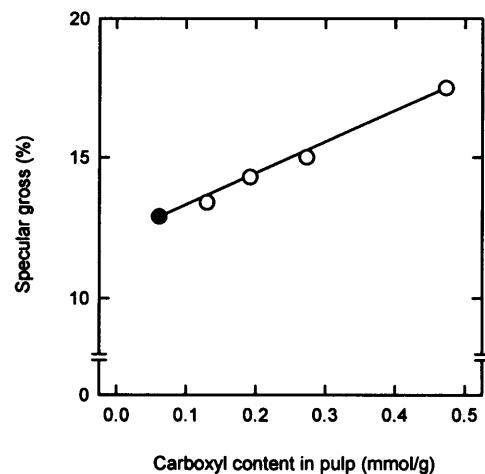


Fig. 4-13 Specular gloss of handsheets prepared from the original and oxidized pulps. ●: Original pulp.

2. 5. PAE 添加シートの強度特性におけるカルボキシル基の影響

酸化処理によって段階的にカルボキシル基を導入したパルプ繊維から調製した手すきシートの強度特性について、湿潤紙力増強剤であるカチオン性高分子 PAE を内添することで、パ

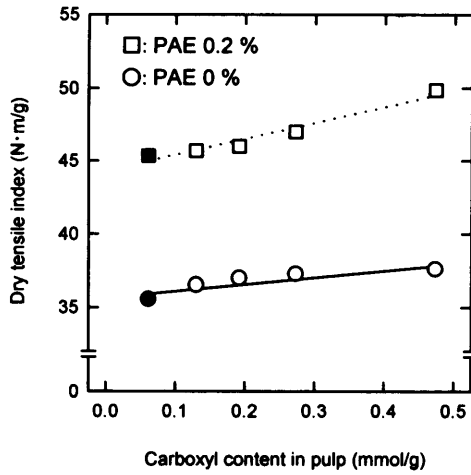


Fig. 4-14 Relationships between carboxyl content of the original and oxidized pulps and dry tensile index with and without PAE of 0.2 % on dry weight of pulp. ●, ■: Original pulp.

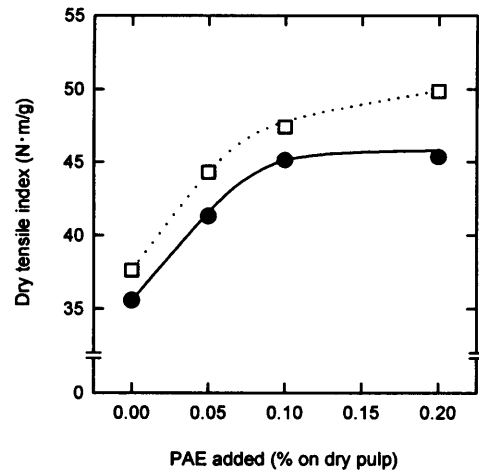


Fig. 4-15 Effects of PAE addition level on dry tensile index of handsheets prepared from pulps with carboxyl contents of 0.06 (original pulp, ●) and 0.47 mmol/g (oxidized pulp, □).

ルプ繊維中のカルボキシル基がシートの強度発現およびウェットエンド添加剤の機能性発現に与える影響を詳細に検討した。まず、Figs. 4-14, 4-15 に乾燥紙力強度に及ぼす PAE 添加量とパルプ繊維中のカルボキシル基量との相関を示す。Fig. 4-11 にも示したように、パルプ繊維中のカルボキシル基量の増加のみによる乾燥紙力強度の向上効果は最大で約 5.8% にとどまったが、PAE を内添することでシート強度は著しく向上した。

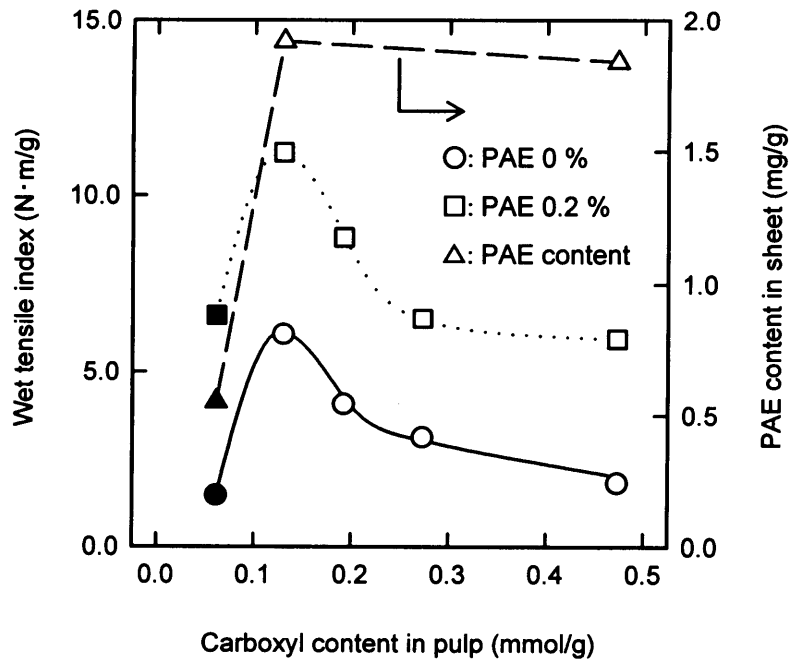


Fig. 4-16 Relationships between carboxyl content of the original and oxidized pulps and wet tensile index with and without PAE of 0.2 % on dry weight of pulp. PAE contents of the handsheets were calculated from the nitrogen contents. ●, ■, ▲: Original pulp.

また、カルボキシル基量が多い程 PAE の添加効果が向上し、カルボキシル基量 0.47mmol/g のパルプ繊維を用いた PAE 0.2% 添加シートは、元のパルプシートの約 1.4 倍の強度を発現した。次に、Fig. 4-16 に湿潤紙力強度に及ぼす PAE 添加量とパルプ繊維中のカルボキシル基量との相関を示す。湿潤引張り強度の傾向は乾燥引張り強度と異なり、PAE を添加しない TEMPO 酸化処理パルプシートにおいてもカルボキシル基量が約 2 倍 (0.06→0.13mmol/g) になることで湿潤強度が約 4 倍に向上した。しかし、過剰なカルボキシル基の導入は湿潤強度の低下を引き起こし、最終的には元の強度にまで低下した。また、PAE を添加することによって湿潤紙力強度はさらに向上し、カルボキシル基量が約 2 倍になることによって、PAE のリテンション効率は 90% 以上となり、カルボキシル基量 0.47mmol/g まで PAE 成分のリテンション量は維持された。しかし、湿潤紙力強度特性については PAE 無添加系と同様の傾向を示し、TEMPO 酸化処理により繊維中に導入されたカルボキシル基は、PAE の4級アミノ基とイオンの相互作用によるリテンション量の向上と、水に対する親和性の増大による湿潤強度の低下を同時に引き起こしていると考えられる。Fig. 4-17 に PAE 0.2% 添加時に最大の湿潤強度を発現したカルボキシル基量

0.13mmol/g の TEMPO 酸化処理パルプ繊維を用いて調製したシートの湿潤強度に与える PAE 内添効果を示す。オリジナルパルプでも PAE の内添によって湿潤強度は向上するが、ある一定の PAE 添加量で強度の向上は飽和する。しかし、パルプ繊維への適量のカルボキシル基の導入によって、PAE 内添による湿潤強度向上効果が促進され、非常に高い湿潤紙力強度が発現し、カルボキシル基量 0.13mmol/g のパルプ繊維を用いた PAE 0.2% 添加シートは、元のパルプシートの約 7.6 倍の湿潤紙力強度を発現した。つ

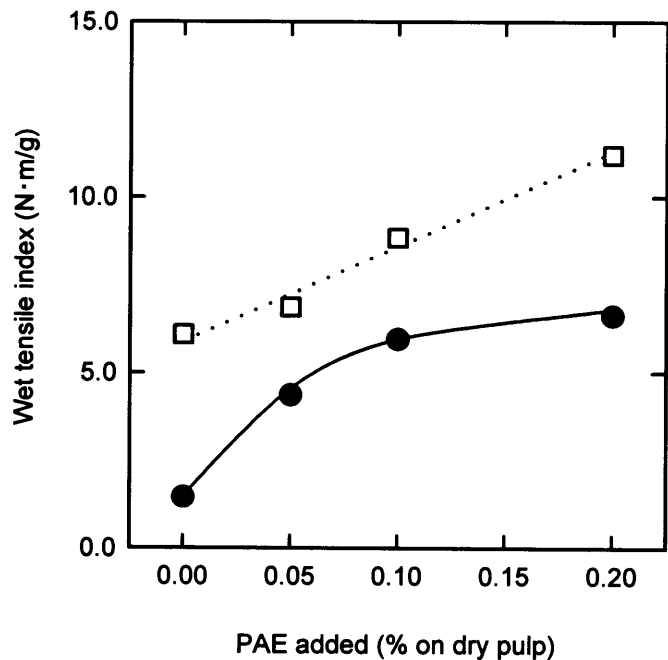


Fig. 4-17 Effects of PAE addition level on wet tensile index of handsheets prepared from pulps with carboxyl contents of 0.06 (original pulp, ●) and 0.13 mmol/g (oxidized pulp, □).

まり、TEMPO 酸化処理パルプシートにおいては、パルプ繊維中のカルボキシル基の増加が引き起こす繊維間結合力の増大による強度の向上と親水性の付与による強度の低下とのバランスによって最終的な強度特性が決定され、カチオン性高分子添加剤である PAE の効果についても、カルボキシル基量の増加による PAE リテンション量の増加と強度の向上が見られた。これらの現象から、パルプ繊維中の微量官能基であるカルボキシル基が、シートの強度特性とウェットエンド添加剤のシートへのリテンションおよび機能性発現に多大な影響を及ぼしていることが確認され、パルプ繊維の化学的改質の明瞭な効果が示された。

3. パルプ繊維表面のカルボキシル基のサイズ発現における役割

3. 1. TEMPO 酸化処理パルプを用いたロジン系サイズ処理

TEMPO 酸化処理によってセルロース鎖中の C6 位に存在するメチロール基をカルボキシル基に酸化修飾したパルプ繊維は、繊維の膨潤性や強度にほとんど影響することなく繊維表面の化学的性質を改質することが可能であることが示された。適量のパルプ繊維中のカルボキシル基は紙力強度(特に、湿潤状態における引張り強度)の向上に寄与し、カチオン性高分子 PAE のリテンション効率および強度発現も促進した。また、本研究の主題であるロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理についても、パルプ繊維中のカルボキシル基がリテンションエイドであるアルミニウム成分の吸着接点となっており、そのカチオン性吸着サイトにアニオン性ロジンエマルジョンが吸着していることから、リテンション機構における重要な役割を担っていることが判明している。さらに、パルプ繊維中のカルボキシル基を利用しないリテンションシステムでは良好なサイズ効果が発現しないことから、リテンション後のサイズ発現に対するシート中のカルボキシル基の作用も示唆されている。これまでもシート中のサイズ成分の状態とサイズ性との関係については、シート表面のサイズ成分の固体化学分析を中心に行われており、サイズ剤の違いや加熱処理によって、シート表面のサイズ剤由来成分の化学状態や被覆率が変化することは指摘されている[13-15]が、サイズ成分およびリテンションエイドと繊維表面との化学的相互作用については全く検討されていない。そこで本研究では、TEMPO 酸化処理システムによってカルボキシル基量を増加させたパルプ繊維を用いて内添エマルジョンロジンサイズ処理を行い、シートを構成するパルプ繊維中のカルボキシル基がリテンション挙動およびその後のサイズ特性に与える影響を検討した。

3. 2. 実験

3. 2. 1. 試料

サイズ剤、アラム、パルプ繊維等は第2章2. 2. 1. 参照。その他の溶媒および試薬類は、全て特級試薬(Wako Pure Chemical Industries Ltd.)を使用した。

3. 2. 2. TEMPO 酸化処理パルプ

本章2. 2. 2. 参照。添加した次亜塩素酸ナトリウム量と得られたパルプ繊維中のカルボキシル基量との相関を Fig. 4-18 に示す。

3. 2. 3. 手すきシートの調製

第2章2. 2. 2. および2. 2. 3. に従って、攪拌中のパルプサスペンションにアラム(0.5-4.0%)→エマルジョンロジンサイズ剤(0.5%)の順で添加した。その後、0.01N HCl を抄紙系 pH 4.5 の平衡状態に至るまで添加して調整し、3分後に脱水・抄紙した。

3. 2. 4. その他の実験

シート中のロジン成分の定量分析は第2章2. 2. 5. 参照。シート中のアルミニウム成分の定量分析は第2章2. 2. 6. 参照。ステキヒトサイズ度試験は第2章3. 2. 3. 参照。サイズ処理シートの電子顕微鏡観察は第3章4. 2. 3. 参照。

3. 3. パルプ中のカルボキシル基がサイズ発現に与える影響

内添ロジン系サイズ処理におけるパルプ繊維中のカルボキシル基量の影響を検討するために、TEMPO 酸化処理によってカルボキシル基量を増加したパルプ繊維を用いて内添サイズ処理シートを調製し、シートのサイズ特性およびロジン成分とアルミニウム成分のリテンション挙動との相関を検討した。なお、対照パルプ繊維も TEMPO 無添加系(NaBr および NaClO を含む)酸化反応溶液で処理しており、かつ TEMPO 酸化処理パルプシートはカルボキシル基

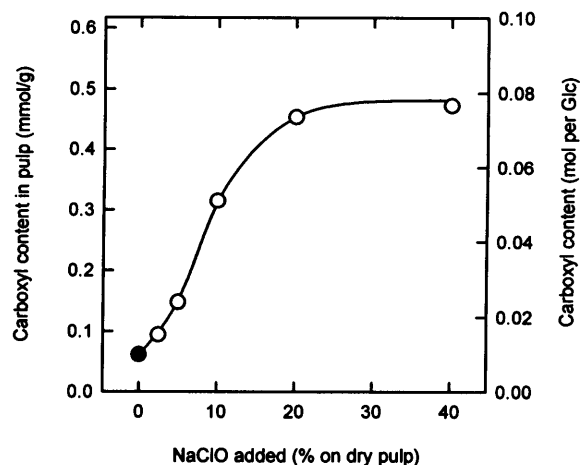


Fig. 4-18 Carboxyl content of the original and oxidized pulps. Glc: Glucose residue. ●: Original pulp.

量に関係なくサイズ効果が全く発現しないことは確認済みである。まず、リテンションエイドであるアルミニウム成分のリテンション挙動を検討した結果、Fig. 4-19 に示すようにパルプ繊維中のカルボキシル基に関係なくアラム添加量に比例してアルミニウム成分がシート中に導入されており、約 70% 程度のリテンション効率を示した。アルミニウムイオンの吸着接点が増加しているのでアルミニウム成分のリテンション効率の向上が期待されたが、その効果はほとんど確認されなかった。この結果は、Katoら [54]によって検証されたアラム多量添加系においても、実際の抄紙系ではアルミニウムフロックの形成により、対パルプ 4% アラム添加程度まではアラム添加量とシート中のアルミニウム成分量が比例関係を示す結果と一致している。また、ロジン成分のリテンション挙動については、リテンションエイドであるアラム添加によって増加しているが、約 70% のリテンション効率で飽和に達した (Fig. 4-20)。しかし、アラム少量添加領域では、パルプ繊維中のカルボキシル

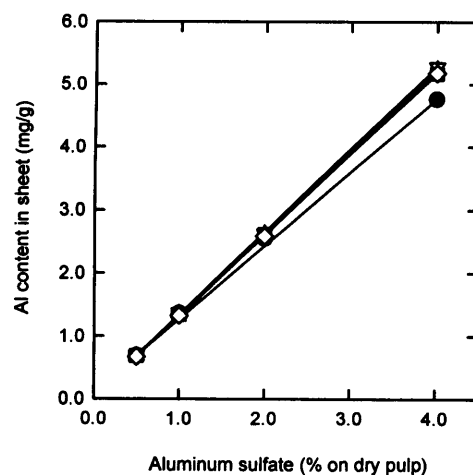


Fig. 4-19 Aluminum content of handsheets prepared from the original and oxidized pulps with alum (0.5-4 %). ●: Original pulp. □: 0.09, △: 0.15, ▽: 0.31, ◇: 0.45 mmol/g COOH of oxidized pulp.

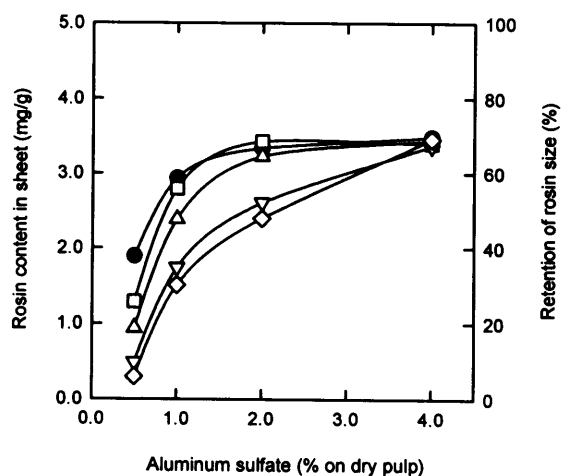


Fig. 4-20 Rosin content of handsheets prepared from the original and oxidized pulps with alum (0.5-4 %). ●: Original pulp. □: 0.09, △: 0.15, ▽: 0.31, ◇: 0.45 mmol/g COOH of oxidized pulp.

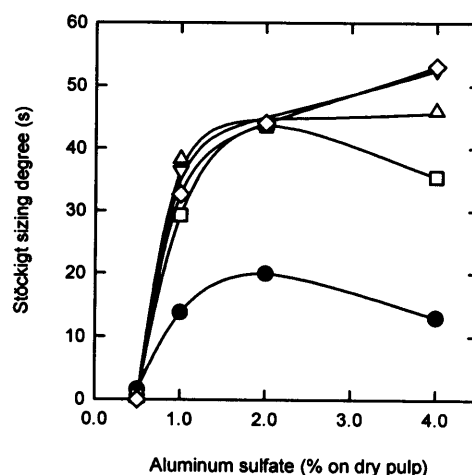


Fig. 4-21 Sizing degrees of handsheets prepared from the original and oxidized pulps with alum (0.5-4 %). ●: Original pulp. □: 0.09, △: 0.15, ▽: 0.31, ◇: 0.45 mmol/g of COOH, Oxidized pulp.

基量がロジン成分のリテンション挙動に大きな影響を与えていることが示された。これらのシートのサイズ特性を Fig. 4-21 に示すが、通常アラムのみをリテンションエイドとして利用したロジンエマルジョンサイズ処理では、シート中のロジン含有量とサイズ効果との間には高い相関が認められるにもかかわらず、シート中のカルボキシル基量によってはサイズ特性に大きな差違が生じており、シート中のカルボキシル基はサイズ成分のリテンション後のサイズ発現にも影響を及ぼしていることが示された。そこで、添加したロジンサイズ剤量は同じ(対絶対乾パルプ重量当り 0.5%)であるので、今後はアラムの添加量ごとにシート中のカルボキシル基量とサイズ効果・リテンション挙動との相関を詳細に検討した。

まず、アラム 0.5% 添加系(Fig. 4-22)においては、TEMPO 酸化未処理パルプ繊維を用いた場合に弱いサイズ性が発現しているが、カルボキシル基量の増加と共にサイズ性は消失した。添加したアルミニウム成分はカルボキシル基量と無関係に歩留まっており、抄紙系 pH はパルプ繊維中のカルボキシル量やアラム添加量によらず一定(pH 4.5)であるため、カチオン性サイトとして機能するアルミニウム成分量は同程度存在していると思われるが、サイズ成分のリテンション量はカルボキシル基の増加に伴って徐々に減少した。次に、アラム 1.0% 添加系(Fig. 4-23)においては、カルボキシル基量 0.15mmol/g(元のパルプ繊維の約 2.5 倍)において

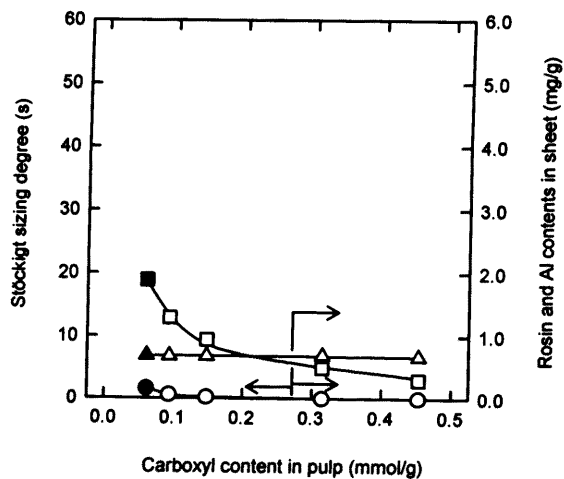


Fig. 4-22 Sizing degrees (○), rosin content (□) and aluminum retention (△) of handsheets prepared from the original and oxidized pulps with alum (0.5 %) and emulsion rosin size (0.5 %) at pH 4.5. ●, ■, ▲: Original pulp.

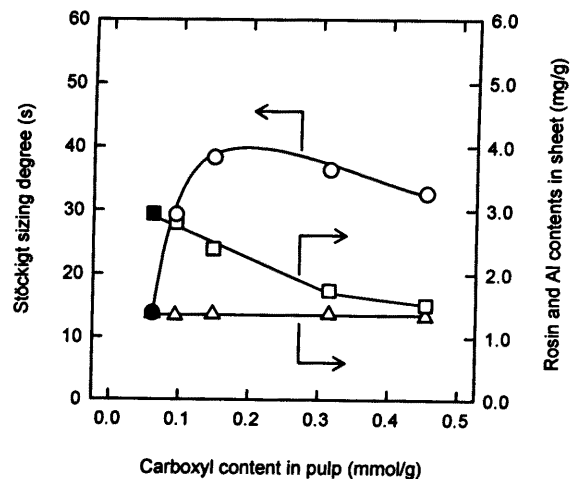


Fig. 4-23 Sizing degrees (○), rosin content (□) and aluminum retention (△) of handsheets prepared from the original and oxidized pulps with alum (1 %) and emulsion rosin size (0.5 %) at pH 4.5. ●, ■, ▲: Original pulp.

最大のサイズ性を発現し、その後カルボキシル基量の増加と共にサイズ効果は徐々に低下した。また、ロジン成分量は Fig. 4-22 と同様に一様に低下しており、サイズ性の初期上昇に対するシート中のサイズ含有量との相関が完全に逆転している。さらに、アラム 2.0% 添加系 (Fig. 4-24) においても同様に、ロジン成分のリテンション量とサイズ度が一致していないが、サイズ性の低下は抑制され、パルプ繊維中のカルボキシル基量の増加に伴ってサイズ成分のリテンション量に対するサイズ発現効率が向上している。ロジンサイズ成分のリテンション量がパルプ繊維中のカルボキシル基量と負の相関を示す理由として、TEMPO 酸化処理によってパルプ繊維に導入されたカルボキシル基 (pulp-COONa) がウェットエンドにおいて解離することで繊維表面の負荷電が増大し、アニオン性エマルション粒子とのイオンの反発によってサイズ成分のリテンションが妨げられたものと考えられる。アラム 4.0% 添加系 (Fig. 4-25) ではパルプ繊維中のカルボキシル基量と無関係にアルミニウム成分およびロジン成分がほぼ最大効率で保持されており、パルプ繊維中のカルボキシル基量に対して十分量のアルミニウム成分を供給する抄紙条件下においては、シートのサイズ効果とカルボキシル基量が高い相関を示した。つまり、パルプ繊維中の吸着サイトと添加されたサイズ剤成分の静電的なバランスが最終的なリテンション量および機能性発現を左右することが示された。実際、アルミニ

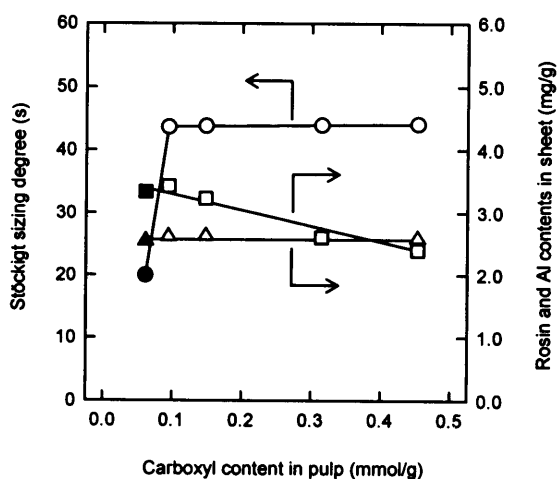


Fig. 4-24 Sizing degrees (○), rosin content (□) and aluminum retention (△) of handsheets prepared from the original and oxidized pulps with alum (2 %) and emulsion rosin size (0.5 %) at pH 4.5. ●, ■, ▲: Original pulp.

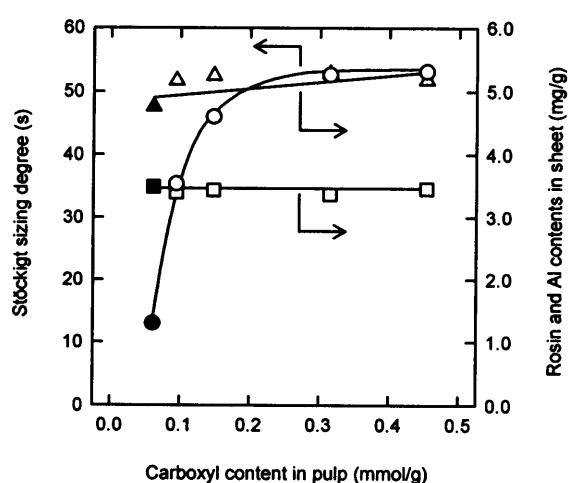


Fig. 4-25 Sizing degrees (○), rosin content (□) and aluminum retention (△) of handsheets prepared from the original and oxidized pulps with alum (4 %) and emulsion rosin size (0.5 %) at pH 4.5. ●, ■, ▲: Original pulp.

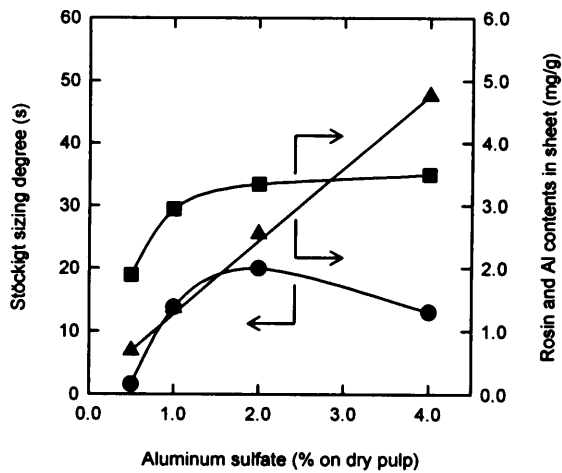


Fig. 4-26 Sizing degrees (●), rosin content (■) and aluminum retention (▲) of handsheets prepared from the original pulp (COOH content: 0.06 mmol/g) with alum (0.5-4 %) and emulsion rosin size (0.5 %) at pH 4.5.

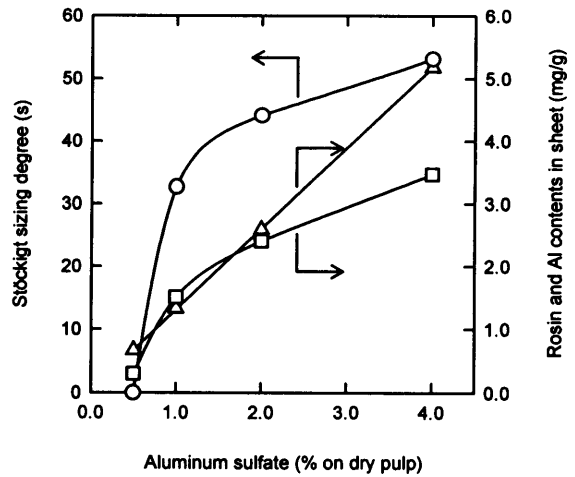


Fig. 4-27 Sizing degrees (○), rosin content (□) and aluminum retention (△) of handsheets prepared from the oxidized pulp (COOH content: 0.45 mmol/g) with alum (0.5-4 %) and emulsion rosin size (0.5 %) at pH 4.5.

ウム成分のリテンション量はパルプ繊維中のカルボキシル基量に対してほぼ無関係に高い効率でシート中に保持されており、またアラムの過剰添加領域においては、サイズ発現に必要なロジンサイズ成分量が十分に確保されているにもかかわらず、シートのサイズ特性にはあまり反映されていない。例えば TEMPO 酸化未処理パルプの場合、アラムの添加量が多すぎるとサイズ剤のリテンション量が同じでもサイズ効果が低下する (Fig. 4-26) のに対して、豊富なカルボキシル基が存在する抄紙系においてはアラムの添加に従ってサイズ剤のリテンション量が増加すると共にサイズ性が向上する (Fig. 4-27)。つまり、パルプ繊維に吸着したアルミニウム成分の内、カルボキシル基を接点として吸着するアルミニウム成分 (pulp-COOAl²⁺ など) が良好なサイズ発現に寄与しており、パルプ繊維中のカルボキシル基量に対して過剰なアルミニウム成分は逆にサイズ効果を引き下げていると考えられる。これらの結果から、パルプ中の解離したカルボキシル基量と (見かけ上) 等モル量のアルミニウムカチオンを、抄紙系内の水酸基との競合反応を回避できる pH 領域において吸着・形成したカチオン性サイトに、ロジンエマルジョンを効率よく吸着させるシステムがモデル的には非常に有効であることが示された。

3. 4. シート中のロジンサイズ成分の電子顕微鏡観察

シート中のロジン成分およびアルミニウム成分のリテンション量が同じであっても、シート中のカルボキシル基量によってシートのサイズ効果が全く異なることから、パルプ繊維中のカルボキシル基量がサイズ発現に支配的な役割を担っていることが示された。その要因を検討するために、パルプ繊維中のカルボキシル基量、アラムおよびエマルジョンロジンサイズ剤添加量を制御して調製した手すきシートの電子顕微鏡観察を行った。Fig. 4-28 にロジンサイズ処理シート(非加熱)のプレート面のSEM写真を示す。SEMによるエマルジョン粒子およびアルミニウム成分の観察は既報に従い、本研究においても直径約400nmのロジンエマルジョン粒子[55]およびアルミニウムフロック微粒子[54]が観察された。まず、パルプ繊維中のカルボキシル基量に対して供給されたアルミニウム成分が少量の場合、十分なロジンサイズ成分がシート中に保持されないため、観察されるシート表面のサイズエマルジョン粒子数は非常に少なかった(Fig. 4-28A)。また、過剰なアルミニウム成分を添加した場合、アルミニウム成分とロジンサイズ成分の巨大な凝集体が形成され、シート中に保持されたロジンサイズ成分量に対して十分なサイズ効果が得られない要因となっていることが判明した(Fig. 4-28B, C)。このようなアルミニウムカチオンによるアニオン性ロジンエマルジョン粒子の凝集挙動は、アラム無添加-PAE添加系でも観察されたサイズ性に寄与しないロジン凝集体の状況と類似している(Fig. 3-6)。しかし、パルプ繊維中のカルボキシル基を増加させることによって不要なアルミニウムフロックの形成が抑制され、同じアラム添加量であってもシート表面にアルミニウムフロック微粒子が全く観察されなくなり、かつパルプ繊維表面にロジンエマルジョン粒子が均一に吸着される現象が確認された(Fig. 4-28A', B', C')。その結果、ロジンエマルジョン粒子が凝集することなく高いシート内分散性を維持することが可能となり、良好なサイズ効果の発現に寄与することから、サイズ発現効率に対するパルプ繊維中のカルボキシル基の重要性が示された。このようにロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理シートにおいては、サイズ成分のリテンション量に対するサイズ効果がパルプ繊維中のカルボキシル基量と高い相関を示し、SEM観察の結果からサイズ成分のシート内分散凝集状態へのパルプ繊維中のカルボキシル基の関与が示された。

4. まとめ

ロジン-アルミニウムイオン系リテンション機構において吸着接点として機能しているパ

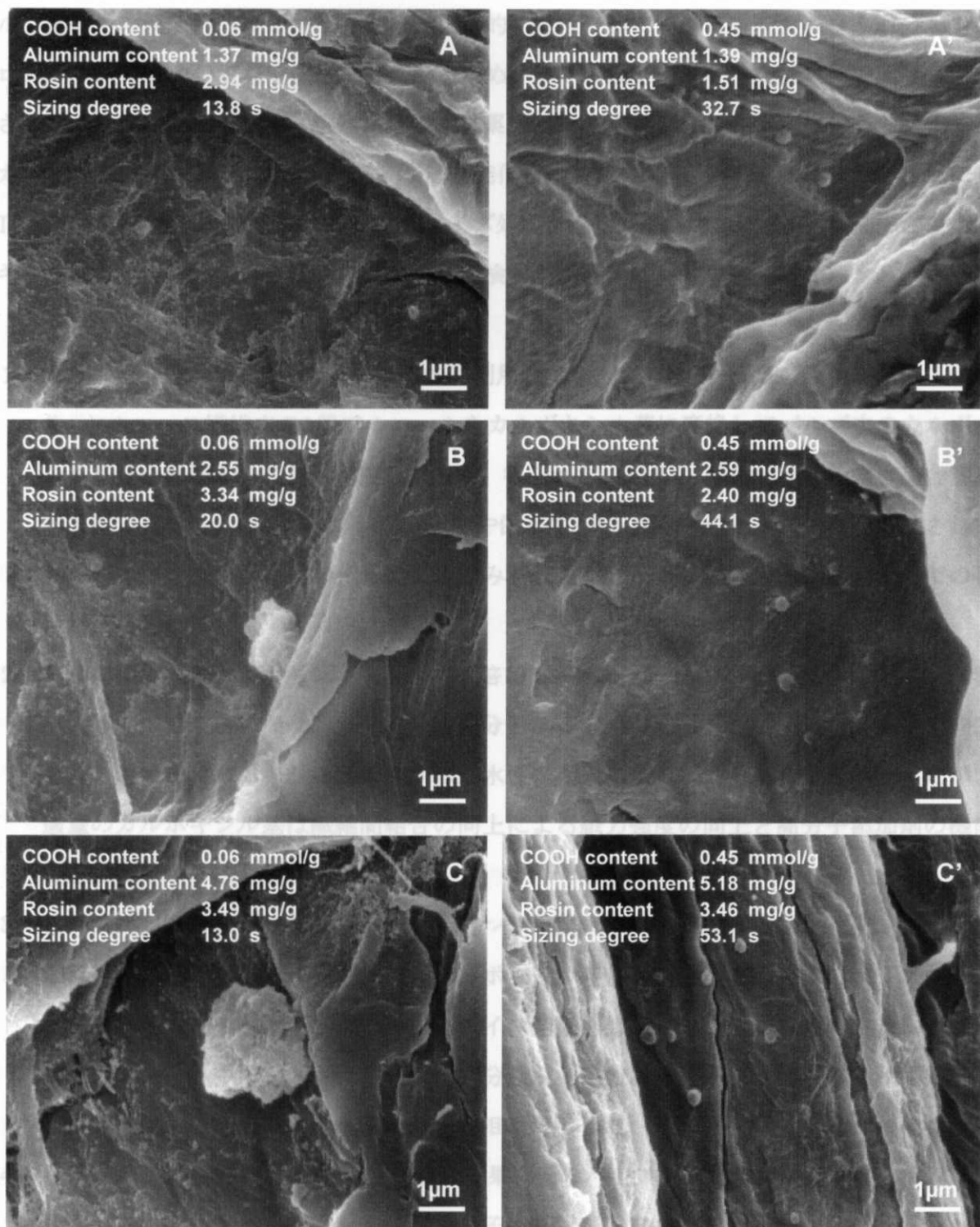


Fig. 4-28 Scanning electron microphotographs of surfaces of handsheets prepared from the original (COOH content: 0.06 mmol/g) and oxidized pulps (COOH content: 0.45 mmol/g) with alum (1-4 %) and emulsion rosin size (0.5 %) at pH 4.5.

ルプ繊維中の解離性カルボキシル基は、結果的に繊維表面におけるアルミニウム成分およびロジンサイズ成分の定着位置となっているため、サイズ成分のシート内分布への関与が予想された。そこで、まず新規水溶性ラジカル試薬 TEMPO を用いたパルプ繊維中への酸化的なカルボキシル基の導入を試み、得られた機能化パルプ繊維の物性評価を行った。さらに、TEMPO 酸化処理パルプ繊維にロジン系サイズ処理を適用することで、パルプ繊維中のカルボキシル基がサイズ発現に及ぼす影響について検討を行い、以下の知見を得た。

1. 水溶性ラジカル試薬 TEMPO を触媒的に利用した TEMPO-NaBr-NaClO 酸化システムにより、セルロース繊維中の1級アルコールをカルボキシル基に変換してパルプ中のカルボキシル基量を増加することが可能となった。得られた TEMPO 酸化処理パルプは重合度が若干低下したものの、パルプシート強度や保水性・濾水性などのパルプ物性は維持されており、イオン交換能などの化学的性質のみを改質した新規の製紙用繊維原料としての利用が期待される。
2. パルプ繊維中のカルボキシル基量を約 2 倍(0.06→0.13mmol/g)に増加させることで、湿潤紙力強度は約 4 倍になり、カチオン性高分子 PAE の添加によって最大約 7.6 倍まで向上した。過剰なカルボキシル基の導入は親水性の増大による紙力低下を引き起こしたが、適量のカルボキシル基は繊維間結合の向上による紙力強度の向上と高分子添加剤の機能促進に寄与することが示された。
3. TEMPO 酸化処理パルプ繊維をロジン系サイズ処理システムに適用したところ、アラム添加量が少ない場合、パルプ繊維中のカルボキシル基量が増加するに従ってロジン成分のリテンション効率が低下し、その結果サイズ効果も低下した。逆に多量のアラム添加領域では、シート中に導入されたロジン成分量が一定であっても、シートのサイズ効果はパルプ繊維中のカルボキシル基量と高い相関を示した。
4. ロジンサイズ処理シートの SEM 観察の結果、元のパルプ繊維を用いた場合、アラム添加量の増加に従ってロジンエマルジョン粒子の凝集が促進され、ロジン成分のリテンション量に対するサイズ効果の低下要因となっていることが示された。逆に、パルプ繊維中のカルボキシル基量を増加した場合、添加したアルミニウムイオンがフロックを形成することなくパルプ繊維に吸着され、広範囲かつ均一に繊維表面をカチオン化することでロジンエマルジョン粒子のシート内分散性の向上に寄与することが推測された。

5. 通常の抄紙条件下ではシートのサイズ効果はシート中のサイズ成分含有量と比例的な相関を示すが、繊維表面へのカルボキシル基の過剰な導入やアルミニウムカチオンの過剰な供給はいずれもウェットエンドにおける荷電バランスに悪影響を及ぼし、ロジン成分のリテンション低下や凝集促進によるサイズ性の低下を引き起こした。つまり、シートのサイズ効果はシート中のロジン成分量だけではなく、アルミニウム成分量とパルプ繊維中のカルボキシル基量とのバランスにも左右されることから、パルプ繊維側の吸着接点である解離したカルボキシル基にアルミニウムイオンが凝集することなく吸着して形成されたカチオン性サイトにロジンエマルション粒子が定着することによって、サイズ成分のシート内分布が向上し、シート中に導入されたサイズ成分量に対するサイズ発現効率が最適化される機構が示された。

5. ウェットエンド相互作用からサイズ発現機構へ

これまでの研究結果から、エマルションロジンサイズ剤-アルミニウムイオン系サイズ処理システムにおけるリテンション機構や分散凝集作用は、パルプ繊維中の解離したアニオン性カルボキシル基とアルミニウムカチオンおよびアニオン性ロジンエマルションのイオンの相互作用機構であることが示された。具体的には、アルミニウムイオンのパルプ繊維への吸着挙動およびリテンションエイド機能の経時変化、パルプ繊維中の吸着サイトの同定、抄紙系pHのリテンション挙動およびサイズ発現に与える影響、付加的なカチオン性吸着サイトとしてのカチオン性高分子PAEの添加効果、パルプ繊維中のカルボキシル基を媒介したサイズ成分の分散凝集機構などが解明された。その結果、シートのサイズ効果とそのシート中のサイズ成分との間に非常に高い相関が確認され、一定の抄紙条件下において調製されたシートに関してはシートのサイズ効果とそのシート中のサイズ成分を互いに定量的に評価することが可能であることが示された。しかしその一方で、抄紙系内の荷電バランスに起因するサイズ成分の凝集作用などの要因により、シート中のサイズ成分量はそのシートのサイズ効果を反映しない場合もあり、特に実際の抄紙系においては系内のイオン環境が刻々と変化しているため、サイズ効果の制御はさらに困難であると考えられる。このようなエマルションロジン系サイズ処理システムのウェットエンドにおける複雑な挙動は、“固体”パルプ繊維、アルミニウム“イオン”およびロジン“エマルション”という全く形質・性状の異なる3成分間のイオンの相互作用に起因しており、これらの詳細なメカニズムの解明は高度なウェットエンド制

御には必要不可欠であると思われる。本章で検討したシート中のサイズ成分の分散凝集挙動についても、シート中のサイズ成分量とSEM観察から分布を推測するのではなく、より定量的な評価法を検討する必要がある。また、さらに根元的な要素として「水」の挙動は無視できない重要な問題である。水分子が親水的な表面環境あるいは疎水的な表面環境に置かれたとき、どのようなマイクロレベルの分子挙動を示し、またそれらが分子の集合体(水粒子)としてのマクロ挙動(サイズ効果)にどのように影響するのかについても考察する必要がある。紙の液体吸収挙動はコート紙の研究において広く行われており、静的条件下におけるサイズ度や液滴の接触角、さらには動的な液体吸収挙動における「濡れ時間」の現象などが研究されているが、微視的なサイズ成分のキャラクタリゼーションと関連付けてサイズ発現機構の観点から検討された例はなく、サイズ発現機構の解明に向けた今後の重要な研究課題の1つである。

いずれにしても、サイズ成分のリテンション後のサイズ発現機構の観点からこれまでの結果を再検討した場合、ロジン成分のリテンション挙動および分散凝集挙動がパルプ繊維中のカルボキシル基とアラム由来のアルミニウム成分間の相互作用に不可避免的に影響されるため、内添ロジンサイズ処理系においてアラムの添加が不可欠であることには変わりなく、これまでに提唱されたアルミニウムロジネート形成説などの妥当性について検証するためにも、シート中のサイズ成分自体に着目した検討も必要である。仮に、シート中に導入されたサイズ成分のリテンション量と分布状態が同一であれば、当然サイズ成分の疎水性の程度がサイズ効果を左右すると予想されるため、第5章ではシート中のロジン成分の抽出処理・濃縮処理やロジン様疎水性基の導入などによって、サイズ発現に寄与しているシート中のサイズ成分の化学構造や熱力学的挙動などを検討する。

参考資料

- [1] Strazdins E., *Tappi J.*, **64**(1), 31-34 (1981).
- [2] Dwight D. W., Riggs W. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 650-660 (1974).
- [3] Courval G. J., Gray D. G., Goring D. A. I., *J. Polym. Sci. Chem.*, **14**, 231-235 (1976).
- [4] Clark D. T., Peeling J., O'Malley J. M., *J. Polym. Sci. Chem.*, **14**, 543-551 (1976).
- [5] Zhang X., Kang E. T., Neoh K. G., Tan K. L., Kim D. Y., Kim C. Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 625-636 (1996).

- [6] Dorris G. M., Gray D. G., *Cell. Chem. Technol.*, **12**, 9-23 (1978).
- [7] Dorris G. M., Gray D. G., *Cell. Chem. Technol.*, **12**, 721-734 (1978).
- [8] Hua X., Kaliaguine S., Kokta B. V., Adnot A., *Wood Sci. Technol.*, **28**, 1-8 (1993).
- [9] Ben Y., Kokta B. V., Doucet J., Kaliaguine S., *J. Wood Chem. Technol.*, **13**, 349-369 (1993).
- [10] Laine J., Stenius P., Carlsson G., Ström G., *Cellulose*, **1**, 145-160 (1994).
- [11] Koubaa A., Riedl B., Koran Z., *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 545-552 (1996).
- [12] Chen S., Tanaka H., *J. Wood Sci.*, **44**(4), 303-309 (1998).
- [13] Brinen J. S., Calbick J. C., Cody R. D., *Surface Intl. Anal.*, **14**, 245 (1989).
- [14] Salvati L., *PHI Interface*, **12**(4), 10 (1990).
- [15] Ozaki Y., Sawatari A., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **12**(4), 260-266 (1997).
- [16] Irvine J. A., Aston D. E., Berg J. C., *Tappi J.*, **82**(5), 172-174 (1999).
- [17] Yiannos P. N., *Tappi J.*, **45**(1), 150A-153A (1962).
- [18] Strazdins E., *Tappi J.*, **46**(7), 432-437 (1963).
- [19] Dettre R. H., Johnson R. E., *J. Phys. Chem.*, **69**, 1507-1515 (1965).
- [20] Swanson R., *Tappi J.*, **61**(7), 77-80 (1978).
- [21] Strazdins, E., *Tappi J.*, **67**:4, 110-113 (1984).
- [22] Biermann, C. J., *Tappi J.*, **75**:5, 166-171 (1992).
- [23] Kálmán F., Borsa J., Madarász R., Rusznák I., *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 349-352 (1989).
- [24] Borsa J., Ravichandran V., Obendorf S. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 203-207 (1999).
- [25] Ampulski R. S., *Proc. TAPPI Papermakers Conf.*, pp. 9-16 (1985).
- [26] Engstrand P., Sjogren B., Olander K., Htun M., *Proc. 6th Intl. Symp. Wood Pulping Chem.*, pp. 75-79 (1991).
- [27] Zhang Y., Sjogren B., Engstrand P., Htun M., *J. Wood Chem. Tech.*, **14**(1), 83 (1994).
- [28] Barzyk D., Page D. H., Ragauskas A., *J. Pulp Pap. Sci.*, **23**(2), J59-J61 (1997).
- [29] Katz S., Liebergott N., Scallan A. M., *Tappi J.*, **64**(7), 97-100 (1981).
- [30] Katz S., Scallan A. M., *Tappi J.*, **66**(1), 85-87 (1983).
- [31] Scallan A. M., *Tappi J.*, **66**(11), 73-75 (1983).
- [32] Davis N. J., Flitsch S. L., *Tetrahedron Lett.*, **34**, 1181-1184 (1993).
- [33] Bjellfors C., Eriksson K. E., Johanson F., *Svensk Papperstidn.*, **68**(24), 865-869(1965).

- [34] Nooy A. E. J., Besemer A. C., Bekkum H., *Carbohydr. Res.*, **269**, 89-98 (1995).
- [35] Nooy A. E. J., Besemer A. C., Bekkum H., VanDijk J. A. P. P., Smit J. A. M., *Macromolecules*, **29**, 6541-6547 (1996).
- [36] Chang P. S., Robyt J. F., *Carbohydr. Chem.*, **15**(7), 819-830 (1996).
- [37] Isogai A., Kato Y., *Cellulose*, **5**, 153-164 (1998).
- [38] Parks, E. J. and Hebert, R. L., *Tappi J.*, **55**:10, 1510-1514 (1972).
- [39] Wågberg, L. and Björklund, M., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **8** (1) : 53 (1993).
- [40] Yoshizawa J., Isogai A., Onabe F., *J. Pulp Pap. Sci.*, **24**(6), J213-J218 (1998).
- [41] "Carboxyl content of pulp", TAPPI Test Methods T 237 om-93 (1997).
- [42] "Viscosity of pulp (capillary viscometer method)", TAPPI Test Methods T 230 om89 (1997).
- [43] Isogai A., Mutoh N., Onabe F., Usuda M., *Sen'i Gakkaishi*, **45**(7), 299-306 (1989).
- [44] "Tensile breaking properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus)", TAPPI Test Methods T 494 om-88 (1997).
- [45] "Wet tensile breaking strength of paper and paperboard", TAPPI Test Methods T 456 om-87 (1997).
- [46] "Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method)", TAPPI Test Methods T 414 om-88 (1997).
- [47] "Folding endurance of paper (MIT tester)", TAPPI Test Methods T 511 om-96 (1997).
- [48] "Brightness of pulp, paper and paperboard", TAPPI Test Methods T 452 om-92 (1997).
- [49] "Opacity of paper (15°/diffuse illuminant A, 89% reflectance backing and paper backing)", TAPPI Test Methods T 425 om-91 (1997).
- [50] "Specular gloss of paper and paperboard at 75 degrees", TAPPI Test Methods T 480 om-92 (1997).
- [51] "Drainage time of pulp", TAPPI Test Methods T 221 om-93 (1997).
- [52] "Thickness (caliper) of paper, paperboard and combined board", TAPPI Test Methods T 411 om-89 (1997).
- [53] "Physical testing of pulp handsheets", TAPPI Test Methods T 220 sp-96 (1997).
- [54] Kato M., Isogai A., Onabe F., *J. Wood Sci.*, **44**(5), 361-368 (1998).
- [55] Ito K., Isogai A., Onabe F., *J. Pulp Pap. Sci.*, **25**(6), J222-J226 (1999).