

## 第5章 ロジン成分の化学構造とサイズ発現

### 1. 緒言

パルプ繊維懸濁系に添加したロジンコロイド粒子が、脱水・乾燥工程後にシートの撥水性発現に寄与するためには、(1)希釈水系パルプサスペンションに添加された少量のロジンサイズ成分がリテンションエイドの介在によりパルプ繊維に定着し、(2)脱水処理後もできるだけ多量の疎水性サイズ成分がシート中に歩留まり、(3)乾燥処理後も親水性のシート表面に疎水性サイズ成分が良好な分散状態を維持する必要がある。本研究におけるこれまでの検討の結果、(1')パルプサスペンションに添加されたアラム由来のアルミニウムイオンは速やかにパルプ繊維中の解離性カルボキシル基と反応してカチオン性吸着サイトを形成して、アニオン性ロジンエマルションを吸着し、(2')脱水処理工程で約50%程度のリテンション効率が確保されることでシート重量の約0.25-0.5%に相当するロジンサイズ成分がシート中に導入され、(3')繊維表面のカルボキシル基量とアルミニウムカチオンとの荷電バランスが最適化された状態で良好なサイズ成分の分布状態が達成されることが示された。また、ロジン系サイズ処理に特徴的な抄紙系 pH 依存性やカチオン性高分子添加剤の併用効果についても、ロジンサイズ成分のエマルション安定性や凝集作用などを踏まえた各添加剤成分のリテンション挙動によって、シートのサイズ特性を説明することが可能となった。本研究では、これまで基本的に室温乾燥処理(正確には、恒温恒湿条件下における緊張乾燥処理)によってシートの乾燥を行っているため、シート中のサイズ成分はエマルション粒子の形態を保持しており(Fig. 4-28)、この状態で良好なサイズ効果が発現していることから、これまでのロジン系サイズ発現機構で提唱されてきた加熱処理によるアルミニウムロジネート形成などの化学構造変化については検討を行っていない。そこで本章では、特にサイズ処理シート中のロジン成分の化学構造に注目して検討を行った。

これまでロジン系サイズ処理システムにおいてアラムの併用が必要不可欠である理由として、ロジン分子が疎水性のアルキル部と親水性のカルボキシル基を有する両親媒性の化合物であることから、カルボキシル基とアルミニウムイオンとの不可逆的な反応によってアルミニウム塩を形成することが必要であると考えられてきた[1-9]。そのため、アルミニウムロジネートの化学組成によって異なる疎水性の程度とシートのサイズ効果との相関が検討されて

おり、アルミニウムジロジネートとロジン酸の混合物などが有効なサイズ剤成分として提唱されているが、実際にはシート中のサイズ成分の化学構造自体を同定しているのではなく、ロジン-アルム混合溶液中の沈殿物や乾燥残さの元素分析結果からの推測に過ぎない。また、第4章で紹介した ESCA[10-12]や AFM[13]を初めとする固体表面分析や本研究の SEM 観察の結果から、繊維表面のサイズ成分は比較的点在しており、セルロース・ヘミセルロースから成る元の親水性繊維表面も広く残存していることから、これまでに報告されたアルミニウムロジネートが繊維表面上で単分子層を形成しているとの仮定を元に検討された疎水性被膜の被覆面積計算[14-18]についても疑問の余地がある。さらに、フィルム上のロジン分子で確認されたターンオーバー現象[19]から、両親媒性ロジン分子の繊維表面における配向状態によって疎水性平面と親水性平面の双方を形成し得ることが示唆され、サイズ性発現との相関も推測された[20]が、この現象についてもセルロース水酸基の関与[21-22]から検討されており、Davison[8]の提唱する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がアルミニウムイオンと反応して強固な塩構造を形成することによって繊維表面に疎水性平面を形成する (Fig. 1-6)、または Gess[23]の提唱するパルプ繊維上のロジン分子の配向状態は繊維表面の水酸基とロジン分子のカルボキシル基間の極性が作用しており、アルミニウムイオンの介在によって、“弱い”配位状態から“強い”結合状態に転移して疎水性平面を形成する (weak-strong bond theory) の2つの考え方があがる (Fig. 3-2)、いずれの場合も加熱処理によって結合状態または配向状態が最適化されると考えられている。

確かに、ロジンサイズ処理シートの加熱処理 (室温乾燥後に非接触加熱処理) やドラム乾燥処理 (プレス後にドラムドライヤーで接触加熱乾燥処理: 実機に近い条件) は一般にサイズ効果を向上させる。つまり、シート中のロジンサイズ分量が同じであってもサイズ効果が向上することになり、通常 105°C で 20~30 分間加熱処理するとステキヒトサイズ度で 5~15 秒のサイズ効果の向上が見込める。しかし、同様の加熱処理効果は AKD や ASA あるいは反応性のないワックスサイズにおいても認められ、酸性エマルジョンロジンサイズ剤ではむしろ加熱による効果は比較的少ない傾向にある。また、本研究でこれまで検討してきたパルプ繊維中のカルボキシル基を接点とする定着機構においては、アルミニウム成分はパルプ繊維中のカルボキシル基とアニオン性ロジンエマルジョン粒子のアニオン基 (具体的には分散安定剤のスチレン-アクリル酸系コポリマーの解離したカルボキシル基, Fig. 2-1) とイオンの結合していると考えられるため (推定構造:  $\text{Pulp-COOAl(OH)OOC-Stabilizer[Rosin-COOH]}$ )、

仮にアルミニウムロジネートが形成されるとすれば、水分が揮散する乾燥工程で分散安定剤とロジン分子の間でアルミニウム成分のイオン交換反応が進行することになる。

このようにロジン分子のアルミニウム塩形成や親水性パルプ繊維表面における疎水性基の配向性などの挙動には疑問点も多く、十分に検討されているとは言えない。また、本研究におけるこれまでの検討の結果から、シート形成時におけるサイズ成分のリテンション挙動や乾燥シート中の凝集分散状態を踏まえて、シート中のロジンサイズ成分の化学分析を行うことにより、ロジン成分の化学構造とサイズ発現との相関を検討する必要があると考えられる。

そこで本章では、第3章で用いた水溶性カルボジイミドによる1級アミノ基を有する化合物導入法を応用してロジン様疎水性基を共有結合でパルプ繊維に導入し、シートのサイズ発現への効果を検討することで、サイズ成分の配向性とサイズ発現に関する検討を行った。また、抄紙条件・乾燥工程の異なるサイズ処理シートや、パルプ繊維中のカルボキシル基のイオン性を制御したサイズ処理シートを作製し、セルラーゼを用いたセルロース繊維成分の除去によるサイズ成分の濃縮を行い[24, 25]、溶媒抽出処理、X線回折分析および示差走査熱量分析によるサイズ成分の化学構造的・熱力学的性質の違いによるサイズ発現への影響を検討した。

## 2. サイズ発現におけるロジンサイズ分子の配向性

### 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

ウェットエンドにおいてパルプ繊維、アルミニウムイオン、ロジンエマルション粒子の3成分間に働くイオンの相互作用は、パルプ繊維表面のカルボキシル基、アルミニウムカチオン、ロジン粒子を取り巻く分散安定剤のアニオン基(カルボキシル基)間の反応と置き換えることができる。しかし、パルプサスペンション内で形成された構造が乾燥工程後も維持される場合、サイズエマルション表面は親水性の界面活性成分で被覆されていることになるので、サイズ性を示すシート中のロジンエマルション粒子内のロジン分子が粒子外の成分や官能基と相互作用を持っている可能性は否定できない。そこで、問題となっている成分および官能基として、乾燥シート中のパルプ繊維の水酸基およびカルボキシル基、アルミニウムカチオン、ロジン分子に着目して化学量論的な反応の観点から考えた生成可能な構造についてモデル的に検証した。

Fig. 5-1 に示されるように、抄紙系に添加された3成分(Pulp、 $Al^{3+}$ 、Rosin-COOH)から構成されるシート中のサイズ成分複合体の構造として、(a)ロジンのカルボキシル基とパルプ繊維の

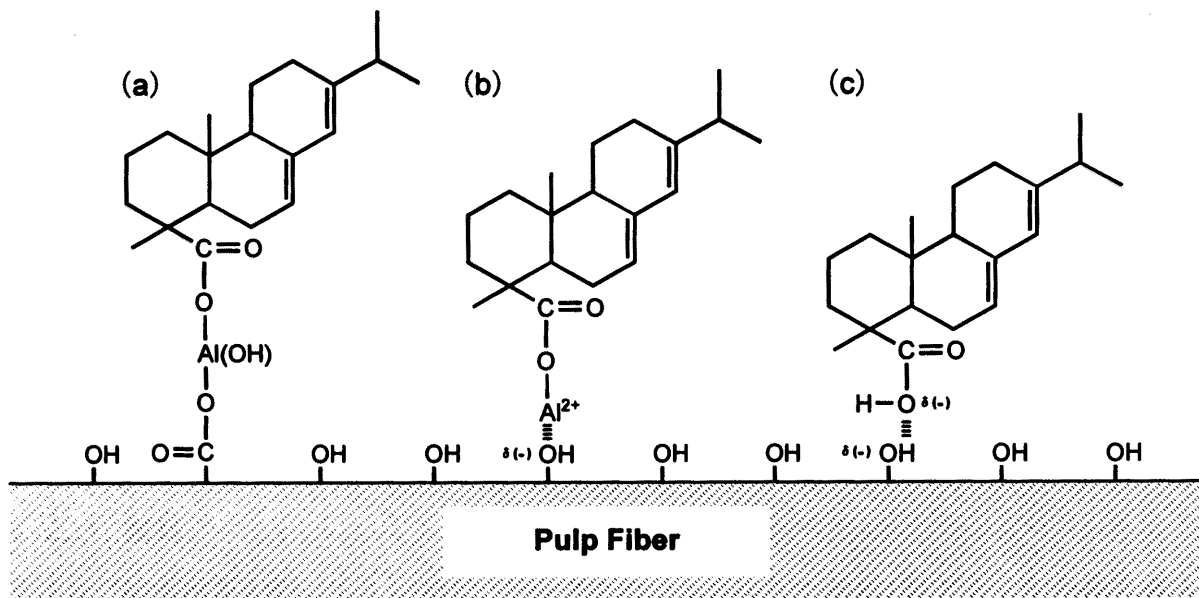


Fig. 5-1 Possible structures of rosin size molecules in handsheets prepared by emulsion rosin size-alum systems.

カルボキシル基がアルミニウムイオンを介して塩を形成、(b)アルミニウムロジネートとパルプ繊維中の水酸基が配位、(c)ロジン分子のカルボキシル基とパルプ繊維中の水酸基が配位、およびロジン分子間でアルミニウムロジネートを形成などが挙げられる。なお、アルミニウム塩はアルミニウムモノロジネート、アルミニウムジロジネート、アルミニウムトリロジネートの3つの構造が考えられる (Fig. 1-5)。まず、酸性ロジンエマルションはほぼ 100% フリー型のロジン分子を界面活性成分でコロイド分散させているので、3成分が混合したウェットエンドではおそらく Pulp-COOAl(OH)OOC-Stabilizer[Rosin-COOH]の構造であると予想される。そのため Fig. 5-1 の (a), (b) あるいはロジン酸アルミニウム塩の構造になるためには、系内の pulp-COOAl や Stabilizer-COOAl (荷電省略) または Al(OH)<sub>3</sub> などからアルミニウム成分が転位する必要があるが、いずれも酸性条件下で水不溶性のため通常はあり得ない。また、(c)の構造は加熱処理等によってエマルション粒子が熔融後にパルプ繊維表面の水酸基と配位した構造となっており、Gess が提唱する weak bond 状態に相当する。これにアルミニウムイオンが “catcher” として機能する場合は、加熱処理後に strong bond 状態へ移行する (Fig. 3-2)。

本研究では、親水性繊維表面における配向性について、(a)~(c)の3つの状態に着目したが、Davison[8]が提唱する疎水性平面形成の観点から (Fig. 1-6)、これらは繊維表面とロジン成分の親水性基であるカルボキシル基が結合している状態という点で共通の構造を有している。

そこで、第3章で用いた水溶性カルボジイミドによる1級アミノ基導入法を応用し、分子内のアミノ基をブロックすることによって疎水化する水溶性のシクロヘキシルアミン、ロジン分子と同様にカルボキシル基を有する両親媒性サイズ成分であるステアリン酸のモデルとしてステアリルアミン、ロジン酸の一つであるデヒドロアビエチン酸(Fig. 1-3)と同様のジテルペン構造を持つデヒドロアビエチルアミンを、パルプ繊維中のカルボキシル基を接点として共有結合で導入することによって調製したシートのサイズ性について検討した。

## 2. 2. 実験

### 2. 2. 1. 試料

パルプ繊維は第2章2. 2. 1. 3参照。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の水溶性カルボジイミド WSC は第3章3. 2. 1. 参照。シクロヘキシルアミン(cyclohexylamine,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ )、ステアリルアミン(stearylamine,  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$ )、デヒドロアビエチルアミン(dehydroabietylamine,  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NH}_2$ )、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

#### 2. 2. 2. 1. シクロヘキシル基の導入

第3章3. 2. 3. 参照[26, 27]。この手法によりパルプ中のカルボキシル基の約97%がアミドブロックされ、シクロヘキシル基が導入された(Fig. 3-3)。

#### 2. 2. 2. 2. ステアリル基の導入

第3章3. 2. 3. 参照。ただし、ステアリルアミンは水への溶解性が低いため、反応系として水/エタノール系を適用した。以下に詳細を記す。叩解した広葉樹漂白クラフトパルプ 10.0g に 500ml のイオン交換水および 500ml のエタノールに溶解させた 3mmol のステアリルアミンを添加した。その後、pH 4.75 に調整した 1mol/l の WSC 試薬 10ml を添加して反応を開始し、反応系に適量の 0.1N HCl を徐々に添加して 4 時間攪拌した ( $\text{pulp-COOH} + \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2 \rightarrow \text{pulp-CONHC}_{18}\text{H}_{37}$ , Fig. 3-3)。その後、イオン交換水およびエタノールによって十分に洗浄して、不要な副産物であるアミド誘導体および未反応のステアリルアミンを除去した。これら一連の処理を3回繰り返し行い、パルプ中のカルボキシル基の約95%がアミドブロックされ、

ステアリル基が導入された。得られたパルプは固形分濃度 10% に調節して冷暗所(4℃)に保存した。

### 2. 2. 2. 3. デヒドロアビエチル基の導入

第3章3. 2. 3. 参照。ただし、デヒドロアビエチルアミンは水に不溶のため強酸で塩酸塩として使用した。以下に詳細を記す。叩解した広葉樹漂白クラフトパルプ 10.0g に 800ml のイオン交換水および 200ml のデヒドロアビエチルアミン塩酸塩溶液を添加して、反応系 pH 4.75 に調整した。デヒドロアビエチルアミン水溶液は、0.02mol のデヒドロアビエチルアミンを 2N HCl 200ml に添加して 15 分間沸騰させ、室温(20℃)において 24 時間静置して得られた白濁溶液を使用した。その後、pH 4.75 に調整した 1mol/l の WSC 試薬 10ml を添加して反応を開始し、反応系に 0.1N HCl を適量添加して pH 4.75 一定条件下において 4 時間攪拌した ( $\text{pulp-COOH} + \text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NH}_2 \rightarrow \text{pulp-CONHC}_{20}\text{H}_{29}$ , Fig. 3-3)。その後、1mol/l の WSC 試薬 5ml を追加して、さらに 4 時間攪拌した。その後、イオン交換水によって十分に洗浄して、不要な副産物であるアミド誘導体および未反応のデヒドロアビエチルアミン成分を除去した。これら一連の処理を 4 回繰り返し行い、パルプ中のカルボキシル基の約 92% がアミドブロックされ、デヒドロアビエチル基が導入された。得られたパルプは固形分濃度 10% に調節して冷暗所(4℃)に保存した。

### 2. 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、パルプサスペンションを攪拌・脱水・抄紙した。

### 2. 2. 4. その他の実験

ステキヒトサイズ度試験は第2章3. 2. 3. 参照。

## 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

抄紙系に添加されたアルミニウムイオンは、その大部分が速やかにパルプ繊維中に吸着され、パルプ中のカルボキシル基と塩を形成することによってカチオン性吸着サイトとして機能し、アニオン性のロジンエマルションをイオンの相互作用によって繊維表面に定着させるリテンション機構を想定した場合、もしシート中のロジン分子がアルミニウム塩を形成する

ならば、Fig. 5-1(a)に示されるような化学構造を示すと考えられる。また、アルミニウムロジネートがパルプ繊維表面の水酸基と配位する場合は Fig. 5-1(b)、フリー型のロジン分子がパルプ繊維表面の水酸基と直接相互作用を示す場合は Fig. 5-1(c)のような構造となるが、親水性繊維表面と疎水性サイズ成分との基本的な立体構造は Fig. 5-1(a)と類似している。そこで、これらの構造をモデル化するために3種類の疎水性官能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することにより、その化学修飾パルプから調製されたシートのサイズ効果を検討した。疎水性基導入後の繊維表面の結合様式モデル図を Fig. 5-2に、そのシートのサイズ性を Table 5-1 に示す。

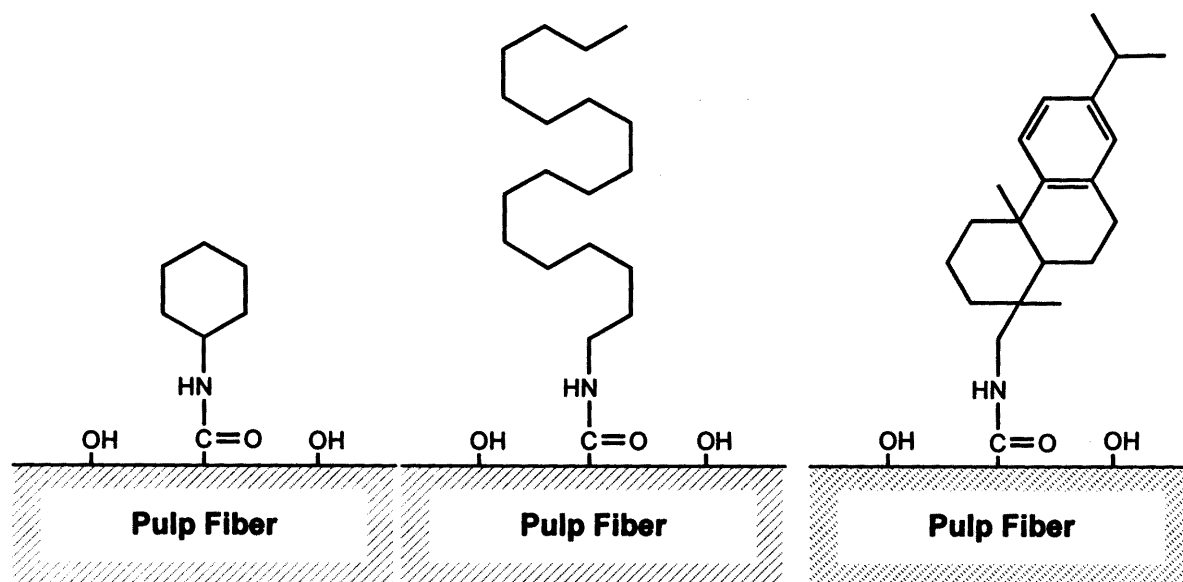


Fig. 5-2 Chemical structures of amidated pulps.

Table 5-1 Sizing degrees of handsheets prepared from pulps whose carboxyl groups are amidated with hydrophobic compounds.

| Pulp-CONHR<br>R= | Carboxyl content<br>(mmol/g) | Content of R group <sup>a</sup><br>(mg/g) | Sizing degree<br>(s) |
|------------------|------------------------------|---|----------------------|
| Cyclohexyl       | 0.002<br>(97 %)              | 4.9                                       | -0                   |
| Stearyl          | 0.003<br>(95 %)              | 14.6                                      | -0                   |
| Dehydroabietyl   | 0.005<br>(92 %)              | 15.0                                      | -0                   |

<sup>a</sup> Calculated from the molecular weight of R group and carboxyl content of pulp.

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された疎水性基は、明らかに分子オーダーでの疎水性を有しており、かつ通常のロジンサイズ処理の場合においてサイズ効果を発現するために必要なサイズ成分量(約 2~3mg/g 程度)を上回る疎水性成分量が導入されているにもかかわらず、サイズ性は全く発現しなかった。特に、ステアシル基およびデヒドロアビエチル基の場合は実際に使用されているサイズ成分中の官能基であり、その導入量も極めて多く、モデル図から推測される繊維表面における配向状態の観点からも十分に疎水性平面を形成し得る(Fig. 5-2)。しかし、分子オーダーで導入された疎水性基はシートのマクロな撥水性に全く寄与しなかったことから、実際のロジンサイズ処理シートにおいてもアルミニウムロジネートのような化合物がパルプ繊維上において、ある配向状態で存在することが直接シートのサイズ効果を支配している可能性は低いと考えられる。本研究ではカルボキシル基に疎水性基を導入しており、Fig. 5-1(b), (c)のようにパルプ繊維中の水酸基との相互作用に対してはモデル的な検討しか行うことができないが、(1)セルロース水酸基が繊維内外に均一に存在しているのに対して、カルボキシル基は繊維表面により多く存在しており[28, 29]、(2)疎水性成分のリテンション量が同じであれば繊維表面の反応接点として水酸基とカルボキシル基のどちらを利用しても配向性の観点から同様の配向状態が得られることから、Fig. 5-1(a), (b), (c)様のロジンサイズ成分はサイズ発現に寄与していないと考えられる。この結果は、シートのマクロレベルの撥水性をそのシート中のサイズ成分の化学構造や配向状態等で論じてきたこれまでのサイズ発現機構に再考を促す結果であり、かつ“シートの撥水性”というサイズ発現機構の概念に関わる問題を提起している。おそらく、シートのサイズ発現に寄与しているサイズ成分のオーダーは1分子単位ではなくサブミクロンレベルの疎水性凝集体(Fig. 4-28)であり、そのオーダーにおけるシート内分散性やパルプ繊維との相互作用を検討することでシートのサイズ発現を論じる必要性が示唆された。

しかし、このモデル実験の結果は1分子レベルのアルミニウムロジネート様構造がサイズ発現に寄与していないことを証明したにすぎず、実際のシート中にアルミニウムロジネートが存在していないことの証明にはなっていない。また、リバーサイジングで添加されるエマルジョンロジンの場合においてはアクセスできないようなパルプ中のカルボキシル基にも疎水性基を導入しており、導入された全ての疎水性基が本来サイズ発現に寄与することができる領域に存在していない可能性も否定できない。いずれにしても、サイズ効果を発現しているシート中のロジンサイズ成分に対して、化学組成分析を適用することによって、シート中



のサイズ成分のキャラクタリゼーションを行う必要がある。

### 3. サイズ処理シート中のロジン成分の抽出特性

#### 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

シート中のカルボキシル基を接点としてロジン様疎水成分を共有結合で導入することによって、サイズ成分のリテンションと分布・配向状態をモデル的に再現したパルプシートが全くサイズ性を発揮しないことから、依然ロジン系サイズ処理にアラムの添加は必要であり、直感的には Fig. 1-5 のようなロジン成分のアルミニウム塩構造がサイズ発現に不可欠であるとも考えられる。しかし、Fig. 2-6 に示されるようにアラム 2%添加系にロジンサイズ剤 0.2~1.5% を添加する抄紙系においては、約 80% 程度のアルミニウムイオンはパルプ中のカルボキシル基と塩を形成することによってカチオン性サイトを形成し、アニオン性のロジンエマルションの定着接点となっており、その時点で抄紙系内にはフリーのアルミニウムイオンはほとんどなく、過剰にアラムを供給しない限りアニオン性のロジンエマルションにアルミニウムイオンは吸着していないと考えられる。そのため、エマルション内のロジン分子がアルミニウムイオンと反応してアルミニウムロジネートを形成する可能性は、エマルション粒子と繊維表面の接点領域に限られるが、実際には、そのパルプ繊維上のアルミニウムはエマルション安定剤の酸性基(スチレン-アクリル酸系コポリマーのカルボキシル基, Fig. 2-1)と接触して塩を形成していると予想されるため、乾燥工程におけるロジンエマルション粒子の熔融によるロジン分子の広がりも考慮しても、やはりロジン分子とアルミニウムイオンが直接接触する割合は低い。また、シート中に保持されたロジン分子がパルプ中のカルボキシル基を接点としてアルミニウムを介した塩を形成したとしても、その類似構造(Fig. 5-2)はシートでのサイズ発現に全く寄与しない(Table 5-1)。少なくともシートに保持されたロジンエマルション粒子内のロジン分子の大部分はアルミニウムロジネートを形成する機会がほとんどないと予想される。いずれにしてもロジン-アラム系サイズ発現機構の解明には、リテンション後のロジン成分の化学構造解析が不可欠であり、様々な条件下で調製したサイズ処理シート中のサイズ成分の性質について、サイズ特性との相関を検討する必要がある。

そこで、同じパルプサスペンションから調製したウェットウェブではサイズ成分およびアルミニウム成分のリテンション量と分布状態が同一であることから、紙層形成後の乾燥条件の異なる3種類のシートを調製し、シートの乾燥条件がサイズ効果に与える影響を検討した。

また、パルプ中のカルボキシル基を化学修飾して繊維表面荷電を制御した2種類のパルプ繊維を用いてアラム無添加内添ロジンサイズ処理を行い、シートのサイズ効果とアルミニウム塩形成の可能性について検討を行った。この5種類のサイズ処理シートに対して、ロジン酸は可溶でアルミニウム塩は不溶である有機系溶媒を用いて抽出処理を行い、シート中のサイズ成分の構造推定を試みた。

### 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の水溶性カルボジイミド WSC は第3章3. 2. 1. 参照。ジラール試薬“T” (Girard’s Reagent “T”,  $[\text{NH}_2\text{NHCOCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\cdot\text{Cl}^-$ )、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

ノニオン基の導入は第3章3. 2. 3. 参照 ( $\text{pulp-COOH} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{pulp-CONHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , Fig. 3-3)[26, 27]。カチオン基の導入についても水溶性カルボジイミド WSC を用いる同様の手法を適用した。カチオン化には幅広い pH 領域でカチオン性を示す4級アミノ基を有するジラール試薬“T”をパルプ繊維中に導入した ( $\text{pulp-COOH} + \text{NH}_2\text{NHCOCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{pulp-CONHNHCOCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$ )。この手法によりパルプ中のカルボキシル基の約 98% がアミドブロックされ、カチオン性の4級アミノ基が導入された。

#### 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(2.0%)→エマルジョンロジンサイズ剤(1.0%)の順で添加し、3分後に脱水・抄紙した。ノニオン化パルプの場合アラム無添加でエマルジョンロジンサイズ剤(5.0%)を、カチオン化パルプの場合同様にアラム無添加でエマルジョンロジンサイズ剤(1.0%)を添加し、3分後に脱水・抄紙した。

#### 3. 2. 4. サイズ処理シートの加熱処理

緊張乾燥後に調湿処理済みの手すきシートを、恒温乾燥器(105°C)内で20分間加熱処理を

行い、その後恒温恒湿室内で 30 分間再調湿 (20℃, 65%R.H.) して、各種分析試験用試料として使用した。

### 3. 2. 5. サイズ処理シートの凍結乾燥処理

脱水後のウェットウェブに所定のプレス処理を行い、サイズ処理シートの固形分濃度を約 60% まで圧搾し、氷結後 24 時間凍結乾燥処理を行った。その後恒温恒湿室内で 30 分間調湿 (20℃, 65%R.H.) して、各種分析試験用試料として使用した。

### 3. 2. 6. 溶媒抽出処理

シート中のロジン成分の溶媒抽出処理として、通常は強酸(強アルカリ)ーアルコール溶媒などを用いて抽出するが[30]、本研究ではシート中のフリー型サイズ成分のみを抽出するために、ジオキサン/水混合溶媒(4:1, vol)を用いて定温(100℃)で 18 時間抽出処理を行った。また、有機溶媒 Soxhlet 抽出[31]についても極性溶媒であるクロロホルムを使用して同様に行った。予備実験としてこれらの溶媒のサイズ成分に対する溶解性について検討した。ロジンサイズ成分のモデル化合物としてステアリン酸、アルミニウムステアレート (mono, di) 0.5g を 50ml のジオキサナー水混合溶媒あるいはクロロホルムに懸濁させて 18 時間の抽出処理を行い、自然冷却後に遠心分離および残さの真空乾燥処理(40℃)によって回収した固形分重量を測定した。その結果、ステアリン酸およびロジンサイズ成分は 100% 溶解したのに対して、ステアリン酸のアルミニウム塩は逆に 100% 残さとして回収された。また、残さの赤外分光分析の結果から、抽出処理中にサイズ成分が変性することなく元のアルミニウム塩構造を維持していることも確認された。

### 3. 2. 7. 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。赤外分光分析は、フーリエ変換赤外分光分析装置(FTIR-8100M, Shimadzu Ltd.)を用いて行った。

## 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

製紙工場では通常 Fourdrinier 型の長網抄紙機が用いられており、ウェットプレス後にドラ

ムドライヤーによって接触加熱乾燥が行われている。サイズ処理シートを調製する場合は、乾燥工程の温度管理が非常に重要で、同じ紙料からシートを調製しても乾燥温度によってサイズ性が大きく異なることが知られており、同様に実験室レベルで調製した手すきシートについても適度な加熱処理によってサイズ効果が向上する。そこで、加熱処理によるサイズ性向上の要因をシート中のロジン成分の化学的性質との相関から検討するために、同じウェットウェブから熱処理履歴の異なる3種類のシートを調製した。さらに、加熱処理によるアルミニウム成分とロジン成分との反応の有無を検討するために、パルプ繊維表面のカルボキシル基をメチルアミンでブロックしてノニオン化、あるいはカチオン基を導入することでカチオン化したパルプ繊維を用いて、アラム無添加系でアニオン性サイズ成分をシート中に導入した2種類のシートを調製した。Table 5-2 にその結果を示す。

**Table 5-2** Sizing degrees, rosin size content, aluminum retention of handsheets prepared under various conditions.

| Pulp drying method  | Alum Size       |   | pH <sup>a</sup> | Sizing degree (s) | Content (mg/g) |          |
|---|-----------------|---|-----------------|-------------------|----------------|----------|
|   | (% on dry pulp) |   |                 |                   | Rosin size     | Aluminum |
| A Normal pulp dried at 20°C   | 2               | 1 | 6               | 34                | 4.1            | 2.6      |
| B Normal pulp cured at 105°C  | 2               | 1 | 6               | 40                | 3.9            | 2.4      |
| C Normal pulp freeze-dried (cured at 105°C)                               | 2               | 1 | 6               | +0 (15)           | 4.1            | 2.5      |
| D Pulp-CONHCH <sub>3</sub> dried at 20°C (cured at 105°C)                 | 0               | 5 | 7               | -0 (2)            | 4.2            | 0        |
| E Pulp-CORN <sup>+</sup> (Me) <sub>3</sub> dried at 20°C (cured at 105°C) | 0               | 1 | 7               | -0 (+0)           | 3.4            | 0        |

<sup>a</sup> pH of pulp suspension was measured after the (alum and) size addition.

まず、アラム内添シート A、B、C について検討する。シート A、B、C は同一のパルプサスペンションから調製したため、ほぼ同量のロジン成分およびアルミニウム成分がシート中に保持されたが、シートによってサイズ効果は大きく異なっており、室温乾燥シートを加熱する

ことによってサイズ効果は若干向上し、凍結乾燥シートについてはほとんどサイズ性が発現しなかった。この結果から、乾燥処理履歴の異なるシート間においては、各シートのサイズ効果をそのシート中のロジンサイズ成分量では評価できないことが確認された。加熱処理によるサイズ効果の向上(シート B)については、ロジン系サイズ剤のみならず中性サイズ剤(AKD, ASA)やワックスサイズ剤についても同様の効果が得られるため、本来はロジン分子とアルミニウム成分との相互作用とは無関係な現象であると考えられる。しかし、凍結乾燥処理シート C を加熱処理することによって著しいサイズ性の向上が確認されたことから、加熱処理過程でロジンエマルション粒子の熔融によってアルミニウム成分と接触して反応する sintering effect (Fig. 1-7) の可能性も否定できない。なお、凍結乾燥処理シート C は十分なロジン成分量を有するにもかかわらず、加熱処理前は全くサイズ効果が発現しない。通常の手すきシート調製時には恒温恒湿状態で緊張乾燥処理を行っているが、この凍結乾燥処理シートの場合、ウェットプレス直後に凍結乾燥処理を行って恒温恒湿条件下でコンディショニングしたため、シートの凍結時に繊維内部および繊維ネットワークに存在した凍結水分子の占有領域が空隙となり、非常に多孔質なシート構造が形成されたものと思われる。つまり、この凍結乾燥処理シートのサイズ発現に最も影響を与えた要因はシートのマクロな構造であり、多孔質なシート構造が液体吸収に必要な経路を極端に増加させることによって、結果としてシートのサイズ効果の発現を妨げたものと考えられる。これは、紙の撥水化処理がシート表面の疎水化ではなく、シートの3次元構造における液体浸透速度を遅延させる現象であることから、当然シート構造もサイズ発現に重要な要因であることを改めて示している。

次に、アラム無添加シートについて検討する。シート D はパルプ繊維中のカルボキシル基をブロックすることで、アラムを使用せずにアニオン性ロジンエマルションをシート中に導入したシートである。抄紙系においてパルプ繊維表面は負に帯電しているため、仮にアニオン性エマルションロジンサイズ剤を対絶乾パルプ重量当たり 50% 添加しても全くシート中に歩留まることできない。これは、パルプ繊維中のカルボキシル基の解離による負荷電とアニオン性のロジンエマルションがイオンの反発して、濾過効果によるロジンサイズ成分のリテンションさえも阻害されたことを意味している。ウェットエンドにおけるこのような静電的相互作用は予想以上に支配的な影響力をもってリテンション機構に関与しているといえる。そこで、カルボキシル基をメチルアミド化することによって繊維表面のイオン性を抑制したところ、非常に低いリテンション効率ながらもサイズ成分がシート中の導入された。本

研究のアラム内添抄紙系におけるロジンサイズ成分のリテンション効率は約40-50%程度であるが、アラム無添加系のノニオン性パルプ繊維サスペンションではリテンション効率が約10%以下であったため、あらかじめサイズ剤添加量を対パルプ5%添加して最終的なサイズ成分のリテンション量が4mg/g程度になるように調製した。しかし、シートDはシートA~Cと同等のサイズ分量を有するにもかかわらず、全くサイズ効果が発現しておらず、加熱処理によるサイズ性向上効果もほとんどなかった。シートEはパルプ繊維中のカルボキシル基にカチオン基を導入することで、アラム無添加抄紙系でも十分なサイズリテンション効率(約34%)を達成しており、パルプ繊維表面の少量のカチオン基がアニオン性エマルジョン粒子の吸着サイトとして機能することが改めて確認された。しかし、シートDの場合と同様にサイズ効果は全く発現せず、加熱処理によるサイズ性向上もほとんど見られなかった。この結果からも、ロジン系サイズ処理によるサイズ性付与には、アラムの併用が必要不可欠であった。そこで本研究では上記のシートA~E中に存在するロジン成分に対して、まずシート状で溶媒抽出処理を行ってサイズ成分の抽出性からシート中のロジン分子構造の推定を試みた。

#### 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

ロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理シート中のロジン成分は、主にフリー型ロジン酸とアルミニウム塩の2つの構造が推定され、これらの成分は極性が大きく異なるため有機溶媒で容易に分別することができる。例えば、サイズ剤にも利用されているステアリン酸は室温でクロロホルムに完全に溶解するが、ステアリン酸アルミニウム塩(mono, di)は18時間Soxhlet抽出処理によっても全く抽出することができなかった。この手法はAKDやASAなどのいわゆる反応性サイズ剤を用いて内添サイズ処理されたシートから有機サイズ成分を抽出する手法としても利用されており、サイズ効果を発現するAKDシートから一部のAKD成分が抽出されないことから、AKDとセルロース水酸基との反応が提唱されている[32-34]。しかし、Isogaiら[24, 25, 35-39]も指摘しているように、これらの有機溶媒は親水性のセルロース繊維を全く膨潤させることができないため、サイズ成分とセルロースとの化学結合状態に関係なく抽出効率が著しく低いことが指摘されており、近年Isogaiは界面活性剤によるAKDシートからのAKD成分の抽出に成功している[39]。このように、親水性のパルプ繊維ネットワークから疎水性サイズ成分を効率よく抽出するためには、ある程度の水親和性を有する抽出溶媒の選択が重要であると考えられる。本研究においても、クロロホルムによるロジンサイ

ズ処理シート中のロジン成分の抽出を試みたが抽出効率は最大で約 14% 程度であり、シート中のサイズ成分がアルミニウム塩を形成して抽出することができなかつたのか、クロロホルムによるパルプ繊維ネットワークの膨潤が低く抽出抵抗が大きかつたのかを区別することができなかつた。そこで、より高い膨潤性が期待できるジオキサンを使用したところ、約 35% の抽出効率に達したことから、ロジン系サイズ処理シートにおいても抽出溶媒のパルプ繊維への親和性が重要であることが示された。本研究では抽出の最適条件としてジオキサンと水を 4:1 で混合した抽出溶媒を用いたバッチ処理(100°C, 18 時間)によって、ロジンサイズ処理シート A~E の抽出処理を行い、抽出前後のロジン成分およびアルミニウム成分量から抽出効率およびシート中のサイズ成分の化学構造とサイズ効果との相関について検討した。Table 5-3 にその結果を示す。

**Table 5-3** Sizing degrees, rosin size content, aluminum retention of handsheets before and after dioxane-water extraction.

| Pulp drying method                                       | Sizing degree (s) |       | Rosin content (mg/g) |       |         | Al content (mg/g) |       |
|--|-------------------|-------|----------------------|-------|---------|-------------------|-------|
|  | Before            | After | Before               | After | Ex. (%) | Before            | After |
| A Normal pulp dried at 20°C                              | 34                | -0    | 4.1                  | 0.7   | 83      | 2.6               | 2.6   |
| B Normal pulp cured at 105°C                             | 40                | -0    | 3.9                  | 0.7   | 83      | 2.4               | 2.5   |
| C Normal pulp freeze-dried                               | +0                | -0    | 4.1                  | 0.8   | 81      | 2.5               | 2.6   |
| D Pulp-CONHCH <sub>3</sub> dried at 20°C                 | -0                | -0    | 4.2                  | 0.3   | 94      | 0                 | 0     |
| E Pulp-CORN <sup>+</sup> (Me) <sub>3</sub> dried at 20°C | -0                | -0    | 3.4                  | 0.2   | 95      | 0                 | 0     |

まず、ジオキサン-水混合溶媒を用いた抽出処理によって、全てのシート中のロジン成分量が著しく減少し、それに伴って良好なサイズ性を発現していたシート A, B のサイズ効果も完全に消失した。しかし、アラム内添シート中のアルミニウム成分量に変化がないことからロジンサイズ成分のみが抽出されており、シート A~C で 80% 以上、シート D, E で 90% 以上の抽出効率を示した。このジオキサン-水混合溶媒はフリー型のロジン酸のみを溶解するため抽出されたロジン成分はフリー型である。つまり、シート中に存在しているサイズ成分の

内、少なくとも 80% 程度はアルミニウム塩を形成することなくフリー型のまま存在していることが示された。また、シート A~C の抽出されなかった約 20% のロジン成分については、アルミニウム塩を形成している可能性もあるが、アラム無添加系においても 100% の抽出は不可能であり、かつシート D, E の抽出効率はシート A~C と比較して若干高くなっていることから、ロジン成分がアルミニウム塩を形成したのではなく、アラムの添加によってシート構造が強化され、抽出抵抗が増大した可能性も考えられる。仮に、抽出されなかった成分がアルミニウム塩を形成していたとしてもシートのサイズ発現には全く寄与していないことが示されたことから、親水性のシートに直接的にサイズ性を付与している成分は抽出されたフリー型ロジン酸分子であることが推定される。

#### 4. シート中のロジン成分のキャラクタリゼーション

##### 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

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詳細な検討を行うために、シート中におけるロジンサイズ成分等の化学分析は不可欠であるが、内添によるサイズ処理は対パルプ重量当たり 1%以下の微量なサイズ成分で十分な効果が発現する非常に効率的なシート表面改質処理であることから、当然シート中に存在するサイズ成分も少なく、直接化学分析を行うことは非常に困難であった。また、シートの溶媒抽出処理はシート中のサイズ成分の構造およびサイズ性との相関について重要な示唆を与える結果を示したが、間接的な検討であることは否めない。近年、シート中の不要なパルプ繊維部分をセルラーゼを用いた酵素分解で除去することによりシート中のサイズ成分を濃縮し、様々な角度から化学分析を行った研究が報告され[24, 25]、本研究においてもこの手法を応用してロジンサイズ処理シート中のロジンサイズ成分の濃縮および化学構造分析を試みた。サイズ処理シートとして、Table 5-2 の5種類のシートを使用した。

##### 4. 2. 実験

###### 4. 2. 1. 試料

本章3. 2. 1. 参照。ノニオン化パルプ繊維は第3章3. 2. 3. 、カチオン化パルプ繊維は本章3. 2. 3. 参照。セルラーゼはヘミセルラーゼ活性を持つ市販の粗酵素(Meicellase, Meiji Ltd.)を精製しないで直接使用した。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。

#### 4. 2. 2. 手すきシートの調製および乾燥処理

第2章2. 2. 2.、2. 2. 3、本章3. 2. 3.、3. 2. 4. および3. 2. 5. 参照。

#### 4. 2. 3. セルラーゼ処理

Table 5-2 の5種類のサイズ処理シート各 10g を 1mm×3mm 程度に裁断し、セルラーゼ濃度 0.3% の酢酸緩衝液 (pH 5) 500ml を添加して、室温 (20℃) において 40 日間攪拌した。その後、イオン交換水を用いて遠心分離洗浄 (×2500g, 20℃, 15 分間) を 15 回繰り返し行い、セルラーゼ処理残さから酢酸緩衝液および吸着したセルラーゼを除去した。得られたセルラーゼ処理残さを 24 時間凍結乾燥処理および 24 時間常温真空乾燥処理によって絶乾状態にした。このセルラーゼ処理によってシート中のサイズ成分を濃縮することが可能となり、得られたセルラーゼ処理残さを各種化学分析用試料として適用した。なお予備実験として、ステアリン酸アルミニウム塩 (mono, di) を懸濁させた酢酸緩衝液に同様の酵素処理を行い、ステアリン酸あるいはステアリン酸ナトリウム塩が生成しないことを赤外分光分析によって確認した。

#### 4. 2. 4. X 線回折測定

セルラーゼ処理残さ中のロジン成分の結晶状態について、X 線回折測定装置 (RINT1000, Rigaku Ltd.) を使用して測定した。測定条件は、CuK $\alpha$  線 (40kV, 60mA) を用いた回折法 (ステップ角 0.04°, 測定範囲  $2\theta = 5^\circ - 35^\circ$ ) によって各試料の X 線回折パターンを検出した。

#### 4. 2. 5. 示差走査熱量分析

セルラーゼ処理残さ中のロジン成分の熱力学的挙動について、示差走査熱量計 (DSC7, PERKIN ELMER Ltd.) を使用して測定した。測定条件は、20-200℃の温度域を昇降温速度 10℃/min で 2 回繰り返し測定を行い、その間の吸熱エンタルピー変化を検出した。

#### 4. 2. 6. その他の実験

溶媒抽出処理は本章3. 2. 6. 参照。セルラーゼ処理残さ中のロジン成分の定量分析は第2章2. 2. 5.、アルミニウム成分の定量分析は第2章2. 2. 6.、窒素分析は第4章2. 2. 7. 参照。赤

外分光分析は本章3. 2. 7. 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。

#### 4. 3. ジオキサンー水混合溶媒によるセルラーゼ処理残さの抽出処理

ロジンサイズ処理シートのセルラーゼ処理によって、シート中のロジン成分の化学分析に適用可能な濃縮サイズ成分の調製を試みた。シート A~E のセルラーゼ処理の結果およびジオキサンー水混合溶媒による抽出結果を Table 5-4 に示す。

**Table 5-4** Rosin size and aluminum contents in cellulase-treated residues of handsheets prepared under various conditions.

| Pulp drying method                                       | Yield (%) | Content (mg/g) |          | Rosin content (mg/g) after extraction (Ex. %) <sup>a</sup> |      |
|--|-----------|----------------|----------|--|------|
|  |           | Rosin size     | Aluminum |  |      |
| A Normal pulp dried at 20°C                              | 2.2       | 166.5          | 68.3     | 22.3   | (87) |
| B Normal pulp cured at 105°C                             | 2.4       | 161.0          | 63.1     | 14.2   | (91) |
| C Normal pulp freeze-dried                               | 2.2       | 188.0          | 80.9     | 17.7   | (91) |
| D Pulp-CONHCH <sub>3</sub> dried at 20°C                 | 1.2       | 361.5          | 0.0      | 13.7   | (96) |
| E Pulp-CORN <sup>+</sup> (Me) <sub>3</sub> dried at 20°C | 1.3       | 262.3          | 0.0      | 9.2  | (97) |

<sup>a</sup> 100×Extracted rosin size / rosin size in residue (%).

まず、セルラーゼ処理残さの収率については、アラム内添シート A~C は約 2.2%、シート D, E は約 1.2% であり、アラム添加の有無によって収率が若干異なった。ただし、セルラーゼ処理残さを窒素分析したところ約 3-4% の窒素を含んでおり、使用したセルラーゼの窒素含有量約 16% から算出したセルラーゼ残存成分は処理残さの 20-25% に相当したため、微妙な定量値の比較は困難であった。本研究で行ったイオン交換水を用いたセルラーゼ処理残さの遠心分離洗浄程度では、パルプ繊維中のセルロース鎖に固着したセルラーゼのバインディングドメインを完全に切り離すことができないため、多量のセルラーゼ成分が残存したものと考えられる。そこで、セルラーゼ処理残さ中のセルラーゼ成分量から各成分の定量値を補正した。

アラム内添シート A~C のロジン成分およびアルミニウム成分量は、それぞれ 161-188mg/g

および 63-81mg/g であり、サイズ成分と相互作用を示さない不要なパルプ繊維の大部分が除去され、穏和な酵素処理によってロジン成分の濃縮に成功した。収率や残存セルラーゼから算定したロジン成分の収率は約 70% であり、アルミニウム成分の収率は約 50% であった。アルミニウム成分の収率が若干減少した理由として、微小なアルミニウムフロックが繰り返し遠心分離洗浄工程中に上澄み液中にコロイド分散して系外に排出されたものと思われる。次に、セルラーゼ処理残さに対してジオキササン-水混合溶媒による抽出を試みたところ、シート状抽出よりも抽出効率が向上し、シート A~C の残さで 90%、シート D, E の残さでほぼ 100% のロジン成分が抽出された。この結果から、ロジン-アルミニウムイオン系サイズ処理シート中のロジン成分の大部分は、アルミニウム塩を形成することなくシート中に存在していることが改めて示された。

#### 4. 4. セルラーゼ処理残さのX線回折分析およびDSC分析

ジオキササン-水混合溶媒によるサイズ処理シートおよびセルラーゼ処理残さの抽出特性から、シート中のサイズ成分の大部分がフリー型のロジン酸分子であることが示され、シートのサイズ特性とサイズ成分塩形成による組成変化との直接の関係については否定的な結果が示されたが、さらに詳細な検討を行うために、セルラーゼ処理残さ成分に対して X 線回折分析および DSC 分析を試みた。Fig. 5-3 にシート A~C のセルラーゼ処理残さの X 線回折パターンを示す。パルプの X 線回折パターンはサイズ処理していない広葉樹漂白クラフトパルプシートの回折パターンであり、ロジン酸は使用したエマルジョンロジンサイズ剤を凍結乾燥処理してクロロホルムで単離したロジン酸混合物であ

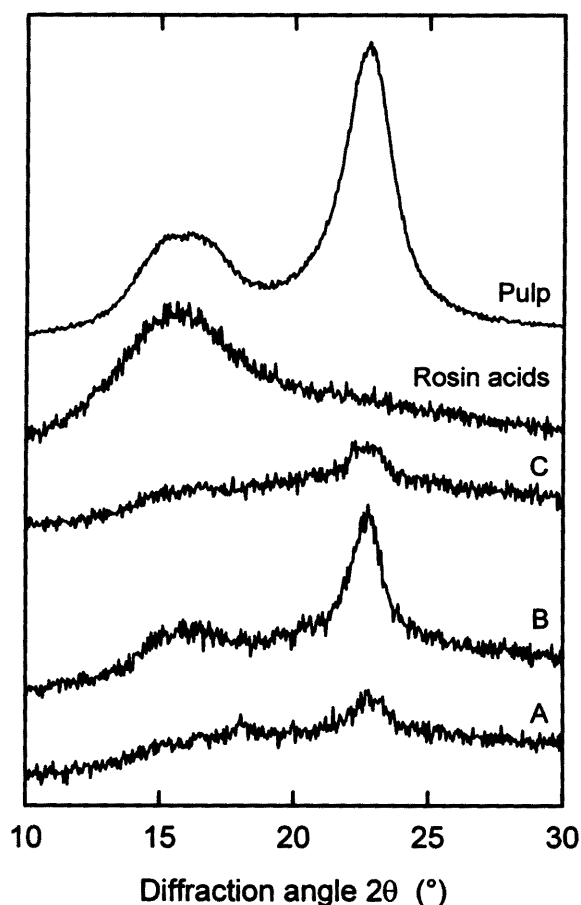
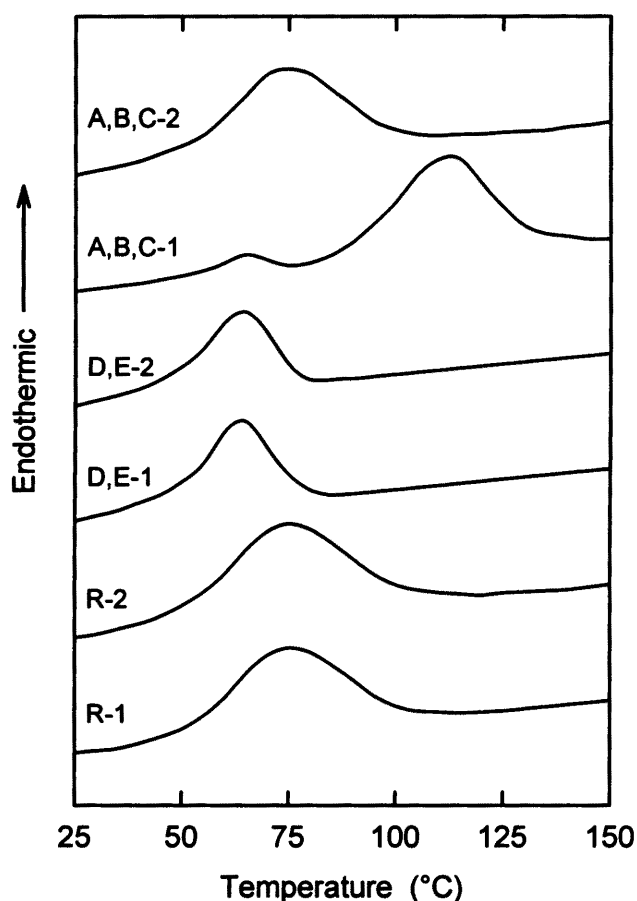


Fig. 5-3 X-Ray diffraction patterns of cellulase-treated residues of handsheets A, B and C in Table 5-2.

る。ロジン酸混合物は約  $2\theta=15.5^\circ$  付近にブロードなピークとして観察された。シート A, C のセルロース残さの回折ピークは、セルラーゼにより酵素分解されなかったセルロース I 由来の結晶性セルロース部分とロジン分子由来のピークが観察されたが、いずれも回折強度が非常に弱かった。それに対してシート A を加熱処理したシート B のセルラーゼ処理残さの回折パターンはセルロース I およびロジン成分が明瞭に検出された。つまり、穏和なセルラーゼ処理によってシート中のパルプ繊維のセルロース I 由来と考えられる結晶性の領域はほとんど取り除かれるが、ロジンサイズ成分はウェットエンドおよびその後の乾燥処理工程において、セルロースおよびヘミセルロースの非晶領域と相互作用を持つことにより、常温乾燥処理シートおよび凍結乾燥処理シート

と比較してロジン分子がセルロース繊維表面を被覆しており、セルラーゼのアクセスできない疎水性領域が拡大していることが示された。この結果から、加熱処理によってシートのサイズ効果が向上するメカニズムは、シート中のロジンサイズ成分の構造変化による疎水性の向上以前に、ロジンサイズ成分の熔融による被覆面積の増大がその要因である可能性が示された。なお、シート D, E については X 線回折強度自体が非常に弱く、結晶性成分はほとんど残存していないことが判明した。

次に、Fig. 5-4 にシート A~E のセルラーゼ処理残さの DSC 吸熱パターンを示す。全てのセルラーゼ処理残さの熱力学的挙動について、セルロース繊維との相互作用の観点から検討するために、 $20^\circ\text{C}$  から  $200^\circ\text{C}$  まで昇温 (First heating run) 後、 $20^\circ\text{C}$  まで冷却して再度  $200^\circ\text{C}$  ま



**Fig. 5-4** Differential scanning calorimetric (DSC) curves of rosin size components in cellulase-treated residues of handsheets A-E in Table 5-2. R: Isolated rosin acids. R-1, D,E-1, A,B,C-1: First heating run, and R-2, D,E-2, A,B,C-2: Second heating run.

で昇温(Second heating run)し、その間のエンタルピー変化を追跡した。最初の昇温における DSC 吸熱パターンから、単離したロジンの吸熱ピーク(R1)は融点に相当する約 75℃、アラム無添加シート D, E のセルラーゼ処理残さの吸熱ピーク(D, E-1)は約 60℃を示し、アラム添加シート A~C のセルラーゼ処理残さの吸熱ピーク(A, B, C-1)については、約 110℃付近のメインピークと約 60℃付近の弱いピークの2つのピークが検出された。Table 5-2 に示されたシート A~E のサイズ効果との相関を考察すると、シート D, E のセルラーゼ処理残さ中のロジン成分はシートの撥水性に寄与しておらず、シート A~C のセルラーゼ処理残さ中のロジン成分がシートの撥水性に貢献していることから、約 110℃の吸熱ピークを示すロジン成分がサイズ性を発揮しており、約 60℃の吸熱ピークを示すロジン成分はサイズ発現に無関係であると考えられる。このピークは単離したロジン成分と類似の吸熱特性を示したが、厳密には若干融点異なっており、抄紙系に添加されたロジンエマルジョン由来のシート中のロジンサイズ成分と比較して、単離したロジンの場合はクロロホルムによる単離工程においてその結晶性等が変化し、熱力学的性質に若干の影響を与えたものと推測された。

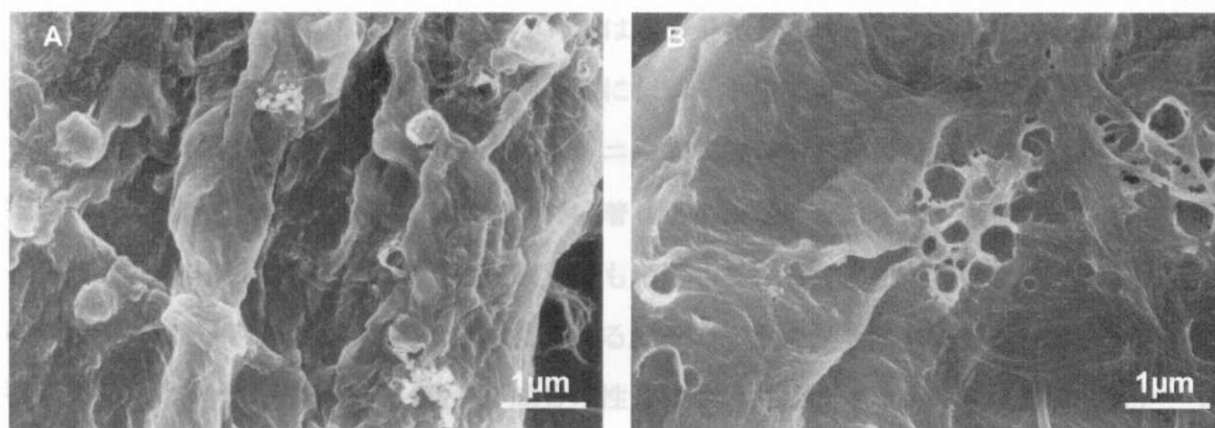
次に、2回目の昇温における DSC 吸熱パターンから、単離したロジン成分およびシート D, E のセルラーゼ処理残さの吸熱ピークは1回目の昇温時と同じであったが、シート A~C のセルラーゼ処理残さ中のロジン成分は単離したロジン成分と同じ吸熱挙動を示し(約 75℃)、約 110℃のメインピークは消失した。また、通常 DSC 分析において測定される吸熱ピークはサンプル中の分量に比例するが、単離したロジン成分で作成したキャリブレーションから推測した場合、約 110℃付近の吸熱エンタルピーが著しく大きく、セルロース繊維との強い相互作用の存在が示唆された。また、アルミニウムステアレートの融点(150℃)から推測されるアルミニウムロジネートのピークは観察されず、かつ昇温-降温によってフリー型ロジン酸のピーク位置にシフトしていることから、約 110℃ピークはロジン分子の吸熱ピークであると思われる。いずれにしても、アラム添加シート中のロジンサイズ成分はパルプ繊維と強い相互作用を持ち、その結果シートのサイズ発現に寄与している一方で、アラム無添加シート中のロジンサイズ成分はパルプ繊維と相互作用を持たず単にシート表面に存在しているに過ぎないため、シートのサイズ発現にも寄与していないことが判明した。

#### 4. 5. シートの加熱処理によるサイズ効果の向上

セルラーゼ処理によってロジンサイズシート中のロジン成分を濃縮することによって化学

分析が可能となり、サイズ発現に必要なロジン成分の熱力学的挙動が示された。セルロース繊維との強い相互作用については未だ明らかになっていない点もあるが、ロジン分子がアルミニウム塩を形成することなくパルプ繊維表面と結合するためには、(1)セルロース繊維表面の水酸基とサイズ成分の親水性基の相互作用、(2)疎水性サイズ成分の被覆状態、(3)その他の未知の要因などを考慮する必要がある。(1)についてはGessの weak-strong bond theory (Fig. 3-1)[23]を再検証する必要がある、(2)については ESCA 分析等で検討中である[10-13]。(3)については、近年磯貝がパルプ繊維を構成しているセルロースの“疎水面”の機能について新規な見解を公表しているが[40]、シート中のサイズ成分とセルロース繊維との疎水結合についても検討する必要があるかもしれない。

また、シート A とシート C では X 線回折パターンも DSC パターンもほぼ同様であったことから、シート中のサイズ成分の化学状態は同一であると考えられ、やはりセルロース繊維ネットワーク構造とサイズ性との相関も考慮する必要がある。シート B については、ロジンエマルション粒子の溶融による親水性繊維表面状の疎水性成分の被覆面積増大が予想される。そこで、加熱処理前後のサイズ処理シートの SEM 観察を行った。Fig. 5-5 より、室温乾燥状態のシート A では直径約 400nm のサイズエマルションが繊維表面に点在して存在しているが (Fig. 5-5A)、シート B ではロジン成分が溶融してエマルション粒子の殻状物質(おそらく界面活性成分であるスチレン-アクリル酸系共重合高分子成分)が観察された (Fig. 5-5B)。これはエマルション内のロジン成分が溶出していることを示しており、Fig. 5-3 におけるシート B のセルラーゼ処理残さの X 線回折分析結果からも、繊維表面を被覆して親水性面積の減少に貢献しているものと思われる。また、凍結乾燥処理シート C を加熱処理することによって、



**Fig. 5-5** Scanning electron microphotographs of surfaces of handsheets prepared with alum (2 %) and emulsion rosin size (1 %) at pH 6.0. A: Dried at 20°C and B: cured at 105°C for 20 min.

サイズ効果が 15 秒程度まで回復したことからも、ロジンサイズ成分が十分に導入されたシートについてはサイズ性向上における加熱処理の効果が非常に大きいといえる。さらに、室温乾燥サイズ処理シートの SEM 観察の結果は、良好なサイズ効果を発現しているシートであってもシート表面の大部分は親水性のパルプ繊維であることから、サイズ発現におけるサイズ成分のシート内分布状態の重要性も示している。いずれにしても、Ozaki ら[12]、Irvine ら[13]、Ström ら[41]の指摘からも適度な加熱処理によって親水性繊維表面を疎水成分で被覆する面積は増大する傾向にあり、加熱処理によるサイズ性向上はロジン成分のアルミニウム塩形成による分子オーダーでの疎水性向上ではなく、疎水成分による繊維表面の被覆状態の改善として捉えるべきである。

## 5. サイズ特性付与成分としてのロジンの性質

ロジンサイズ処理シートのセルラーゼ処理によってロジンサイズ成分を濃縮し、そのセルラーゼ処理残さを化学分析することによって、シート中のロジンサイズ成分とそのシートのサイズ発現との関係を検討した結果、シート中の大部分のロジンサイズ成分がアルミニウムロジネートを形成することなくフリー型を維持しており、かつそのフリー型ロジン分子がパルプ繊維と強い相互作用を持つことによって、シートのマクロな撥水性付与に貢献していることが明らかになった。このフリー型ロジンのパルプ繊維との相互作用の程度による熱力学的性質の変化は、パルプ中の水分子の挙動と類似した点が見られる。例えばパルプ中の水分子には、通常の水と同じ挙動を示すもの、セルロースとの弱い相互作用によって凝固点降下を示すもの、さらには不凍水のようにセルロースとの強い相互作用によってその本来の性質を大きく変化させたものなどがあり、これらは水分子とセルロース水酸基との水素結合力等に起因する現象として説明されている。同様に、シート中のロジンサイズ成分のパルプ繊維との相互作用においては、シート中のアルミニウム成分が何らかの役割を担っていることが推測され、例えばウェットエンドにおいて吸着したアルミニウムイオンの荷電が、ロジンサイズ成分のパルプ繊維表面上での存在状態にも影響しているなどの可能性もあり、その詳細については今後の研究課題であると考えられる。その一方で、サイズ処理シートのサイズ発現に寄与するシート中のロジンサイズ成分の性質についてはいくつかの示唆が得られた。例えば、シート中のロジンサイズ成分はシートの加熱処理の有無によらず、またその熱力学的性質からも常に非晶性を維持していることや、アルミニウムと塩を形成する必要がないにも

かかわらず、分子オーダーでの疎水性を下げる親水性のカルボキシル基を必要とし、さらにはマレイン酸などによってそのカルボキシル基量を増加させることで、より良好なサイズ発現が促されている。つまり、サイズ成分としてはもちろん疎水性成分であることは必要であるが、その他の重要な要因として、シート内においてサイズ成分が安定に非晶性を維持することができる化学的構造および熱力学的性質が必要であり、そのシート中のサイズ成分とシートの良好なサイズ発現との相関を検討する必要があるのではないかとと思われる。

## 6. まとめ

内添ロジンサイズ処理シートのサイズ発現機構について、シート形成時におけるサイズ成分のリテンション挙動や乾燥シート中の分散凝集状態を踏まえてシート中のロジンサイズ成分の化学分析を行うことにより、ロジン成分のアルミニウム塩形成の有無およびシートのサイズ性とシート中のサイズ成分の配向状態・化学構造・熱力学的挙動との相関について検討を行った。パルプ繊維へのロジン様疎水性基の導入、パルプ膨潤性抽出溶媒としてジオキサノール水混合溶媒を用いたシートの抽出処理、セルラーゼによるシート中のロジンサイズ成分の濃縮および化学分析などを行い、シート中のサイズ成分がシートのマクロなサイズ発現に寄与する機構について検討し、以下の知見を得た。

1. ロジン分子のパルプ繊維表面における配向状態がシートのサイズ性に及ぼす影響について検討するために、パルプ繊維中のカルボキシル基を接点として疎水性基を共有結合によって導入し、モデル的に最適配向状態を再現したが、ロジン酸の1つでもあるデヒドロアビエチル基を多量に導入しても全くサイズ性が発現しなかった。この結果から、分子レベルの疎水性基は導入部位の疎水化には寄与していると考えられるが、シート全体に撥水性を付与するサイズ性の発現には無関係であることが判明した。
2. 同一のロジン-アラム系パルプサスペンションから調製したシートであっても、乾燥工程に由来するシート構造の違いや加熱処理の有無によってサイズ性は大きく異なった。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、多孔質シートの場合は水の浸透を効率良く妨げることができないためサイズが低く、逆に加熱処理を行った場合、繊維表面の疎水性成分の被覆面積が増大することでサイズ効果が向上することが示唆された。



3. パルプ膨潤性溶媒としてジオキサナー水混合溶媒を用いてサイズ処理シートを抽出した結果、シート中の約 80% 以上のロジン成分が抽出され、サイズ性に関係なくシート中のロジン成分のほとんどはフリー型のロジン酸分子としてシート中に存在していることが判明した。また、抽出後のシートはサイズ性が消失したことから、抽出されなかった約 20% 程度がロジン酸アルミニウム塩であったとしても、直接的にシートのサイズ効果に寄与していないことが示された。
4. サイズ処理シートのセルラーゼ処理によって、シート中のロジン成分の化学構造に影響することなく濃縮することが可能となった。また、セルラーゼ処理残さのジオキサナー水混合溶媒による抽出処理結果からも、シート中のサイズ成分の大部分がロジン酸であることが確認された。さらに、加熱処理シートのセルラーゼ処理残さの X 線回折パターンから、結晶性のセルロース I が検出され、加熱処理によってロジン成分とセルロースの結晶部分とが強固に固着することが示された。
5. セルラーゼ処理残さの熱力学的性質を検討した結果、シート中のロジン分量が同じであっても、シート調製条件によって吸熱パターンが大きく異なった。アラム内添シートの場合、ロジン分子の吸熱ピークが高温側にシフトして(約 110°C)、吸熱エンタルピーも増大したが、アラム無添加シートではシート中のロジン成分は元の融点付近に吸熱ピークを示した(約 60°C)。つまり、シート中のロジン成分がパルプ繊維表面と強い相互作用を持つことによってシートのサイズ発現に寄与していることが示唆された。

## 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] Guide R. G., *Tappi J.*, **42**(9), 740-746 (1959).
- [5] Davison R. W., *Tappi J.*, **47**(10), 609-616 (1964).
- [6] Marton J., Marton T., *Tappi J.*, **66**(12), 68-71 (1983).
- [7] Marton J., Kurrle F. L., *J. Pulp Pap. Sci.*, **13**(1), J5-J9 (1987).
- [8] Davison R. W., *J. Pulp Pap. Sci.*, **14**(6), J151-J159 (1988).

- [9] Marton J., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **4**, 77-80 (1989).
- [10] Brien J. S., Calbick J. C., Cody R. D., *Surface Intl. Anal.*, **14**, 245 (1989).
- [11] Salvati L., *PHI Interface*, **12**(4), 10 (1990).
- [12] Ozaki Y., Sawatari A., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **12**(4), 260-266 (1997).
- [13] Irvine J. A., Aston D. E., Berg J. C., *Tappi J.*, **82**(5), 172-174 (1999).
- [14] Strazdins E., *Tappi J.*, **46**(7), 432-437 (1963).
- [15] Dettre R. H., Johnson R. E., *J. Phys. Chem.*, **69**, 1507-1515 (1965).
- [16] Swanson R., *Tappi J.*, **61**(7), 77-80 (1978).
- [17] Strazdins, E., *Tappi J.*, **67**:4, 110-113 (1984).
- [18] Biermann, C. J., *Tappi J.*, **75**:5, 166-171 (1992).
- [19] Yiannos P. N., *Tappi J.*, **45**(1), 150A-153A (1962).
- [20] Davison R. W., *Tappi J.*, **58**(3), 48-57 (1975).
- [21] Pokras L., *J. Chem. Educ.*, **33**, 152, 223, 282 (1956).
- [22] Kamutzki W., Krause T., *Das Papier*, **38**(10A), V47-V55 (1984).
- [23] Gess J. M., *Tappi J.*, **72**(7), 77-80 (1989).
- [24] Nishiyama M., Isogai A., Onabe F., *Sen'i Gakkaishi*, **52**(4), 180-188 (1996).
- [25] Nishiyama M., Isogai A., Onabe F., *Sen'i Gakkaishi*, **52**(4), 189-194 (1996).
- [26] Danishefsky I., Siskovic E., *Carbohydr. Res.*, **16**, 199-205 (1971).
- [27] Tuyet L. T. B., Hirose J., Iiyama K., Nakano J., *Mokuzai Gakkaishi*, **32**(1), 44-50 (1986).
- [28] Kálmán F., Borsa J., Madarász R., Rusznák I., *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 349-352 (1989).
- [29] Borsa J., Ravichandran V., Obendorf S. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 203-207 (1999).
- [30] "Rosin in paper and paperboard", TAPPI Test Methods T 408 om-88 (1997).
- [31] "Solvent extractives of wood and pulp", TAPPI Test Methods T 204 om-88 (1997).
- [32] Dumas D. H., *Tappi J.*, **64**(1), 43-46 (1981).
- [33] Roberts J. C., Garner D. N., *Tappi J.*, **68**(4), 118-121 (1985).
- [34] Marton J., *Tappi J.*, **74**(8), 187-190 (1991).
- [35] Isogai A., Taniguchi R., Onabe F., Usuda M., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **7**(4), 193-199 (1992).
- [36] Isogai A., Taniguchi R., Onabe F., Usuda M., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **7**(4), 205-211 (1992).
- [37] Taniguchi R., Isogai A., Onabe F., Usuda M., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **8**(4), 352-357 (1993).

- [38] Isogai A., Taniguchi R., Onabe F., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **9**(1), 44-48 (1994).
- [39] Isogai A., *J. Pulp Pap. Sci.*, **25**(7), J251-J256 (1999).
- [40] 磯貝明、「印刷・情報記録における“紙”の特性と印刷適性および分析、評価：第3章 紙の化学  
分析と機能発現機構」、*技術情報協会*、東京、pp. 69-97 (1999).
- [41] Ström G., Carlsson G., Kiar M., *Wochenblatt für Papierfabrikation*, **120**(15), 606-611 (1992).

## 第6章 固体 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析によるサイズ成分の化学構造解析

### 1. 緒言

酸性エマルジョンロジンサイズ剤と硫酸アルミニウムを併用する内添サイズ処理は、現在の製紙工程の主流である酸性抄紙における代表的なサイズ処理システムであり、今後の中性-アルカリ性抄紙系への移行に対応するために、中性エマルジョンロジンサイズ剤の開発も盛んに行われていることから、ロジン系サイズ剤の優位性は今後も変わらないと思われる。本研究ではこれまで酸性エマルジョンロジンサイズ剤による内添サイズ発現機構に関して、リテンションエイドであるアルミニウム成分がウェットエンドにおけるサイズ成分のリテンション挙動とシート中におけるサイズ発現の双方に関与していることに着目し、(1)抄紙系に供給されたアルミニウムイオンはパルプ繊維中の解離性カルボキシル基と安定なカチオン性吸着サイトを形成し、(2)その後添加されたアニオン性ロジンエマルジョンをイオンの相互作用によって繊維表面に定着させ、(3)パルプ-アルミニウム成分-ロジンエマルジョン粒子の安定なコンプレックスが脱水工程におけるシート中のサイズ成分の分散性を維持し、(4)乾燥シート中のロジン成分がパルプ繊維表面と強固な相互作用を維持することによって、微量のサイズ成分でシート全体に撥水性を付与するメカニズムを解明した。これは、これまでに提唱されてきた代表的なサイズリテンション機構・サイズ発現機構である、(1')ウェットエンドにおいてロジン分子とアルミニウム成分がカチオン性のコロイド粒子を形成しアニオン性のパルプ繊維に静電的引力によって吸着し[1-6]、(2')あるいは不溶性のロジン沈殿物を形成して脱水工程でパルプ繊維上に沈積し[7-11]、(3')加熱処理によってロジン-アルミニウムコンプレックスが反応してアルミニウム塩を形成し[1-5, 11-17]、(4')セルロース水酸基と特別な配位構造をとる[4-11, 18-22]ことによって、良好なサイズ性が発現するメカニズムに対して、多くの点で異なっている。これまでのサイズ発現機構の研究のほとんどはサイズ処理条件とサイズ効果とを直結させてメカニズムを推察する手法によっており、本来複数の要因から成る複雑なメカニズムを過度に単純化しているため、仮説を元に仮定するケースも見受けられたが、本研究で得られた知見はこれまでサイズ発現機構を検討する上で特に不十分であったシート中の微量成分の定量分析を適用することによって、サイズ特性とサイズ成分のリテンション量、シート内分散凝集状態、シート中のサイズ成分の化学組成、熱力学的性質な

どについて、より詳細な検討を可能にした点に新規性があると思われる。その一方で、シート中のサイズ成分の化学構造については、第5章において溶媒抽出処理や DSC 吸熱挙動から大部分がフリー型ロジン酸分子と推定したが、依然ロジン系サイズ処理におけるアルミニウム成分の必要性について決定的な証拠は提示されていない。極端に言えば、シート中のサイズ成分の約 80% 以上がフリー型ロジン酸で残りの約 20% がアルミニウム塩であると仮定した場合、そのシートはサイズ性を発現するにもかかわらず、約 80% 分のフリー型サイズ成分含有シートや約 20% 分のロジン酸アルミニウム塩含有シートのみではサイズ効果が発現しない結果となっている。

そこで本章では、ロジン系サイズ剤のモデル成分でありサイズ剤としても利用実績のある直鎖飽和脂肪酸類を用いてアニオン性およびカチオン性のサイズエマルジョンを研究室レベルで調製し、界面活性成分との相互作用も含めた詳細なサイズ成分の構造解析を検討した。特に、サイズ効果を発現するシート中の脂肪酸サイズ成分のカルボキシル基に着目し、そのカルボニルカーボンを  $^{13}\text{C}$  ラベル化したサイズ成分 (Alkyl- $^{13}\text{C}$ COOH) を用いてサイズ処理したシートを、固体  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析によって直接化学分析することで、実際にサイズ性を発現している状態におけるシート中のサイズ成分の化学構造解析を試みた。

## 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

### 2. 1. ロジン酸のモデル成分としての直鎖飽和脂肪酸

シート中のサイズ成分は気乾状態 (含水率 約 8~10%) のパルプ繊維ネットワーク構造内に点在することでシート全体の液体浸透拡散抵抗性に寄与しており、その効果が持続する時間がサイズ度と相応しているため、浸透前後でサイズシート中のサイズ成分に何らかの状態変化が起こっている可能性は否定できない。そのためサイズ処理シート中のサイズ成分の化学組成分析や構造解析は、水の浸透前の乾燥シートに対して適用する方が望ましい。しかし、サイズ処理シート中のサイズ成分は非常に微量であるため、固体化学分析を直接適用することが困難であり、長年にわたって議論されているロジン-アラム系サイズ処理におけるロジン酸アルミニウム塩形成の有無についても、化学構造解析の観点からは未だ解明されていない。また、市販のロジンサイズ剤はアビエチン酸を主成分とする 20 種類以上の構造異性体 (Fig. 1-3) から成る混合物であることも、詳細な化学分析の障害となっている。そこで本研究では、ロジン酸のモデル成分として直鎖飽和脂肪酸であるステアリン酸、パルミチン酸などに着目

し、そのカルボニルカーボンの 99% を  $^{13}\text{C}$  ラベルしたエマルジョンサイズ剤を調製して、アラム内添系サイズ処理シートのサイズ特性について、シート中に存在する微量サイズ成分の化学構造の観点から検討を試みた。この手法の利点として、エマルジョンサイズ剤の組成について界面活性剤成分を含めて自在に調製可能であり、複雑なサイズ成分の同定を行うことなく目的であるアルミニウム塩形性の有無について、実際にサイズ性を発現している状態のまま固体  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定可能な点が挙げられる。問題点としては、(1)安定かつ均一なサイズエマルジョンの調製が可能であるのか、(2)調製した脂肪酸サイズ剤がアラム内添系で良好なサイズ性を発揮するのか、(3)熱力学的性質などの傾向が脂肪酸とロジン酸で同等と見なせるのか、などがある。しかし、脂肪酸によるサイズ処理については蒸気表面処理法などについて研究報告もされており[23, 24]、どちらも同じ親水性であるカルボキシル基と疎水性のアシル部を有する両親媒性を有していることから、酸性エマルジョンサイズ剤として同様の機能を示すことが期待される。そこで、まず各種直鎖飽和脂肪酸を用いてアニオン性のサイズエマルジョンを調製し、そのサイズ特性および各成分の熱力学的性質や結晶構造解析を行い、市販のアニオン性エマルジョンロジンサイズ剤と比較検討を行った。

## 2. 2. 実験

### 2. 2. 1. 試料

ロジン系サイズ剤、アラム、パルプ繊維等は第2章2. 2. 1. 参照。カチオン性高分子 PAE は第3章4. 2. 1. 参照。脂肪酸サイズ成分として、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸(Wako Pure Chemical Industries Ltd.)を使用した。また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(sodium n-dodecylbenzenesulfonate, ABS)をアニオン性界面活性成分として使用し、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. アニオン性エマルジョンサイズ剤の調製

本研究においてこれまで使用してきたアニオン性エマルジョンロジンサイズ剤は市販の製紙薬品であるため、その詳細な組成および製造法は明らかになっておらず、エマルジョン安定剤として添加されている界面活性剤についても、スチレン-アクリル酸系共重合体高分子(Fig. 2-1)であることしか公表されていない。そこで、分子内にカルボキシル基を有する点でロジンと同様の構造・性質を示すことが期待される直鎖飽和脂肪酸の内添によるサイズ発現

や、さらに詳細なサイズ発現機構について検討するために、研究室レベルでモデル的にエマルジョンサイズ剤を設計・製造する手法を検討した。エマルジョン安定剤として、アニオン性のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム ABS を使用し、0.5% ABS 水溶液 49.5g をゆっくり加熱して消泡するまで約 90°C を維持した後、0.5g の脂肪酸サイズ成分を加えて十分に溶解させた。その水溶液をダブルシリンダータイプのホモジナイザーで 1 分間処理した後、急速氷冷して乳化し、白濁したエマルジョン溶液を得た。調製した各エマルジョンサイズ剤は冷暗所(4°C)において保存し、調製後 3 日以内にサイズ剤として使用した。なお、少なくとも 1 ヶ月以上は濁度変化が確認されず、エマルジョン溶液は安定に存在した。

### 2. 2. 3. 手すきシートの調製および乾燥処理

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→調製した脂肪酸サイズ剤あるいはエマルジョンロジンサイズ剤→PAE 水溶液の順で添加し、3 分後に脱水・抄紙した。サイズ処理シートの加熱処理は第5章3. 2. 4. 参照。

### 2. 2. 4. その他の実験

ステキヒトサイズ度試験は第2章3. 2. 3. 参照。示差走査熱量分析は第5章4. 2. 5. 参照。X 線回折分析は第5章4. 2. 4. 参照。ただし、X 線回折装置(RINT2000, Rigaku Ltd.)を使用し、測定条件は CuK $\alpha$  線(30kV, 40mA)を用いた回折法(ステップ角 0.05°, 測定範囲  $2\theta = 3^\circ - 30^\circ$ )によって各試料の X 線回折パターンを検出した。

## 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

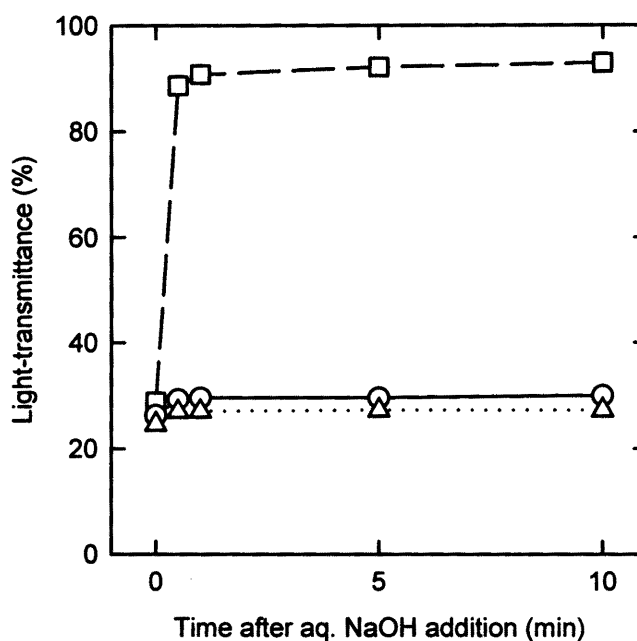
### 2. 3. 1. 内添脂肪酸サイズ剤-アラム-PAE 処理シートのサイズ特性

アニオン性ロジンエマルジョンサイズ剤のモデルサイズ剤としてアニオン性脂肪酸エマルジョンサイズ剤を調製し、そのサイズ特性について検討を行った。サイズ成分としてアルキル鎖の長さが異なる3種類の直鎖飽和脂肪酸ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸を使用し、全てのサイズ成分について同じ界面活性剤を用いて同条件下で調製した。脂肪酸エマルジョンの粒径は約 1 $\mu$ m の白濁したコロイド状サイズ成分が得られ、アラムと PAE をリテンションエイドとして併用する内添サイズ処理シートを調製した。Table 6-1 にその結果を示す。

**Table 6-1** Sizing degrees of handsheets prepared with alum, various anionic fatty acid emulsion sizes and PAE.

| Fatty acid size                   | Alum | Fatty acid size<br>(% on dry pulp) | PAE | pH  | Sizing degree (s) |                |
|-----------------------------------|------|------------------------------------|-----|-----|-------------------|----------------|
|                                   |      |                                    |     |     | Dried at 20°C     | Cured at 105°C |
| Stearic acid (SA)                 | 0.4  | 0.4                                | 0.1 | 6.9 | -0                | 2              |
| Palmitic acid (PA)                | 0.4  | 0.4                                | 0.1 | 6.9 | -0                | 1              |
| Myristic acid (MA)                | 0.4  | 0.4                                | 0.1 | 6.9 | -0                | +0             |
| SA + PA (1:1)                     | 0.4  | 0.4                                | 0.1 | 6.9 | 2                 | 24             |
| SA + PA + MA (1:1:1)              | 0.4  | 0.4                                | 0.1 | 6.9 | 11                | 29             |
| SA + PA + MA (1:1:1)              | 0.4  | 0.2                                | 0.1 | 6.9 | 1                 | 2              |
| SA + PA + MA (1:1:1)              | 0.4  | 0.8                                | 0.1 | 6.9 | 25                | 31             |
| SA + PA + MA (1:1:1)              | 0.2  | 0.4                                | 0.1 | 7.0 | 1                 | 13             |
| SA + PA + MA (1:1:1)              | 0.8  | 0.4                                | 0.1 | 6.7 | 21                | 29             |
| .....                             |      |                                    |     |     |                   |                |
| Commercial emulsion<br>rosin size | 0.4  | 0.4                                | 0.1 | 6.9 | 1                 | 2              |

まず、各脂肪酸単独でエマルジョンサイズ剤を調製して内添サイズ処理を行った場合、加熱処理後も低いサイズ効果しか得られなかった。その一方で、ステアリン酸とパルミチン酸を重量比 1:1 で混合して調製したエマルジョンサイズ剤の場合、室温乾燥では約 2 秒のサイズ度しか発現しなかったが、加熱処理後にサイズ効果が急激に向上した。また、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸の3種類を等量混合して調製したサイズ剤においてはさらに高いサイズ性を発揮し、サイズ剤の性能に及ぼすサイズ成分のブレンド効果が示された。これらのアニオン性脂肪酸ブレンドエマルジョンサイズ剤は、抄紙系 pH 6.9 の中性領域においては市販のエマルジョンロジンサイズ剤を上回る性能を発揮した。そこで、調製した脂肪酸サイズエマルジョンのアルカリ安定性について検討を行った。Fig. 6-1 に 0.01% 濃度の脂肪酸サ



**Fig. 6-1** Changes in light-transmittance of 0.01 % of anionic fatty acid size (○), anionic rosin size (□) and anionic rosin-ester size (△) emulsions by the addition of a dilute aq. NaOH.



イズ剤、本研究で使用しているアニオン性エマルジョンロジンサイズ剤および中性領域でも機能するロジンエステル系中性エマルジョンサイズ剤(CC-166K, Japan PMC Ltd.)の可視光(500nm)透過度の経時変化を示す。その結果、研究室レベルで調製した脂肪酸サイズエマルジョンは中性ロジンサイズ剤に匹敵するアルカリ安定性を示した。つまり、中性抄紙系におけるサイズ性付与効率の観点から考えると、研究室レベルで調製したアニオン性脂肪酸ブレンドサイズ剤はロジン系サイズ剤以上の性能が期待できる。しかし、実用化の観点から考えると市販のロジンエマルジョンが約50%の固形分濃度でも安定なコロイド状態を維持できるのに対して、脂肪酸エマルジョンの場合は約30%以下で完全に固化することから、輸送費などを含めた対価格効果は低い。また、AKDに代表される直鎖状アルキル鎖を有するサイズ剤の場合シートの摩擦係数が低く、枚葉紙のコンパILINGや印刷操業性等に問題を生じる可能性も危惧される。

しかし、アニオン性脂肪酸エマルジョンサイズ剤におけるサイズ成分のブレンド効果は非常に興味深い現象であり、アルキル鎖が2Cずつ異なるだけの同構造のサイズ成分を混合するだけで、サイズ効果が格段に向上している。これらのサイズ剤は同じリテンションシステムで使用しているため、サイズエマルジョン粒子と界面活性成分との相互作用は同じであり、よってサイズ成分のリテンション量も同じであると推測される。しかし、サイズ効果は明らかに向上しており、これらの現象はこれまでロジン系サイズ発現機構でも検討されてきたサイズ成分のカルボキシル基とセルロース繊維中の水酸基との相互作用機構(例えば、Pulp-O-Al-OOC-Alkyl, Pulp-OH·HOOC-Alkyl, Fig. 5-1)などでは説明することができない現象であり、サイズ発現に関する新しい知見として検討する必要がある。

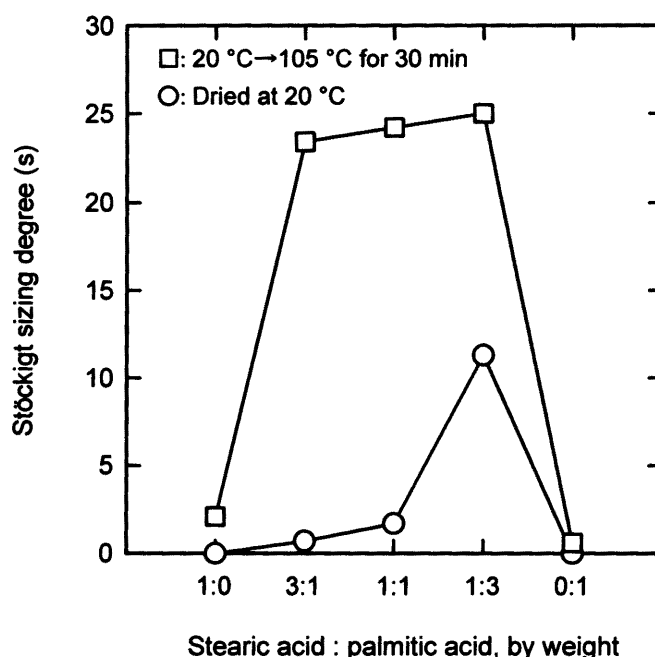
### 2. 3. 2. 脂肪酸サイズ成分のブレンド効果

ロジン酸のモデル化合物として脂肪酸を用いたエマルジョンサイズ剤の内添処理によって調製されたシートのサイズ効果の検討から、各脂肪酸単体ではほとんどサイズ性に寄与しないにもかかわらず、脂肪酸を混合したサイズエマルジョンでは良好なサイズ効果が発現した。そこで、脂肪酸サイズ成分としてステアリン酸およびパルミチン酸の混合比を変えて調製したエマルジョンサイズ剤について、アラム内添サイズ処理を適用してより詳細な検討を行った。Fig. 6-2に示すように、ステアリン酸あるいはパルミチン酸のみから調製したエマルジョンサイズ剤をアラム内添系で抄紙したシートについてはほとんどサイズ性がなく、また各サ

イズ成分を任意の割合でブレンドしてエマルジョン化したサイズ剤を使用した手すきシートにおいても、非加熱状態においては十分なサイズ効果は発現しなかった。しかし、ステアリン酸とパルミチン酸が1:3の割合でブレンドしたサイズ剤によって内添サイズ処理されたシートでは、室温乾燥状態でも明瞭なサイズ効果が確認された。この比率はステアリン酸とパルミチン酸の相溶性が最大になる混合比と一致する。また、加熱処理シートではステアリン酸とパルミチン酸を混合することで非常に良好なサイズ性が発現した。これらの

脂肪酸のブレンドは全てサイズエマルジョン調製時に溶解混合しており、ステアリン酸あるいはパルミチン酸単独で調製したサイズエマルジョンをブレンドしてもサイズ効果はほとんど発現しなかった。なお、これらのサイズ剤は同じ界面活性成分を用いて同様の条件下で乳化しているため、エマルジョン粒子自体はそのサイズ成分のブレンド比率に関係なく同様の性質を有しており、エマルジョン粒子と繊維表面とのイオンの相互作用によってシート中に保持されるサイズ成分のリテンション量は一定であると考えられる。つまり、リテンション後のサイズ発現機構の観点から、サイズ性付与効率がサイズエマルジョン粒子内のサイズ成分のブレンド効果によって促進されるメカニズムが示された。

そこで、サイズ効果に寄与するサイズ成分(脂肪酸混合物)とサイズ性能を有していないサイズ成分(各脂肪酸単体)の違いを検討するために、ステアリン酸およびパルミチン酸の熱力学的性質や結晶性について、第5章でも適用したDSC分析およびX線回折測定を行った。まず、Fig. 6-3のDSC吸熱パターンより、ステアリン酸の吸熱ピークは71℃、パルミチン酸の吸熱ピークは59℃を示し、各成分の融点と一致した。また、ステアリン酸およびパルミチン



**Fig. 6-2** Sizing degrees of handsheets prepared with alum (2 %) and anionic fatty acid emulsion sizes (1 %) at pH 6.0. Fatty acid emulsion sizes were prepared from stearic and palmitic acids with various ratios.

酸の等量混合物を物理的に摩砕して粉末化した試料を 80℃に加熱して熔融させ、その後室温 (20℃) で自然冷却して再結晶化させた試料を再度摩砕して粉末化した熔融混合物の吸熱ピークはそのほぼ中間の 64℃を示した。また、Fig. 6-4 の X 線回折パターンより、脂肪酸熔融混合物のアルキル鎖由来の回折ピークは  $2\theta = 7.1^\circ$  と  $11.6^\circ$  にブロードなピークとして検出され、各脂肪酸結晶のピークのほぼ中間点に確認された。つまり、サイズ剤調製時にステアリン酸とパルミチン酸を混合して熔融することにより、その結晶性が低下していることが示された。これらの結果から、同じ構造を持つ直鎖飽和脂肪酸であるステアリン酸とパルミチン酸をそれぞれ乳化した後にエマルジョンレベルで混合した場合、各サイズ成分が非相溶状態で高い結晶性を維持しているにもかかわらずシートのサイズ性には寄与できないが、エマルジョン調製前に熔融混合した場合、各サイズ成分が完全に相溶して結晶性も低下するが、そのことがシートのサイズ発現に対して効果的であることが示された。単に疎水性の観点から考える

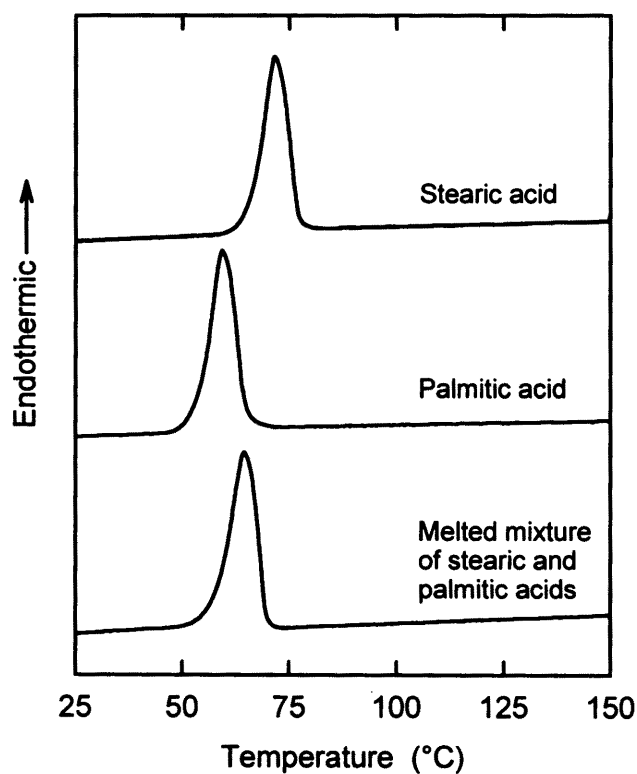


Fig. 6-3 DSC curves of fatty acids on heating runs.

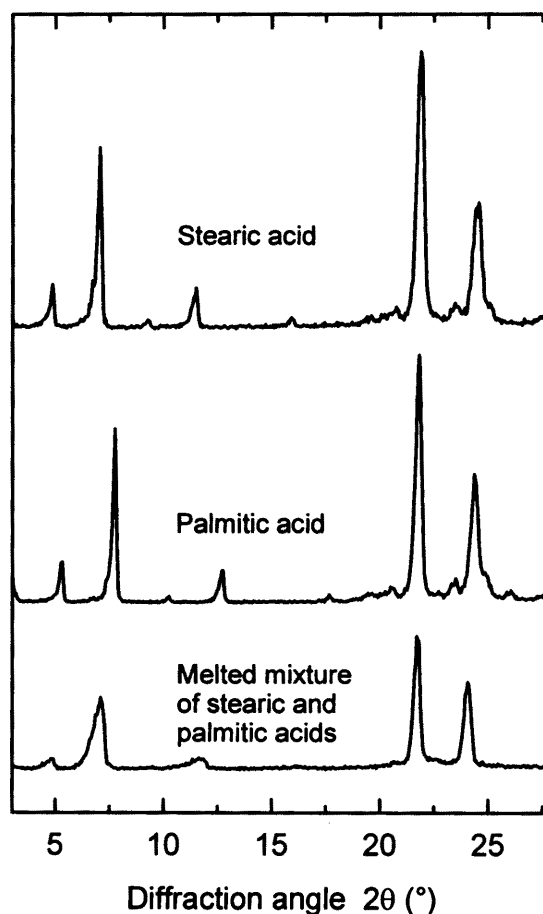


Fig. 6-4 X-Ray diffraction patterns of fatty acids.

と疎水成分の結晶性は高い方が望ましいと思われるが、脂肪酸サイズ剤の結果は全く逆の事実を示しており、完全相溶系でブレンドされたサイズ成分は各々の脂肪酸単体をサイズ成分よりも格段に高いサイズ効果を示すことから、脂肪酸の分子レベルでの混合により非晶化したサイズ成分は加熱処理によるサイズエマルジョンの熔融時に親水性パルプ繊維表面上における疎水性サイズ分子同士の凝集を抑制しているのではないかと推測される。同様にこれまでロジン系サイズ処理を検討する場合にサイズ成分として扱ってきたロジン酸も、実際にはアビエチン酸を主成分とする混合物であり、またシートのサイズ発現にはアモルファス的な疎水構造が必要であると推定されたことから、サイズエマルジョン内の各ロジン異性体間やマレイン酸付加変性ロジン等との分子間相互作用の重要性が示唆された。

### 3. 固体 $^{13}\text{C}$ -NMR によるシート中のサイズ成分の化学構造解析

#### 3. 1. サイズ成分の化学構造同定

ロジン-アラム系サイズ処理システムにおいてリテンションエイドとして機能するアルミニウムイオンは、本研究のこれまでの検討の結果、ウェットエンドではパルプ繊維中のカルボキシル基を利用してカチオン性吸着サイトを形成し、乾燥シートにおいてもシート中のロジン成分の分散凝集状態に影響することから、効率的なサイズ付与システムにとって非常に重要な複数の役割を担っている。これらの現象は本質的にはロジン酸がウェットエンドあるいは乾燥シートの加熱処理工程でアルミニウム塩を形成するか否かとは無関係であるが、これまでに提唱されてきた多数のロジン系サイズ発現機構が、アラムの重要な機能としてロジン酸のアルミニウム塩形成[1-5, 11-17]やサイズ成分の疎水性向上[15, 25-27]を前提としているため、シート中のサイズ成分の構造同定およびサイズ効果との相関を検討することは極めて重要な課題である。第5章において、シート中のロジン成分を濃縮することで化学分析が可能となり、シート中のロジン成分の大部分がフリー型構造であることを示したが、実際にサイズ性を発現する状態のシート中のサイズ成分については未だ検討されていない。そこで本研究では、シート中のサイズ成分の構造解析に固体核磁気共鳴分光分析法の適用を試みた。シート中のサイズ成分量は通常シート重量の 0.5% 以下であるため、そのままでは  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析が困難であることから、アルミニウム塩形成において問題となっているサイズ成分のカルボキシル基のカルボニルカーボンを  $^{13}\text{C}$  ラベルすることによって、その詳細な構造同定を行った。エマルジョンロジンサイズ剤のモデルサイズ剤として、ステアリン酸とパルミチン

酸を等量混合した脂肪酸ブレンドエマルジョンサイズ剤を調製し、内添サイズ処理後のシート  
のサイズ性とシート中のサイズ成分構造との相関を検討した。

### 3. 2. 実験

#### 3. 2. 1. 試料

アラム、パルプ繊維等は第2章2. 2. 1. 参照。カチオン性高分子 PAE は第3章4. 2. 1. 参照。  
脂肪酸サイズ成分として、各脂肪酸中の 99% のカルボニルカーボンを  $^{13}\text{C}$  ラベルしたステア  
リン酸( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}^{13}\text{COOH}$ )およびパルミチン酸( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}^{13}\text{COOH}$ ) (Aldrich Ltd., U.S.A.)  
を使用した。アニオン性界面活性成分は本章2. 2. 1. 参照。また、カチオンデンプン(cationic  
starch, HI CAT 132, QUAB, 4級, N=0.30%, D.S.=0.04, ROQUETTE Ltd.)を界面活性成分として  
使用し、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. カチオン性エマルジョンサイズ剤の調製

本章2. 2. 2. 参照。エマルジョン安定剤として、4級アミノ基を有するカチオンデンプン  
QUAB を使用し、2.0% QUAB 水溶液 49.5g をゆっくり加熱して透明になるまで約 90°C を維持  
した後、0.5g の脂肪酸サイズ成分を加えて十分に熔融させた。その水溶液をダブルシリンダ  
ータイプのホモジナイザーで 1 分間処理した後、急速氷冷して乳化し、白濁したエマルジョ  
ン溶液を得た。調製した各エマルジョンサイズ剤は冷暗所(4°C)において保存し、調製後 3 日  
以内にサイズ剤として使用した。なお、少なくとも1ヶ月以上は濁度変化が確認されず、エマ  
ルジョン溶液は安定に存在した。

#### 3. 2. 3. 手すきシートの調製および乾燥処理

第2章2. 2. 2. および2. 2. 3. に従って、アニオン性サイズ剤の場合は攪拌中のパルプサス  
ペンションにアラム(2.0%)→脂肪酸サイズ剤(0.2-2.0%)→PAE 水溶液(0.1%)の順で、カチオン  
性サイズ剤の場合は攪拌中のパルプサспенションに脂肪酸サイズ剤(0.2-2.0%)→PAE 水溶  
液(0.1%)→アラム(2.0%)の順で添加し、抄紙系 pH 4.5 に調整した 3 分後に脱水・抄紙した。サ  
イズ処理シートの加熱処理は第5章3. 2. 4. 参照。

### 3. 2. 4. CP/MAS $^{13}\text{C}$ -NMR 分析

アニオン性またはカチオン性脂肪酸ブレンドエマルジョンサイズ処理シート中のサイズ成分の構造同定を行うために、固体核磁気共鳴分光分析装置 (Cross Polarization/Magic Angle Spinning  $^{13}\text{C}$ -Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR, JNM-GX270, 67.8MHz, JEOL Ltd.) を用いて測定した。測定条件は、スピンド速度 6kHz、パルスディレイ 5s、接触時間 5ms、積算回数 300-1000 回で行った。

### 3. 2. 5. その他の実験

ステキヒトサイズ度試験は第2章3. 2. 3. 参照。

### 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

研究室レベルで調製した  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定用アニオン性またはカチオン性脂肪酸ブレンドエマルジョンサイズ剤は、ステアリン酸とパルミチン酸のカルボニルカーボンが  $^{13}\text{C}$  ラベルされたサイズ成分と構造既知の界面活性成分 (ABS, QUAB) のみで構成されており、シート中のサイズ成分の組成は自明である。まず、Fig. 6-5 に脂肪酸ブレンドエマルジョンサイズ剤添加シートおよび無添加パルプシートの固体  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。パルプシートではセルロースの C1~C6 に相当するカーボンのピークが検出され、サイズシートではさらに 33ppm 付近に脂肪酸のアルキル鎖のピークおよび 180ppm 付近に  $^{13}\text{C}$  ラベルされたカルボニルカーボンのピークが検出された。なお、サンプルチューブのプラスチックキャップ由来の微小な共鳴ピークが 120-170ppm の広い範囲で検出されたが、180ppm 付近のカルボニルカーボンの共鳴ピークへの影響は無視できる。次に、Fig. 6-6 にサイズ成分であるステアリン酸とパルミチン酸および予想される脂

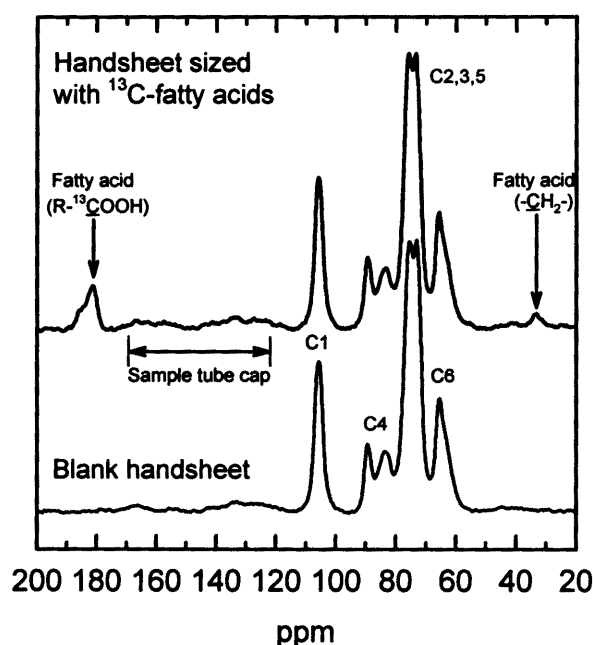


Fig. 6-5 Solid-state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of handsheets prepared with and without  $^{13}\text{C}$ -labeled fatty acid emulsion size.

脂肪酸塩構造体の固体  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。ステアリン酸とパルミチン酸のカルボニルカーボン由来の共鳴ピークは双方とも 182ppm であった。ステアリン酸のナトリウム塩は 183ppm と 184ppm の共鳴ピークを示し、アルミニウムステアレート (mono, di) は 179ppm と 181ppm のダブルレットピークを示した。これらの共鳴ピークの相違を利用して、シート中のサイズ成分の構造解析が可能であることが示された。

そこで、実際に固体  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定用サンプルとして、十分なサイズ効果を発現する内添サイズ処理シートを調製した。その結果を Tables 6-2, 6-3 に示す。アニオン性 (Table 6-2) およびカチオン性 (Table 6-3) の双方のサイズ剤において、アラム添加量 2.0% 一定条件でわずか 0.2% のサイズ剤添加量 (A1, C1) でもステキヒトサイズ度 25 秒以上の良好なサイズ性を発現した。また、サイズ剤の添加量に従って、あるいは同じ添加量の場合カチオン性高分子 PAE 添加によって、シートのサイズ効果が向上した。アニオン性脂肪酸サイズ剤の場合、本研究で検討したアニオン性ロジンサイズ剤と同様のサイズ成分のリテンション量増加によるサイズ性向上と考えられる。また、カチオン性脂肪酸サイズ剤についてもカチオ

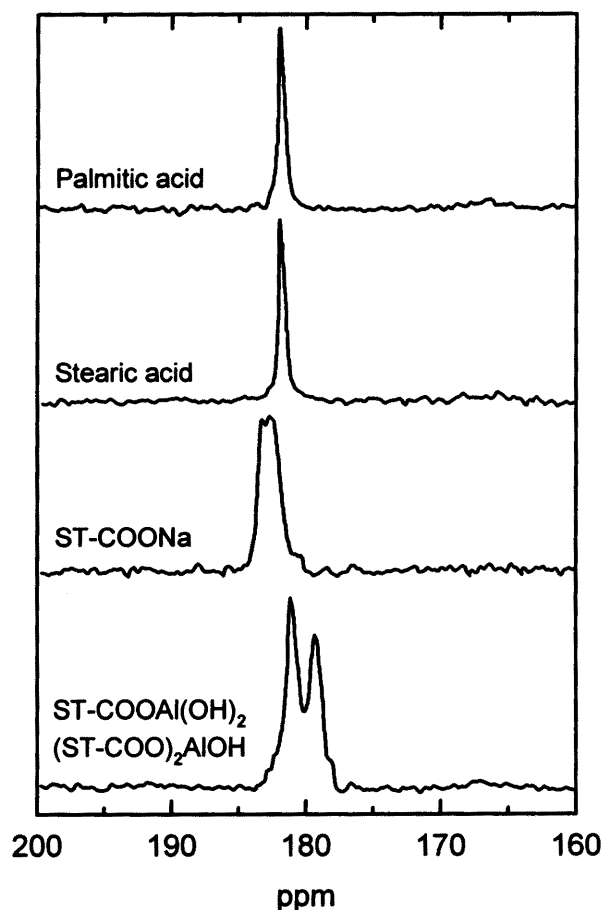


Fig. 6-6 Solid-state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of fatty acid-related compounds.

Table 6-2 Sizing degrees of handsheets prepared with anionic  $^{13}\text{C}$ -labeled fatty acid (stearic and palmitic acids, 1:1 by weight) emulsion size at pH 4.5.

| Handsheet | Fatty acid size | Alum | Fatty acid size | PAE | pH  | Sizing degree (s) |
|-----------|-----------------|------|-----------------|-----|-----|-------------------|
|           |                 |      | (% on dry pulp) |     |     | (Cured at 105°C)  |
| A1        | SA + PA         | 2.0  | 0.2             | 0.0 | 4.5 | 25                |
| A2        | SA + PA         | 2.0  | 0.5             | 0.0 | 4.5 | 33                |
| A3        | SA + PA         | 2.0  | 2.0             | 0.0 | 4.5 | 35                |
| A4        | SA + PA         | 2.0  | 2.0             | 0.1 | 4.5 | 36                |

**Table 6-3** Sizing degrees of handsheets prepared with cationic <sup>13</sup>C-labeled fatty acid (stearic and palmitic acids, 1:1 by weight) emulsion size at pH 4.5.

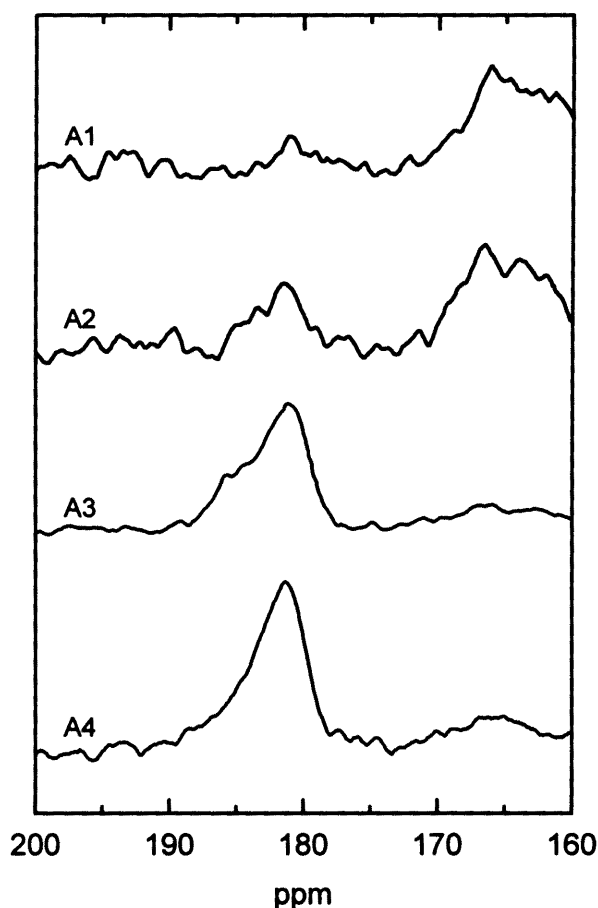
| Handsheet | Fatty acid size | Fatty acid size |     |      | pH  | Sizing degree (s)<br>(Cured at 105°C) |
|-----------|-----------------|-----------------|-----|------|-----|---------------------------------------|
|           |                 | (% on dry pulp) | PAE | Alum |     |                                       |
| C1        | SA + PA         | 0.2             | 0.0 | 2.0  | 4.5 | 28                                    |
| C2        | SA + PA         | 0.5             | 0.0 | 2.0  | 4.5 | 35                                    |
| C3        | SA + PA         | 0.5             | 0.1 | 2.0  | 4.5 | 44                                    |
| C4        | SA + PA         | 2.0             | 0.0 | 2.1  | 4.5 | 40                                    |
| C5        | SA + PA         | 2.0             | 0.1 | 2.1  | 4.5 | 44                                    |

ン性高分子 PAE の添加効果が示されたが、Isogai ら[28, 29]はカチオン性 AKD エマルジョンサイズ剤における PAE 成分のリテンション促進効果を報告しており、本研究のカチオン性脂肪酸サイズ剤を用いた場合もシート中のサイズ成分量の増加が推測された。しかし、サイズ剤添加量が 10 倍(0.2%→2.0%)になっているにもかかわらずサイズ度は約 1.4 倍に留まっていることから、サイズ性付与効率は著しく低下した。

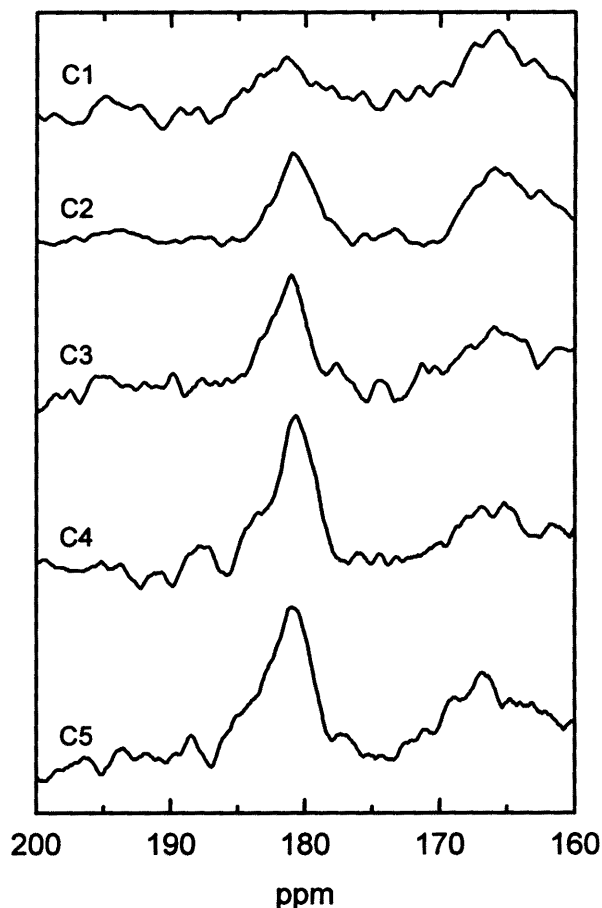
次に、これらのシートの固体 <sup>13</sup>C-NMR 測定を行った。その結果を Figs. 6-7, 6-8 に示す。得られた共鳴スペクトルは、Fig. 6-6 に示す脂肪酸および脂肪酸塩の純物質の共鳴スペクトルと比較して非常にブロードな共鳴ピーク (179-186ppm) として検出されたが、ピークトップは 181ppm であり、かつアルミニウム塩に特異的な 179ppm の共鳴ピークは全く検出されておらず、固体 <sup>13</sup>C-NMR の検出感度から考えて、良好なサイズ効果を発現しているシートであってもサイズ成分はフリー型のまま存在していることが示された。また、Fig. 6-6 に示されるような高結晶性のステアリン酸およびパルミチン酸成分と異なり、シート中の脂肪酸成分は微妙に異なる様々な存在状態でパルプ繊維表面に定着していることが示唆され、サイズ剤添加量の増加に伴って増大する 181ppm の比較的シャープな共鳴ピークに由来するサイズ成分は、シートのサイズ効果にほとんど寄与していないと予想される。さらに、界面活性成分の違いに関係なくシート中のサイズ成分の大部分はフリー型の構造を維持していたが、シート中のサイズ成分量が多くなるに従って、181ppm のフリー型のカルボニルカーボン共鳴ピークが増大すると共に、184ppm のショルダーピークも増大している。このピークはカルボキシル基のカルシウム塩であり[30]、フリー型サイズ剤の一部がカルシウム塩型になっていることが示されたが、このピークの増大とシートのサイズ特性とは無関係であった。

このような固体 <sup>13</sup>C-NMR 測定による定量分析に関しては、内部標準など若干の検討を要するもの、良好なサイズ効果を発現するシート中のサイズ成分のカルボキシル基がステアリン





**Fig. 6-7** Solid-state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of handsheets prepared with anionic  $^{13}\text{C}$ -labeled fatty acid emulsion. Patterns A1-A4 correspond to sample A1-A4 in Table 6-2.



**Fig. 6-8** Solid-state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of handsheets prepared with cationic  $^{13}\text{C}$ -labeled fatty acid emulsion. Patterns C1-C5 correspond to sample C1-C5 in Table 6-3.

酸やパルミチン酸と同じのケミカルシフト位置およびピーク形状を示したことから、シート中のサイズ成分はほとんど全てフリー型であることが証明された。この抄紙条件の場合、添加されたサイズ剤に対してアルミニウムイオンを過剰に添加しており、かつ加熱処理も行っていることから、通常の抄紙条件の範囲内においてシート中のサイズ成分がアルミニウム塩を形成し易い抄紙条件であると考えられる。しかし、アニオン性およびカチオン性エマルジョンサイズ剤によるサイズ処理シート中の双方のサイズ成分においてアルミニウム塩を形成しなかったことから、本研究においてこれまで提唱してきたようにシート中の大部分のサイズ成分はアルミニウム塩を形成することなくフリー型を維持しており、シートの良いサイズ発現とシート中のサイズ成分のアルミニウム塩形成とは直接的には無関係であると思われる。その一方で、サイズ効果を発現するシート中のサイズ成分はもとの脂肪酸とほとんど同

じ共鳴スペクトルを示し、シートのサイズ発現をそのシート中のサイズ成分の核磁気共鳴現象との相関で説明することはできなかった。いずれにしても、少量のサイズ成分の添加で親水性のパルプシート全体に撥水性が発現するサイズ現象は、添加した全てのサイズ成分がアルミニウム塩形成などのドラスティックな構造変化をするのではなく、より微妙な繊維表面との定着状態の相違に起因している可能性が示唆された。

#### 4. まとめ

シート中のサイズ成分の構造分析に固体  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を適用し、実際にサイズ効果を発現している状態のサイズ処理シートを直接分析することで、シート中のサイズ成分の構造同定およびサイズ性との相関を検討した。特に、アルミニウム塩形成の有無が問題となっているサイズ成分中のカルボキシル基に着目し、内添サイズ剤としてカルボニルカーボンを  $^{13}\text{C}$  ラベル化したサイズ成分を使用した。その際、これまで本研究で使用してきた両親媒性ロジン成分と同様のアルキル疎水部とカルボキシル親水部を有する直鎖飽和脂肪酸類をモデルサイズ成分として用い、その詳細なサイズ特性についても検討を行った結果、以下の知見を得た。

1. アニオン性エマルジョンロジンサイズ剤のモデルサイズ剤としてアニオン性脂肪酸サイズ剤を調製し、アラム内添系およびPAE 併用系におけるサイズ特性を検討した結果、各脂肪酸単体から調製したサイズ剤ではサイズ効果がほとんど発現しなかったが、サイズエマルジョン調製時に混合した場合、加熱処理シートで良好なサイズ性が発現した。本研究でこれまでに使用してきたロジンサイズ剤と比較して、少ないアラム添加量および高い抄紙系 pH 領域において優れたサイズ性能を発揮した。
2. 脂肪酸サイズ成分としてステアリン酸およびパルミチン酸に着目し、そのブレンドがシートのサイズ性に及ぼす影響を検討した結果、各脂肪酸単体から調製されたサイズ剤をエマルジョン状態で混合してもほとんどサイズ性が発現しないにもかかわらず、エマルジョン調製時に混合した場合は良好なサイズ性に寄与することが判明した。DSC 分析および X 線回折測定の結果、優れたサイズ成分の特性としてサイズ成分の良好な相溶状態や低い結晶性が示され、サイズエマルジョン粒子内におけるサイズ分子間の相互作用の重要性が示された。
3. ステアリン酸およびパルミチン酸のカルボニルカーボンを  $^{13}\text{C}$  ラベルして調製したアニ

オン性またはカチオン性脂肪酸サイズ剤－アラム－PAE 系サイズ処理シートを直接固体<sup>13</sup>C-NMR 測定に適用することで、実際にサイズ効果を発現している状態における乾燥シート中のサイズ成分の構造解析が可能となった。その結果、サイズエマルジョン粒子の荷電特性に関係なくシート中のサイズ成分の大部分はフリー型の脂肪酸構造であり、これまでに提唱されてきたアルミニウム塩形成は確認されなかった。

4. 結晶性の高いステアリン酸、パルミチン酸およびステアリン酸塩 (Na 塩、Al 塩 (mono, di)) は同じ測定条件でも非常に強い共鳴ピークを示すが、シート中の脂肪酸成分はブロードな共鳴スペクトルを示し、微妙に異なる様々な存在状態でパルプ繊維表面に定着していることが示唆された。また、サイズ剤添加量の増加に伴って増大する比較的シャープな共鳴ピークに起因するサイズ成分や脂肪酸のカルシウム塩と思われるサイズ成分は、シートのサイズ性促進にほとんど寄与していないことが推測された。
5. これまでに提唱されたロジン－アルミニウムイオン系サイズ処理システムにおけるアラム添加の必要性とアルミニウムロジネート形成との間には何ら根拠がなく、本研究における脂肪酸サイズ剤を用いた検討の結果からも、シート中のサイズ成分の大部分は元のフリー型の構造を維持しており、親水性パルプシートのサイズ発現挙動は添加した全てのサイズ成分が構造変化することが主要因ではないことが証明された。

## 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

ロジン－アルミニウムイオン系リテンション機構およびサイズ発現機構の詳細な検討によって、従来提唱されたサイズ発現機構では説明することができなかったサイズ発現に関する様々な現象が明らかになった。特に、この内添サイズ処理システムにおけるリテンション機構やシート内分散凝集挙動については、パルプ繊維中のカルボキシル基と添加されたイオン成分との相互作用機構として説明され、ロジンサイズ処理システムの抄紙系 pH 依存性をはじめとする多くのメカニズムが解明された。そこで、サイズ成分のリテンション後のサイズ発現機構を支配する化学的要因について検討した結果を以下に概説する。まず、ウェットエンドにおいてアルミニウムイオンを媒介としたパルプ繊維の非晶領域のカルボキシル基を接点として吸着したロジンエマルジョンは、乾燥工程中にエマルジョン内部の水分が脱水し、特に加熱処理によってサイズ成分が熔融することで、ロジン分子がパルプ繊維表面上のある領域を被覆する。この際、親水性のパルプ繊維上において疎水性成分は凝集する傾向にあるが、

ロジンサイズ成分の場合は複数の異性体から成る混合物であることからその凝集・結晶化挙動が阻害される。また、その後の乾燥工程および加熱処理工程においてもシート中におけるロジンサイズ成分はアルミニウム塩を形成することなく非晶性のフリー型の構造を維持し、加熱処理によるシートのサイズ効果の向上はこの非晶性フリー型ロジンサイズ成分がシートのパルプ繊維の非晶領域から結晶領域までその相互作用を及ぼす領域を拡大することに起因している。しかし、抄紙系に添加されたアルミニウムイオンはロジンサイズ成分のシートへのリテンションエイドとしてのみならず、均一なサイズ成分分布の達成および乾燥工程後のシート中においてロジンサイズ成分の熱力学的挙動に影響を及ぼし、結果的にシートの良好なサイズ効果の発現に関与していることから必要不可欠な存在であり、このシート中のアルミニウムの役割についてはさらに追求する必要がある。総括的に述べると、ロジン-アルミニウムイオン系におけるリテンション後のサイズ発現機構の一部は、シート中におけるロジンサイズ成分の化学構造および熱力学的挙動として捉えられ、シート中のサイズ成分は乾燥工程における熱履歴に無関係にアルミニウム塩を形成することなく非晶性のフリー型構造を維持し、互いにある程度凝集・結晶化してもシート内分散性を低下させることなく、アルミニウム成分の存在下において安定な熱力学的状態を保つことによってシートのサイズ効果を発現するメカニズムとして説明することができた。

本研究におけるサイズ発現機構の解明に対する独自の研究アプローチとして、サイズ成分のシート中へのリテンション機構とシート内におけるサイズ成分の分布状態を、その後のサイズ特性付与機構と明確に区別して検討した点が挙げられるが、リテンション機構やサイズ成分の分散凝集挙動がそれぞれ表裏一体の複雑な現象ではあるがパルプ繊維中のカルボキシル基やアルミニウムイオンなどに着目して解明可能であったのに対して、乾燥シートに対する効率的サイズ付与機構については本研究で検討したサイズ成分の化学構造以外に検討すべきメカニズムが存在していると思われる、ますます複雑化の様相を呈している。例えば、シート中のサイズ成分のリテンション量およびパルプ繊維中のカルボキシル基を接点とした分布状態が同じであっても、サイズ性がシートへの液体浸透挙動の総和である以上、当然パルプ繊維ネットワーク構造のような構造的要因にも影響されると予想される。これは、多孔質パルプシートの毛管構造(水の通り道)に直接関与する因子であるため、第4章の後説において述べた「水の挙動とサイズ性」の観点からも極めて重要である。また、本章で些少の検討を行ったサイズエマルション内のサイズ分子間の相互作用については、これまでエマルション粒

子単位で考察してきたリテンション機構・分散凝集機構における作用機構とは明らかに異なっている。このサイズ処理シートのマクロ構造やロジン成分の分子間相互作用については、パルプ繊維との作用機構を含めてさらに検討すべきであり、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解明に向けた重要な検討課題である。

## 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] Davison R. W., *J. Pulp Pap. Sci.*, **14**(6), J151-J159 (1988).
- [6] Vandenberg E. J., Spurlin H. M., *Tappi J.*, **50**(5), 209-224 (1967).
- [7] Strazdins E., *Tappi J.*, **48**(3), 157-164 (1965).
- [8] Strazdins E., *Tappi J.*, **60**(10), 102-105 (1977).
- [9] Marton J., Marton T., *Tappi J.*, **66**(12), 68-71 (1983).
- [10] Marton J., Kurrle F. L., *J. Pulp Pap. Sci.*, **13**(1), J5-J9 (1987).
- [11] Marton J., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **4**, 77-80 (1989).
- [12] Bialkowsky H.W., *Paper Trade J.*, **97**(13), 141 (1933).
- [13] Rowland B. W., *J. Phys. Chem.*, **41**(7), 997-1005 (1937).
- [14] Rowland B. W., Bain W. M., *Paper Trade J.*, **110**(17), 237-240 (1940).
- [15] Guide R. G., *Tappi J.*, **42**(9), 740-746 (1959).
- [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] Willson W. S., Duston H. E., *Paper Trade J.*, **117**(21), 223 (1943).
- [19] Price D., *Paper Trade J.*, **125**(21), 256 (1947).
- [20] Pokras L., *J. Chem. Educ.*, **33**, 152, 223, 282 (1956).
- [21] Kamutzki W., Krause T., *Papier*, **38**(10A), V47-V55 (1984).
- [22] Gess J. M., *Tappi J.*, **72**(7), 77-80 (1989).

- [23] Swanson J. W., Cordingly S., *Tappi J.*, **42**(10), 812-819 (1959).
- [24] Swanson R., *Tappi J.*, **61**(7), 77-80 (1978).
- [25] Ekwall P., Bruun H. H., *Tappi J.*, **37**(7), 303-306 (1954).
- [26] Bartell L. S., Ruch R. J., *J. Phys. Chem.*, **60**, 1231-1234 (1956).
- [27] Dettre R. H., Johnson R. E., *J. Phys. Chem.*, **69**, 1507-1515 (1965).
- [28] Isogai A., Kitaoka C., Onabe F., *J. Pulp Pap. Sci.*, **23**(5), J215-J219 (1997).
- [29] Isogai A., *J. Pulp Pap. Sci.*, **23**(6), J276-J281 (1997).
- [30] 大野一雄、磯貝明、尾鍋史彦、第64回紙パルプ研究発表会講演要旨集、pp. 144-147 (1997).

## 第7章 エマルジョンサイズ剤による表面サイズ処理

### 1. 緒言

親水性のセルロース繊維から構成される紙層構造全体に液体浸透抵抗性を付与するサイズ処理には内添サイズ処理と表面サイズ処理の主に2つの方法があり、本研究ではこれまでエマルジョンロジンサイズ剤を用いた酸性抄紙系内添サイズ処理システムにおけるサイズ発現機構について検討を行ってきた。内添サイズ処理は、製紙工程の脱水直前の紙料にサイズ剤とリテンションエイドを少量添加することで紙層形成・乾燥工程後のシート全体に撥水性を付与する非常に簡便かつ効率的なサイズ処理システムである。しかし、近年の製紙工程ではサイズ剤やリテンションエイドに加えて、紙力増強剤、無機填料、濾水性向上剤、消泡剤、スライムコントロール剤など多岐にわたるウェットエンド製紙薬品が添加されており、パルプ繊維原料の品質低下を補完して紙製品の需要の多様化に対応するために、使用する添加剤の種類および使用量はますます増加する傾向にある。その一方で、水資源の節減および排水負荷(BOD, COD など)の低減を目的として製紙用水の使用量を抑制するためにワイヤーパートで脱水された抄紙用水(白水)を繰り返し利用する抄紙工程のクローズド化が推進されており、微細繊維、溶存有機物、アニオニックトラッシュなどの妨害物質濃度は急速に上昇している。そのため、抄紙系内の多成分混合化によってイオンバランス等の化学的環境が複雑化して、微妙な抄紙条件の違いが最終的な機能発現に大きく影響するようになっており、ウェットエンド処理がますます困難になっている。この問題を解決するためには、効果的な白水循環系の浄化システムの開発・導入とともに、ウェットエンド添加剤の使用量自体の抑制も検討する必要がある。そこで今後のサイズ設計についても、従来のウェットエンドにおける内添サイズ性付与処理からサイズプレス等の乾燥工程における表面サイズ処理へ移行していくことで、ウェットエンド負荷の低減に貢献する必要があると考えられる[1-3]。例えば、これまで表面サイズ処理は内添サイズ処理シート表面の微妙なサイズ性を制御するために適用されてきたが、今後は表面サイズ処理によって親水性シートにサイズ性付与を行い、内添サイズ処理は表面サイズ処理時におけるサイズ剤溶液の浸透制御のために最小限併用することで、ウェットエンドの化学環境を改善すると同時にサイズ性付与効率も向上させるシステムの構築など発想の転換が求められており、表面サイズ処理および表面サイズ発現機構に関する研究の重

要性も高まっている。

これまで表面サイズ処理は内添サイズ処理と異なり、紙層形成後にサイズ剤を塗布あるいはコーティングするためリテンション効率を考慮する必要がなく、多くの場合単純に疎水性サイズ成分で親水性シート表面を被覆することによってサイズ性を付与するシステムであると認識されていた。その観点から、Kempfi[4]はポリエチレン系合成疎水性高分子成分をデンプンやラテックスと併用してシート表面に塗工して接触加熱乾燥させることで、各成分が反応してシート表面に疎水性被膜を形成する機構を提唱している。また実際の製紙工程では、シートの表面平滑性および表面剥離強度の向上や耐油性・耐脂性付与を目的として、親水性のポリビニルアルコールなどをサイズプレス工程で塗布する処理も盛んに行われている。ここで注意を要するのは、製紙工程において適用される表面サイズ処理には“耐水性”や“表面バリア性”付与などのファンクショナルコーティングも含まれており、これらは本研究で検討を行ってきた液体浸透速度の遅延現象としての“サイズ性”とは異なる現象である。また、いわゆる表面サイズ処理(親水性のシート表面を撥水化するがその効果は一時的であって、経時的に液体がシート内部に浸透していく意味でのサイズ処理)システムのサイズ発現機構に関する研究例はまだ少なく、Brungardt[5]や Glittenberg ら[6]は AKD デンプン溶液をサイズプレス工程で使用したサイズシートについて、Zhuang ら[7]はソープ型ロジンサイズ剤を浸漬処理によってシート中に導入して加熱乾燥したシートについて検討を行っているが、いずれもセルロース水酸基やアミロース水酸基との反応を中心にサイズ性との相関が検討されており、これらの研究報告は既存の内添系サイズ発現機構(例えば AKD サイジング:[8-12]、ロジンサイジング:[13-16])に追随する形で理論展開されている感が否めない。

そこで本章では、エマルジョンロジンサイズ剤をはじめとする様々なサイズ成分を用いて無サイズシートを表面サイズ処理(サイズ剤溶液への浸漬処理:タブサイズあるいは溶剤含浸処理)を行い、内添サイズ処理システム以上に効率的かつ環境負荷の低いサイズ処理工程としての表面サイズ処理システムおよびサイズ発現機構について、これまで内添ロジン-アラム系サイズ発現機構の検討に適用してきた分析手法を用いて詳細な検討を試み、酸性エマルジョンサイズ剤の表面サイズ処理システムへの適用の可能性を検討した。

## 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

### 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



シート表面の耐水化処理に広く用いられているスチレン系高分子コート剤などは、比較的高濃度の溶剤コーティングによって親水性シート表面を完全に被覆してしまうため、高分子層と原紙層間の界面相互作用と高分子層表面の機能性(耐水性・耐油性や表面強度特性など)とは基本的に無関係であり、いわゆる紙の撥水現象とは大きく異なっている。紙の使用目的の大部分を占める印刷用紙や筆記用紙における適度な撥水効果においては、サイズ処理シート表面における“水を弾く効果”と“水を吸収する特性”の双方が同時に作用する必要があるため、シート中のサイズ成分と浸透水だけでなく、親水性パルプ繊維表面を含めた各成分間の相互作用が重要であると考えられる。本研究では、これまで酸性エマルジョンロジンサイズ剤を用いて内添サイズ発現機構に関する様々な検討を行ってきたが、十分なサイズ効果を発現する非加熱サイズ処理シート中の繊維表面の大部分は疎水性成分によって被覆されておらず、この点でも疎水性成分の表面コーティング処理とは相違点が多い。そこで、まず基礎的な表面サイズ処理シートのサイズ特性の検討を行うために、内添ロジン-アラム系サイズ処理で利用してきた酸性エマルジョンロジンサイズ剤溶液に、別途調製したパルプシートを浸漬処理することによって表面サイズ処理を行い、緊張乾燥(室温乾燥)シート、ドラム乾燥(プレス後に接触加熱乾燥)シート、加熱処理(室温乾燥後に加熱処理)シートのサイズ特性およびシート中のロジン成分およびアルミニウム成分量との相関について検討を行った。

## 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。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. 微細繊維除去パルプの調製

表面サイズ処理用ベースシート(原紙)を調製する際に、アラム等の内添カチオンの添加量が微細繊維のリテンションおよびそれに起因するシート構造変化やサイズ性変化に及ぼす影響を考慮して、あらかじめ微細繊維分を除去したパルプを調製し、表面サイズ処理用ベースシート作製に使用した。微細繊維除去パルプは、標準の叩解パルプ繊維を実際の抄紙に用いる抄紙用シリンダー内に所定濃度で十分に分散させて、200mesh ワイヤーによる濾過工程を5回繰り返し行い、微細繊維部分(繊維長 約 0.2mm 以下)を除去することで調製した[17, 18]。

### 2. 2. 3. 表面サイズ処理用ベースシートの調製

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(0-4.0%)を添加し、3分後に脱水・抄紙した。

### 2. 2. 4. 表面サイズ処理

微細繊維除去パルプから調製したベースシートを、0.25-1.0%(wt/wt)濃度のエマルジョンロジンサイズ剤水分散溶液に完全に浸る状態に至るまで処理した。その後シートをピンセットで取り出し、標準ウェットプレス[19]によって固形分濃度約60%にまでプレス脱水し、物理的にシート中に導入される水分量(サイズ成分量)を一定にした。緊張乾燥処理またはドラム乾燥処理あるいは緊張乾燥処理後に加熱処理を行い、各種分析試験用試料として使用した。

### 2. 2. 5. 表面サイズ処理シートのドラム乾燥処理

表面サイズ処理—標準ウェットプレス後の湿紙をドラム乾燥機(表面温度 105°C)で 150 秒間接触加熱乾燥処理を行い、その後恒温恒湿室内で 30 分間再調湿(20°C, 65%R.H.)して、各種分析試験用試料として使用した。

### 2. 2. 6. 表面サイズ処理シートの加熱処理

緊張乾燥後に調湿処理済みの手すきシートを、恒温乾燥器(105°C)内で 30 分間加熱処理を行い、その後恒温恒湿室内で 30 分間再調湿(20°C, 65%R.H.)して、各種分析試験用試料として使用した。

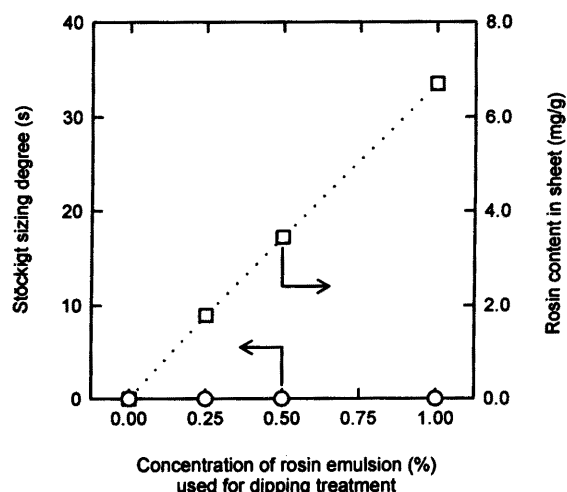
### 2. 2. 7. その他の実験

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。

## 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

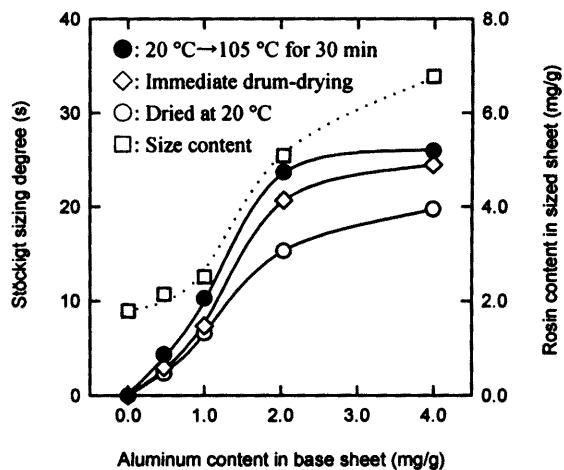
内添ロジン系サイズ処理システムのサイズ発現機構の検討に適用した熱分解 GC によるロジン成分の定量分析法および蛍光 X 線元素分析によるアルミニウム成分の定量分析法を、内

添用アニオン性エマルジョンロジンサイズ剤を用いて表面サイズ処理したシートにも適用することで、表面サイズ処理による効率的なシートへのサイズ特性付与の可能性について検討した。Fig. 7-1 に無添加パルプシートを0-1.0%濃度のロジンエマルジョン水溶液に浸漬して調製した表面サイズ処理シートのサイズ特性およびロジン成分のリテンション量を示す。サイズ剤溶液濃度の上昇に伴って比例的にシート中のロジン分量が増加しており、表面サイズ処理後のウェットウェブ固形分濃度を調節することで、物理的にシート中に導入されるサイズ分量を制御することが可能

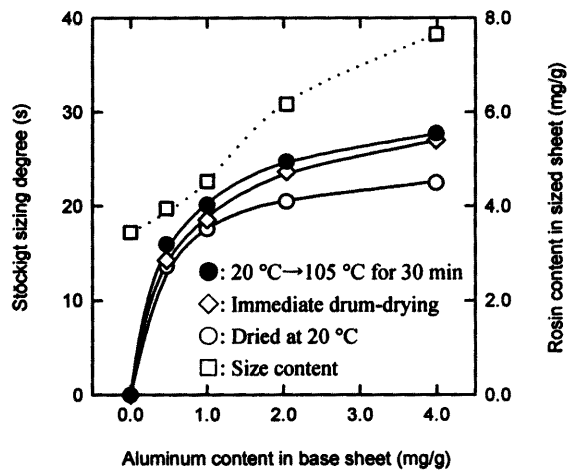


**Fig. 7-1** Sizing degrees (○) and rosin content (□) of handsheets tub-sized with emulsion rosin size solution (0-1.0 %). Handsheets were prepared beforehand from fines-free pulp.

であることが確認された。しかし、緊張乾燥処理、ドラム乾燥処理、緊張乾燥処理後に加熱処理したシートのいずれも全くサイズ性を発現しなかった。これらのシート中には、内添ロジン-アラム処理系では十分なサイズ性が発現する約 2~3mg/g 以上のロジン成分がシート中に存在するにもかかわらず、加熱処理後ですらサイズ効果が発現しなかったことから、表面サイズ処理においても改めてアルミニウム成分の重要性が示された。そこで、あらかじめシート調製時にアラムを内添したベースシートを同様に表面サイズ処理したサイズ処理シートについて検討を行った結果、非加熱緊張乾燥シートでもサイズ効果が発現し、サイズ剤溶液濃度やベースシート調製時のアラム添加量(原紙中のアルミニウム分量)が増加するに従ってサイズ効果も向上した(Figs. 7-2, 7-3)。また、シート中のアルミニウム分量の増加に従ってロジン成分のリテンション量も増加し、その結果シートのサイズ効果も向上していることから、シート中にアルミニウム成分が存在している条件下では、シート中のロジン分量とサイズ効果との間に高い相関関係が確認された。なお、ドラム乾燥処理および緊張乾燥後の加熱処理によってさらにサイズ度が向上したがその効果は比較的小さく、シート中のアルミニウム成分が非加熱状態でも良好なサイズ発現に寄与することが示された。これらの表面サイズ処理用ベースシートはアラムの添加の有無にかかわらず全て微細繊維除去パルプ繊維から調製しているため、アラム内添量の違いによる微細繊維含有量の相違がパルプ繊維ネ

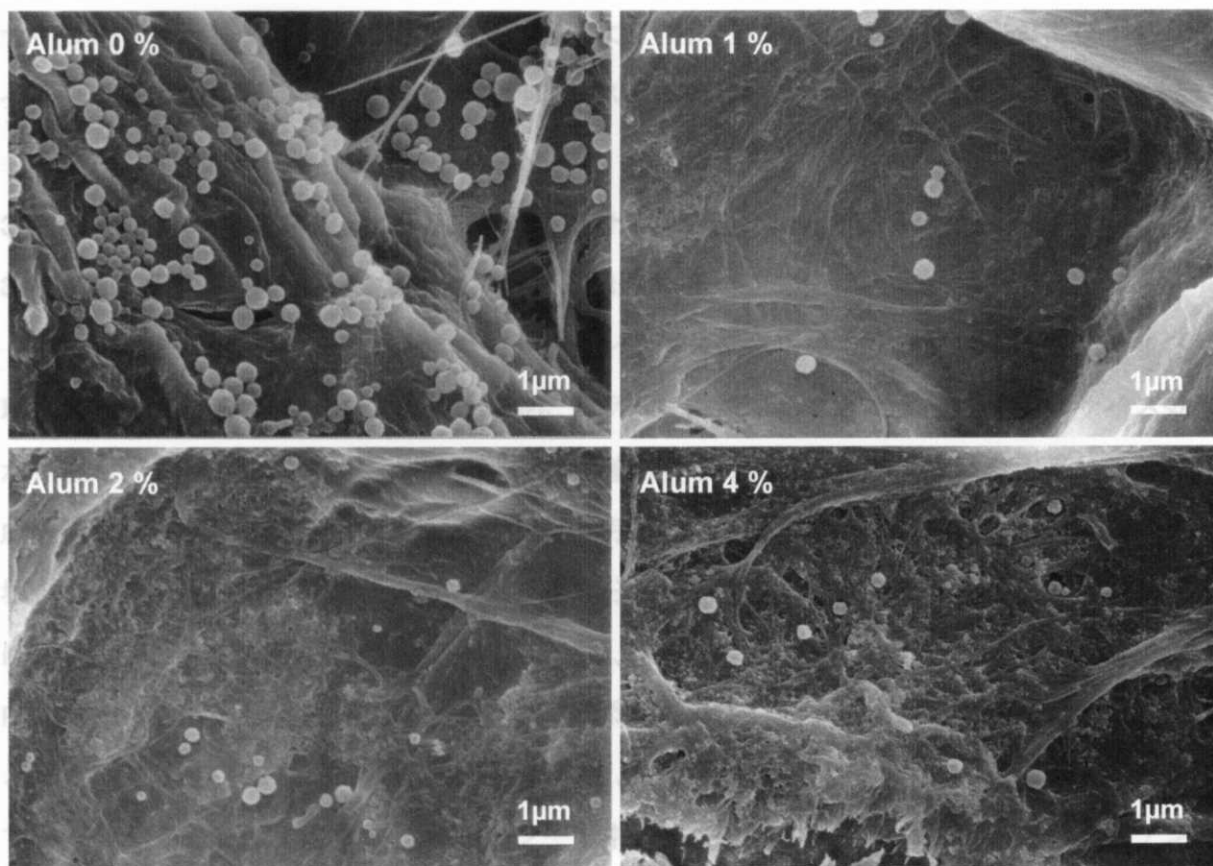


**Fig. 7-2** Sizing degrees (○, ◇, ●) and rosin content (□) of handsheets tub-sized with emulsion rosin size solution (0.25 %). Handsheets were prepared beforehand from fines-free pulp with alum (0-4 %).



**Fig. 7-3** Sizing degrees (○, ◇, ●) and rosin content (□) of handsheets tub-sized with emulsion rosin size solution (0.50 %). Handsheets were prepared beforehand from fines-free pulp with alum (0-4 %).

ットワーク構造に与える影響等は無視できる。しかし、サイズ剤濃度が一定であってもシート中のアルミニウム分量に従ってサイズ成分のリテンション量が増加しており、さらにサイズ剤濃度の低い方がロジン成分のリテンション効率が高くなっていることから、ベースシート調製時にパルプ繊維中のカルボキシル基にアルミニウム成分が吸着することで、表面サイズ処理(希釈されたロジンエマルジョン水溶液にベースシートを浸漬)する際、シート中のアルミニウム分量の増加に伴ってシート表面のアニオン性が抑制されると同時に、アルミニウム成分自体のカチオン性も回復してアニオン性のロジンエマルジョンを効率よく保持する吸着作用が示された。その一方で、シート中にアルミニウム成分が存在する場合は十分にサイズ効果を発揮するサイズ分量を、高濃度のロジンエマルジョン水溶液を用いることで強制的にシート中に導入した場合においてはサイズ効果が発現しない(Fig. 7-1)。そこで、非加熱表面サイズ処理シートのSEM観察を行ったところ、アラム添加の有無にかかわらず非常に多くのロジンエマルジョン粒子が観察された(Fig. 7-4)。これまで内添サイズ処理シートについてもサイズエマルジョン粒子のSEM観察を行ってきたが(Figs. 4-28, 5-5)、シート中のロジン成分の定量結果からは内添サイズシートも表面サイズシートも同程度のサイズ分量(約1~5mg/g)を有するにもかかわらず、表面サイズ処理シートの方が極めて多くのサイズエマルジョン粒子が観察されたことから、浸漬処理による表面サイズ処理ではサイズエマルジョンが複層シート構造の内部まで浸透することなく表面に局在していることが示された。ま



**Fig. 7-4** Scanning electron microphotographs of surfaces of handsheets dipped in emulsion rosin size solution (0.50 %). Handsheets were prepared beforehand from fines-free pulp with alum (0-4 %).

、アラム添加によってパルプ繊維表面に白い沈殿物質が確認されたが、これは Kato ら [18] による SEM-EDXA 観察の結果からも、内添したアラム由来のアルミニウムフロックであると考えられる。しかし、アラム添加の有無にかかわらずシート中に多量のロジンエマルジョン粒子が観察され、またシート中のロジン分量と SEM 観察の結果は必ずしも対応しなかった。むしろ、アラム添加によってサイズエマルジョン粒子数が減少する印象を受けたことから、間接的ながらもシート中のアルミニウム成分によるロジンエマルジョン粒子のシート内分布状態への関与が示唆された。これらの結果から、表面サイズ処理シートのサイズ発現におけるシート中のアルミニウム成分の役割として、シート表面に保持されたロジンエマルジョン粒子との相互作用がシート全体の撥水性を支配する機能の存在が示唆された。また、製紙用添加剤の多様化によってますます複雑化しているウェットエンドにおいて余分なサイズ剤を添加することなくアラムのみを内添することによって、これまで使用してきた内添用ロジン

サイズ剤をそのまま用いた表面サイズ処理により、良好なリテンション効率および十分なサイズ効果を容易に付与する表面サイズ処理システムの可能性が示された。

### 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

#### 3. 1. 表面サイズ処理シート中のサイズ成分の構造解析

市販の内添用アニオン性ロジンエマルジョンサイズ剤を用いて含浸法による表面サイズ処理を行ったところ、ベースシート調製時にアラムを内添することによって良好なサイズ効果が発現し、シート中のアルミニウム分量が増加するに従ってシート中に導入されるサイズ成分およびサイズ効果が向上することが判明した。しかし、アラム無添加パルプシートの場合、シート中に最大で約 7mg/g のロジン成分が導入されているにもかかわらず、サイズ性はほとんど発現していない(Fig. 7-1)。しかし、0.5% ロジンエマルジョン溶液に 0.5% アラム内添ベースシートを浸漬したシートでは、無添加ベースシートと比較してロジン分量はほとんど同じ(約 3.5mg/g)であるにもかかわらず、サイズ度は 0 秒から約 14 秒に著しく向上している(Fig. 7-3)。これらの結果から、シート中のアルミニウム成分はロジン成分のリテンション促進のみならず、サイズ発現自体に寄与していることが示された。しかし、内添サイズ処理でも問題となったシート中のロジン成分の固体化学分析は表面サイズ処理シートにおいても同様に困難であるため、内添サイズ発現機構の検討にも用いた  $^{13}\text{C}$  ラベル化脂肪酸ブレンドサイズ剤を用いて表面サイズ処理シートを調製し、シート中のサイズ成分とシート表面のカチオン成分との相互作用について検討を試みた。表面サイズ処理用ベースシートとして、アラムあるいはカチオン性高分子 PAE を内添して調製した微細繊維除去シートを使用した。まず、表面サイズ処理溶液として、ステアリン酸およびパルミチン酸の等量混合物をクロロホルムに溶解したサイズ溶媒を用いた溶剤含浸法(実際にはタブサイズ処理と同様の処理)でサイズ処理を行い、シート中のサイズ成分の固体  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析による構造解析とサイズ特性との相関を検討した。

#### 3. 2. 実験

##### 3. 2. 1. 試料

アラム、パルプ繊維等は第2章2. 2. 1. 参照。カチオン性高分子 PAE は第3章4. 2. 1. 参照。脂肪酸サイズ成分は第6章2. 2. 1. および3. 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. 表面サイズ処理用ベースシートの調製

第2章2. 2. 2.、2. 2. 3.、本章2. 2. 2. および2. 2. 3. 参照。攪拌中のパルプサスペンションにアラム(0-4.0%)あるいはPAE水溶液(0-0.2%)を添加し、3分後に脱水・抄紙した。

### 3. 2. 3. 表面サイズ処理および加熱処理

本章2. 2. 4. および2. 2. 6. 参照。微細繊維除去パルプ繊維から調製したベースシートを、1.0%(wt/vol)濃度の脂肪酸ブレンド/クロロホルム溶液に飽和状態に至るまで浸漬し、ピンセットで取り出した後、室温(20℃)で風乾させた。その後、必要に応じて加熱処理を行い、各種分析試験用試料として使用した。

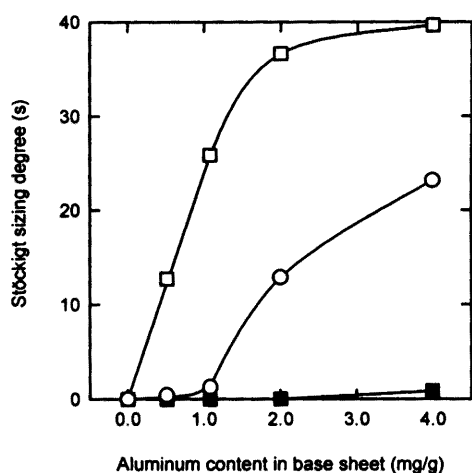
### 3. 2. 4. その他の実験

ステキヒトサイズ度試験は第2章3. 2. 3. 参照。<sup>13</sup>C-NMR測定は第6章3. 2. 4. 参照。緩和時間測定はJNM-GX270システム(JEOL Ltd.)の測定プログラムに従って、スピナー格子緩和時間 $T_1$ を測定した。

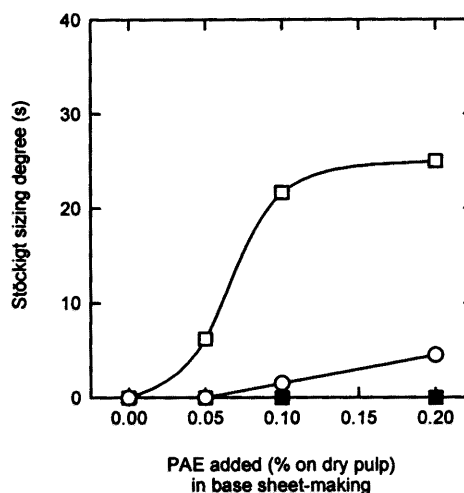
## 3. 3. 脂肪酸ブレンド溶液による表面サイズ処理のモデル実験

### 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

ウェットエンドにおけるロジン系内添サイズ処理シートのサイズ特性およびサイズ性発現機構の検討で用いた手法を応用して、シート中のサイズ成分およびカチオン成分との相互作用をモデル化した表面サイズ処理シートのサイズ特性を検討し、カルボキシル基を有する両親媒性疎水成分である脂肪酸が親水性パルプシートを撥水化するメカニズムについてモデル的に検証した。Figs. 7-5, 7-6に、表面サイズ処理に用いるモデルサイズ溶液として直鎖飽和脂肪酸のステアリン酸とパルミチン酸の等量混合物のクロロホルム溶液を用いて表面サイズ処理を行ったシートのサイズ特性を示す。まず、無添加パルプシートの表面サイズ処理シートはほとんどサイズ効果を発現しない一方で、ウェットエンドにおいてアラムを添加して調製したシートについては、シート中のアルミニウム成分量の増加に伴ってサイズ効果が向上した(Fig. 7-5)。また、サイズ処理後の風乾シートを加熱処理することによってサイズ効果は



**Fig. 7-5** Sizing degrees of handsheets soaked in fatty acids (stearic and palmitic acids, 1:1 by weight)/chloroform solution (1 % wt/vol). Handsheets were prepared beforehand from fines-free pulp with alum (0-4 %). ○: Dried at 20 °C, □: 20 °C→105 °C for 30 min (cured), ■: Cured and then soaked in pure CHCl<sub>3</sub>.



**Fig. 7-6** Sizing degrees of handsheets soaked in fatty acids (stearic and palmitic acids, 1:1 by weight)/chloroform solution (1 % wt/vol). Handsheets were prepared beforehand from fines-free pulp with PAE (0-0.2 %). ○: Dried at 20 °C, □: 20 °C→105 °C for 30 min (cured), ■: Cured and then soaked in pure CHCl<sub>3</sub>.

著しく向上した。さらに、ベースシート作製時に内添するカチオン成分としてアラムの代わりにカチオン性高分子 PAE のみを内添した場合においても、加熱処理後は PAE 添加量に応じて良好なサイズ効果が発現した (Fig. 7-6)。しかし、サイズ効果を示す加熱処理シートを多量の純クロロホルム溶媒に 10 秒間浸漬するだけで、シートのサイズ性はほぼ完全に消失した。第5章でも検討したように、有機溶媒の浸漬前後でシート中のアルミニウム分量は全く変化せず、かつ脂肪酸のアルミニウム塩はクロロホルムに溶解しないことから、脂肪酸サイズ成分とシート中のカチオン成分との相互作用は非常に弱く、大部分のサイズ成分は不可逆的な塩を形成することなくクロロホルムに容易に溶解するフリー型の構造を維持していることが示された。また、表面サイズ処理用のシートに内添されたカチオン成分の量的関係については、アラム 1.0% 内添と PAE 0.1% 内添が同程度のサイズ効果を発現することから、表面サイズ処理におけるシート内のカチオン成分としては、ウェットエンドにおいてサイズ発現に無関係なフロック等を形成しない安定なカチオン性高分子の優位性が示された。



### 3. 3. 2. シート中のサイズ成分の固体 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析

脂肪酸ブレンドクロロホルム溶液で溶剤含浸処理したシート中のサイズ成分の化学構造について、第6章でも適用した固体  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析によって検討した。Fig. 7-7 に脂肪酸サイズ成分およびサイズ処理シート中のサイズ成分の  $^{13}\text{C}$  ラベル化カルボニルカーボンスペクトルを、Table 7-1 に各々のスピン-格子緩和時間を示す。サイズ成分の混合物、熔融・再結晶化物、サイズ処理シート中のサイズ成分のいずれも 181.5ppm の共鳴ピークを示し、シート中のサイズ成分はフリー型脂肪酸として検出された。また、ステアリン酸とパルミチン酸を物理的に摩砕して混合した脂肪酸の共鳴ピークよりも一度熔融して固化させた脂肪酸の共鳴ピークの方が若干ブロードとなり、シート中のサイズ成分のカルボニルカーボンについてはさらにブロードな共鳴ピークを示した。しかし、アラム無添加シートでサイズ度 0 秒(S1)とアラム添加シートでサイズ度 40 秒(S2)との間に、NMR ス

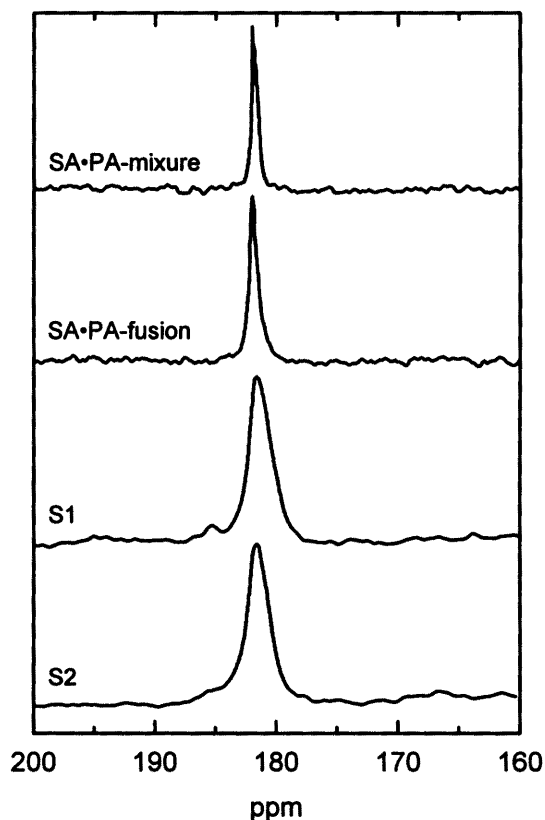


Fig. 7-7 Solid-state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of fatty acids and sized handsheets.

Table 7-1 Spin-lattice relaxation time ( $T_1$ ) of  $^{13}\text{C}$ -carbonyl carbons of fatty acids in handsheets soaked in fatty acid / chloroform solution.

| Sample  | $^{13}\text{C}$ relaxation time (s) |
|---|-------------------------------------|
| <b>Fatty acids</b>  |                                     |
| Stearic acid (SA)   | 316                                 |
| Palmitic acid (PA)  | 282                                 |
| Simple mixture of SA and PA (1:1 by weight) (SA·PA-mixture)   | 270                                 |
| Once-melted mixture of SA and PA (1:1 by weight) (SA·PA-fusion)   | 110                                 |
| <b>Fatty acids in handsheets</b>  |                                     |
| S1 Handsheet without alum, soaked in SA and PA (1:1 by weight) / $\text{CHCl}_3$ solution: sizing degree +0 s           | 110                                 |
| S2 Handsheet prepared with 4 % alum, soaked in SA and PA (1:1 by weight) / $\text{CHCl}_3$ solution: sizing degree 40 s | 113                                 |

ペクトル上の有意差は見られなかった。次に、脂肪酸の加熱溶解後に冷却して固化した試料のスピナー格子緩和時間について検討したところ、ステアリン酸やパルミチン酸単独あるいはそれらの物理的混合物と比較して極端に短くなっており(270~316 秒→110 秒)、サイズ処理シート中のサイズ成分も同様の緩和現象を示した。このような脂肪酸混合物の  $T_1$  緩和機構は、高磁場励起された核スピン集団が熱平衡状態に戻る際に、構成分子間の自由度が高くなることでエネルギーの放出効率が向上していることを示しており、第6章で示した脂肪酸のDSC分析やX線回折測定結果と併せて、ステアリン酸とパルミチン酸の分子間相互作用の存在が示された。シート中のサイズ成分についても同様に、ステアリン酸とパルミチン酸が独立して存在しているのではなく互いに影響し合っていることが示唆されたが、S1とS2のサイズ度は大きく異なるにもかかわらず緩和時間は3秒しか違わなかったことから、シート中のサイズ成分間の分子間相互作用とサイズ効果との相関は見られなかった。つまり、シート中の脂肪酸サイズ成分の大部分はフリー型構造で、サイズ成分間の相互作用状態は同程度であっても、サイズ発現にはシート中にアルミニウム成分などのカチオン成分が必要不可欠であることから、依然としてシート中のカチオン成分の役割は不明確であり、その要因として、(1)サイズ成分間ではなくサイズ成分とパルプ繊維間で緩和時間に影響しない程度の微小な作用力が働いている、(2)固体 $^{13}\text{C}$ -NMR測定の検出限界以下のアルミニウム塩構造などが重要な役割を担っている、(3)検出されたサイズ成分の大部分がサイズ性に関与しておらず、サイズ性と関係の深い化学構造や分子間相互作用状態の測定を妨害している、(4)化学構造や緩和現象では差のない同質のサイズ剤成分が、アルミニウム成分やカチオン性高分子によってシート内分布が均一化されることでサイズ発現に寄与している、などが考えられる。いずれにしても、サイズ成分のクロロホルム溶液を用いて溶剤含浸法でシート中にサイズ成分を導入する手法は非常に簡便なモデル表面サイズ処理であり、ロジンサイズ成分を用いた表面サイズ処理シートと類似のサイズ特性を示し、固体 $^{13}\text{C}$ -NMR分析も高精度で行うことが可能であった。また、ロジン成分や脂肪酸成分をサイズ成分とする酸性サイズ剤で必要不可欠であると考えられてきたアラムを使用しない場合でも、代替カチオン成分を内添することで良好なサイズ効果が発現する可能性が示されたことから、実際にエマルジョンサイズ剤を調製して水系表面サイズ処理システムへの適用およびサイズ発現機構の検討を試みた。

#### 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

#### 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

脂肪酸サイズ成分のクロロホルム溶液による表面サイズ処理モデル実験は、非常に簡便な手法でシートのサイズ特性を確認でき、エマルジョンスタビライザーなどの界面活性成分の影響を考慮する必要がない一方で、溶剤含浸法によるサイズ処理は浸漬法[5-7]よりもむしろ蒸気サイズ処理[20, 21]に近い手法であるため、エマルジョンサイズ剤による水系サイズ処理とは異なる点も多く、かつサイズ剤塗布量も比較的多い。そこで、実際にエマルジョンサイズ剤を調製して表面サイズ処理を行うことによって、さらに詳細な表面サイズ発現機構を検討する必要がある。通常、エマルジョン型サイズ剤は活性官能基を持つ界面活性成分による安定なミセル状コロイドを形成することで、疎水性のサイズ成分を水系のパルプサスペンションに添加することを可能にしており、本研究においても第6章でドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ABS)やカチオンデンプン(QUAB)を用いることによって、アニオン性あるいはカチオン性の脂肪酸ブレンドエマルジョンサイズ剤を調製した。しかし、これらの界面活性成分はエマルジョン粒子の最表層部に存在するため、リテンションエイドやパルプ繊維表面との作用が不可避的であり、シートへのサイズ成分のリテンション効率やサイズ発現への影響が懸念される。そこで、パルプ繊維表面とサイズ成分との相互作用を検討する際に阻害要因とならない界面活性成分であるノニオン性の Tween85 を使用して、<sup>13</sup>C ラベル化脂肪酸ブレンドエマルジョンサイズ剤を調製し、含浸法による表面サイズ処理シートのサイズ特性およびシート中のサイズ成分とカチオン成分との相互作用について検討を試みた。

#### 4. 2. 実験

##### 4. 2. 1. 試料

アラム、パルプ繊維等は第2章2. 2. 1. 参照。  
カチオン性高分子PAEは第3章4. 2. 1. 参照。  
脂肪酸サイズ成分は第6章2. 2. 1. および3. 2. 1. 参照。また、ノニオン性界面活性成分として Tween85 (Polyoxyethylene (20) Sorbitan Trioleate) (Fig. 7-8)を使用し、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。

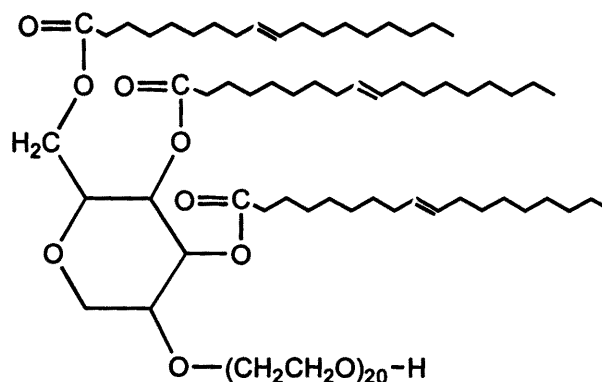


Fig. 7-8 Chemical structure of Tween 85.

#### 4. 2. 2. エマルションサイズ剤の調製

第6章2. 2. 2. 参照。エマルション安定剤として Tween85 を使用し、0.5% Tween85 水溶液 49.5g をゆっくり加熱して約 90℃を維持した後、0.5g の脂肪酸サイズ成分(ステアリン酸とパルミチン酸の等量混合物)を加えて十分に溶解させた。その水溶液をダブルシリンダータイプのホモジナイザーで 1 分間処理した後、急速氷冷して乳化し、白濁したエマルション溶液を得た。調製した各エマルションサイズ剤は冷暗所(4℃)において保存し、調製後 3 日以内にサイズ剤として使用した。なお、少なくとも1ヶ月以上は濁度変化が確認されず、エマルション溶液は安定に存在した。

#### 4. 2. 3. 表面サイズ処理用ベースシートの調製

第2章2. 2. 2. 、2. 2. 3. 、本章2. 2. 2. および2. 2. 3. 参照。攪拌中のパルプサスペンションにアラム(0-4.0%)あるいは PAE 水溶液(0-0.2%)を添加し、3 分後に脱水・抄紙した。

#### 4. 2. 4. 表面サイズ処理、ドラム乾燥処理および加熱処理

本章2. 2. 4. 、2. 2. 5. 、2. 2. 6. 参照。表面サイズ剤として 0.50%(wt/wt)濃度の脂肪酸エマルションサイズ剤水溶液を使用した。

#### 4. 2. 5. シート中の脂肪酸サイズ成分の定量分析

表面サイズ処理シート中の脂肪酸サイズ成分の定量分析は、脂肪酸無水物のエマルションサイズ剤を用いた内添サイズ処理シート中の脂肪酸成分を定量した Isogai[22]の分析法に従って、本研究でも用いた熱分解 GC 法(第2章2. 2. 5. 参照)を適用し、表面サイズ処理シートの熱分解ガスクロマトグラム(Fig. 7-9)の全ピーク面積(シート成分とサイズ成分)に対するステアリン酸およびパルミチン酸由来のピーク面積比から相対的に評価した。

#### 4. 2. 6. その他の実験

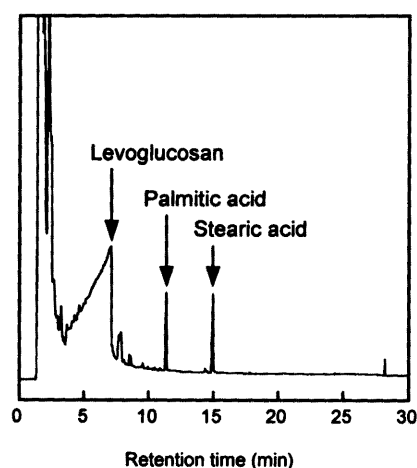


Fig. 7-9 Pyrolysis-gas chromatogram of a handsheet tub-sized with fatty acid emulsion size solution.

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。<sup>13</sup>C-NMR 測定は第6章3. 2. 4. 参照。ただし、固体核磁気共鳴分光分析装置(CP/MAS <sup>13</sup>C-NMR, UNITY INOVA 400WB, 100.6MHz, Varian Ltd.)を用いて測定した。測定条件は、スピン速度 6kHz、パルスディレイ 5s、接触時間 5ms、積算回数 8000 回で行った。調製したエマルション粒子のゼータ電位および粒子径(25℃のイオン交換水中に均一分散、pH 6.8)は、光補正型分光光度計を装備したレーザードップラー式電気泳動型ゼータ電位計(Zetasizer 3000, Malverl instruments Ltd., U.K.)を用いて測定した。

#### 4. 3. 脂肪酸ブレンドエマルションサイズ剤による表面サイズ処理

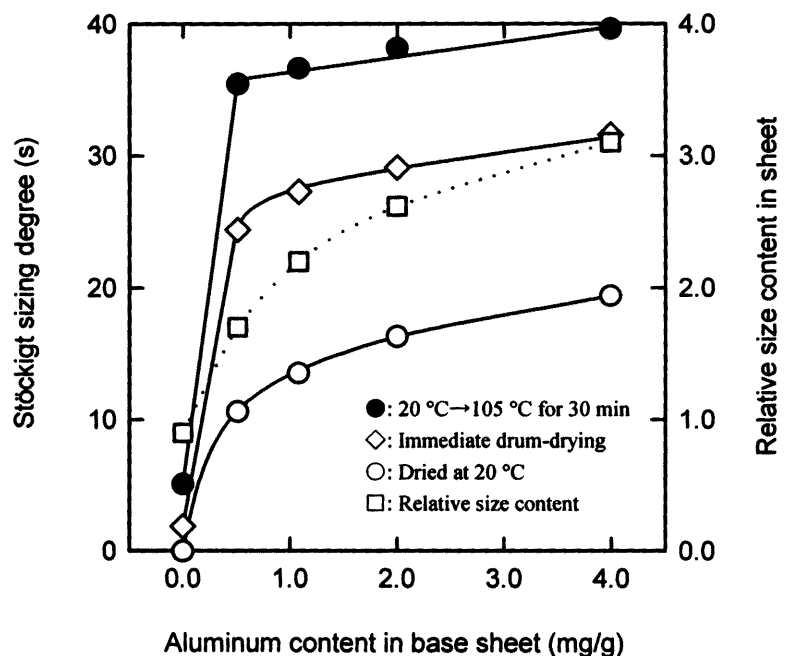
##### 4. 3. 1. 脂肪酸エマルションサイズ剤による表面サイズ処理およびサイズ効果

本研究において使用してきたアニオン性エマルションロジンサイズ剤は市販の製紙薬品であるため詳細な組成および製造法は公表されておらず、特にエマルション安定剤として使用されている界面活性剤の詳細な性質が不明である。そこで、これまでの検討の結果ロジン酸のモデル物質として最適と思われる分子内にカルボキシル基を有する両親媒性直鎖飽和脂肪酸のステアリン酸およびパルミチン酸を混合して調製したエマルションサイズ剤の良好なサイズ特性を応用して、より詳細な表面サイズ処理効果に関する知見を得るために、ノニオン性分散安定剤 Tween85 を用いてエマルションサイズ剤を調製した。Table 7-2 に市販の酸性エマルションロジンサイズ剤(AL-120, Japan PMC Ltd.)と調製した脂肪酸ブレンドエマルションサイズ剤のゼータ電位およびエマルション粒径を示す。脂肪酸サイズ剤はロジンサイズ剤に比べて約 1.5 倍の粒径となり、ノニオン性界面活性剤を使用したにもかかわらずエマルション粒子のゼータ電位は比較的強い負荷電を示した。ロジンエマルション粒子の負荷電は、主にエマルション安定化剤の荷電に起因していると考えられるが、脂肪酸サイズ剤の場合はノニオン性界面活性剤を使用しているため、エマルション粒子表面近傍の脂肪酸の一部が解離している可能性が示された。次に、調製した脂肪酸エマルションサイズ剤を使用してアラ

**Table 7-2** Zeta-potentials and average particle sizes of commercial emulsion rosin size and fatty acid emulsion size prepared by Tween 85 as an emulsifier.

| Sample                         | Zeta-potential (mV) | Average particle size (μm) |
|--------------------------------|---------------------|----------------------------|
| Commercial emulsion rosin size | -49.4               | 0.29                       |
| Fatty acid emulsion size       | -35.9               | 0.45                       |

ムあるいはPAE内添シートの表面サイズ処理を行い、シートのサイズ特性から表面サイズ発現機構について検討した。Figs. 7-10, 7-11 にその結果を示す。まず、無添加パルプシートを表面サイズ処理した緊張乾燥シートは全くサイズ性が発現しなかったが、ドラム乾燥処理および緊張乾燥後に加熱処理したシートにおいては、弱いながらもサイズ効果が確認された。Fig. 7-10 より、アラム 0.5% 内添シートを用いた場合サイズ効果が急激に上昇し、その効果はドラム乾燥および加熱処理シートで顕著に現れて、約 35 秒程度の強いサイズ性が発現した。また、アニオン性エマルジョンロジンサイズ剤の場合と同様に、シート中のアルミニウム分量に比例して脂肪酸サイズ成分のリテンション量が増加しているが、サイズ成分の増加に対するサイズ度の向上は顕著ではなく、脂肪酸エマルジョンサイズ剤による表面サイズ処理シートは比較的少量のサイズ成分でサイズ効果が飽和することが確認され、エマルジョンロジンサイズ剤以上に効率的なサイズ性付与能力を有していることが示された。しかし、いずれにしてもシート中にアルミニウム成分が存在しない場合、サイズ性付与効率が著しく低下している。これまでの検討の結果、パルプ繊維表面のカチオン成分が表面サイズ処理システムのサイズ発現において重要な役割を担っていることが判明しているが、ノニオン性界面活性成分 Tween85 は繊維表面に分布するアニオンおよびカチオン由来の荷電成分とイオンの相互作用を示さないため、界面活性成分の影響は極力抑えられることから、純粋にエマルジョン粒子表面のサイズ成分(解離した脂肪酸のカルボキシル基)とパルプ繊維表面のアルミニウム成分と間の相互作用が示された。次に、Fig. 7-11 に示されるように、アラム内添の代わりにカチオン性高分子 PAE を内添することによって、



**Fig. 7-10** Sizing degrees (○, ◇, ●) and relative size content (□) of handsheets tub-sized with fatty acid emulsion size solution (0.50 %). Handsheets were prepared beforehand from fines-free pulp with alum (0-4 %).

同様に表面サイズ処理シート中のサイズ成分量およびシートサイズ性が徐々に向上し、適度な加熱処理によってさらに良好なサイズ効果が発現した。これまで酸性エマルジョンサイズ剤ではサイズ発現にアラム添加が必要不可欠であったが、少なくとも表面サイズ処理においてはシート内カチオンとしてアルミニウム成分である必要がないことが示された。また、調製された脂肪酸ブレンドサイズエマルジョンは、希釈水溶液の広範な pH 領域 (pH 3-10) で安定に存

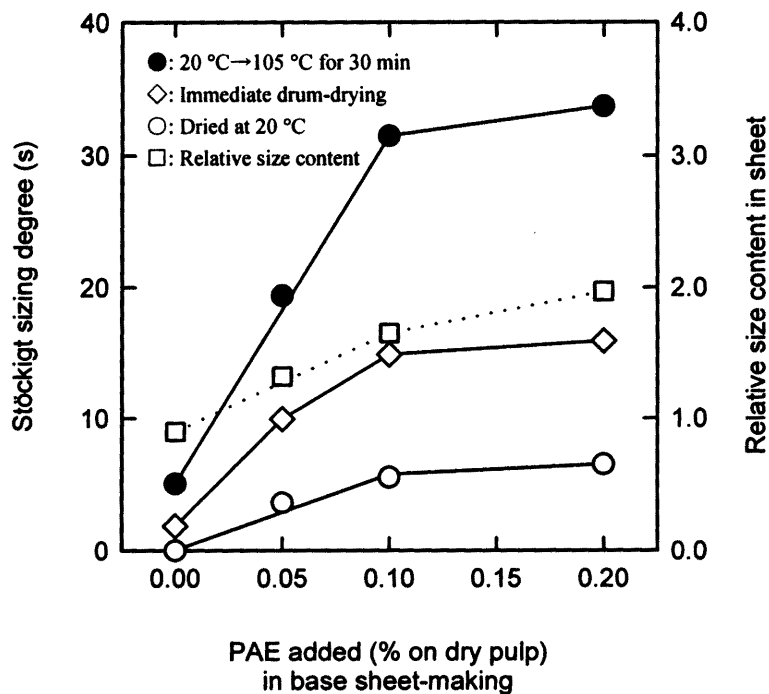


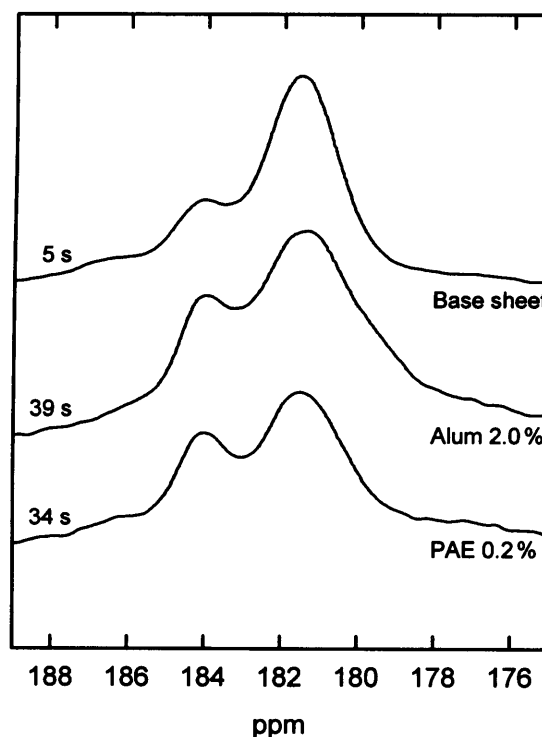
Fig. 7-11 Sizing degrees (○, ◇, ●) and relative size content (□) of handsheets tub-sized with fatty acid emulsion size solution (0.50 %). Handsheets were prepared beforehand from fines-free pulp with PAE (0-0.2 %).

在し、かつ過剰に添加したアラム、PAE 成分、炭酸カルシウム等との凝集作用や分解・溶出挙動も示さなかったことから、高い抄紙系 pH 領域で調製した (AKD)-PAE-CaCO<sub>3</sub> 系中性サイズ処理シート等にも表面サイズ剤として適用の可能性が期待される。いずれにしても、内添系ではアラムの添加が必要であった酸性エマルジョンサイズ剤が表面サイズ処理においては必ずしも不可欠な要素ではなく、カチオン性高分子 PAE を内添することで代替可能であることが示された。

#### 4. 3. 2. 脂肪酸サイズ処理シートの固体 <sup>13</sup>C-NMR 分析

ステアリン酸とパルミチン酸を等量混合したサイズ成分をノニオン性界面活性成分で乳化した新規脂肪酸サイズ剤では、これまでの酸性サイズ剤の内添処理に必要不可欠であったアラムが表面処理においては必ずしも必要ないことが示された。この傾向は同じカルボキシル基を持つ両親媒性疎水成分であるロジン酸にも当てはまることが期待され、サイズ成分の親水基であるカルボキシル基がアルミニウム塩構造を取ることで疎水性が向上するサイズ発現

機構では説明できない事例の1つとして注目すべき結果である。その一方で、無添加パルプシートではサイズエマルジョン粒子を大量にシート中に導入しても十分なサイズ効果が発現しないことが改めて示され、またアラム内添の代わりに低分子量・高荷電密度のカチオン性高分子 PAE の内添によって良好なサイズ発現が促進されることから、酸性サイズエマルジョンによるサイズ付与システムにおいて、これまでのアラム必要論からカチオン成分必要論への移行とそのメカニズムの解明が新たに希求される結果となっている。そこで、ステアリン酸とパルミチン酸のカルボニルカーボンを  $^{13}\text{C}$  ラベル化したエマルジョンサイズ成分を用いて表面サイズ処理を行い、シート中のサイズ成分の化学構造とシートのサイズ効果との相関を検討した。これまで内添および溶媒コーティング処理シートについて  $^{13}\text{C}$  ラベル化脂肪酸を用いたサイズ処理シートの固体  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行ってきたが、内添法ではリテンション促進の観点からアニオン性またはカチオン性エマルジョンを作製したため、界面活性成分とシート中のアルミニウム成分との相互作用が多大な影響を及ぼす可能性があり、クロロホルム溶媒を用いた溶剤含浸処理法ではサイズ成分の導入量がコントロールできず、測定されたサイズ成分の中でどの程度が実際のサイズ性に関与しているかの判断が困難であったのに対して、ノニオン性界面活性剤を用いた場合は界面活性成分とシート中のアルミニウム成分または PAE 成分とのイオンの相互作用自体を考慮する必要が無く、加熱処理後のサイズ成分とシート中のカチオン成分との作用機構を検討することが可能であると考えられる。Fig. 7-12 に無添加ベースシート、硫酸アルミニウム 2% 内添シート、PAE 0.2% 内添シートを表面サイズ処理後に緊張乾燥処理→加熱処理したシートの固体  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルおよび



**Fig. 7-12** Solid-state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of handsheets tub-sized with  $^{13}\text{C}$ -labeled fatty acid emulsion size solution (0.50 %). Handsheets were prepared beforehand from fines-free pulp with or without alum (2 %) and PAE (0.2 %).



サイズ度を示す。サイズ度については Figs. 7-10, 7-11 にも示されているように、無添加シートでは加熱処理後もサイズ効果が約 5 秒しか発現していないにもかかわらず、アラム内添シートの場合では約 39 秒のサイズ効果が発現し、さらに PAE 内添シートについても約 34 秒のサイズ効果が発現した。まず、サイズ効果にかかわらずシート中のサイズ成分の大部分は 181ppm にピークを持つフリー型構造を示す一方で、比較的多量のカルシウム塩構造(184ppm) [23]も検出された。表面サイズ処理はサイズ成分をイオン交換水で希釈した水溶液に浸漬しているため、カルシウム成分はベースシート作製時に抄紙用水中の  $\text{Ca}^{2+}$  が保持されたものであり (Fig. 4-7)、表面サイズ処理中にシート中のカルシウム成分が脂肪酸エマルジョン粒子表面の解離した脂肪酸とカルシウム塩を形成したものである。さらにアラム内添シートについては、179ppm 付近にアルミニウム塩構造と考えられる微小なショルダーピークも確認され、同様にエマルジョン粒子表面の解離した脂肪酸の一部がアルミニウム塩を形成することが示された。これらの結果から、エマルジョン粒子表面の一部の解離基に繊維表面のカチオン基が結合することによってサイズエマルジョン粒子全体が繊維表面に定着するメカニズムが示唆された。また、カルシウム塩の場合その効果がサイズ発現にほとんど寄与しない一方で、アルミニウム成分や PAE 成分はその強い正荷電が高い定着性およびサイズ発現に寄与していると推定される。この現象を本研究でこれまで検討してきた内添サイズ処理シートの定量分析、溶媒抽出処理、固体分析等の結果とあわせて総合的に判断すると、(1)サイズ効果に直接寄与しているシート中のサイズ成分の大部分はフリー型構造であり、もしこの成分を抽出処理によってシート中から除去するとサイズ性は消失する、(2)残りの一部のサイズ成分はカルシウム塩、アルミニウム塩あるいは PAE 成分の4級アミノ基とイオンの相互作用を示すが、この構造のみがサイズ性発現の全てを支配しているわけではない、(3)界面活性剤などの親水性両親媒成分が存在しない場合は、サイズ成分の大部分がもとのフリー型構造のままサイズ性に貢献する一方で、一部が塩構造を有することでサイズ性が著しく促進され、その効果はカルシウム塩構造よりもアルミニウム塩構造あるいは PAE 成分とのコンプレックスの方が大きい、と考えられる。つまり、シート中に導入された少量のサイズ成分が効率的にシートのサイズ性に貢献するためには、シート中のサイズ成分がシート表面と強く固着する必要があるが、エマルジョンサイズ剤による表面サイズ処理の場合では、エマルジョン粒子のほんの一部(おそらく直接繊維表面と接触している領域)が強固に定着するだけで、加熱処理後のサイズ性を格段に向上することが可能であることが示された。

## 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

### 5. 1. サイズ成分の反応性とサイズ効果との相関

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シートのサイズ特性とシート中のサイズ成分の固体  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析結果から、シート中の大部分のサイズ成分が元のフリー型構造を維持する一方で、残りの一部のサイズ成分が塩構造を形成することでサイズ性付与効率を促進させている機構が示された。これまで内添サイズ処理システムにおいて検討してきたリテンション機構では、サイズ成分の歩留まりと繊維表面への定着は同義であったが、表面サイズ処理によって詳細に検討した結果、良好なサイズ発現にはサイズ成分のシートへの導入効率と繊維表面への定着作用の双方が密接に関与していることが示された。つまり、高濃度のサイズ溶液にシートを浸漬してサイズエマルジョンを強制的にシート中に導入しても、そのエマルジョン粒子が繊維表面に定着していない場合はシートへの液体浸透に対する抵抗性を発揮できず、その結果シートのサイズ性には全く寄与しないことが判明した。この結果は、第5章で検討した内添系サイズ処理の場合にカルボキシル基をブロックしたパルプ繊維を用いて強制的にサイズ成分を導入したシート(定着作用なし)やカチオン化パルプ繊維を用いて内添サイズ処理したシート(繊維表面の荷電量が少なく定着力が非常に弱い)について、良好なサイズ効果が得られなかった結果とも一致する。逆に言えば、パルプ繊維表面との定着作用に寄与し得る界面活性成分であれば、サイズ成分がパルプ繊維およびシート中のカチオン成分と反応することができない構造であっても、同様のサイズ特性を示すと予想される。そこで、サイズ成分自体はアルミニウム成分と反応性の構造を有していない石油樹脂成分をアニオン性またはカチオン性の高分子界面活性剤を用いて乳化した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を行い、アラム内添シート中のアルミニウム成分量とサイズ特性との相関について検討を行った。

### 5. 2. 実験

#### 5. 2. 1. 試料

アラム、パルプ繊維等は第2章2. 2. 1. 参照。アニオン性/カチオン性石油樹脂系エマルジョンサイズ剤(A-NE-HP-3/C-NE-HP-3, MISAWA Ceramics Ltd.)(Fig. 7-13)を使用した。石油樹脂系サイズ剤の界面活性成分の詳細な組成は不明であ

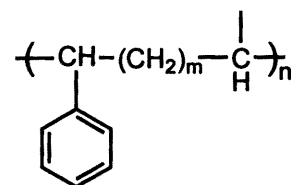


Fig. 7-13 Chemical structure of petroleum resin.

るが、両親媒性高分子系乳化剤によって安定なコロイドを形成している。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。

#### 5. 2. 2. 表面サイズ処理用ベースシートの調製

第2章2. 2. 2.、2. 2. 3.、本章2. 2. 2. および2. 2. 3. 参照。攪拌中のパルプサスペンションにアラム(0-4.0%)を添加し、3分後に脱水・抄紙した。

#### 5. 2. 3. 表面サイズ処理、ドラム乾燥処理および加熱処理

本章2. 2. 4.、2. 2. 5.、2. 2. 6. 参照。表面サイズ剤として0.25%(wt/wt)濃度の石油樹脂系エマルジョンサイズ剤水溶液を使用した。

#### 5. 2. 4. 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。ステキヒトサイズ度試験は第2章3. 2. 3. 参照。調製したエマルジョン粒子のゼータ電位および粒子径測定は本章4. 2. 5. 参照。

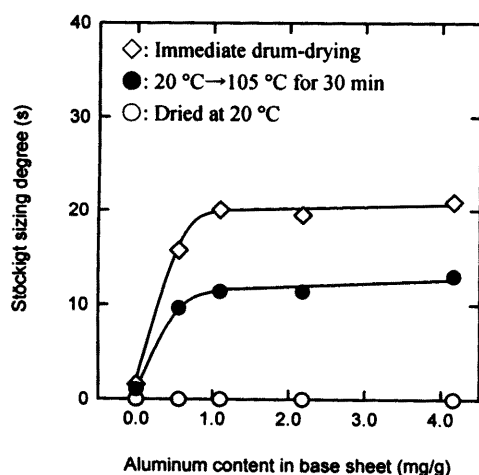
### 5. 3. 石油樹脂系エマルジョンサイズ剤による表面サイズ処理

表面サイズ処理システムにおけるサイズエマルジョン粒子とシート中のカチオン成分との間に必要な定着作用はサイズ成分の疎水性自体とは無関係であるが、親水性シート全体に撥水性を付与するサイズ発現機構においては非常に重要な役割を担っていることが示された。つまり、ロジン系や脂肪酸系内添および表面サイズ処理シートのサイズ効果に寄与しているサイズ成分はフリー型の構造を有していることから、少なくとも塩を形成しているサイズ成分のみが疎水効果を示す機構では表面サイズ処理のサイズ特性を説明することができない。そこで、サイズ成分自体はアルミニウム成分と塩を形成することができない石油樹脂系エマルジョンサイズ剤を使用して表面サイズ処理を行い、得られたサイズ特性からサイズ発現におけるシート中のアルミニウム成分の役割を詳細に検討した。まず、Table 7-3 にアニオン性およびカチオン性石油樹脂系エマルジョンサイズ剤のゼータ電位およびエマルジョン粒径を示す。この2種類のサイズ剤は、Fig. 7-13 に示す同じスチレン系分岐状不定形高分子を疎水性サイズ成分としてアニオン性あるいはカチオン性界面活性成分で乳化したものであり、ほ

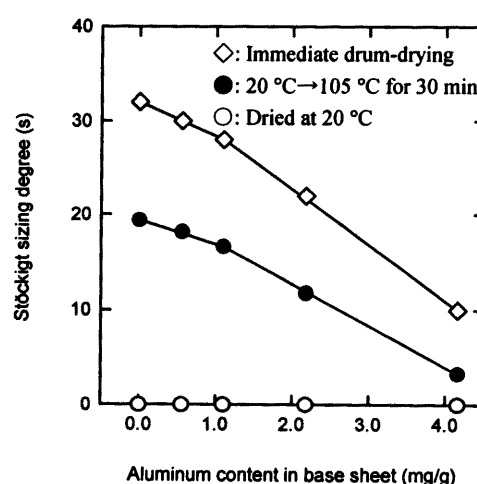
**Table 7-3** Zeta-potentials and average particle sizes of anionic and cationic petroleum resin emulsion sizes.

| Sample                                 | Zeta-potential (mV) | Average particle size ( $\mu\text{m}$ ) |
|--|---------------------|---|
| Anionic petroleum resin emulsion size  | -57.4               | 0.28                                    |
| Cationic petroleum resin emulsion size | +62.5               | 0.35                                    |

ほぼ同じ粒径で全く正反対の荷電(アニオン性サイズ剤は-57.4mV、カチオン性サイズ剤は+62.5mV)を有している。そこでこれらのサイズ剤を用いて、Fig. 7-14 にアニオン性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シート、Fig. 7-15 にカチオン性石油樹脂系エマルジョンサイズ処理シートのサイズ特性とアルミニウム分量を示す。まず、表面サイズ処理シートを緊張乾燥した場合、サイズ成分のイオン性やシート中のアルミニウム量に関係なく全くサイズ効果が発現しなかった。また、アニオン性サイズ剤を用いて表面サイズ処理したシートでは、ドラム乾燥または緊張乾燥後に加熱処理してもほとんどサイズ性は見られなかった(Fig. 7-14)。しかし、シート中のアルミニウム分量の増加に伴ってドラム乾燥処理あるいは加熱処理後のサイズ効果が向上しており、シート中のアルミニウム成分によるサイズ発現への寄与が確認された。その一方で、カチオン性サイズ剤を用いて表面サイズ処理したシートでは、加熱処理を行うことによってアラム無添加シートにおいても良好なサイズ



**Fig. 7-14** Sizing degrees of handsheets tub-sized with anionic petroleum resin emulsion size solution (0.25 %). Handsheets were prepared beforehand from fines-free pulp with alum (0-4 %).



**Fig. 7-15** Sizing degrees of handsheets tub-sized with cationic petroleum resin emulsion size solution (0.25 %). Handsheets were prepared beforehand from fines-free pulp with alum (0-4 %).

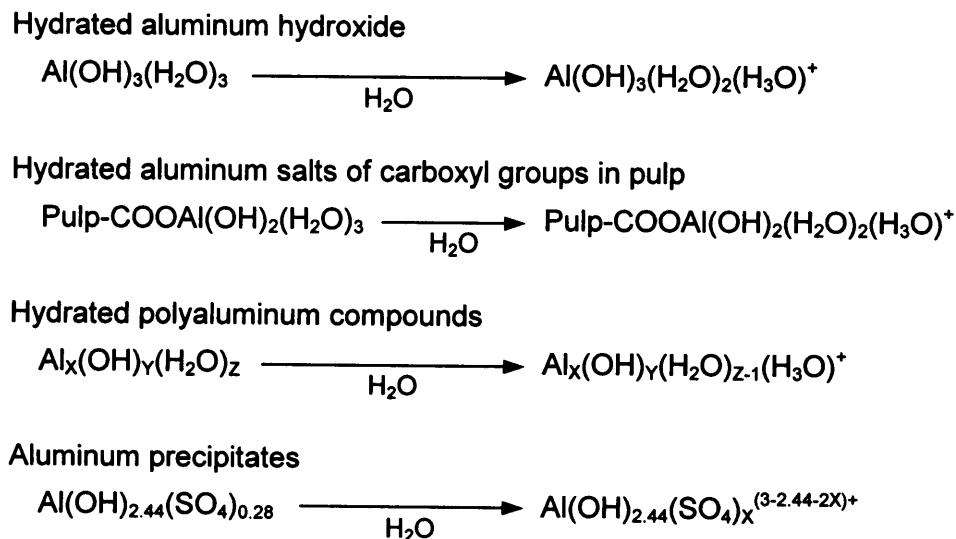
性が発現し、シート中のアルミニウム分量の増加に伴ってサイズ性は徐々に減少した (Fig. 7-15)。これらのサイズ剤が非加熱状態でサイズ性を発揮しない理由として、石油樹脂系サイズエマルジョン粒子中のサイズ成分は Fig. 7-13 に示すようにロジン分子や脂肪酸以上に疎水性が高く、強い界面活性成分で乳化しているため非加熱乾燥後もエマルジョン粒子表面が親水性基で覆われており、シートのサイズ性に寄与するためにはエマルジョン粒子内から疎水性のサイズ成分が溶出するための加熱処理が不可欠であることが考えられる。また、サイズ成分自体はアルミニウム成分との反応接点を全く持っていないにもかかわらず、エマルジョン粒子荷電とシート中のアルミニウム分量がシートのサイズ性に及ぼす影響が明らかとなったことから、(1) アニオン性サイズ剤においてはシート中にカチオン性アルミニウム成分が存在しない場合、親水性かつアニオン性の繊維表面にサイズ成分が定着することができないためサイズ性を付与することができないが、(2) カチオン性サイズ剤においては自己定着能力があるため良好なサイズ効果が発現する一方で、シート中のアルミニウム分量が増加するとイオン反発によってサイズリテンション量が低下してサイズ性も徐々に低下するので、(3) サイズ成分の化学構造(アルミニウム成分との反応性形態の有無)にかかわらず、サイズエマルジョン粒子とシート表面との定着作用の重要性が示された。また、サイズエマルジョン粒子のイオン性にかかわらず、非接触加熱処理よりも接触加熱処理のドラム乾燥処理の方が高いサイズ性を示しており、石油樹脂系サイズ成分による繊維表面の被覆がより効率的に促進されたものと思われる。なお、カチオン性石油樹脂系サイズ剤は微妙なサイズ性の制御が困難で、表面サイズ処理用サイズ剤溶液濃度とサイズ度との相関が微妙であった。また、Fig. 7-14 に示すアニオン性サイズ剤による表面サイズ処理シートでは、アルミニウム分量の増加に伴ってサイズ性が向上しているが、そのサイズ特性は Fig. 7-10 に示されるような脂肪酸ブレンドサイズ剤による表面サイズ処理シートと同様に、シート中に存在する少量のアルミニウム成分によって急激に向上し、その後速やかに飽和した。この結果から、脂肪酸ブレンドサイズ剤や石油樹脂系サイズ剤はシート中のカチオン成分要求量が少ないため、速やかにサイズ成分のリテンション量およびサイズ効果の飽和現象を示す一方で、シート中のアルミニウムとの相互作用においては、同じ傾向を示すことが確認された。これらの結果から、エマルジョンサイズ剤による表面サイズ処理シートのサイズ発現機構においては、シート中のサイズエマルジョン粒子が接触している繊維表面との接点領域の一部分でエマルジョン粒子表面の分散安定剤あるいはサイズ成分と塩構造を形成しており、その構造がシートの乾燥工

程およびサイズ発現時においてシート内のサイズ成分の分散性および浸透水に対する抵抗性として機能する一種のアンカー効果(固着効果)が支配的に機能していることが示された。これは AKD や ASA などのいわゆる反応性サイズ剤(一般的にカチオン性)のサイズ発現機構においても同様に考えることが可能であり、反応性サイズ剤表面のイオン性が繊維表面へのリテンションと固着の双方に関与していると考えられる。さらに、サイズ成分のほとんどはセルロース水酸基と反応していないが、サイズエマルジョン粒子表面の一部のサイズ成分がセルロース水酸基と共有結合で反応・定着すると仮定した場合、反応性サイズ剤がロジン系サイズ剤と比較してサイズ付与効率が高い原因を、共有結合とイオン結合の定着作用力の違いで説明できるかもしれない。この考えは、モデル実験による AKD 分子のセルロース水酸基へのエステル化反応[8-12]と AKD 内添シート中の AKD 成分の大部分がエステルを形成することなくサイズ性を発現している結果[24-29]の双方の結果を満足している。いずれにしても、シート表面に存在するサイズエマルジョン粒子を疎水性成分とする水系の表面サイズ処理では、エマルジョン粒子中の大部分のサイズ成分が特別な化学構造変化を伴わずにサイズ発現に寄与する一方で、それらのサイズ成分の一部あるいは分散安定剤がパルプ繊維表面と何らかの相互作用を持つことが必要不可欠であり、特にアラム内添シートにおいては、パルプ繊維表面上のアルミニウム成分と接しているエマルジョン表面のサイズ成分または分散安定剤の酸性基の一部がおそらくアルミニウム塩を形成することによって、サイズエマルジョン全体がパルプ繊維表面に固着され、水の浸透抵抗性を発現してシートのマクロなサイズ効果に寄与する表面サイズ発現機構が示された。

## 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

エマルジョンサイズ剤を用いた表面サイズ処理およびサイズ発現機構について、シート中のカチオン成分に着目して検討した結果、ベースシート調製時に内添した少量のアルミニウム成分あるいはカチオン性高分子 PAE 成分が、アニオン性エマルジョンサイズ剤を用いた表面サイズ処理におけるサイズ付与効率に支配的な役割を担っていることが判明した。特に、カチオン成分の内添量がアニオン性サイズ成分のリテンション促進に寄与していることから、表面サイズ処理のエマルジョンコロイド溶液中において、パルプ繊維表面のアルミニウム成分あるいは PAE 成分が、カチオン性リテンションサイトとして機能していることが示された。しかし、アラム由来のアルミニウム成分および4級アミノ基を有する PAE 成分は、ウェット

エンドでは系内のアニオン成分のリテンションエイドとして機能するが、紙層形成・乾燥処理後のシート中においては、水酸イオン(OH<sup>-</sup>)をはじめとする系内の対イオン(Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> など)の吸着によって中和された状態(荷電が消失した状態)にあると考えられる。そのため、解離性の4級アミノ基を有する PAE 成分と異なり、乾燥シート中のアルミニウム成分はおそらく Al-OH の構造を持つため、ほぼ中性の表面サイズ剤溶液中で OH<sup>-</sup>が解離してアルミニウムカチオンが回復する可能性はない。しかし、Parks[30]の報告によると水和状態にある6配位の水酸化アルミニウム(Al(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>)の等電位点は約 9.25 (無水水酸化アルミニウムは約 5)であり、また Botteroら[31]が行ったアラム由来のアルミニウム沈殿物のゼータ電位測定結果からも、中性条件下で明らかに正荷電を示すことが報告されている(Fig. 7-16)。さらに、Reynoldsら[32]はサスペンション中でパルプ繊維上に生成したアルミニウム沈殿物の詳細な組成を Al(OH)<sub>2.44</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.28</sub> と報告しており、この少量の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が解離することで正荷電が回復する可能性も考えられる(Fig. 7-16)。いずれにしても、アラムの内添処理によってベースシート中に導入したアルミニウム成分の一部は、水系の表面サイズ処理溶液中でカチオン性を回復し、アニオン性サイズエマルジョン粒子との静電的相互作用によるサイズ成分のリテンションを促進していると考えられる。



**Fig. 7-16** Formation of possible cationic sites on pulp fibers in the alum-treated base sheet during the tub sizing process.

また、ベースシート調製時にカチオン成分を内添しない無添加パルプシートの場合は、サイズ成分を強制的に導入してもほとんどサイズ性が発現しないことから、シート中のカチオ

ン成分はアニオン性サイズ成分のリテンション促進のみならず、サイズ性付与効率の向上にも寄与していることが示された。おそらく、アニオン性サイズエマルジョン粒子はパルプ繊維表面のカチオン性吸着サイトに静電引力により固定されており、かつアルミニウム成分がパルプ繊維表面のカルボキシル基を接点として吸着しているため(Fig. 7-16)、サイズ成分のシート内分散性の向上にも寄与していると考えられる。それに対して、シート中にカチオン成分が存在しない場合は、アニオン性サイズエマルジョン粒子とアニオン性パルプ繊維表面との間にイオン反発が生じて安定状態が得られず、プレス工程あるいは乾燥工程においてシート内でサイズ成分が局在化していると推測される。サイズ成分の均一なシート内分布は内添サイズ処理においても重要な要因であるが、内添処理ではサイズ成分のリテンション挙動とシート内分散凝集挙動が密接に関連しているのに対して、サイズ成分のリテンション量をサイズ剤溶液濃度で制御可能な表面処理においては、シート中のカチオン成分がサイズ成分のシート内分散性を支配しており、最終的なサイズ性を決定していることが示唆された。

## 7. まとめ

ウェットエンドの化学環境の悪化に対応しながらより高度なサイズ性制御を可能にする内添-表面サイズ処理併用システムが次世代のサイズ処理システムとして注目されており、既存の表面コーティング処理ではなくシート表面の撥水化処理としての表面サイズ処理システムおよび表面サイズ発現機構の解明に対する重要性が高まっている。そこで本研究でこれまで検討してきた内添エマルジョンロジン系サイズ発現機構の解明に適用してきたシート中の微量成分の定量分析法やサイズ成分の化学構造解析法等を応用して、シート中のエマルジョン粒子とパルプ繊維表面との相互作用がシートのサイズ発現に寄与するメカニズムについて検討を行った結果、以下の知見を得た。

1. アラム内添ベースシートをアニオン性エマルジョンロジンサイズ剤で表面サイズ処理したシートのサイズ特性、シート中のロジン成分量およびアルミニウム成分量を検討した結果、シート中のアルミニウム成分量の増加に従ってロジン成分含有量およびサイズ効果が向上し、表面サイズ処理工程におけるアルミニウム成分の荷電回復が示された。しかし、アラム無添加シートに多量のロジン成分を導入しても全くサイズ性が発現しなかったことから、表面サイズ処理においてもアルミニウム成分の重要性が示された。



2.  $^{13}\text{C}$  ラベル化ステアリン酸とパルミチン酸の等量混合物をクロロホルムで溶解したサイズ溶液による溶剤含浸処理シートのサイズ特性および固体  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析の結果、シート中のサイズ成分の大部分はアルミニウム成分と塩を形成することなくシート中に存在しており、サイズ成分の化学構造変化や  $T_1$  緩和挙動と無関係にサイズ性を発揮していることが判明した。また、アラムの代わりにカチオン性高分子 PAE を内添したシートでも同様のサイズ効果が発現し、不必要な凝集作用を伴う内添系と異なり表面サイズ処理ではシート中のカチオン成分としてアラム以外のカチオン成分が機能することが示された。
3. ノニオン性界面活性剤を用いて調製した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シートのサイズ特性から、アラムあるいは PAE 成分の内添シートで良好なサイズ効果が発現し、加熱処理によってサイズ性は著しく向上した。また、シート中のサイズ成分の大部分はフリー型構造をしていたが、一部カルシウム塩あるいはアルミニウム塩形成も確認され、エマルジョン粒子表面の解離した脂肪酸カルボキシル基との相互作用の重要性が示された。
4. サイズ成分自体はアルミニウム成分あるいは PAE 成分と反応接点を持たない石油樹脂系エマルジョンサイズ剤を用いて表面サイズ処理した結果、アニオン性サイズ剤の場合シート中のアルミニウム成分によってサイズ効果が著しく向上し、逆にカチオン性サイズ剤の場合はサイズ性が徐々に低下したことから、サイズ成分の反応性に関係なくエマルジョン粒子の荷電特性に応じたサイズ挙動を示した。
5. エマルジョンサイズ剤を用いた表面サイズ処理の場合、良好なサイズ発現にはサイズ成分のリテンションと繊維表面への定着状態の2つの因子が複雑に関与しており、シート中の少量のカチオン成分がサイズエマルジョン粒子のアニオン基と結合することで形成される固着状態が浸透水に対する抵抗性を発現しており、シートのマクロな撥水現象に寄与していることが示された。

#### 参考文献

- [1] Wolff, B. W., *Proc. Tappi Papermakers Conference*, p. 425 (1993).
- [2] Borch, J., *Proc. Tappi Papermakers Conference*, p. 395 (1995).
- [3] Sklarewitz, M., *Proc. Tappi Papermakers Conference*, p. 407 (1995).

- [4] Kemppe A., *Paperi Ja Puu Pap. Tim.*, **81**(4), 295-302 (1999).
- [5] Brungardt B., *Pulp Pap. Can.*, **98**(12), 152-155 (1997).
- [6] Glittenberg D., Becker A., *Paperi Ja Puu Pap. Tim.*, **79**(4), 240-243 (1997).
- [7] Zhuang J. F., Chen M. K., Biermann C. J., *Tappi J.*, **80**(1), 271-276 (1997).
- [8] Lindström T., Söderberg G., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **1**(1), 26-33 (1986).
- [9] Lindström T., O'Brian H., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **1**(1), 34-41 (1986).
- [10] Ödberg L., Lindström T., Liedberg B., Gustavsson J., *Tappi J.*, **70**(4), 135-139 (1987).
- [11] Marton, J., *Tappi J.*, **73**:11, 139-143 (1990).
- [12] Bottorff, K. J., *Tappi J.*, **77** (4) : 105 (1994).
- [13] Willson W. S., Duston H. E., *Paper Trade J.*, **117**(21), 223 (1943).
- [14] Price D., *Paper Trade J.*, **125**(21), 256 (1947).
- [15] Pokras, L., *J. Chem. Educ.*, **33** : 152, 223, 282 (1956).
- [16] Kamutzki, W. and Krause, T., *Papier*, **38** (10A) : V47 (1984).
- [17] "Fiber length of pulp by classification", TAPPI Test Methods T 233 cm-95 (1997).
- [18] Kato M., Isogai A., Onabe F., *J. Wood Sci.*, **44**(5), 361-368 (1998).
- [19] "Forming handsheets for physical tests of pulp", TAPPI Test Methods T 205 sp-95 (1997).
- [20] Swanson J. W., Cordingly S., *Tappi J.*, **42**(10), 812-819 (1959).
- [21] Swanson R., *Tappi J.*, **61**(7), 77-80 (1978).
- [22] Isogai A., *J. Pulp Pap. Sci.*, **25**(6), J211-J215 (1999).
- [23] 大野一雄、磯貝明、尾鍋史彦、第64回紙パルプ研究発表会講演要旨集、pp. 144-147 (1997).
- [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., Kitaoka C., Onabe F., *J. Pulp Pap. Sci.*, **23**(5), J215-J219 (1997).
- [29] Isogai A., *J. Pulp Pap. Sci.*, **23**(6), J276-J281 (1997).
- [30] Parks G. A., *Chemical Review*, **15**, 177-198 (1965).
- [31] Bottero J. Y., Fiessinger F., *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **4**(2), 81-89 (1989).
- [32] Reynolds W. F., Linke W. F., *Tappi J.*, **46**(7), 410-415 (1963).

## 第8章 総括

親水性セルロース繊維の3次元ネットワーク複層体である紙は、その多孔質構造の毛管作用に起因する高い液体吸収性を示し、さらに水系液体ではパルプ繊維の膨潤も伴って急速にその液体を吸収・拡散する高い水親和性を大きな特徴としている。そのため、従来の印刷・筆記用紙に加えて紙の用途の多様化が著しい中で、紙の優れた物理化学的性質や環境適合性を維持したままで、その液体吸収性を制御するサイズ処理システムの重要性はますます高まっている。特に、酸性エマルジョンロジンサイズ剤をアラムと併用して抄紙系に直接添加する内添サイズ処理は、非常に効率的な撥水性付与システムとして現在の製紙工程で広く利用されている。しかし、パルプ繊維原料の品質低下や抄紙系のクローズド化に伴うウェットエンドの化学環境の悪化は微妙なサイズ性制御を困難にしており、より効率的・効果的なサイズ処理システムの構築やシート状セルロース繊維の表面改質処理による高機能化・高付加価値化の観点からも、その詳細な機能発現機構の解明が希求されている。そこで本研究では、エマルジョンロジン系サイズ処理システムにおけるサイズ発現機構について、ロジンエマルジョン粒子、アルミニウムイオン、セルロース繊維のそれぞれ形質・性状の異なる3成分間の相互作用を中心に定量的化学分析を行うことによって、これまで現象論的に議論されてきた紙の撥水現象を理論的に解明することを目的として様々な検討を行った。以下にその要約を記す。

第2章ではロジンエマルジョン粒子がリテンションエイドであるアルミニウムイオンの供給によって繊維表面に定着するメカニズムについて検討を行った。これまでのサイズ発現機構の検証は、主にサイズ剤添加量やアラム添加量がサイズ効果に与える影響を中心に検討されてきたが、このような研究アプローチでは抄紙条件によって当然異なると予想されるサイズ成分やアルミニウム成分のシートへのリテンション効率が考慮されておらず、またサイズ性が発現しない場合にシート中にサイズ成分が存在しているか否かも不明であることから、詳細なサイズ発現機構の解明のためにはシート中のサイズ成分量とサイズ効果との相関を検討する必要がある。そこで、まずロジン-アラム系サイズ処理シート中のロジン成分量とアルミニウム成分量の定量分析について検討を行った結果、オンラインメチル化剤 TMAH を使用した熱分解 GC 法でロジン成分の定量が可能となり、また蛍光 X 線元素分析によるアルミ

ニウム成分の非破壊定量分析法も確立された。これらの手法により、サイズ処理シートのサイズ特性をシート中のロジン成分量とアルミニウム成分量で評価することが可能となった。次に、実際にロジン系サイズ処理シートのサイズ性との相関について検討した結果、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効率が増大し、シートのサイズ効果も向上することが示された。また、アルミニウム成分のリテンション挙動がロジンサイズ剤添加量と無関係であったことから、抄紙系に添加されたアルミニウムイオンは複雑な高分子錯体を形成することなく速やかに繊維表面に吸着し、アニオン性ロジンエマルション粒子の繊維への定着を促進することが示された。さらに、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は抄紙系内の水酸イオン(OH<sup>-</sup>)の吸着によって低下しているため、酸処理によってカチオン性を回復させることによって(pulp-Al(OH)<sub>2</sub> → pulp-Al(OH)<sup>+</sup> → pulp-Al<sup>2+</sup>)、同じアルミニウム成分量でより多くのロジン成分をシート中に導入することが可能となり、シートのサイズ性の向上にも寄与した。また、リバースサイジングシステムにおけるアラム添加とロジンサイズ剤添加の間隔は、特に中性抄紙系において非常に重要なファクターであり、ウェットエンドにおけるアラムのリテンション機能は短時間で経時的に変化するため(pulp-Al<sup>2+</sup> → pulp-Al(OH)<sup>+</sup> → pulp-Al(OH)<sub>2</sub> → pulp + Al(OH)<sub>3</sub>↓)、アラム添加量およびシート中のアルミニウム成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。この結果は、抄紙条件が異なる場合はサイズ剤やアラムの添加量がサイズ効果の評価基準となり得ないことを意味しており、改めて定量分析の重要性が示された。

第3章ではエマルションロジン-アラム系サイズ処理システムの特徴でもある抄紙系 pH 依存性を検討し、さらにこれまで共通の見解が得られていなかったパルプ繊維表面の機能性成分吸着サイトを同定した。また、実際の抄紙系で多用されているカチオン性高分子添加剤の併用効果についても検討を行い、第2章の結果と併せてエマルションロジン系リテンション機構の解明を試みた。まず、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ションの定着接点である繊維表面に吸着した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離する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示された。さらに、アルミニウムイオンを

媒介したロジン成分の繊維表面吸着接点として、これまで提唱されてきたセルロース水酸基ではなく極少量(セルロース水酸基の約 1/200-1/800 程度)の解離性カルボキシル基の支配的な機能が確認された。つまり、ウェットエンドにおいてアルミニウムイオンがパルプ繊維中のカルボキシル基と塩形成(pulp-COOAl<sup>2+</sup>)することによって吸着部位の近傍をカチオン化して、系内のアニオン成分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。次に、カチオン性高分子 PAE の併用はパルプ繊維上に付加的なカチオン性吸着サイトを形成し、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に寄与する一方で、ロジンエマルション粒子の凝集も同時に進行するため、シート中のサイズ成分量に対するサイズ効果(サイズ性付与効率)は低下した。また、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、弱アルカリ条件下では PAE 成分によるアルミニウム成分のリテンション保護作用が示唆された。しかし、ロジンエマルション粒子は弱アルカリ条件下でも分解・溶出するため、サイズ成分のリテンション量自体は減少してサイズ性も消失した。エマルションロジンサイズ剤-アルミニウムイオン系リテンション機構を総括すると、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ロジンエマルション粒子とパルプ繊維中の解離したカルボキシル基とのイオンの相互作用による間接的吸着機構であり、パルプ繊維中の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粒子の安定性などが抄紙系 pH の変化に鋭敏でかつ系内の他のアニオンおよびカチオン成分との競合反応であることが示された。また、シート中のロジン成分量とそのシートのサイズ効果との間には非常に高い相関関係が確認されたことから、機能性成分のリテンション挙動がサイズ発現機構の重要な要因であることが改めて示された。

第4章ではサイズ成分の吸着サイトとして機能することが判明したパルプ繊維中のカルボキシル基が、シート中のサイズ成分の分布状態およびサイズ特性に与える影響について検討を行った。パルプ繊維中にカルボキシル基を導入するために、水溶性ラジカル酸化試薬 TEMPO を触媒的に利用した TEMPO-NaBr-NaClO 酸化システムを適用し、得られた酸化パルプ繊維を用いてロジン系サイズ処理シートを調製して、シート中のカルボキシル基量、ロジン成分量、アルミニウム成分量とサイズ特性との相関を検討した。なお、TEMPO-NaBr-NaClO 酸化システムは室温条件下における穏和な水系酸化処理であるにもかかわらず、セルロース繊維中の1級アルコールのみ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容易に増加することが可能であり、得られた酸化パルプは重合度が若干低下したものの、パル

ブ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いることから、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。また、パルプ繊維中のカルボキシル基量を増加することによって湿潤紙力強度が向上し、さらにカチオン性高分子添加剤の機能促進にも寄与することが判明した。次に、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、アラム少量添加量領域では、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。逆にアラム多量添加領域では、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。このサイズ処理シートをSEM観察した結果、酸化前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シ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、広範囲に繊維表面をカチオン化することでロジンエマルシ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。この結果から、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量と比例的な相関関係を示すが、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すことが判明した。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左右され、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吸着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散性が向上し、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向上する機構が示された。

第5章ではサイズ処理シート中に存在するロジン成分の化学状態がサイズ発現に及ぼす影響について、パルプ繊維中のカルボキシル基を接点としたロジン様の疎水性基の導入や、シート膨潤性有機溶媒によるサイズ成分の抽出処理および様々なサイズ処理シートのセルラーゼ処理残さ(濃縮サイズ成分)の化学分析などの手法によって詳細に検討した。まず、これまでに提唱されたセルロース水酸基を接点としたロジン分子の配向状態をモデル化し、パルプ繊維中のカルボキシル基を接点として疎水性基を共有結合によって導入した結果、ロジン酸

の1つでもあるデヒドロアビエチル基を多量に導入してもサイズ性は全く発現しなかった。この結果から、分子レベルの疎水性基は導入部位の疎水化には寄与していてもシート全体に撥水性を付与するサイズ性の発現には無関係であることが判明した。次に、同一のロジンアラム系パルプサスペンションから調製したシートであっても、乾燥工程に由来するシート構造の違いや加熱処理の有無によってサイズ性は大きく異なった。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、多孔質シートの場合は水の浸透を効率良く妨げることができないためサイズ性が低く、逆に加熱処理を行った場合は繊維表面の疎水性成分の被覆面積が増大することでサイズ効果が向上することが示唆された。また、パルプ膨潤性溶媒としてジオキサソール水混合溶媒を用いてサイズ処理シートを抽出した結果、シート中の約80%以上のロジン成分がフリー型として抽出された。さらに、抽出後のシートはサイズ性が消失したことから、抽出されなかった約20%程度がロジン酸アルミニウム塩であったとしても、直接的にシートのサイズ発現に寄与していないことが示された。また、サイズ処理シートのセルラーゼ処理によって、シート中のロジン成分の化学構造に影響することなくサイズ成分を濃縮することが可能となり、そのセルラーゼ処理残さのジオキサソール水混合溶媒抽出処理結果からも、シート中のサイズ成分の大部分がロジン酸であることが確認された。さらに、加熱処理シートのセルラーゼ処理残さのX線回折パターンから結晶性のセルロースIが検出され、加熱処理によってロジン成分とセルロース繊維が強固に固着することが示唆された。最後に、セルラーゼ処理残さの熱力学的性質を検討した結果、シート中のロジン分量が同じであっても、アラム内添シートの場合はロジン分子の吸熱ピークが高温側にシフトして吸熱エンタルピーも増大し、アラム無添加シートではシート中のロジン成分は融点付近に吸熱ピークを示した。つまり、シート中のロジン成分がパルプ繊維表面と強い相互作用を持つことによってシートのサイズ発現に寄与していることが示された。

第6章ではロジン酸のモデル化合物である直鎖飽和脂肪酸のカルボニルカーボンを $^{13}\text{C}$ ラベルした両親媒性サイズ成分からエマルジョンサイズ剤を調製し、サイズ効果を発現している状態のシート中のサイズ成分について固体 $^{13}\text{C}$ -NMR分析を適用して、より詳細な化学構造解析を行った。まず、アニオン性エマルジョンロジンサイズ剤のモデルサイズ剤としてアニオン性脂肪酸サイズ剤を調製し、アラム内添系およびPAE併用系におけるサイズ特性を検討した結果、各脂肪酸単体から調製したサイズ剤ではサイズ効果がほとんど発現しなかったが、サイズエマルジョン調製時に混合した場合、加熱処理シートで良好なサイズ性が発現した。

本研究でこれまでに使用してきたロジンサイズ剤と比較しても、少ないアラム添加量および高い抄紙系 pH において優れたサイズ性を発揮し、エマルジョン調製時に類似構造のサイズ成分を混合することでサイズ剤性能が向上するブレンド効果が示された。また、DSC 分析および X 線回折測定の結果、優れたサイズ成分の特性としてサイズ成分間の良好な相溶状態や低い結晶性が示され、サイズエマルジョン粒子内におけるサイズ分子間の相互作用の重要性が示された。次に、ステアリン酸およびパルミチン酸のカルボニルカーボンを  $^{13}\text{C}$  ラベルして調製したアニオン性あるいはカチオン性脂肪酸サイズ剤-アラム-PAE 系サイズ処理シートを直接固体  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定に適用することで、実際にサイズ効果を発現している状態における乾燥シート中のサイズ成分の構造解析が可能となった。その結果、サイズエマルジョン粒子の荷電特性に関係なくシート中のサイズ成分の大部分はフリー型の脂肪酸であり、これまでに提唱されてきたアルミニウム塩形成はほとんど確認されなかった。つまり、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処理システムにおけるアラム添加の必要性とアルミニウムロジネート形成との間には何ら根拠がなく、本研究における脂肪酸サイズ剤を用いた検討の結果からも、シート中のサイズ成分の大部分は元のフリー型の構造を維持しており、親水性パルプシートのサイズ発現挙動は添加した全てのサイズ成分が構造変化することによる分子レベルでの疎水性向上に起因する現象ではないことが証明された。

第7章では内添サイズ処理システムから内添-表面サイズ処理併用システムへの移行を踏まえて、エマルジョンサイズ剤を用いた表面サイズ処理およびサイズ発現機構についてこれまで内添エマルジョンロジンサイズ剤-アラム系サイズ発現機構の検討に適用してきた分析手法を応用し、その詳細な機能発現機構および酸性エマルジョンサイズ剤の表面サイズ処理システムへの適用の可能性を検討した。まず、アラム内添ベースシートをアニオン性エマルジョンロジンサイズ剤で表面サイズ処理したシートのサイズ特性、シート中のロジン成分量およびアルミニウム成分量を検討した結果、シート中のアルミニウム成分量の増加に従ってロジン成分のリテンション量およびサイズ効果が向上し、表面サイズ処理工程におけるアルミニウム成分の荷電回復が示唆された。しかし、アラム無添加シートに多量のロジン成分を導入してもサイズ性が全く発現しなかったことから、表面サイズ処理においてもアルミニウム成分の重要性が示された。また、 $^{13}\text{C}$  ラベル化ステアリン酸とパルミチン酸の等量混合物をクロロホルムで溶解したサイズ溶液による表面サイズ処理シートのサイズ特性および固体  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析の結果、シート中のサイズ成分の大部分はアルミニウム成分と塩を形成するこ



となくシート中に存在しており、サイズ成分の化学構造変化と無関係にサイズ性を発揮していることが判明した。次に、ノニオン性界面活性剤を用いて調製した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シートのサイズ特性から、アラムあるいはPAE成分内添シートで良好なサイズ効果が発現し、加熱処理によってサイズ性が著しく向上した。特に、これまで酸性サイズ剤に必要不可欠であったアラムの代わりにカチオン性高分子PAEのみを内添したシートでも同様のサイズ効果が発現したことから、不必要な凝集作用を伴う内添系と異なり表面サイズ処理ではシート中のカチオン成分としてアラム以外のカチオン成分が機能することが示された。これはアラム無添加アルカリ抄紙系で調製されたシートであっても、表面サイズ処理に酸性サイズ剤を適用可能である可能性を示唆している。また、このシート中のサイズ成分の大部分はフリー型構造をしていたが、一部カルシウム塩あるいはアルミニウム塩形成も確認され、エマルジョン粒子表面の解離した脂肪酸カルボキシル基との相互作用の重要性が示された。そこで、サイズ成分自体はアルミニウム成分と反応接点を持たない石油樹脂系エマルジョンサイズ剤を用いて表面サイズ処理を行った結果、アニオン性サイズ剤の場合、ロジンサイズ剤と同様にシート中のアルミニウム成分によってサイズ効果が著しく向上し、逆にカチオン性サイズ剤の場合は徐々に低下したことから、サイズ成分自体の反応性に関係なくエマルジョン粒子の荷電特性に応じたサイズ挙動を示した。つまり、エマルジョンサイズ剤を用いた表面サイズ処理の場合、良好なサイズ発現にはサイズ成分のリテンションと繊維表面への定着の2つの因子が複雑に関与しており、シート中の少量のカチオン成分がサイズエマルジョン粒子のアニオン基と結合することで形成される安定な固着状態が浸透水に対する抵抗性を発現し、シートのマクロな撥水現象に寄与していることが示された。

以上、全編を通じてエマルジョンロジン系サイズ発現機構に関する検討を行い、シート重量に対してわずか0.5%以下程度の疎水性サイズ成分が親水性シート全体を撥水化するサイズ処理システムおよびサイズ発現機構について、ロジンサイズ成分(疎水性成分)とパルプ繊維(親水性基質)およびアルミニウムイオン(媒介成分)との相互作用を中心に、リテンション機構、分散凝集挙動、シート中のサイズ成分の化学構造について重要な知見を得た。今後は、本研究の結果を踏まえて、紙の撥水現象である液体吸収・拡散抵抗性について、パルプ繊維表面における微視的な親水部の吸収作用と疎水部の撥水挙動を速度論的に解析することで、サイズ処理システムやサイズ剤種類に帰結しない包括的なサイズ発現機構の解明が期待される。

## 投稿論文一覧

- (1) “Sulfate ion in acidic paper”  
Mokuzai Gakkaishi, **40**(5), 563-564 (1994)  
Kitaoka T., Isogai A., Onabe F.
  
- (2) “Sizing mechanism of emulsion rosin size-alum systems, Part 1. Relationships between sizing degrees and rosin size or aluminium content in rosin-sized handsheets”  
Nordic Pulp and Paper Research Journal, **10**(4), 253-260 (1995)  
Kitaoka T., Isogai A., Onabe F.
  
- (3) “Sizing mechanism of emulsion rosin size-alum systems, Part 2. Structures of rosin size components in the paper sheet”  
Nordic Pulp and Paper Research Journal, **12**(1), 26-31 (1997)  
Kitaoka T., Isogai A., Onabe F.
  
- (4) “Sizing mechanism of emulsion rosin size-alum systems, Part 3. Solid-state <sup>13</sup>C-NMR analysis of handsheets prepared by <sup>13</sup>C-labeled fatty acid-alum systems”  
Nordic Pulp and Paper Research Journal, **12**(3), 182-188 (1997)  
Kitaoka T., Isogai A., Onabe F., Suguri N.
  
- (5) “Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation”  
Nordic Pulp and Paper Research Journal, **14**(4), 279-284 (1999)  
Kitaoka T., Isogai A., Onabe F.
  
- (6) “Rosin sizing of pulps modified by TEMPO-mediated oxidation”  
Nordic Pulp and Paper Research Journal, **15**(3), in press (2000)  
Kitaoka T., Isogai A., Onabe F.

- (7) “Sizing mechanism of rosin emulsion size-alum systems, Part 4. Surface sizing on alum-treated base paper by rosin emulsion size”  
Nordic Pulp and Paper Research Journal, submitted for publication  
Kitaoka T., Isogai A., Onabe F., Endo T.

#### 総説・その他

- (1) 「第6回日本木材学会九州支部大会を終えて 研究発表動向 化学・生物分野」  
木科学情報, 7(1), 8-9 (2000)  
北岡卓也
- (2) 「製紙化学における水溶性高分子の分子設計」  
繊維学会誌, 56(5), P141-P145 (2000)  
田中浩雄、北岡卓也
- (3) 「吸着性光触媒無機シート」  
特許出願中 受付番号:20000770133 (2000)  
田中浩雄、北岡卓也、市浦英明

## 学会発表一覧

- (1) 「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解析」  
平成5年度繊維学会年次大会予稿集 p. S-196、東京、1993年6月22-24日  
北岡卓也、磯貝明、尾鍋史彦
- (2) 「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解析(Ⅱ)」  
第44回日本木材学会大会研究発表要旨集 p. 101、奈良、1994年4月3-5日  
北岡卓也、磯貝明、尾鍋史彦
- (3) 「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解析(Ⅲ)」  
平成6年度繊維学会年次大会予稿集 p. G-77、東京、1994年7月5-7日  
北岡卓也、磯貝明、尾鍋史彦
- (4) “Roles of carboxyl groups of pulp in wet-end chemistry”  
Proceedings of ISF'94 (International Symposium on Fiber science and technology 1994), p. 239,  
Yokohama, Oct. 26-28 (1994)  
Isogai A., Kitaoka T., Yoshizawa J., Koga C., Onabe F.
- (5) “Sizing mechanism of rosin-aluminium ion systems”  
Proceedings of ISF'94, p. 262, Yokohama, Oct. 26-28 (1994)  
Kitaoka T., Isogai A., Onabe F.
- (6) 「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解析(Ⅳ)」  
日本木材学会40周年記念大会(第45回大会)研究発表要旨集 p. 323、東京、1995年4月6-9日  
北岡卓也、磯貝明、尾鍋史彦、村主信彦
- (7) 「ロジン系サイズ剤のサイズ発現機構」  
第62回紙パルプ研究発表会講演要旨集 pp. 68-73、東京、1995年6月1-2日  
北岡卓也、磯貝明、尾鍋史彦
- (8) 「エマルジョンロジンサイズ剤による表面サイズ処理」  
第65回紙パルプ研究発表会講演要旨集 pp. 106-109、東京、1998年6月15-16日  
北岡卓也、磯貝明、尾鍋史彦、遠藤貴士
- (9) 「TEMPO酸化システムによるパルプ繊維の機能化」

- 平成10年度繊維学会年次大会予稿集 p. G-95、東京、1998年6月22-24日  
北岡卓也、磯貝明、尾鍋史彦
- (10)「ロジンサイズ成分のシート内分散凝集挙動とサイズ発現との相関」  
平成10年度繊維学会年次大会予稿集 p. G-109、東京、1998年6月22-24日  
北岡卓也、磯貝明、尾鍋史彦
- (11)「ウェットエンドのカチオニックデマンド推定法」  
第49回日本木材学会大会研究発表要旨集 p. 317、東京、1999年4月2-4日  
上原郁子、北岡卓也、田中浩雄
- (12)「中性ロジンサイズ剤の調製とサイズ機構の解明(IV) -サイズ剤の分布とサイズ性-」  
第49回日本木材学会大会研究発表要旨集 p. 319、東京、1999年4月2-4日  
王飛、北岡卓也、田中浩雄
- (13)「バインダー処理によるゼオライトシートの強度発現」  
第49回日本木材学会大会研究発表要旨集 p. 324、東京、1999年4月2-4日  
市浦英明、岡村暢子、北岡卓也、田中浩雄
- (14) “Functional mechanisms of cationic polymers in neutral-alkaline paper sizing with rosin sizes”  
Proceedings of pre-symposium of the 10<sup>th</sup> ISWPC (International Symposium on Wood and  
Pulping Chemistry 1999), pp. 73-78, Seoul, June 2-4 (1999)  
Wang F., Kitaoka T., Tanaka H.
- (15) “Determination of the cationic demand of papermaking stock using chromophoric labeled  
cationic polymers”  
Proceedings of pre-symposium of the 10<sup>th</sup> ISWPC, pp. 79-83, Seoul, June 2-4 (1999)  
Tanaka H., Ichiura H., Kitaoka T.
- (16) “X-ray photoelectron spectroscopic analysis of aluminum compounds adsorbed on pulp fiber  
surfaces”  
Proceedings of pre-symposium of the 10<sup>th</sup> ISWPC, pp. 239-244, Seoul, June 2-4 (1999)  
Kitaoka T., Tanaka H.
- (17) “Preparation of platelike zeolite composites using papermaking technique”  
Proceedings of pre-symposium of the 10<sup>th</sup> ISWPC, pp. 320-324, Seoul, June 2-4 (1999)  
Ichiura H., Okamura N., Kitaoka T., Tanaka H.

- (18) “TEMPO-mediated oxidation of cellulose”  
Proceedings of the 10<sup>th</sup> ISWPC, vol. I pp. 640-643, Yokohama, June 7-10 (1999)  
Isogai A., Kato Y., Kitaoka T., Onabe F.
- (19) 「N-クロル化耐水紙の耐水化機構 –モデル化合物法とXPS分析法のデータ比較–」  
第66回紙パルプ研究発表会講演要旨集 pp. 116-119、盛岡、1999年11月10-11日  
鈴木恭治、寺島良幸、北岡卓也、田中浩雄
- (20) 「アラム内添系におけるアルミニウム成分吸着機構および繊維荷電特性 –X線光電子分光法によるマッピング分析–」  
第6回日本木材学会九州支部大会講演集 pp. 31-32、沖縄、1999年11月18-19日  
北岡卓也、田中浩雄
- (21) 「ロジンサイズ成分の分布状態とサイズ特性との相関 –XPSによるサイズ成分のMapping分析–」  
第50回日本木材学会大会研究発表要旨集 p. 338、京都、2000年4月3-5日  
西野玲子、北岡卓也、田中浩雄
- (22) 「ゼオライトシートの均質性とVOC吸着能との相関 –環境浄化システムへの展開–」  
第50回日本木材学会大会研究発表要旨集 p. 546、京都、2000年4月3-5日  
野崎美和、市浦英明、北岡卓也、田中浩雄
- (23) 「光触媒能ゼオライトシートによるVOCの効率的分解 –酸化チタンとの複合化による相乗効果–」  
第50回日本木材学会大会研究発表要旨集 p. 547、京都、2000年4月3-5日  
市浦英明、北岡卓也、田中浩雄
- (24) “Photocatalytic decomposition of VOC by zeolite – TiO<sub>2</sub> composite sheet prepared using a papermaking technique”  
Proceedings of International Symposium on Environmentally Friendly and Emerging Technologies for a Sustainable Pulp and Paper Industry, pp. 42-46, Taipei, April 25-27 (2000)  
Ichiura H., Kitaoka T., Tanaka H.
- (25) “Determining cationic demand of suspensions using chromo-PDADMAC”  
Proceedings of ISEFET SPPI, pp. 68-71, Taipei, April 25-27 (2000)  
Tanaka H., Ueda I., Ichiura H., Kitaoka T.
- (26) “Two-dimensional XPS analysis of aluminum components on the fiber surfaces related to their charge properties at the wet-end”

Proceedings of ISEFET SPPI, pp. 86-90, Taipei, April 25-27 (2000)

Kitaoka T., Tanaka H.

- (27) “Novel synthesis of cationic chromo-polymer and its application to determining cationic demand of practical papermaking stock”

Book of Abstracts of the Paper and Coating Chemistry Symposium 2000, p. 11, Stockholm, June 6-8 (2000)

Tanaka H., Kitaoka T., Wariishi H.

- (28) “Distribution characteristics of rosin size and sizing features of paper in internal paper sizing”

Book of Abstracts of PCCS 2000, p. 85, Stockholm, June 6-8 (2000)

Wang F., Tanaka H., Kitaoka T., Hubbe M. A.

- (29) 「アルミニウム成分の分布状態と繊維荷電特性との相関 -XPSによるAl成分のMapping分析-」

繊維学会予稿集2000(年次大会), 55(1), 303、京都、2000年6月7-9日

北岡卓也、田中浩雄

- (30) 「可視光標識PDADMACによるカチオン性デマンドの測定」

第67回紙パルプ研究発表会講演要旨集 pp. 26-31、東京、2000年6月28-29日

田中浩雄、植田勲、北岡卓也、割石博之

- (31) 「抄紙システムによる多機能性シート状ゼオライト複合体の創製 -酸化チタンとの複合化によるVOCの効果的分解-」

第7回日本木材学会九州支部大会講演集 pp. 7-10、熊本、2000年8月22-23日

市浦英明、北岡卓也、田中浩雄

## 謝辞

本論文は1993年から1998年までの間に行った研究をまとめたものです。その間、終始懇篤なる御指導と御助言を賜り、本論文審査の主査を務めて戴きました東京大学大学院農学生命科学研究科の尾鍋史彦教授に深甚なる謝意を表します。私が九州大学に赴任後も、折に触れ細やかな御心遣いを戴き、本論文の作成から審査に至るまで、格段の御配慮と御尽力を賜りましたことに、心より感謝申し上げます。また、本論文を審査して戴き、数々の貴重な御指摘と御教示を賜りました東京大学大学院農学生命科学研究科の飯塚堯介教授、空閑重則教授、鮫島正浩助教授、磯貝明助教授に厚くお礼申し上げます。特に磯貝先生には、東京大学在学時から本研究に対する懇切丁寧な御指導のみならず、公私にわたって暖かい御支援を賜り、感謝の念に絶えません。今後とも変わらぬ御指導・御鞭撻の程、よろしくお願い申し上げます。また、共同研究者でもあり、固体NMR分析で大変お世話になりました日本製紙(株)の村主信彦氏、四国工業技術研究所の遠藤貴士博士に心よりお礼申し上げます。

東京大学大学院修了後、3年間にわたってお世話になりました大蔵省印刷局の皆様深く感謝申し上げます。特に、小田原工場では、日本銀行券の抄造・印刷工程に配属されたことで、大学では得難い貴重な現場経験を積ませて戴き、私の研究活動の礎となりました。また、本研究に対して御意見・御助言を賜り、印刷局退局後も御懇意を頂戴しております木村実博士、内村浩美氏、尾崎靖博士、大野一雄氏にも心より感謝申し上げます。

私の出身研究室であります東京大学製紙科学研究所の諸先輩方・学生諸氏にも改めて感謝申し上げます。特に、江前敏晴博士と博士課程の加藤雅人君には大変お世話になりました。また、ロジン系サイズ発現機構について議論を交わした日本PMC(株)の伊藤賢一博士、サイズ剤を提供して下さったミサワセラミックケミカル(株)や蛍光X線元素分析でお世話になりました(株)堀場製作所の皆様、さらに私をこれまで支えて下さった全ての方々に、心より感謝申し上げます。今後とも変わらぬ御交友の程、よろしくお願い申し上げます。

九州大学大学院農学研究院の田中浩雄教授、割石博之助教授ならびに生物資源化学研究室の皆様深く感謝申し上げます。助手として九州大学に赴任して以来、早いもので2年以上が経ちましたが、その間未熟で不慣れな私の研究・教育活動や本論文の作成にあたり、寛大なる御理解と御支援を賜りましたことに、心よりお礼申し上げます。今後は、九州大学のためにこれまで以上に頑張る所存ですので、これからもよろしくお願い申し上げます。

最後になりましたが、常に私を信頼して、その自主性を尊重しながら、精神的に支え続けてくれた両親と妹弟に感謝し、この論文を捧げます。

2000年10月 北岡 卓也