

論文の内容の要旨

農学生命科学研究科 生物材料科学専攻

平成26年度博士課程入学

氏名 小林 由典

指導教員 磯貝 明

抄紙工程へのTEMPO酸化パルプの適用に関する研究

パルプ表面上のアニオン性のカルボキシ基は製紙薬品の定着やパルプの強度の発現に重要な役割を果たしていることが知られている。しかしながら、一般的なクラフトパルプの表面に存在するカルボキシ基は0.06mmol/g以下で少なく、パルプ表面のカルボキシ基を増加することができれば紙の機能向上に繋がり、用途拡大や高付加価値化が期待される。

現在、製紙工程においてカルボキシメチルセルロースをパルプ表面に吸着させ、カルボキシ基を増加させる検討が行われているが、カルボキシ基の増加量は多くても0.003 mmol/gであり、その効果は限定的である。パルプを四酸化二窒素で酸化する方法や部分的なカルボキシメチル化法なども報告されているが、これらの方法は有機溶媒の使用が必須であり、製紙工程では利用されていない。

近年報告された2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPO) を触媒とした酸化方法は有機溶媒を使用せず、セルロースの結晶性を維持したまま、C6位の水酸基をアルデヒド基またはカルボキシ基に酸化することができる。クラフトパルプの場合、酸化剤の量を調整することで最大で1.6mmol/gのカルボキシ基を導入できることが知られている。

これまでに、TEMPO 酸化パルプ (TOP) を使用することで製紙薬品の歩留りが向上すること、TOP から作製されたシートは湿潤紙力が向上することが報告されており、TOP を使用することで高機能な紙の開発に繋がる可能性がある。しかし、これまでにTOP を紙の原料として実際の製紙工程に適用する研究は行われていない。また、製紙薬品の歩留りや薬品添加時の紙質は、通常の紙に使用されている薬品の添加範囲内でのみしか検討されておらず、高機能性紙の開発に繋がるような高添加率領域での検討は行われていない。そこで、本研究ではカルボキシ基量が異なる2種類の広葉樹漂白クラフトパルプ由来のTOP (TOP-A: 0.42 mmol/g、TOP-B: 0.86 mmol/g) を調製し、製紙工程で一般的に行われている叩解処理をTOPに施したときの繊維性状および原料特性と、そのシート特性について検討した。また、TOPの配合量がシートの湿潤紙力に及ぼす影響について検討を行うとともに、抄紙工程で使用されている製紙薬品を使用して高機能開発が可能かどうか検討した。

1. 叩解がTEMPO酸化パルプに与える影響解析

TOPにPFIミルで叩解処理を施し、繊維性状および原料特性に与える影響について検討した。今回調製したTOPは叩解処理後も繊維形態を維持しており、繊維長と微細繊維量の変化は元の

パルプと同様であった。一方、繊維外部に生じるフィブリルの量が少なく、TOP と元のパルプではフィブリル化挙動が異なっていることが判明した (Fig 1)。TOP では叩解にともなうパルプ表面の官能基量の増加が顕著であり、パルプスラリーの濾水性が低下した。濾水性の低下は、抄紙工程での操業性の低下に繋がる恐れはあるものの、TOP に叩解処理を施すことで本研究の目的である表面の官能基量をより効率的に増加させることができた。

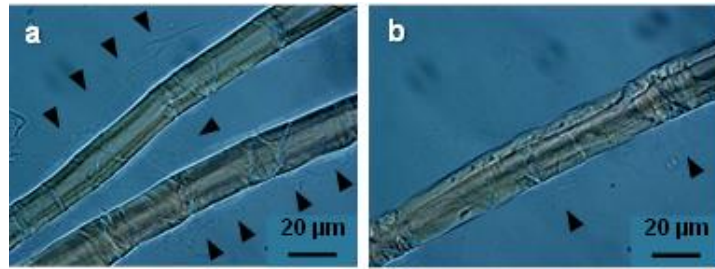


Fig. 1 Differential interference microscopy images of (a) original pulp and (b) TOP-A beaten using a PFI mill at 10000 revolution number.

本結果から、叩解にともなう TOP のフィブリル化挙動は異なるが、叩解処理を適用することは可能であり、叩解処理を行うことで紙への機能付与を効率的に行える可能性が示された。叩解処理した TOP から作製したシート強度については次節で述べる。

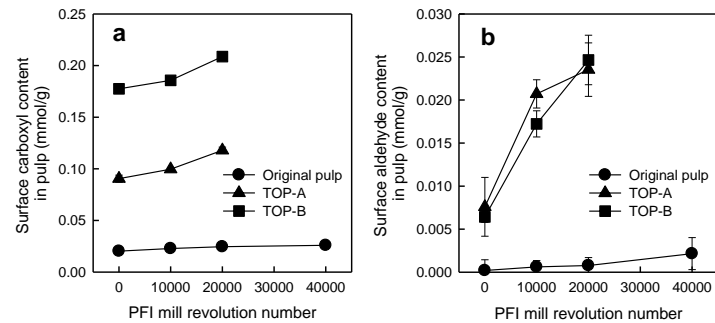


Fig. 2 Changes in surface (a) carboxyl and (b) aldehyde contents in original pulp and two TOPs beaten under various conditions.

2. 叩解処理を施した TEMPO 酸化パルプから作製されたシートの特徴

叩解処理を行った TOP から作製したシートの特徴を検討した。同一の叩解強度で比較した場合、TOP から作製したシートの引張強度、湿潤引張強度は元のパルプと比較して高かった。叩解にともなう引張強度の向上は元のパルプと同様であったが、叩解処理にともない得られる引張強度は TOP の方が高く、TOP を紙の原料として使用した場合、一般的な紙であれば叩解電力の削減、高強度の紙であれば紙力剤の削減が期待される (Fig 3a)。

元のパルプでは叩解処理を施した時の湿潤強度の向上は極めて小さかったが、TOP では顕著に向上した (Fig 3b)。湿潤引張強度とパルプ表面のアルデヒド基量に相関がみられ、

パルプ表面に露出したアルデヒド基がシート形成時にヘミアセタール結合を形成することで湿潤引張強度の発現にとなったことが示された。また、本結果から、叩解処理は TOP の特徴である湿潤強度の発現性向上に有効であり、叩解処理を施すことで TOP の効率的な利用が可能になることが判明した。

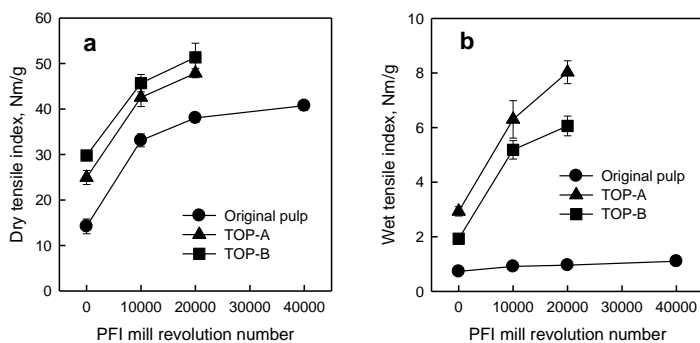


Fig. 3 Changes in (a) dry and (b) wet tensile strengths of original pulp and two TOPs beaten under various conditions.

3. TEMPO 酸化パルプを配合したシートの特徴

TOPの更なる効率的な利用を検討するため、叩解処理を行った元のパルプとTOPを様々な比率で配合した時のシート特性と解析した。TOPを元のパルプに40%程度配合することで、TOPのみから作製したシートとほぼ同等の乾燥引張強度、湿潤引張強度が得られ、シート強度のみを考えた場合には

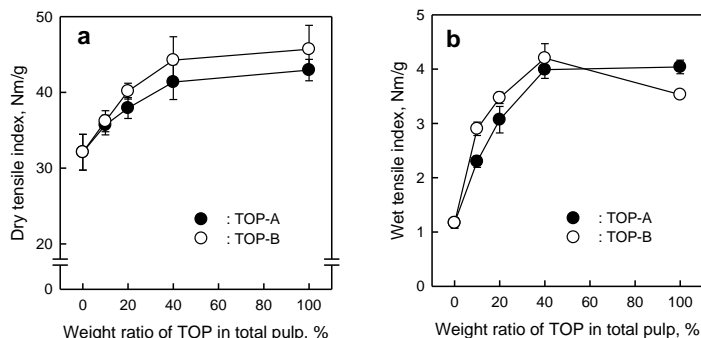


Fig. 4 Changes in (a) dry and (b) wet tensile strengths of TOP containing sheets.

TOPの配合率は40%程度で十分であることが判明した (Fig 4)。シートの透気抵抗性がTOP20~40%付近で最も高かったことから、保水度が高く柔軟性が高いTOPを配合することでパルプ間の効率的なネットワーク形成に繋がり、結果として強度が発現しやすくなったと考えられる。

TOPへの官能基の導入量で紙の強度を制御することで紙の強度を制御できることは先行研究において報告されている。しかし、TOPの配合率により紙の強度を制御できることが報告されておらず、本研究成果は新たな強度制御システムへの応用が期待される。

4. 製紙薬品との相互作用

一般的な製紙薬品である、乾燥紙力剤(共重合PAM、カチオン化澱粉)、湿潤紙力剤(PAE)、サイズ剤(AKD、ASA)をそれぞれ大過剰に添加し、作製したシート中の薬品量とシート特性を調査した。TOPを使用することでシートに保持される乾燥紙力剤とサイズ剤は、それぞれ元のパルプの1.8~7倍、4~7倍と大きく増加したが、高強度の紙あるいは高撥水性の紙の作製には至らなかった。一方で、湿潤紙力剤では、シート中の薬品量の増加とともに湿潤引張強度が増加した。最終的な湿潤引張強度は元のパルプの乾燥引張強度と同等以上であり、耐水性に優れた紙の作製が可能であった (Table 1)。これは長時間・大容量の工業用ろ過フィルターへの展開が可能と考えられ、紙の用途拡大の可能性はある。

このように、TOPを紙原料として使用することで、紙性能の向上が可能であった。使用する薬品を変更することで、強度以外の物性についても性能向上が期待でき、新たな高性能紙の開発に繋がると考える。

Table 1. Wet tensile strength of sheets added wet strengthning agent.

	Original pulp	TOP-A	TOP-B
Wet tensile strength with 50% on dry pulp of PAE (Nm/g)	3.73	9.23	19.10
Dry tensile strength without dry strengthning agent (Nm/g)	10.8	-	-

5. 総括

繊維形態の観察・測定結果から、TOP に製紙工程で一般的に行われている叩解処理を施した場合、元のパルプと同様に繊維形態を維持していたが、TOP のフィブリル化挙動が異なっていることが判明した。TOP を叩解した場合、濾水性が低下する一方、シート強度の向上は顕著であり、TOP を使用した場合にも叩解処理の有利性が示された。また、TOP の配合率を変えることで紙の強度の調節が可能であり、TOP を使用した新たな強度発現システムに繋がることを期待される。

TOP を使用した場合、湿潤紙力剤を過剰に添加した時に、元のパルプの乾燥引張強度と同等以上の湿潤紙力を持つ、耐水性に優れた紙の作製できた。その他の一般製紙薬品では高機能性の紙の作製はできなかったが、シートに保持できる薬品量は顕著に増加しており、一般製紙薬品以外の薬品を適用することで高機能紙の作製ができる可能性が示され、製紙原料として TOP は大きな可能性を有する素材であることが実証された。