

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 小林 由典

製紙用パルプ繊維表面上のアニオン性のカルボキシ基は製紙添加薬品の定着や紙の強度の発現に重要な役割を果たしている。しかし、一般的なクラフトパルプ繊維表面に存在するカルボキシ基は 0.06 mmol/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効率的な機能付与向上となり、用途拡大や高付加価値化が期待できる。現在までに、製紙工程においてカルボキシメチルセルロースの物理吸着によるパルプのカルボキシ基量の増加法が検討されている。しかし、その効果は限定的である。

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、元の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、高機能紙の開発につな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、第二章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 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。調製した TOP は叩解処理後も元の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。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、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。

第三章では、叩解処理を行った TOP から作製したシートの物性を検討した。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。叩解処理にともなう引張強度 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。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。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となることが示された。また、本結果から、叩解処理は TOP の特徴である湿潤強度の顕著な発現に有効であり、叩解処理を施すことで TOP の効率的な利用が可能であった。

第四章では、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場合のシート物性を解析した。TOP を元のパルプに 40%程度配合することで、100%TOP 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 TOP の配合率は 40%程度で十分であることが判明した。シートの透気抵抗性が TOP の含有量 20~40%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に効率的にネットワークが形成され、結果として強度が発現したと考えられる。本研究結果から、TOP を複合化することで、新たな紙の物性制御システムへと応用展開が可能といえる。

第五章では、一般的な製紙薬品である、乾燥紙力剤、湿潤紙力剤、サイズ剤をそれぞれ大過剰に添加して作製したシート中の薬品量とシート特性を検討した。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、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。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もある。このように、TOP を紙原料として使用することで、紙の性能の向上が可能であった。使用する薬品を選択・制御することで、強度以外の物性についても性能の向上が期待でき、新たな高機能紙の開発につながる。

以上のように、TOP を実際の製紙用原料として利用することを念頭に、パルプの TEMPO 酸化条件、叩解処理条件、複合化処理条件、薬品添加処理条件に対してシート物性を検討した結果、TOP のパルプへの複合化が新しい機能紙の製造プロセスに展開可能であることが明らかになった。これらの研究成果は、学術的にも応用-実用化技術としても重要である。従って、審査員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。