

博士論文（要約）

抄紙工程への TEMPO 酸化パルプの適用に関する研究

小 林 由 典

## 目次

第 1 章 緒言 .....	5
1-1. 紙 .....	5
1-2. 紙への機能性の付与におけるパルプ表面のアニオン性基の役割 .....	6
1-3. 紙需要の変化と製紙会社の課題 .....	8
1-4. パルプの改質手法 .....	10
1-5. TEMPO 触媒酸化と TEMPO 酸化パルプの特徴 .....	12
1-6. 本研究の目的と本論文の構成 .....	14
第 2 章 叩解処理を施した TEMPO 酸化パルプの特性解析 .....	17
第 3 章 叩解処理を施した TEMPO 酸化パルプから作製したシートの特性解析 .....	18
第 4 章 TEMPO 酸化パルプを配合したシートの特性解析 .....	19
4-1. 本章の目的 .....	19
4-2. 実験 .....	19
4-2-1. TEMPO 酸化パルプの調製 .....	19
4-2-2. 手抄きシートの作製 .....	20

4-2-3. 手抄きシートの物性測定 .....	21
4-2-4. シートの形態観察.....	21
4-3. 結果と考察.....	21
4-3-1. TEMPO 酸化パルプを配合した手抄きシートの色相.....	21
4-3-2. シート形態 .....	22
4-3-3. TEMPO 酸化パルプを配合した手抄きシートの密度.....	23
4-3-4. TEMPO 酸化パルプを配合した手抄きシートの乾燥引張特性.....	24
4-3-5. 繊維間結合面積 .....	29
4-3-6. ゼロスパン引張強さ .....	30
4-3-7. TEMPO 酸化パルプ配合手抄きシートの湿潤引張強さ .....	31
4-3-8. TEMPO 酸化パルプ配合シートの乾燥引張特性発現メカニズムの推定 ..	33
4-4. 結論 .....	35
 第5章 製紙薬品と TEMPO 酸化パルプの相互作用.....	36
 第6章 総括.....	37
 参考文献一覧 .....	38

投稿論文 .....	51
出願特許 .....	52
学会発表 .....	53
謝辞 .....	54

## 第 1 章 緒言

### 1-1. 紙

紙の歴史は古く、紙（paper）の語源となった「パピルス」は古代エジプト文明（紀元前 3000 年～）に登場し、文書の伝達、保存の道具として使われてきた。パピルスは水草の皮を剥ぎ、重ね合わせたものであり、現在の紙とは大きく異なっていた。その後、紀元前 100 年頃に現在の中国において樹皮や麻、ぼろなどを解した繊維を原料とした紙が登場し、1840 年頃から現在と同じように木材繊維を解繊して得られるパルプを使用した紙が登場した。1840 年以降、パルプの製造方法や抄紙方法の技術開発が行われ、安価に良質な紙の製造が可能となり、多方面への紙の利用が検討された。その結果、現在の紙の用途は、新聞紙や書籍用紙、印刷用紙などの情報記録媒体などに加え、ティッシュやトイレットロールなどの衛生材料、クラフト紙や段ボール、食品容器などの包装材料など多岐に渡っている。

「紙」自体は、パルプ繊維とパルプ繊維がネットワークを形成することで構成されるものであり、繊維の絡み合いとパルプ繊維間で形成される水素結合によりその形状を留めている。通常、未処理のパルプは繊維が剛直であり、繊維が絡み合い難く、パルプ同士が結合する面積が少ないため、未処理のパルプから作製したシートの強度は低い。また、繊維間で形成される水素結合は水に弱く、水や湿気のあるところでの使用に限られる上、水溶性の薬品を使用した加工に適していない欠点がある。そのため、紙が多方面で利用

されるまでには、紙に用途に合わせた機能を付与する技術の発展が不可欠であった。紙への機能の付与は主に、抄紙工程と加工工程で行われている。抄紙工程では原料であるパルプに物理的な処理や、薬品処理を施すことで機能を付与し、加工工程では薬品の塗布やアルミ箔・高分子フィルムなどを貼合するなどして紙の機能を制御している。本研究では、製紙会社で主に行われている抄紙工程で行われている機能性の付与に焦点を当て論じる。

## 1-2. 紙への機能性の付与におけるパルプ表面のアニオン性基の役割

物理的なパルプ処理の例として、叩解処理が挙げられる。叩解処理の歴史は古く、紙が登場した当初から現在に至るまで行われている。叩解機の発達にともない叩解処理方式は変化しているものの叩解処理の本質は昔から変わっておらず、パルプ繊維に圧縮応力とせん断応力を与え、パルプ形態とパルプの表面電荷の変化を引き起こすことである。叩解にともなうパルプ形態の変化は主にパルプ繊維表面にセルロースマイクロフィブリルが毛羽立った状態になる外部フィブリル化や、パルプ繊維の細胞壁が同心円状に剥離する内部フィブリル化、微細繊維（ファイン）の形成、繊維の切断、繊維の屈曲に分けることができる<sup>1),2)</sup>。このような繊維形状の変化はシートを形成した時に繊維同士の結合数・面積が増加を生み、シート強度の向上に繋がる。叩解処理にともなうパルプ表面電荷の変化については、多くの研究者により報告がなされており、パルプの比表面積の

増加にともないパルプ表面に露出するアニオン性基が増加することが分かっている<sup>3)-6)</sup>。

パルプ表面のアニオン性基の増加は、繊維の膨潤性や繊維の柔軟性に影響を与えるためシート強度の向上に繋がる<sup>7)-10)</sup>。また、パルプ表面のアニオン性基は、次に述べる内添薬品処理において重要な役割を果たしている<sup>11)-18)</sup>。

内添薬品処理で使用される薬品は、紙へ付与したい機能に合わせて様々なものが開発・適用されてきた。例えば、紙の強度を増加させる乾燥紙力剤として、カチオン化処理を施した澱粉やポリアクリルアミド（PAM）系高分子ポリマー、ポリビニルアミン系高分子ポリマーなど<sup>19)</sup>、紙に疎水性を付与するサイズ剤としてロジンやアルキルケテンダイマー（AKD）、アルケニル無水コハク酸（ASA）などが<sup>20)</sup>、それぞれ挙げられる。これらの化学薬品に加え、光学特性を制御するため炭酸カルシウムや酸化チタンなどの無機填料をパルプスラリーに添加することも行われている。

このような内添薬品はシートへ歩留ることで機能を発現し、パルプ表面のアニオン性基は内添薬品のシートへの歩留りに重要な役割を果たしている。前述した紙力剤やサイズ剤などのうちカチオン性の薬品は、パルプ表面のアニオン性基量に直接吸着し<sup>11)-18)</sup>、アニオン性の薬品はカチオン性の薬品を介してパルプ表面に定着することで紙に歩留る。また、無機填料においても、パルプ表面のアニオン性基が直接または間接的に関与することで、効率的にシートへ歩留る。

パルプ表面のアニオン性基の種類はパルプ化法によって変わるが、紙の原料として最

も利用されているクラフトパルプではカルボキシ基が主なアニオン性基であり、ヘミセルロースやペクチンなどに由来するものと、パルプ化や漂白の過程で C-6 位の水酸基もしくは C-1 位の還元末端のアルデヒド基が酸化されることにより生じたものがある。パルプ表面のアニオン性基はパルプ特性や紙物性、薬品の定着に重要な役割を果たすものの、一般的な広葉樹由来の漂白クラフトパルプに含まれるカルボキシ基量は 0.08 mmol/g 程度であり<sup>21)</sup>、パルプ表面には 0.03 mmol/g 程度しか存在しない<sup>22)</sup>。

### 1-3. 紙需要の変化と製紙会社の課題

現在、衛生紙や産業資材用の包装用紙などの需要は堅調ではあるが、ICT 化にともない国内の新聞紙や情報用紙、印刷用紙などの紙の需要が減少しているため、各社収益性の改善を目指し新たな事業展開を行っている。その一つの出口としてセルロースナノファイバーが挙げられ、国内の製紙会社は独自のセルローナノファイバーの製造・量産体制の構築に乗り出し、新しい分野への進出に舵を切っている。他方で、紙は森林資源を始めとする自己再生産可能な生物資源由来の材料であり、その上、適度な生分解性を有しているという特徴がある。紙そのものもリサイクルが容易であり、石油資源の保全や不燃性廃棄物量の抑制などの観点から考えると、石油資源を原料とする合成樹脂等と比較すると、環境調和型の素材であり、グローバルの観点から、あるいは、機能の観点からはまだまだ紙の用途は拡大でき、収益性の向上に繋がる余地が残されている。紙の新



分野への応用展開は既存の製紙設備の有効活用にも繋がるため、製紙会社としては、セルロースナノファイバーのような新しい素材の開発と併せて取り組むべき課題である。

ただし、紙の用途拡大においては紙の高機能化あるいは、これまでにない機能の付与が欠かせず、パルプ面からは紙物性や薬品の定着性に影響を与えるパルプ表面上のアニオン性基の増加が必要となっている。

**Table 1-1.** Trend of various paper demands<sup>23)</sup>.

	1995 年	2000 年	2005 年	2010 年	2013 年	2014 年	2015 年
新聞用紙	3,381	3,699	3,759	3,349	3,247	3,181	3,033
印刷/ 情報用紙	10,716	11,866	11,993	9,949	9,531	9,231	8,893
包装用紙	1,110	1,041	952	852	761	766	729
衛生用紙	1,576	1,725	1,810	1,856	1,895	1,945	1,946
その他紙	920	924	826	797	728	758	747
段ボール原紙	9,020	9,392	9,342	8,728	8,788	8,877	8,884
紙器用板紙	2,286	2,314	2,236	2,094	2,046	2,004	1,983
その他板紙	1,040	1,006	858	667	669	674	650
紙・板紙計	30,049	31,967	31,776	28,292	27,665	27,436	26,865

単位:千トン

#### 1-4. パルプの改質手法

これまでにパルプ表面上のアニオン性基を増加させるために様々な取り組みが行われてきているので、その実例を紹介する。パルプの改質手法はパルプにアニオン性基を持った薬品を吸着させる間接的な方法と、化学変性によりパルプに直接カルボキシ基を導入する直接的な方法に分けることができる。間接的なパルプの改質方法としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）を抄紙工程でパルプ表面に吸着させる方法が提案されている<sup>24)-29)</sup>。化学変性による直接的なアニオン性基の導入例として、1960年代に四酸化二窒素を使用してセルロースの水酸基を酸化する方法や<sup>30)</sup>、1990年代にセルロースの水酸基の一部をカルボキシメチル化する方法が報告されている<sup>7)</sup>。また、近年では2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル（TEMPO）を触媒としたセルロースのC6位のヒドロキシ基をカルボキシ基に酸化する方法が報告されている<sup>31)</sup>。この方法でアニオン性基であるカルボキシ基を多量に導入したパルプが荷電反発と浸透圧効果により効率的にセルロースマイクロフィブリル単位でまで解繊することが知られて以来、セルロースナノファイバーの製造を目的に様々なアニオン性基の導入方法が検討されており、過ヨウ素酸で酸化を行った後、重硫酸塩で処理しスルホン酸基を導入する方法や<sup>32), 33)</sup>、尿素とリン酸を使用しリン酸基を導入する方法が提案されている<sup>34), 35)</sup>。

前述した CMC をパルプ表面に吸着させる方法は、抄紙 pH もしくは電気伝導度を調整するだけでパルプ表面に CMC を不可逆的に吸着させることができるため、実際の抄

紙工程に適用されており、実機スケールにおいても薬品定着量の向上に効果を発揮している。しかし、パルプ表面に吸着可能な CMC 量は少なく、カルボキシ基量の増加は多くても 0.003 mmol/g と限定的である<sup>28)</sup>。

四酸化二窒素を使用した酸化は医療用のガーゼの製造に実用化されているが、反応時に有機溶媒であるクロロホルムを使用する必要があり<sup>30)</sup>、水系で化学処理を行っているパルプ化工程もしくは抄紙工程に、これらの方法を導入することは難しい。また、カルボキシメチル化する方法も有機溶媒で、かつ危険性の高いモノクロロ酢酸を使用する必要があり<sup>7)</sup>、抄紙工程に適用することは現実的ではない。更に、カルボキシメチル化する際に高濃度のアルカリ処理が必要であるため、パルプ繊維が元々有するセルロース I 型の結晶構造がセルロース II 型あるいは非結晶構造となることに加え、脱水性が著しく低下することが知られており、紙の原料としては好ましくない<sup>36)</sup>。

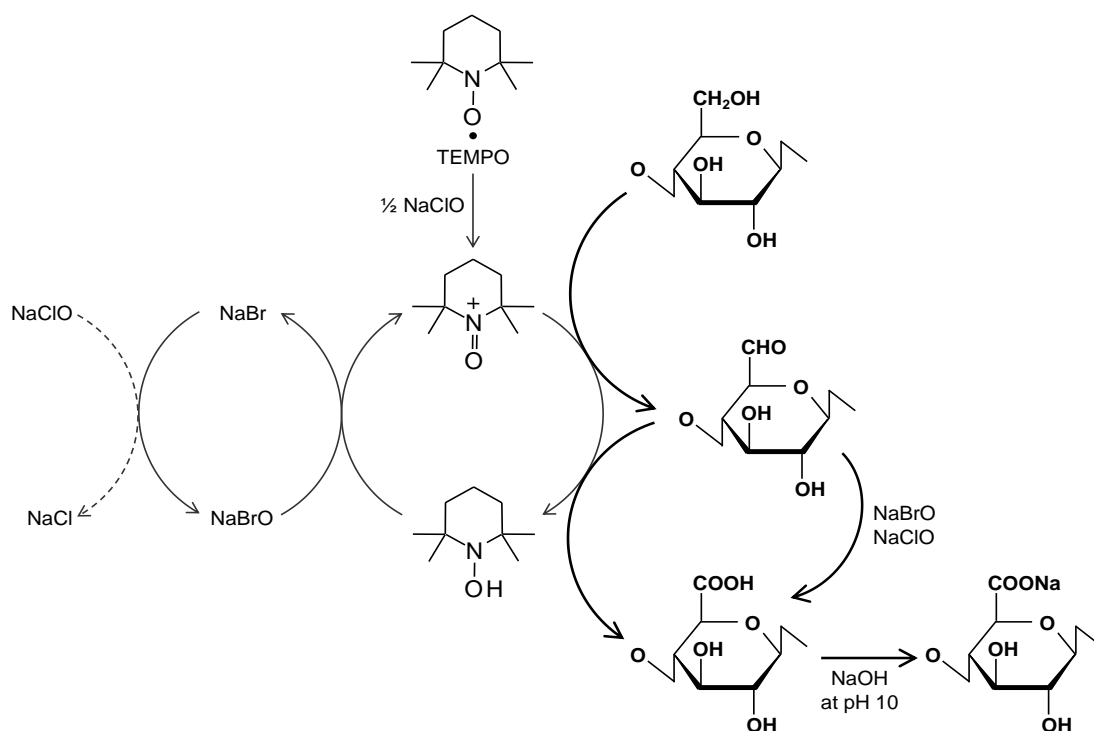
一方、近年報告されている TEMPO 触媒酸化や過ヨウ素酸 - 重硫酸法、尿素 - リン酸エステル化法は有機溶媒を使用する必要がないため、パルプ化工程や抄紙工程に適用可能である。また、いずれの方法も適切条件で反応を行うことで、導入可能なアニオン性基量を制御することができる。TEMPO 触媒酸化では広葉樹クラフト漂白パルプを使用した場合、最大で 1.67 mmol/g のカルボキシ基の導入が可能であることが報告されており<sup>37)</sup>、過ヨウ素酸 - 重硫酸法では最大で 0.51 mmol/g のスルホン基の導入が報告されている<sup>32), 33)</sup>。尿素 - リン酸エステル化法では、針葉樹クラフト漂白パルプ

において 0.9 mmol/g のリン酸基の導入可能であり<sup>34)</sup>、いずれの方法も CMC を吸着させる方法と比較して、多くのアニオン性基をパルプに導入できる利点がある。日本国内では、セルロースナノファイバーの製造を目的としたパルプの化学変性方法として TEMPO 触媒酸化法と尿素 - リン酸エステル化法が主に検討されている。この中でも TEMPO 触媒酸化による TEMPO 酸化パルプの製造は既に工業的に行われており、パルプ化工程や抄紙工程に TEMPO 触媒酸化を速やかに導入できる可能性がある。また、詳細については後述するが、TEMPO 酸化パルプから作製したシートは湿潤強度が向上することが知られており、製紙原料として有用な性質が示されているため、本研究では TEMPO 触媒酸化を行って得られる TEMPO 酸化パルプに着目し検討を行った。

#### 1-5. TEMPO 触媒酸化と TEMPO 酸化パルプの特徴

1993 年に 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)ラジカルを使用することで単糖の 1 級水酸基を選択的に酸化することが報告されて以来<sup>38)</sup>、セルロースの選択的な酸化が盛んに行われるようになった。1994 年には de Nooy らが、TEMPO と次亜塩素酸ナトリウムと臭化ナトリウムを使用し、塩基性領域で多糖の C-6 位の 1 級水酸基を選択的にカルボキシ基に酸化した<sup>39)</sup>。その後、Saito らが TEMPO/NaBr/NaClO<sub>2</sub> システムを使用し、1.52 mmol/g のカルボキシ基を導入したセルロースが、3~5 nm の均一な繊維幅を持つ単一のマイクロフィブリル単位であるナノファイバーにまで解繊で

きることを報告した<sup>40)</sup>。TEMPO/NaBr/NaClO システムにおける TEMPO 酸化の基本的な反応機構を **Figure 1-1** に示す<sup>41)</sup>。TEMPO 触媒酸化は、TEMPO ラジカルが酸化されることにより生じるニトロソニウムイオンがセルロースの 1 級水酸基をアルデヒド基に酸化し、さらに、カルボキシ基に酸化する。TEMPO 触媒酸化を行ったセルロースの特徴として、TEMPO 酸化後もセルロース形状を維持しており、セルロース I 型の結晶構造や結晶化度、結晶幅が変わらないことが挙げられる<sup>37), 41)</sup>。この特徴は、TEMPO 酸化パルプを紙の原料として扱う上で好ましい。



**Figure 1-1.** Oxidation mechanism of primary hydroxy groups of cellulose by TEMPO/NaBr/NaClO system in water at pH10-11<sup>41)</sup>.

TEMPO 酸化パルプから作製したシートは、元のパルプから作製したシートと比較して、乾燥引張強さ、湿潤引張強さ、引裂強度が向上することが報告されており、特に、湿潤強度の発現は、TEMPO 触媒酸化によって導入されたアルデヒド基がシートを形成する際に隣接するパルプ繊維のヒドロキシ基とヘミアセタール結合を形成することで生じると考えられている。また、Kitaoka らによって TEMPO 酸化パルプに内添薬品を添加すると、カルボキシ基とウェットエンド薬品の相互作用により内添薬品の歩留りが向上することが報告されており<sup>43)</sup>、TEMPO 酸化パルプを使用することで紙へ効率的に機能を付与できる可能性が示されている。

しかし、これまでに TEMPO 酸化パルプ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おらず、紙の原料としての TEMPO 酸化パルプの特性は分かっていない。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、高機能紙、高性能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。

## 1-6. 本研究の目的と本論文の構成

本研究では、TEMPO 酸化パルプの製紙原料特性の理解と、高機能紙の開発に向けて、広葉樹漂白クラフトパルプ (HBKP) からアルデヒド基量が同等で、カルボキシ基量が

異なる 2 種類の TEMPO 酸化パルプを調製し、下記の 3 項目について検討を行った。

①叩解処理を施した TEMPO 酸化パルプの繊維性状および原料特性とそのシート特性

②TEMPO 酸化パルプの配合量とシート特性

③製紙薬品の添加によるシートの高機能化

第 2 章では、ラボ叩解機である PFI ミルで TEMPO 酸化パルプに叩解処理を施し、抄紙工程で一般的に行われている叩解処理が TEMPO 酸化パルプの繊維性状と、製紙原料としての特性に与える影響について検討を行った。

第 3 章では、叩解処理を施した TEMPO 酸化パルプからシートを作製し、それらの物性およびシート構造の解析・検討を行い、TEMPO 酸化パルプから作製したシートの特徴付けを行った。

第 4 章では、コストの観点から TEMPO 酸化パルプ 100%で紙を作ることは現実ではないため、TEMPO 酸化パルプを様々な重量比で元の HBKP と混合し、シートを作製し、乾燥強度と湿潤強度向上させるために最適な TEMPO 酸化パルプの量という観点から TEMPO 酸化パルプを配合したシートの特徴付けを行った。

第 5 章では、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）、サイズ剤（AKD、ASA）、湿潤紙力剤（PAE）を TEMPO 酸化パルプに添加し、シート中の薬品量とシート特性の観点から、各薬品と TEMPO 酸化パルプとの相互作用について検討を行った。また、それぞれの薬品を大過剰に添加することで、付加価値の高

い高機能紙の開発が可能か検討した。



## 第 2 章 叩解処理を施した TEMPO 酸化パルプの特性解析

本章の内容は、学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。

5 年以内に出版予定。

### 第3章 叩解処理を施した TEMPO 酸化パルプから作製したシート の特性解析

本章の内容は、学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。

5 年以内に出版予定。

## 第4章 TEMPO 酸化パルプを配合したシートの特性解析

### 4-1. 本章の目的

これまでの検討から TEMPO 酸化パルプは叩解処理を施しても繊維形態を維持しており、紙の原料として使用できることが判明した。また、TEMPO 酸化パルプは叩解処理によりパルプ表面上の官能基が顕著に増加し、叩解処理を施した TEMPO 酸化パルプから作製したシートは乾燥強度と湿潤強度が高い特徴があり、シートが着色する欠点を確認されたものの、TEMPO 酸化パルプを紙の原料として使用することで高機能紙、新機能紙の開発に繋がる可能性が示された。

これまで、TEMPO 酸化パルプのみで紙を作製し、TEMPO 酸化パルプから作製した紙の物性について調査・検討を行ってきたが、TEMPO 酸化パルプのみでシートを作製することは製造コストの観点から現実的ではないため、本章では2種類の TEMPO 酸化パルプを、それぞれ元のパルプに様々な比率で混合した後、叩解処理を行った混合パルプから作製したシートの特徴付けを行うとともに、TEMPO 酸化パルプから作製したシートの強度の発現機構について検討を行った。

### 4-2. 実験

#### 4-2-1. TEMPO 酸化パルプの調製

第1章で作製した2種類の TEMPO 酸化パルプ (TOP-A、TOP-B) を元パルプに重

量割合で 0%、10%、20%、40%、100%で配合した。この混合パルプをイオン交換水で濃度 10%に希釈した後、PFI ミルを使用し 10,000 回転で叩解処理を行った。叩解処理後のパルプはイオン交換水で 0.5%に希釈し、手抄きシートの作製に使用した。本研究で使用した各パルプの特徴を **Table 4-1** に示す。

**Table 4-1.** Properties of pulps used in this chapter.

	Original pulp	TOP-A	TOP-B
Total carboxy content (mmol/g)	0.07	0.42	0.86
Total aldehyde content (mmol/g)	0.03	0.21	0.18
Surface carboxy content (mmol/g)	0.02	0.091	0.178
Surface aldehyde content (mmol/g)	0	0.008	0.006
Average fiber length (mm)	0.80	0.81	0.82
Average fiber width (μm)	14.9	15.2	15.3
Fines content (wt%)	3.5	3.6	3.7
DP <sub>v</sub>	1520	990	780
C.S.F with 80 mesh wire (mL)	517	282	230
Water retention value (%)	110	167	207

#### 4-2-2. 手抄きシートの作製

「3-2-2. 手抄きシートの作製」を参照。

#### 4-2-3. 手抄きシートの物性測定

「3-2-3. 手抄きシートの物性測定」を参照。

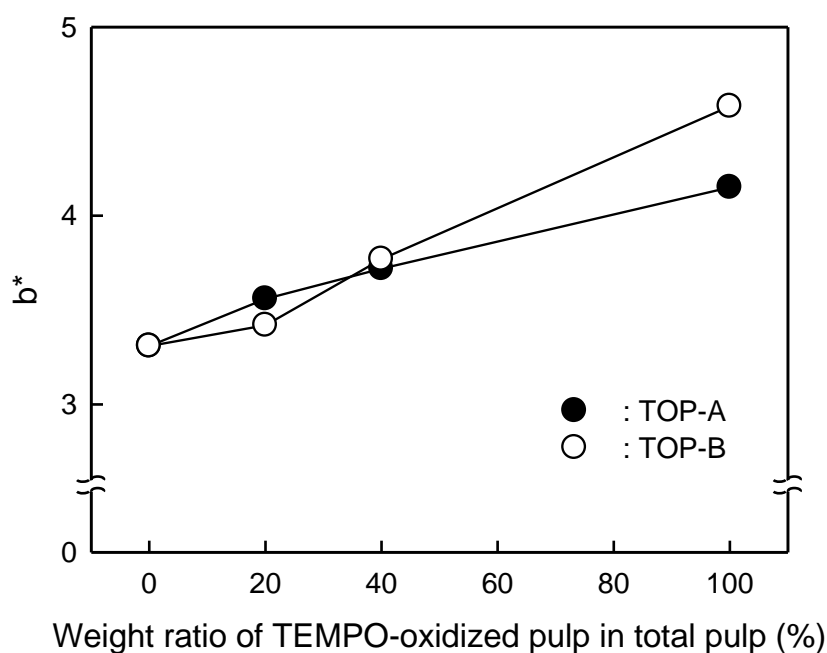
#### 4-2-4. シートの形態観察

シートを白金コーティング後、走査型電子顕微鏡（SEM）（S-3600N、日立ハイテク  
ノロジー社製）を使用し、シート表面との観察を行った。

### 4-3. 結果と考察

#### 4-3-1. TEMPO 酸化パルプを配合した手抄きシートの色相

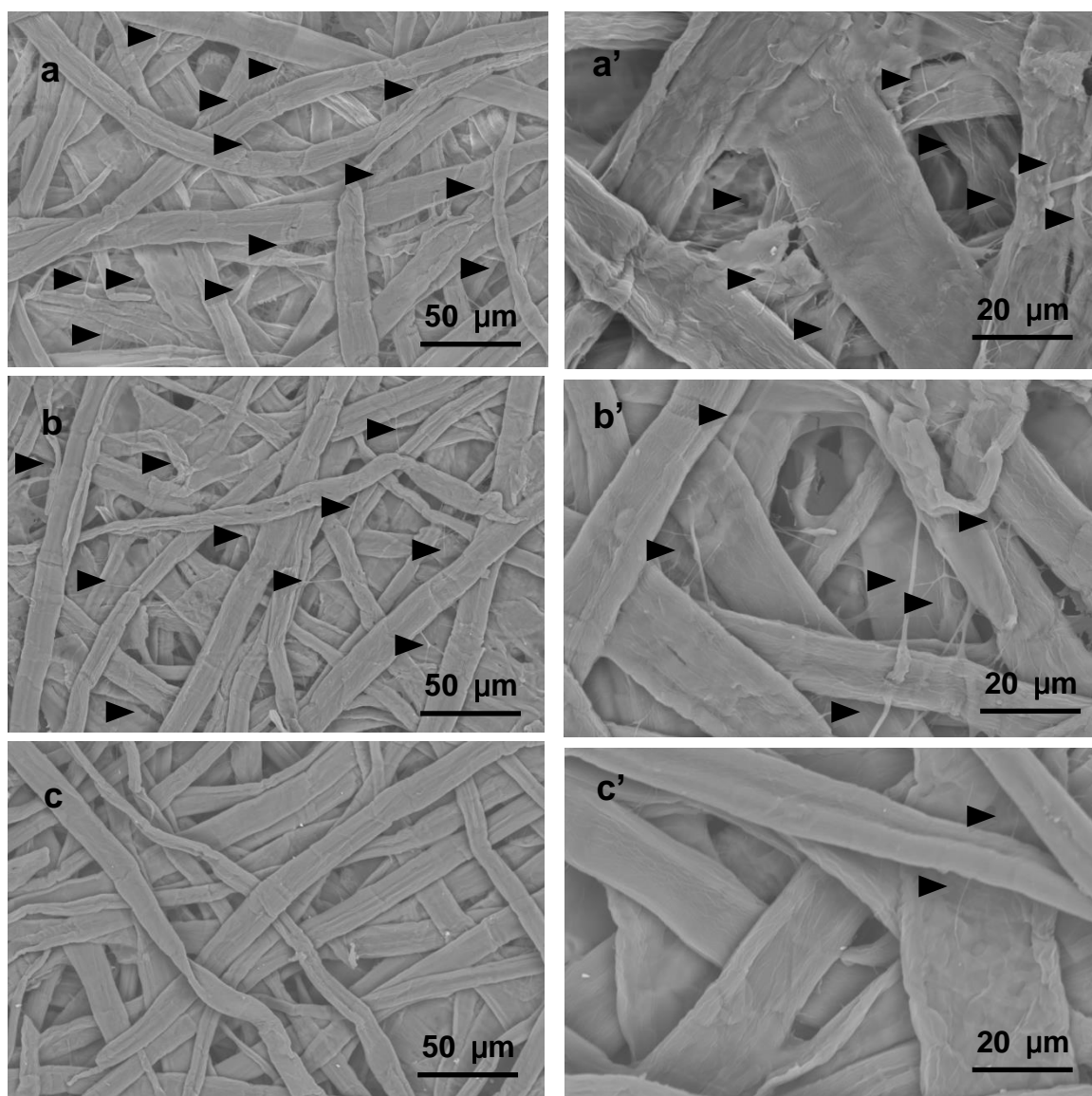
シートの  $b^*$  値の測定結果を **Figure 4-1** に示す。TEMPO 酸化パルプの配合率の増加に対応して  $b^*$  値が大きくなった。TEMPO 酸化パルプ配合率とシートの  $b^*$  値には概ね比例関係があり、TEMPO 酸化パルプの配合率の制御により、TEMPO 酸化パルプを使用する上で問題となるシートの着色を抑制できると考えられる。



**Figure 4-1.**  $b^*$  value of sheets contained TEMPO-oxidized pulp at various ratios

#### 4-3-2. シート形態

TOP-B を配合して作製したシート表面の SEM 観察結果を **Figure 4-2** に示す。元パルプ (TEMPO 酸化パルプ配合率 0%) から作製した手抄きシートと TEMPO 酸化パルプを 40%配合した手抄きシートでは、繊維間に微小なフィブリル繊維のネットワークが観察されたが、TEMPO 酸化パルプ 100%で作製した手抄きシートでは、それらはほとんど観察できなかった。第 2 章において、元パルプと TEMPO 酸化パルプでは外部フィブリル化挙動が異なっている可能性が示されており、この違いが影響し、TEMPO 酸化パルプの配合にともないシート中の微細構造が変化したと考えられる。



**Figure 4-2.** SEM images. (a and a') is the surface of the sheet made exclusively from the original pulp. (b and b') is the surface of the sheet containing 40% TOP-B (c and c') is the surface of the sheet made exclusively from the TOP-B with carboxy contents 0.86 mmol/g. ▶: Fibriller network

#### 4-3-3. TEMPO 酸化パルプを配合した手抄きシートの密度

シートの密度の測定結果を **Figure 4-3** に示す。TOP-A、TOP-B どちらにおいても、シート密度は TEMPO 酸化パルプの配合率に対応して増加した。TOP-A と TOP-B を

比較すると、シート密度は TOP-B を配合したシートの方が高かった。保水度は TOP-A よりも TOP-B の方が高いため (Table 4-1)、プレス工程でパルプ繊維が潰れやすく、TOP-B を配合したシートの方が高密度化したと考えられる。

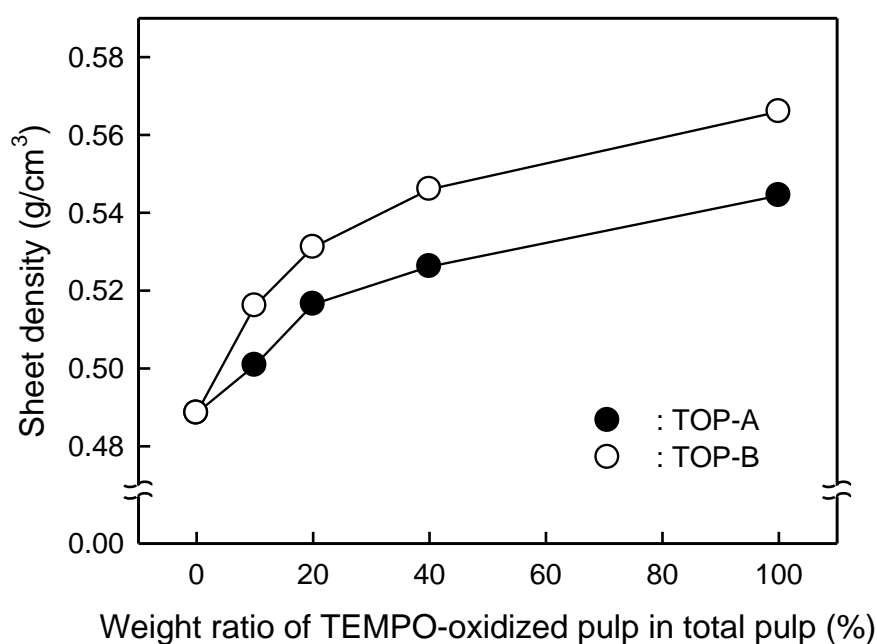
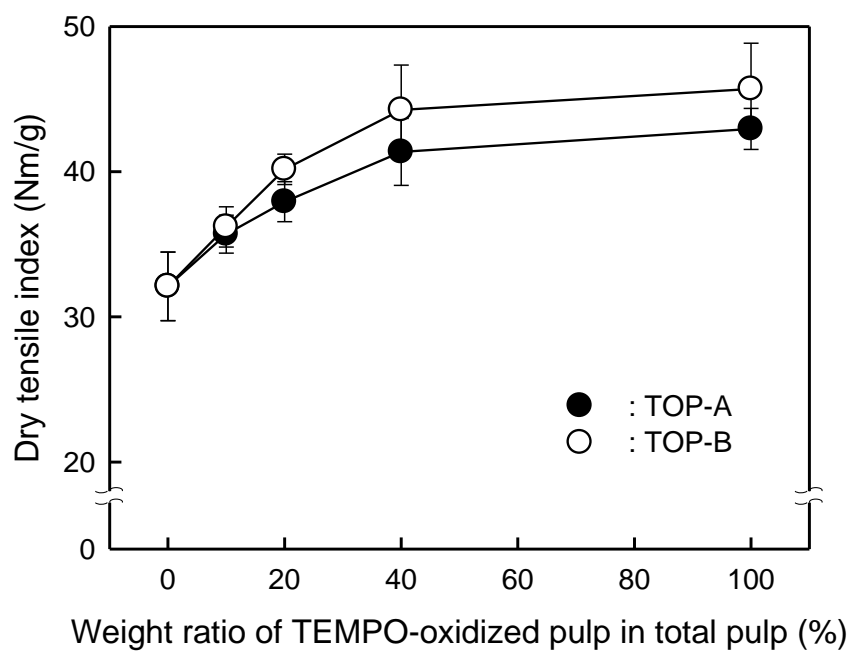


Figure 4-3. Density of sheets contained TEMPO-oxidized pulp at various ratios.

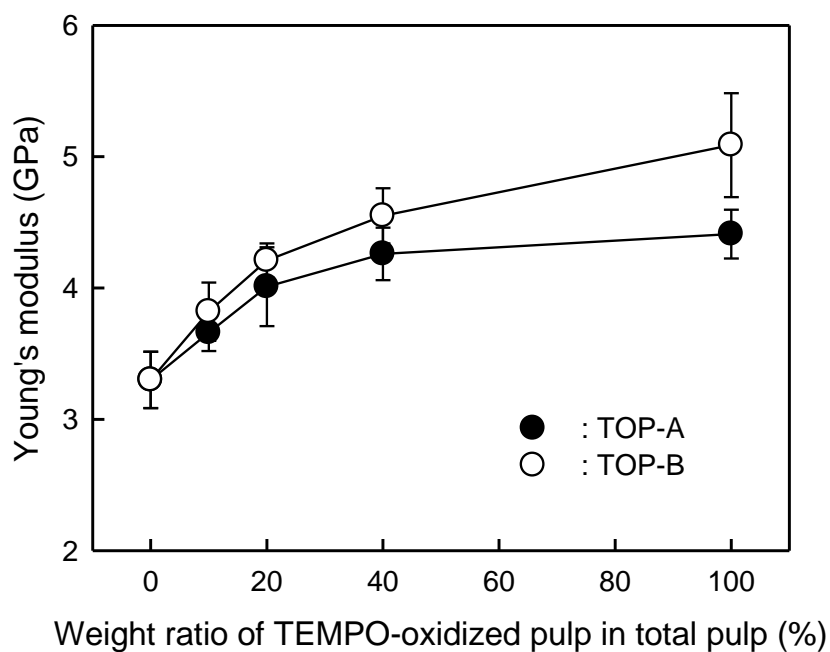
#### 4-3-4. TEMPO 酸化パルプを配合した手抄きシートの乾燥引張特性

TEMPO 酸化パルプを配合した手抄きシートの乾燥引張強さ、ヤング率、破断伸びの測定結果を Figure 4-4、Figure 4-5、Figure 4-6 にそれぞれ示す。TEMPO 酸化パルプの配合率 0~40% の範囲では、TOP-A、TOP-B ともに TEMPO 酸化パルプの配合率に対応して乾燥引張強さが顕著に向上したが、TEMPO 酸化パルプの配合率 40%以上

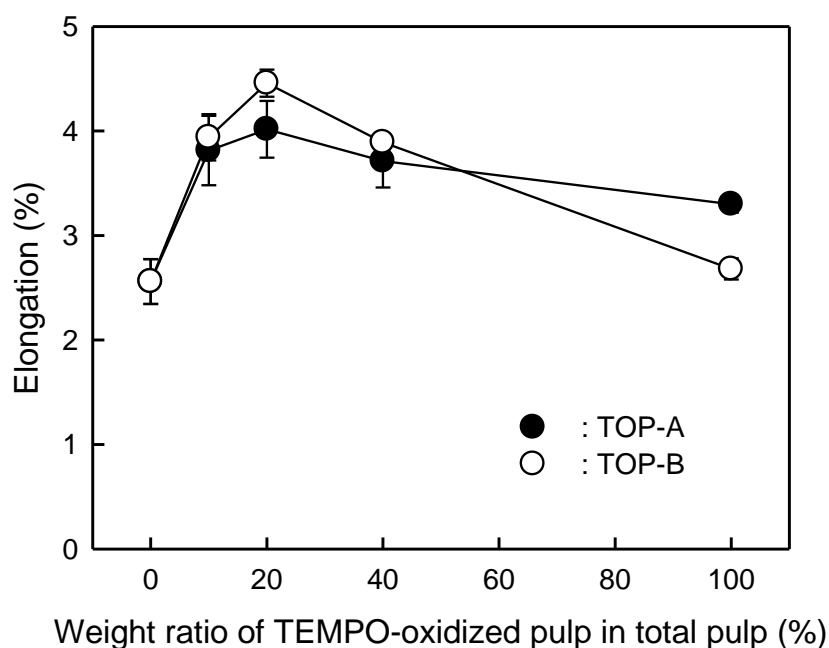




**Figure 4-4.** Dry tensile index of sheets contained TEMPO-oxidized pulp at various ratios.



**Figure 4-5.** Young's modulus of sheets contained TEMPO-oxidized pulp at various ratios.



**Figure 4-6.** Elongation of sheets contained TEMPO-oxidized pulp at various ratios.

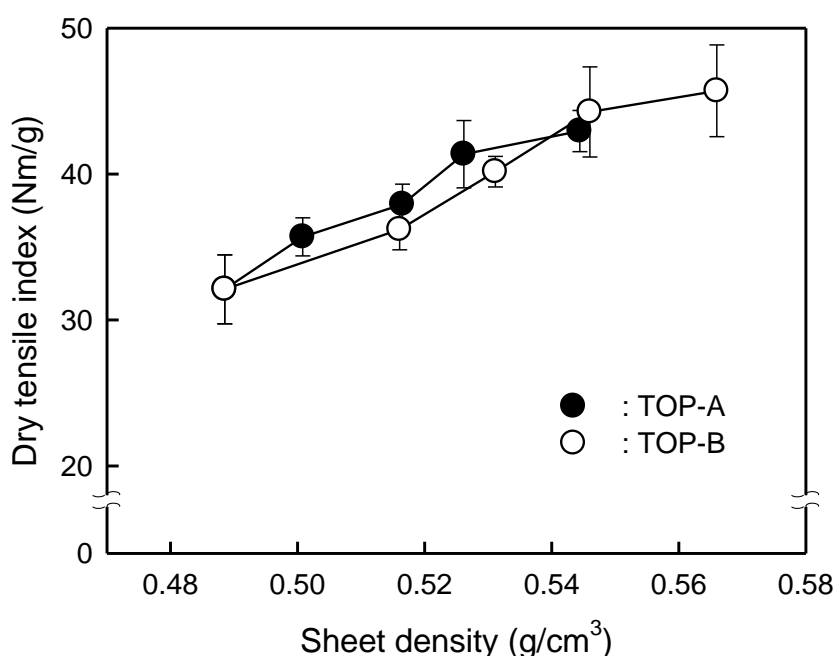
では乾燥引張強さの向上は小さかった。TOP-A、TOP-B どちらにおいても、TEMPO 酸化パルプを 40%配合したシートと、TEMPO 酸化パルプ 100%で作製したシートの乾燥引張り強さはほぼ同等であり、TEMPO 酸化パルプの配合率 40%程度で十分な乾燥引張強さが得られた。また、TEMPO 酸化パルプの配合率を 0~40%の範囲で変更することで、強度の制御が可能であることが判明した。

ヤング率は、TOP-A、TOP-B どちらにおいても、TEMPO 酸化パルプの配合率に対応して向上した。同一の TEMPO 酸化パルプ配合率で比較した場合、ヤング率は TOP-B を配合した方が高かった。

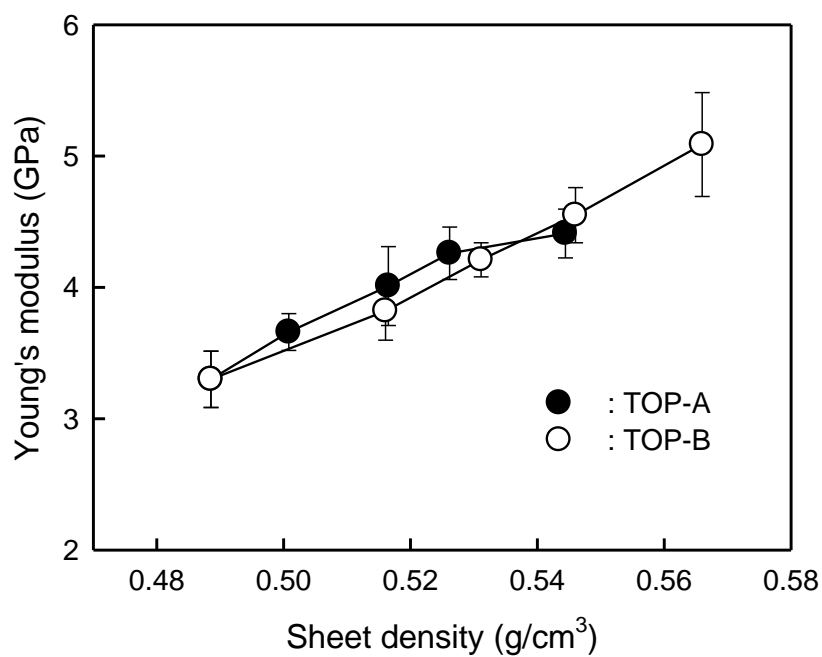
破断伸びは、TOP-A、TOP-B どちらにおいても TEMPO 酸化パルプの配合率 0~20%

の範囲では、TEMPO 酸化パルプの配合率に対応して向上したが、TEMPO 酸化パルプの配合率 20%以上では破断伸びは低下し、破断伸びが最大となる最適な TEMPO 酸化パルプの配合率が存在した。

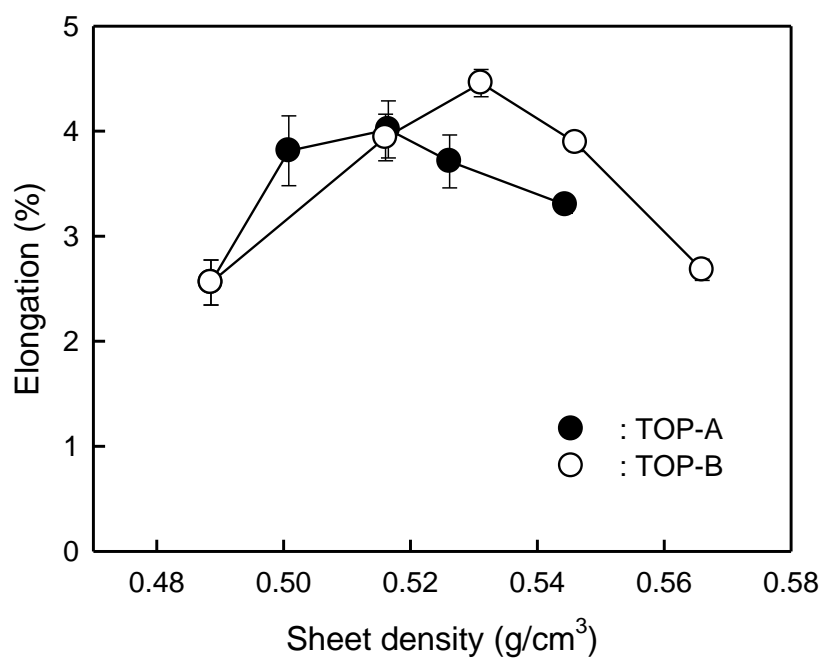
続いて、シート密度と乾燥引張強さ、ヤング率、破断伸びの関係を **Figure 4-7**、**Figure 4-8**、**Figure 4-9** にそれぞれ示す。同一シート密度における乾燥引張り強さ、ヤング率は TOP-A の方が若干高かった。破断伸びは、TOP-A、TOP-B とともに破断伸びが最大となる密度があったが、破断伸びが最大となるシート密度は TOP-A、TOP-B で異なっていた。このような乾燥引張り特性を示した要因については、繊維間結合面積と繊維間



**Figure 4-7.** Relationship between sheet density and dry tensile index of sheets contained TEMPO-oxidized pulp at various weight ratios.



**Figure 4-8.** Relationship between sheet density and Young's modulus of sheets contained TEMPO-oxidized pulp at various weight ratios.

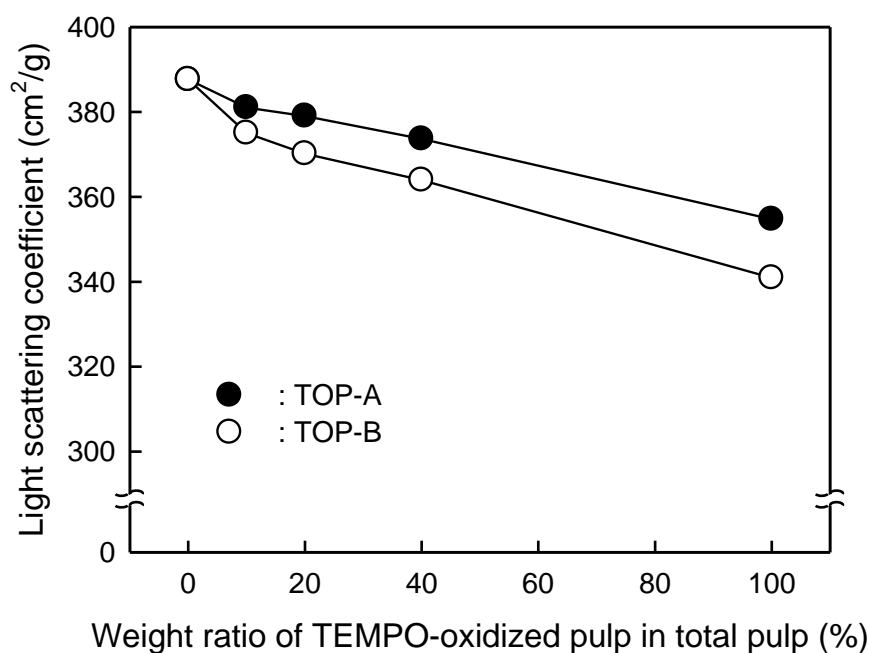


**Figure 4-9.** Relationship between sheet density and elongation of sheets contained TEMPO-oxidized pulp at various weight ratios.

結合強度、繊維強度等から、「4-3-8. TEMPO 酸化パルプ配合シートの乾燥引張特性発現メカニズムの推定」において後述する。

#### 4-3-5. 繊維間結合面積

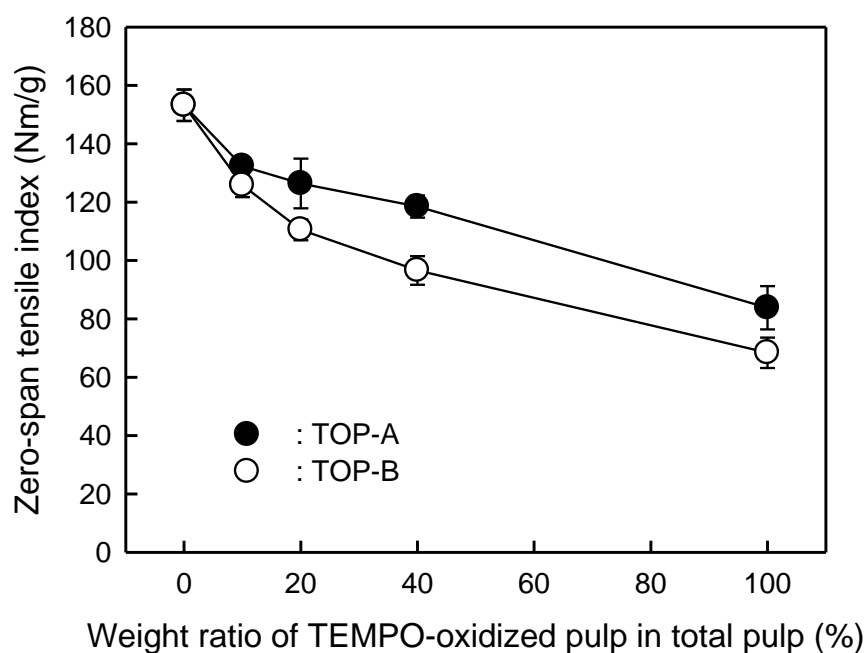
繊維間結合面積の指標として光散乱係数の測定を行った。光散乱係数の測定結果を **Figure 4-10** に示す。「4-3-1. TEMPO 酸化パルプを配合した手抄きシートの色相」において、TEMPO 酸化パルプの配合率によってシートの色相が変わることが分かっており、光散乱係数からサンプル間の繊維結合面積を単純比較することはできないが、光散乱係数はTOP-A、TOP-BともにTEMPO 酸化パルプの配合率の増加にともない低下し、繊維間結合面積が増加する傾向を示した。シート密度の結果からも TEMPO 酸化パルプの配合率が高くなると密度が顕著に増加しており (**Figure 4-3**)、TEMPO 酸化パルプを配合することで繊維間結合面積は増加していると推測され、TEMPO 酸化パルプ配合率が増加した時の繊維間結合面積の増加は、TOP-A と比べて TOP-B の方が大きいと考えられる。TEMPO 酸化パルプは元パルプよりも保水度が高く (**Table 4-1**)、プレス工程でパルプ繊維が潰れやすいため、TEMPO 酸化パルプの配合率が増加するにつれ繊維間結合面積が増加したと考えられ、保水度の高い TOP-B でより繊維間結合面積が顕著であったと考えられる。



**Figure 4-10.** Changes in light scattering coefficient of sheets contained TEMPO-oxidized pulp at various ratios.

#### 4-3-6. ゼロспан引張強さ

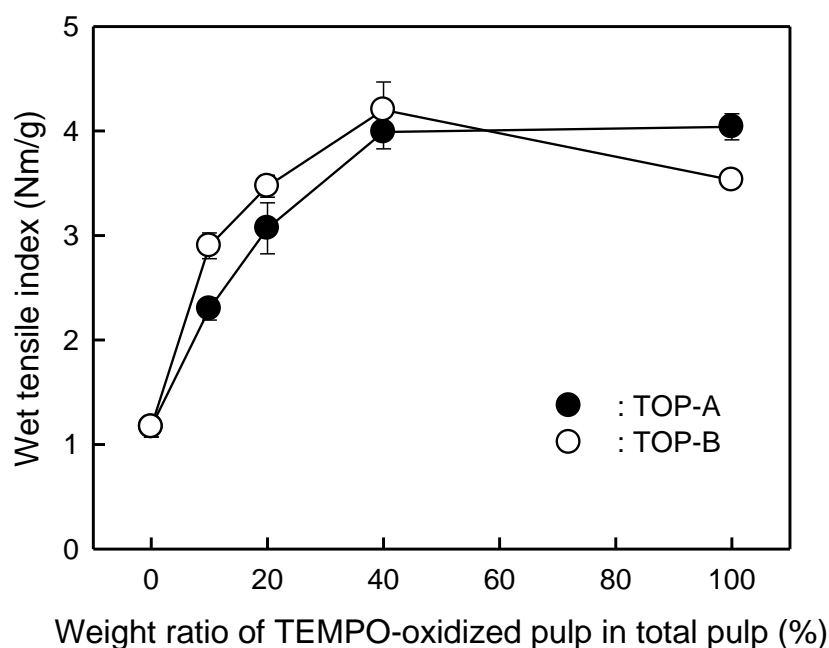
繊維強度の指標としてゼロспан引張強さの測定を行った。ゼロспан引張強さの測定結果を **Figure 4-11** に示す。ゼロспан引張強さは、TEMPO 酸化パルプの配合率が増加すると低下し、TEMPO 酸化パルプを配合することで平均繊維強度が低下した。また、ゼロспан引張強さは、いずれの TEMPO 酸化パルプ配合率でも TOP-B を配合した手抄きシートの方が低かった。TOP-B のセルロース重合度は TOP-A と比較して低く (**Table 4-1**)、このセルロース重合度の低下が TOP-A と TOP-B を配合した時のゼロспан引張強さの違いに繋がったと考えられる。



**Figure 4-11.** Zero-span tensile index of sheets contained TEMPO-oxidized pulp at various ratios.

#### 4-3-7. TEMPO 酸化パルプ配合手抄きシートの湿潤引張強さ

手抄きシートの湿潤引張強さの測定結果を **Figure 4-12** に示す。TOP-A、TOP-B を配合した手抄きシートの湿潤引張強さは TEMPO 酸化パルプの配合率 0~40%にかけて顕著に向上したが、TEMPO 酸化パルプ 100%で作製した手抄きシートの湿潤引張強さは、TEMPO 酸化パルプを 40%配合した手抄きシートと同等あるいは僅かに低下しており、TEMPO 酸化パルプの配合率 40%程度で十分な湿潤引張強さが得られることが分かった。また、TEMPO 酸化パルプの配合率を 0~40%の範囲で調整することで、湿潤強度を調整できることが判明した。



**Figure 4-12.** Wet tensile index of sheets contained TEMPO-oxidized pulp at various ratios.

TEMPO 酸化パルプの配合率 10～40%の範囲においては、TOP-B を配合した手抄きシートの湿潤引張強さの方が TOP-A を配合したものに比べて僅かに高かったが、TEMPO 酸化パルプ 100%で作製したシートになると、湿潤引張強さは TOP-B の方が低く、湿潤引張強さが逆転した。TEMPO 酸化パルプの配合率 10～40%では、TOP-B を配合したシートのシート密度が TOP-A を配合したものより高いため (Figure 4-3)、繊維間でヘミアセタール結合を形成しやすく、効率的に湿潤引張強さが発現したと考えられる。一方、TEMPO 酸化パルプ 100%で作製したシートでは、親水性であるカルボキシ基量の多い TOP-B の方がシートの再膨潤が進みやすく、潤引張強さが TOP-A よりも低かった可能性がある。



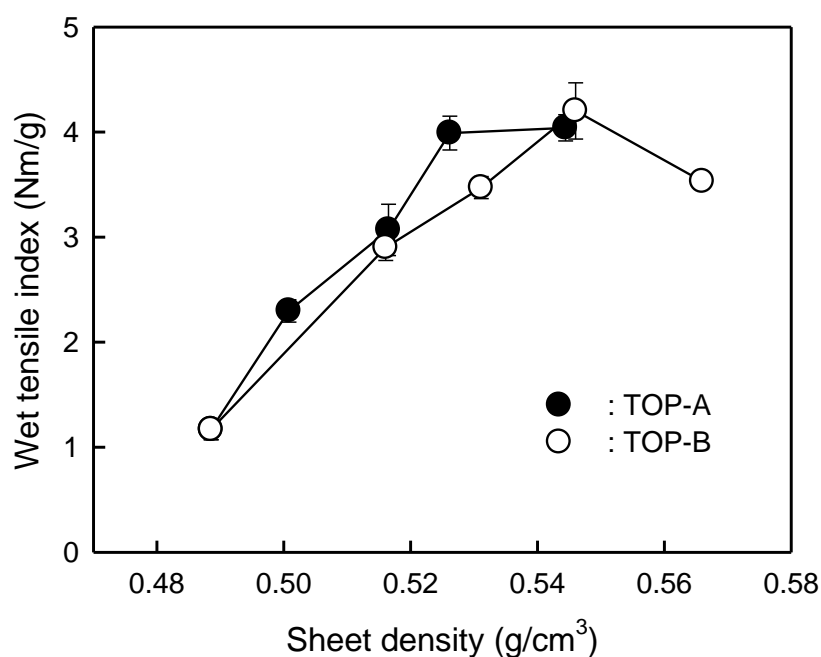
#### 4-3-8. TEMPO 酸化パルプ配合シートの乾燥引張特性発現メカニズムの推定

TEMPO 酸化パルプを配合したシートの強度発現メカニズムについて、シート強度に影響を与える繊維間結合面積、繊維間結合強度、繊維強度、シート水分から考察を行う。

TEMPO 酸化パルプを配合したシートは、TEMPO 酸化パルプの配合率に対応して色相が変化するため、光散乱係数からは繊維間結合面積については判然としなかったが、シート密度の変化から TEMPO 酸化パルプを配合することで繊維間結合面積は増加すると考えられる。また、湿潤引張強さの測定結果から、TEMPO 酸化パルプの配合にしたがい、繊維間で水素結合よりも強いヘミアセタール結合を形成すると考えられ、TEMPO 酸化パルプを配合することで繊維間結合強度が強くなっていると考えられる。一方、TEMPO 酸化パルプの配合率が増加するとシートを構成する繊維の平均繊維強度が低下した。また、本章ではデータは示していないが、TEMPO 酸化パルプは元パルプよりもシート水分が高く（**Figure 3-22**）、TEMPO 酸化パルプを配合することでシート水分の増加に繋がり、強度の低下要因になっている可能性がある。

このように、強度の向上要因と強度低下要因の両方が存在し、これらが複合的に働き、**Figure 4-4** の乾燥引張り強さの結果の様に TEMPO 酸化パルプの配合率 40%以上で強度の向上が小さかったと考える。破断伸びが最大となる TEMPO 酸化パルプの配合率が存在したことも（**Figure 4-5**）、強度向上要因と強度低下要因がトレードオフとなった結果と考えられ、破断伸びの場合には、繊維強度の低下が強く影響した可能性が高い。

**Figure 4-7**、**Figure 4-8** において、同一密度で比較した場合に乾燥引張強さ、ヤング率は TOP-A を配合したシートの方が若干高い特徴がみられたが、これについて考察するため、**Figure 4-13** にシート密度と湿潤引張強さの関係をプロットした。同一シート密度における湿潤強度は TOP-A の方が高く、TOP-A を配合したシートの方が、繊維間結合強度が高いと考えられ、これが **Figure 4-7**、**Figure 4-8** の結果に繋がった可能性がある。



**Figure 4-13.** Relationship between sheet density and wet tensile index of sheets contained TEMPO-oxidized pulp at various weight ratios.

#### 4-4. 結論

TEMPO 酸化パルプを配合した乾燥引張強さと湿潤引張強さは、TEMPO 酸化パルプの配合率 10～40%の範囲内では効率的に向上した。一方、TEMPO 酸化パルプ 40%以上の配合ではそれらの向上は小さく、TEMPO 酸化パルプ 40%配合したシートと TEMPO 酸化パルプ 100%のシートの強度は同等であり、シート強度を考えた場合、TEMPO 酸化パルプの配合率は 40%程度で十分であった。TEMPO 酸化パルプの配合率を減らすとシートの着色も抑制され、TEMPO 酸化パルプを紙の原料として使用していく上で、貴重な知見が得られた。

TEMPO 酸化パルプを配合したシートの乾燥引張強さの挙動は、繊維間結合面積、繊維間結合強度、シートを構成する繊維の繊維強度の観点から説明可能であり、TEMPO 酸化パルプを配合すると繊維間結合面積と繊維間結合強度が増す一方で、シートを構成する繊維強度が低下するため、TEMPO 酸化パルプの配合率 40%以上で強度が向上したと考えられる。

TEMPO 酸化パルプへの官能基の導入量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が<sup>42)</sup>、TEMPO 酸化パルプの配合率により紙の強度を制御できることは報告されておらず、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。

## 第 5 章 製紙薬品と TEMPO 酸化パルプの相互作用

本章の内容は、特許申請のため公表できない期間がある。

また、学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。

5 年以内に特許取得を取得し、出版予定。

## 第6章 総括

本章の内容は、特許申請のため公表できない期間がある。

また、学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。

5年以内に特許取得を取得し、出版予定。

## 参照文献一覧

- 1) Gharehkhani, S., Sadeghinezhad, E., Kazi, S. N., Yarmand, H., Badarudin, A., Safaei, M. R. and Zubir, M. N. M. *"Basic effects of pulp refining on fiber properties-A review"*. Carbohydrate Polymers, 115, 785-803, (2015).
- 2) Oksanen, T., Pere, J., Buchert, J., and Viikari, L. *"The effect of Trichoderma reesei cellulases and hemicellulases on the paper technical properties of never-dried bleached kraft pulp"*. Cellulose, 4(4), 329–339, (1997).
- 3) Bhardwaj, N. K., Duong, T. D., and Nguyen, K. L. *"Pulp charge determination by different methods: Effect of beating/refining"*. Colloids and Surfaces A, 236(1), 39–44, (2004).
- 4) Bhardwaj, N. K., Kumar, S., and Bajpai, P. K. *"Effects of processing on zeta potential and cationic demand of kraft pulps"*. Colloids and Surfaces A, 98(8), 1647–1654, (2004).
- 5) Carrasco, F., Mutje, P., and Pelach, M. *"Refining of bleached cellulosic pulps: Characterization by application of the colloidal titration technique"*. Wood Science and Technology, 30(4), 227–236, (1996).
- 6) Horvath, A. E., and Lindström, T. *"Indirect polyelectrolyte titration of cellulosic fibers-surface and bulk charges of cellulosic fibers"*. Nordic Pulp and Paper

Research Journal, 22(1), 87, (2007).

- 7) **Barzyk, D., Page, D. H. and Ragauskas, A. J.** *"Acidic group topochemistry and fiber-to-fiber specific bond strength"*. Journal of Pulp and Paper Science, 23, 59-61, (1997).
- 8) **Dang, Z., Elder, T. and Ragauskas, A. J.** *"Influence of kraft pulping on carboxy content of softwood kraft pulps"*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, 4509-4516, (2006) .
- 9) **Katz, S. and Scallan, A. M.** *"Ozone and caustic soda treatments of mechanical pulp"*. Tappi Journal, 66(1), 85-87, (1983).
- 10) **Lindström, T. and Carlsson, G.** *"The effect of carboxy groups and their ionic form during drying on the hornification of cellulose fibers"*. Svensk Papperstidning, 85(3), 146-151, (1982).
- 11) **Scallan, A. M. and Grignon, J.** *"The effect of cations on pulp and paper properties"*. Svensk Papperstidning, 82(2), 40-47, (1979).
- 12) **Wågberg, L. and Björklund, M.** *"On the mechanism behind wet strength development in papers containing wet strength resins"*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 8(1), 53-58, (1993).
- 13) **Kitaoka, T., Isogai, A. and Onabe, F.** *"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).

- 14) **Isogai, A., Kitaoka, C. and Onabe, F.** *"Effects of carboxy groups in pulp on retention of alkylketene dimer"*. Journal of Pulp and Paper Science, 23 (5), 215-219, (1997).
- 15) **Kato, M., Isogai, A. and Onabe, F.** *"Factors influencing adsorption behavior of aluminium compounds on pulp fibers"*. Journal of Wood Science, 45, 154-160, (1999).
- 16) **Ohno, K., Isogai, A. and Onabe, F.** *"Retention behavior of size and aluminium components on handsheets in rosin soap size- alum systems"*. Journal of Wood Science, 45, 238-244, (1999).
- 17) **Aloulou, F., Boufi, S., Belgacem, N., and Gandini, A.** *"Adsorption of cationic surfactants and subsequent adsolubilization of organic compounds onto cellulose"*. Colloid and Polymer Science, 283(3), 344–350, (2004).
- 18) **Sarrazin, P., Beneventi, D., Chaussy, D., Vurth, L., and Stephan, O.** *"Adsorption of cationic photoluminescent nanoparticles on softwood cellulose fibres: Effects of particles stabilization and fibres' beating"*. Colloids and Surfaces A, 334(1–3),



- 80–86, (2009).
- 19) **Marton, J.** *"Paper Chemistry: Dry strength agents"*. Springer Netherlands, 83-97, (1996)
- 20) **Roberts, J. C.** *"Paper Chemistry: Neutral and alkaline sizing"*. Springer Netherlands, 140-160, (1996).
- 21) **Zhang, H., Zhao, C., Li, Z. and Li, J.** *"The fiber charge measurement depending on the poly-DADMAC accessibility to cellulose fibers"*. Cellulose, 23, 163-167, (2016).
- 22) **Perks, E. J. and Hebert, R. L.** *"Thermal analysis of ion exchange reaction products of wood pulps with calcium and aluminium cations"*. Tappi Journal, 55(10), 1510-1514, (1972).
- 23) 経済産業省「紙パルプ統計」
- 24) **Laine, J., Lindström, T. and Nordmark, G. G.** *"Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 1. Chemical conditions for the attachment of carboxymethyl cellulose onto fibres"*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 15(5), 520-526, (2000).
- 25) **Laine, J., Lindström, T. and Nordmark, G. G.** *"Studies on topochemical*

*modification of cellulosic fibres. Part 3. The effect of carboxymethyl cellulose attachment on wet-strength development by alkaline-curing polyamide-amine epichlorohydrin resins*": Nordic Pulp and Paper Research Journal, 17(1), 57-60, (2002).

- 26) **Watanabe, M., Gondo, T. and Kitao, O.** *"Advanced wet-end system with carboxymethyl cellulose"*: Tappi Journal, 3(5), 15-19, (2004).
- 27) **Blomstedt, M., Mitikka-Ellund, M. and Vuorinen, T.** *"Simplified modification of bleached softwood pulp with carboxymethyl cellulose"*: Appita Journal, 60(4), 309, (2007).
- 28) **Gondo, T., Watanabe, M., Soma, H., Kitao, O., Yanagisawa, M. and Isogai, A.** *"SEC-MALS study on carboxymethyl cellulose (CMC): Relationship between conformation of CMC molecules and their adsorption behavior onto pulp fibers"*: Nordic Pulp and Paper Research Journal, 21(5), 591-597, (2006).
- 29) **Gondo, T., Watanabe, M., Kitao, O. and Isogai, A.** *"Application of advanced wet-end system using carboxymethyl cellulose to mixed pulp slurries for wood-containing paper production"*: Tappi Journal, 8(5), 32-37, (2009).
- 30) **Bjellfors, C., Eriksson, K. E. and Johanson, F.** *"Influence of cations on cellulose fibre networks"*: Svensk Papperstidning, 68(24), 865-869, (1965).

- 31) Isogai, A. and Kato, Y. *"Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation"*. Cellulose, 5, 153-164, (1998).
- 32) Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J., Hormi, O. and Niinimäki, J. *"Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment"*. Cellulose, 20, 741-749, (2014).
- 33) Sirviö, J. A., Kolehmainen, A., Visanko, M., Liimatainen, H., Niinimäki, J. and Hormi, O. E. O. *"Strong self-standing oxygen barrier films from nanocelluloses nanocelluloses modified with regioselective oxidative treatments"*. Applied Materials & Interfaces, 6, 14384–14390, (2014).
- 34) Noguchi, Y., Noishiki, Y. and HOMMA, I. *"Phosphoric acid esterified cellulose fibers and production method thereof"*. WO/2014/185505, (2014).
- 35) Ghanadpour, R., Carosio, F., Larsson, P. T. and Wågberg, L. *"Phosphorylated cellulose nanofibrils: A renewable nanomaterial for the preparation of intrinsically flame-retardant materials"*. Biomacromolecules, 16 (10), 3399–3410, (2015).
- 36) Zhang, J., Li, D., Zhang, X. and Shi, Y. *"Solvent effect on carboxymethylation of cellulose"*. Journal of Applied Polymer Science, 49, 741-746, (1993).
- 37) Okita, Y., Saito, T. and Isogai, A. *"Entire surface oxidation of various cellulose*

- microfibrils by TEMPO-mediated oxidation*". Biomacromolecules, 11, 1696-1700, (2010).
- 38) **Davis, N. J., Flitsch, S. L.** "*Selective oxidation of monosaccharide derivatives to uronic acids*". Tetrahedron Letter, 34, 1181–1184, (1993).
- 39) **de Nooy, A. E. J., Besemer, A. C., Bekkum, H.** "*Highly selective TEMPO-mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides*". Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas, 113, 165–166, (1994).
- 40) **Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Vignon, M. and Isogai, A.** "*Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose*". Biomacromolecules, 7, 1687–1691, (2006).
- 41) **Isogai, A., Saito, T. and Fukuzumi, H.** "*TEMPO oxidized cellulose nanofibers*". Nanoscale, 3, 71-85, (2011).
- 42) **Saito, T. and Isogai, A.** "*Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation*". Colloids and Surfaces A, 289, 219-225, (2006).
- 43) **Kitaoka, T., Isogai, A. and Onabe, F.** "*Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation*". Nordic Pulp and Paper Research Journal, 14(4), 279–284, (1999).

- 44) **JIS P8220-1** 「パルプ-離解方法-第 1 部：化学パルプの離解」
- 45) **TAPPI T 248** "*Laboratory beating of pulp (PFI mill method)*"
- 46) **TAPPI T 232 cm-01** "*Fiber length of pulp by projection*"
- 47) **TAPPI T 233 om-08** "*Viscosity of pulp (capillary viscometer method)*"
- 48) **Shinoda, R., Saito, T., Okita, Y. and Isogai, A.** "*Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils*".  
Biomacromolecules, 13, 842–849, (2012).
- 49) **TAPPI T 227 om-99** "*Freeness of pulp (Canadian standard method)* "
- 50) **JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法** 「No.26 パルプ-保水度試験方法」
- 51) **Dang, Z., Zhang, J. and Ragauskas, A.** "*Characterizing TEMPO-mediated oxidation of ECF bleached softwood pulps*". Carbohydrate Polymers, 70, 310–317, (2007).
- 52) **Shibata, I. and Isogai, A.** "*Depolymerization of cellouronic acid during TEMPO-mediated oxidation*". Cellulose, 10 151–158 (2003), 10, 151–158, (2003).
- 53) **JIS P 8222** 「パルプ-試験用手すき紙の調製方法」
- 54) **JIS P 8111** 「紙、板紙及びパルプ-調湿及び試験のための標準状態」
- 55) **JIS P 8124** 「紙及び板紙-坪量の測定方法」

- 56) **JIS P 8118** 「紙及び板紙-厚さ及び密度の試験方法」
- 57) **JIS P 8113** 「紙及び板紙-引張特性の試験方法-第 2 部：定速伸張法」
- 58) **JIS P 8135** 「紙及び板紙-湿潤引張強さ試験方法」
- 59) **JIS P 8227** 「パルプ-湿潤又は乾燥状態におけるゼロスパン引張強さの試験方法」
- 60) **JIS P 8150** 「紙及び板紙-色 (C/2°) の測定方法-拡散照明法」
- 61) **Mishra, S. P., Manent, A. S., Chabot, B. and Daneault, C.** *"The Use of sodium chlorite in post-oxidation of TEMPO-oxidized pulp characteristics and nanocellulose yield"*. Journal of Wood Chemistry and Technology, 32, 137-148, (2012).
- 62) **Chirat, C. and de la Chapelle, V.** *"Heat- and light-induced brightness reversion of bleached chemical pulps"*. Journal of pulp and paper science, 25(6), 201-205, (1999).
- 63) **Kawae, A. and Uchida, Y.** *"Heat and moisture-induced yellowing of ECF-light bleached hardwood kraft pulp"*. Appita journal, 58(5), 378-381, (2005).
- 64) **Takaichi, S., Saito, T., Tanaka, R. and Isogai, A.** *"Improvement of nanodispersibility of oven-dried TEMPO-oxidized celluloses in water"*. Cellulose, 21, 4093-4103, (2014).
- 65) **李祥奉、藤井光雄** 「クラフトパルプの紙質に及ぼす影響について－第 7 報 グラフ

- ト加工紙の強度に寄与する要因」：紙パルプ技術協会誌, 22(10), 561-574, (1966).
- 66) 冷田薫、南光浩毅、向吉俊一郎、大澤純二「パルプの紙層形成能力(第1報)繊維間結合の定量的評価法」：紙パルプ技術協会誌, 46(11), 1429-1437, (1992).
- 67) Cowan, W. F. and Cowdrey E. J. K. "*Evaluation of paper strength components by short-span tensile analysis*"：Tappi Journal, 57, 2, 90-93, (1975).
- 68) 武祐一郎、小島幸雄「紙の強度における諸問題（第6章）SPとKPの強度差について」：紙パルプ技術協会誌, 19(8), 385-388, (1965).
- 69) 臼田誠人、池田成生、ハイメ・R・ナバロ、中野準三、右田伸彦「木材パルプの単繊維強度」：紙パルプ技術協会誌, 20(5), 257-264, (1966).
- 70) 田中浩雄「紙力増強剤の機能発現」：紙パルプ技術協会誌, 48(5), 658-666, (1994).
- 71) Van den Akker, J. A., Lathrop, A. L., Voelker, M. H. and Dearth, L. D. "*Importance of fiber strength to sheet strength*"：Tappi Journal, 41, 416-425, (1958).
- 72) Page, D. H. "*A theory for tensile strength of paper*"：Tappi Journal, 57(4), 674, (1969).
- 73) 門屋卓「紙の力学的性質（2）回顧と展望」：紙パルプ技術協会誌, 30(12), 626-630, (1976).
- 74) 門屋卓「紙の力学的性質」：紙パルプ技術協会誌, 33(4), 250-259, (1979).

- 75) 高橋礼治 「澱粉の理化学的特性と利用」: 澱粉科学, 21(1), 51-60, (1974).
- 76) Winter, L., Wågberg, L., Ödberg, L. and Lindström, T. " *Polyelectrolytes adsorbed on the surface of cellulosic materials*": Journal of Colloid and Interface Science, 111(2), 537-543, (1986).
- 77) Wågberg, L., Winter, L., Ödberg, L. and Lindström, T. " *On the charge stoichiometry upon adsorption of a cationic polyelectrolyte on cellulosic materials*": Colloids Surfaces, 27, 163-173, (1987).
- 78) Wågberg, L. and Ödberg, L. " *Polymer adsorption on cellulosic fibres*": Nordic Pulp and Paper Research Journal, 4(2), 135-140, 1989.
- 79) Wågberg, L. and Björklund, M. " *Adsorption of cationic potato starch on cellulosic fibres*": Nordic Pulp and Paper Research Journal, 8(4), 399-404, (1993).
- 80) Wågberg, L. " *Polyelectrolyte adsorption onto cellulose fibres - A review*": Nordic Pulp and Paper Research Journal, 15(5), 586-597, (2000).
- 81) Pelton, R. " *On the design of polymers for increased paper dry strength - A review*": Appita Journal, 57(3), 181-190, (2004).
- 82) Saito, T. and Isogai, A. " *Wet strength improvement of TEMPO-oxidized cellulose sheets prepared with cationic polymers*": Industrial & Engineering



Chemistry Research, 46(3), 773-780, (2007).

- 83) Uematsu, T., Matsui, Y., Kakiuchi, S. and Isogai, A. *"Cellulose wet wiper sheets prepared with cationic polymer and carboxymethyl cellulose using a papermaking technique."* Cellulose, 18(4), 1129-1138, (2011).
- 84) Wågberg, L., Ödberg, L., Lindström, T. and Aksberg, R. *"Kinetics of adsorption and ion-exchange reactions during adsorption of cationic polyelectrolytes onto cellulosic fibres"*. Journal of Colloid and Interface Science, 123(1), 287-295, (1988).
- 85) Hubb, M. A. *"Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents - A review"*. BioResources, 1(2), 281-318, (2006)
- 86) 川村正明、左近義武「紙力増強剤」：紙パルプ技術タイムス, 27(2), 74-78, (1981).
- 87) 四分一敬、恩田智彦、佐藤直紀、辻井薫「フラクタル構造による超はっ水表面」：日本油化学会誌, 46(6), 649-659, (1997).
- 88) Lee, H. L. *"Effect of relative humidity and unreacted AKD on AKD sizing"*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 20(2), 227-231, (2005).
- 89) Hubbe, M. A. *"Paper's resistance to wetting - A review of internal sizing chemicals and their effect"*. BioResources, 2(1), 106-145, (2006).
- 90) Lindström T. and Larsson, P. T. *"Alkyl ketene dimer (AKD) sizing - A review"*.

Nordic Pulp and Paper Research Journal, 23(2), 202-209, (2008).

- 91) 小保方隆夫「ウェットエンド化学と製紙薬品の最先端技術」：シー・エム・シー出版,  
151-169, (2004).
- 92) 岡田英三郎、富樫文彦、関口麻知子、葛見衛 「パルプセルロースのカルボキシル  
基と PAE 樹脂の滞留」：紙パルプ技術協会誌, 28(2), 59-66, (1974).
- 93) **Bates, N. A.** "*Polyamide-epichlorohydrin wet-strength resin. 1 Retention by  
pulp*". Tappi Journal, 52(6), 1157-1161, (1969).
- 94) **Kitaoka, T., Isogai, A. and Onabe, F.** "*Chemical modification of pulp fibers by  
TEMPO-mediated oxidation*". Nordic Pulp and Paper Research Journal, 14(4),  
279-284, (1999).

## 投稿論文

1) 2016年2月

Nordic Pulp & Paper Research Journal Vol.31, No.2, pp.248-254

“Fundamental properties of handsheets containing TEMPO-oxidized pulp in various weight ratios”

(Kobayashi, Y., Gondo, T., Yamamoto, M., Saito, T. and Isogai, A.)

## 出願特許

- 1) 「パルプスラリー及びパルプシート」

特願2015-1133126

出願人：王子ホールディングス株式会社、発明者：小林由典、権藤知久、山本学

## 学会発表

### 1) 【口頭発表】

「TEMPO 酸化パルプシートのシート物性—叩解の影響調査—」

第 82 回紙パルプ研究発表会, 東京, 2015 年 6 月 (口頭発表)

### 2) 【口頭発表】

“Tensile properties and morphologies of TEMPO-oxidized pulp-containing sheets”

9th International Paper and Coating Chemistry Symposium, Tokyo, Japan, Oct 2015.

## 謝辞

本研究は、東京大学大学院 農学生命科学研究科 生物材料科学専攻 製紙科学研究室において 2014 年から 2016 年に掛けて行った実験成果をまとめたものである。

製紙科学研究室の磯貝明教授を始め、木村特任教授、齋藤継之准教授および竹内特任助教には、本研究の基本方針から成果の総括に至るまで、的確な御助言と懇切なご指導を戴いた。先生方には心より感謝を申し上げたい。特に、磯貝明教授にはご多忙の中、論文の作成に多大な御協力を頂戴し、厚く御礼を申し上げたい。また、論文作成にあたり、貴重な御助言を戴きました高分子材料科学研究室の岩田忠久教授、木材化学研究室内の松本雄二教授、横山朝哉准教授には深く感謝・御礼を申し上げたい。

博士課程への進学を勧めてくださり、このような機会を与えてくださった山本学副本部長（王子ホールディングス（株）イノベーション推進本部）と権藤知久部長（王子エンジニアリング（株））に、深く感謝を申し上げたい。また、論文作成にあたり、ご助言、社内申請をしていただいた野一色泰友上級研究員（王子ホールディングス（株））にも、厚く御礼を申し上げたい。