

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 加 藤 雅 人

アルミニウム系添加剤は製紙工程において微細繊維や各種の添加物の定着性の向上および工程水のpH制御の目的で、洋紙の生産が始まった19世紀初期から用いられてきたが、その作用機構は現在においても未知な部分が多い。環境問題の深刻化の中で製紙工場の排水のクローズド化が進み、水質の低下傾向の中で省資源の面からもパルプ繊維や添加物の定着性を向上させなければならない厳しい状況にあるが、それには基本的な問題としてアルミニウム系添加剤のセルロースへの吸着挙動や作用機構を原点に立ち返り明らかにしなければならない。

そこで本研究では各種の先端的分析手法を用いて多面的に相互作用の解析を行い、多様な問題点を明らかにした。全体は7章からなる。

第1章は緒言であり、アルミニウム化合物とそのセルロースとの相互作用に関する既往の研究を総括し、本研究の問題提起を行い、研究の意義を述べている。

第2章から第6章までは本論文の中心であり、5章より構成されている。

第2章はアルミニウム (Al) 化合物とセルロース系繊維の相互作用について記述している。硫酸アルミニウム水溶液に各種のセルロース系試料を添加したセルロース懸濁液をNMRで分析した結果、カチオン性のAl成分は非イオン性のセルロース表面やOH基とは反応せず、セルロース中のカルボキシル基と静電的に反応することが示された。またアルミニウム化合物はセルロース繊維の荷電特性や親水性を効率的に変動させることが明らかとなった。

第3章はアルミニウム成分の組成および構造が定着挙動に及ぼす影響について記述している。アニオン性のAl成分は紙中に定着せず、カチオン性のアルミニウム化合物では分子量により定着挙動が異なったが対イオンの影響は見られなかった。また高分子量化合物では懸濁液のpHで凝集に特異性が現れ、凝集のレベルも異なる。硫酸アルミニウム添加シート中のパルプ表面ではフィブリル形成部分と粒子状物質に被覆された部分が存在し、SEM-EDX分析の結果粒子状物質の部分はアルミニウムの凝集体であり、pHの制御により繊維全表面に広がることが認められたが、物理的な攪拌で除去される。しかし実際の抄紙系では凝集物が均一に定着するようなpH条件下にある。

第4章はアルミニウム成分の定着に影響する因子について記述している。実際の製紙工程では多様なイオン種が共存し、アルミニウム成分の定着に影響する。パルプの側ではカルボキシル基をブロックすると紙中のAl量が減少したことから相互作用の吸着サイトとしてカルボキシル基の量は特に重要である。またカチオンであるMgはAl成分と、アニオンであるシュウ酸はパルプ中のカルボキシル基と競合するためAl成分の紙中への定着を妨げることが明らかになった。Caイオンの添加によりAl成分の定着

が促進されたが、水中における Al 錯体の形成や電気二重層への影響が原因と考えられる。

第5章はSEM-EDXによる各種元素の分布測定を記述している。本方法により紙中のパルプ繊維断面における各種元素の分布状態の測定データから、添加物の繊維への吸着挙動および浸透挙動の解析が可能となった。硫酸アルミニウムや高分子量アルミニウム化合物の添加において、Al成分は速やかに繊維内に浸透し内部では均一に分布する。またコピー用紙や新聞用紙に応用した結果、各種元素の繊維表面および内部における分布状態が定量的に求められることが示され、微量のAl成分の各種添加剤の定着の促進や阻害における役割が明らかとなった。

第6章はアルミニウム化合物の添加による繊維、紙の性質への影響について記述している。酸性紙の劣化機構に関して従来は添加剤としての硫酸アルミニウム中の硫酸イオンが劣化を促進するという説が有力であったが、本研究では塩化アルミニウムの添加後の紙中の硫黄成分の分析結果から、水道水中の硫黄元素が劣化の主要因であるとの説を提起した。アルミニウム化合物を異なった量で添加した紙中のAl量と表面pHとの関係から、Al成分の構造が表面pHに影響していることが明らかとなり、その機構を硫酸アルミニウムのolationが関与しているものとした。また紙の物性に関してはAl成分により定着促進、繊維間結合の促進、紙層構造の緻密化などの結果として親水性が低下することが示唆された。

第7章は全体を総括しており、Al成分の紙中への定着においてはカチオン性のAl成分のカルボキシル基との静電的相互作用により繊維内への浸透と吸着が生じ、またAl成分の凝集物のろ過作用が同時に進行することを示した。さらにアルミニウム化合物のサイズ剤の定着における多様な役割を明らかにし、Al成分によるセルロース系材料の改質の可能性を示唆した。

以上、本論文は多様な条件下でのアルミニウム化合物とセルロース系材料の相互作用を解析し、従来未解明であったAl成分の繊維や各種添加剤の定着における機能と役割を詳細に明らかにした。従って本論文は環境と調和した次世代の新たなAl系添加剤などの製紙薬品の開発のための基礎的な問題を明らかにし、実用性も高い。

よって審査委員一同は、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。