

論文の内容の要旨

論文題目 ロジンエマルション系サイズ剤による紙のサイズ性発現機構に関する研究

氏 名 北岡 卓也

紙の基本構造であるパルプ繊維ネットワークは、セルロース水酸基間の水素結合形成によるシート強度の発現に寄与する一方で、その水親和性と多孔質構造に起因する水系液体の高い吸収拡散性を示す。そのため、紙の印刷・塗工適性および筆記性の向上や紙の用途の多様化に対応するために、親水性の紙に相反する性質である撥水性を付与するサイズ処理は、紙の重要な表面改質処理の1つとして注目されている。特に、ロジンエマルション系サイズ剤を硫酸アルミニウム(アラム)と併用するシステムは、非常に効率的な紙のサイズ性付与技術として広く利用されている。しかし、サイズ効果の抄紙系pH依存性やサイズ発現に対するアルミニウム成分の機能など多くのメカニズムが未だ明らかになっておらず、また近年の製紙用水節減による抄紙系の化学環境の悪化に伴って微妙なサイズ性の制御も困難になっていることから、ロジン系サイズ発現機構の解明およびさらに効果的なサイズ性付与処理システムの構築が希求されている。そこで本研究では、ロジンエマルション粒子、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、各添加剤成分のリテンション機構、サイズ成分の分散凝集挙動、シート中のサイズ成分の化学構造等とサイズ効果との相関を検討し、ロジン-アラム系サイズ処理における紙のサイズ性発現機構の解明を試みた。

まず、アニオン性ロジンエマルシ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パルプ繊維に定着する機構について、シート中のロジン成分およびアルミニウム成分をそれぞれオンラインメチル化熱分解GC法および蛍光X線元素分析法を適用して定量分析した結果、リバースサイジングにおけるアルミニウム成分のリテンション量がサイズ剤添加量と無関係であり、かつシート中のロジン含有量とサイズ効果が高い相関を示したことから、抄紙系に供給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でサイズ発現に寄与していることが示唆された(Fig. 1)。また、ロジン系サイズ処理システムの特徴である抄紙系pH依存性(抄紙系pHの上昇に伴ってサイズ性が低下する現象)についても、抄紙系内の水酸イオン濃度が高くなると急激にア

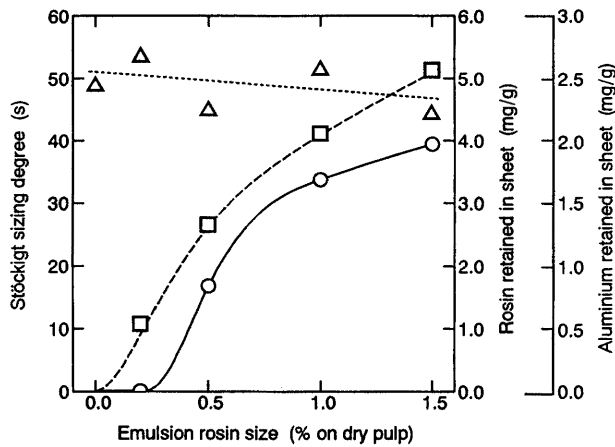


Fig. 1 Sizing degrees (○), rosin content (□) and aluminum retention (△) of handsheets prepared with alum (2%) and emulsion rosin size (0-1.5%) at pH 6.

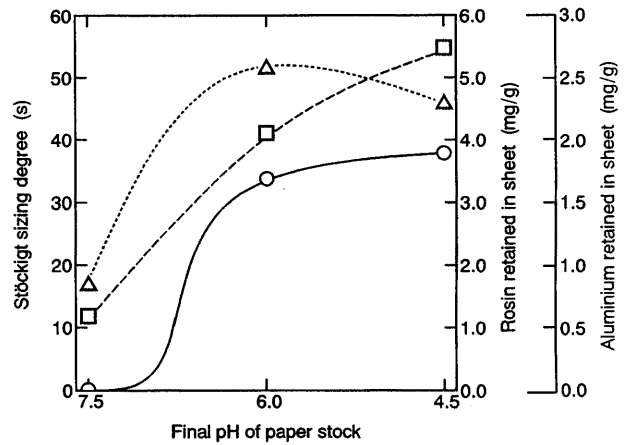


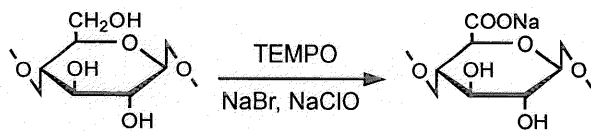
Fig. 2 Sizing degrees (○), rosin content (□) and aluminum retention (△) of handsheets prepared with alum (2%) and emulsion rosin size (1%) at various pHs.

ルミニウム成分のカチオン性が低下し、最終的にはアルミニウム凝集体として繊維から脱離するため、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 (Fig. 2)。さらに、パルプ繊維表面におけるロジン成分の定着接点として、これまでに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 (Table 1)。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^{2+}) することによって吸着部位の近傍をカチオン化し、系内のアニオン成分の吸着サイトとして機能することが示唆された。これらの結果により、アルミニウムカチオンを媒介成分としたアニオン性ロジンエマルジ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リテンション機構が明らかとなり、パルプ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、ロジンエマルジョン粒子の安定性などが抄紙系 pH の変化に鋭敏で、かつ系内の他の荷電成分との競合の結果、シートのロジン含有量とサイズ効果が決定される機構が示された。

Table 1 Sizing degrees, rosin size content and aluminum retention of handsheets prepared from bleached kraft pulp with or without blocking its carboxyl groups, alum (2%) and emulsion rosin size (1%) at pH 6.

Pulp	Carboxyl content (mmol/g)	Sizing degree (s)	Rosin size content (mg/g)	Aluminum content (mg/g)
HBKP-COO ⁻ (H)	0.061	34	4.08	2.59
HBKP-CONHCH ₃	0.002	+0	1.27	0.61

次に、ロジン成分のシート内分布状態とサイズ性との相関を、ウェットエンドで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に着目して検討を行った。パルプ繊維中にカルボキシル基を導入するために、水溶性ラジカル試薬 TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy radical) を触媒的に利用した TEMPO-NaBr-NaClO 酸化システムを適用し、セルロース鎖中の 1 級アルコールのみをカルボキシル基に変換した。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、シート中のカルボキシル基量、ロジン分量、アルミニウム分量とサイズ特性との相関を検討した。その結果、アラム少量添加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 (Fig. 3)。このサイズ処理シートの SEM 観察の結果から、酸化前のパルプ繊維を用いた場合はアラム多量添加によってロジンエマルジョン



粒子の凝集が促進され、ロジン含有量に対するサイズ効果の低下要因となっており、逆にパルプ繊維中のカルボキシル基量を増加した場合は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、効果的に繊維表面をカチオン化することでロジンエマルジ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 (Fig. 4)。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も左右され、パルプ繊維側の吸着接点である解離性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、アニオン性ロジンエマルジョン粒子が効率的に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シートのサイズ性付与効率が向上する機構が示された。

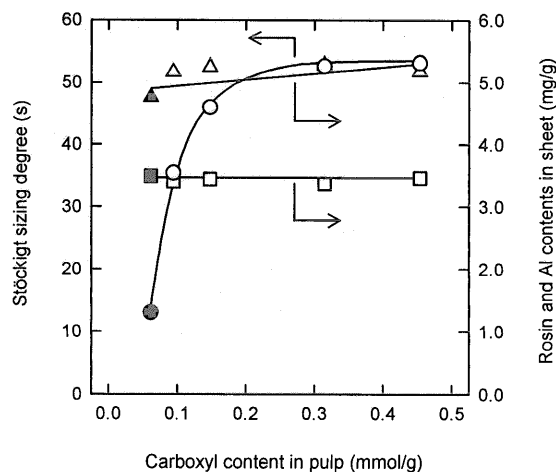


Fig. 3 Sizing degrees (○), rosin content (□) and aluminum retention (△) of handsheets prepared from the original and oxidized pulp with alum (4 %) and emulsion rosin size (0.5 %) at pH 4.5. ●, ■, ▲: Original pulp.

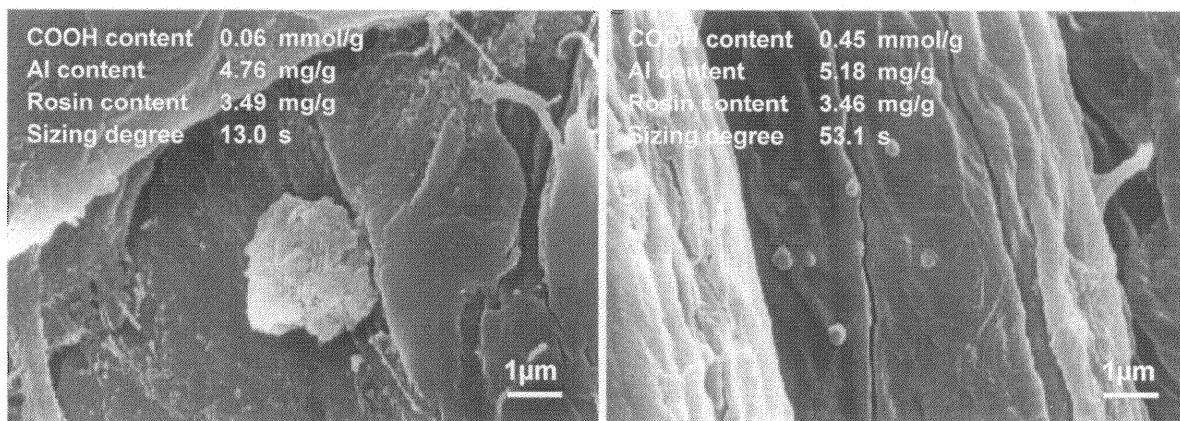


Fig. 4 SEM images of surfaces of handsheets prepared from the original and oxidized pulp with alum (4 %) and emulsion rosin size (0.5 %) at pH 4.5.

次に、シート中のロジンサイズ成分の化学構造とシートのサイズ性との相関について、パルプ膨潤性溶媒によるサイズ成分の抽出処理およびシート中のサイズ成分の固体¹³C-NMR分析による化学構造の同定を試みた。まず、パルプ膨潤性の抽出溶媒としてジオキサン-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 (Table 2)。さらに、抽出後のシートはサイズ性が

Table 2 Sizing degrees, rosin size content, aluminum retention of handsheets before and after dioxane-water (4:1 by volume) extraction.

Pulp drying method	Sizing degree (s)		Rosin content (mg/g)			Al content (mg/g)	
	Before	After	Before	After	Ex. (%)	Before	After
Normal pulp							
dried at 20 °C	34	-0	4.1	0.7	83	2.6	2.6
cured at 105 °C	40	-0	3.9	0.7	83	2.4	2.5

消失したことから、抽出されなかった約20%程度がロジン酸のアルミニウム塩であったとしても、直接シートのサイズ発現に寄与していないことが示唆された。また、ロジン酸のモデル化合物である直鎖飽和脂肪酸の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}C ラベルした両親媒性サイズ成分からアニオン性あるいはカチオン性エマルシ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}C -NMR分析を適用した結果、サイズエマルション粒子の荷電に関係なくシート中のサイズ成分の大部分が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確認されなかった (Fig. 5)。つまり、ロジン-アラム系サイズ処理におけるアラム添加の必要性とサイズ発現に対するアルミニウムロジネート形成とは無関係であり、シート中のサイズ成分の大部分はアルミニウム塩を形成することなく元のフリー型の構造を維持したまま、シートのサイズ性発現に寄与していることが証明された。

最後に、内添サイズ処理からより効果的な内添-表面サイズ処理併用システムへの移行を踏まえて、エマルションサイズ剤を用いた表面サイズ処理について、サイズ性発現機構および酸性エマルシ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、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ションサイズ剤による表面サイズ処理シートでは、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を内添したシートでも良好なサイズ効果が発現した (Fig. 6)。つまり、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性高分子添加剤が十分に機能することが示された。これはアラム無添加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ことを示唆している。また、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アニオン性石油樹脂系エマルションサイズ剤を用いた場合でも、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たことから、サイズ成分の反応性に関係なくエマルション粒子の荷電に応じたサイズ挙動を示すことが判明した。つまり、エマルシ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シ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(サイズ性)を発現し、シートの撥水現象に寄与していることが示唆された。

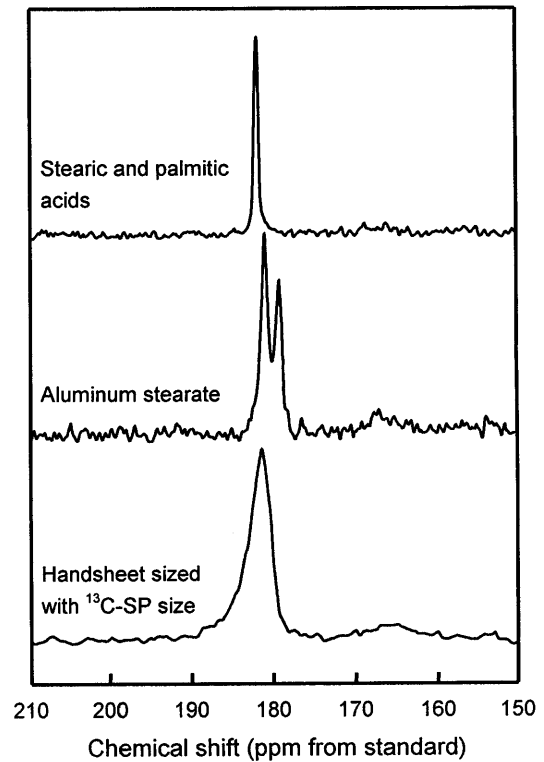


Fig. 5 Solid-state ^{13}C -NMR spectra of fatty acids, aluminum stearate and handsheet sized with ^{13}C -labeled fatty acid emulsion size (^{13}C -SP size).

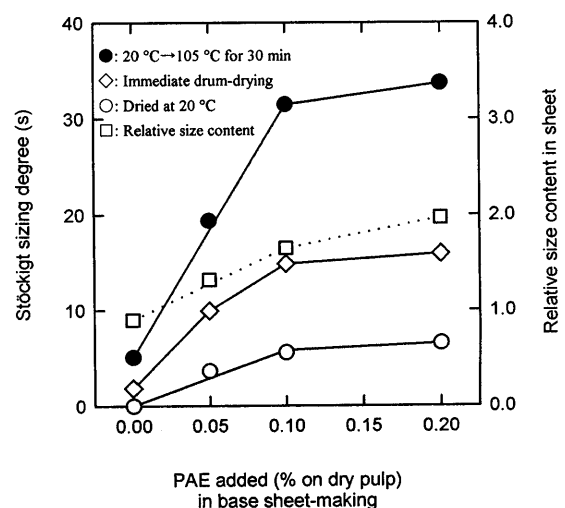


Fig. 6 Sizing degrees and relative size content of handsheets tub-sized with fatty acid emulsion size solution (0.5%). Handsheets were prepared beforehand from fines-free pulp with polyamineamide epichlorohydrin resin, PAE (0-0.2%).