

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 北岡 卓也

紙はセルロース繊維のネットワークからなり、その強度発現はセルロースの水酸基間での水素結合の形成に起因している。一方セルロースの親水性と紙の多孔構造はシートの高い液体吸収性の原因となるために、印刷適性、塗工適性、筆記特性を付与する目的でサイズ処理により撥水性を与える必要がある。特にロジンエマルジョン系サイズ剤と硫酸アルミニウム（アラム）と併用するシステムは効率的なサイズ付与技術として長年利用されてきたのにもかかわらず、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は未解明である。また近年は用水のクロード化による水の再利用やパルプ原料からのイオン種の混入などにより水の品質が低下し、薬品の効果を最適に発現させるのが困難になりつつあり、ロジンサイズ系サイズ発現機構の詳細な解明とサイズ付与のための新たなシステムの構築は製紙業界の緊急の課題である。

そこで本論文では、ロジンエマルジョン粒子、アルミニウムイオン、セルロース繊維というサイズシステムを形成する成分間の相互作用を中心に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関係を検討し、ロジン-アラム系サイズ処理におけるサイズ発現機構の総括的解明を試みた。

第1章は序論であり、当該分野の従来知見、研究の歴史、更に本研究の目的を総括し、第2章から第7章は本論文の中心で6部より構成され、第8章では全体を総括している。

第2章はロジン成分およびアルミニウム成分の繊維への定着機構について記述しており、熱分解GC法および蛍光X線元素分析法を用い、抄紙系に供給されたアルミニウムイオンは速やかに繊維表面に吸着しカチオンサイトを生じ、ロジンエマルジ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。

第3章ではロジンエマルジョン-アルミニウムイオン系リテンション機構について記述しており、ロジン成分の定着点が従来提唱されてきたセルロースの水酸基ではなく、微量に存在する解離性カルボキシル基であり、アルミニウムイオンと塩形成することにより繊維表面の吸着部位をカチオン化し、アニオン成分の吸着サイトとなることが示唆された。

第4章ではロジン成分のシート内分散凝集挙動とサイズ特性の関係を記述しており、パルプ繊維中のカルボキシル基を増大させたシートを調製し、カルボキシル基量とサイズ特性の相関を検討した結果、シートのサイズ効果はシート中のロジン成分だけでなく、アルミニウム成分とパルプ繊維中のカルボキシル基量とのバランスに左右されることが分かった。また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り、サイズ成分のシート内分散性が向上し、シート内に導入された一定の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という機構を提唱した。

第5章ではロジン成分の化学構造とサイズ発現の関係を記述しており、パルプに対して膨潤性をもつ溶媒を用いてサイズ処理シートの成分抽出を行った結果、シート中の80%以上のロジン成分が遊離型として抽出され、残余の約20%はロジン酸のアルミニウム塩であっても、サイズ性発現には直接は寄与していないことが示唆された。

第6章では固体¹³C-NMR分析によるサイズ成分の化学構造解析を記述しており、ロジンのモデル化合物のカルボニルカーボンをラベルしたサイズ成分からエマルジ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NMRで解析した。その結果ロジン系酸性サイズ処理におけるアラム添加の必要性和サイズ発現に対するアルミニウム塩形成とは無関係であり、遊離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。

第7章ではエマルジョンサイズ剤による表面サイズ処理を記述しており、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、カチオン性高分子添加剤が定着助剤として十分に機能することが示された。すなわち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強固な定着の二つの因子が複雑に関与し、撥水現象を発現させていることが示唆された。

第8章では本論文の総括を行っている。

以上本論文は最新の微量分析法を用い、ロジンエマルジョン系サイズ剤の各成分の挙動を詳細に解析し、サイズ性発現との相関関係を明らかにし、次世代型サイズ剤の開発のための指針を与え実用性も高い。よって審査員一同は、本論文が博士（農学）論文として価値あるものと認めた。