

論文の内容の要旨

生物材料科学専攻

平成11年度博士課程 入学

氏名 カンタヤーヌウォン ソムワン

指導教官 尾鍋 史彦

論文題目 An Investigation of Recycling Effects on Fiber and Paper Properties by Novel Means
(新規な手法を用いた繊維・紙特性に対するリサイクル効果に関する研究)

[1章] 緒言

古紙の再生紙としての利用において強度低下は大きな問題であるが、繊維間結合の強度低下が再生紙の強度低下に影響する主な要因であることが従来報告されている。また、繊維交点での結合面積の減少が繊維間結合の強度低下には決定的な影響を及ぼすようである。繊維交点での結合が不十分であるのは、おそらくリサイクル繊維が柔軟性を失い、堅くなることにより、湿紙形成過程で悪影響を及ぼすためであろう。しかし、繊維の柔軟性や堅さは、通常繊維の膨潤能力で推測される。そして、その膨潤能力は間接的に繊維の保水値、繊維飽和点及び浸透圧によって知ることができる。そこで、リサイクル繊維の正確な柔軟性や堅さと、そのようになる原因を共焦点型レーザー走査顕微鏡、示差走査熱量計、フーリエ変換ラマン分光法、走査型超音波顕微鏡及びX線回折装置のような総合的な手法を用いて明らかにすることを、本研究の主な目的とした。一方、リサイクル処理が繊維及び繊維間結合の強度に及ぼす影響し、再生紙の紙力低下を引き起こすメカニズムについても明らかにした。

[2章] 超音波顕微鏡を用いたパルプ繊維壁の弾性係数測定

走査型超音波顕微鏡(SAM)を用いてパルプ繊維壁の弾性係数を測定した。超音波材料シグニチャ(AMS)と呼ばれる、材料に特有の超音波の干渉図からこの計算が可能となる。熱処理した繊維及び未処理の繊維の横断面を調製し、この断面の表面を走るレイリー波の速度を測定すると、それぞれ $3,520 \pm 170$ m/s 及び $3,240 \pm 180$ m/s であった。これは、レイリー波の速度が速いほど弾性係数 (C_{44}) が大きくなることから考えて、熱処理した繊維の繊維壁は未処理の繊維に比べて堅くなったことを意味する。さらに、繊維は放射方向に等方体と考えられる S_2 層が主成分であると考ええると、レイリー波

の速度は、剪断波の速度の 0.93 倍に相当し、セルロースの真密度が 1.5 g/cm^3 であるという条件を適用することができる。すると、熱処理した繊維及び未処理の繊維の繊維壁弾性係数 (C_{44}) は、それぞれ $22 \pm 2 \text{ GPa}$ 及び $18 \pm 2 \text{ GPa}$ であることがわかった。これは熱処理によって弾性率が增加することを意味するが、未叩解の熱処理した繊維から調製したシート全体の面内剪断弾性率は未処理の場合と比べて低い値を示した。ここでの結果は、繊維壁の弾性係数を増加させる熱処理の効果を表しており、一般に角質化として知られているものである。

[3章] リサイクルにおける繊維の角質化が繊維交点の潜在結合力に及ぼす影響：共焦点型レーザー走査顕微鏡を用いて

広葉樹クラフトパルプから調製した手すき紙に、リサイクル処理をモデル化した熱処理を施し、リサイクルを行った。4回のリサイクルによって密度は 0.67 から 0.51 g/cm^3 に、比引張り強さは 46.3 から 12.9 Nm/g にそれぞれ低下した。リサイクル手すき紙の全体的な結合強度の低下と関係のある微細繊維量の減少と繊維の角質化は、密度と引張り強さの低下に影響を及ぼす要素になっていると考えられるため、それらの挙動を調べた。共焦点型レーザー走査顕微鏡 (CLSM) を用いた観察によって、微細繊維が繊維表面を覆ったり、繊維間結合部の周囲を埋めたりすることによって紙力を向上させる役割を果たしている可能性が示された。広葉樹クラフトパルプ繊維の断面の CLSM 写真は、角質化が起これば湿潤状態での繊維の再膨潤が妨げられることを明らかに示していた。その結果、手すき紙のリサイクルのどの段階においても角質化は紙層形成過程の繊維の柔軟性低下に大きな影響を及ぼしていた。リサイクル繊維は膨潤性と柔軟性に劣るため、リサイクル手すき紙では十分な繊維間の接触がないということも CLSM 写真ははっきりと示していた。手すき紙のリサイクルでは、十分な微細繊維量の減少は検出されなかったことから、非結合面積の増加は、再湿潤リサイクル繊維の再膨潤能力又は柔軟性の低下に因ることが示唆された。CLSM 観察でも、リサイクル手すき紙の強度低下は明らかに繊維交点の非結合面積の増加に起因するものであることがわかった。

[4章] リサイクル処理によるパルプ繊維の結晶化度及び再膨潤能力の変化

各種分析技術を総合的に用いることによって、リサイクル処理による非晶及び結晶領域量の変化を明らかにし、同時にそれらが不可逆的に転換する可能性を評価した。X線回折法で観察されるように、リサイクル処理によって繊維の結晶化度は幾分変化した。繊維の大部分は、リサイクル処理による影響をほとんど受けない安定した結晶領域からできているので、結晶化度の変化は、おそらくリサイクル中に非晶領域がわずかに結晶化することに起因するであろう。リサイクル処理による非晶領域量の減少は、繊維の水分吸着能力に影響するが、これが示差走査熱量計によって間接的に検出された。リサイクル繊維のルーメンは、湿潤状態でも潰れたままであり開くことは少ないので、繊維壁に吸着する結合水の量は、リサイクル繊維の再膨潤能力に多大な影響を与えていることがわかった。湿潤リサイクル繊維の再膨潤能力の低下は、非晶領域量の減少によると考えられる、形態変化には現れないような繊維壁の微小な変化に対応していた。本研究では、フーリエ変換ラマン分光法によって、リサイクル処理が繊維の結晶及び非晶領域量の変化に与える影響を決定することはできなかった。

[5章] 叩解及びリサイクルがパルプ繊維の強度に与える効果

叩解とリサイクル処理が繊維及び手すき紙の強度に与える効果を確かめた。手すき紙のゼロスパン

引張強さは、繊維そのものの強度に対応するが、それは叩解とリサイクル処理により上昇する傾向を示した。したがって、リサイクル手すきシートの強度低下は、Pageの式が示すとおり、繊維間結合強度の低下に起因するものであることがわかった。リサイクル処理は繊維間結合の固有の強度には影響を与えないので、繊維間結合強度低下は繊維間結合面積が減少するためだけに由来することがわかった。

[6章] 結論及び提言

リサイクル処理は、紙のみかけ密度と引張強さを低下させる。この現象は、リサイクル繊維の再膨潤能力の喪失に由来する繊維間結合の強度低下によって顕著に引き起こされる。リサイクル処理は、繊維間結合の固有の強度には影響しないので、繊維間結合の強度低下は、繊維間結合面積が減少するためだけに由来することがわかった。リサイクル繊維の再膨潤能力及び柔軟性の喪失は湿紙内の繊維間の接触を不十分なものにする。そのため、抄紙工程中で十分な繊維間結合が自発的に生成することがない。したがって再生紙の強度低下は、リサイクル工程での繊維の角質化を抑制するとともに、リサイクル繊維の再膨潤能力を回復させること及び紙層構造中で繊維間結合の固有の強度を増加させることによって抑えることができるであろう。