

論文の内容の要旨

生物材料科学 専攻
平成 14 年度博士課程 入学
氏名 小保方 隆夫
指導教員名 磯貝 明

論文題目 紙の湿潤紙力発現機構に関する研究

現在、ティシュペーパー、ペーパータオル、お札、包装用紙等の湿潤紙力増強剤として最も多く使用されているのは 1950 年代後半に上市されたポリアミド(ポリアミン)エピクロロヒドリン樹脂(PAE)である。PAE の湿潤紙力発現機構については「反応説」と「保護説」が提唱されているが、未だ結論は得られていない。PAE は湿潤紙力増強剤として極めて優れた性能を有しているが、原料の一つとしてエピクロロヒドリンを使用しているために、エピクロロヒドリンから派生する副生成物である 1,3-ジクロロ-2-プロパノールが少量残存しており、これが日本では「PRTR」法の規制の対象となっている。したがって、人にも環境にも優しい次世代の湿潤紙力増強剤を開発することが焦眉の課題となっている。新規開発商品の分子設計の方針を決めるには、紙の湿潤紙力の発現機構を解明することが不可欠であると考え。すなわち、「反応説」に立脚すれば、分子中にパルプ繊維のカルボキシル基あるいは水酸基と反応できる官能基の存在が必須要件となり、一方、「保護説」を前提とすれば、パルプ繊維と反応可能な官能基の存在は必ずしも必要ではなくなる。したがって、本研究では湿潤紙力増強剤として代表的な PAE について、その湿潤紙力発現機構を解明することを目的として研究を行なった。

本研究を行なうに当たり、一部の実験を除いては、原料成分および成分組成が明らかな PAE を当研究室にて自ら調製して使用した。

(結果と考察)

・ PAE の化学構造 : PAE 水溶液から PAE を単離—精製処理することなくそのまま NMR 測定を行い、そのスペクトルのシグナルの正確な帰属を DEPT 法および C-HCOSY 法を用いて行なった。その結果に基づいて、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから AZR 量を定量した。PAE 市販品ならびに本研究室で調製した PAE 中の AZR 量は基本繰り返し単位に対して 70~80%であった。また $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルから PAE 分子鎖の末端に存在するカルボキシル基に着目して PAE の基本繰り返し単位の数平均重合度(DP_n)を算出した。PAE 市販品ならびに本研究室で調製した PAE の DP_n は 10~20 であった。

PAE をキャストして作製したフィルムの FT-IR スペクトルにエステルカルボニル基に帰属される吸収が存在し、この吸収強度はフィルムを熱処理することにより増大した。したがって、このエステル結合は PAE 分子末端のカルボキシル基と AZR との分子内または分子間反応により生成したものと考えられる。

・ PAE の分子量と分子形態 : SEC-MALS 法により PAE の絶対分子量ならびに分子形態を測定した。PAE の重量平均分子量は市販品で 100 万程度であり、今まで報告されていた数千ないし数十万よりかなり大きいことが判明した。また PAE の分子形態は、比較的直線状であるカチオンポリマー、たとえばポリジメチルジアルアンモニウムクロライド(PDADMAC)と較べると、回転半径が同一の場合 PAE 分子の分子量は PDADMAC よりも約 3 倍大きいことが判明した。すなわち、PAE の分子はかなり密に詰まった状態で存在することが判った。これは PAE が架橋構造を形成していることを裏付けるものである。

・ PAE のパルプへの定着 : PAE のパルプに対する定着量はパルプのカルボキシル基量に依存し、また、PAE 中の AZR 量にも依存するので、PAE のパルプに対する定着は、主として PAE 中の AZR の第 4 級アンモニウム塩に由来するカチオンとパルプのカルボキシル基のアニオンとの静電的相互作用によるものと考えられる。

・ PAE 添加シートの湿潤引張強度 : カルボキシル基量の異なるパルプに PAE を添加して作製した手抄きシートの湿潤引張強度はパルプのカルボキシル基量に依存するので、紙中に定着した PAE 量の多寡により湿潤引張強度の大小が決定されると考えられたが、その後の実験により、PAE のパルプに対する定着は PAE 中の AZR 量に、また湿潤引張強度は PAE の分子量に支配されていることが判明した。

・ PAE 調製過程の反応解析 : ポリアミドアミン中間体にエピクロロヒドリンを付加させた後、加温して PAE を調製する過程でサンプリングした試料について、コロイド滴定から PAE の電荷量を、 $^1\text{H-NMR}$ から AZR 量を、また SEC-MALS から分子量を求めた。また、その試料を添加して作製した手抄きシートについて PAE のパルプへの定着量ならびに湿潤引張強度を測定した。これらの結果を解析することにより、AZR はパルプへの PAE の定着と自己架橋反応による PAE の分子量増大に寄与しており、また、分子量は手抄きシートの湿潤強度発現に大きな影響を及ぼしていることが判明した。

・ 長期間保存した PAE 市販品の経時変化の解析 : 長期間保存した PAE 市販品について ^1H -および $^{13}\text{C-NMR}$ 、SEC-MALS の測定、ならびにコロイド滴定を行なった

結果、PAE 市販品を長期間保存すると PAE 中の AZR が開環して 2,3-ジヒドロキシプロピル基が生成していること、および主鎖のアミド結合が加水分解されて PAE の分子量ならびに PAE の繰り返し単位の数平均重合度が低下していることが判明した。

PAE 市販品の保存期間が 1 年を越えて長くなるにつれて、PAE を添加した手抄きシートへの PAE の定着量が減少し、またそのシートの湿潤引張強度が低下した。これは、PAE 中の AZR 量の減少と PAE の分子量の低下ならびに PAE の繰り返し単位の数平均重合度の低下に起因していると考えられる。PAE を添加した手抄きシート中の AZR 量と湿潤引張強度との間にほぼ直線的関係が認められたが、この場合には AZR 量の減少と同時に PAE の分子量ならびに PAE の繰り返し単位の数平均重合度が低下しているため、湿潤強度はその影響を受けており、AZR 量と湿潤強度との間には直接的な関係はないと考えられる。

・PAE 添加手抄きシートの酵素処理：PAE 中の AZR がパルプのカルボキシル基と反応していれば、PAE 添加シートを酵素(セルラーゼ)で処理した水不溶性残渣に PAE 中の AZR とパルプのカルボキシル基と反応して生成したエステル結合部分が濃縮されるはずである。

PAE を添加した手抄きシートを酢酸緩衝液中で酵素処理した水不溶性残渣の FT-IR スペクトルにはエステルカルボニルに基づく吸収が認められた。

一方、ポリエチレンイミン-エピクロヒドリン樹脂(PEI-epi)は分子末端にカルボキシル基が存在しないので、分子内・分子間架橋によるエステル結合が起こる可能性はない。PEI-epi を添加して作製した手抄きシートを同様に酢酸緩衝液中で酵素処理した水不溶性残渣の FT-IR スペクトルにもエステルカルボニルに帰属される吸収が存在した。この結果は「反応説」を裏付ける知見かと考えられた。

しかし、上記の結果は、酵素処理を酢酸緩衝液中で行なって得られた結果であるため、検出されたエステル結合は PAE 中の AZR と酢酸イオンとの反応により生成した可能性も大きいと考えられる。

そこで、PAE あるいは PEI-epi をキャストして作ったフィルムをそれぞれイオン交換水又は酢酸緩衝液に浸漬すると、酢酸緩衝液に浸漬した場合にはフィルムの FT-IR スペクトルに顕著にエステルカルボニルに帰属される吸収が認められた。

次に、PAE または PEI-epi を添加して作製した手抄きシートの酵素処理をイオン交換水中で行なった。両者ともに酵素処理後の水不溶性残渣の FT-IR スペクトルにはエステルカルボニルに基づく吸収は存在するものの、その強度は酢酸緩衝液中で樹脂添加シートを酵素処理した場合よりも小さかった。

また、PAE あるいは PEI-epi をキャストして作ったフィルムを酵素液中に浸漬すると、その水不溶性残渣の FT-IR スペクトルにもエステルカルボニルに基づく吸収が認められた。

上記の結果から、PAE または PEI-epi を添加した手抄きシートを酵素で処理した水不溶性残渣の FT-IR スペクトルにエステルカルボニルに基づく吸収が認められても、そのエステル結合が、PAE 中の AZR とパルプのカルボキシル基との反応によって形成されたものであるとは断定できないことが判明した。

- ・ PAE の湿潤強度発現機構：上記の結果を総合して判断すると、PAE 中の AZR の役割は、PAE 添加シート作製の際にはパルプへの PAE の定着に、また PAE 調製過程ならびに PAE 添加シートの乾燥あるいは熱処理段階では架橋による PAE 分子量の増大に寄与することである。
 - 一方、PAE の分子量は PAE 添加シートの湿潤強度を支配する重要な要因である。
 - もし、PAE 中の AZR がパルプのカルボキシル基と反応して湿潤強度が発現するという「反応説」が正しいとすれば、湿潤強度は PAE 添加シート形成時のシート中に存在する AZR 量に依存しなければならいはずであるが、本研究においてはそのような実験結果は得られていない。
 - したがって、PAE による紙の湿潤強度発現機構が、PAE の AZR とパルプのカルボキシル基との反応によってエステル結合が形成されることにより湿潤強度が発現するという「反応説」である可能性は小さいと考える。