

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 小保方 隆夫

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ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂 (PAE) が最も多用されている。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。また、PAE は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由来の副生成物である 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、環境に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。そこで本論文では、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た。

まず、PAE 水溶液から PAE を単離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行なった。その結果に基づいて、¹H-NMR スペクトルから PAE 中に含まれる特異的反応性基であるアゼティジニウム基 (AZR) 量の定量法を確立した。本 AZR 基定量法を市販および自作の PAE に適用したところ、PAE の基本繰り返し単位に対して 70~80% の AZR 基量であった。また、¹³C-NMR スペクトルから PAE の基本繰り返し単位の数平均重合度 (DP_n) を算出した。市販および自作の PAE の DP_n は 10~20 であった。

PAE の分子量と分子形態については、SEC-MALS 法により評価した。PAE の重量平均分子量は市販品で 100 万程度であり、これまで報告され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と較べると、回転半径が同一の場合に PAE 分子の分子量は約 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。これは PAE が分子内で高度な架橋構造を形成していることを裏付けるものである。

カチオン性の PAE のパルプへの定着量は、パルプ中のアニオン性基であるカルボキシル基量に依存することから、パルプ懸濁液中での PAE のパルプ繊維に対する定着は、主として PAE 中の AZR 基の第 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 調製過程での PAE の構造解析、分子量変化を解析するため、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、PAE を調製する各段階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、¹H-NMR から AZR 量を、また SEC-MALS 分析から分子量を求めた。更に、それらのサンプリング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強度を測定した。これらの結果から、PAE 中の AZR 基はパルプへの 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、PAE の分子量は手抄きシートの湿潤強度発現と強い相関があることが判明した。

長期間保存した PAE 市販品の、AZR 基量および分子量の経時変化を検討した結果、PAE 中

の AZR 基が経時と共に開環して 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著しく低下していること、それらの変質によってパルプへの定着量も低下し、結果的に湿潤紙力が著しく低下する機構が判明した。

続いて、PAE 添加シートの湿潤紙力発現機構を解明するため、PAE 処理シートのセルラーゼ処理を行った。PAE 中の AZR 基がパルプ中のカルボキシル基とエステル結合を形成してシートの湿潤紙力が発現するのであれば、PAE 添加シートをセルラーゼで処理した水不溶性残渣中に PAE 中の AZR とパルプのカルボキシル基間で形成されたエステル結合部分が濃縮されるはずである。PAE 添加手すきシートをイオン交換水中でセルラーゼ処理したところ、水不溶性残渣の FT-IR スペクトルにはエステルに基づく吸収が僅かに確認された。しかし、PAE 自身にも分子鎖末端にカルボキシル基を有しているため、エステル基が検出されたとしても、PAE 分子内あるいは分子間で形成されたエステル結合か、PAE とパルプのカルボキシル基間で形成されたエステル結合かは判断できなかった。

種々の条件で検討した分析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が明らかになった。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った。

以上の様に本研究の結果は、最も代表的な湿潤紙力剤である PAE の化学構造解析、分子量評価方法を確立し、PAE による紙の湿潤紙力発現機構について基礎的な知見を得ることができた。これらの成果は、今後期待される次世代型の環境にやさしい湿潤紙力剤の分子設計、開発に重要な示唆を与えることは明らかである。従って、審査員一同は、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。