

[ 別紙 2 ]

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 小野 裕司

近年の製紙産業では、セルロース資源を有効利用するためにリサイクルパルプの高配合化、炭酸カルシウム填料を有効利用するための中性抄紙化が進められ、その結果用紙の物性は大きく変化している。また、印刷の面では、四色カラーオフセット印刷の普及により、インキをブランケットから紙へ四回転移させるために、湿し水用の紙への転移量も増加する傾向にある。湿し水転移量の増加は、用紙へのインキのウェット着肉不良、色ずれなどを引き起こす原因となっており、印刷適性に優れる用紙製造が求められている。また、用紙の品質面では表面強度・耐水性の付与や再湿粘着強度の低下が、操業面では中性抄紙におけるファーストパスリテンションの向上が重要な課題になってきており、内添および外添薬品による用紙の機能性制御や操業性向上の役割が益々重要になってきている。

そこで本論文では、リサイクルパルプの高配合化や中性抄紙化が用紙の物性を変化させる原因を究明し、原紙に表面強度と耐水性を付与するために処理する表面紙力剤・表面サイズ剤の機能発現機構、再湿粘着トラブルの発生機構等について、分子レベルおよび界面科学的な観点からの研究により解明し、応用技術として展開することを目的とした。

まず、リサイクルパルプの高配合率化と中性抄紙化が用紙の動的吸水伸びに及ぼす影響を明らかにするため、各種パルプに内添剤を添加した手抄きシートを作製し、動的吸水伸びを測定した。その結果、リサイクルパルプシートは、1秒以内の動的吸水伸びがフレッシュパルプシートの2倍以上であった。これは、前者は初期接触角が低く、微細繊維成分が多いためである。一方、中性抄紙では硫酸アルミニウムの添加率が低いが、この場合、1秒以内の動的吸水伸びが大きかった。以上の結果から、内添処理あるいは表面サイズ処理により用紙の動的吸水伸びを抑えることが重要であることが分かった。

続いて、表面サイズ剤が四色カラーオフセット印刷に及ぼす影響を明らかにするため、各種表面サイズ剤を処理した用紙を作製し、水が用紙に転移した後のインキの着肉（ウェット着肉）を評価した。また、用紙の動的接触角、表面自由エネルギー、水を用紙に含浸させた後のインキの浸透性を測定した。その結果、水に対する初期の接触角が高く、表面紙力剤の塗布量が低い紙ほどウェット着肉性が向上した。水に対する初期の接触角が高い紙の場合には、オフセット印刷時の湿し水の転移率が低下し、吸水による紙中の繊維膨潤が抑えられ、その結果、インキが浸透する空隙が保たれるためと思われる。

カチオン性内添剤と表面サイズ剤の相互作用を解明するため、各種カチオン性内添剤を添加し、 $\zeta$ 電位の異なるパルプから手抄きシートを作製した。スチレン・メタクリル酸共重合体の表面サイズ剤を含浸させた表面サイズ紙に対し吸水度を測定し、パルプの $\zeta$ 電位が表面サイズ剤に及ぼす影響を検討した。パルプの $\zeta$ 電位が高い場合には、表面サイズ剤のサイズ効果が向上した。また、カチオン基の分布が均一なカチオンデンプンほど表面サ

イズ効果が高かった。表面サイズ剤の分布が均一かつ、内添カチオン剤との相互作用が強い場合に、表面サイズ剤の効果が最大になることが明らかになった。

サイズ剤が再湿粘着強度に及ぼす影響について、各種内添サイズ剤を添加した表面自由エネルギーの異なる手抄きシートを作製し、ヒドロキシエチル化デンプン（HES）水溶液を含浸させて用紙を作製した。また、表面張力の異なる HES 水溶液を調製し、無サイズ原紙に含浸させて用紙を作製し、用紙同士の吸水後の剥離強度を測定して再湿粘着強度とした。その結果、原紙の表面自由エネルギーが低く、HES 水溶液の表面張力が低い場合に、再湿粘着強度が低かった。これはオフセット印刷時に溶出した粘着性物質の用紙やブランケットへの付着仕事量が低下するためである。

表面紙力剤の機能発現機構の解明を目的として、分子量と置換度の異なる各種変性デンプンを試料として SEC-MALS 法により、変性デンプンの分子量、置換度、溶解方法がデンプン分子の水溶液中でのコンフォメーションに及ぼす影響について解析した。置換度と置換基分布は  $^{13}\text{C}$ -NMR の定量モードで測定した。SEC-MALS の測定結果から、ヒドロキシエチル基の置換度が高いほど、水溶液中での分子鎖がより広がったコンフォメーションになることが明らかになった。HES の表面強度発現機構は、分子鎖の広がりやヒドロキシエチル基の水素結合および疎水結合などの相互作用に起因していることが考えられる。

以上の様に本研究の結果は、リサイクルパルプを多く含み、高速 4 色オフセット印刷用の用紙の印刷性能向上と、高速印刷操業時におけるトラブル対策に関して基礎的知見が得られ、その結果応用に結びつく技術に展開することができた。よって、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。