

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 後藤 至誠

抄紙工程の中性化・クローズド化が進むにつれ、従来のイオン性凝集剤システムは効果を発揮し難くなっている。この代替策として、非イオン性高分子であるポリエチレンオキサイド (PEO) とフェノール性化合物をコファクター (CF) を用いる二成分系凝集システムが提案されている。しかし、その凝集機構は不明であり、形成される凝集体 (フロック) が高速抄紙条件などのせん断力に弱いこと、脱墨パルプ (DIP) に対する歩留り向上効果が低いこと等の問題があった。そこで、この CF/PEO 凝集システムについて、形成されるフロックの物性とせん断力耐性、CF の機能解析、CF-PEO 間の相互作用、DIP の歩留り低下原因の解明を目的に研究を行った。

まず、CF/PEO 系による軽質炭酸カルシウム (PCC) 粒子の凝集機構を、PCC フロックの物性、CF の構造とフロックのせん断力耐性の点から、マイクロマンピレーション装置と光分散分析器を用いて検討した。その結果、CF の化学構造によって弾性フロックと粘性フロックが異なって生成し、CF/PEO 重量比変化によっても両フロック量が変化してフロックのせん断耐性に影響すること、ひとつのフロックに複数の PEO 分子が関与していること、CF のフェノール性水酸基密度が上がることで形成するフロックの緊密度が上がり、せん断耐性が向上することなどを明らかにした。そして、CF 分子は PEO の分子間・分子内架橋点としてフロック形成に関与しているという機構を提案した。

続いて、新たに低分子の環状アルキルフェノールおよび電荷の異なる CF を用いて各種コロイド粒子の凝集挙動を検討した。その結果、CF 分子中のフェノール性水酸基の配置と水に対する溶解性が、PEO との相互作用と PCC の凝集能の発現に関与していること、コロイド粒子の表面荷電が CF/PEO 系凝集システムに関与していることを明らかにした。

そこで、CF-PEO 相互作用を更に明らかにするため、エネルギー消散測定が可能な水晶振動子マイクロバランス (QCM-D) を用い、*in situ* での CF-PEO 相互作用を定量的かつ粘弾性の観点から検討した。その結果、CF-PEO 複合体は PEO 単独よりも膨潤しながら弾性的で硬くなる形態をとることを明らかにした。従って、絡み合いによって複数分子を形成してはいるが PEO は水中で安定に溶解しているが、CF 分子と PEO 分子が会合することにより PEO 分子のコンフォメーションが変化し、水に対する溶解性が低下し、結果的にコロイド粒子表面に付着し易くなる凝集機能発現機構を提案した。また、同じく QCM-D のセンサー表面に交互膜法により前述の環状アルキルフェノールを積層する手法を用いたところ、環状アルキルフェノールのフェノール性水酸基の分子内での配置によって PEO と会合するか、会合体を形成しないかが明らかになった。

最後に、日本では紙の原料の 60% を古紙パルプ (DIP) が占めるため、DIP を含む抄紙系で本 CF/PEO 系システムで効果が発現しない原因を検討し、その解決を試みた。DIP に残存

する中性脱墨剤は分子中に PEO と同じエチレンオキサイド基を有するため、CF と脱墨剤の抄紙系内での相互作用が重要となると考えた。そこで、前述の QCM-D を用いて CF と脱墨剤の相互作用を *in situ* で検討した。その結果、エチレンオキシド基を含まないアニオン性の脱墨剤を用いた場合には CF/PEO 系でも脱墨の程度は変化しないが、エチレンオキシド基を含む中性脱墨剤と CF/PEO 系を組み合わせると、明瞭に脱墨性が低下した。中性脱墨剤成分のエチレンオキシド基に CF が結合してしまい、PEO と CF の結合を阻害するためである。種々の検討から、界面活性のある特殊な CF を用いることにより PEO との組み合わせで DIP 系でも歩留まり効果の向上が認められた。

以上のように、本研究では CF/PEO システムの特性と凝集機構について検討した結果、多くの新しい知見が得られた。特に、水中で安定に溶解している複数の PEO 分子集合体に CF 分子が衝突し複合体を形成することで、PEO 分子のコンフォメーションが変化し、水溶解性が低下して不安定化することで凝集能が発現する新しい機構を提案した。せん断耐性および DIP に対する課題についても、CF の構造を変えることで高い性能を有する凝集システムを得られることを示した。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。