

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 権藤 知久

紙は用途にあわせて様々な特性が要求される。紙への機能付与の方法としてウェットエンドシステムがある。これは、水に分散させたパルプ繊維に薬品を添加し、その後の抄紙—プレス—乾燥工程を経て紙に効率的に新しい機能を付与する技術である。しかし、抄紙機の高速度化、古紙利用率の増加、用水のクローズド化の進行により、添加薬品のパルプ繊維への定着率が低下し、機能付与効果が低下している。製紙用薬品のパルプ繊維への定着はパルプ繊維中のカルボキシル基由来のアニオン性電荷を介した静電的相互作用が主である。まず、本研究に先立ちアニオン性の電荷を有するカルボキシメチルセルロース (CMC) が、pH3 以下でパルプ繊維へ吸着し、アニオン性の電荷がパルプ繊維へ導入されることを見出した。そこで本研究では、製紙用薬品の定着率および添加効果の向上を目的として、CMC を用いたオンラインパルプ改質方法とその効果および機構について検討した。

まず、CMC のパルプ繊維への吸着挙動を明らかにするため、広葉樹漂白クラフトパルプに対する CMC の吸着性を検討した。CMC のパルプ繊維への吸着率は、パルプ懸濁液の電気伝導度が高いほど、また CMC の置換度が低いほど増加した。CMC の吸着に伴いアニオン性の電荷がパルプ繊維へ導入されることが認められた。これは、低置換度の CMC の添加と、系内のイオン濃度が増加して電荷遮蔽効果が働き、CMC とパルプ繊維間の荷電反撥が低減し、パルプ繊維のセルロースと同じ構造を部分的に有する低置換度の CMC が吸着したと考えた。なお、酸化デンプンや他のアニオン性の合成高分子は同じ条件でもパルプへ吸着は認められなかった。また、CMC はパルプ中の長繊維よりも微細繊維部分へ優先的に吸着する傾向が認められた。

続いて、CMC で改質したパルプ繊維に対する製紙用薬品の添加効果を検討した。酸性抄紙系用のロジンサイズ剤、中性抄紙系用サイズ剤のアルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸、紙力増強剤のポリアクリルアミド、湿潤紙力増強剤のポリアミドエピクロロヒドリンのいずれの薬品に対しても CMC で改質したパルプ繊維から作製したシートの吸液特性、強度特性は、未改質のパルプ繊維から作製したシートよりも向上した。これらのシート特性の向上は添加薬品の定着量が増加したことに加えて、添加薬品の定着分布が均一化されたことが要因と考えられた。

さらに、パルプ改質効果の検討として実用的な系として古紙パルプを含む多種パルプ配合系を選択して検討を行った。ロジンサイズ剤を添加して作製したシートのサイズ特性は、CMC によるパルプ改質を行うことで未改質のパルプ繊維から作製したシートより向上した。特に、各パルプの表面荷電に差がある場合に CMC 添加による改質効果が大きく表れ、各パルプ間での表面荷電の均一化が添加薬品の効果発現に重要であることが明らかになった。

続いて、CMC のパルプ繊維への吸着挙動を明らかにするため、SEC-MALS (サイズ排除クロ

マトグラフィー（多角度光散乱）システムを用いて、各塩濃度条件での CMC 分子鎖のコンフォメーション解析を行った。CMC 分子鎖は置換度の低下および塩濃度が増加によって分子形態の収縮が認められた。また、一部では CMC 数分子が凝集した構造の形成が認められた。この凝集傾向は、CMC のパルプ繊維への吸着挙動と相関が認められ、パルプへの吸着性を示す置換度、塩濃度条件で顕著に認められた。CMC 分子鎖のコンフォメーションは、分子内荷電反撥と主鎖骨格のセルロース間の親和性とのバランスで決まり、親和性が強い条件で収縮をおこし、さらにその一部は凝集体を形成したと考えられる。以上の結果から、適正な塩濃度のパルプ懸濁液中では、添加した CMC 分子は、CMC よりも低電荷密度かつ同じセルロース骨格から形成されるパルプ繊維へ優先的に吸着したと考えられる。

以上のように、本研究では少量の CMC を添加することにより、併用添加するサイズ剤、紙力剤の添加効果を著しく向上できる新しいウェットエンドシステムを開発し、そのメカニズムを分子レベルのコンフォメーションおよび会合状態から明らかにした。本パルプ改質は、抄紙系の温度範囲内（40℃以下）で、実際の抄紙用水の塩濃度条件で、なおかつ対パルプ 0.1%程度の CMC 添加量であることが特徴であり、実機の抄紙システムでも応用展開されている。従って、CMC 添加によるパルプ改質技術を更に向上させるためにも、本研究で得られた基礎的な結果は大きく貢献するものと考えられる。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。