

## 緒 言

産業革命以来、科学技術の発達に伴い、飛躍的に進展・拡大した産業活動は、資源とエネルギーを大量消費し生活を豊かにする一方、環境への負荷も増加させた。人口の増加、世界の産業・生産規模の拡大の中で、21世紀は環境と共存することが必要となってきた。京都議定書が発効されてから二酸化炭素やメタン、フロンなどの温室効果ガス排出量やゴミの削減など、環境への取り組みが高まっている。

森林は二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）を吸収し、光合成によって CO<sub>2</sub> を固定する CO<sub>2</sub> の巨大な蓄積場である。森林が CO<sub>2</sub> を吸収し CO<sub>2</sub> 量を抑制している機能は、地球規模の環境保全機能の中で最も重要なものである。

木材パルプ繊維は、製紙原料として長年にわたって使用されており、今後とも継続的にその使用が見込まれている。製紙産業は、自然と共生する産業であるため、植林や環境対策に最大限の努力を傾け、限られた資源の有効活用と環境保全に努めてきた。これまで資源の有効利用、ゴミ問題解決の観点から、古紙のリサイクルが推進されてきており、日本の古紙回収率は既に 70 %を、古紙利用率は 60 %をそれぞれ超えている。しかし、古紙回収率には限界があり、乾湿繰り返しのリサイクル処理による紙の強度低下は古紙の配合率を増加させる際に大きな障害となっている。この改善策として、再生紙には、フレッシュパルプや紙力増強剤等が添加されているが、この方法は強度の改善に限界がある上に、紙力増強剤を添加することは環境に対して好ましくない。

最近では、地球環境保護の観点から省資源、省エネルギーを志向する、紙の軽量化のニーズが進んでいる。例えば、新聞用紙はかつて米坪 51.8

g/m<sup>2</sup>であったものが、1976年頃から次第に軽量化し、現在では43 g/m<sup>2</sup>の超軽量紙と呼ばれる品種が新聞用紙のおよそ85%を占め、46 g/m<sup>2</sup>の軽量紙を含めると99%程度にまで達している。このように品質、環境面のほかに原料パルプの使用量が少なくて済む、同じ紙厚であればより軽い紙の選択が可能となるため、質量単位で取引される紙取引においては、顧客サイドの用紙購入コスト削減の可能性もある。この傾向は、出版業界でも見られ、雑誌本文用紙の嵩高要求とともに増ページ対策としての軽量化が高まっている。ここ数年、市場が拡大している通信販売業界においてもカタログ・DMなどの郵便コスト抑制、倉庫保管料の削減、増ページ対策などのために用紙の軽量化ニーズが高まっているといえる。

近年、省資源、環境負荷の低減などの観点から、軽量で従来の品質を維持した嵩高紙、いわゆる「低密度化紙」の需要が伸びている。紙の軽量化は、パルプ使用量の低減であり、原料の有効利用と運送などのコスト削減にもつながる。現在低密度化紙は書籍用紙やコート紙などが中心で、原料も広葉樹漂白クラフトパルプ（L-BKP）を中心とした上質関連のものが多いが、今後古紙配合が増えていくことに伴って、国内市場でますます注目を浴び、紙の品種としても増加していくだろう（Fig.1, Table 1）。

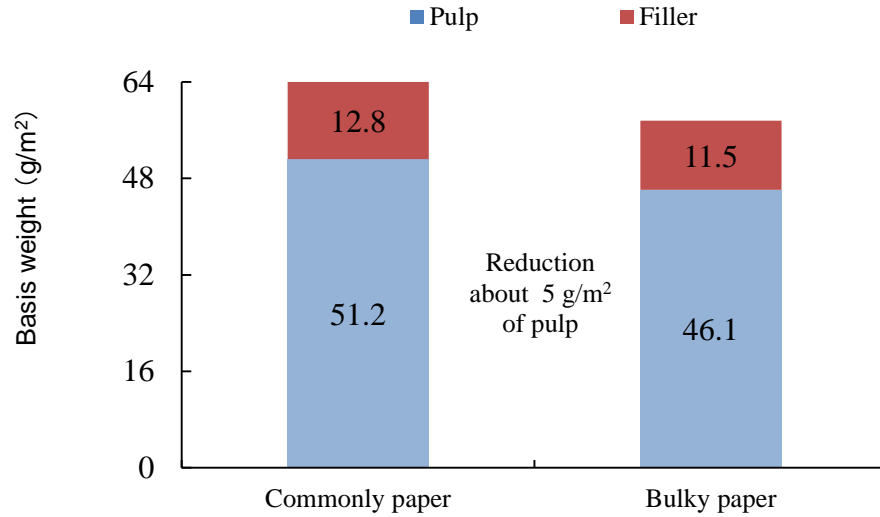


Fig. 1 Reduction in raw material in the case of 10 % paper lightening for 64 g/m<sup>2</sup> of basis weight <sup>1)</sup>.

Table 1 Market trend of light weight paper product<sup>1)</sup>

		Years			
		1990	1995	2000	2005
Uncoated wood-containing paper		■	■	■	■
		■	■	■	■
Uncoated wood-free paper				■	■
				■	■
Coated wood-containing paper	Mat			■	■
	Gloss			■	■
Coated wood-free paper	Mat				■
	Gloss				■
Cast-coated paper					■

## 第1章 製紙産業への低密度調整剤の応用

### 1. 低密度化紙の現況

低密度化紙は、同じ紙厚でありながら軽量な紙、即ち低密度の紙である。低密度化紙を得るためにはいくつかの方法がある。紙を低密度化する場合、中質系の紙では GP や TMP などの機械パルプを配合しているが、上質系の紙では難しい。嵩高な漂白 CTMP（以下、BCTMP と略す）配合で紙厚は向上するが、一方、経時での白色度低下（退色）、すなわち、黄変の問題がある。Fig. 1.1<sup>1)</sup> は LBKP 100 % の手すき紙を基準に BCTMP を配合した場合の低密度化向上率と紫外線照射による退色試験実施後の白色度の変化を示している。

また、ろ水度の高いパルプを配合して得られた低密度化紙は、平滑度が低く、印刷適性が劣る。このほかの方法として発泡性マイクロカプセルを添加し、ドライヤーの加熱によって発泡させる低密度化紙がある。得られた紙は低密度であり紙力も高いが、紙の風合いが悪く印刷用紙としては向いていないため、現在は特定の紙でしか使用されていない。最後に、最近開発された嵩高剤即ち低密度調整剤を添加して低密度化する方法があり、実際に現在実用化が進みつつある。紙の低密度化は、不透明度の増加、柔軟性や風合いの向上、平滑度の向上による印刷適性の改善などの紙の高機能化が期待される。

低密度調整剤の種類にはアルキルエステル、アルキルエーテル、アルキルアミド類などの有機系薬品、及び二酸化ケイ素（ホワイトカーボン）などの無機填料系薬品などがある。有機系低密度調整剤は液状製品、または乳化物であり、そのまま希積分散して使用できる。無機填料系は固体もしくはスラリー状で、水に分散させて（ディスパージ

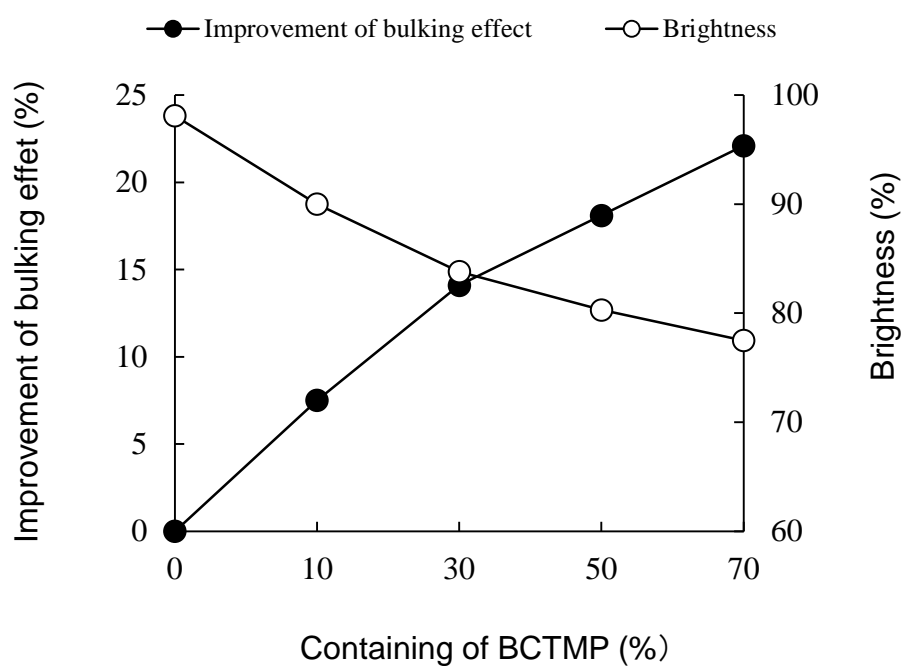


Fig. 1.1 Physical properties of paper containing mechanical pulp (BCTMP) <sup>1)</sup>.

Table 1.1 Samples of commercial bulking promoter<sup>2)</sup>

Sample	Material	Apparent form	Ionic	Sizing effect
Organic	Alkyl ester	Emulsion	Nonionic	×
	Alkyl amide	Emulsion	Cationic	○
	Amphiphile	Emulsion	Cationic	×
Inorganic	White carbon	Dispersion	Anionic	×

オン) 使用され、填料歩留剤などを利用してパルプ繊維に定着させる必要がある。アルキルエステル類は一般的にはノニオン性であるが、アルキルアミド類はカチオン性である (Table 1.1)。

## 2. 低密度調整剤の作用機構及びこれまでの知見

同一プレス条件下での抄紙実験において、低密度調整剤を添加した紙は、未添加紙に比べて低密度紙が得られる。有機系低密度調整剤は低添加率でも十分に密度を低下させるのに対し、無機填料系低密度調整剤では同程度の密度を得るために、数倍以上の添加を必要とする (Fig. 1.2)。無機系低密度調整剤は見かけ比重の小さい填料が、パルプ繊維間に入ることによって、物理的に空隙が生じ、紙の密度を低下させる。空隙の大きさは、無機系低密度調整剤が紙中に存在する形態、即ち一次粒子が集合してできた二次粒子の大きさと数に左右される。従って、紙中にある程度、低密度調整剤の絶対量がなければ密度低下を確認しにくい。

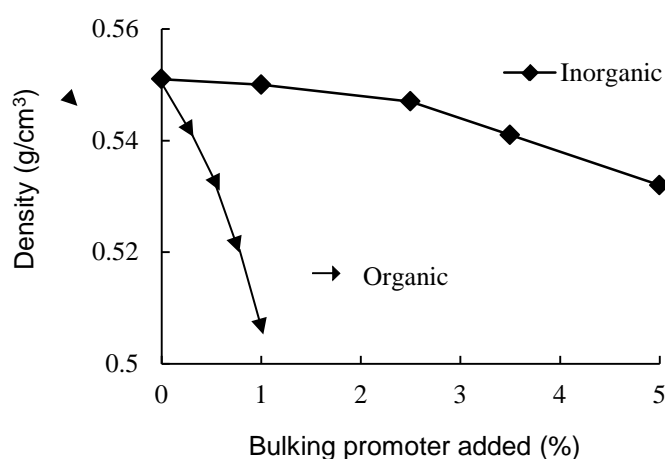


Fig. 1.2 Changes in paper density with addition of bulking promoter (Basis weight 80 g/m<sup>2</sup>)<sup>2)</sup>.

\* LBKP, Alum 0.5 %, Cationic starch 1%, R.A. 200 ppm, Ash content 20 %

一方、有機系低密度調整剤は無機系填料のように紙中で二次粒子を作らず、パルプ繊維表面に吸着して脱水・乾燥時のマイクロフィブリル間の凝集を阻害することにより、紙の密度を低下させる。パルプ繊維間で機能すると予測される無機系低密度調整剤に比べ、マイクロフィブリル間で働く有機系低密度調整剤は、その影響する範囲が狭く、また均一であることから、より少量の定着量で同等の密度低下を促す。有機系低密度調整剤（以下低密度調整剤と略す。）の低密度化は低密度調整剤の定着、繊維表面への溶融被覆による疎水化が重要であると推測される。低密度調整剤の諸特性のうち、定着はカチオン化度、溶融は融点、疎水化は樹脂の水との接触角が関係すると考えられる<sup>3)</sup>。

i) カチオン化度は高い方が密度を低下させ、紙力を低下させる傾向がある。

ii) 融点は低い方が密度を低下させ、紙力を低下させる傾向がある。

iii) 接触角は高い方が密度を低下させ、紙力を低下させる傾向がある。

紙の密度は、製紙用内添薬品及び原料パルプの種類、プレス・乾燥条件によって変化する。低密度調整剤の機能発現を左右するのが脱水、乾燥条件にあることから、抄紙中の水の挙動との間に密接な関係があると考えられる(Fig. 1.3)<sup>4)</sup>。低密度調整剤で処理した時には脱水されていくパルプ層間水の圧力が空気の圧力よりも大きくなることが示されており（水と空気の界面—メニスカス—は空気側に凸となる）、この水の圧力によってパルプ繊維によって強固な紙層を形成するのを防いでいるものと考えられる。その結果、低密度調整剤を添加した紙は空隙が多くなり、光学的・機械的特性の異なる紙を形成することになる。なお、低密度調整剤を添加していない場合には、空気側の圧力がより大きくなり、強固な紙層が形成される。

低密度調整剤の作用が推定されれば、紙厚増加のメカニズムに対する仮説が立てられる。ここで、これまで報告されている紙中における低密度調整剤の低密度化効果に関するメカニズムを紹介する。Fig.1.4は、紙厚増加機構についての模式図である<sup>3)</sup>。紙厚を増加させるには3つのステップを踏むものと考えられる。

- ① アニオン性のパルプ繊維に対してカチオン性の低密度調整剤粒子が定着する (Fig. 1.5)<sup>5)</sup>。
- ② ドライヤーでの加熱によって定着した低密度調整剤粒子が熔融し、パルプ繊維表面を被覆する。低密度調整剤が疎水性であるため、熔融被覆によりパルプ繊維表面は疎水性される。
- ③ 通常、水が蒸発する際、Campbell効果<sup>6)</sup>により繊維間距離が縮小される。しかし、低密度調整剤によりパルプ繊維の表面が疎水化されている場合、水が蒸発する際に繊維間距離が縮小しにくくなり、繊維間の水素結合形成が阻害される。その結果として、紙厚が増加する。

以上のステップから、繊維表面を疎水化することにより紙厚が増加するが、その結果、繊維間結合形成が阻害されるために、紙力の低下が生じると考えられる。



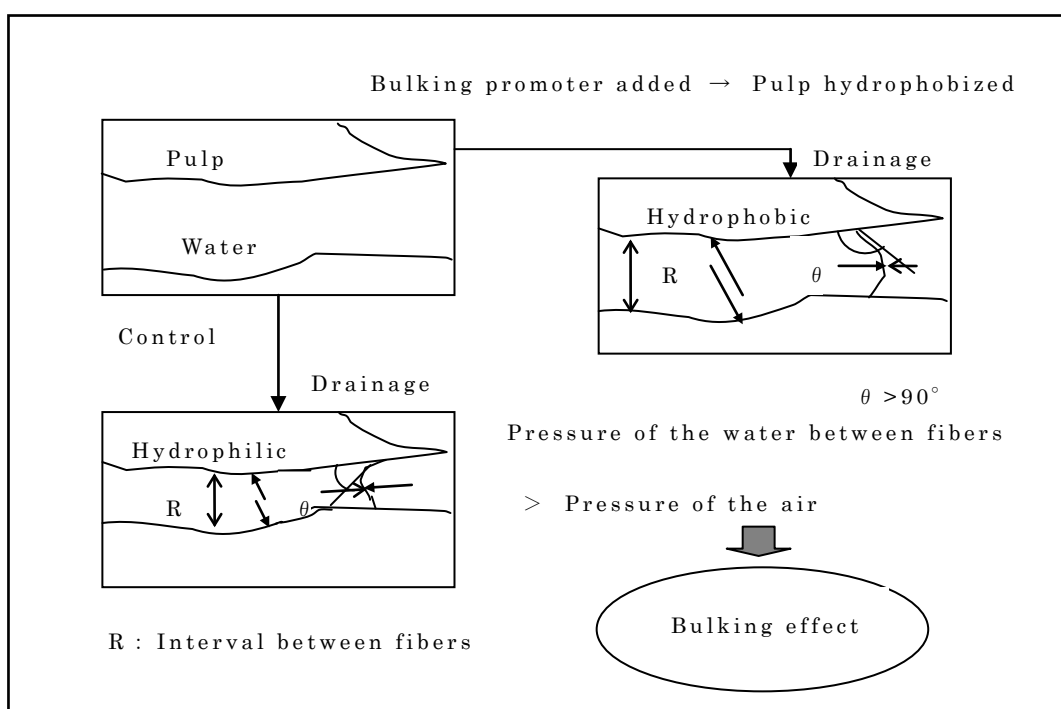


Fig. 1.3 Function of addition of bulking promoter on paper thickness 4).

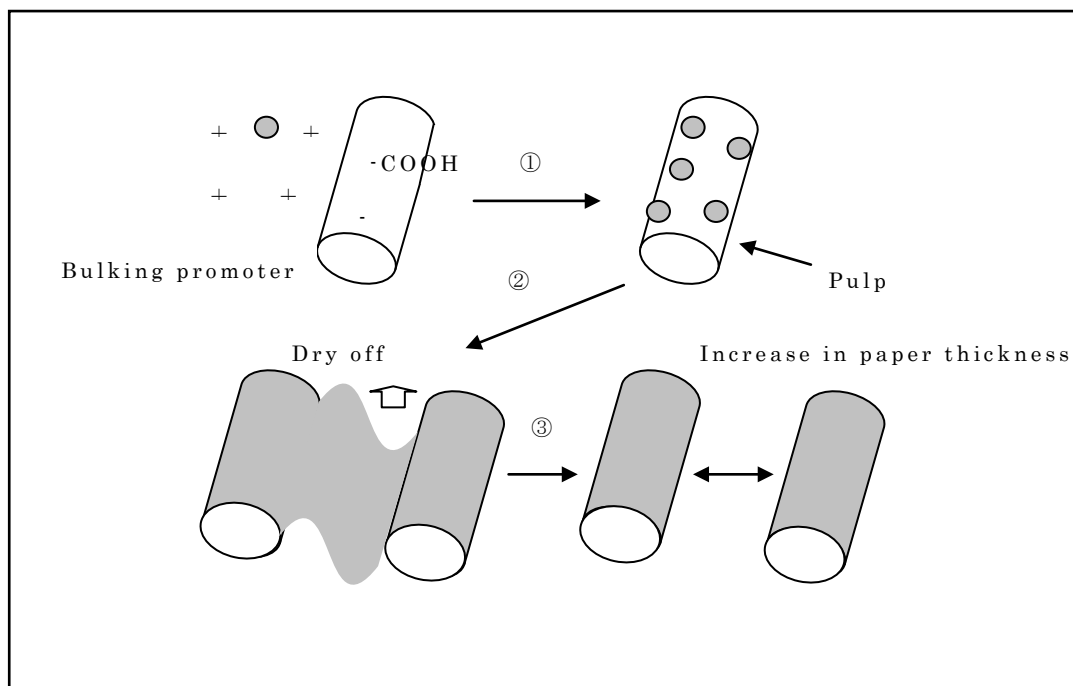


Fig. 1.4 Mechanism of an increase in paper thickness 3).

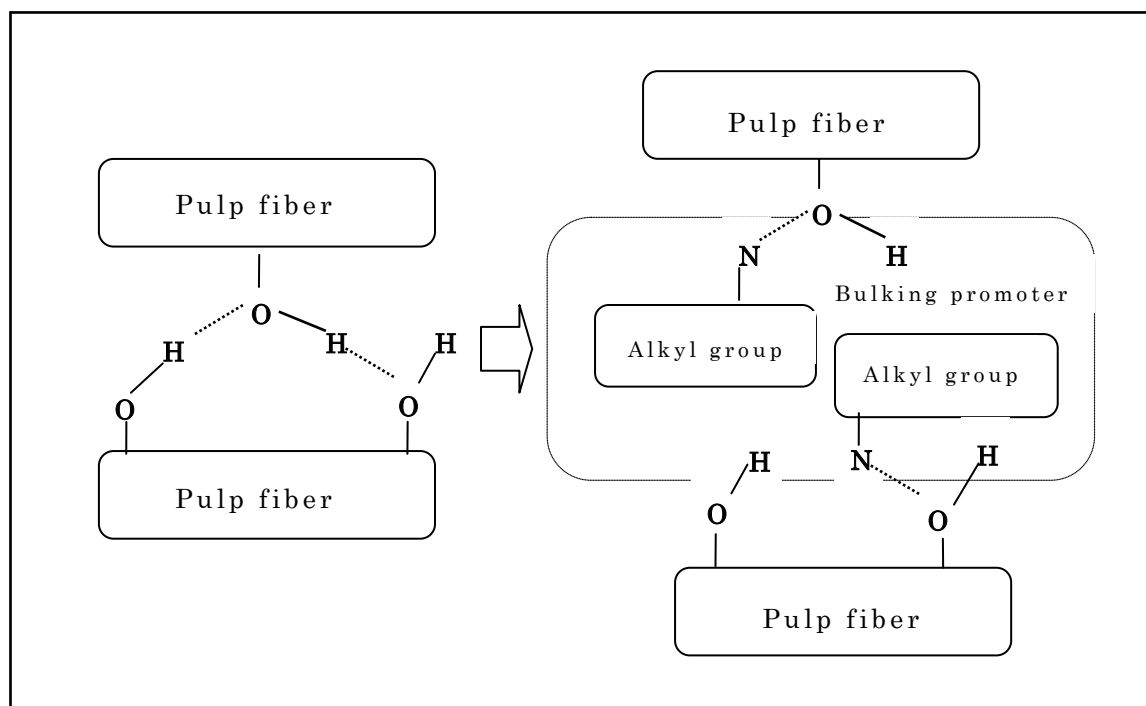


Fig. 1.5 Mechanism of decrease in paper density <sup>5)</sup>.

### 3. 本論文の目的と構成

本研究では、低密度化紙に使用される低密度調整剤の添加による紙の光学的・物理的性質の変化を調べ、紙の物理的性質及び空隙構造に及ぼす低密度調整剤の影響を検討することを目的とする。さらに、アルキルケテンダイマー（AKD）を併用した場合のシートのサイズ性の変化を評価した。また、シート表面における接触角の測定からシートのぬれ性を評価し、サイズ性への関係について考察した。

低密度調整剤の添加による紙の低密度化は近年注目されており、その添加による紙シートの物理的性質及びサイズ性に及ぼす影響についての報告は数少ない<sup>1-6,8-11)</sup>。特に、紙の低密度化によるシートの空隙構造の変化、サイズ性への影響についての報告はほとんどない。また、本研究で述べるAKDのサイジングによる紙への液体のぬれ性も注目を集め始めている紙の性質であり、関連の研究もまだほとんどない。

本研究においては、低密度調整剤の添加による紙シートの物理的性質、シートの空隙構造の変化、サイズ性への影響及びぬれ性の変化を観察・測定し、紙の諸性質との関係を明らかにするため、次の項目に従って検討を行った。

第2章では、低密度調整剤の添加によるシートの密度と諸特性、空隙構造の変化について評価した。パルプの種類、パルプの調製条件、抄紙pH条件などにおいて、低密度調整剤の添加による紙の密度の変化を調べ、低密度化紙の光学特性、物理特性を測定、評価し、紙の強度に及ぼす低密度調整剤の影響、繊維形態の変化、さらに繊維間結合の変化について検討を行った。また、水銀圧入法によるシートの空隙構造の測定から低密度調整剤の添加によるシート内部構造の変化を評価し、SEMによるシート断面の観察も行った。

第3章では、主に低密度調整剤と AKD を併用して添加した場合の、紙の密度、諸特性、およびサイズ性に及ぼす影響を評価した。低密度調整剤は比較的新しい添加剤であるため、他の添加剤との相互作用が明らかになっていない。低密度調整剤は界面活性を有する化合物がパルプ繊維表面の性質を変化させることによってその機能を発現させているため、低密度調整剤の添加は併用するサイズ剤の効果を低下させるものが多く、使用される紙の種類が限られていた。このような背景から、現在、サイズ性を維持・向上させる低密度調整剤も少なくない。本章では、AKD を用いた中性抄紙条件で低密度調整剤を添加した場合の、紙の低密度化効果及びサイズ性の変化を評価、検討した。さらに、二液法によってシート表面における接触角の測定からシートのぬれ性を評価し、表面自由エネルギーを算出して、シートの低密度化効果とサイズ性への関係について考察した。

第4章では、化学構造の異なる低密度調整剤の添加による紙の低密度化及びサイズ性の変化について検討した。パルプ繊維は、水酸基に由来する親水性部分と、C-H に由来する疎水性部分との両部分を有する。紙の強度は水素結合が最も重要であるとされ、繊維表面の親水性、つまりそれに基づく水素結合形成能力に依存する。中性抄紙条件にて、アルキル鎖長 (C<sub>14</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>22</sub>) の異なる低密度調整剤を用い、異なるアルキル鎖長が低密度化効果、サイズ性に及ぼす影響を検討した。また、低密度調整剤と AKD を併用した場合のシートサイズ性と接触角、さらにシートのぬれ挙動について検討した。

以上の実験結果から、低密度調整剤の添加がシートの密度、諸特性、空隙構造、サイズ性に対しての影響を明らかにした。また、シートのサイズ度と接触角、ぬれ性の相関についても新たな知見が得られた。

## 引用文献

- 1) 越智隆、紙パ技協誌, **61**(1), 50-53 (2007)
- 2) 瀧下雅之、大塚洋平、新井大二郎、平成 18 年度紙パルプ技術協会年次大会講演要旨集, 157-164 (2006)
- 3) Sone, N., Matsushima, T., and Kawamura, M., *Japan Tappi Journal*, **59**(9), 60-68 (2005)
- 4) Takahashi, H., *Japanese Journal of Paper Technology*, **43**(7), 14-17 (2000)
- 5) 友田裕一、田中多加志、向川陽一、紙パ技協誌, **60**(8), 47-52 (2006)
- 6) Campbell, W.B., The mechanism of bonding, *TAPPI J*, **42**(12), 999-1001 (1959)
- 7) Asakura, K., and Isogai, A., Effects of internal addition of fatty acid diamide salts on sheet properties, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **18**(2), 188-193 (2003)
- 8) 鈴木邦夫、臼田誠人、門屋卓、紙パ技協誌, **33**(5), 39-45 (1979)
- 9) 久保田和男、平石篤司、濱田儀人、西森俊之、高橋広通、紙パ技協誌, **55**(4), 35-39 (2001)
- 10) 菊池彩、山崎洋一、第 70 回紙パルプ研究発表会講演要旨集, (70<sup>th</sup>), 78-81 (2003)
- 11) 松島輝幸、紙パルプ技術タイムス, 7 月号, 23-26 (2002)

## 第2章 低密度調整剤の添加による紙の低密度化と 空隙構造の変化

### 1. はじめに

低密度調整剤の添加による紙の低密度化により、不透明度の増加、柔軟性や風合いの向上、平滑度の向上による印刷適性の改善などの紙の高機能化が期待される。紙の密度は、原料パルプ、各種製紙用添加薬品、プレス・乾燥条件によって変化する。低密度調整剤がその機能を発現するのは脱水及び乾燥条件に依存することが示唆され、化学構造の違いによって部分的に繊維表面を覆う説や、あるいは分子粒子として残留し、乾燥工程で繊維表面に広がるという説があり、そのメカニズムはまだ明らかではない<sup>1)</sup>。

一般に、パルプ試料に繊維原料以外の物質を添加すると繊維間結合は弱くなる。特に疎水性物質の場合に明らかで、その添加に伴いシートの強度も低下する。親水性物質でも、その程度は小さくても繊維間結合を低下させることがある<sup>2)</sup>。

本研究では、低密度調整剤の添加によるシートの低密度化に伴う強度の低下を Page の式に基づいて検討を行った<sup>3)</sup>。シートの引張強さを詳細に示し、引張強さに影響する要因を提案したものが、Page の式である。シート中の繊維間結合の形成は、繊維表面の化学的および物理的性質と、抄紙条件に左右される。Page 理論では、繊維間結合強度は、繊維が実際に接触している面積、面積当たりの結合数、単位面積当たりの繊維接触数と結合数によって決定されるとしている。引張強さに関する最終的な式 - Page の式は以下のように表すことができる。

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8Z} + \frac{12Ap g}{bPL(R.B.A.)} \quad (1)$$

T : シートの引張強さ

Z : シートのゼロスパン引張強さ

A : 繊維の平均断面積

p : 繊維の密度

g : 重力加速度

b : 単位面積あたりの結合力

P : ペリメーター

L : 繊維長

R.B.A. : 相対結合面積

この Page の式より、シートの引張強さと正の関係があるのは単繊維強度、単位面積当り結合力、相対結合面積、繊維長、ペリメーターである。また負の関係があるのは繊維断面積、及び繊維の密度である。

さらに、Cildir らは Page 式(1)を応用し、破断に対する抵抗力はこれに匹敵する二つの抵抗力からなるという視点から繊維間結合の評価を提案した<sup>4)</sup>。

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{F} + \frac{1}{B} \quad (2)$$

F : 繊維強度指数

B : 結合強度指数

ここで、式(1)、(2)より  $F = 8 \cdot Z/9$  となる。引張強さ T とゼロスパン引張強さ Z を測定すれば、式(2)に代入してから結合強度指数 B が求められる。

これら過去の研究から、シートの強度はパルプ繊維特性に依存することが報告されているため、シートの物理特性とともに繊維測定を行うことにより、低密度調整剤の添加による低密度化紙の強度評価を行った。また、水銀圧入法から得られたシートの空隙構造との相関も評価した。

## 2. 実験方法

低密度調整剤として界面活性剤を主成分とする異なる構造を有する低密度調整剤 A：脂肪酸ジアミド系、B：ポリオキシアルキレンアルキルアミン系を用いた。

### 2.1 パルプ試料の調製とろ水度測定

#### (ア) パルプ試料の調製

パルプとして広葉樹漂白クラフトパルプ（以下、LBKP と略す。）、針葉樹漂白クラフトパルプ（以下、NBKP と略す。）を用い、パルプシートをビーターで 20 分間離解させた後、それぞれのろ水度になるまで解した。叩解パルプをパルプ濃度約 10 %に調整し、手すき紙の作製に用いた。

#### (イ) ろ水度の測定

パルプのろ水度は、パルプを濃度約 0.3 %に希釈し、JIS P 8121 に準じ、カナダ標準ろ水度試験器で測定した。測定は 2 回行い、測定時の懸濁液の温度と濃度も同時に測定し、標準温度 20℃、標準濃度 0.30 %へ補正した。ろ水度測定に用いたパルプ懸濁液の濃度は、絶乾質量既知のろ紙を敷いたブフナーロートにパルプ懸濁液 500 ml を吸引ろ過し、ろ紙を絶乾させ、秤量することにより算出した。



## 2.2 手すき紙の作製

JIS P 8222 に準じて手すき紙を作製した。強度試験、光学試験用手すき紙を以下の要領で作製した。ただし、プレス圧 410 kPa にて、3 分間のプレスを行った。

### (ア) 標準手すき紙（中性）の作製

常温（15℃）にて、パルプを濃度 0.15 % に希釈し、懸濁液を 800 ml 採取し、手すき紙を作製した。坪量 60 g/m<sup>2</sup> のシートを作製するため、2 回の坪量補正を行い、試験用手すき紙 10 枚を作製した。作製されたシートを有効圧 410 kPa、3 分間のプレスの後、105℃、2 分の送風乾燥を行い、23℃、50 % R.H. にて 24 時間調湿した後測定に用いた。

### (イ) 低密度化手すき紙の作製

常温（15℃）にて、叩解済みパルプを濃度 2 % に調整し、攪拌しながら、低密度調整剤を添加した。低密度調整剤添加量は、対絶乾パルプ質量に対し、0 %、0.4 %、0.8 %、1.2 % とした。2 分間の攪拌、30 分間の定着の後、パルプ懸濁液を 0.15 % に希釈し、標準手すき紙の作製手順に従って、低密度化手すき紙 10 枚を作製した。

### (ウ) 酸性手すき紙の作製

常温（15℃）にて、予め  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  を用いて、pH4.5 の酸性水を調製した。叩解済みパルプを pH4.5 の水で濃度 2 % に調製し、低密度調整剤を添加した。2 分間の攪拌、30 分間の定着の後、pH4.5 の水でパルプ濃度を 0.15 % に希釈した。手すき機に水道水の代わりに pH4.5 の水を入れ、手すき紙作製条件を酸性にした。次は、標準手すき紙の作製手順に従い、酸性手すき紙 10 枚を作製した。

### (エ) 異なる調製温度における手すき紙の作製

叩解済みパルプを濃度 2 % に調製し、調製温度を 40℃ に維持させ、

低密度調整剤を添加する。2 分間の攪拌、30 分間の定着の後、標準手すき紙の作製手順に従い、手すき紙を 10 枚作製した。

#### (オ) 異なる乾燥条件における手すき紙の乾燥

標準手すき紙の作製条件と同じ手順で手すき紙を作製し、乾燥条件として 23℃で 24 時間の送風乾燥を行い、105℃の乾燥シートと比較を行った。

#### (カ) 異なるプレス条件の手すき紙の作製

標準手すき紙の作製条件と同じ手順で手すき紙を作製した。ただし、プレス条件を(5分+2分)として低密度化効果に対する影響を調べた。

(5分+2分)のプレスは、JIS P 8222 に規定されたプレスの手順である。

### 2.3 手すき紙の物理的・光学的試験

#### (ア) 密度の測定

JIS P 8124 に準じて、各サンプル 10 枚の紙の質量を重ねて測定し坪量を計算した。JIS P 8118 に準じて、紙 4 枚について非光沢面を上にして重ね、紙用マイクロメーター (Automatic Micrometer, ハイブリッチ製作所製) によりその厚さを 5 ヶ所測定し、密度を算出した。

#### (イ) 引張強さ及び引張破断伸び

JIS P 8113 に従って、定速伸張型引張試験機 (テンシロン万能試験機、RTC-1150A, オリエンテック製) を用いて、1 サンプルにつき、8 本の試験片を測定した。本試験では、つかみ具間の試験片の初期長さを 100 mm、試験片の幅を 15 mm、引張速度を 10 mm/min とした。引張強さは坪量に影響されるため、次式から比引張強さを算出した。

$$X_1 = F_1 / (b \cdot g)$$

$X_1$  : 比引張強さ (Nm/g)

$F_1$  : 破断までの最大荷重 (N)

$b$  : 試験片の幅 (m)

$g$  : 坪量 ( $g/m^2$ )

引張破断伸びは引張強さの測定時における初期位置から破断するまでの伸びを、緩み分を補正することにより算出される。

#### (ウ) ゼロスパン引張強さ

JIS P 8227 に準じて、ゼロスパン引張強さ測定装置 (Pulmac 社製 : TS-100) を用いて、1 サンプルにつき 1 回測定を行った。ゼロスパン引張強さは坪量に影響されるため、次式からゼロスパン比引張強さを算出した。

$$Z = (0.65378 \times (T-2.3) \times 0.364/g) \times 1000$$

$Z$  : ゼロスパン比引張強さ (Nm/g)

$T$  : 測定値

$g$  : 坪量 ( $g/m^2$ )

#### (エ) エルメンドルフ引裂強さ

JIS P 8116 に従って、エルメンドルフ引裂強さ試験器 (熊谷理機工業製) を用いて、1 サンプルにつき 8 枚重ねで 3 回測定を行った。引裂強さは坪量によって影響されるため、次式によって比引裂強さを算出した。本実験では、振子係数は 16、引裂枚数は 8 枚で行った。

$$F_2 = 9.81 \times S \times P / n$$

$X_2 = F_2 / g$

$F_2$  : 平均引裂強さ (mN)

$S$  : gf 刻みの装置の目盛りの読みにおける平均

$P$  : 振子係数

n : 引裂枚数

$X_2$  : 比引裂強さ ( $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ )

g : 坪量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )

#### (オ) ISO 白色度及び比散乱係数

JIS P 8123 に準じて、分光色彩・白色度計 (PF-10 : 日本電色工業製) を用いて ISO 白色度を測定した。ISO 白色度とは最も一般的な紙の白さの指標であり、457 nm 波長の光を照射した時の無限大厚さの試料の比反射率のことを指す。そのためサンプルは 10 枚重ねたまま測定し、測定の終了したサンプルは一番後ろに回し 10 回測定した。白色度測定と同時に比散乱係数の値も得られた。

#### (カ) ISO 透気度

JIS P 8117 に準じて、ガーレー透気度試験機を用いて、空気 100 ml が  $642 \text{ mm}^2$  の紙を通過する時間を測定した。一枚の紙の表裏について 2 回ずつ測定し、合計 4 回の測定を行った。なお、以下の式を用いて ISO 透気度を算出した。

$$P = 127 / t$$

P : ISO 透気度 ( $\mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$ )

t : 空気 100 ml が通過する時間 (s)

## 2.4 シート断面の電子顕微鏡写真 (SEM)

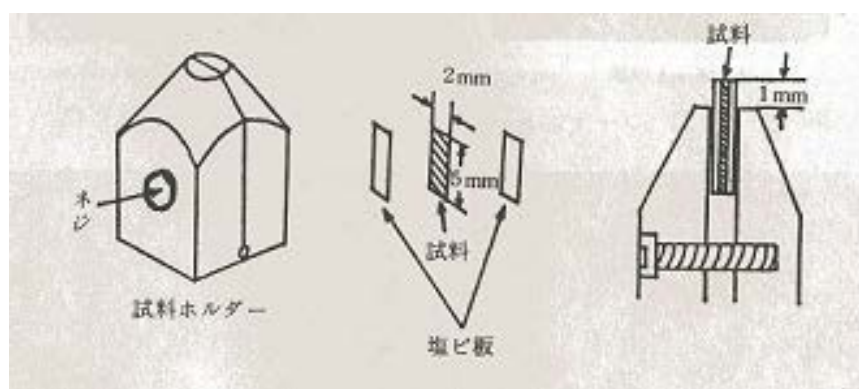
手すき紙の変形のない切断面を得るため、次の方法を用いて試料を作製し、SEM (走査型電子顕微鏡) を用いて、シート断面写真を撮り、シートの厚さと、空隙構造の観察に用いた。

- i) 図に示したような試料ホルダーを使用する。
- ii) 厚さ 0.4 mm の塩化ビニル版を幅約 3 mm の帯状に切断する。

iii) 試料を幅 2 mm、長さ 5 mm に切断し、試料と同じ長さに切断した塩化ビニル版 2 枚の間に挟み、試料ホルダーの上面よりやく 1 mm 突出させてネジで固定する。

iv) これをスライディングマイクロトームで切断し、切断面を実体顕微鏡で検査する。

v) 切断面が適正であれば試料ホルダーの固定ネジを緩め、試料を取りはずし、ピンセットで両面テープを張った試料台にマイクロトームの切断面を上にして固定して、検鏡に用いた。



## 2.5 水銀圧入法によるシートの空隙構造の測定

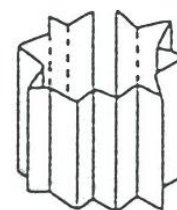
水銀圧入法は Washburn の提案に始まり、測定装置の改良が進められ比較的大きい空隙の孔径分布を測定するための最も一般的方法のひとつになっている<sup>5)</sup>。シートの空隙構造の測定は JAPAN TAPPI No.48 に従い、Micromertics Pore Size 9310 測定装置（島津製作所製）を用いた。水銀圧入法の原理は、紙試料の細孔に圧入される水銀の容積を測定し、自動的に圧力の関数として記録するものである。基本的な原理は、細孔半径  $r$  と水銀の表面張力  $\delta$ 、接触角  $\theta$  及び圧力  $P$  に関する Kelvin の式に基づいている。

$$P = - \frac{2\delta \cos \theta}{r}$$

ここで、 $\delta = 480 \text{ dyn/cm}$ 、 $\theta = 140^\circ$ とし、加えた圧力  $P$  を細孔半径に換算し、細孔半径  $r$  に関する細孔容積量及び細孔分布曲線が求められる6)。

本研究に使用した水銀ポロシメーターは真空から 30000 psia に及ぶ圧力範囲における水銀圧入量の変化が測定可能である、データ取得最大点数は 1200 点まで取得可能である。本測定では、圧力は 15 psia から 18000 psia までとした。

手すき紙を幅 2 cm、質量が 0.2~0.25 g ぐらいの長さに切断し、図に示すように折り畳む。一晩中デシケータで乾燥させ、質量を秤量し、測定に用いた。



## 2.6 シートのクロロホルム抽出

低密度調整剤の手すき紙への定着量を調べるため、シートのソックスレー抽出法を用いた。細かく裁断した約 30 g の手すきシートを円筒ろ紙に入れ、抽出溶媒としてクロロホルムを用いた。沸騰して約 10 分間に 1 回の還流する程度で、7 時間抽出を行った。

## 2.7 パルプの保水度

JAPAN TAPPI No.26-2000 に準じて測定を行った。試料から絶乾 0.5 g 相当のパルプを採取し、アスピレーターを用いてマッド状に調製した。調製したパルプを遠心分離機により遠心力 3000 G を 15 分間作用させ、

脱水させる。脱水したパルプを予め秤量してあった秤量瓶に入れ素早く秤量し、その後秤量瓶ごと 105℃で乾燥機に入れ、絶乾質量を求めた。保水度は次式により算出し、2個の平均値を JIS Z 8401 により整数に丸めた。

$$\text{保水度}(\%) = (A-B) \times 100/B$$

A：遠心脱離後の湿潤パルプ重量 (g)

B：パルプの絶乾重量 (g)

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 低密度調整剤の添加によるシートの物性変化

叩解度の異なる2種のLBKP 350 ml カナダ標準ろ水度 (CSF) 及び490 ml CSF から作製した手すき紙、NBKP (490 ml CSF) から作製した手すき紙の実験結果から、低密度調整剤の添加はシートの密度を低下させるが、低密度調整剤の種類、異なる調製条件、抄紙条件による低密度化効果及び諸特性への影響はパルプ種類及びろ水度によって異なっていた。

本章では、典型的に異なる結果を示したA (脂肪酸ジアミド系)、B (ポリオキシアルキレンアルキルアミン系) について、その低密度化効果と手すき紙の諸特性に及ぼす影響について述べる。

##### 3.1.1 低密度調整剤の添加によるシートの低密度化効果

###### (1) パルプ種類、ろ水度の影響

Fig. 2.1 には、低密度調整剤の添加による広葉樹及び針葉樹クラフトパルプ手すき紙の密度の変化を示す。同じろ水度の490 ml CSF のNBKP 及びLBKP から作製した手すき紙を比較すると、低密度化効果の傾向は低密度調整剤の種類によらず同様の傾向を示した。同じろ水度の場合、低密度調整剤の添加はNBKP よりLBKP に対する低密度化効果が大きい。

また、LBKP の場合、いずれのろ水度においても同様の低密度化効果を発現し、紙厚増加効果を示した。しかし、低密度化効果の度合いに差は認められず、低密度調整剤の添加によるシートの低密度化効果はろ水度の影響を受けなかった。叩解の浅い490 ml CSF のシート密度は350 ml CSF より低かった。



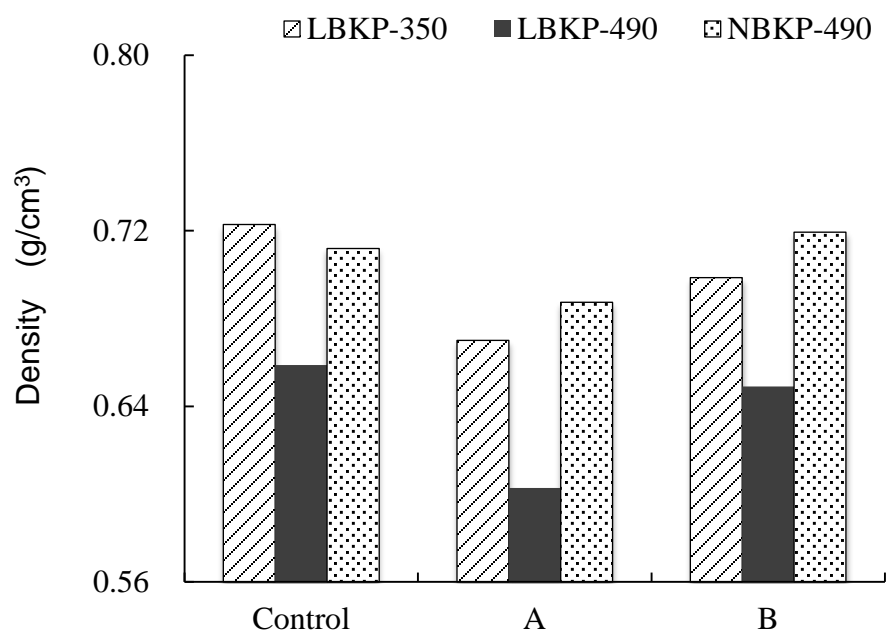


Fig. 2.1 Changes in density of sheet prepared from various pulps when 0.8 % bulking promoter is added.

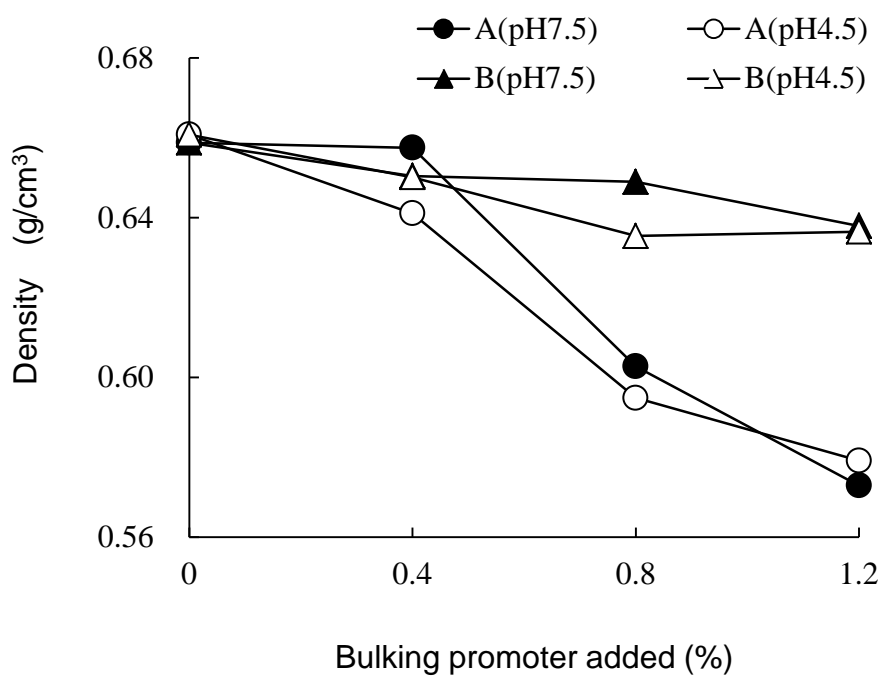


Fig. 2.2 Effects of addition of bulking promoter on sheet density.

## (2) 抄紙 pH の影響

抄紙 pH の影響を調べるため、抄紙条件をそれぞれ pH7.5 と pH4.5 に調整した。Fig. 2.2 には、異なる抄紙 pH におけるシートの低密度化効果を示す。低密度化効果に及ぼす抄紙 pH の影響には大きな差はなく、低密度調整剤を添加すると、添加率の増加に伴って同様に密度を低下させる傾向を示した。添加率が 0.4 % の場合、A、B の低密度化傾向はわずかであったが、さらに添加率を増加させると、B のシート密度の低下はわずかであったが A ではシート密度が急激に低下した。低密度調整剤の中で、添加率に伴う A の低密度化効果が大きいことが判明した。

## (3) 紙料調製温度の影響

低密度化紙の製造方法で、温水処理は低密度化に効果的で、処理温度と処理時間に依存することが報告されている<sup>7)</sup>。紙料の調製温度を 15°C (常温) と 40°C にて調製したところ、いずれの調製温度においても低密度調整剤の添加によってシート密度が低下する傾向を示した (Fig. 2.3)。調製温度を 40°C にした場合、低密度調整剤添加の有無にかかわらずシートの密度はわずかに低下した。低密度調整剤 B の場合、15°C の調整条件でシート密度の低下程度は小さいものの、40°C の調製条件では 15°C に比べ大きな低下が認められ、低密度化に有効であった。一方、低密度調整剤 A は、添加率を 0.8 % まで増加させると、40°C の調製より 15°C の調製条件でシート密度が低下した。この傾向は、低密度調整剤の異なる化学構造に由来するものと推測される。

## (4) 乾燥条件の影響

低密度調整剤の低密度化機構として、パルプ繊維に定着した低密度

調整剤が加熱によってパルプ繊維表面を被覆し、熔融することによりパルプ繊維表面が疎水性されることが、紙厚増加発現の要因とされる。Fig. 2.4 には、105℃、2 分の送風乾燥と 23℃、50 % R.H.の乾燥条件における 24 時間の送風乾燥処理の結果を示す。いずれの乾燥条件においてもシート密度は低下する傾向にあった。未処理紙の場合、23℃で乾燥後のシート密度は 105℃の乾燥に比べてやや高い値にあった。しかし、低密度調整剤を添加すると、シートの密度は異なる傾向を示した。低密度調整剤 B の場合、23℃の乾燥条件のシート密度が低く、105℃の乾燥条件より低密度化に有効であることが確認された。低密度調整剤 A においては、添加率 0.4 %の場合に B と同様に 23℃の乾燥条件のシート密度が低かったが、添加率を 0.8 %まで増加させると、105℃の乾燥条件のシート密度が 23℃の場合を下回る事が判明した。

#### (5) プレス条件の影響

低密度調整剤添加の湿潤シートのプレス圧を弱めればシート密度は低下し、プレス圧を強くするとシート密度が増加することは報告されている<sup>8)</sup>。湿潤シートのプレス圧を一定 (410 kPa) にし、プレス時間を変化させた場合の低密度化効果を検討した (Fig. 2.5)。ここで、第一プレス 5 分間及び第二プレス 2 分間の場合は、第一プレス後、新しい吸水ろ紙に取り換えて、さらに 2 分のプレスを行った。第一プレスのみ 3 分間の場合は、ろ紙の交換は行わない。3 分間のみのプレスでもシートの密度は大幅に低下した。この場合、乾燥に用いる前のシートの水分がある程度維持され、シートの空隙構造が潰されることなく、乾燥工程で低密度調整剤の効果が発揮されていると考えられる。

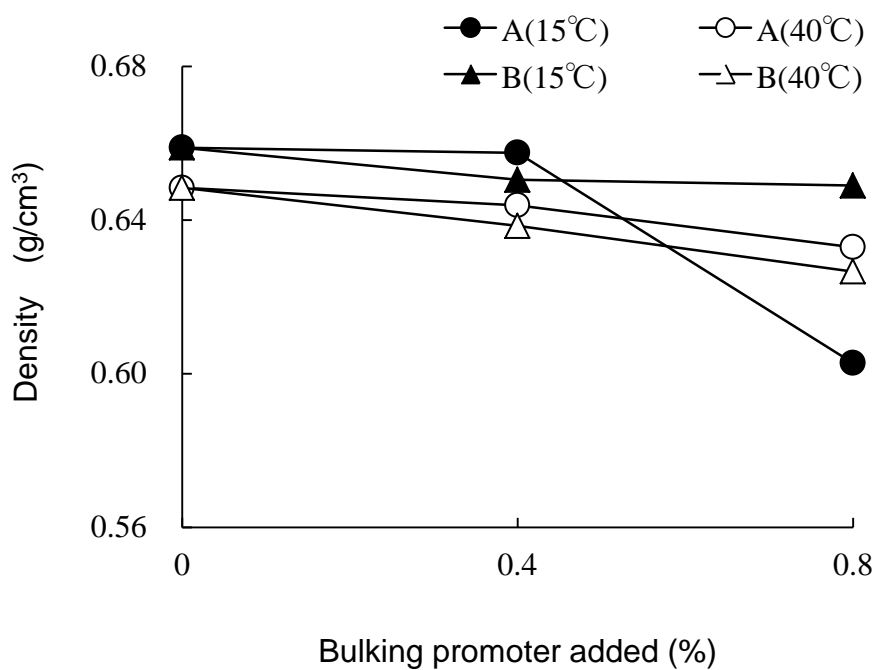


Fig. 2.3 Effects of temperature of stock preparation on sheet density.

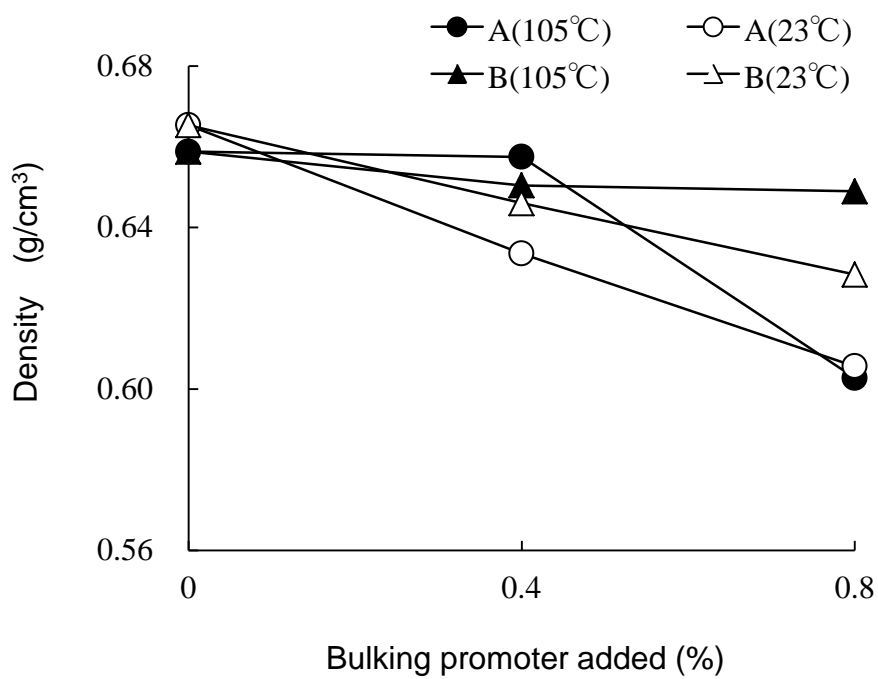


Fig. 2.4 Effects of temperature of sheet drying on sheet density.

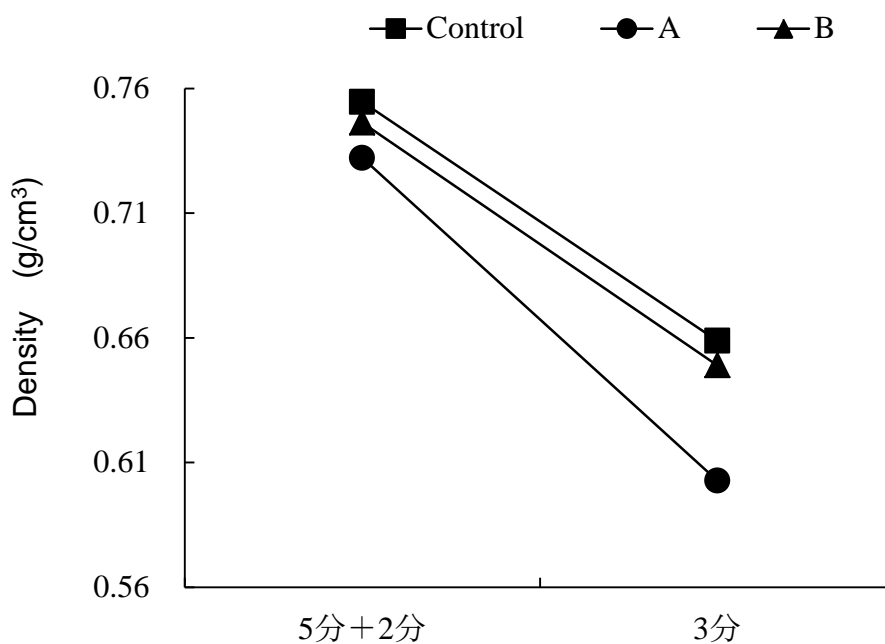


Fig. 2.5 Effects of pressure of wet sheet on sheet density.

### 3.1.2 シートの諸特性に及ぼす影響

#### (1) シートの引張強さ

異なる抄紙条件による手すき紙の比引張強さを Fig. 2.6 から Fig. 2.10 に示す。LNKP、NBKP において、低密度調整剤 A はシートの比引張強さを低下させたのに対し、B の場合は、比引張強さの低下がかなり抑制されていた (Fig. 2.6)。また、叩解が進んだ LBKP (350 ml CSF) シートの比引張強さは 490 ml CSF より高い値であった。叩解が進むと繊維のフィブリル化が進み、脱水・乾燥工程で繊維と繊維間の結合が形成されやすく、強度の向上につながったと推測される。低密度化効果の大きかった A の比引張強さは著しい低下を示すことが確認された (Fig. 2.7)。

Fig. 2.7 に示すように、抄紙 pH はシートの比引張強さに大きな影響を及ぼしていた。酸性条件では中性条件に比べて比引張強さが低下することが明らかとなった。pH7.5 の抄紙条件で添加率 0.4 % の場合、A、B とも密度が低下したものの、比引張強さの低下は抑制された。しかし、添加率が 0.8 % を超えると比引張強さは減少に転じた。中でも低密度化効果の大きかった A の比引張強さの低下が著しく、最大 25 % 以上の低下が認められた。一方、B の場合には低下の傾向を示したものの、変化は少なかった。酸性条件での比引張強さの低下は、pH の調整に用いた硫酸アルミニウム粒子がセルロース表面上で何らかの結合を形成し、パルプ繊維表面をさらに疎水化した可能性が考えられる。

低密度化効果に及ぼす調製温度の影響から (Fig. 2.8)、低密度調整剤 A、B ともシートの低密度化に伴う比引張強さの低下傾向が認められるものの、調製温度を 40°C した場合のシートの比引張強さがある程度維持されていることが明らかとなった。Fig. 2.26(p.53) に示されるパルプの保水度の結果から、15°C で A または B を添加すると保水度が低下したが、40°C の場合にはほとんど低下していなかった。これは、40°C では繊維の膨潤性が維持され、繊維表面に水分を保持する繊維が増えたことによって、脱水・乾燥過程で結合が形成されやすくなったと考えられる。一方、23°C でシートを乾燥した場合には、乾燥温度による繊維のダメージが少なく、繊維の保水度の変化が認められなかったが、調整段階で低密度調整剤が繊維間結合の形成を妨げたことが推測され、結果としてシートの比引張強さの低下につながったと考えられる (Fig. 2.9)。以上の結果は、低密度調整剤がその機能を発現するためには脱水及び乾燥条件が極めて重要であることが示唆され、化学構造の違いによって部分的に繊維表面を覆う説や、あるいは分子粒子として残留し、

乾燥工程で繊維表面に広がるという説があり、そのメカニズムはまだ明らかではない<sup>1)</sup>。

プレス条件が比引張強さに与える影響は低密度化効果の結果と一致する結果となった (Fig. 2.10)。

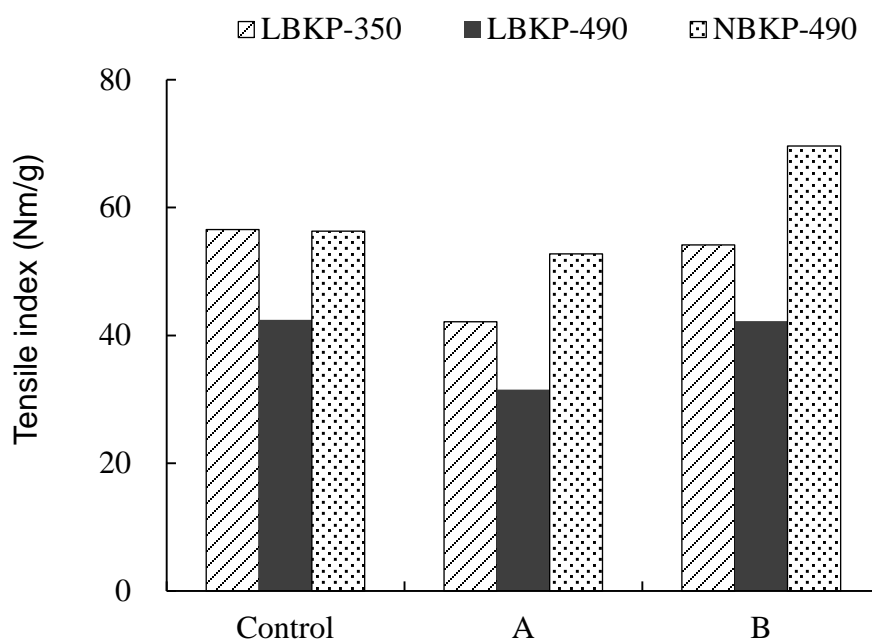


Fig. 2.6 Changes in tensile index of sheet prepared from various pulps when 0.8 % bulking promoter is added.

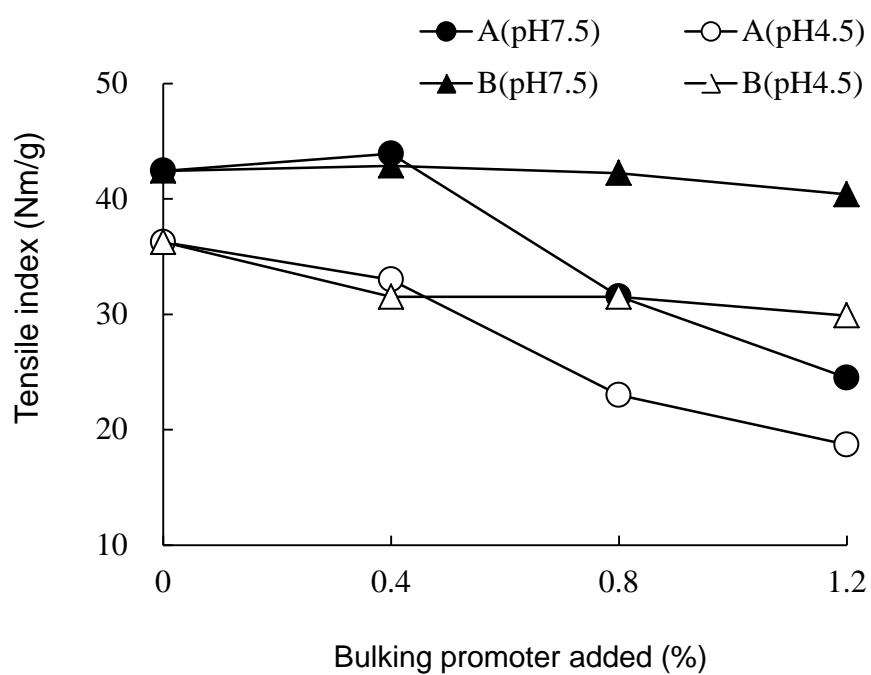


Fig. 2.7 Effects of addition of bulking promoter on sheet tensile index.

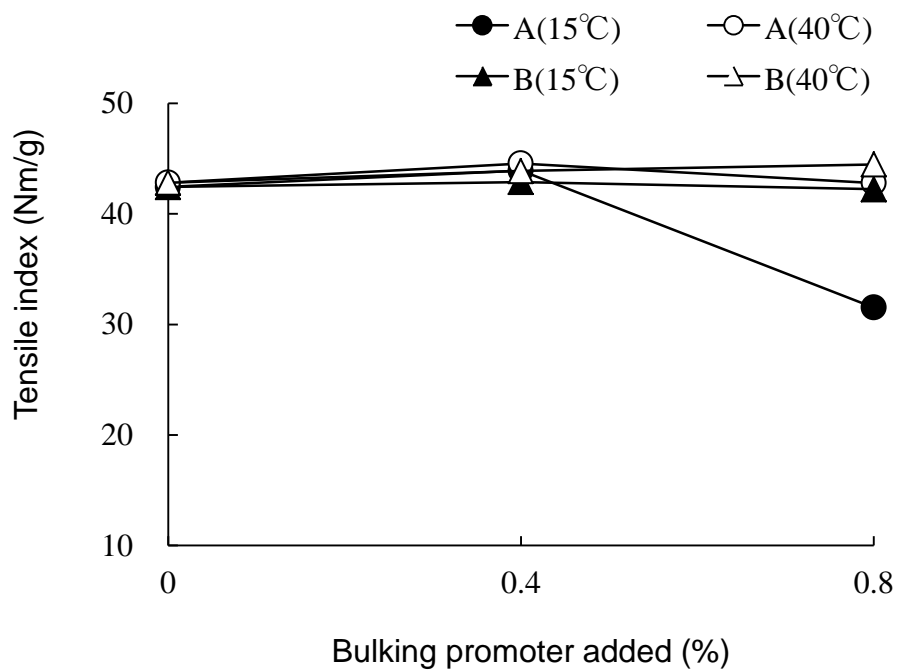


Fig. 2.8 Effects of temperatures of stock preparation on sheet tensile index.



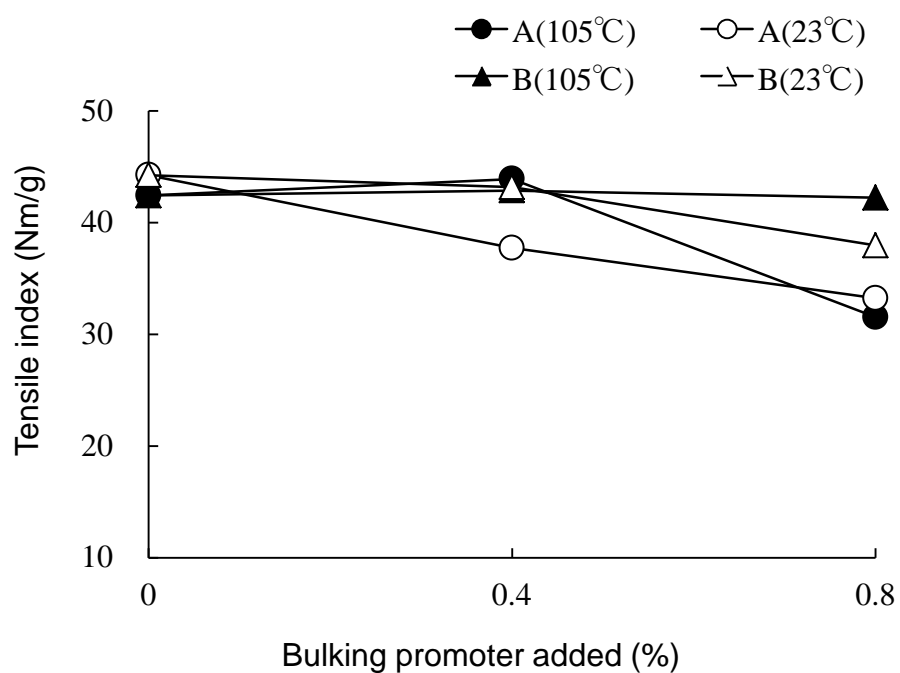


Fig. 2.9 Effects of temperature of sheet drying on sheet tensile index.

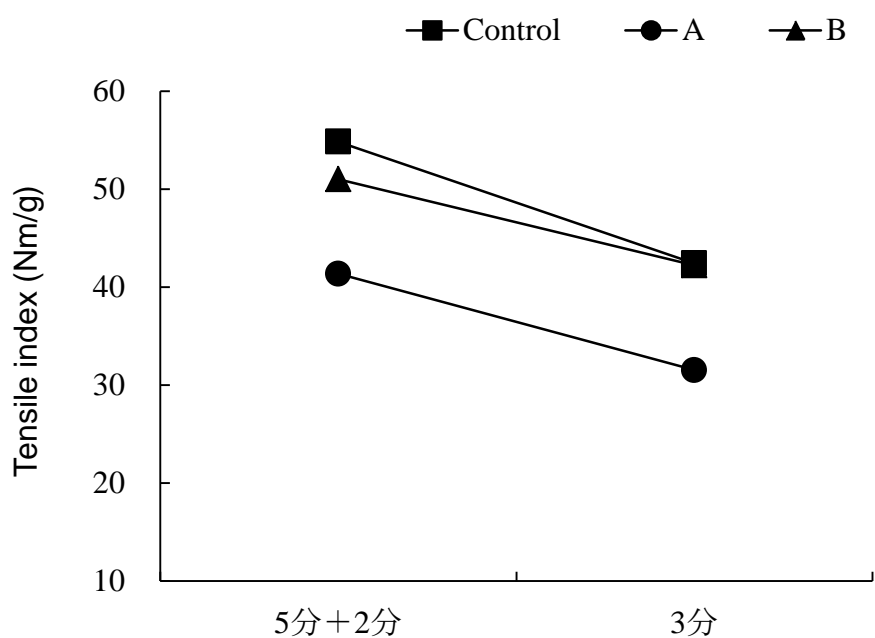


Fig. 2.10 Effects of pressure of wet sheet on sheet tensile index.

## (2) ゼロспан引張強さ

ゼロспан比引張強さは単繊維強度の指標となることが知られている。低密度調整剤 A は、LBKP の場合シートのゼロспан比引張強さを低下させたが、NBKP の場合においてはわずかに増加させる傾向にあった。一方、低密度調整剤 B は LBKP、NBKP いずれの場合においてもわずかに増加させる傾向が確認された (Fig. 2.11)。また、LBKP の異なるろ水度の場合も同じ傾向であった。全体的に、低密度調整剤の添加によってシートのゼロспан比引張強さには大きな影響はなかった。また、酸性条件の場合においても、わずかに低下の傾向にあるものの、重大な影響は認められなかった (Fig. 2.12)。従って、前述の Page の式に基づいて考えると、シートの比引張強さの低下は主に繊維間結合力に依存する可能性が高くなる。添加率 0.4 % の A の場合 (Fig. 2.7)、比引張強さのわずかな増加はおそらく Fig. 2.12 のゼロспан比引張強さのわずかな増加によると推測される。

Page<sup>3)</sup>は、紙の引張強さが単繊維強度と繊維間結合の影響を受けることを報告している。通常の引張試験において、破断が生じる際に破断線上のパルプには結合が切断され、そのまま片方に引抜かれてしまう繊維と、繊維自体が切断されてしまう二種類の繊維がある。引張強さが強いほど切断される繊維の割合が増加すると言われ、単繊維強度と引張強さの関係は重要になる。

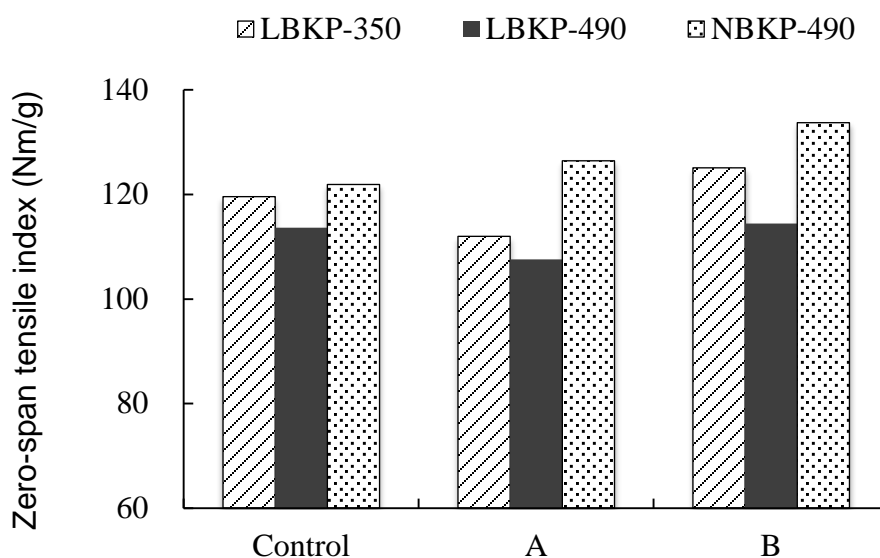


Fig. 2.11 Changes in zero-span tensile index of sheet prepared from various pulps when 0.8 % bulking promoter is added.

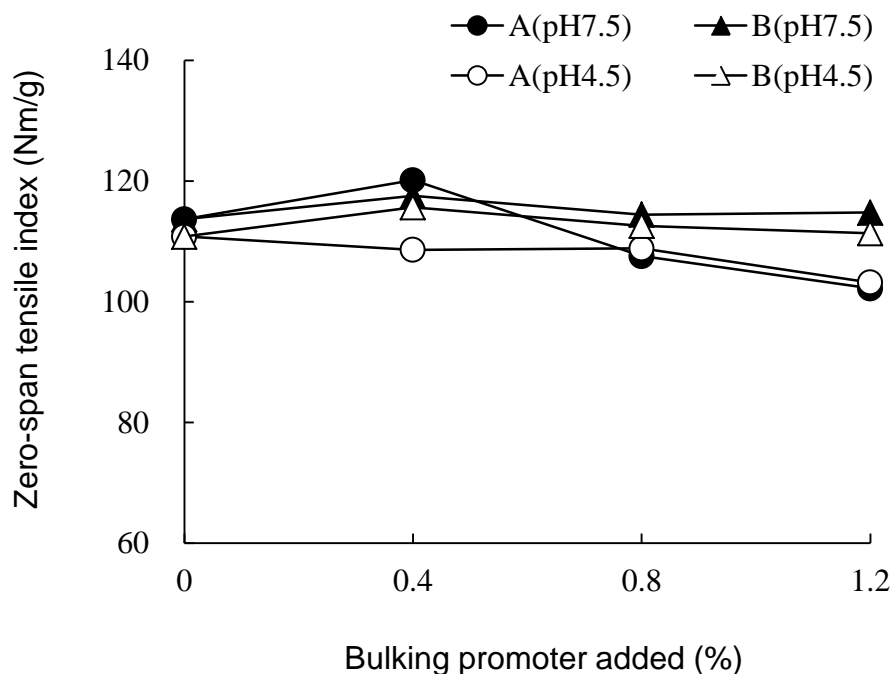


Fig. 2.12 Effects of addition of bulking promoter on sheet zero-span tensile index.

### (3) 引裂強さ

繊維長、シーートの破断に関与する繊維の総数、繊維間結合の数などは引裂強さに影響を及ぼす要素であり、Clark<sup>9)</sup>は繊維長の依存が強い指標であると主張した。

$$\text{Tear Index} = K Z^{1.0} S^{0.5} L^{1.5} G^{0.5} V^{-1.0}$$

K：パルプの種類に影響される定数

Z：ゼロスパン引張強さ

S：凝集度

L：重量平均繊維長

G：粗度

V：Tappi 標準比容積

しかし、通常 LBKP の平均繊維長は約 1 mm で、NBKP に比べてかなり短い。従って、LBKP 手すき紙の引裂強さは繊維長だけではなく、繊維間結合力の影響も受けやすいとされている。

LBKP と NBKP における比引裂強さの結果は比引張強さと異なる傾向を示した (Fig. 2.13)。NBKP の場合、低密度調整剤 A の添加は比引裂強さをわずかに増加させているのに対し、B は低下させることが確認された。比較的長い NBKP の繊維に対し、B の添加が何らかの影響を与える可能性が示唆される。叩解が進んだ LBKP (350 ml CSF) の比引裂強さは 490 ml CSF より高い値であり、比引張強さの結果と一致する結果であった。また、酸性条件の場合は、中性条件に比べてわずかに低下していた (Fig. 2.14)。

### (4) 比散乱係数

比散乱係数は、光の散乱に利用できる自由表面積に強く依存すると

言われている<sup>10)</sup>。一般に、繊維間結合が発達した紙では自由表面積が減少し、比散乱係数の値は減少する。比散乱係数は一般的に繊維間結合の指標とされ、値が低くなるほど繊維間結合面積が多いと考えられている。

低密度化に伴いシートの比引張強さの低下が大きかった A の場合、LBKP 及び NBKP、あるいは異なるろ水度の LBKP において、比散乱係数の増加が確認されたが、B の比散乱係数には明白な変化が見られなかった (Fig. 2.15)。中性条件、酸性条件ともシートの比散乱係数は A の添加率の増加とともに増加する傾向にあり、その傾向は酸性条件の場合に顕著であった (Fig. 2.16)。

比散乱係数の結果は、低密度調整剤添加の多くの場合、シートの繊維間結合が減少していることを示唆している。特に、添加率を 0.8 % まで増加させると比散乱係数の上昇が確認され、繊維間結合面積が大幅に減少したものと考えられる。従って、低密度調整剤の添加によるシートの比引張強さの低下は繊維間結合力の低下に大きく依存していることになる。低密度調整剤の添加は、パルプ繊維に疎水性を与え、脱水工程でパルプ繊維間の強固な紙層の形成を防ぐことで、シート中の空隙が多くなり、比散乱係数が増加したと推測される。しかし、ゼロスパン比引張強さにも影響があるものの、さらなる評価が必要でなる。

## (5) 透気度

透気度は紙の密度、地合、吸水性、強度及び印刷適性などに関連しており、紙の重要な性質の一つである。透気度は紙を通過する空気に対する抵抗性であり、低密度調整剤の添加は透気度を向上させるとされている<sup>11)</sup>。

透気度の結果を Fig. 2.17 と Fig. 2.18 に示す。NBKP の場合、低密度調整剤の添加はシートの透気度をわずかに低下させ、LBKP に比べると低い値にあった。おそらく、比較的長い繊維の NBKP の場合は、シート密度が高く、比引張強さも高いことが原因であると考えられる。同じ LBKP においては、叩解が進むと繊維間結合が形成しやすく、シート中の空隙が少なくなるため、350 ml CSF からのシートの透気性が低くなったと推測される。中性条件と酸性条件の場合の差はほとんど見られなかった。LBKP において低密度調整剤 A の添加は、シートの透気度を増加させたが、B の添加はほとんど変化しなかったことから、低密度化効果の大きい A がシートの空隙を増加させた可能性が示唆された。

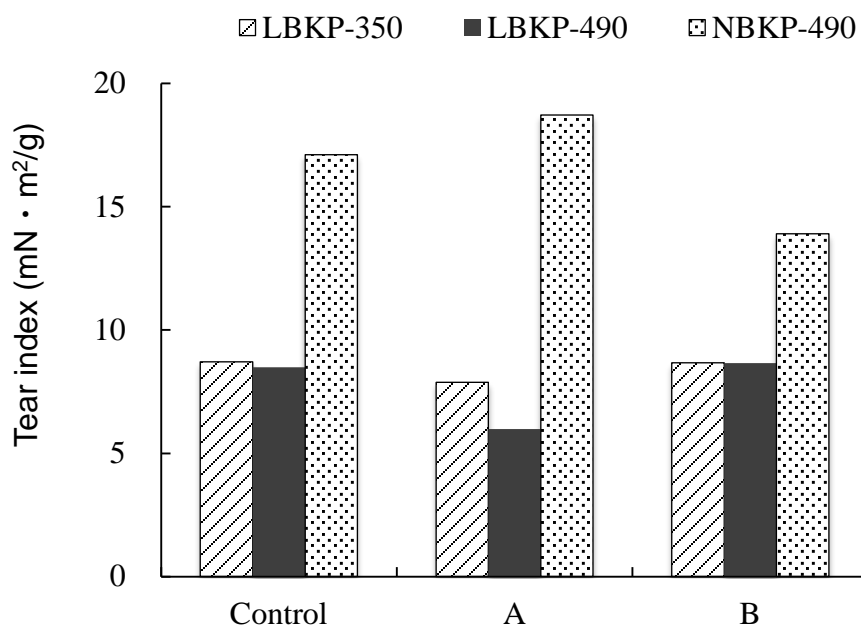


Fig. 2.13 Changes in tear index of sheet prepared from various pulps when 0.8 % bulking promoter is added.

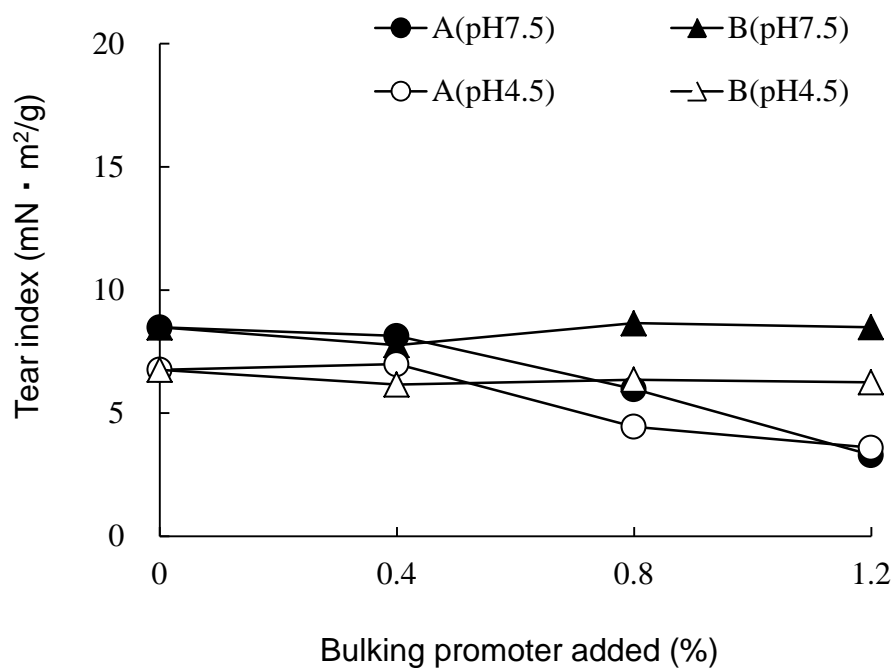


Fig. 2.14 Effects of addition of bulking promoter on sheet tear index.

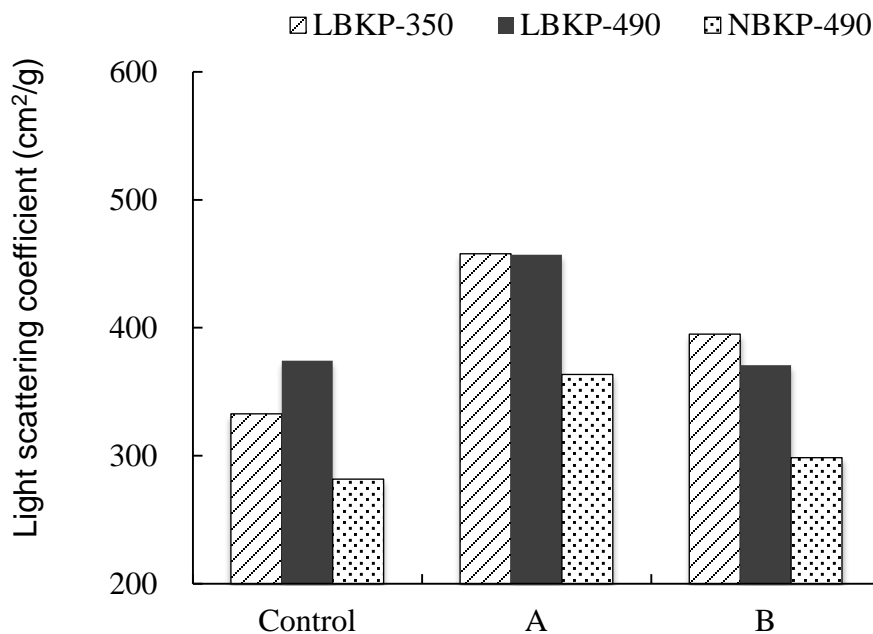


Fig. 2.15 Changes in light scattering coefficient of sheet prepared from various pulps when 0.8 % bulking promoter is added.

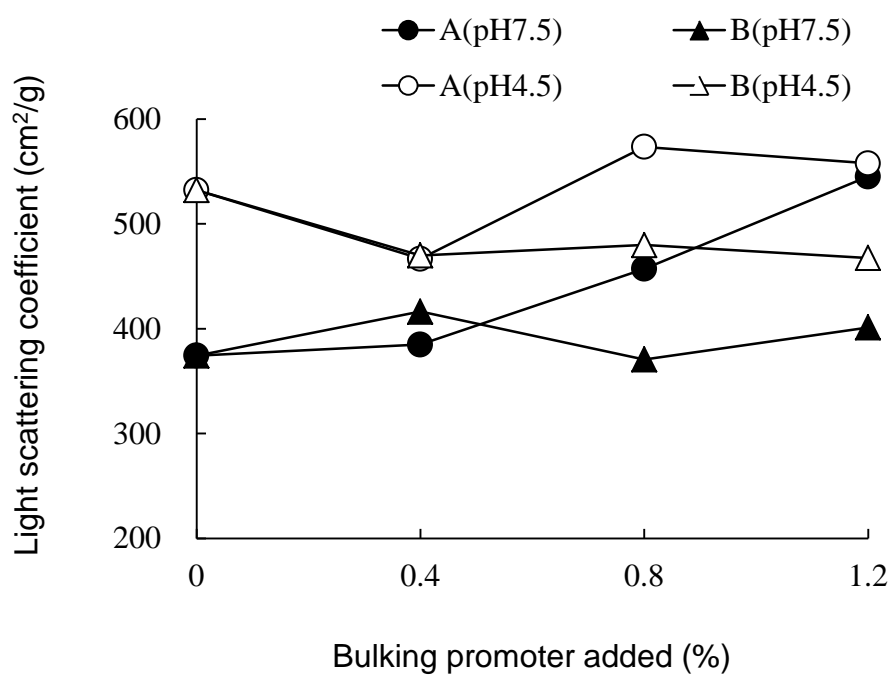


Fig. 2.16 Effects of addition of bulking promoter on sheet light scattering coefficient.



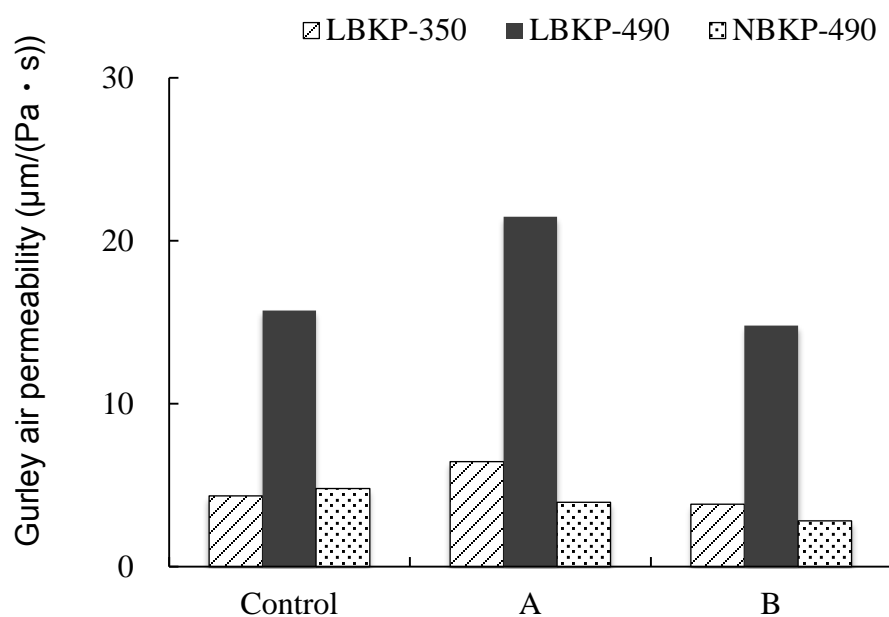


Fig. 2.17 Changes in Gurley air permeability of sheet prepared from various pulps when 0.8 % bulking promoter is added.

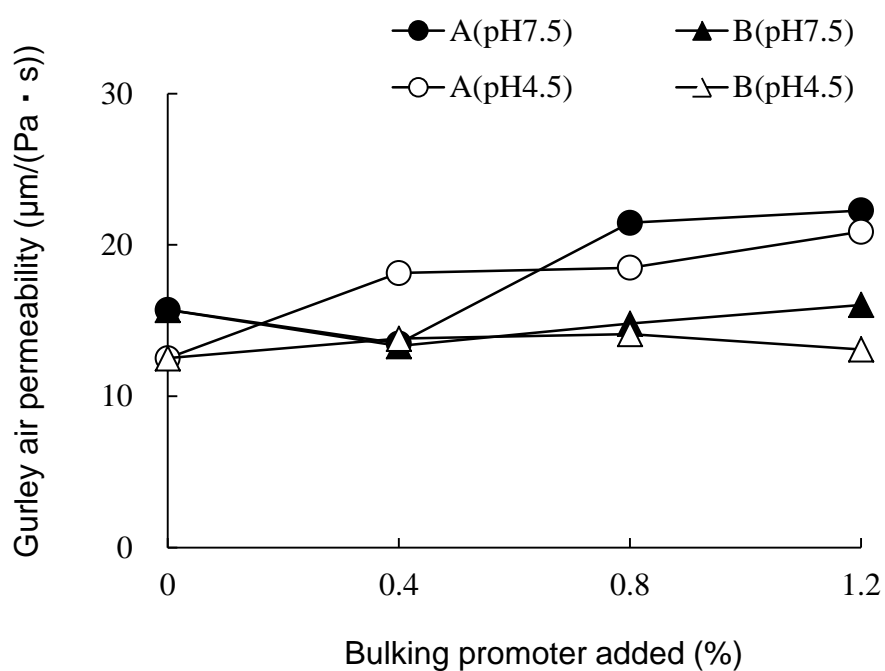


Fig. 2.18 Effects of addition of bulking promoter on sheet Gurley air permeability.

### 3.2 シート断面の観察 (SEM)

SEM を用いたシートの断面写真 Fig. 2.19 から、低密度調整剤の添加シートの紙厚増加効果が確認され、低密度化効果が大きいほど紙厚増加も大きいことが明らかとなった。低密度調整剤 A の場合、いずれの抄紙条件においても繊維は若干膨潤していることが確認され、紙厚増加効果は明白であった。また、B の場合、中性条件に比べて酸性条件と 23℃ の乾燥条件の場合に紙厚増加効果が大きく、シートの低密度化の結果と一致した。低密度調整剤の添加はシートの繊維間空隙を広げるとされるが<sup>12)</sup>、今回の SEM 写真からこのようなシートの細孔空隙の明白な広がりには観察できなかつたことから、低密度調整剤の添加は繊維間の空隙ばかりではなく、繊維壁など繊維内部へも影響している可能性が推測された。

パルプ懸濁液に硫酸アルミニウムを添加した酸性抄紙条件 (pH4.3) の場合、パルプ繊維表面のセルロースマイクロフィブリルの上に粒子状のアルミニウム成分が一部凝集、定着することは報告されている<sup>13)</sup>。この場合、セルロース表面とアルミニウム凝集体の間は何らかのイオン結合あるいは疎水結合が存在しているため、攪拌によって除去されることはないとしている。本実験の抄紙 pH は硫酸アルミニウムを添加して得られたため、pH4.5 の酸性条件において紙厚増加効果が中性より大きかったことは、低密度調整剤と硫酸アルミニウム両方の影響が考えられる。

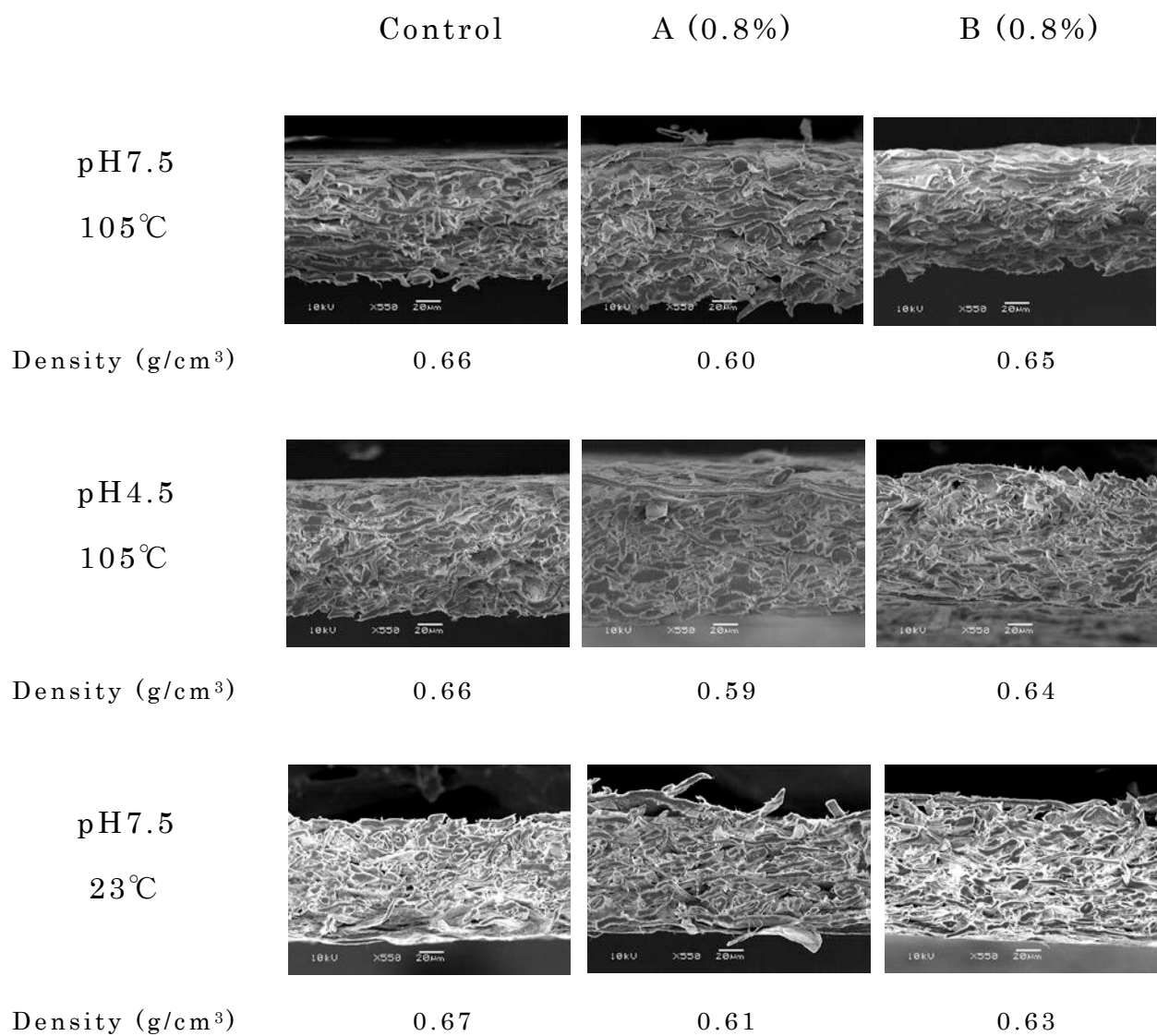


Fig. 2.19 Scanning electron microphotographs of cross-section of handsheets prepared from LBKP (490 ml CSF). (Temperature of stock preparation: 15°C)

### 3.3 シートの空隙構造及び細孔分布

紙は多孔質であり、その空隙は紙の内層全体にわたって分布している毛細管空隙、紙の表面部分に存在する孔、及び紙の内層に含まれるやや大きな空隙となっている<sup>14)</sup>。

紙の空隙の細孔分布を精度よく測定できる方法として、水銀圧入法を用いた。また、低圧領域（大気圧 15 psia 以下）では試験片の重なりによる間隙が測定値に影響を与えることを考え、15 psia 以上の測定圧力で得られたデータのみを採用した。この方法は、様々な半径の円筒状毛細管の規制正しい集束系を想定し管径、管長を基礎として表現している。しかし、紙の空隙構造は非常に複雑で、紙の表面から裏面へ貫通している空隙もあれば屈曲の著しいものや、孔径変化の以上のものの、分岐また合一するものなどもあり、さらに閉管状の bottle 構造の空隙、繊維－繊維間の複雑な形状の空隙紙面や繊維表面の微細な凹凸や繊維のルーメン、壁孔、フィブリル間の微細空隙などがあり、その種類、形状、大きさなどが多種多様であることを配慮しなければならない。水銀圧入法による紙の空隙構造の測定では、水銀圧入の初期において、水銀は試験片の相互の間隙及び試料表面の比較的大きいくぼみを充填し、圧入圧力がより大きくなると、紙層内の相互に連結した繊維－繊維間の空隙への圧入がはじまり、さらに高い圧入圧力では繊維間結合周辺空隙、繊維の内腔及びピットチャンバーなどへの水銀を圧入すると推定される。水銀圧入法を紙に適用する場合、測定中における試料の変形が懸念されるが、繊維の圧壊を生ずる超高压領域を除き、変形を示唆するデータは見当たらない。また、手すきシートの水銀の退出曲線から繊維の内腔部分、壁孔部分への水銀の残留が確認された<sup>15)</sup>。

水銀圧入法による紙シートの細孔容積累積曲線を Fig. 2.20 から Fig. 2.22 に示す。ほとんどの条件において、全細孔容積の増加は低密度化効果と一致する結果であった。低密度化効果が大きかった A は B に比べて、細孔容積と空隙率が大きいことが確認された。シートの細孔容積曲線において、低圧側に当たる細孔直径 20  $\mu\text{m}$  以上でのなだらかな上昇部分は、試料表面のくぼみや試料の重なり合いによる空隙への水銀の圧入である。容積累積曲線の急激な立ち上がりとそれに続く急上昇部分は、繊維間空隙への水銀の圧入に相当する。この部分でシートの細孔直径のピークが現れ、水銀は紙層の全域にほぼ圧入される。高圧部になると、容積累積曲線は再びなだらかになる。この時点では繊維間結合の周辺、繊維固有の微細空隙、細胞壁及び細胞内腔などへの水銀の圧入を意味する<sup>16)</sup>。いずれの条件においても A の場合はシートの細孔容積が大きいことが明らかとなった。また、pH4.5 の酸性抄紙条件のほうが中性条件に比べてわずかに大きい値を示した。細孔容積の結果から、低密度調整剤 A の添加シートは抄紙条件の影響を受けにくいことになる。一方、B の場合は 23°C のシート乾燥条件で細孔容積が増加し、105°C の乾燥条件に比べて低密度化の発現及び細孔空隙の増加に有効であることが示唆された。

水銀圧入法の測定からいずれの試料においても、シートの細孔直径の大半が 1~20  $\mu\text{m}$  の範囲に分布していることが確認された。Fig. 2.23 には、標準試料における未処理及び A、B 添加シートの細孔直径分布を示す。未処理シートの 4~6  $\mu\text{m}$  付近の細孔直径と比べ、A、B 添加シートのピークが分離し、細孔直径ピークがより大きいほうとより小さいほうへシフトしたことが確認された。そして、低密度化効果が大きかった A 添加シートの細孔直径ピークは高く、幅広い分布を示したのに

対し、B 添加シートの細孔直径分布では未処理シートよりやや鋭い分布を示した。また、A、B 添加シートで、細孔直径 1  $\mu\text{m}$  付近の細孔の増加が確認され、繊維間結合の周辺、繊維内部空隙などへの影響が考えられる。

抄紙条件が pH7.5 で調製し 105°C で乾燥したシート、pH4.5 で調製し 105°C で乾燥したシート、pH7.5 で調製し 23°C で乾燥したシートについて、低密度調整剤 A、B 添加シートの細孔直径分布を Fig. 2.24 にそれぞれ示す。低密度調整剤 A を添加すると、細孔直径 4~8  $\mu\text{m}$  付近で細孔直径のピークが現れている。105°C の乾燥シートは鋭いピークが得られ、細孔容積も大きいことから、23°C 乾燥条件より低密度化効果を発現したものと考えられる。pH4.5 の抄紙条件において細孔直径ピークは小さくなるが、細孔分布を見ると 8  $\mu\text{m}$  より大きい細孔と 4  $\mu\text{m}$  より小さい細孔が増加し、幅広くなったことから、Fig. 2.21 に示された細孔容積の増加は主にこの領域における細孔の増加によるものである。しかし、B 添加シートの細孔直径のピークは 4~6  $\mu\text{m}$  付近であり、その範囲は A より狭かった。23°C の乾燥シートでは細孔直径のピークが高く、105°C の乾燥シートより小さい細孔へとシフトしたことから、細孔容積の増加は細孔直径ピークより小さい細孔の増加による。また、23°C の乾燥条件での低密度調整剤 B の低密度化効果が大きいことが確認されている。23°C の乾燥シートで細孔直径のピークがより小さい細孔へシフトする現象は A の添加においても確認され、105°C のシート乾燥条件で表面の小さい細孔が閉じられたことを示唆する。また、pH4.5 で調製した A、B 添加のシートにおいて、細孔直径 0.1~1  $\mu\text{m}$  付近で細孔の増加が確認された。

本章では、調製温度 40°C の場合の細孔直径分布を示していないが、

調製温度 15°C に比べて細孔直径のピーク範囲が狭くなっていた。特に、低密度化効果が大きく、比引張強さがある程度維持されていた調製温度 40°C の条件における A の場合、細孔直径のピークが調製温度 15°C のピーク範囲 4~8  $\mu\text{m}$  から狭くなり、0.1~1  $\mu\text{m}$  付近の細孔直径が少なくなっていた。シート強度との相関については更に詳しい検討が必要である。

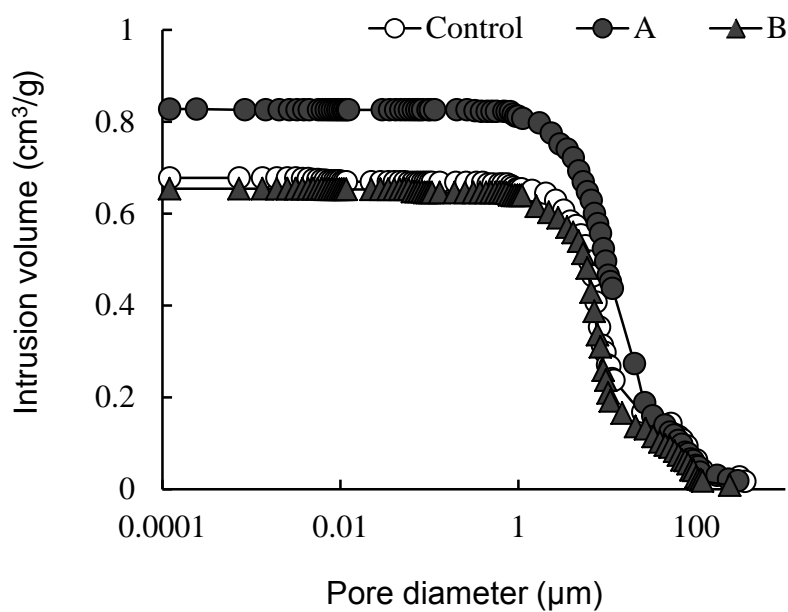


Fig. 2.20 Effects of addition of 0.8 % bulking promoters on total pore volume of handsheet determined by mercury porosimetry. (Stock pH: 7.5, Temperature of stock preparation: 15°C, Temperature of sheet drying: 105°C)

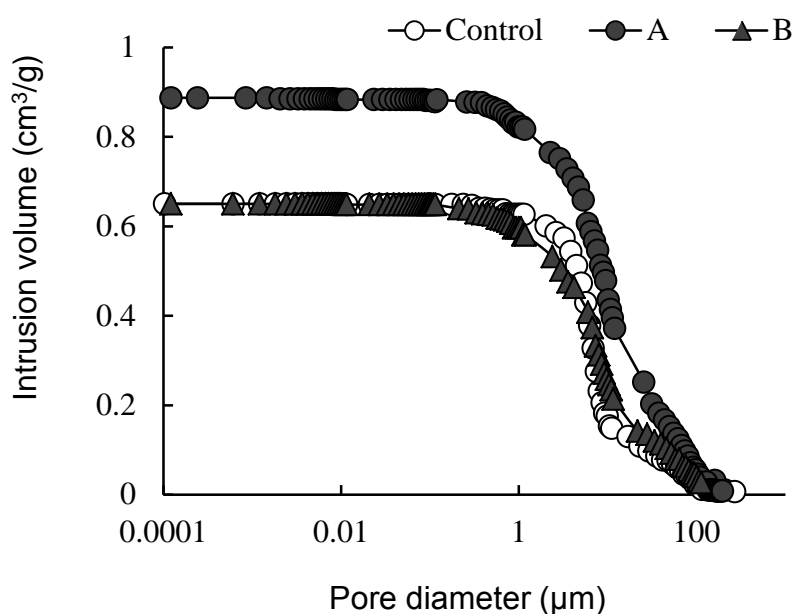


Fig. 2.21 Effects of addition of 0.8 % bulking promoters on total pore volume of handsheet determined by mercury porosimetry. (Stock pH: 4.5, Temperature of stock preparation: 15°C, Temperature of sheet drying 105°C)



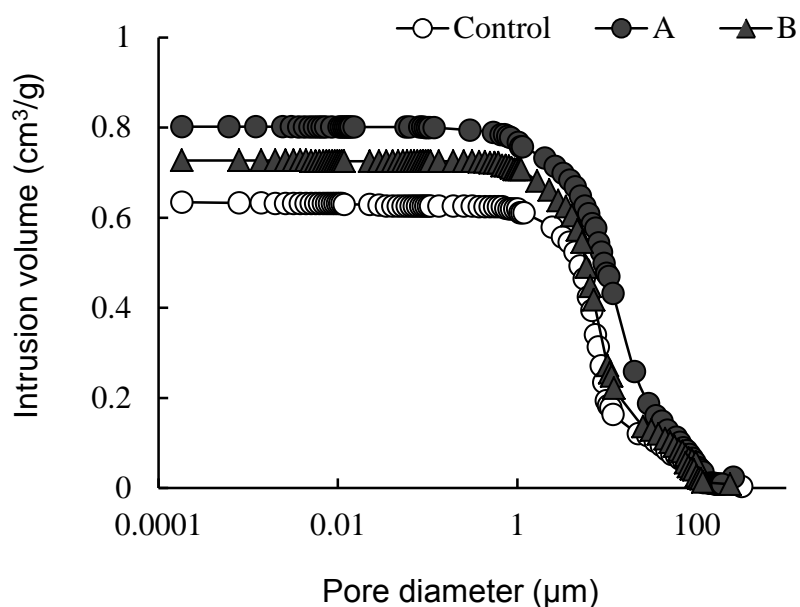


Fig. 2.22 Effects of addition of 0.8 % bulking promoters on total pore volume of handsheet determined by mercury porosimetry. (Stock pH: 7.5, Temperature of stock preparation: 15°C, Temperature of sheet drying 23°C)

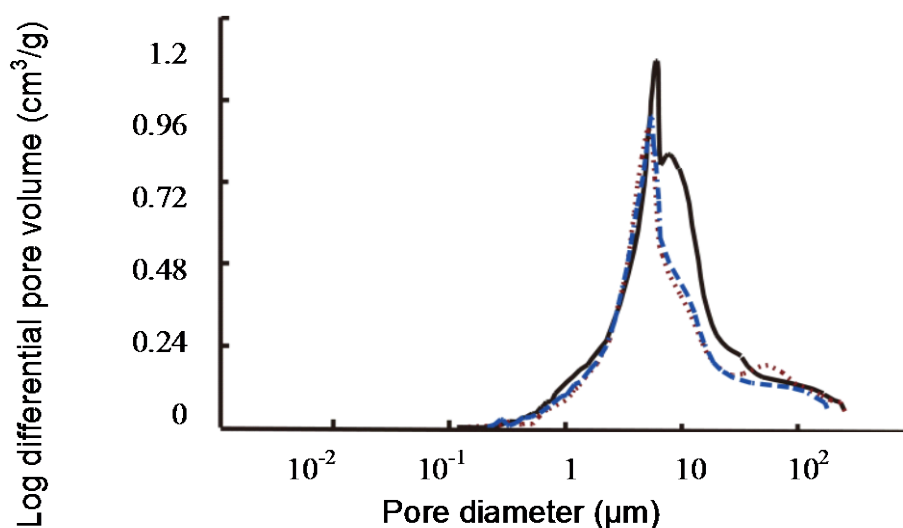


Fig. 2.23 Effects of addition of 0.8 % bulking promoters on pore diameter of handsheet determined by mercury porosimetry. (-----: Control, —: A, — — —: B) (Stock pH: 7.5, Temperature of stock preparation: 15°C, Temperature of sheet drying: 105°C)

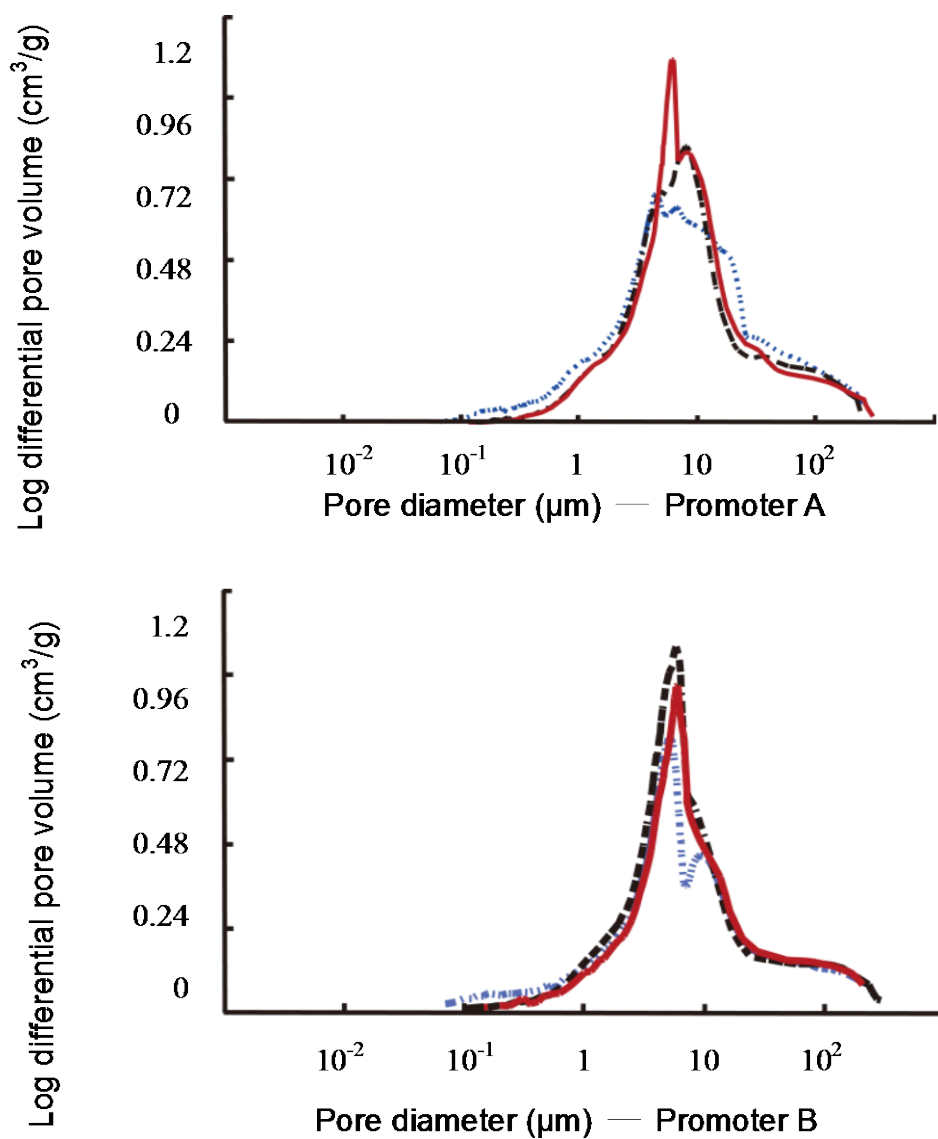


Fig. 2.24 Effects of addition of 0.8 % bulking promoter on pore diameter of handsheet determined by mercury porosimetry. (—: Stock pH: 7.5, Temperature of stock preparation: 15°C, Temperature of sheet drying: 105°C; - - - - -: Stock pH: 4.5, Temperature of stock preparation: 15°C, Temperature of sheet drying: 105°C; — — —: Stock pH: 7.5, Temperature of stock preparation: 15°C, Temperature of sheet drying: 23°C)

### 3.4 低密度調整剤の定着量

シートの低密度化に及ぼすシートへの低密度調整剤の歩留まり測定には、クロロホルムによるソックスレー抽出を用いた。結果を Table 2.1 に示す。ここで、手すきシート中の低密度調整剤がクロロホルム抽出によって全量抽出されることを確認した。手すきシートにおける低密度調整剤の定着率は抄紙 pH にかかわらず、A が約 70 %、B が約 25 % であった。低密度調整剤 A の低密度化効果が B より大きいことはシートへの定着量とも関係すると判断された。脂肪酸ジアミド系である A の場合、水に均一に分散でき、表面張力も低いため繊維表面へ定着しやすいと考えられる。一方、B の場合は疎水性が強く、水中で大きい粒子となり、水に均一に分散しないため定着率が低いと推測される。

Table 2.1 Changes in sheet density and chloroform extractive content of handsheets

Bulking promoter	pH7.5		pH4.5	
	Sheet density (g/cm <sup>3</sup> )	Chloroform extractive content (%)	Sheet density (g/cm <sup>3</sup> )	Chloroform extractive content (%)
Control	0.66	—	0.66	—
A	0.60	0.58	0.59	0.57
B	0.65	0.23	0.64	0.18

\* A, B added at 0.8 %

### 3.5 パルプ保水度への影響

保水度は繊維の膨潤性の指標とされる。繊維表面に水分を保持できる繊維は水素結合が増え、強い結合を得ることができると予想される。

低密度調整剤 A、B の添加率に伴うパルプの保水度は、B の場合多少の変化が見られたものの、ほとんど影響はなかった (Fig. 2.25)。酸性条件において未処理パルプの保水度の低下は、硫酸アルミニウムの添加による酸性抄紙条件で、パルプの親水基であるカルボキシル基は疎水性のアルミニウム塩に交換されることによって親水性が低下する説<sup>13)</sup>と一致する結果であった。しかし、pH4.5 の抄紙条件で低密度調整剤 A、B の添加は保水度を向上させたことが確認された (Fig. 2.26)。調製温度 15°C の場合、A または B を添加すると保水度はわずかに低下したが、40°C の場合はほとんど低下していなかった。40°C では繊維の膨潤性が維持され、繊維表面に水分保持力が増加したことによって、繊維間の結合が形成しやすくなることで、ある程度強度の維持にもつながったと考えられる。23°C 乾燥条件の保水度は低密度調整剤添加の有無にかかわらず高い保水度を示した。クラフトパルプは蒸解によりリグニンが除去され、繊維壁にできた空隙へ水が入り込み、繊維が膨潤すると考えられている。しかし、一度乾燥させるとその空隙は閉じ、再び湿潤させても元に戻らない結果繊維は剛直になる。繊維壁に不可逆的な細孔容積の減少が起こり、繊維の微細構造に水が比入込にくく、保水度は減少すると考えられている<sup>17)18)</sup>。

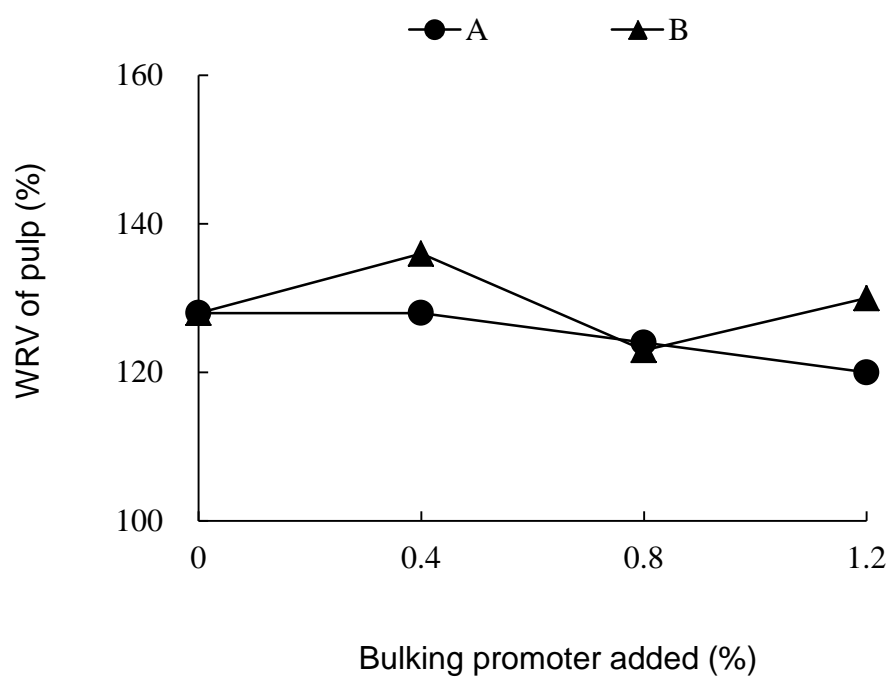


Fig. 2.25 Effects of addition of bulking promoter on pulp WRV.

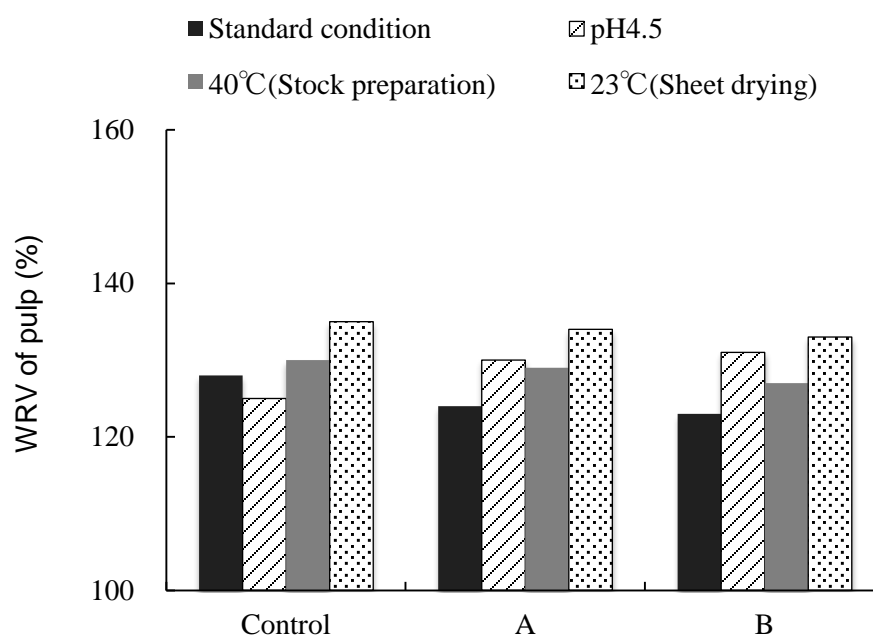


Fig. 2.26 Changes in WRV of pulp prepared from various conditions when 0.8% bulking promoter is added.

### 3.6 Page 式によるシートの繊維間結合の考察

紙シートの強度は、パルプ繊維形態や保水度、繊維間結合など様々な要因が複雑に絡み合った結果であり、加えてシートの引張強さと良い相関があると言われてしているシートの密度や比散乱係数と密接な関係がある。Page 理論では、紙の引張強さと正の関係があるのは単繊維強度、単位面積当たり結合力、相対結合面積、繊維長、ペリメーターであり、また、負の関係があるのは繊維断面積、及び繊維の密度であるとされる。シート中の繊維間結合の形成は、繊維表面の化学的及び物理的性質と、抄紙条件に左右される。

様々な抄紙条件下の手すき紙の密度と引張強さの関係として Fig. 2.27、Fig. 2.28 示す。低密度調整剤 A を添加した場合には、明白な低密度化効果を発現し、それに伴い引張強さも低下している。一方、B の場合は低密度化効果が低く、引張強さの低下も抑制されていた。シートの引張強さと繊維間結合の指標とされている比散乱係数の関係を Fig. 2.29、Fig. 2.30 に示す。比散乱係数の数値が小さくなるほど繊維間結合面積が大きいと考えられ、繊維間結合が強いとされる。添加率による比引張強さの低下が大きい A の場合、中性条件、酸性条件とも比散乱係数の増加が確認された。酸性条件において、低密度調整剤の添加がない試料の比散乱係数の値が高いのは、硫酸アルミニウムの影響によると考えられる。一方、引張強さの低下がほとんどない B の比散乱係数には明白な変化が見られなかった。比散乱係数の増加は繊維間結合面積の減少を示唆するため、本実験における比引張強さの低下が繊維間結合に大きく依存するものと推察される。

ここで、シートの物理特性とともに繊維強度の測定を行うことによって、低密度調整剤の添加に伴う低密度化紙の強度変化を、Page の式

を用いて考察した。Page 式を応用した Cildir ら<sup>4)</sup>の方法 ( $1/T = 1/F + 1/B$ ) に従い、引張強さ  $T$  とゼロスパン引張強さ  $Z$  ( $F = 8 \cdot Z/9$ ) の測定値を代入して  $1/F$  と  $1/B$  を求めた。

低密度化効果が大きかった A について異なる抄紙 pH による  $1/F$ 、 $1/B$  の変化を Fig. 2.31 に示す。いずれの場合にも、A の添加によって繊維強度はほとんど変化しなかったが、 $1/B$  は増加した。調製条件及び抄紙条件の違いによる引張強さの考察から、低密度調整剤を添加した場合に引張強さが低下した原因は繊維間結合力の低下であることが判明した。さらに、酸性抄紙条件における  $1/B$  が中性条件より大きく、増加も大きいことが確認された。酸性抄紙条件において  $1/B$  の増加が大きいことは、B においても同じ結果が得られた (Fig. 2.32)。これは、酸性条件におけるシートの引張強さが中性条件より低くなる結果と一致する。酸性条件で生じた比引張強さの更なる低下は、pH の調整に用いた硫酸アルミニウム成分の粒子がセルロース表面と何らかの結合を形成したことによって<sup>13)</sup>、繊維間結合を妨げたことが原因の一つになると考えられる。シートの引張強さの低下が少なかった B の場合、添加率による繊維強度、繊維間結合力にはほとんど影響がなかった。

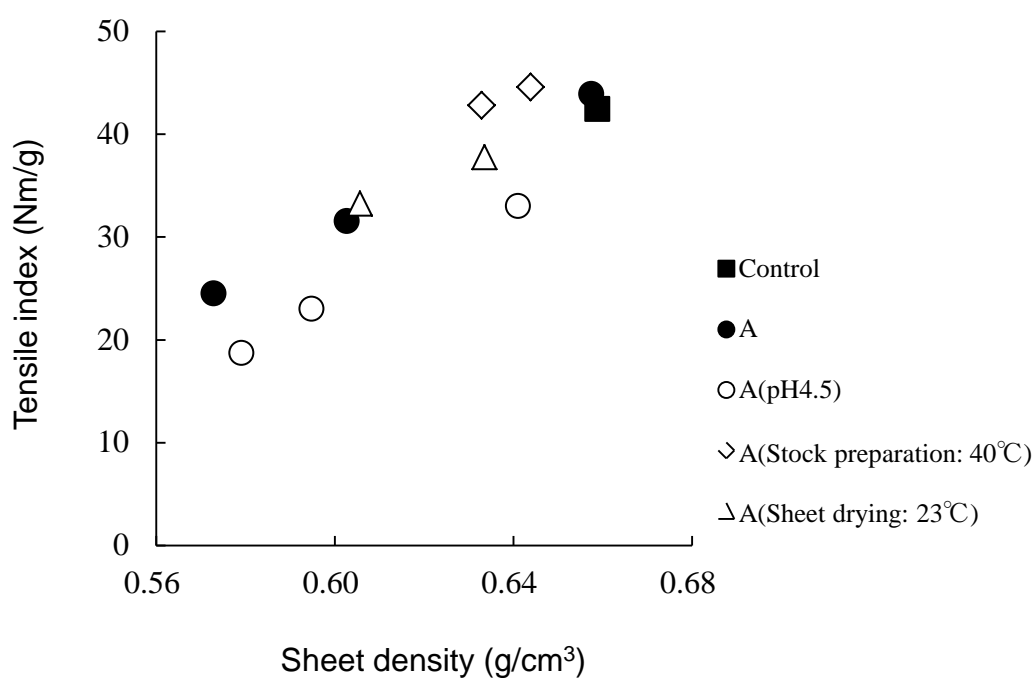


Fig. 2.27 Relationship between sheet density and tensile index of the handsheets prepared with bulking promoter A under various conditions.

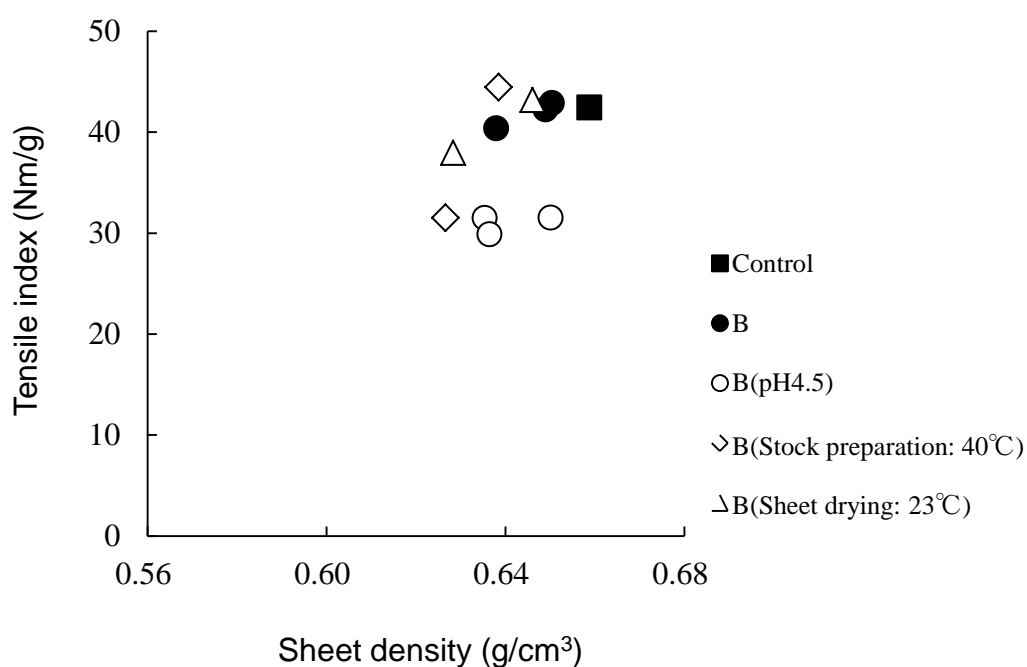


Fig. 2.28 Relationship between sheet density and tensile index of the handsheets prepared with bulking promoter B under various conditions.



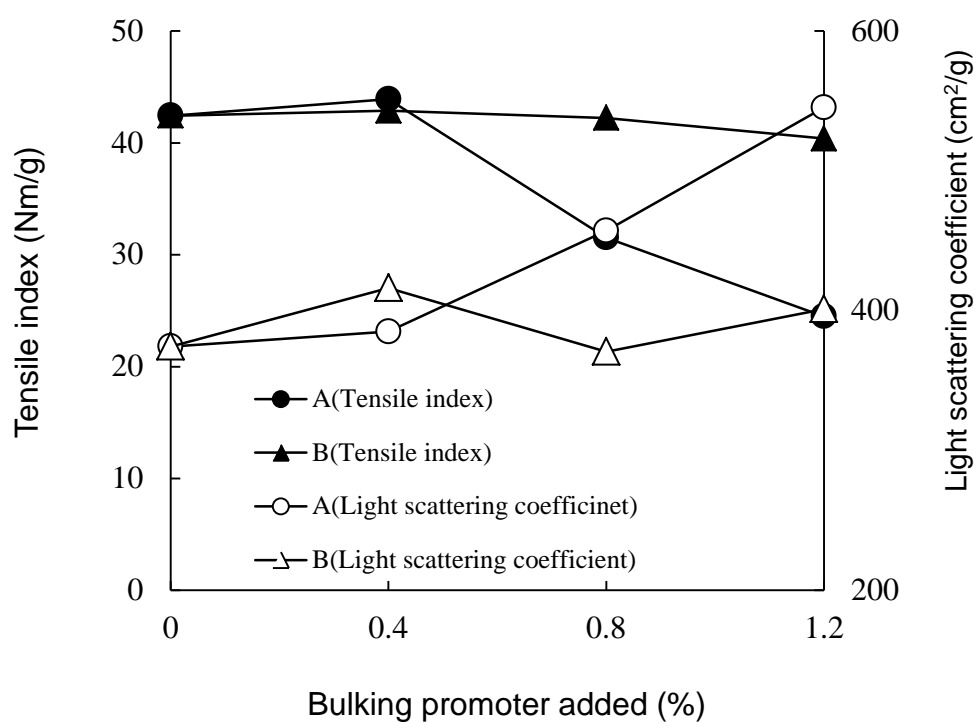


Fig. 2.29 Influence of bulking promoter addition on sheet tensile index and light scattering coefficient of the handsheets prepared from pH7.5 condition.

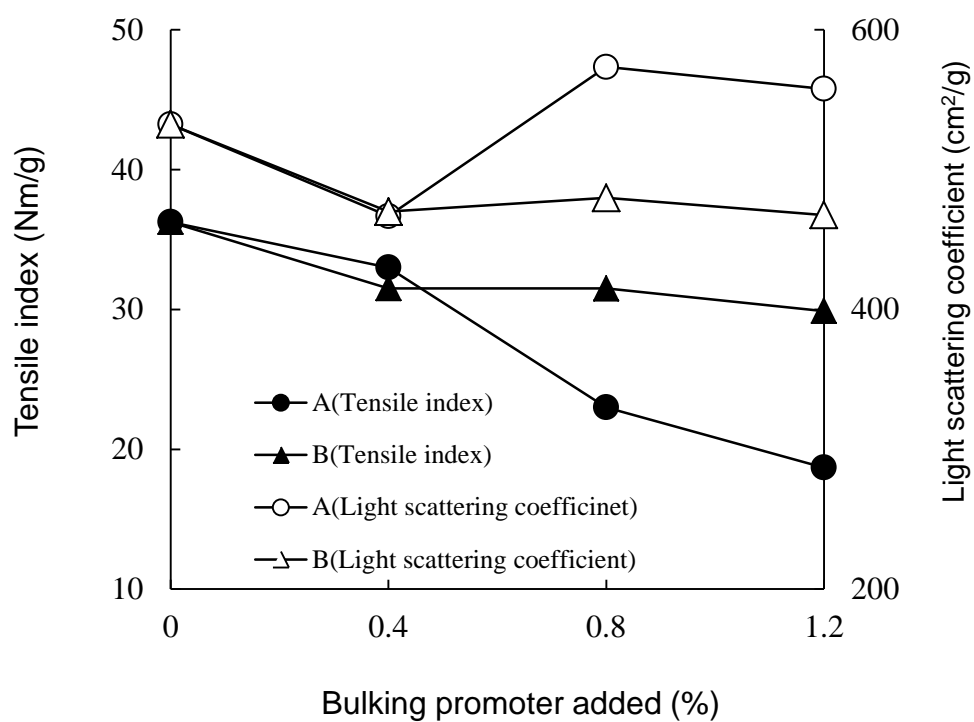


Fig. 2.30 Influence of bulking promoter addition on sheet tensile index and light scattering coefficient of the handsheets prepared from pH4.5 condition.

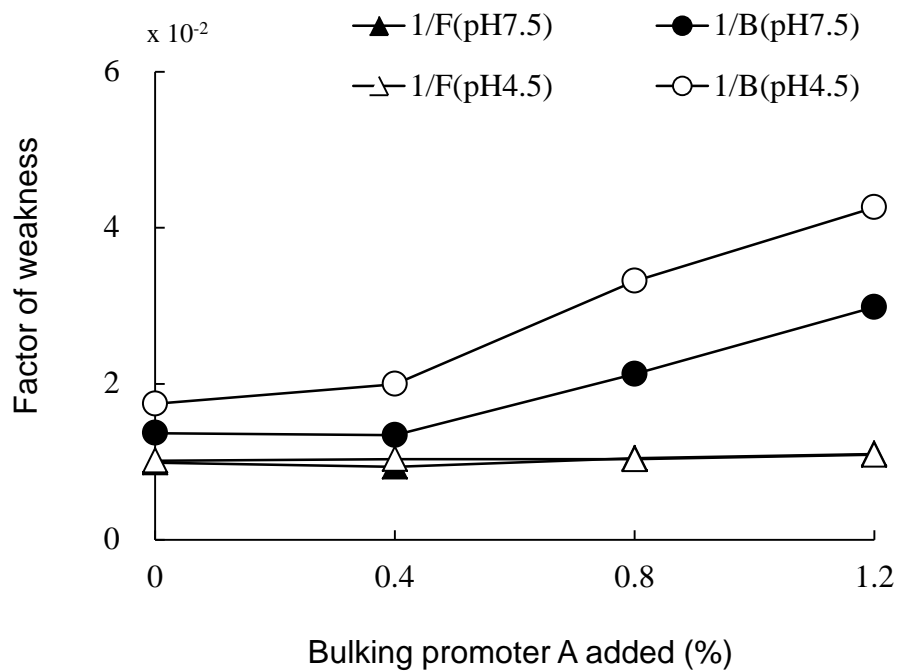


Fig. 2.31 Effects of addition of bulking promoter A on handsheet bonding and fiber weakness.

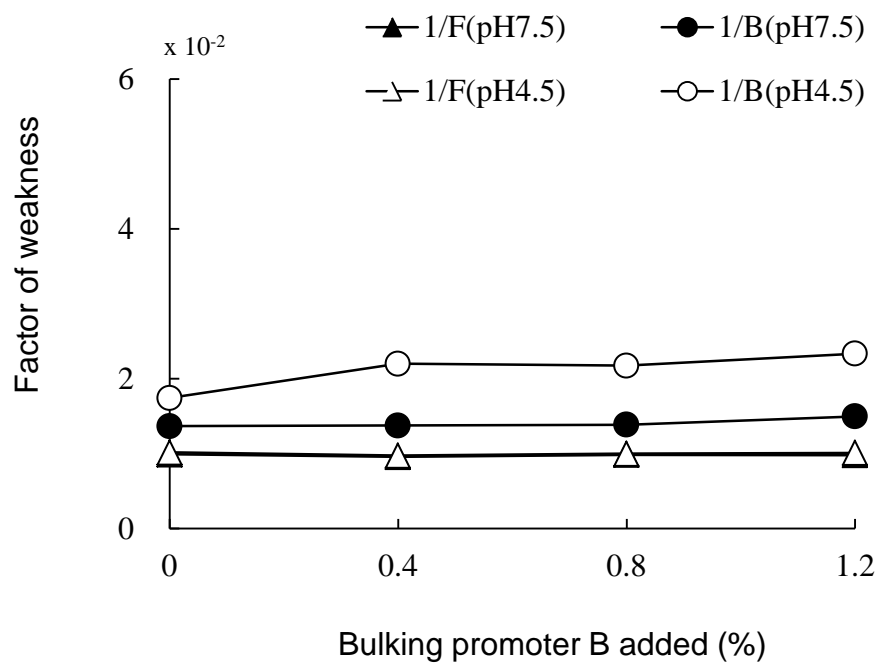


Fig. 2.32 Effects of addition of bulking promoter B on handsheet bonding and fiber weakness.

#### 4. まとめ

低密度調整剤の添加によるシートの密度と諸特性、空隙構造の変化、紙の強度に及ぼす低密度調整剤添加の影響、さらに繊維間結合の変化について検討を行った。

1. 低密度調整剤の添加量の増加とともにシートの密度は低下する傾向を示し、それに伴ってシートの引張強さの低下が認められた。脂肪酸ジアミド系の低密度調整剤の低密度化効果が大きかった。
2. Page の式を用いた考察から、シート密度の低下によるシートの引張強さの低下は繊維間結合力の低下が主な要因と判断された。繊維間結合が弱くなるほど高い空隙率のシートが形成され、同時にシートの比散乱係数の増加が確認された。
3. 酸性抄紙条件で調製した低密度調整剤添加シートの引張強さは中性抄紙の場合に比べて小さかった。
4. 低密度調整剤の添加は主として、シートの細孔直径が  $4\sim 6\ \mu\text{m}$  より大きな細孔に当たる繊維間の空隙を増加させることによって低密度化効果が発現することが確認された。また、 $1\ \mu\text{m}$  付近での細孔の増加は繊維間結合周辺、繊維内部空隙への影響も示唆された。低密度化効果が大きいほど高い空隙率を示し、この傾向は SEM 写真によって確認された。

## 引用文献

- 1) Asakura, K., and Isogai, A., Effects of internal addition of fatty acid diamide salts on sheet properties, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **18**(2), 188-193 (2003)
- 2) Robinson, J. V., “Fiber bonding”, in “Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology”, Vol. 2, J. P. Casey, Ed, John Wiley & Sons, Inc. New York, p. 915-963 (1980)
- 3) Page, D.H., A theory for the tensile strength of paper, *TAPPI J*, **52**(4), 674-681 (1969)
- 4) Cildir, H., and Howarth, P., The effect of re-use on paper strength, *Paper Technology*, **13**(5), 333-335 (1972)
- 5) Washburn, E.W., *Proc Natl. Acad. Sci.*, **7**, 115-116 (1921)
- 6) Japan TAPPI Pulp and paper testing method No. 48 : “Paper – Determination of pore volume distribution by mercury intrusion porosimetry”, Japan TAPPI (2000)
- 7) 菊池彩、山崎洋一、第70回紙パルプ研究発表会講演要旨集, (70<sup>th</sup>), 78-81 (2003)
- 8) 瀧下雅之、大塚洋平、新井大二郎、平成18年度紙パルプ技術協会年次代会講演要旨集, 157-164 (2006)
- 9) Clark, James, d’A., “Pulp technology and treatment for paper”, Miller Freeman Publications, Inc. San Francisco, **32**, 680-697 (1978)
- 10) 大江礼三郎ほか、製紙科学, 中外産業調査会, 9-13 (1982)
- 11) Takahashi, H., *Japanese Journal of Paper Technology*, **43**(7),

- 14-17 (2000)
- 12) Sone, N., Matsushima, T., and Kawamura, M., *Japan Tappi Journal*, **59**(9), 60-68 (2005)
- 13) Isogai A., “Material Science of Cellulose”, Univ. Tokyo Press, Japan, p. 139-151 (2001)
- 14) Casey, J. P., “Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology”, Second Edition, Vol. 3, p. 1281 (1961)
- 15) Onogi, Y., Yamauchi, T., Murakami, K., and Imamura R., *Japan Tappi Journal*, **28**(3), 99-107 (1974)
- 16) Murakami, K., “Porous Structure of Paper and Estimation”, in “Science of Papermaking”, R. Oye, M. Usuda, and T. Kadoya, Eds, Tyugaisangyotiyosakai, Tokyo, p. 211-241 (1982)
- 17) Stone, J. E., and Scallan, A. M., Structural model for the cell wall of water-swollen wood pulp fibers based on their accessibility to macromolecules, *Cellulose Chemistry and Technology*, **2**(3), 343-358 (1968)
- 18) Stone, J. E., Scallan, A. M., and Abrahamson, B., Influence of beating on cell wall swelling and internal fibrillation, *Svensk Papperstidning*, **71**(19), 687-694 (1968)

## 第3章 紙のサイズ性に及ぼす 低密度調整剤添加の影響

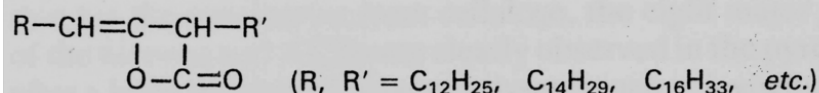
### 1. はじめに

紙は多孔質で、水酸基を持つセルロースを主成分とするため、親水性が高く、吸水性に富んでいる。そのため、用途に応じて耐水性、インキ・水に対する浸透抵抗性を付与したし、また毛羽立ちを防ぐように、紙の表面性を改善する工程が行われ、その工程をサイジングと称する。サイジングには懸濁液の段階で添加する内添サイズ法と、抄紙後の紙の表面に塗布する外添サイズ法がある。表面サイズ剤としては、天然高分子のデンプンやゼラチンなどが古くから用いられたが、今は合成高分子型の表面サイズ剤が多く使用されるようになった。古紙の使用や高収率パルプ使用の増加、また印刷の高速化などにより紙表面強度向上の必要性から表面サイズ剤の重要性も増している<sup>1)</sup>。

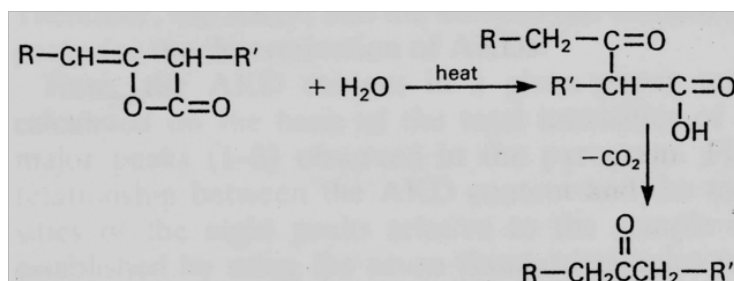
一方、内添サイズ法はウェットエンドサイズ法と言われ、酸性サイズ剤と中性サイズ剤に大別されている。酸性サイズ剤は、ソープ型及びエマルジョン型のロジン系サイズ剤や石油系の合成サイズ剤などがある。中性サイズ剤は、アルキルケテンダイマー (AKD)、アルケニル無水コハク酸 (ASA)、カチオン性ポリマーサイズ剤、ロジン系の中性サイズ剤などがある。製紙産業が酸性から中性への決定的な変化を経て、AKDが中性サイズ剤として頻繁に使用されている。定着剤として、カチオン性ポリマー、デンプンなどが用いられるが、今は自己定着性を持つカチオン性サイズ剤の使用が進められている。一般的に、AKD粒子はセルロースの水酸基と反応し、乾燥中にセルロース繊維と $\beta$ -ケトエステル結合を形成し、結果として疎水基の配向と表面自由エネ

ルギーの低下を生じるとされている。また、AKDサイジングは、沈着（歩留まり）、広がり/表面拡散、繊維表面と反応の三つのステップがあるとされ<sup>2-5)</sup>、従って、このメカニズムはサイジングに欠かせないこととして知られている。

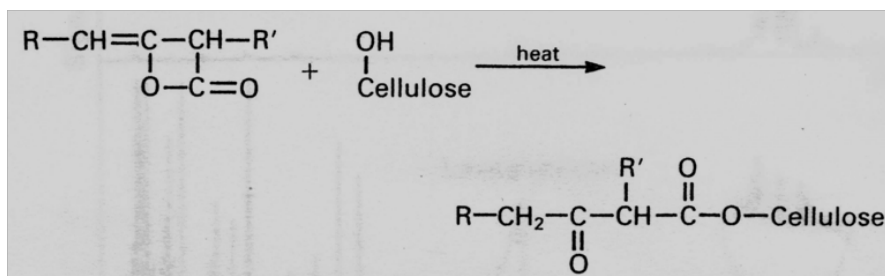
○ AKD



○ AKD 加水分解 → ケトン形成



○ β-ケトエステル形成



また、抄紙中 AKD の重要な反応は水との加水分解反応であり、AKD サイズ紙において多くのサイズ成分は β-ケトエステルを形成するのではなく、初期の加水分解で不安定な β-ケト酸になり、脱炭酸によってケトンを生成し、結果としてケトン分子がサイジングに寄与するという主張もある。そして、AKD とケトンは物理的にシートに閉じ込められ、パルプ繊維に吸着しており、AKD の化学構造は、疎水性のサ



イズ成分を紙シート内に均一に分布させることが必要であるとされている (6-8)。

第2章で述べた低密度調整剤は、パルプ繊維の表面性状を変化させることによってシートの低密度化効果をもたらす薬品であり、今後の用途は大きく拡大していくと思われる。低密度調整剤の添加は併用するサイズ剤の効果を低下させるものが多いが、現在はサイズ性を維持・向上させる低密度調整剤も少なくない。

ここで、第3章においては、中性抄紙条件で低密度調整剤とアルキルケテンダイマー (AKD) を併用添加した場合の、紙の低密度化効果及びサイズ性の変化を評価、検討した。また、二液法によるシート表面における接触角の測定からシートのぬれ性を評価し、表面自由エネルギーを算出して、シートの低密度化効果とサイズ性への関係について考察した。

## 2. 実験方法

低密度調整剤は主に典型的に異なる傾向を示した、A：脂肪酸ジアミド系、C：脂肪酸アミドアミン系薬品について検討した (Table 3.1)。

Table 3.1 Properties of bulking promoters

Bulking promoter	Melting point (°C)	pH	Surface tension (Nm/m)	Particle size (μm)
A	89	4.9	20.0	9.29
C	57	6.0	44.1	6.15

## 2.1 低密度調整剤の物理特性の測定

低密度調整剤の融点、pH、表面張力及び粒子径の測定を行い、結果を Table 3.1 に示す。

### (ア) 融点の測定

低密度調整剤の融点は示差熱分析 (Differential thermal analysis, DTA) により測定した。測定装置: DTG-60/60H DTA (Shimadzu, co., Japan)。低密度調整剤を約 50℃にて送風乾燥させ、デジケータで一晩放置した後測定に用いた。約 5~10 mg のサンプルを用い、5℃/min の昇温速度で、200℃まで大気下での測定を行った。

### (イ) pH の測定

低密度調整剤を濃度 0.5 %に調整し、Twin pH (Compace pH Meter, Horiba, Co., Japan) により測定した。測定は 23℃、50 % R.H.条件で行った。

### (ウ) 表面張力

低密度調整剤の表面張力は垂直板法: ウィルヘルミー法に従い、CBVP-A3 型自動表面張力計により測定した。界面が重力場や遠心力場で静止している状態で測定する静的測定法の一つである。原理は重量と表面張力のバランスである。測定温度 25℃において、0.1 %の低密度調整剤水溶液 (有効成分) における表面張力を測定した。5 回測定し、平均値を求めた。

### (エ) 平均粒子径

低密度調整剤の平均粒子径の測定はレーザー回析・散乱式粒径測定法に従い、レーザー回析・散乱式粒径測定装置 (LA-910) を使用した。エマルジョンにレーザー光 (単色光) を照射すると、粒子から微弱な光が散乱され、散乱光の強度は観測角度によった変化する。その散乱

光の角度分布を測定することによって粒子分布の情報が得られる。測定温度 25℃において、約 0.02 %の低密度調整剤水溶液（有効成分）における粒子体積分布の測定を行った。

## 2.2 試料及び手すき紙の作製

パルプは広葉樹漂白クラフトパルプ（LBKP）を用いビーターでろ水度 500 ml CSF に叩解を行った。叩解済みパルプを濃度 2 %に調整し、低密度調整剤は対絶乾パルプ質量当たり、0 %、0.4 %、0.8 %、1.2 %を、AKD（荒川化学工業 K-903-20）は 0 %、0.05 %、0.1 %、0.2 %をそれぞれ添加した。添加の順序は低密度調整剤添加 1 分後に AKD を添加した。また、上述の試験サンプルの比較として、AKD 定着剤のカチオン化デンプン（王子コンースターチ）を対絶乾パルプ質量当たり 0.1 %併用添加した。調製されたパルプ試料を希釈し、JIS P 8222 に準じて 60 g/m<sup>2</sup>の試験用手すき紙を作製した。ただし、プレス圧 410 kPa にて、3 分間のプレスを行った。シートは 105℃で 2 分間送風乾燥し、23℃、50 % R.H.にて 24 時間調湿した。

## 2.3 手すき紙の諸物性

手すき紙は JIS に従い、密度の他、引張強さ、ゼロスパン引張強さなどの物理的諸特性の測定を行った（第 2 章の 2.1－手すき紙の物理的・光学的試験－参照。）。

## 2.4 水銀圧入法によるシートの空隙構造の測定

シートの空隙構造の測定には水銀ポロシメーター（Micromertics Instrument Corporation Auto Pore IV 9500）（島津製作所）を用いた。

水銀圧入法の原理は、紙試料の細孔に圧入される水銀の容積を測定し、自動的に圧力の関数として記録するものである<sup>9)</sup>(第2章の2.5-水銀圧入法によるシートの空隙構造の測定-参照)。圧力は15 psia から18000 psia までとした。手すき紙を幅2 cm、質量が0.2~0.25 g程度の長さに切断し、折り畳み、一晩中デシケータで乾燥させ、質量を秤量し、測定に用いた。

## 2.5 ステキヒトサイズ度 (Stöckigt sizing test)<sup>10)</sup>

ステキヒトサイズ度は JIS P 8122 に従った。2%のチオシアン酸アンモニウム溶液に紙サンプルを浮かべる同時に、1%の塩化第二鉄溶液を1滴滴下させ、紙の上下両面から吸水させたとき、両液が接触反応し、赤色のチオシアン酸鉄の錯イオンを生成するまでの時間(秒)をステキヒトサイズ度とする。サイズ度の低い紙は測定できないことと、紙の厚さに影響を受ける欠点がある。

## 2.6 熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) による AKD 定着量の測定

低密度調整剤を添加した場合の、シート中の AKD 含有量は熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)によって定量した<sup>11)</sup>。

ガスクロマトグラフィーには GC 4000 (GLサイエンス(株))、熱分解装置は Frontier Lab PY-2010SL を用いた。紙サンプルは約 2 mg を用い、熱分解温度は 500°C、GC オープン温度は 50°C から 300°C まで毎分 10°C の昇温操作を行った。分離カラムには Frontier Lab Ultra ALLOY<sup>+</sup>-5 (5% diphenyl, 95% dimethyl polysiloxane, 30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 μm film) を使用し、FID (水素炎イオン化検出器) 検出

器にて検出・記録した。キャリアーガスはヘリウムガスを用い、パイロライザー内流量を 50 ml/min、分離カラム内流量を 1 ml/min、スプリット比は 50:1 とした。また、インターフェイス温度は 320°C、注入口温度は 300°C とした。シート中の AKD 含有量は Py-GC によるピーク面積に基づいて評価した。

## 2.7 二液法によるシートの表面自由エネルギーの評価

高分子物質の表面がある液体でぬれるかどうかは、その液体が付着するかどうか、浸透するかどうか等について重要な因子になると考えられる。ぬれ性を評価する目的で、紙表面における接触角の測定を行った。しかし、紙表面で液滴を滴下すると親水性の紙の場合には急速にぬれ広がってしまう。そこで、よりぬれ現象を遅延させることができる炭化水素・水の組み合わせによって接触角を計測し（二液法）、固体の表面自由エネルギーによる解析を行い、評価した。

シートのぬれ性評価は 5 種のアルカン（Table 3.3, p.88）を用いて、アルカン中でシート表面に対する水滴の接触角を測定する二液法によった<sup>12)</sup>。接触角の測定には接触角計 CA-D 型（協和界面化学）を用い、23°C、50 % R.H.の条件下で、測定を行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 シートの低密度化効果及び引張強さに及ぼす影響

一般的にカチオン化デンプンは AKD の歩留まり向上剤としてよく用いられ、またシートの強度改善にも有効であるとされているため<sup>13)</sup>、デンプンを併用添加した場合のシートの低密度化効果及び強度特性について比較検討を行った。

##### 3.1.1 デンプンの添加による影響

Fig. 3.1、Fig. 3.2 にデンプンの添加によるシートの低密度化効果と比引張強さの変化を示す。また、AKD とデンプンの添加順序の影響も検討した。まず、低密度調整剤の添加が 0 % の場合、AKD のみの添加、AKD 添加後のデンプン添加、デンプン添加後の AKD 添加においてシートの密度はわずかながら低下の傾向にあった。一方、シートの比引張強さは密度の低下とは関係なく、ある程度維持され、デンプンの添加はシート強度の増加に寄与する傾向を示した。デンプン添加後の AKD 添加の場合、シートの低密度化効果、強度の維持 (Fig. 3.1、Fig. 3.2)、またサイズ性の向上 (Fig. 3.11, p.79) に有利であることが認められた。低密度調整剤と AKD、デンプンと併用添加した場合、シートのサイズ性にはわずかに有利であったが、低密度化効果及び引張強さには大きな影響が見られなかった。低密度調整剤 A の場合は、AKD 添加後のデンプンの添加がシートの低密度化効果には有利であるが、いずれの場合においても全くサイズ効果は示さなかった。以上の結果から、今回用いた AKD は自己定着性があると判断し、低密度調整剤と AKD の添加がシートに与える影響をより明確にするため、以下の実験においてデンプンを添加しなかった。また、低密度化効果は大きい

全くサイズ性を現さない A と、低密度化効果とサイズ性を発現する C について比較検討を行う。

### 3.1.2 低密度調整剤と AKD の添加による影響

AKD を添加するとシート密度にわずかな変動があるものの、大きな低密度化効果はなく、比引張強さもほとんど変化しなかった (Fig. 3.3)。C+AKD において、添加率 0 % の場合は、低密度調整剤 0.8 % のみの添加であり、密度と比引張強さは低下した。AKD の添加量の増加に伴ってシート密度の更なる低下が確認されたが、シートの比引張強さの低下はわずかであった。低密度調整剤に加えて AKD を 0.2 % 添加したところ、シート密度が 0.64 から 0.61 g/cm<sup>3</sup> まで低下したが、比引張強さは 20.3 から 19.8 Nm/g になり、わずかな変化に留まった。以上の結果から、低密度調整剤 C の場合は、適当量の C の添加に加えて AKD の添加量を増加することによって、比引張強さの低下を抑制しながらシートの低密度化を促進することが可能となった。

Fig. 3.4 には、AKD の添加率を 0.1 % とし、C の添加量を変化させた場合のシート密度と比引張強さの関係を示す。添加率 0 % の場合は、AKD 0.1 % のみの添加であり、シート密度をわずかに低下させたが、比引張強さの低下は認められなかった。AKD の 0.1 % 添加に加えて C の添加を増加させると、シートの低密度化が進み、比引張強さも低下した。C を 1.2 % 添加したところ、シート密度が 0.65 から 0.62 g/cm<sup>3</sup> まで低下するとともに、比引張強さが 34.7 から 16 Nm/g に大幅に低下した。従って、低密度調整剤の添加量の増加はシートの低密度化に効果的であるが、比引張強さの低下にもつながることになる。

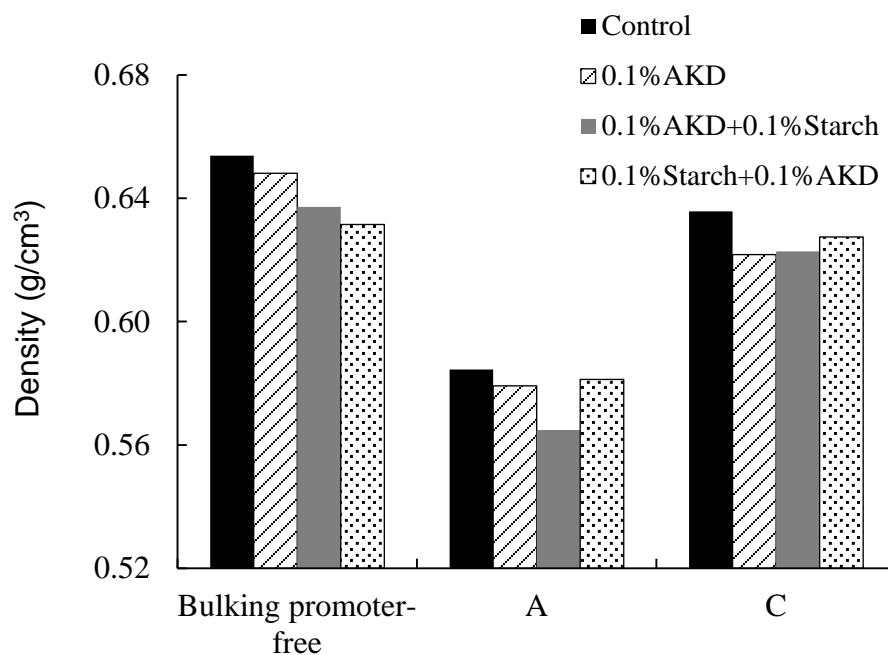


Fig. 3.1 Effects of starch addition on sheet density. (Bulking promoter: 0.8 % added)

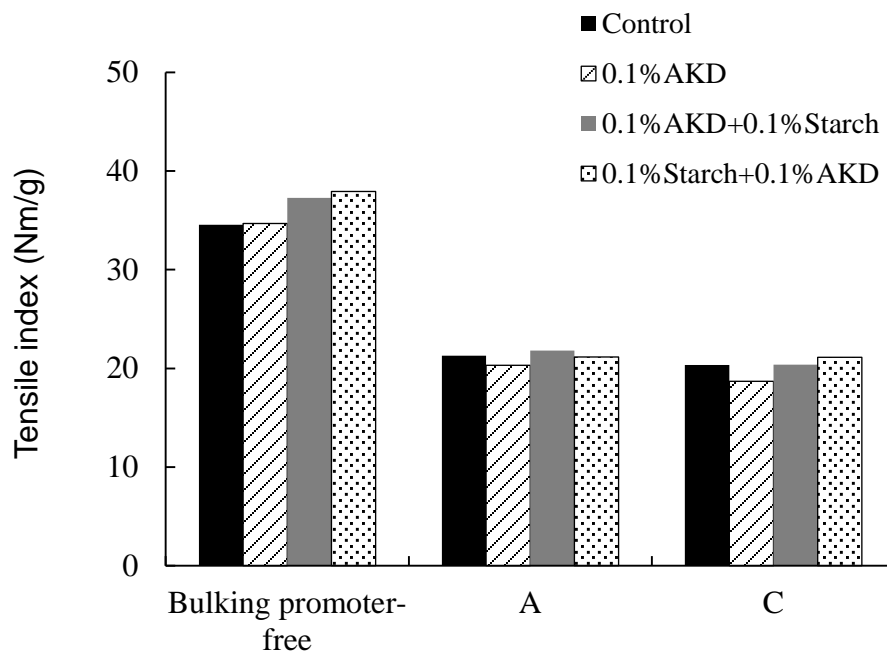


Fig. 3.2 Effects of starch addition on sheet tensile index. (Bulking promoter: 0.8 % added)



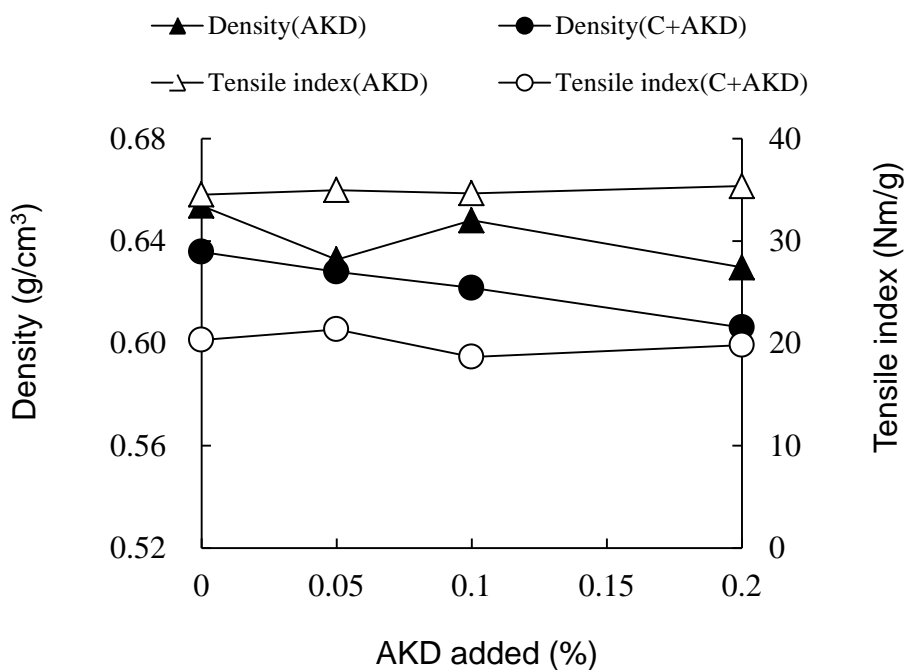


Fig. 3.3 Effects of AKD addition on handsheet density and tensile index. (C: 0.8 % added)

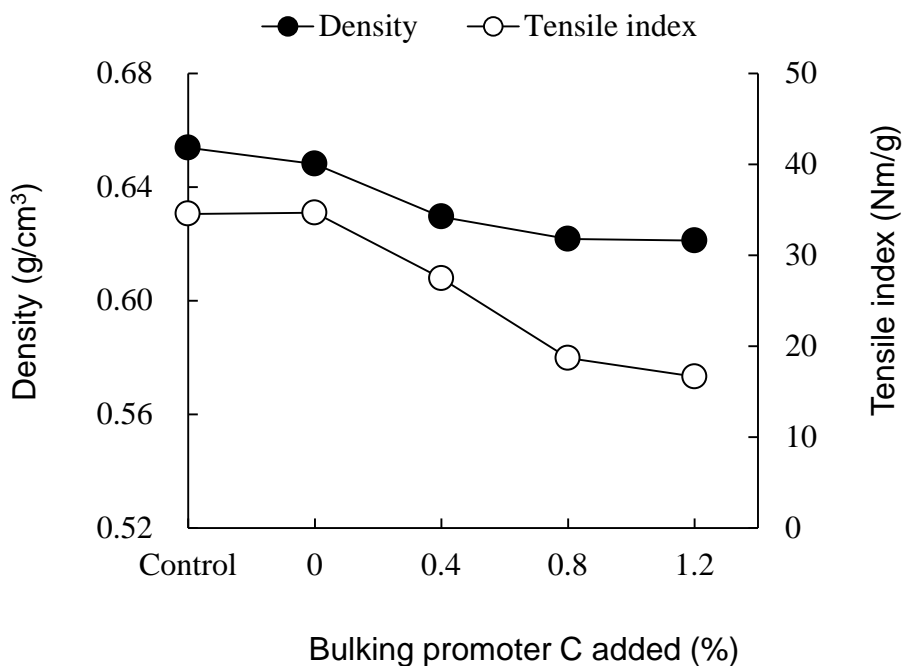


Fig. 3.4 Effects of bulking promoter C addition on handsheet density and tensile index. (AKD: 0.1 % added)

### 3.2 シートの引張強さに及ぼす繊維間結合の影響

シートの比引張強さの考察には、第2章と同様に Page の式を用いて評価した<sup>14-16)</sup>。Fig. 3.5、Fig. 3.6 に示すように、いずれの場合も低密度調整剤の添加が単繊維強度 ( $1/F$ ) に及ぼす影響はほとんど認められなかった。AKD のみの添加量の増加はシートの繊維間結合強度 ( $1/B$ ) にも影響を与えてなかったが、低密度調整剤 C の添加はシートの繊維間結合強度を大幅に低下させたことが確認された。これらの結果は、低密度化効果及び比引張強さの結果と一致した。また、低密度調整剤の添加量を増加させると、シートの繊維間結合強度は更に低下することが確認された (Fig. 3.6)。以上の結果は、シートの低密度化に伴う比引張強さの低下は主にシートの繊維間結合力の低下によるという、第2章の結果と一致した。

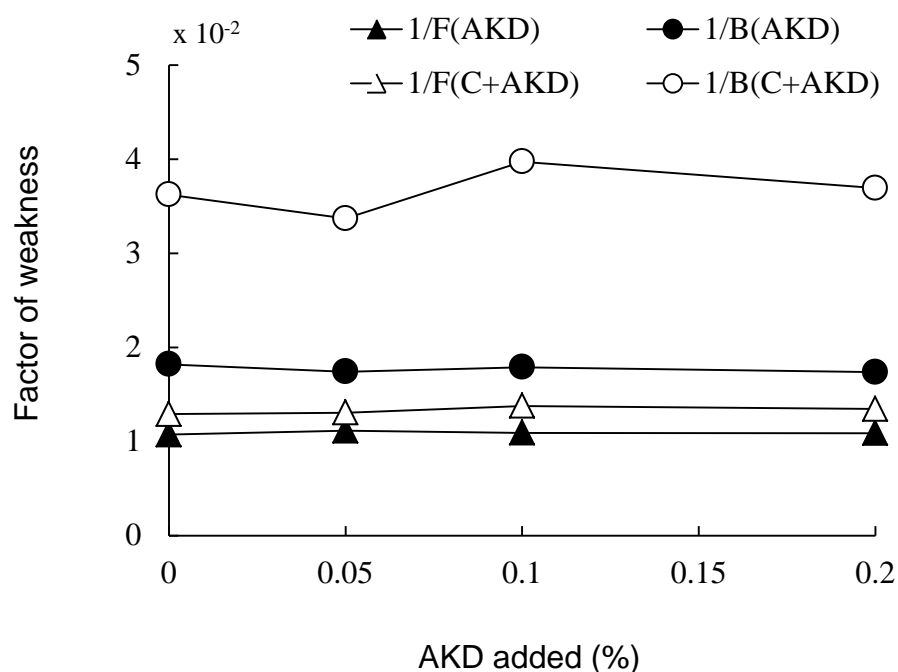


Fig. 3.5 Effects of AKD addition on handsheet bonding and fiber weakness. (C: 0.8 % added)

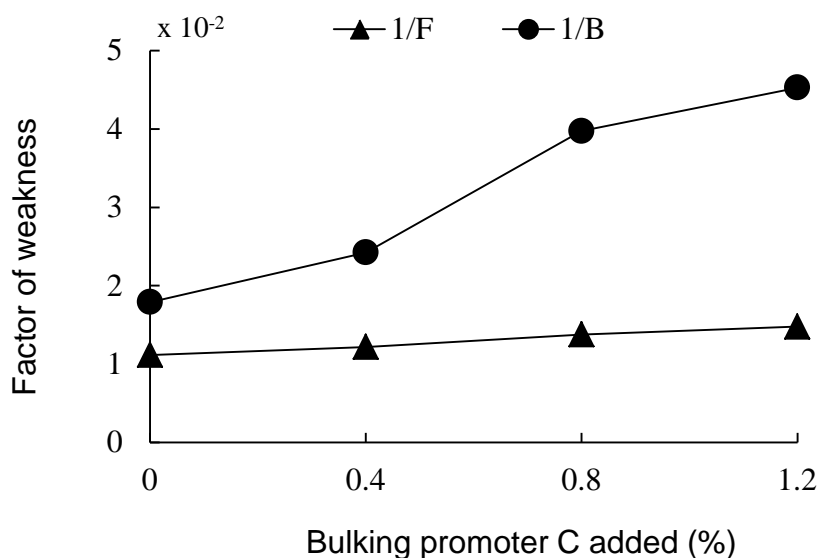


Fig. 3.6 Effects of bulking promoter C addition on handsheet bonding and fiber weakness. (AKD: 0.1 % added)

### 3.3 シートの空隙構造及び細孔分布

水銀圧入法を用いてシートの空隙構造を評価した。低密度調整剤 A、C の添加はシートの細孔容積を増加させた (Fig. 3.7、Fig. 3.8)。AKD のみ 0.1 % 添加したことによるシートの細孔容積の変化はほとんど認められなかったが、低密度調整剤 A、C 添加後の AKD の添加はシートの細孔容積を更に増加させた。また、低密度調整剤 A、C の添加によってシートの平均細孔直径は未処理の 1.08  $\mu\text{m}$  から 1.30、1.22  $\mu\text{m}$  と大きくなる傾向にあり、AKD を併用しても AKD のみ添加の 1.05  $\mu\text{m}$  から 1.44、1.44  $\mu\text{m}$  と同様の傾向を示した。

Fig. 3.9、Fig. 3.10 から、低密度調整剤 A、C の添加、または AKD との併用添加によってシートの細孔直径は未処理シートで現れた 1~20  $\mu\text{m}$  の細孔直径ピークより大きな細孔へシフトし、ピークも高くなったことから、この領域に相当する空隙の増加が示唆された。

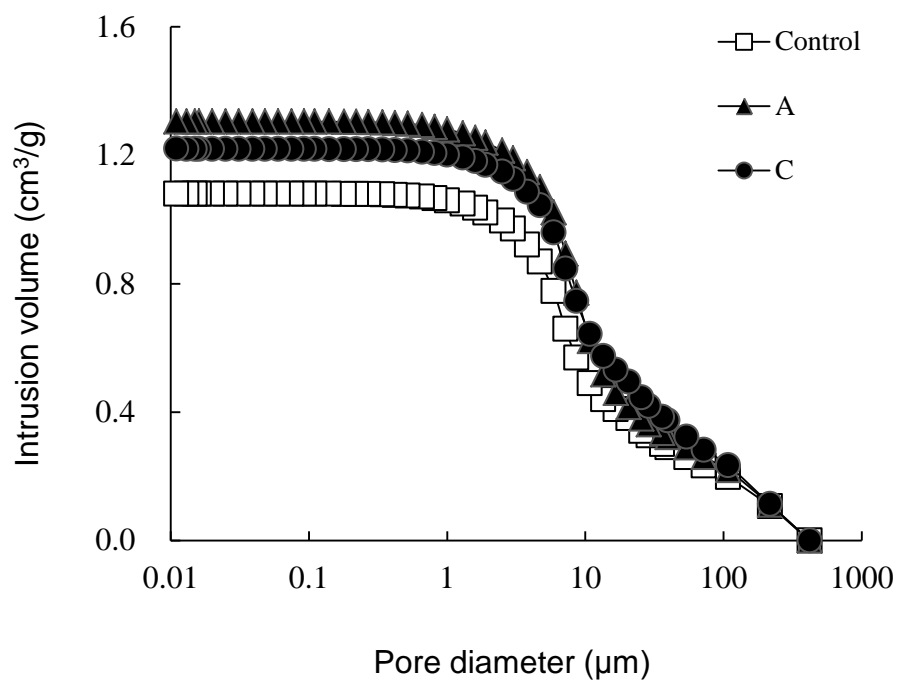


Fig. 3.7 Effects of addition of 0.8 % bulking promoters on total pore volume of handsheet determined by mercury porosimetry.

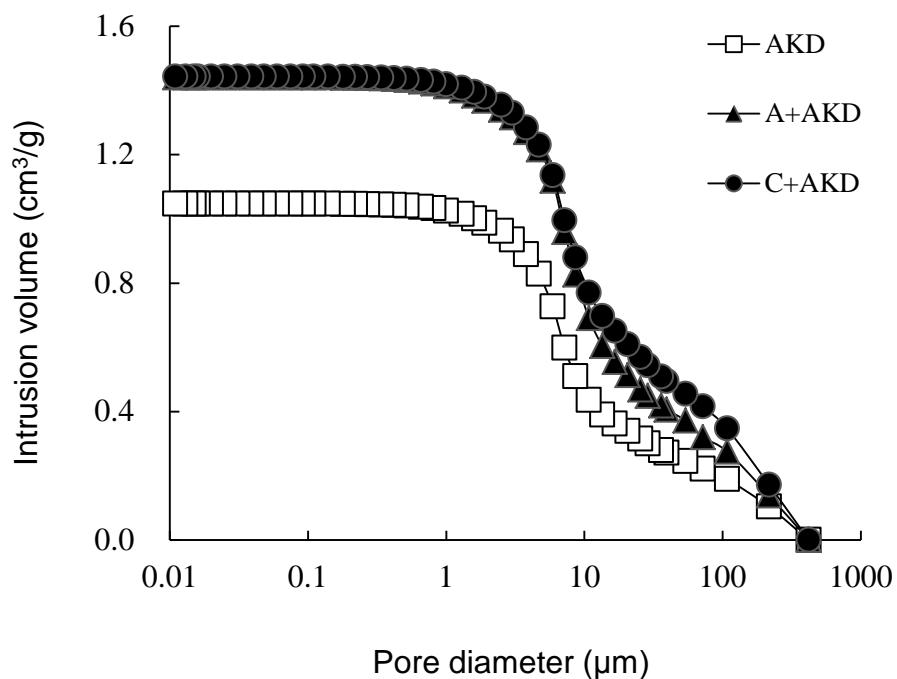


Fig. 3.8 Effects of addition of 0.8 % bulking promoters with 0.1 % AKD on total pore volume of handsheet determined by mercury porosimetry.

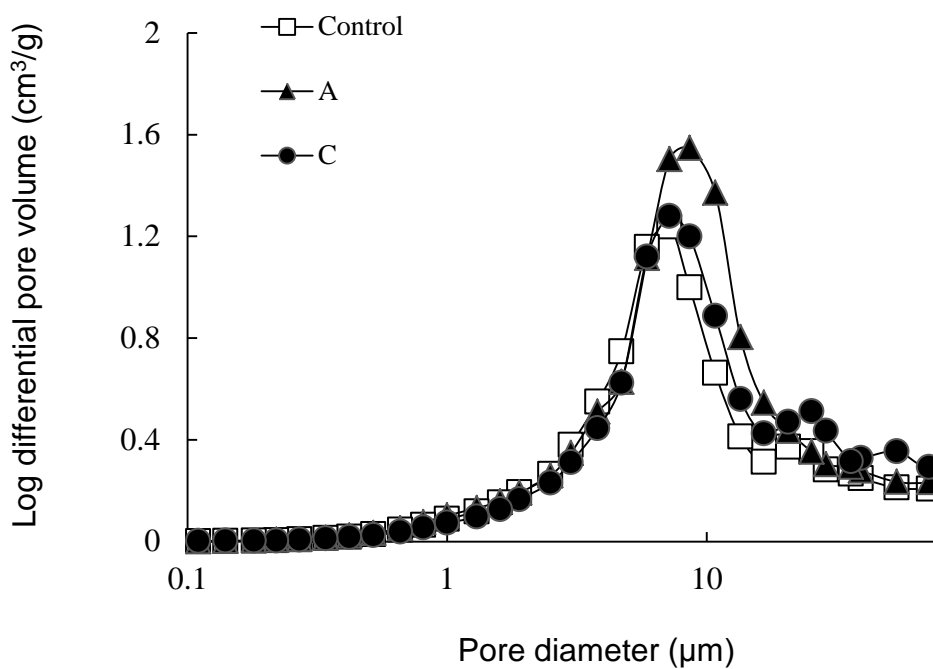


Fig. 3.9 Effects of addition of 0.8 % bulking promoters on pore diameter of handsheet determined by mercury porosimetry.

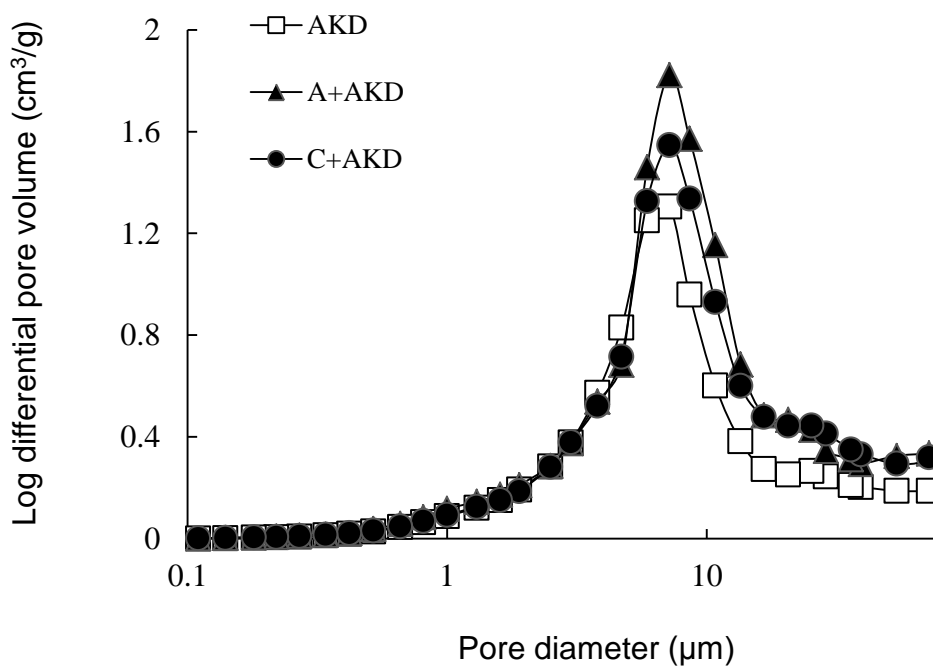


Fig. 3.10 Effects of addition of 0.8 % bulking promoters with 0.1 % AKD on pore diameter of handsheet determined by mercury porosimetry.

### 3.4 低密度調整剤と AKD の添加によるシートのサイズ性の変化

Fig. 3.11 には、デンプンの添加によるシートのサイズ性の変化を示す。AKD のみの添加、AKD 添加後デンプンを添加した場合、デンプン添加後 AKD を添加した場合において、シートのサイズ性には大きな差は認められなかった。

低密度調整剤 C の場合 (Fig. 3.12 において、AKD の添加が 0 % の時は 0.8 % の C の添加である)、単独の添加においてもシートにある程度のサイズ性を与えることが明らかとなった。また、AKD 0.1 % のみの添加でシートのサイズ度が 27.3 秒を示しているのに対し、0.8 % の C と 0.1 % の AKD の添加を行うと 32.6 秒という高いサイズ性を発現し、シートのサイズ性を向上させたことが確認された。

AKD のみを添加した場合、添加量 0.05 % 以下では、サイズ性を示さなかったが、0.1 % を超えると、シートのスチキヒトサイズ度が向上する傾向にあった。低密度調整剤 C の添加に加えて AKD を添加していくと、AKD 添加量の少ないレベルにおいてもサイズ性が確認され、添加量の増加に伴ってシートのスチキヒトサイズ度が向上した。0.8 % の C に 0.05 % の AKD を併用添加すると、0.1 % の AKD のみ添加した場合とほぼ同じサイズ性を示したことから、低密度化効果を発現しながら、少量の AKD の添加でもサイズ性の良好なシートを調製できることが示唆された。

AKD の添加量を 0.1 % とし、低密度調整剤 C の添加量を増加させると、シート密度は低下するものの、C の添加が 0.8 % 以上になるとサイズ性の向上は小さくなった (Fig. 3.13)。低密度調整剤の添加量はシートの低密度化に大きく寄与し、添加量が一定量を超えるとサイズ性の発現にはそれほどの影響を与えないことが示唆された。

一方、A の場合は、AKD 添加の有無にかかわらず全くサイズ性を現れなかった。

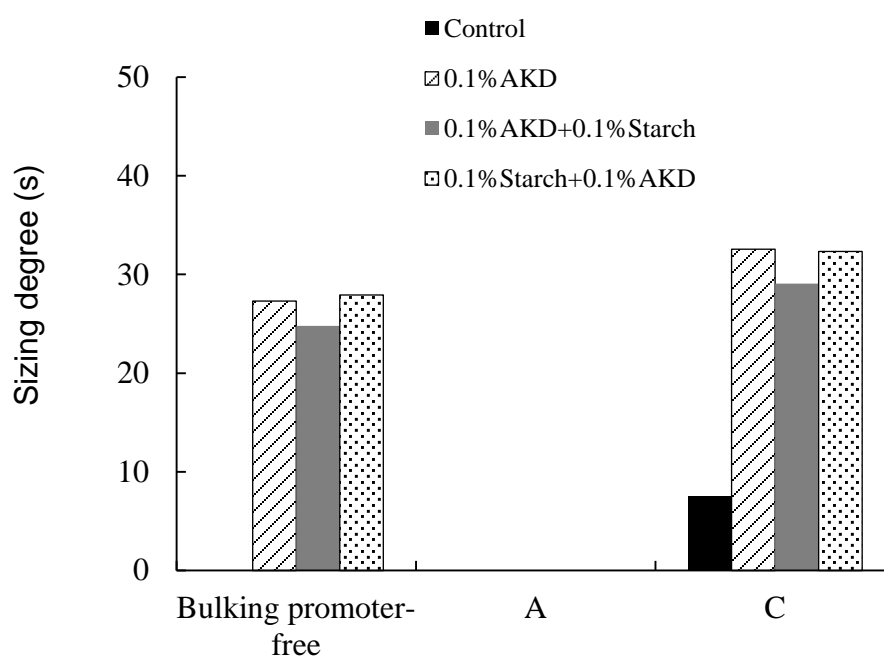


Fig. 3.11 Effects of starch addition on sheet sizing degree. (Bulking promoter: 0.8 % added)

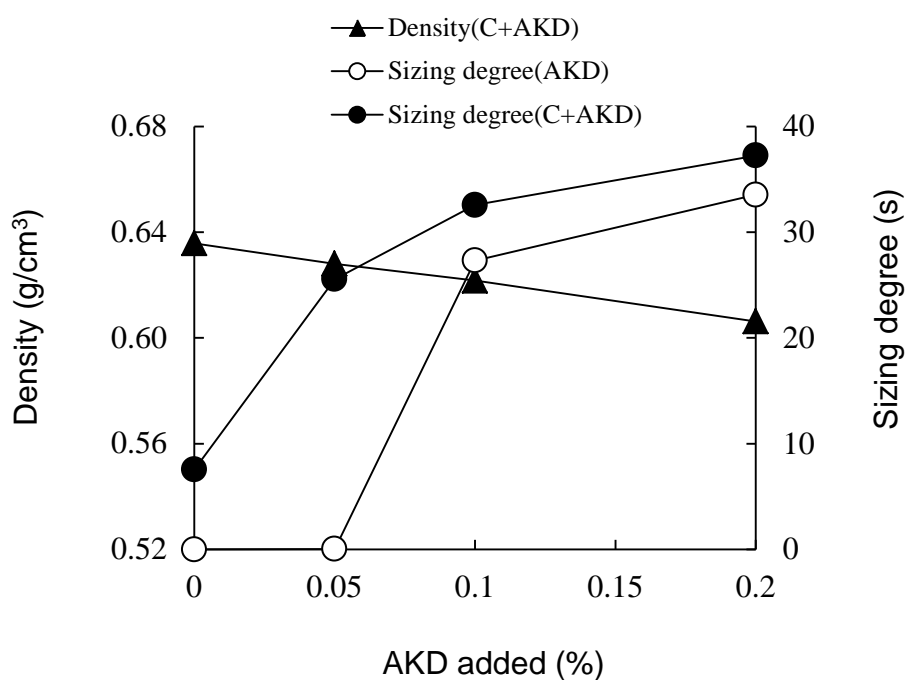


Fig. 3.12 Effects of AKD addition on sheet sizing degree. (C: 0.8 % added)

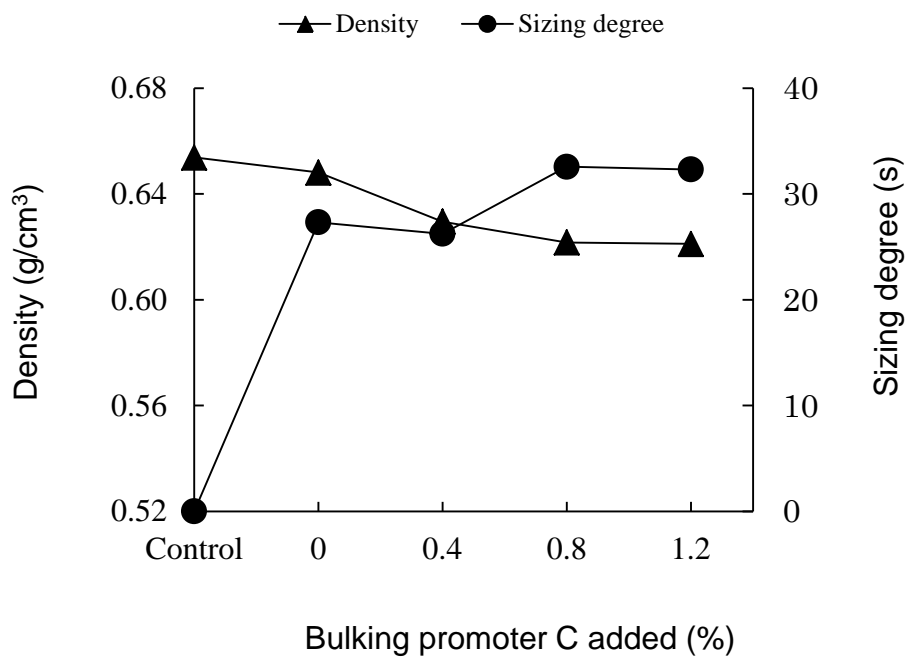


Fig. 3.13 Effects of addition of bulking promoter C on sheet sizing degree. (AKD: 0.1 % added)



### 3.5 低密度調整剤の添加による AKD の定着量の変化

紙中添加剤の分析には、従来からガス及び液体クロマトグラフィー（GC 及び LC）、赤外分光法（IR）及び核磁気共鳴法（NMR）などが用いられてきたが、いずれの場合も紙中から添加剤を抽出する前処理が必要で、操作が非常に煩雑で分析に長時間を必要とし、抽出段階での成分の損失や系外からの汚染などの問題があった。さらに、添加剤の量は微量であるため、信頼性の高い定量分析を困難にしていた。一方、紙試料（0.01 mg～）を 500℃前後の高温で瞬間的に熱分解し、生じた揮発性生成物を GC により分離・同定・定量する Py-GC 法は、抽出処理などの前処理もせずに、微量のサンプルを GC によって直接測定できる迅速、簡便かつ高感度に定量できる方法であって、紙試料測定特にサイズ剤の定量に使用されている<sup>17-18)</sup>。

Fig. 3.14 には、Py-GC によって検出された AKD 添加シートのパイログラムを示す。今回の測定では、30 分以降からピークが検出された。それぞれのピーク面積から AKD の定着量を求めた。

Fig. 3.15 には、AKD の添加量と Py-GC を用いて測定した AKD のピーク面積の関係を示す。低密度調整剤 C を併用して AKD を添加すると、AKD 単独の添加に比べて高い歩留まりとなった。AKD 単独のときの歩留まりは 50～60 %で、C と AKD の添加では歩留まりが 70～80 %となった。AKD の歩留まりが低密度調整剤の添加によって増加し、サイズ性向上に貢献したものと推察される。一方、全くサイズ性を示さなかった低密度調整剤 A を併用して AKD 0.1 %を添加した場合、AKD の歩留まりが約 70 %と C の場合と同様であった。この結果から、C はパルプ繊維と AKD の間の相互作用を妨げることなく、シートに良好なサイズ性を与えたが、A の場合はシート中に AKD が歩留まっているにもか

かわらずサイズ性の発現を妨げたことになる。また、AKD との併用添加による低密度調整剤の定着量にはそれほどの影響が認められなかった (Table 3.2)。

Fig. 3.16 には、シート中の AKD 含有量とサイズ性の関係を示す。いずれの場合においても、AKD の添加量の増加に伴ってシート中の AKD 含有量が増加した。AKD 単独の添加では、添加量の増加とともにサイズ性が向上する傾向にあったが、添加量を 0.1 %から 0.2 %にすると、AKD 含有量が 0.59 から 1.24 mg/g まで急激に増加したにも関わらずステキヒトサイズ度は 27.3 から 33.5 秒と緩やかな上昇に止まった。一方、AKD のみを 0.05 %添加した場合、シートには 0.27 mg/g の AKD が含有されているにもかかわらず、シートにはほとんどサイズ性が付与されておらず、サイズ性が発現するためにはある程度以上の AKD がシート中に分布する必要があることが示唆された。

一方、サイズ性を全く発現しなかった A の場合は、脂肪酸ジアミド塩分子のジアミド部分の親水性が脂肪酸部分の疎水性を上回っていることが考えられる。また、繊維表面に AKD 及び低密度調整剤が定着する際に、AKD が A によって完全に覆われたことが推測される。

Table 3.2 Bulking promoter<sup>1</sup> and AKD<sup>2</sup> content in handsheet

	Bulking promoter		AKD	
	Without AKD	With AKD	Without bulking promoter	With bulking promoter
	Content in sheet (mg/g)			
A	5.79	5.59	0.59	0.68
C	4.26	4.37		0.78

\* A, C added at 0.8 %; AKD added at 0.1 %

\* 1: By chloroform extract; 2: By Py-GC

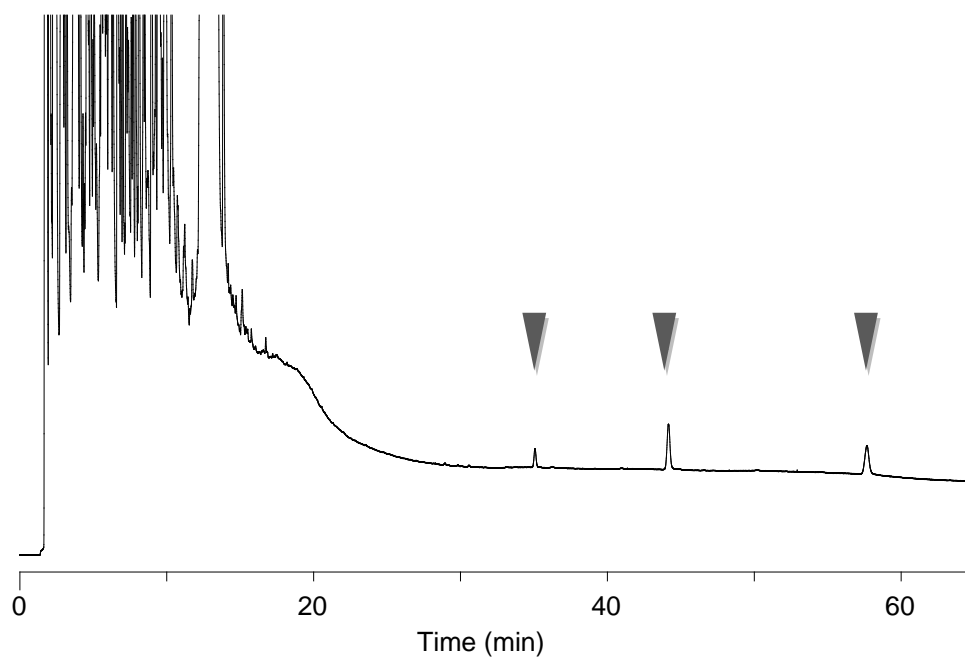


Fig. 3.14 Pyrolysis-gas chromatogram of handsheet prepared with AKD. The peaks indicated by arrows correspond to AKD components in the handsheet.

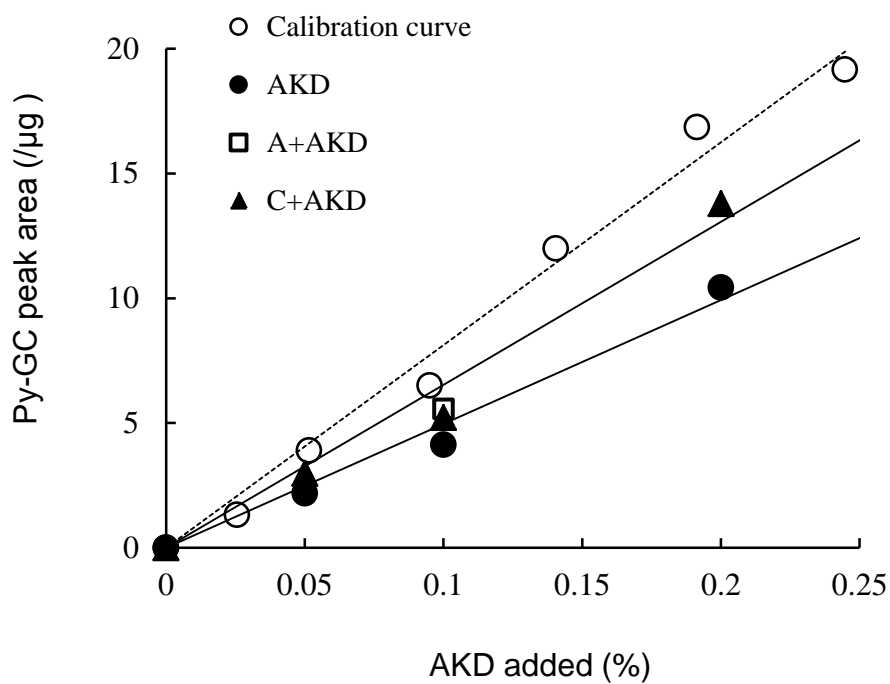


Fig. 3.15 AKD content of handsheets determined by Py-GC. (Bulking promoter: 0.8 % added)

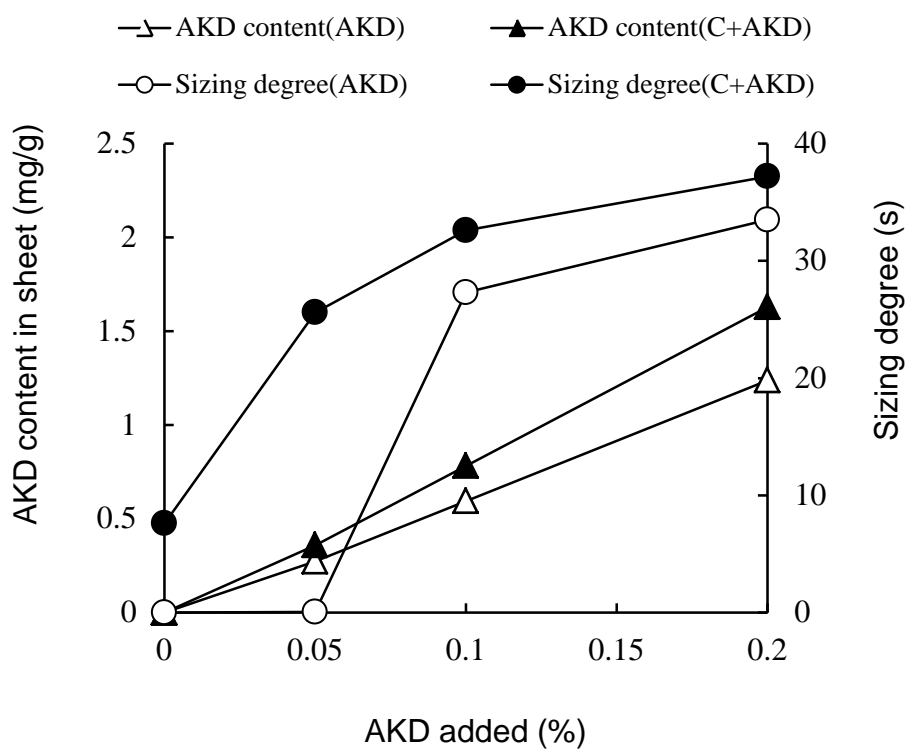


Fig. 3.16 Relationship between AKD contents by determined Py-GC and sizing degree of handsheets. (C: 0.8 % added)

### 3.6 シートのサイズ性とぬれ性の評価

「ぬれ」は、気体が吸着している固体表面を液体が接触し、その表面を覆うことで固/気界面が固/液界面に換わることである。固/液/気相が平衡状態であるとき、Youngの式が成立する。

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (1)$$

ここで、 $\gamma_S$ は固体の表面自由エネルギー、 $\gamma_{SL}$ は固/液の界面自由エネルギー、 $\gamma_L$ は液体の表面自由エネルギーで、 $\theta$ は接触角である。

Tamaiら<sup>19)</sup>は、ある液体の中に固体を浸漬して接触角を測定する方法を提案し、Matsunagaら<sup>12)</sup>は、飽和炭化水素中にセルロースや親水性ポリマーのような高表面エネルギーの固体を浸漬して、水のような極性液体の接触角を測定する二液法を用いて、固体表面自由エネルギーの測定を可能にした。

$$\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{WH} \cos\theta = 2 \left( \sqrt{\gamma_W^d} - \sqrt{\gamma_H} \right) \sqrt{\gamma_S^d} + I_{SW}^n \quad (2)$$

$\gamma_W$  : ぬれ液体の表面張力

$\gamma_H$  : 飽和炭化水素の表面張力

$\gamma_{WH}$  : ぬれ液体と飽和炭化水素の界面張力

$\theta$  : 飽和炭化水素中に浸漬された固体上のぬれ液体の接触角

$\gamma_W^d$  : ぬれ液体の表面張力の分散力成分

$\gamma_S^d$  : 固体の表面自由エネルギーのロンドン分散力成分

$I_{SW}^n$  :  $2(\gamma_S^p \cdot \gamma_W^p)^{1/2}$  に等しい全非分散力相互作用

$\gamma_S^p$  : 固体の表面自由エネルギーの極性力成分

ここで、 $2\{(\gamma_w^d)^{1/2} - (\gamma_H)^{1/2}\}$  に対して  $\gamma_w - \gamma_H + \gamma_{WH} \cos\theta$  の値をプロットすると、直線関係が得られる。直線の傾きが  $(\gamma_s^d)^{1/2}$  で、 $2\{(\gamma_w^d)^{1/2} - (\gamma_H)^{1/2}\} = 0$  のときが  $\gamma_w - \gamma_H + \gamma_{WH} \cos\theta = I_{sw}^n$  となり、それぞれの表面自由エネルギー各成分が求められる。

TAPPI 標準法では紙の接触角測定<sup>20)</sup>は、液滴の接触 5 秒後と 60 秒後に規定してあるが、サイズ処理を施したシートの 5 秒後の接触角の経時的変化はほとんどなかったため、30 秒のデータを用いて評価を行った。

Fig. 3.17 には、AKD 添加処理を施したシートの接触角の経時変化を示す。いずれの場合においても、時間経過に伴う接触角の変動はほとんどなく、AKD の添加量の増加とともにシートの接触角は大きく上昇していた。これは、吉永ら<sup>21)</sup>の結果と一致していた。C+AKD 添加のときの接触角はより低い値にあるが、同じ傾向にあった。AKD を添加することによって、シート内部への水の浸透及びシート表面への拡散が抑制され、シートと液体との接触面積が小さくなったためと推測される。C+AKD の添加シートの接触角が AKD のみ添加したシートより低いのは、C によるシートの親水性の向上効果現れているものと考えられる。Fig. 3.18 から、C のみの添加シートの接触角は  $90^\circ$  より低く、シートはぬれやすい状態であることが確認された。低密度調整剤に 0.1 % の AKD を併用添加するとシートの接触角は大きく上昇したが、低密度調整剤の添加量の増加による接触角の変化は認められなかった。

二液法の測定によるシートの接触角は AKD 添加量の増加に伴って大きくなる傾向にあり、ステキヒトサイズ度の向上と一致する結果であった (Fig. 3.19)。AKD のみを 0.05 % 添加したときにシートのサイズ

性はほとんど発現しなかったが、二液法による接触角が  $126^\circ$  を示した。従って、AKD のサイズ性を発現するには十分ではなかった AKD の含有量の場合でも、シート表面はある程度の疎水性が付与されていたことが示唆される。また、低密度調整剤添加量の増加によるシートのサイズ性は、0.8 % の添加率でわずかに向上したが、接触角はほとんど変化しなかった (Fig. 3.20)。従って、二液法における水の接触角に与える影響は主に AKD の含有量であると推測された。

式(2)を用い、5つのアルカンとの接触角から Fig. 3.21 にプロットしたような直線関係が求められ、シートの表面自由エネルギーが算出される。用いたアルカンの表面張力のパラメーターを Table 3.3 に示す。

AKD 添加量の増加に伴うシートの表面自由エネルギーの各成分は低下の傾向にあった。Fig. 3.22 には、シートの全非分散力相互作用  $I_{sw}^n$  とサイズ性の関係を示す。AKD のような反応性サイズ剤の場合、セルロース表面を覆うことによって水との酸塩基相互作用をより少なくし、表面自由エネルギーを低下させることによって、疎水性を与え、シートのサイズ性を発現させると言われている。シートのサイズ性の増加に伴う  $I_{sw}^n$  の低下は、シートの親水性の低下を意味し、紙のサイジング原理と一致する結果となる。C と AKD を併用添加した場合、AKD の添加量の増加によってシートのステキヒトサイズ度の向上及び  $I_{sw}^n$  の低下が確認された。C の添加は AKD のサイジング効果を妨げることなくシートに良好なサイズ性を与えたことになる。また、低密度調整剤 C の添加量の増加によりシートのサイズ性はわずかに増加したが、 $I_{sw}^n$  も増加する傾向にあった (Fig. 3.23)。

これに対し、低密度調整剤 A の場合、二液法によって接触角が  $109^\circ$  を示していることはシート表面がある程度の疎水性を持っていること

になるが、サイズ性が全く発現されなかった (Fig. 3.24)。しかし、A と AKD を併用添加した場合、AKD の約 70 % はシート中に定着していたため、AKD のサイズ性の発現は A の存在によって抑制されたことになる。

多孔質の紙におけるステキヒトサイズ度は、紙表面での液体の広がりや紙への浸透がほぼ同時に瞬時的に起こる現象の測定である。一方、二液法は浸透と拡がり圧を考慮することなくシート表面の疎水性を現していると考えられているため、二液法による接触角とステキヒトサイズ度との相関は認められなかった (Fig. 3.24)。

サイズ度と接触角の相関については、ステキヒトサイズ度の測定に用いる 1 % の塩化第二鉄 ( $\text{FeCl}_3$ ) と 2 % チオシアン酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) 水溶液に対するシートのぬれ抵抗性の影響を踏まえて、第 4 章の 3.2.3—シートへのぬれ性とサイズ性、接触角の相関—において更なる評価を行う。

Table 3.3 Surface and interfacial tension parameters (in  $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) of liquids used<sup>12)</sup>

Liquids	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma_{WH}$
n-Hexane	17.91	17.91	0	50.87
Isooctane	18.32	18.32	0	49.73
n-Heptane	19.80	19.80	0	50.83
n-Octane	21.14	21.14	0	51.51
Cyclohexane	24.38	24.38	0	49.78
Water	71.81	21.54	50.26	----



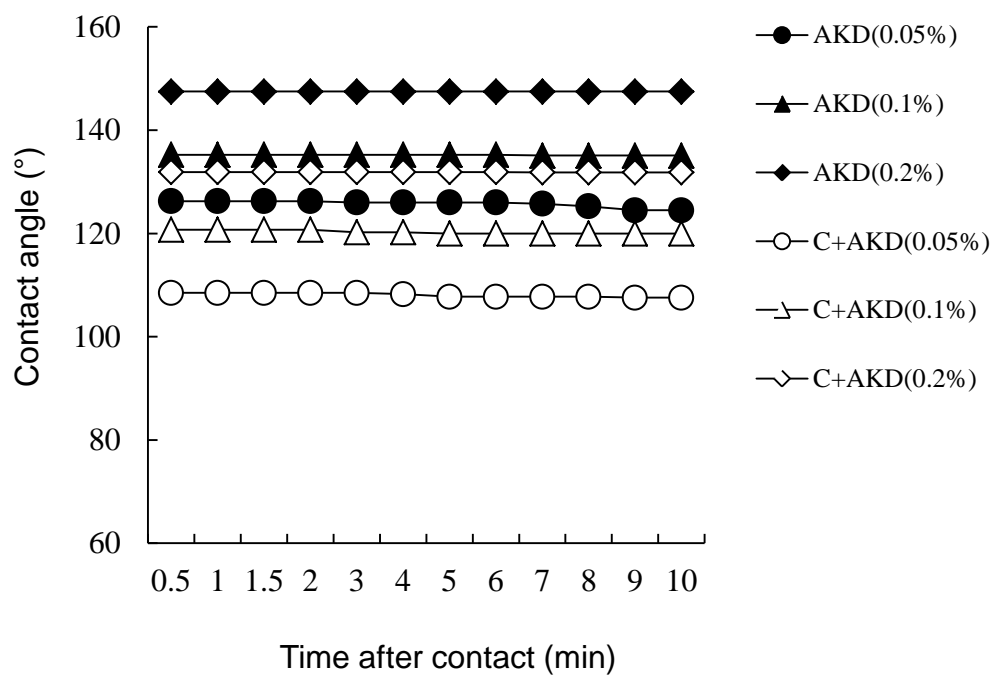


Fig. 3.17 Effects of addition AKD on n-hexane contact angle of handsheet. (C: 0.8 % added)

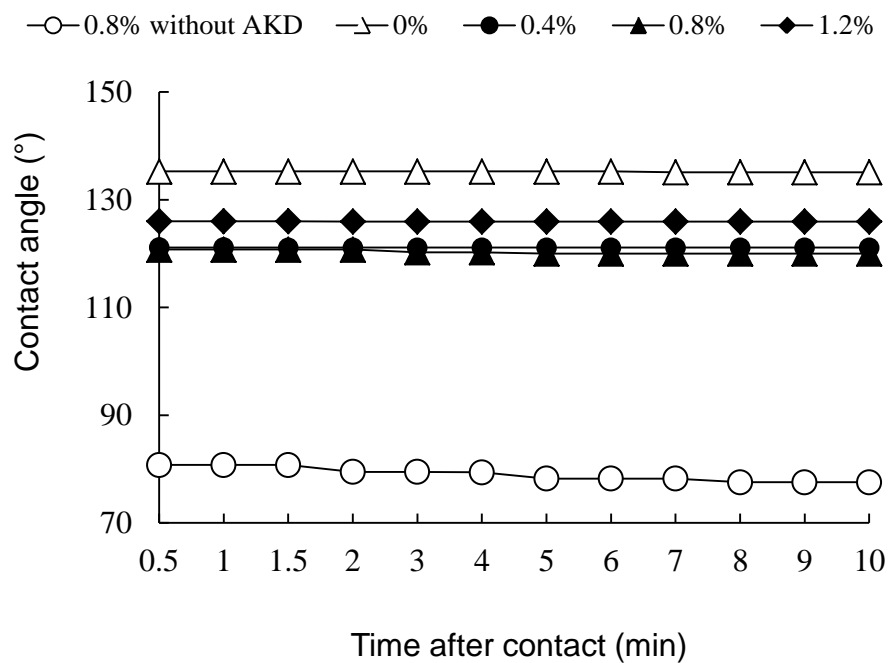


Fig. 3.18 Effects of addition of bulking promoter C on n-hexane contact angle of handsheet. (AKD: 0.1 % added)

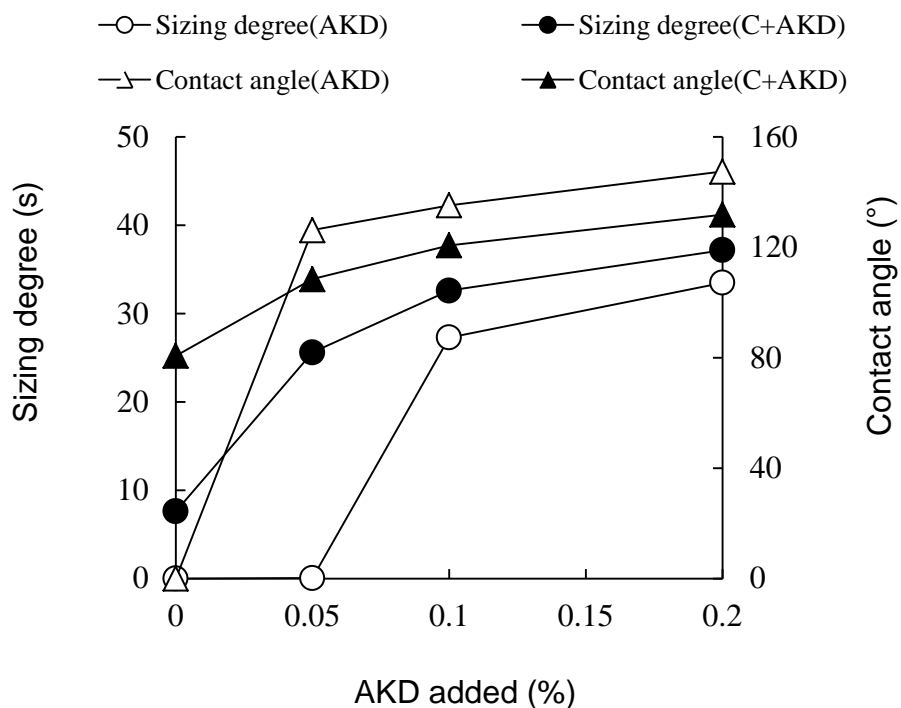


Fig. 3.19 Relationship between sizing degree and contact angle of handsheets prepared with AKD. (Contact angle: with n-hexane at 30 s contact time, C: 0.8 % added)

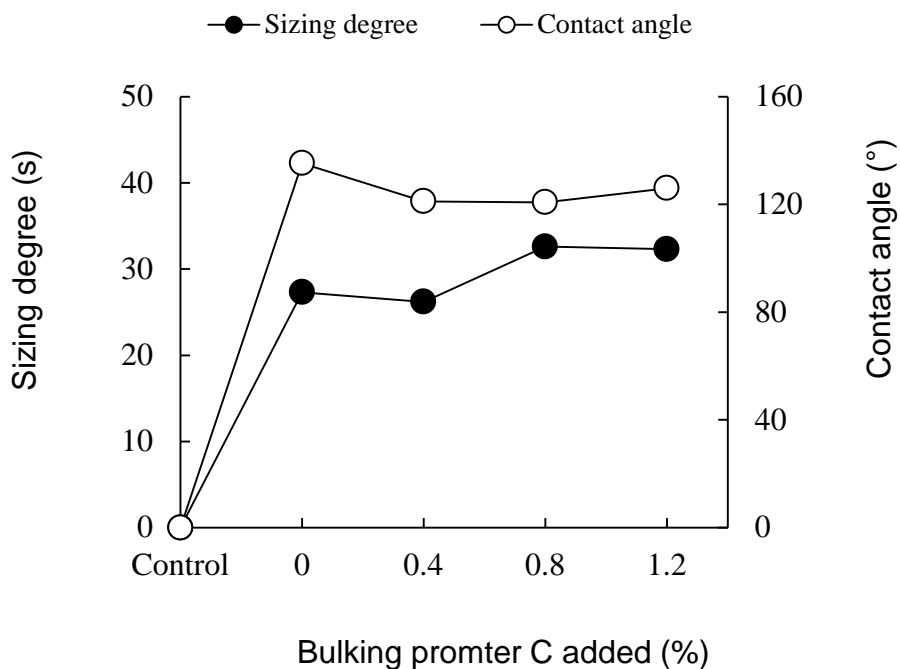


Fig. 3.20 Relationship between sizing degree and contact angle of handsheets prepared with bulking promoter C. (Contact angle: with n-hexane at 30 s contact time, AKD: 0.1 % added)

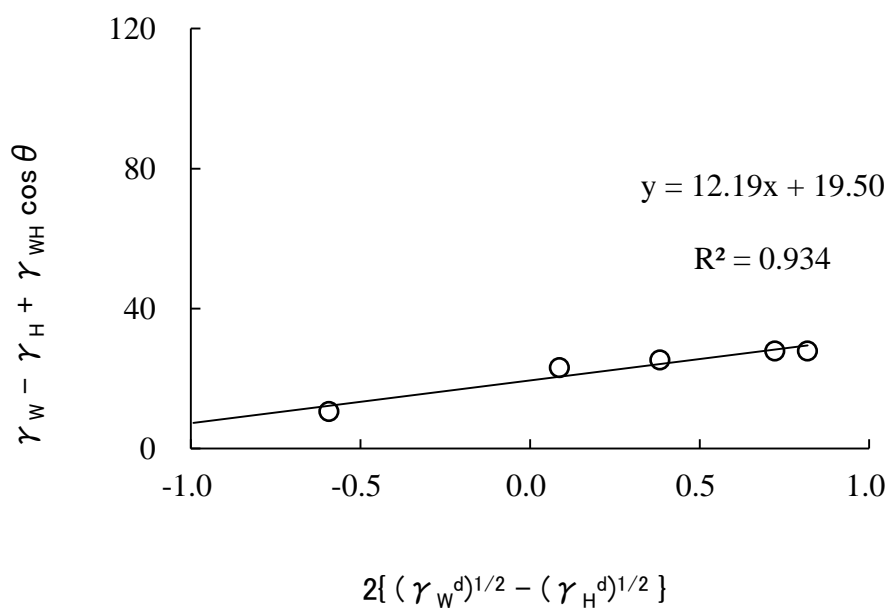


Fig. 3.21 Plot of  $(\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{WH} \cos \theta)$  versus  $2\{(\gamma_{Wd})^{1/2} - (\gamma_{Hd})^{1/2}\}$ .

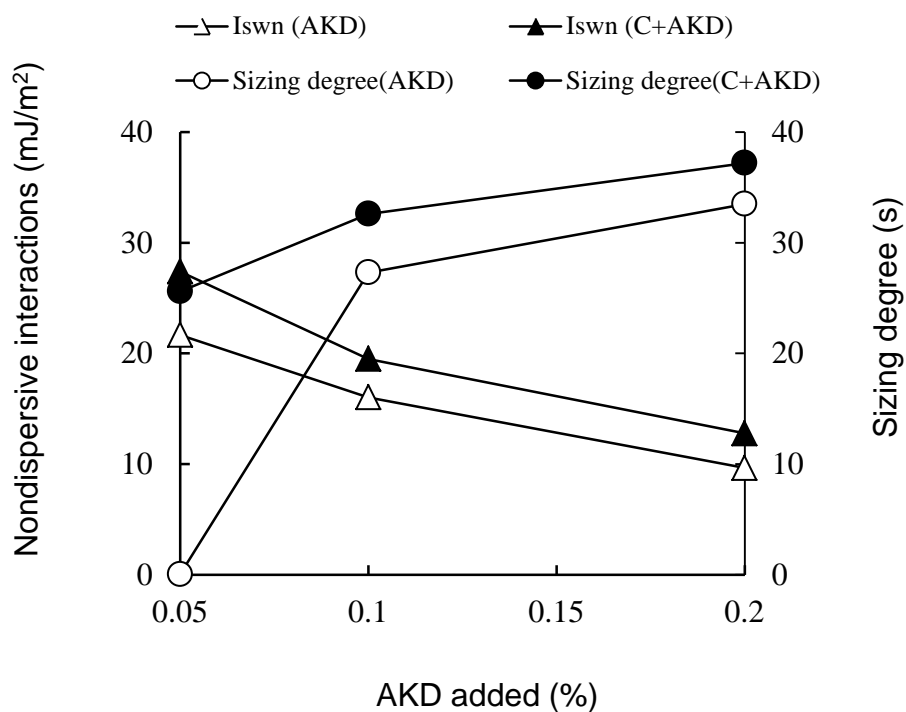


Fig. 3.22 Relationship between nondispersive interaction ( $I_{sw}^n$ ) and sizing degree of handsheets prepared with AKD. (C: 0.8 % added)

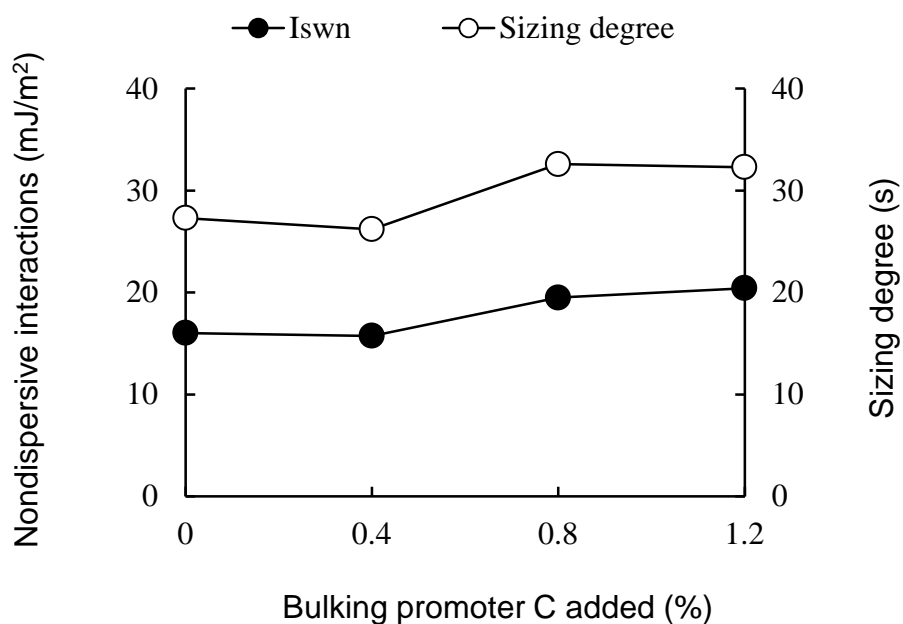


Fig. 3.23 Relationship between nondispersive interaction ( $I_{sw}^n$ ) and sizing degree of handsheets prepared with bulking promoter C. (AKD: 0.1 % added)

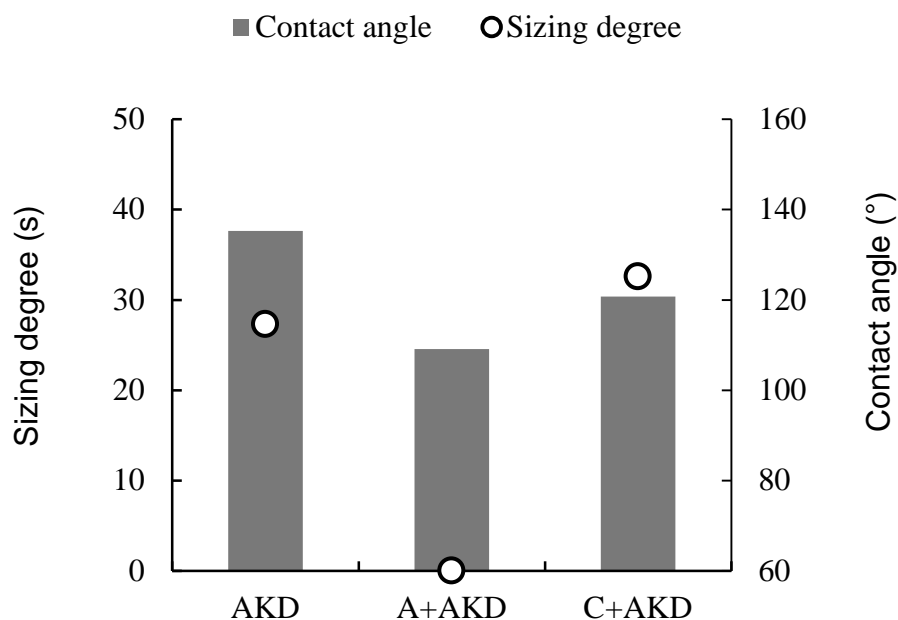


Fig. 3.24 Effects of addition of bulking promoters and AKD on handsheets sizing degree and contact angle. (Contact angle: with n-hexane at 30s contact time; bulking promoter: 0.8 % added; AKD: 0.1 % added)

#### 4. まとめ

アルキルケテンダイマーを用いた中性抄紙条件下で低密度調整剤を添加し、シートの低密度化とサイズ性の変化について検討し、以下の結果が得られた。

1. 低密度調整剤の添加はシートの密度の低下をもたらした。さらに、AKD 添加量の増加によって更なる低密度化を促進させ、シートの空隙の増加も確認された。
2. 低密度調整剤の中にはその添加によって、シートにわずかなサイズ性を与え、さらには AKD との併用によってサイズ性を向上させる効果を有するものがあった。シートのサイズ性の改善は低密度調整剤による AKD 歩留まりの増加及びシートの疎水性の向上の相乗効果によると推測された。
3. AKD の添加によるシートの接触角の増加、全非分散力成分相互作用の低下が確認され、シート疎水性の増加が認められた。低密度調整剤の中には、シート中の AKD 含有量がほとんど同様の値の場合、AKD と繊維間の相互作用が阻害されることなく、シートに高いサイズ性を与えるものがあった。
4. Py-GC 測定から、低密度調整剤の添加は AKD の歩留まりを増加させることが明らかとなった。

## 引用文献

- 1) 井上茂樹、製紙用薬品の最新動向、紙パルプ技術タイムス、**38**(7), 3 (1995)
- 2) Johansson, J., and Lindström, T., A study on AKD-size retention, reaction and sizing efficiency (Part 1), *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **19**(3), 330-335 (2004)
- 3) Johansson, J., and Lindström, T., A study on AKD-size retention, reaction and sizing efficiency (Part 2), *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **19**(3), 336-344 (2004)
- 4) Lindström, T., and Glad-Nordmark, G., A study on AKD-size retention, reaction and sizing efficiency (Part 3), *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **22**(2), 161-166 (2007)
- 5) Lindström, T., and Glad-Nordmark, G., A study on AKD-size retention, reaction and sizing efficiency (Part 4), *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **22**(2), 167-171 (2007)
- 6) Isogai, A., Stability of AKD-cellulose  $\beta$ -ketoester bonds to various treatments, *Journal of Pulp and Paper Science*, **26**(9), 330-334 (2000)
- 7) Isogai, A., Taniguchi, R., Onabe, F., and Usuda, M., Sizing mechanism of alkylketene diamers (Part 1), *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **7**(4), 193-199 (1992)
- 8) Isogai, A., “Material Science of Cellulose”, Univ. Tokyo Press, Japan, p.85-108 (2001)
- 9) Japan TAPPI Pulp and paper testing method No. 48: “Paper –

- Determination of pore volume distribution by mercury intrusion porosimetry”, Japan TAPPI (2000)
- 10) JIS P 8122: “Paper and board — Determination of sizing — Stöckigt method”, JSA (2004)
  - 11) Yano, T., Ohtani, H., Tsuge, S., and Obokata, T., Determination of neutral sizing agents in paper by pyrolysis-gas chromatography, *Analyst*, **117**(5), 849–852 (1992)
  - 12) Matsunaga, T., and Ikada, Y., Dispersive component of surface free energy of hydrophilic polymers, *J. Colloid Interface Sci*, **84**(1), 8–13 (1981)
  - 13) 久保田和男、平石篤司、濱田儀人、西森俊之、高橋広通、紙パ技協誌, **55**(4), 35-39 (2001)
  - 14) Page, D.H., A theory for the tensile strength of paper, *TAPPI J*, **52**(4), 674-681 (1969)
  - 15) Cildir, H., and Howarth, P., The effect of re-use on paper strength, *Paper Technology*, **13**(5), 333-335 (1972)
  - 16) Jin, H., and Okayama, T., Effects of internal addition of bulking promoter on low-density and porous structure of handsheet(in Japanese), *Sen'i Gakkaishi*, **65**(5), 139-145 (2009)
  - 17) Isogai, A., Effect of cationic polymer addition on retention of alkylketene dimer, *Journal of Pulp and Paper Science*, **23**(6), J276-J281 (1997)
  - 18) Isogai, A., Paper sizing by liquid-type ketene dimmers(Part 1), *Nordic Pulp and Paper Journal*, **16**(2), 103-107 (2001)
  - 19) Tamai, Y., Makuuchi, K., and Suzuki, M., Experimental analysis

- of interfacial forces at the plane surface of solids, *J. Phys. Chem*, **71**(13), 4176–4179 (1967)
- 20) TAPPI Standard T 458 cm-94: “Surface Wettability of Paper(Angle of Contact Method)”, (1994)
- 21) Yoshinaga, N., Okayama, T., Oye, R. and Sawatari, A., *Sen'i Gakkaishi*, **49**(9), 493- 499 (1993)



## 第4章 化学構造の異なる低密度調整剤の添加による紙の低密度化及びサイズ性の変化

### 1. はじめに

紙の原料であるパルプ繊維は、グルコースが $\beta$ -1,4グリコシド結合して得られたホモ多糖のセルロースを主成分とする。従って、パルプ繊維は、水酸基に由来する親水性部分と、C-H基に由来する疎水基部分との両部分を有する。水を溶媒とする製紙工程で、パルプ繊維はろ過、プレス、乾燥工程を経て、直接的または水分子を介して間接的な水素結合すなわち繊維間結合を形成し、紙となる。紙の強度は紙中のセルロース繊維の結合に、水素結合が最も重要であるとされている。セルロース繊維の繊維間結合能力は、繊維表面の親水性、またそれに基づく水素結合の形成能力に依存する<sup>1)</sup>。

紙中の繊維間結合力を低下させることが、紙の低密度化に有効であることは第2章及び第3章で明らかにした。また、界面活性剤を主成分とする脂肪酸誘導体系の低密度調整剤の低密度化効果が良好で、サイズ性を示すものと、全く発現しないものがあり、その構造におけるアルキル鎖長の疎水性に起因しているのではないかと推測された。

一般的に、界面活性剤において、疎水基鎖長の増大によって、水への溶解性が減少し、吸着効率は増加するとされる。疎水基が水から逃げようと分散力を介して、疎水鎖が会合または吸着することによる自由エネルギーの減少が、疎水基鎖長の増加とともに増加する。また、水溶液中での界面活性剤による表面張力低下の効率は疎水性の増大とともに増加する。従って、パルプ繊維への界面活性剤の拡散は、直鎖アルキル鎖長の増加とともに減少することになる<sup>2)</sup>。

第4章では、主に脂肪酸ベースから合成された異なるアルキル鎖長（C<sub>14</sub>、C<sub>18</sub>、C<sub>22</sub>）の低密度調整剤を用い、その添加によるシートの低密度化効果及びサイズ性の変化について検討した。また、低密度化効果とサイズ性、さらにシートのぬれ挙動の相関について評価を行った。

Table 4.1 Properties of bulking promoters

	Chain length of alkyl substituent	Melting point (°C)	pH (0.5%)	Surface tension (Nm/m)	Particle size (μm)
D	14	75, 90	6.2	40.9	4.45
E	18	78	6.6	62.0	4.77
F	22	91, 106	6.7	40.6	6.15

## 2. 実験方法

### 2.1 低密度調整剤の物理特性の測定

低密度調整剤は、Table 4.1 に示すアルキル鎖長の異なる D(C<sub>14</sub>)、E(C<sub>18</sub>)、F(C<sub>22</sub>) 3種類の薬品を用いた。

低密度調整剤の融点、pH、表面張力及び粒子径の測定結果を Table 4.1 に示す。低密度調整剤の融点は示差熱分析（Differential thermal analysis, DTA）により測定した。測定装置：DTG-60/60H DTA（Shimadzu, co., Japan）。低密度調整剤を濃度 0.5 %に調整し、Twin pH（Compace pH Meter, Horiba, Co., Japan）により測定した。低密

度調整剤の表面張力は垂直板法：ウィルヘルミー法に従い、CBVP-A3型自動表面張力計により測定した。低密度調整剤の平均粒子径の測定はレーザー回折・散乱式粒径測定法に従い、レーザー回折・散乱式粒径測定装置（LA-910）を使用した。（第3章の2.1－低密度調整剤の物理特性の測定－参照。）

## 2.2 試料及び手すき紙の作製

パルプは広葉樹漂白クラフトパルプ（LBKP）を用いビーターでろ水度430 ml CSFに叩解を行った。叩解済みパルプを濃度2%に調整し、低密度調整剤は対絶乾パルプ質量当たり、0%、0.4%、0.8%、1.2%を、AKD（荒川化学工業 K-903-20）は0%、0.05%、0.1%、0.2%をそれぞれ添加した。添加の順序は低密度調整剤添加1分後にAKDを添加した。調製されたパルプ試料を希釈し、JIS P 8222 に準じて60 g/m<sup>2</sup>の試験用手すき紙を作製した。ただし、プレス圧410 kPaにて、3分間のプレスを行った。シートは105℃で2分間送風乾燥し、23℃、50% R.H.にて24時間調湿し、測定に用いた。

## 2.3 手すき紙の諸物性

手すき紙はJISに従い、密度の他、比引張強さ、ゼロスパン比引張強さなどの物理的諸特性の測定を行った（第2章の2.1－手すき紙の物理的・光学的試験－参照。）。

## 2.4 水銀圧入法によるシートの空隙構造の測定

シートの空隙構造の測定には水銀ポロシメーター（Micromertics Instrument Corporation Auto Pore IV 9500）（島津製作所）を用い、水

銀圧入法に従った<sup>3)</sup>(第2章の2.5-水銀圧入法によるシートの空隙構造の測定-参照。)。圧力は15 psia から18000 psia までとした。

## 2.5 ステキヒトサイズ度 (Stöckigt sizing test)<sup>4)</sup>

ステキヒトサイズ度は JIS P 8122 に従った。2%のチオシアン酸アンモニウム溶液に紙サンプルを浮かべる同時に、1%の塩化第二鉄溶液を1滴滴下させ、紙の上下両面から吸水させたとき、両液が接触反応し、赤色のチオシアン酸鉄の錯イオンを生成するまでの時間(秒)をステキヒトサイズ度として測定した。

## 2.6 Py-GC による AKD 定着量の測定

低密度調整剤を添加した場合の、シート中の AKD 含有量は熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)によって定量した<sup>5)</sup>。

ガスクロマトグラフィーには GC 4000 (GLサイエンス(株))、熱分解装置は Frontier Lab PY-2010SL を用いた。紙サンプルは約 1 mg を用い、熱分解温度は 500°C、GC オープン温度は 50°C から 300°C まで毎分 15°C の昇温操作を行った(第3章の2.6-熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)による AKD 定着量の測定-参照。)。シート中の AKD 含有量は Py-GC によるピーク面積に基づいて評価した。

## 2.7 二液法及びシート表面における動的接触角の測定

シートのぬれ性評価は5種のアルカンを用いて、アルカン中でシート表面に対する水滴の接触角を測定する二液法によった<sup>6)</sup>。接触角の測定には接触角計 CA-D 型(協和界面化学)を用い、23°C、50% R.H.の条件上、測定を行った。

第3章にて、ステキヒトサイズ度と二液法によるシートの接触角の間の相関が認められず、測定に用いた薬品（水溶液）に対するシートのぬれ挙動の影響が推測された。そのため、本章では、デジタル一眼レフカメラ Nikon D3 (Nikon co., Japan) を用い、ステキヒトサイズ度測定に用いられる 1% の塩化第二鉄 ( $\text{FeCl}_3$ )、2% のチオシアン酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ )<sup>4)</sup>、また、純水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) によるシートの接触角の測定を行った。23°C、50% R.H. の条件上、撮影の間隔は 9~12 コマ/秒とし、60 秒間の撮影を行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 アルキル鎖長がシートの低密度化効果及び諸特性に及ぼす影響

##### 3.1.1 シートの低密度化効果

いずれの場合も、異なるアルキル鎖長の低密度調整剤 D(C<sub>14</sub>)、E(C<sub>18</sub>)、F(C<sub>22</sub>)の添加はシート密度を低下させ、それに伴い比引張強さの低下が確認された。

低密度調整剤の添加量の増加または、AKD 添加量の増加はシートの密度を低下させた (Fig. 4.1、Fig. 4.2)。Fig. 4.2 にて、AKD の添加率が 0 % の時は低密度調整剤 0.8 % のみの添加であり、低密度調整剤のアルキル鎖長が短いほど低密度化効果が大きかった。また、AKD の添加量を増加させたとき、D、E、F いずれの場合においても、シート密度がわずかながら低下する傾向を示した。AKD の併用添加においても、低密度調整剤のアルキル鎖長が短いほど低密度化効果が大きいことが明らかとなった。

シートの低密度化効果は主に低密度調整剤の添加に影響されるため、シート中の定着量をクロロホルム抽出によって定量した (Table 4.2)。低密度調整剤のみ、あるいは AKD との併用いずれの場合においても、低密度調整剤のアルキル鎖長が長くなると歩留まりが高くなった。これは、アルキル鎖長の長い低密度調整剤の粒子サイズが大きく、パルプ懸濁液中での吸着効率が大きいため定着量が増加したと考えられるが、定着量と低密度化効果の間に良好な相関は見られなかった。

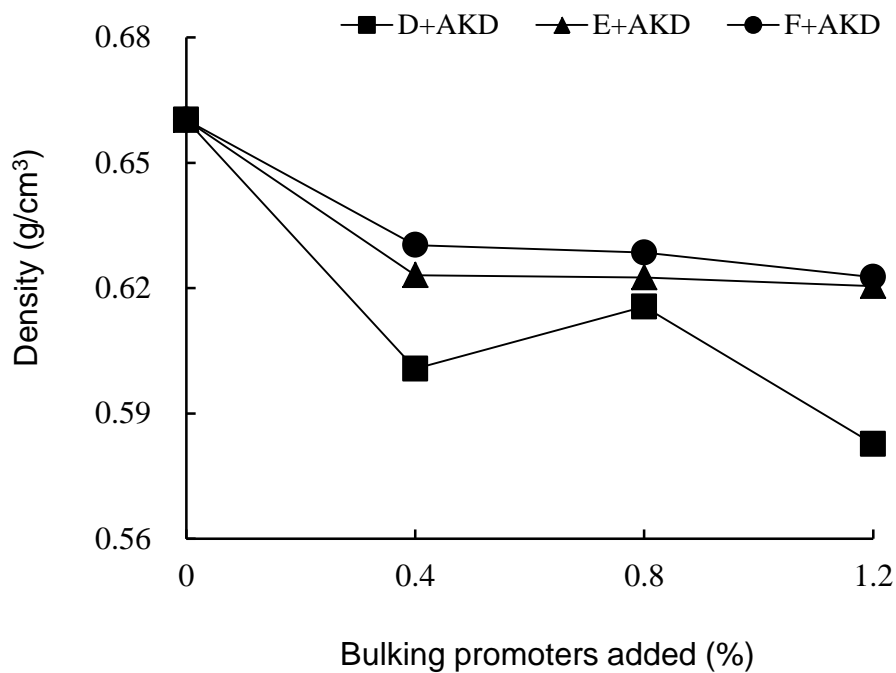


Fig. 4.1 Effects of addition of bulking promoter on sheet density. (AKD: 0.1 % added)

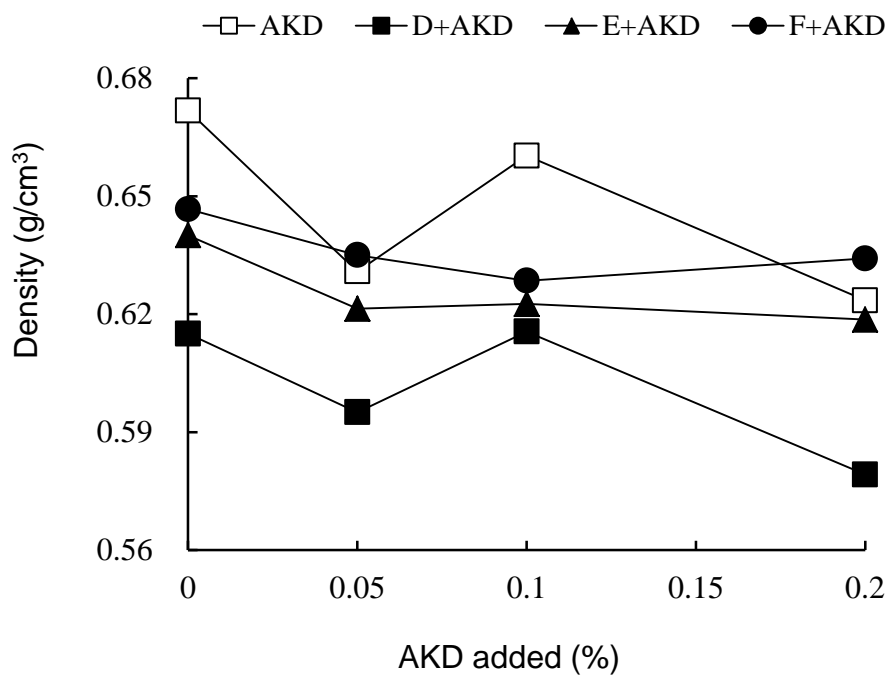


Fig. 4.2 Effects of AKD addition on sheet density. (Bulking promoter: 0.8 % added)

Table 4.2 Bulking promoter or AKD content in handsheets by chloroform extraction and Py-GC

	Bulking promoter content (mg/g)		AKD content (mg/g)	
	Without AKD	With AKD	Without bulking promoter	With bulking promoter
D	4.30	4.32		0.64
E	4.88	4.71	0.60	0.57
F	5.63	5.53		0.73

\* Bulking promoters added at 0.8 %; AKD added at 0.1 %

### 3.1.2 シートの引張強さ

低密度化に伴いシートの比引張強さは低下する傾向にあった (Fig. 4.3、Fig. 4.4)。しかし、AKD の併用添加において (Fig. 4.4)、添加率が 0 % のとき、すなわち低密度調整剤のみの添加の時、低密度化効果が一番大きかった D がある程度引張強さを維持したことが確認された。また、AKD の添加量を増加させても同様の傾向を示した。従って、低密度調整剤 D は繊維間結合力の低下をある程度抑制しながら、良好な低密度化効果を発現できたことになる。これは、Page の式による引張強さに及ぼす繊維間結合力の評価からも確認された (Fig. 4.14)。

また、ゼロスパン比引張強さはシートの低密度化とほとんど同様に低下する傾向を示し、比散乱係数は低密度化効果が大きいほど高い値を示した (Fig. 4.5～Fig. 4.8)。



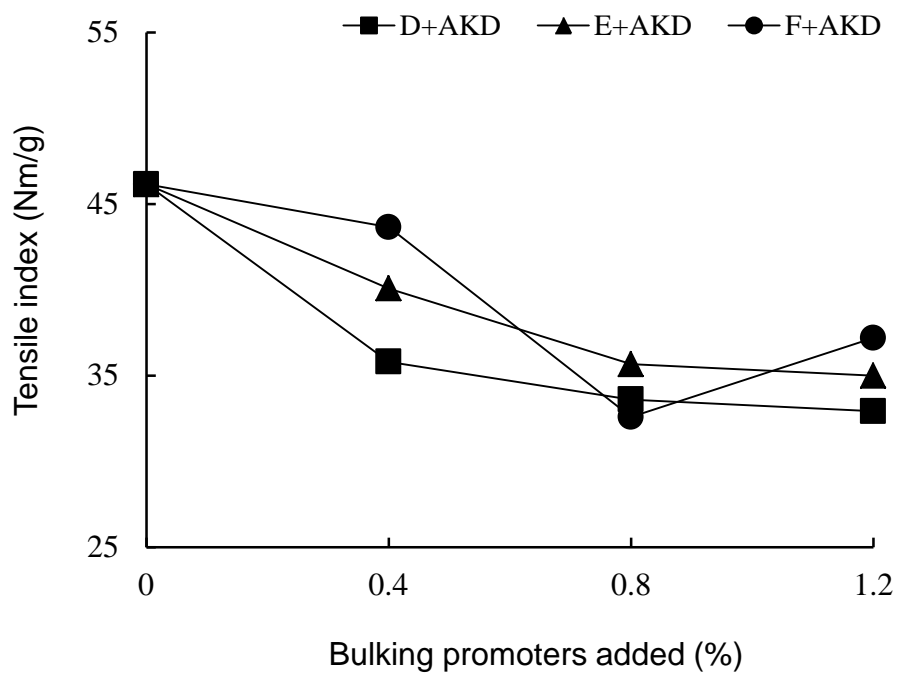


Fig. 4.3 Effects of addition of bulking promoter on sheet tensile index. (AKD: 0.1 % added)

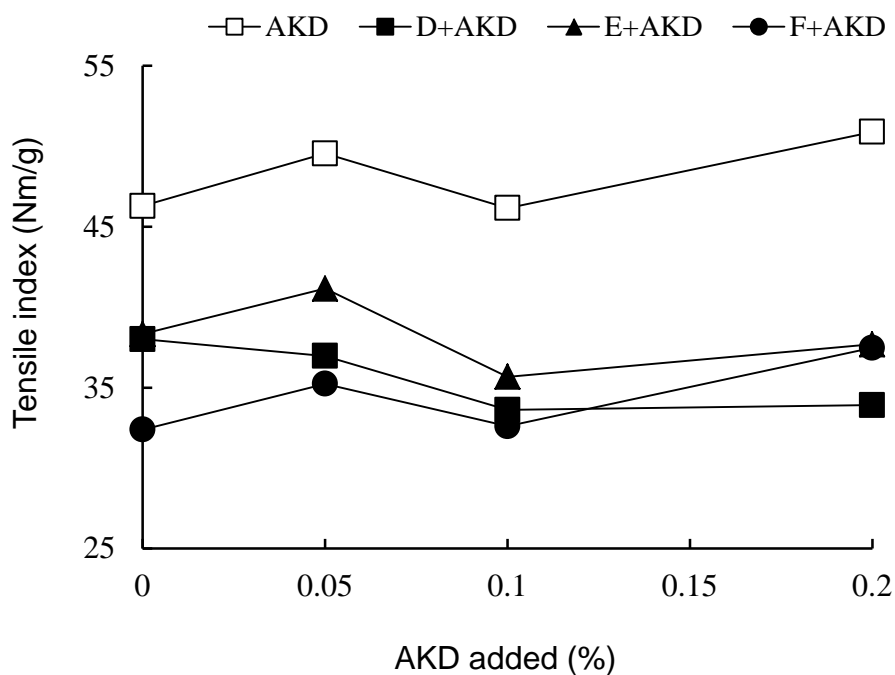


Fig. 4.4 Effects of AKD addition on sheet tensile index. (Bulking promoter: 0.8 % added)

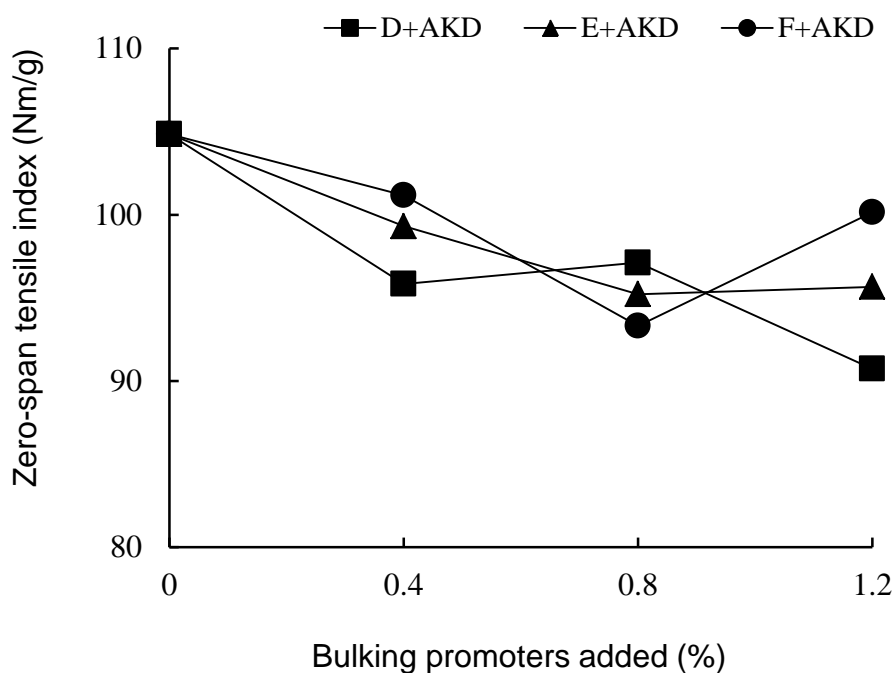


Fig. 4.5 Effects of addition of bulking promoter on sheet zero-span tensile index. (AKD: 0.1 % added)

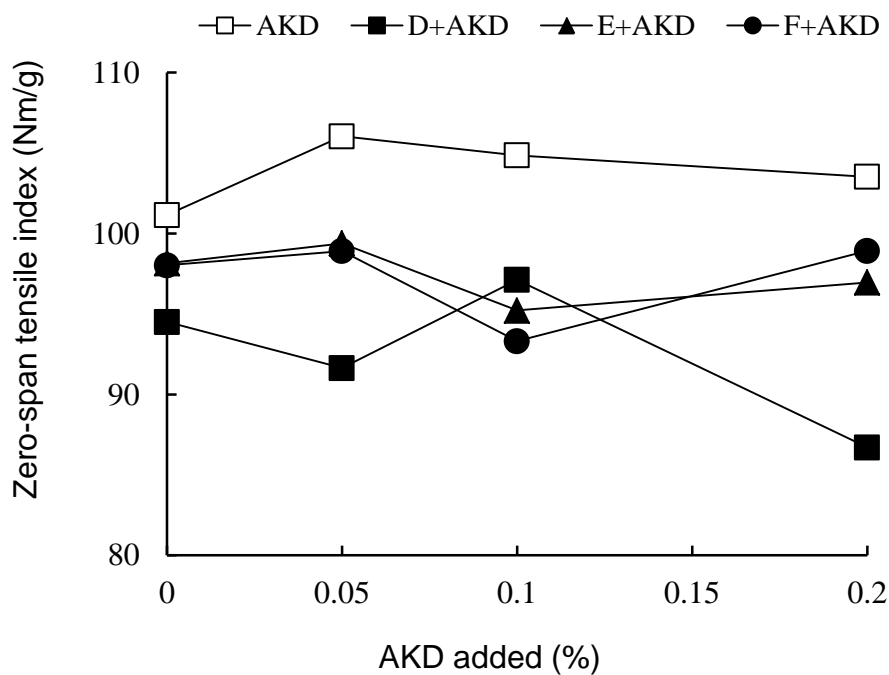


Fig. 4.6 Effects of AKD addition on sheet zero-span tensile index. (Bulking promoter: 0.8 % added)

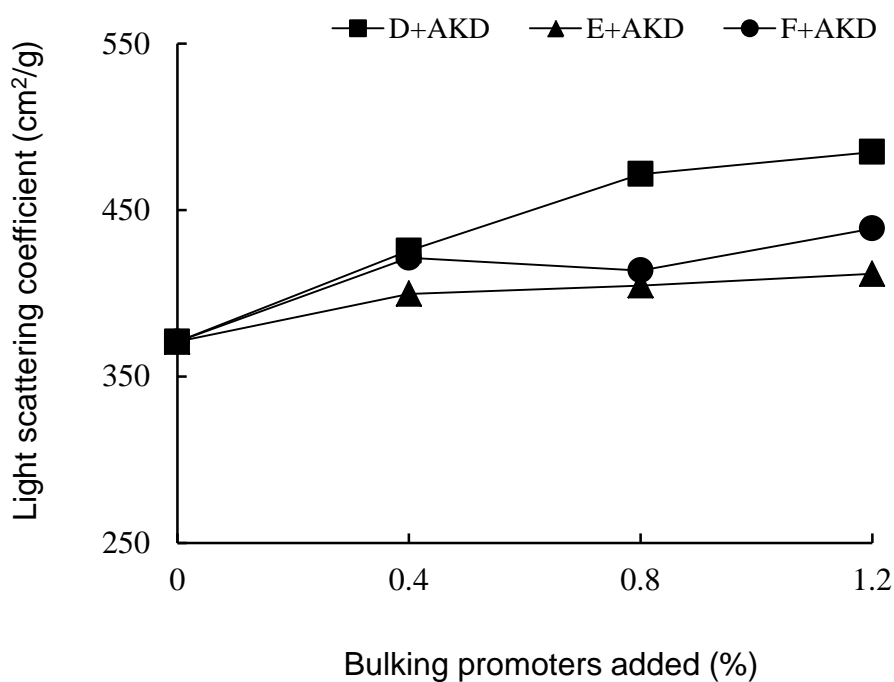


Fig. 4.7 Effects of addition of bulking promoter on sheet light scattering coefficient. (AKD: 0.1 % added)

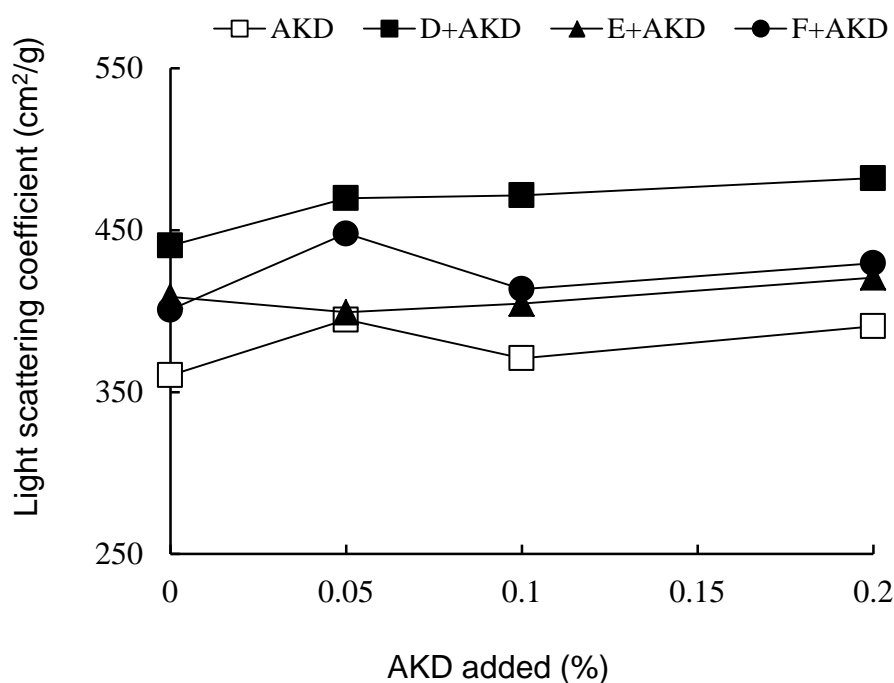


Fig. 4.8 Effects of AKD addition on sheet light scattering coefficient. (Bulking promoter: 0.8 % added)

### 3.1.3 シートの空隙構造及び細孔分布

水銀圧入法の測定から、いずれの場合においても低密度調整剤 D の添加はシートの細孔容積を増加させることが明らかとなった (Fig. 4.9、Fig.4.10)。また、シートの細孔直径分布から、低密度調整剤 D のみの添加は未処理シートの細孔直径ピークより高く、より大きいほうへシフトしたが、AKD を併用するとピークはより小さいほうへシフトしたことが確認された (Fig. 4.11、Fig. 4.12)。

一方、E のみの添加はシートの細孔容積を増加させたが、AKD を併用すると低下させる傾向を示した。また、F のみの添加はシートの細孔容積を低下させたが、AKD を併用すると増加させる傾向を示した。しかしながら、シートの細孔空隙の変化とアルキル鎖長との相関は認められなかった。

低密度調整剤のみ添加シートの平均細孔直径は、未処理シートの 5.3  $\mu\text{m}$  からそれぞれ D: 3.4  $\mu\text{m}$ 、E: 2.7  $\mu\text{m}$ 、F: 2.3  $\mu\text{m}$  へ縮小し、低密度調整剤のアルキル鎖長が長いほど平均細孔直径は小さくなる傾向にあった。また、AKD を併用すると AKD 単独添加の 3.3  $\mu\text{m}$  からそれぞれ D: 3.5  $\mu\text{m}$ 、E: 4.3  $\mu\text{m}$ 、F: 6.0  $\mu\text{m}$  であり、アルキル鎖長が長いほど増加の傾向にあることが確認された。

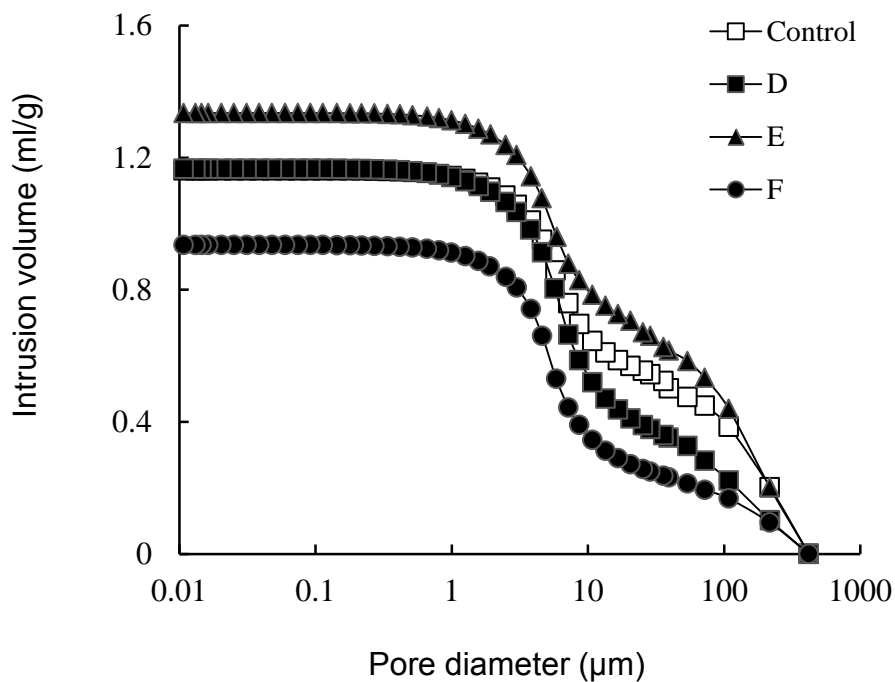


Fig. 4.9 Effects of addition of 0.8 % bulking promoters on total pore volume of handsheet determined by mercury porosimetry.

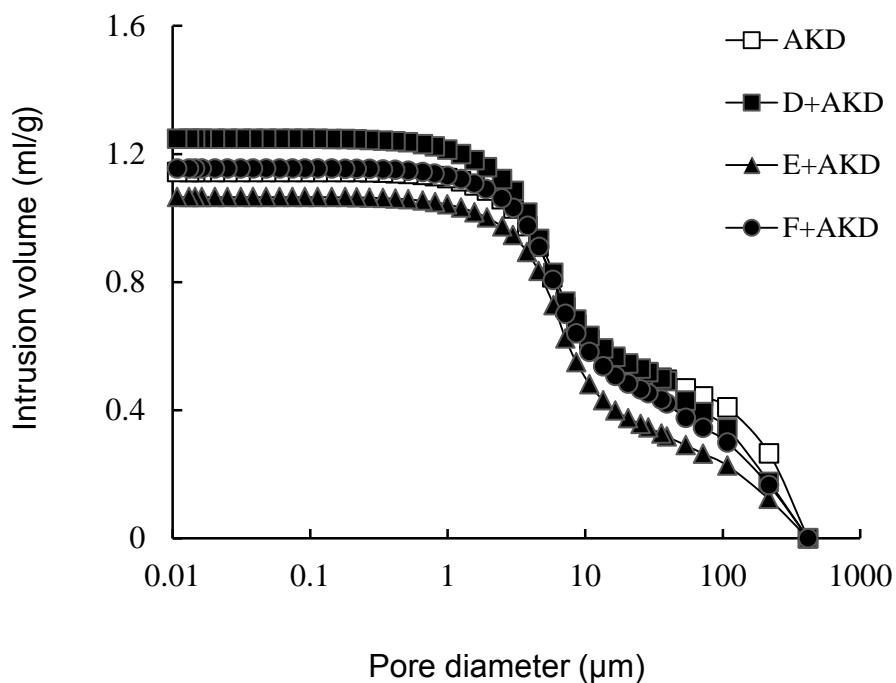


Fig. 4.10 Effects of addition of 0.8 % bulking promoters with 0.1 % AKD on total pore volume of handsheet determined by mercury porosimetry.

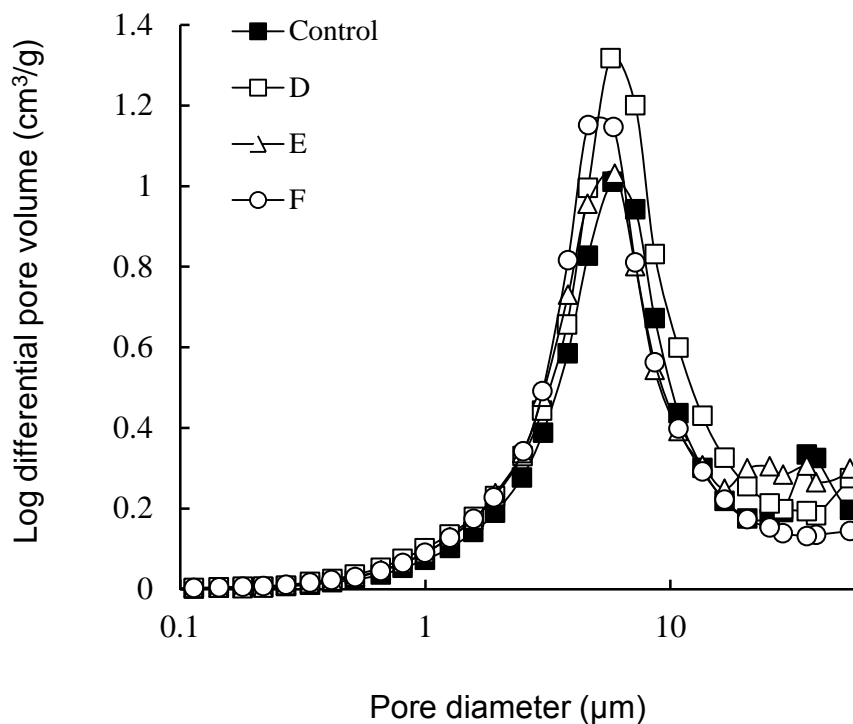


Fig. 4.11 Effects of addition of 0.8 % bulking promoters on pore diameter of handsheet determined by mercury porosimetry.

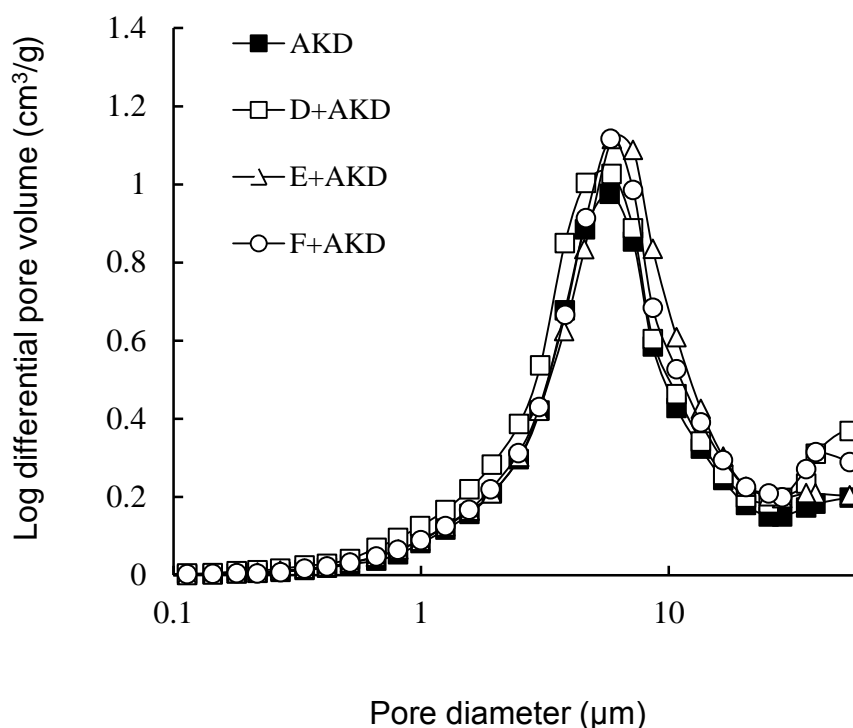


Fig. 4.12 Effects of addition of 0.8 % bulking promoters with 0.1 % AKD on pore diameter of handsheet determined by mercury porosimetry.

### 3.1.4 シートの引張強さに及ぼす繊維間結合力の影響

第2、3章と同様に Page の式に基づいてシートの低密度化に伴う比引張強さの低下について考察した<sup>7-9)</sup>。いずれの場合も、単繊維強度 ( $1/F$ ) にはほとんど影響がなく、繊維間結合力 ( $1/B$ ) の低下が確認され、これまでの結果と一致した (Fig. 4.13、Fig. 4.14)。また、AKD との併用で低密度化効果が大きく、比引張強さをある程度維持した低密度調整剤 D の場合、シートの繊維間結合力の低下を抑制したことが明らかとなった。

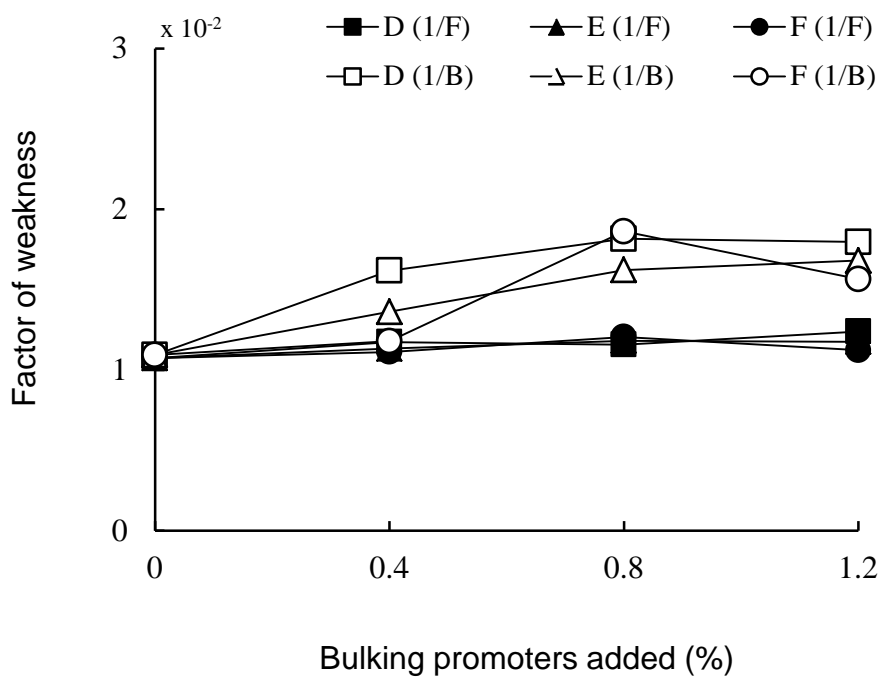


Fig. 4.13 Effects of addition of bulking promoter on handsheet bonding and fiber weakness. (AKD: 0.1 % added)

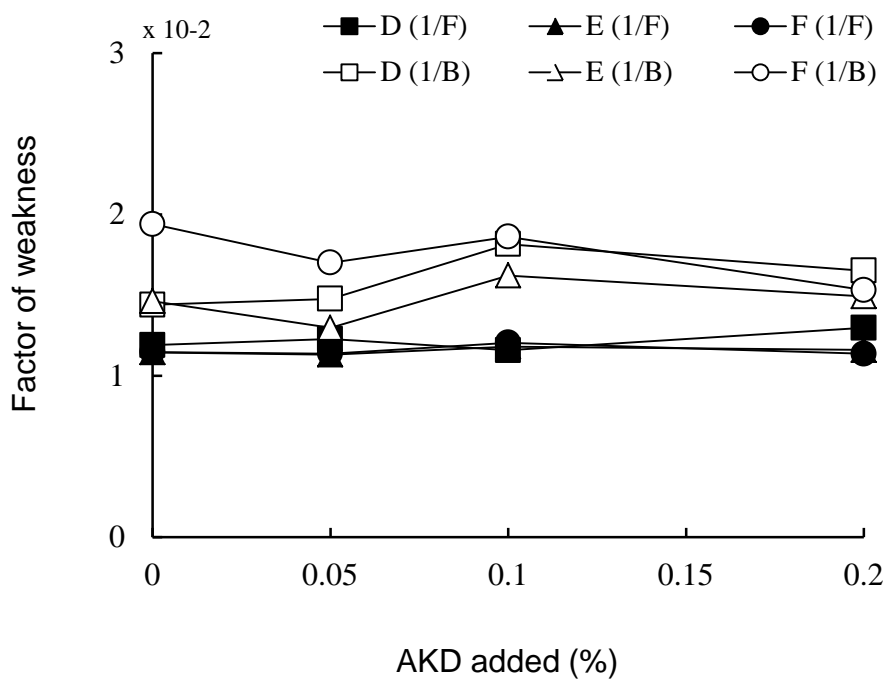


Fig. 4.14 Effects of AKD addition on handsheet bonding and fiber weakness. (Bulking promoter: 0.8 % added)



## 3.2 アルキル鎖長がシートのサイズ性、ぬれ性に及ぼす影響

### 3.2.1 シートのサイズ性の変化

低密度調整剤と AKD を併用すると、シートは良好なサイズ性を示した (Fig. 4.15、Fig. 4.16)。AKD の添加率を 0.1 % とし、低密度調整剤の添加量を増加させた場合、シートのサイズ性にほとんど変化が認められなかった。一方、低密度調整剤の添加率を 0.8 % とし、AKD の添加量を増加させると、シートのサイズ性が向上する傾向を示した。AKD の添加量を 0.1 % 以上に増加させると、AKD のみ添加のシートより高いサイズ性を示した。

Py-GC 測定によるシート中の AKD 含有量 (Fig. 4.17) は、いずれの場合も低密度調整剤に AKD を併用添加すると、シート中の AKD 含有量が増加しており、低密度調整剤の添加が先であることから、低密度調整剤が AKD の更なる定着のサイトになった可能性がある。しかし、AKD の添加率が 0.05 % の場合、AKD のみ添加シートの AKD 含有量が一番低かったが、最も良好なサイズ性を示した (Fig. 4.16)。従って、AKD の添加率が低い 0.05 % の場合、低密度調整剤は AKD の歩留まりを向上させるが、サイズ性の発現は阻害した可能性が推測される。AKD の添加率が 0.1 % 以上になると、AKD の含有量の増加とともにサイズ性は向上した。0.1 % の AKD と 0.8 % の低密度調整剤を併用すると、シートのサイズ度は D、E、F それぞれ 23.5、25.7、24.2 秒となり、0.2 % の AKD 単独添加の 26 秒とほぼ同様のサイズ性を有していた。低密度調整剤に AKD を併用すると、少量の AKD 添加率で低密度化効果を発現しながら良好なサイズ性を付与することが可能である。AKD の添加率を 0.2 % まで増加させると、低密度調整剤のアルキル鎖長が短いほど良好なサイズ性を発現することが認められた。一方、AKD の添加率が

0.2 %の場合、シートの AKD 含有量は AKD 単独添加の 0.99 mg/g から D、E、F との併用によってそれぞれ 1.37、1.41、1.24 mg/g に増加していた。従って、サイズ性の発現は AKD の含有量だけではなく、低密度調整剤、AKD とパルプ繊維間の相互作用の影響も考えられる。

シートの AKD 含有量が約 0.4 mg/g より少ない場合、アルキル鎖長が長いほどシートのサイズ性が良く、AKD の含有量が 1 mg/g 以上になると、アルキル鎖長が短いほど AKD のサイズ性発現により効果的であることが示唆された (Fig. 4.18)。

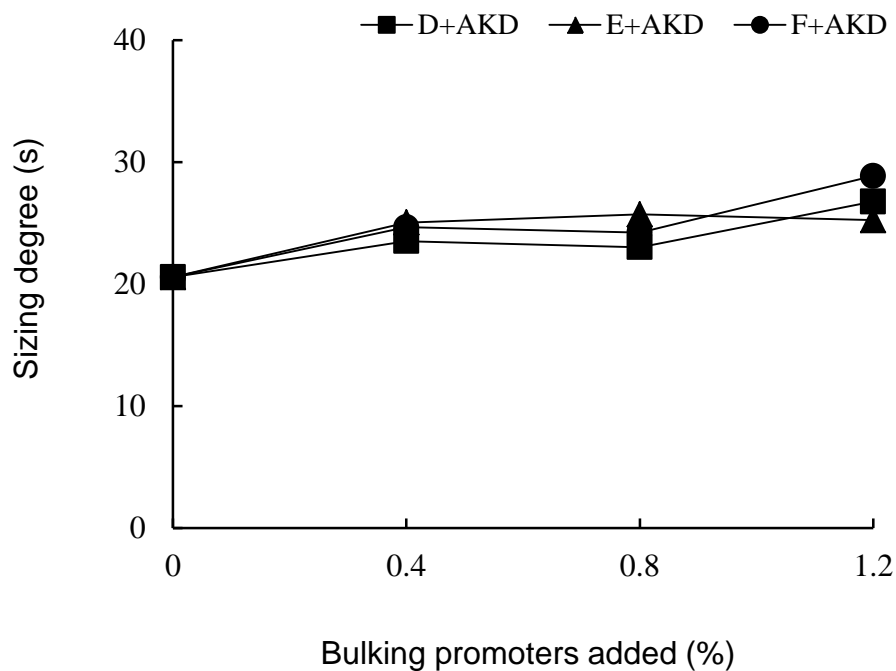


Fig. 4.15 Relationship between bulking promoter addition and sizing degree of handsheets prepared from addition of bulking promoter with AKD. (AKD: 0.1 % added)

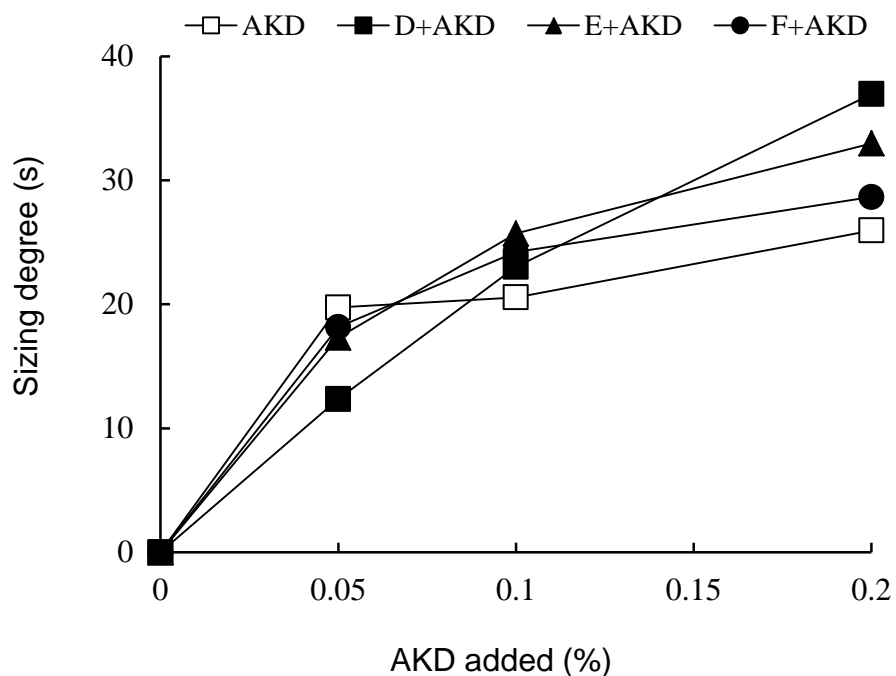


Fig. 4.16 Relationship between AKD addition and sizing degree of handsheets prepared from addition of bulking promoter with AKD. (Bulking promoter: 0.8 % added)

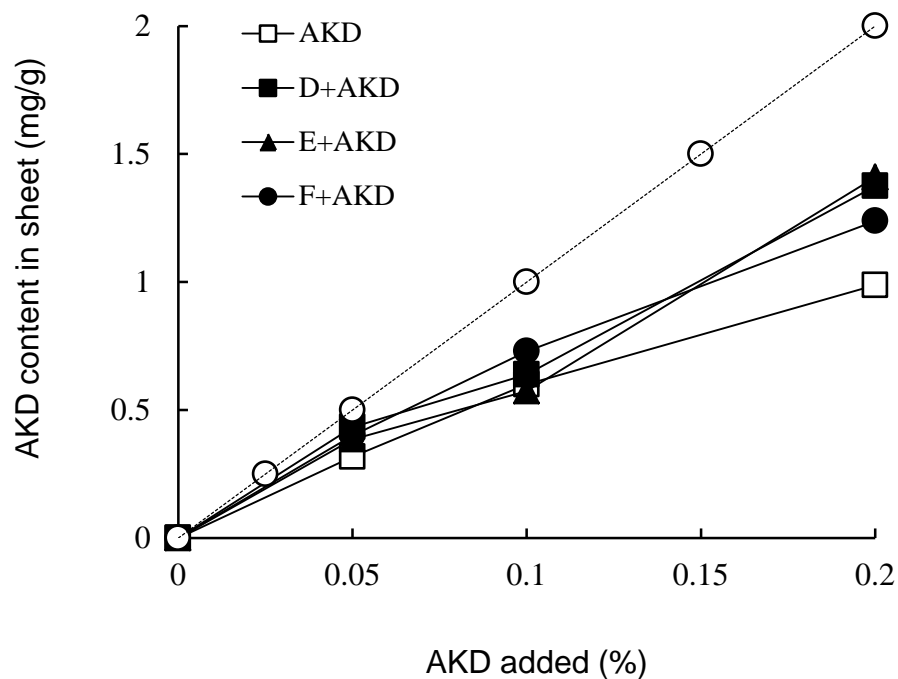


Fig. 4.17 AKD content in handsheets determined by Py-GC. (Bulking promoter: 0.8 % added, broken line: calibration curve)

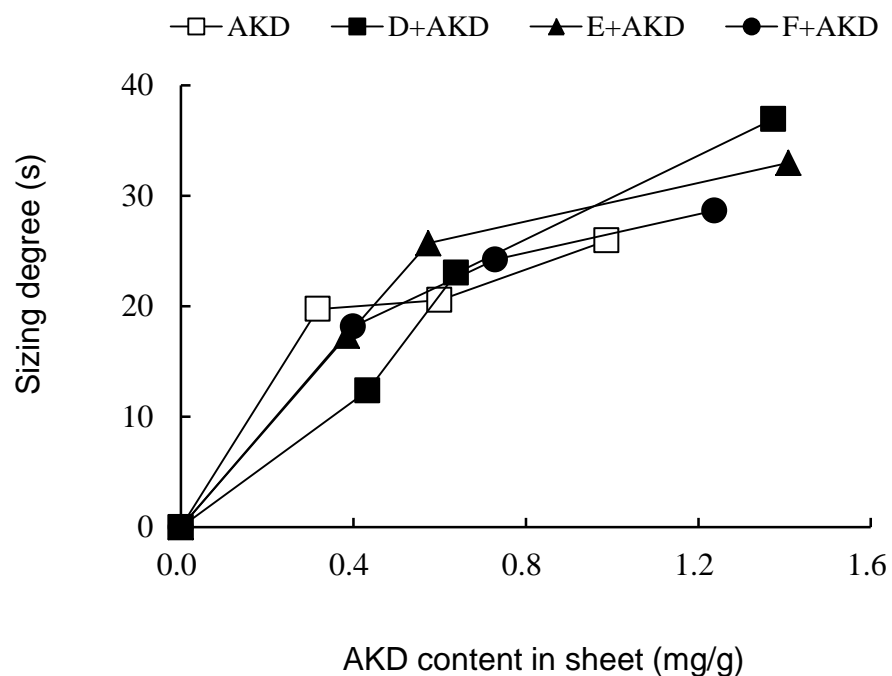


Fig. 4.18 Relationship between AKD content in sheet and sizing degree of the handsheets prepared from addition of AKD with bulking promoter. (Bulking promoter: 0.8 % added)

### 3.2.2 シートのサイズ性と表面自由エネルギーの変化

Tamai ら<sup>10)</sup>は、ある液体の中に固体を浸漬して接触角を測定する方法を提案し、Matsunaga ら<sup>6)</sup>は、飽和炭化水素中にセルロースや親水性ポリマーのような高表面エネルギーの固体を浸漬して、水のような極性液体の接触角を測定する二液法を用いて、固体表面自由エネルギーの測定を可能にした(第3章の-3.6 シートのサイズ性とぬれ性の評価-参照。)

二液法に従って、5つのアルカン<sup>6)</sup>の中におけるそれぞれの接触角から、TAPPI 標準法に基づき<sup>11)</sup>、液滴が紙表面に接触 30 秒後のデータを用いて、シート表面自由エネルギーを算出した結果を Table 4.3 に示す。低密度調整剤のみ添加の場合、アルキル鎖長が長いほど  $\gamma_s^d$  は増加し、 $\gamma_s^p$  には大きな変化が見られなかった。これは、低密度調整剤のアルキル鎖長の炭素数の増加が紙シートの  $\gamma_s^p$  には関与しないことを示唆する。一方、AKD と併用した場合、 $\gamma_s^p$  はアルキル鎖長が長いほど低下したため、アルキル鎖長が長いほど AKD と相互作用を生じやすく、 $\gamma_s^p$  の低下に効果的であることを意味する。AKD のような反応性サイズ剤の場合、セルロース表面を覆うことによって水との酸塩基相互作用をより少なくし、疎水性を与え、シートのサイズ性を発現させると言われている。いずれの場合も、AKD のサイジング効果を妨げることなく、シートに良好なサイズ性を与えたことになる。

Fig. 4.19 には、二液法によるシートの AKD 含有量と接触角の関係を示す。いずれの場合も、AKD の含有量の増加とともにシートの接触角は増加した。これは、Yoshinaga<sup>12)</sup>らの結果と一致した。また、同じ AKD 含有量のシートの場合、いずれの添加率においても、AKD のみの添加シートが大きい接触角を形成することが明らかとなった。さらに、

低密度調整剤のアルキル鎖長が長いほど大きい接触角を形成することが確認された。低密度調整剤の添加はシートにある程度親水性も付与するため、接触角が小さくなった。一方、アルキル鎖長が長いほど疎水性が大きくなるため、より大きい接触角を形成した。二液法によるシートの接触角はシート上の拡がり圧、またシートへの浸透現象を考慮することなく、シートの表面自由エネルギーを測定する方法であるため、ステキヒトサイズ度との直接的な相関は認められなかった。ステキヒトサイズ度の測定に用いた塩化鉄水溶液、チオシアン酸アンモニウム水溶液に対するシートの接触角とサイズ度の相関については次項で検討する。

Table 4.3 Surface energy parameters(in  $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) of AKD sizing handsheets

	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma$
D	3.3	37.4	40.7
E	39.5	39.0	78.6
F	124.7	33.5	158.2
AKD	83.7	1.5	85.2
D+AKD	70.6	8.9	79.4
E+AKD	165.3	3.0	168.3
F+AKD	104.1	0.9	105.0

\* Bulking promoters added at 0.8 %; AKD added at 0.1 %

\* At 30 s contact time

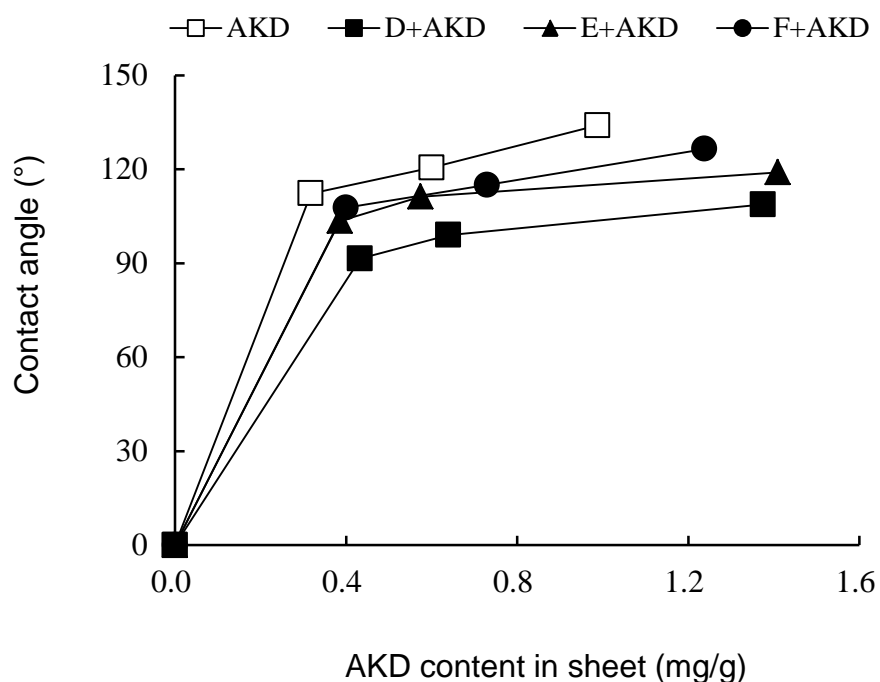


Fig. 4.19 Relationship between AKD content in sheet and contact angle of the handsheets prepared from addition AKD with bulking promoter. (Bulking promoter: 0.8 % added, contact angle: with n-hexane at 30 s contact time)

### 3.2.3 シートのぬれ性とサイズ性、接触角の相関

従来、紙のぬれ性評価の基準として接触角の測定が行われ<sup>13)</sup>、紙と水を接触させた場合の微小時間における接触角変化の測定は Okayama ら<sup>14-16)</sup>によって試みられている。

しかし、紙に内添される薬品の数は増加し、シートのぬれ挙動も複雑になってきた。本研究において、低密度調整剤と AKD 併用添加におけるシートのステキヒトサイズ度の結果から、シートのぬれ挙動が変化したことが示唆された (Fig. 4.16、Fig. 4.17)。ここで、ステキヒトサイズ度の測定に使用される 1 % の  $\text{FeCl}_3$  水溶液、2 % の  $\text{NH}_4\text{SCN}$  水溶液、また純水におけるシートの接触角の変化を評価した。

Fig. 4.20 において、純水との接触角は、いずれの場合も低密度調整剤と AKD の影響がほとんどなく、同様な傾向を示した。一方、 $\text{FeCl}_3$  と  $\text{NH}_4\text{SCN}$  との接触角は、低密度調整剤によって異なる傾向を示すことが確認された。E+AKD、F+AKD 添加シートは 1 %  $\text{FeCl}_3$  に対するぬれが抑制され、AKD のみ添加シートが一番ぬれやすくなっていた。AKD の添加量の増加に伴いシートはぬれにくくなる傾向にあった (Fig. 4.21)。しかし、2 % の  $\text{NH}_4\text{SCN}$  の場合、D+AKD 添加シートは E+AKD、F+AKD とは全く異なるぬれを現し、シートのステキヒトサイズ度の結果と非常に類似した結果を示した (Fig. 4.22)。従って、今回のステキヒトサイズ度は  $\text{FeCl}_3$  水溶液と  $\text{NH}_4\text{SCN}$  水溶液に対するシートのぬれ抵抗性、特に  $\text{NH}_4\text{SCN}$  水溶液に対するぬれ抵抗性に大きく左右されると推測した。

Fig. 4.22 において、AKD の添加率が 0.05 % の場合、D+AKD 添加シートの接触角は E+AKD、F+AKD と比べて著しく低い値になった。すなわち、 $\text{NH}_4\text{SCN}$  に対する D+AKD 添加シートのぬれ抵抗性が弱いこ



とになる。また、シート中の AKD 含有量にはほとんど差が見られなかったため、D+AKD 添加シートの  $\text{NH}_4\text{SCN}$  に対するぬれ抵抗性の弱さが低いサイズ性を示したものと考えられる。AKD の添加率が 0.1 %以上になると、シートの接触角には大きな影響が認められなかった。また、AKD の添加率が 0.1 %の場合、シート中の AKD 含有量はほとんど変わらなかったため、シートのサイズ度にはほとんど差がなく、20～25 秒の範囲内であった。AKD の添加率が 0.2 %になると、シート中の AKD 含有量は低密度調整剤の添加によってかなり増加しており、接触角の変化は主として AKD 含有量に依存すると考えられる。AKD の含有量が一番高い E+AKD の場合、 $\text{NH}_4\text{SCN}$  に対する抵抗性が比較的に弱いため、結果として D+AKD が一番高いサイズ性を発現したと推測される。

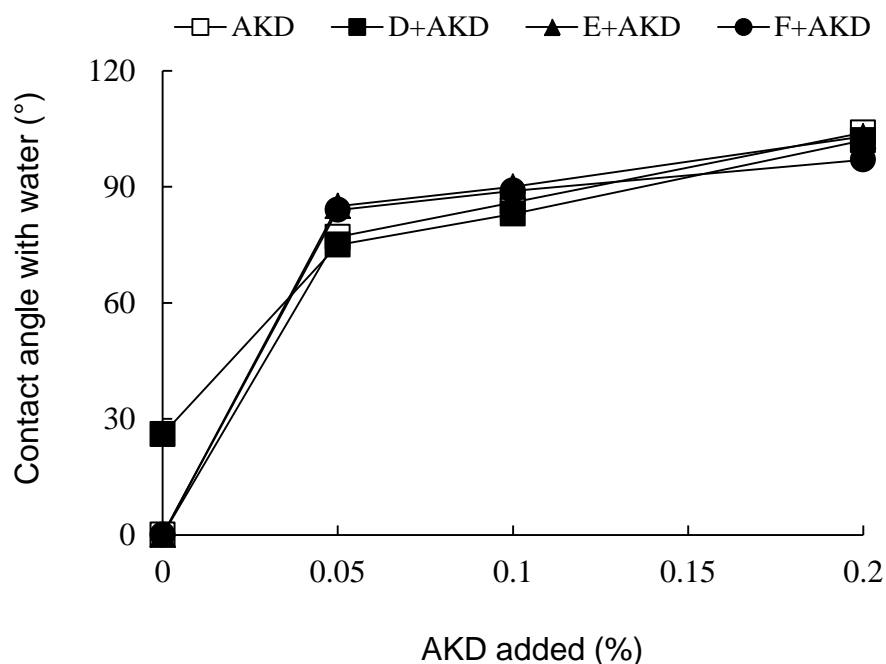


Fig. 4.20 Relationship between AKD addition in sheet and contact angle of the handsheets prepared from addition of AKD with bulking promoter. (Bulking promoter: 0.8 % added, contact angle: with water at 60 s contact time)

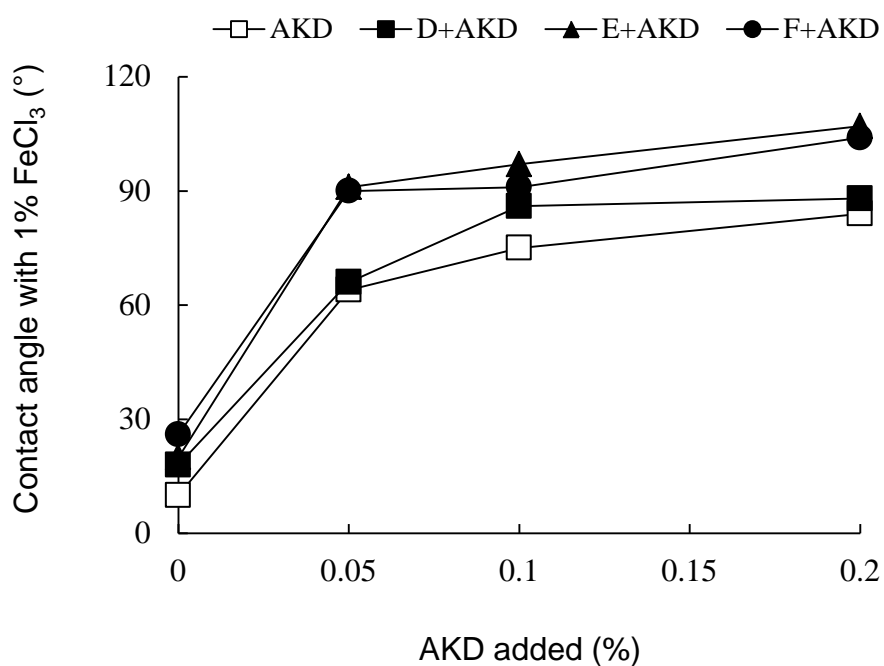


Fig. 4.21 Relationship between AKD addition in sheet and contact angle of the handsheets prepared from addition of AKD with bulking promoter. (Bulking promoter: 0.8 % added, contact angle: with 1 % FeCl<sub>3</sub> at 60 s contact time)

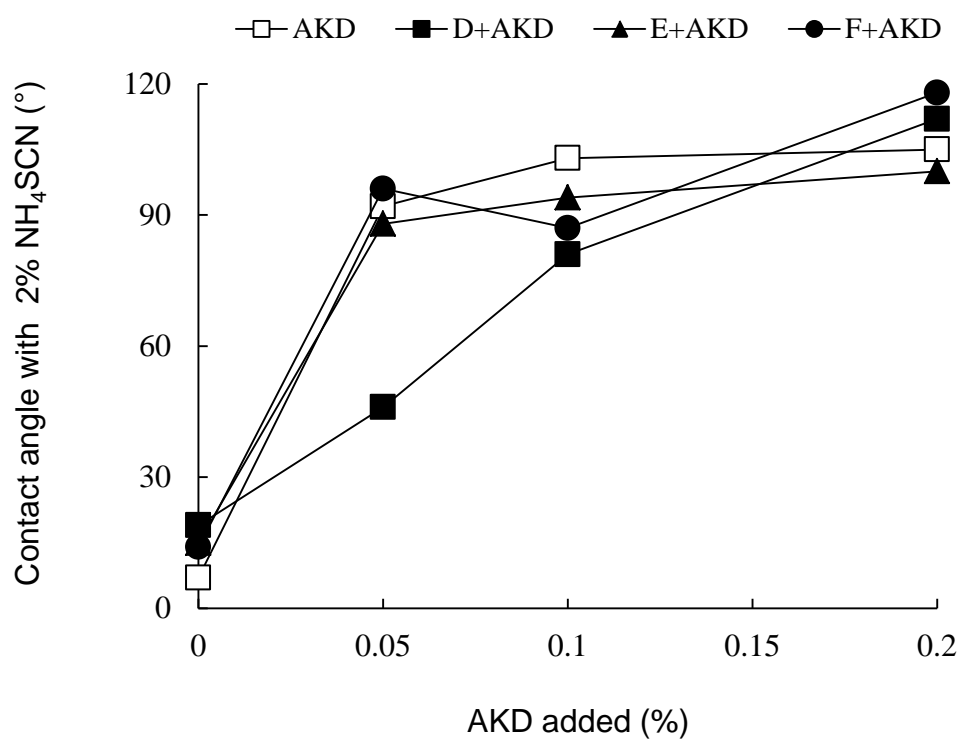


Fig. 4.22 Relationship between AKD addition in sheet and contact angle of the handsheets prepared from addition of AKD with bulking promoter. (Bulking promoter: 0.8 % added, contact angle: with 2 %  $\text{NH}_4\text{SCN}$  at 60 s contact time)

#### 4. まとめ

異なる化学構造の低密度調整剤の添加によるシートの低密度化及びサイズ性の変化について検討を行い、以下の結果が得られた。

1. 低密度調整剤のアルキル鎖長が短いほど低密度化効果が大きかった。さらに、低密度化効果の大きいアルキル鎖長  $C_{14}$  の低密度調整剤は紙の強度低下をある程度抑制させることが判明した。
2. 低密度調整剤のみ添加した場合、アルキル鎖長が長いほどシートの平均細孔直径は小さくなり、AKD を併用すると平均細孔直径は大きくなることが確認された。
3. Py-GC の測定から、低密度調整剤の添加がシート中の AKD 定着量を増加させることが確認された。AKD の添加率を 0.2 % まで増加すると、アルキル鎖長の短い低密度調整剤が紙のサイズ性をより向上させることが認められた。
4. AKD に低密度調整剤を併用して添加した場合、二液法によるシートの接触角はアルキル鎖長が長くなると大きくなる傾向にあり、シートの  $\gamma_s^p$  の低下も確認された。
5. 本研究におけるステキヒトサイズ度の測定は、2 % の  $NH_4SCN$  水溶液に対するシートのぬれ抵抗性が大きく影響することが明らかとなった。また、AKD の添加率が 0.2 % 以下になると、ステキヒトサイズ度への影響は大きいと判断した。

## 引用文献

- 1) J. V. Robinson: Fiber bonding, in Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Vol. 2, J. P. Casey, Ed, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1980, p.915-963
- 2) Milton, J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, 2<sup>nd</sup>.Edition, Copyright © 1989 by John Wiley & Sons, Inc. Japanese Translation rights arranged with John Wiley & Sons, Inc., New York through Tuttle-Mori Agency Inc., Tokyo, p.1-110, p.245-280
- 3) Japan TAPPI Pulp and paper testing method No. 48: “Paper – Determination of pore volume distribution by mercury intrusion porosimetry”, Japan TAPPI (2000)
- 4) JIS P 8122: “Paper and board—Determination of sizing—Stöckigt method”, JSA (2004)
- 5) Yano, T., Ohtani, H., Tsuge, S., and Obokata, T., *Analyst*, **117**(5), 849-852 (1992)
- 6) Matsunaga, T., and Ikada, Y., *J. Colloid Interface Sci*, **84**(1), 8 (1981)
- 7) Page, D.H., A theory for the tensile strength of paper, *TAPPI J*, **52**(4), 674-681 (1969)
- 8) Cildir, H., and Howarth, P., The effect of re-use on paper strength, *Paper Technology*, **13**(5), 333-335 (1972)
- 9) Jin, H., and Okayama, T., Effects of internal addition of bulking promoter on low-density and porous structure of handsheet(in

- Japanese), *Sen'i Gakkaishi*, **65**(5), 139-145 (2009)
- 10) Tamai, Y., Makuuchi, K., and Suzuki, M., Experimental analysis of interfacial forces at the plane surface of solids, *J. Phys. Chem*, **71**(13), 4176–4179 (1967)
- 11) TAPPI Standard T 458 cm-94: “Surface Wettability of Paper(Angle of Contact Method)”, (1994)
- 12) Yoshinaga N., Okayama T., Oye R. and Sawatari A., *Sen'i Gakkaishi*, **49**(9), 493- 499 (1993)
- 13) Dustan O. and White L. R., *J Colloid Interface Sci*, **111**(5), 60-64 (1985)
- 14) Okayama T., Kimura S. and Oye R., *Japan Tappi J*, **39**(12), 1157-1163 (1985)
- 15) Okayama T., Ochi T. and Oye R., *Japan Tappi J*, **41**(6), 515 (1987)
- 16) Ochi T., Okayama T. and Oye R., *Japan Tappi J*, **42**(6), 579-586 (1988)

## 第5章 総括

環境問題への関心の高まりや、パルプ原料を安定に確保するねらいから製紙産業では海外産業植林が盛んでおり、またパルプ原料の自給率を上げようと原料の有効利用、リサイクルなど様々な動きがある。また、パルプ原料の使用量を低減させる低密度調整剤の添加による紙の低密度化が検討され、市場でのニーズが高まっている。紙の低密度化はパルプ原料使用量の低減ばかりではなく、運送などのコスト削減の可能性もある。

紙の物性に影響を及ぼす要因は極めて複雑であり、相互に影響しあう。様々な条件で製造された紙は、それぞれ紙層構成物質が異なり、構成物質間の相互接触状態、空隙構造、表面構造などを有することで、紙の強度特性、光学特性を始めとする諸物性が変化する。低密度調整剤の添加は、パルプ繊維の表面特性及びシートの物理的・光学的性質の変化をもたらすことによって低密度化効果が発現されると考え、低密度化に伴う紙強度特性、空隙構造、繊維間結合及びサイズ性などへの影響を検討し、評価した。以下に、本研究の結論を要約する。

第2章では、様々な低密度調整剤の添加による紙の低密度化とそれに伴う諸特性、空隙構造の変化、さらに繊維間結合の変化について検討した。低密度調整剤の添加量の増加とともにシートの密度は低下する傾向を示し、それに伴ってシートの引張強さの低下が認められた。脂肪酸ジアミド系の低密度調整剤の低密度化効果が一番大きかった。Pageの式を用いた考察から、シート密度の低下によるシートの引張強さの低下は繊維間結合力の低下が主な要因と判断された。繊維間結合が弱いほど高い空隙率のシートが形成され、同時にシートの比散乱係

数の増加が確認された。酸性条件で調製した低密度調整剤添加シートの引張強さは中性抄紙の場合に比べて小さかった。低密度調整剤の添加は主として、シートの細孔直径 4~6  $\mu\text{m}$  より大きな細孔に当たる繊維間の空隙を増加させることによって低密度化効果が発現することが確認された。また、1  $\mu\text{m}$  付近での細孔の増加は繊維間結合周辺、繊維内部空隙への影響も示唆された。低密度化効果が大きいほど高い空隙率を示し、この傾向は SEM 写真によって確認された。

第 3 章では、中性抄紙条件で低密度調整剤とアルキルケテンダイマー (AKD) を併用添加した場合のシートの低密度化効果及びサイズ性の変化を評価、検討した。また、二液法によるシートの表面における接触角の測定からシートのぬれ性を評価し、表面自由エネルギーを算出して、シートの低密度化効果とサイズ性への関係について考察した。低密度調整剤と AKD の併用添加によってシートの密度はさらに低下し、空隙の増加も確認された。低密度調整剤の中にはその添加によって、シートにわずかなサイズ性を与え、さらには AKD との併用によってサイズ性を向上させる効果を有するものがあった。この場合、低密度調整剤の添加によって AKD の歩留まりが向上したことが確認され、シートのサイズ性の改善は低密度調整剤による AKD 歩留まりの増加及びシートの疎水性の向上の相乗効果によると推測された。AKD の添加によるシートの接触角の増加、全非分散力相互作用の低下が確認され、シート疎水性の増加が認められた。低密度調整剤の中には、シート中の AKD 含有量がほとんど同様の値の場合、AKD と繊維間の相互作用が阻害されることなく、シートに高いサイズ性を与えるものがあった。Py-GC 測定から、低密度調整剤の添加は AKD の歩留まりを増加させることが明らかとなった。



第 4 章では、主に脂肪酸ベースから合成された異なるアルキル鎖長（ $C_{14}$ 、 $C_{18}$ 、 $C_{22}$ ）の低密度調整剤を用い、その添加によるシートの低密度化効果及びサイズ性の変化について検討した。また、低密度化効果とサイズ性、さらにシートのぬれ挙動の相関について評価を行った。低密度調整剤のアルキル鎖長が短いほど低密度化効果が大きかった。さらに、低密度化効果の大きいアルキル鎖長  $C_{14}$  の低密度調整剤は紙の強度低下をある程度抑制させることが判明した。低密度調整剤のみ添加した場合、アルキル鎖長が長いほどシートの平均細孔直径は小さくなり、AKD を併用すると平均細孔直径は大きくなることが確認された。Py-GC の測定から、低密度調整剤の添加がシート中の AKD 定着量を増加させることが確認された。AKD の添加率を 0.2 % まで増加すると、アルキル鎖長の短い低密度調整剤が紙のサイズ性をより向上させることが認められた。AKD に低密度調整剤を併用して添加した場合、二液法によるシートの接触角はアルキル鎖長が長くなると大きくなる傾向にあり、シートの  $\gamma_{sP}$  の低下も確認された。本研究におけるステキヒトサイズ度の測定は、2 % のチオシアン酸アンモニウム ( $NH_4SCN$ ) 水溶液に対するシートのぬれ抵抗性が大きく影響することが明らかとなった。また、AKD の添加率が 0.2 % 以下になると、ステキヒトサイズ度への影響は大きいと判断した。

## 報 文

1. Jin H, Okayama T (2009) Effects of internal addition of bulking promoter on low-density and porous structure of handsheet(in Japanese, 低密度調整剤の添加による紙の低密度化と空隙構造の変化). *Sen'i Gakkaishi* **65**(5): 139-145
2. Jin H, Okayama T, Ohtani H (2010) Influence of addition of bulking promoter on AKD-sizing performance. *Journal of Wood Science* **56**(2)

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、始終適切な研究指導を頂き、本論文を取りまとめに当たり懇切なご指導を頂きました、東京農工大学農学部教授 岡山隆之先生ならびに同大学教授 福田清春先生、宇都宮大学教授 阿部善作先生に深く感謝いたします。

また、本論文を審査して頂き、貴重なご指摘を頂きました東京農工大学農学部教授 高柳正夫先生、宇都宮大学準教授 羽生直人先生に深謝いたします。

また、お忙しいところご援助、ご協力を頂きました東京都立産業技術研究センターの島田勝廣氏、瓦田研介氏、上野武司氏に併せて心から感謝いたします。

最後に、留学生としての生活、研究に関し始終熱心なご指導助言を頂きました、研究生、修士課程、博士課程と 6 年の長きにわたってお世話になりました、主指導教官 岡山隆之教授に心から厚く御礼申し上げます。