(1997年5月6日受付・1997年7月4日受理)

各種ウェットエンド添加剤を用いて調製した デンプンパルプ含有紙の特性

東京大学大学院農学生命科学研究科 鈴木 貴・磯貝 明・尾鍋史彦

Properties of Handsheets Containing Starch Pulp Prepared with Various Wet-End Additives

*Takashi Suzuki, Akira Isogai and Fumihiko Onabe*Graduate School of Agricultural and Life Science, The University of Tokyo
1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

Abstract : Handsheets were prepared from wood pulp and starch pulp in flake form with various wet-end additives, and basic properties of the handsheets were evaluated in terms of addition levels of the starch pulp. The starch pulp swollen in water by heating had a reinforcing effect on interfiber bonding between wood pulps in the handsheets, thus resulting in increases in tensile strength and folding endurance of the handsheets. Especially, the addition of the swollen starch pulp brought about a remarkable increase in folding endurance. Furthermore, the addition of polyamideamine-epichlorohydrin resin (PAE), one of the wet-strength resins, together with the swollen starch pulp had a synergistic effect on the increase in folding endurance. Although wet strength of the handsheets decreased by the addition of the starch pulp, high levels of wet strength were retained by the PAE addition. On the other hand, printing opacity and sizing degrees decreased with the starch pulp addition. However, size contents in the handsheets containing starch pulp were constant irrespective of the starch pulp additions, thus indicated that the presence of the starch pulp components in the handsheets led to the decrease in sizing degrees.

(Received 6 May, 1997 ; Accepted 4 July, 1997)

1. 緒 言

デンプンはセルロース同様、グルコースのみを構成糖としているが、セルロースが β -1,4グリコシド結合した直鎖状の多糖であるのに対し、デンプンは α -1,4結合した螺旋状のアミロースと分岐構造を持つアミロペクチンとの混合物である。固体構造、物性、溶解性・膨潤性、分解性・安定性についてのセルロースとデンプンの特性の差異は、この結合様式の差に由来する。

デンプンは工業用材料として多方面で利用されている。製紙産業においても、表面サイズ剤や紙力剤、歩留り剤、塗工用バインダー、段ボール用接着剤等としてデンプンおよびデンプン誘導体類が利用されている。その際には、

デンプンあるいはデンプン誘導体と水を加熱蒸煮処理し、水に溶解、あるいはほぼ溶解に近い状態で利用している。また、最近ではデンプンの生物分解性や化学加工性に注目して、プラスチック素材としての利用の可能性が検討されている。

一方、1980年代になり、デンプン溶液を塩析によって繊維状あるいはフレック状に成形する技術が報告された[1,2]。デンプンは農業生産物であり、木材パルプの製造方法と比較すると、機械的な処理により漂白することなくデンプン顆粒として単離することができる。したがって、このような観点から見れば、繊維状に成形したデンプンは、木材パルプ繊維に一部代替可能な素材の一つに挙げられる。そこで前報では、木材パルプの2.5~50%を

フレック状のデンプンパルプに代替して手すきシートを作製し、その基本的な力学特性を検討した〔3〕。その結果、加熱膨潤処理したデンプンパルプを添加して風乾した手すきシート、あるいは加熱膨潤処理していないデンプンパルプを添加して加熱乾燥した手すきシートについては、耐折強さの著しい増加や比引張強さの増加が認められた。デンプンパルプの添加量の増加に伴う手すきシートの比散乱係数の低下や、シート表面の電子顕微鏡観察から、一部加熱溶融したデンプンパルプ部分が木材パルプ繊維間の結合を補強することが、力学物性の向上に起因していることが示された。

本報では、デンプンパルプと共に各種ウェットエンド添加剤を加えて調製したデンプンパルプ添加シートの特性を把握することを目的とした。そこで、パルプ総重量の0~40%をデンプンパルプに代替し、サイズ剤および歩留り剤、湿潤紙力剤等を添加して手すきシートを作製し、各種力学物性、サイズ特性、加熱劣化特性を測定した。

2. 実験方法

2.1 手すきシートの調製

デンプンパルプ試料は、とうもろこしデンプンより調製した繊維長が0.05~0.3mmのフレック状デンプンパルプを用いた〔3〕。その組成はデンプン30%、硫酸アンモニウム27%、水43%である。水浸漬と水洗処理により、デンプンパルプ中の硫酸アンモニウムを除去し、以下の2つの形で手すきシートの調製に使用した。

A) 水洗しただけで加熱膨潤処理なしのデンプンパルプ(図1A)

B) 水洗後、60℃の水で20分間加熱膨潤処理したデンプンパルプ(図1B)

PFIミル(実験室用叩解機)を用いて470CSF(カナダ標準濾水度)に叩解した広葉樹漂白クラフトパルプと上記Aのデンプンパルプを用い、パルプ総重量に対して、デンプンパルプが0、10、20、40%になるように混合して0.15%固形分濃度のパルプ懸濁液を調製した。次に、サイズ剤や歩留り剤等を添加し、TAPPI試験法〔4〕に準拠して手すきシートを作製した。広葉樹漂白クラフトパルプと上記Bの加熱膨潤処理パルプ混合物から手すきシートを調製する際は、ウェブがワイヤーに強く接着して剥離できない場合があり、また、風乾後濾紙から剥離できない場合があったため、デンプンパルプが0、5、10%添加の手すきシートを調製した。

ウェットエンド添加剤として、アルキルケテンダイマーエマルジョン(AKD:日本PMC社製AS-202)、エマルジョンロジンサイズ(日本PMC社製AL-120)、ポリアミンアミドエピクロロヒドリン樹脂(PAE:日本PMC社製

WS-570)、硫酸アルミニウム(和光社製、16水塩として計算した)を用いた。これらの添加剤の添加量は、パルプ懸濁液中の広葉樹漂白クラフトパルプとデンプンパルプを合わせた絶乾総重量に対する%で表示した。調製した手すきシートはプレス後、20℃、65%相対湿度下で一日以上緊張乾燥した。一部のシートは105℃で30分間キュアリング処理し、さらに調湿して下記の試験に供した。

2.2 試験方法

手すきシートの比引張強さ、破断伸び、耐折強さについては、TAPPI試験法〔5,6〕にしたがって測定した。湿潤引張強さは、PAEを添加したシートについて、JIS試験法に基づいて測定した〔7〕。すなわち、引張試験と同様の試験片を2秒間イオン交換水に浸漬した後、新しい濾紙に挟んで一定圧力で余分な水分を除去し、引張試験機を用いて測定した。この際の試験片の含水量は110~120g/gであった。光学特性として、JIS不透明度〔8〕、ISO白色度〔9〕を測定した。

サイズ性については、ロジン-硫酸アルミニウム系およびAKD-PAE系の手すきシートについて、JISのステキヒトサイズ度で評価した〔10〕。また、熱分解ガスクロマトグラフィーを用いて、シート中のロジンサイズ〔11〕およびAKD含有量〔12〕を定量した。紙中のアルミニウム含有量は、走査型電子顕微鏡に付属させたエネルギー分散型X線マイクロアナライザーにより定量した〔13〕。

デンプンパルプ添加シートの加熱劣化特性を評価するため、ロジン-硫酸アルミニウム系およびAKD-PAE系シートを105℃で0~7日間加熱処理し、調湿後耐折強さを測定した。

3. 結果および考察

3.1 力学特性

図1の光学顕微鏡写真で示すように、加熱膨潤処理したデンプンパルプBは未処理のデンプンパルプAに比べて輪郭形状が不明瞭になっている。すなわち、デンプンBは溶解には至っていないが、水により大きく膨潤している。実際の抄紙工程では、湿紙は加熱乾燥されるので、添加されたデンプンパルプは乾燥工程で加熱膨潤あるいは加熱溶解の過程を経る。実験室的には、湿紙をドラムドライヤーで乾燥させることにより、加熱乾燥工程に対応させることができる。しかし、デンプンパルプを添加した湿紙を加熱乾燥した場合、木材パルプ成分も加熱乾燥の履歴を受ける。本実験では、デンプンパルプ成分のみの膨潤性の差異によるシートの物性値を比較するため、ドラムドライヤーによる湿紙の加熱乾燥処理は行わなかった。すなわち、未処理のデンプンパルプAと加熱膨潤処理したデンプンパルプBを添加した湿紙を20℃で乾燥

Fig. 1 Optical microphotographs of the original starch pulp (A) and that swollen in water at 60°C for 20 min (B). Scale bar corresponds to 0.1 mm.

させ、両者の物性を比較することにより、モデル的に加熱乾燥過程でのデンプンパルプ成分の膨潤の影響を評価した。また、デンプンパルプ添加による坪量の変動がわずかであったので、以下の図ではデンプンパルプのパルプ懸濁液への添加量に対する各種物性値の変化として表示した。

水洗のみの未処理デンプンパルプAと加熱膨潤処理したデンプンパルプBを広葉樹漂白クラフトパルプに一部代替してパルプ懸濁液を調製し、各種ウェットエンド添加剤を添加して作製した手すきシートの比引張強さおよび破断伸びを図2、図3に示す。未処理のデンプンパルプAを用いた場合(図2)、デンプンパルプ添加量の増加に伴って比引張強さは低下した。デンプンパルプ添加量の増加は、相対的に木材パルプ含有量の低下となるが、加熱膨潤処理を行っていないデンプンパルプAには木材パルプの繊維間結合を補強する効果が少ないことを示している。湿潤紙力剤のPAEを対パルプ0.2%添加したシートは、その他のシートに比べて高い比引張強さ、破断伸びが見られ、キュアリング処理なしでもPAEには乾燥紙力増強効果があることを示している。

一方、加熱膨潤処理したデンプンパルプBを用いた場

Fig. 2 Tensile index and elongation at the breaking point of handsheets prepared from hardwood bleached kraft pulp (HBKP) and the original starch pulp with various wet-end additives.

Fig. 3 Tensile index and elongation at the breaking point of handsheets prepared from HBKP and the swollen starch pulp with various wet-end additives.

合、10%までの添加では比引張強さの低下は見られず、同程度か増加する傾向を示した(図3)。また、破断伸びについても増加した。デンプンパルプBの添加量の増加により、シート中の木材パルプの重量は相対的に減少する。したがって図3の結果は、デンプンパルプが加熱膨潤状態を経ることにより、木材パルプ繊維間の結合を補強する効果が現われる。加熱膨潤処理したデンプンパルプBを添加した場合でも、PAEには乾燥シート強度を増加させる効果が認められた。硫酸アルミニウムの添加効果については、一部のデンプンパルプを含むファイン成

分の歩留り量の増加とも関連しており、引張強さに与える効果を単純に比較することはできない。

加熱膨潤処理をしていないデンプンパルプAを用いた手すきシートの耐折強さを図4に示す。PAEを対パルプ0.2%添加したシートでは、耐折強さにおいてもPAEによる明瞭な増強効果が認められ、さらにデンプンパルプの添加によって増加する傾向を示した。しかし、AKD0.15%とともにPAEを0.1%添加したシートおよび硫酸アルミニウムを添加したシートについては差異がなく、デンプンパルプの添加に対して耐折強さは一定の値を示した。

一方、加熱膨潤処理したデンプンパルプBを用いた場合には、10%の添加で著しい耐折強さの増加が観察された(図5)。特に、PAEを0.2%添加したシートは、キュア

Fig. 4 Folding endurance of handsheets prepared from HBKP and the original starch pulp with various wet-end additives.

リング処理なしでも耐折強さを増加させる効果があり、デンプンパルプBの添加による相乗作用により、高い耐折強さを示した。一方、硫酸アルミニウムの添加は耐折強さに影響を与えない。これらの結果から、加熱膨潤処理を経たデンプンパルプの繊維間結合補強効果は、特に耐折強さに現われる。

前述したように、加熱膨潤処理したデンプンパルプBの添加は引張強さを低下させず、同程度かやや増加させる結果となった。一方、耐折強さについては著しい増加となり、加熱膨潤処理したデンプンパルプB成分による、シート中の木材パルプ繊維間の補強効果が特異的であることを示している。同様の効果は、以前報告した非晶セルロースゲルの添加(14)および再生セルロースゲルの添

Fig. 5 Folding endurance of handsheets prepared from HBKP and the swollen starch pulp with various wet-end additives.

加[15]でも認められた。木材パルプ繊維の叩解度の増加による繊維間結合の増加、あるいは水に溶解させた紙力剤の添加による繊維間結合の補強作用では、引張強さおよび耐折強さともに増加させる。これらのことから、本実験においては、加熱膨潤処理したデンプンパルプBはシート内で局在化しており、乾燥によってフィルム化することにより、シート内の木材パルプ繊維間を部分的に補強する作用をもつものと推定される[3]。この加熱膨潤処理したデンプンパルプBによる繊維間結合の部分的な補強効果により、シート内の繊維間結合の弱い部分が反映される引張強さでは明瞭な増加が認められず、シート内の繊維間結合の強い部分が反映される耐折強さでは明瞭な増加になったと考えられる。このようなデンプンパルプ成分のシート内での局在化は、デンプンパルプ添加シートの特徴ではあるが、一方、シートの構造の不均一性の要因にもなりうる。

図6には、デンプンパルプAを用い、PAEを0.2%添加して調製した手すきシートの湿潤引張強さとデンプンパルプAの添加量の関係を示す。湿潤引張強さは、PAEの添加により顕著な増加が認められた。また、キュアリング処理はPAEによる湿潤引張強さの更なる増加となった。しかし、デンプンパルプAの添加量が増加するとともに湿潤引張強さは低下した。この傾向は図2の乾燥状態での引張強さと同様である。

加熱膨潤処理したデンプンパルプBを用いた場合でも同様の結果が得られ、PAE添加による湿潤引張強さの増加効果、キュアリングによる更なる増加効果、デンプンパルプ添加による湿潤引張強さの低下傾向を示した(図7)。

Fig. 6 Wet tensile index of handsheets prepared from HBKP and the original starch pulp with and without PAE (0.2% on total pulp).

Fig. 7 Wet tensile index of handsheets prepared from HBKP and the swollen starch pulp with and without PAE (0.2% on total pulp).

図3の結果と比較すると、シートの水浸漬によって、デンプンパルプ成分の繊維間結合の補強効果が低下することを示している。

以上の結果から、加熱膨潤処理したデンプンパルプBを用いた方が、乾燥シート状態における木材パルプ繊維間結合の部分的な補強効果が現われた。しかし、水浸漬することにより、その補強効果は低下する。

3.2 光学特性

白色度、不透明度に関しては、力学特性と異なり、デンプンパルプの加熱膨潤処理の有無による差はほとんど

と認められなかった。不透明度についてはデンプンパルプ添加量の増加に伴って低下し、各種添加剤の添加による差異はほとんどなかった(図8)。これはデンプンパルプ成分が乾燥と共にフィルム化して散乱係数が低下することによる[3]。このような不透明性の低下は、製紙におけるデンプンパルプの利用に対してマイナスとなる。白色度はデンプン含有量に関係なくほぼ一定であった。

Fig. 8 Opacity of handsheets prepared from HBKP and the original starch pulp with various wet-end additives.

3.3 サイズ性

前報では、AKDサイズ剤添加におけるデンプンパルプ添加量とサイズ度の関係を示し、デンプンパルプ添加量の増加によってシートのサイズ度が低下する傾向があった。本報では、エマルジョンロジンサイズー硫酸アルミニウム系でのサイズ特性の変化を、サイズ剤およびアルミニウムの歩留り量(含有量)に基づいて検討した。

加熱膨潤処理をしていないデンプンパルプAを用いた場合の結果を図9に示す。シート中のロジンサイズ剤含有量およびアルミニウム含有量は一定であるにもかかわらず、サイズ度はデンプンパルプAの添加量の増加に伴い低下した。図10の加熱膨潤処理したデンプンパルプBを用いた場合には、10%添加でも急激なサイズ度の低下が認められた。この場合も、サイズ剤およびアルミニウムの紙中含有量は、デンプンパルプBの添加量に対して一定であった。デンプンパルプの添加によってシート密度がやや増加し、シートの厚さがやや低下する傾向を示したが、サイズ度の著しい低下を説明できるほどではなかった。したがって、シートの乾燥過程でデンプンパルプ成分がフィルム化して部分的に繊維間結合を補強する効

Fig. 9 Sizing degrees and rosin and aluminum contents of handsheets prepared from HBKP and the original starch pulp with aluminum sulfate (2% on total pulp) and emulsion rosin size (1% on total pulp) at pH=6.

Fig. 10 Sizing degrees and rosin and aluminum contents of handsheets prepared from HBKP and the swollen starch pulp with aluminum sulfate (2% on total pulp) and emulsion rosin size (1% on total pulp) at pH=6.

果を表すような状況が、AKD、ロジンサイズどちらの場合でも、サイズ性発現にはマイナスに作用することを示している。デンプンパルプの添加によって、サイズ剤成分がシート中のパルプ繊維表面に存在せず、フィルム化したデンプンによって覆われてしまっている可能性、あるいは、親水性のフィルム化したデンプン部分が水の浸透を促進してしまっている可能性もあるが、詳細は不明である。これらのサイズ性の低下はデンプンパルプ添加による欠点の一つとなる。

一方、図9、10の結果は、サイズ剤成分や歩留り剤のシ

ートへの歩留り量は、デンプンパルプの添加によって影響されないことを示している。

3.4 加熱劣化特性

図11, 12にAKDとPAEを添加したデンプンパルプ含有シートの加熱処理後の耐折強さを示す。差はわずかであるが、いずれも7日間の加熱処理により、耐折強さが低下する傾向を示した。しかし、特に加熱膨潤処理したデンプンパルプBと、PAE0.1%の添加は耐折強さを著しく

Fig. 11 Folding endurance of handsheets after heating at 105°C for 0-7 days. The handsheets were prepared from HBKP and the original starch pulp with AKD (0.15% on total pulp) and PAE (0.1% on total pulp).

Fig. 12 Folding endurance of handsheets after heating at 105°C for 0-7 days. The handsheets were prepared from HBKP and the swollen starch pulp with AKD (0.15% on total pulp) and PAE (0.1% on total pulp).

Fig.13 Folding endurance of handsheets after heating at 105°C for 0-7 days. The handsheets were prepared from HBKP and the original starch pulp with aluminum sulfate (2% on total pulp) and emulsion rosin size (1% on total pulp).

Fig.14 Folding endurance of handsheets after heating at 105°C for 0-7 days. The handsheets were prepared from HBKP and the swollen starch pulp with aluminum sulfate (2% on total pulp) and emulsion rosin size (1% on total pulp).

増加させる効果があるため、7日間の加熱劣化処理でも耐折強さの絶対値は高い値を維持していた(図12)。105°Cの加熱劣化処理を行った乾燥器内は、相対湿度はほぼ0である。したがって、絶乾状態での加熱処理でもデンプン成分は脆化性を示さず、その後の調湿処理によってある程度柔軟性を維持していることを示唆している。

エマルジョンロジンサイズ-硫酸アルミニウム添加系デンプンパルプ含有シートの加熱処理後の耐折強さを図

13, 14に示す。加熱膨潤処理をしていないデンプンパルプAを用いた場合は、全体的に耐折強さが低く、加熱劣化処理後も値の変化は少なかった。加熱膨潤処理したデンプンパルプBを10%添加した場合は、耐折回数の値が増加するため、7日間加熱劣化処理後の耐折強さは低下したが、耐折回数の値は100回を越えていた。しかし、AKD-PAE系に比べると、ロジンと硫酸アルミニウムを添加した場合の耐折回数は半分以下の値である。したがって、デンプンパルプBとPAEの相乗効果による耐折強さの著しい向上は、加熱劣化処理後でも維持された。

4. 結 論

フレック状のデンプンパルプを木材パルプの一部代替として、各種のウェットエンド添加剤と共に作製した手すきシートの特性を把握することができた。加熱膨潤処理を経ることによりデンプンパルプ成分は、シート内の木材パルプの繊維間結合を部分的に補強する効果を持ち、添加量の増加により、耐折強さは著しく増大した。PAEの添加は耐折強さに対して相乗的な向上作用を示した。したがって、ウェットエンド添加剤により、デンプンパルプ含有紙の物性をさらに制御できる。一方、サイズ性、不透明度は減少した。加熱膨潤処理したデンプンパルプ添加による耐折強さの増加が顕著であるため、加熱劣化処理後の耐折強さも一定の値以上を維持することができた。今後の検討課題として、デンプンパルプの熱水、アルカリ、微生物等に対する安定性の向上が挙げられる。

謝 辞

本研究は文部省科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))による研究“デンプンの繊維化技術の構築”(課題番号07556126, 研究代表者: 磯貝 明, 平成7~8年)の一部として実施した。

文 献

1. J. R. Hart, D. W. Lare and J. J. Nault (National Starch Inc.), U. S. Pat. 4205025 (1980).
2. J. R. Hart, S. G. Guergens and W. E. McCormack (National Starch Inc.), U. S. Pat. 4340442 (1982).
3. K. Okomori, A. Isogai, J. Yoshizawa and F. Onabe, *Nordic Pulp Paper Res. J.*, **9**, 237 (1994).
4. TAPPI Test Methods, T205 sp-95 (1996).
5. TAPPI Test Methods, T494 om-88 (1996).
6. TAPPI Test Methods, T511 om-96 (1996).
7. JIS試験法, P 8135 (1979).
8. TAPPI Test Methods, T519 om-96 (1996).
9. TAPPI Test Methods, T452 om-92 (1996).

10. JIS試験法, P 8122(1979).
11. T. Kitaoka, A. Isogai and F. Onabe, *Nordic Pulp Paper Res. J.*, **10**, 253(1995).
12. A. Isogai, "Effect of Cationic Polymer Addition on Retention of Alkylketene Dimer", *J. Pulp Paper Sci.*, **23**[6], in press(1997).
13. M. Kato, A. Isogai and F. Onabe, unpublished data.
14. A. Isogai, F. Onabe and M. Usuda, *Sen'i Gakkaishi*, **48**, 281(1992).
15. A. Isogai, *Sen'i Gakkaishi*, **57**, 96(1997).