第 65 回紙パルプ研究発表会の概要

紙パルプ技術協会 木材科学委員会

A Report of 1998 (65th) Pulp and Paper Research Conference

Wood Science Committee, JAPAN TAPPI

第 65 回紙パルプ研究発表会は、平成 10 年 (1998 年) 6 月 15 日 (月) ~ 16 日 (火) の 2 日間、東京都北区「北とぴあ」の「つつじホール」において開催した。

最初に、今回の発表会の実行委員長である九州大学農学部 田中浩雄教授から開会の言葉があり、昨今の経済状況にもかかわらず、参加者数が過去最高となった (最終的には 369 名登録) こと、発表会、特別講演、懇親会の席で色々な情報を積極的に交換し、仕事上のヒントを得て、新製品の開発、プロセスの改善、更にはビジネスの面に役立てて欲しいとのご挨拶があった。

発表会は、産・官・学各界から、口頭発表 33、ポスター発表 8、合計 41 件で、昨年応募が少なかったため中止したポスター発表が復活した。また、口頭発表の C 発表は、当初発表時間を 30 分で募集したが、全体のスケジュールの関係上 A・B 発表と同じく 20 分に短縮していただいた。

特別講演は、東京工業大学資源科学研究所長 遠藤 剛教授の「アミノ酸を基盤とする機能性高分子の設計」と題し、最近のご研究の一端を紹介された。

特別講演の後、「飛鳥ホール」で恒例の懇親会を開催した。木材科学委員会飯塚委員長の開会挨拶の後、今回もご後援をいただいた北区から北本区長の代理で出席された峠 克尚地域振興部長が区長のメッセージを読み上げられ、塩入理事長の挨拶及び乾杯の音頭で懇親会が始まった。特別講演の遠藤教授も快く参加され、過去最高の 208 名の熱気で会場内は各所に交流の輪ができ、田中実行委員長の閉会の言葉で盛会裡に終了した。

二日目は、口頭発表を中断し、11:40~13:20 にポスター発表をつつじホールのホワイエを利用して開催し、活発な質疑応答が行われた。

発表会の最後に、次回第 66 回紙パルプ研究発表会実行委員長である大昭和製紙(株)中央研究所 久保田道孝所長代理から閉会の言葉があり、当協会主催の ISWPC が平成 11 年 6 月に横浜で開催するため、紙パルプ研究発表会は 11 月 10 日から盛岡市で開催する年次大会に併設する予定であることを紹介し、閉会した。

次に例年通り、口頭発表・特別講演の講演概要・質疑応答の内容・コメントについて、座長をお勤めいただいた諸先生からのご寄稿を掲載し、ポスター発表の内容についても同様に実行委員会の諸先生からコメントをいただいたので掲載する。

(事務局 大石 記)

田中実行委員長開会挨拶

口 頭 発 表

古紙・非木材

座長 (農工大農) 岡山隆之

1-1A 紙の古紙配合率測定法の検討

(王子製紙製紙技研)

○長田高穂, 市原恵子, 直原孝之

(王子製紙苫小牧工場) 荒木 孝

「再生紙」ということばをよく耳にするようになってきたが、従来、市販されている再生紙の中に、古紙からのパルプがどのくらい含有されているかについて、定量的な測定を行うのはかなりむずかしいとされてきた。本研究では、上質紙や塗工紙に配合されている蛍光染料に由来する蛍光強度と、機械パルプ中のリグニンを呈色させる塩酸フロログルシン反応を用いて、新聞用紙中の古紙含有量の定量を検討している。

検討は、新聞古紙 DIP, TMP, NBKP の3種類のパルプとこれらを適当な割合で配合して試抄した新聞用紙試料を用いて行った。蛍光強度の測定から、画像解析によるグレイレベル値 35 以上の繊維が DIP 由来の繊維と判定された。また、機械パルプの塩酸フロログルシン反応では、古紙由来の機械パルプ繊維は呈色反応が弱く、画像解析のグレイレベル値が 18 以下になることが判明した。そこで、蛍光強度の測定から NBKP と LBKP の古紙繊維を、塩酸フロログルシン反応から機械パルプ中の古紙繊維を、それぞれ確認し、新聞用紙試料中の古紙の割合を測定したところ、実際の古紙配合率と極めてよく一致することが示された。

本検討により新聞用紙中の古紙繊維の割合の測定が

できるようになれば、配合された古紙繊維の特徴を明らかにすることはもとより、古紙利用率の向上を促し、消費者に再生紙銘柄に対する信頼感を与えることに繋がることになろう。将来的には、さらに新しい測定方法も検討され、新聞用紙だけではなく、印刷用紙、包装用紙、衛生用紙などの他品種についても古紙配合率の推定が可能になることを期待したい。

2-1A 古紙のリサイクル性の評価方法について

(大昭和製紙中央研) ○久保田道孝, 河合孝枝

通常、種々の古紙がリサイクルできるかどうかという評価は、パルパーなどで古紙繊維が 1 本 1 本に離解できるかによって評価されることが多い。具体的には、一定の離解実験における未離解物の量を測定している。しかし、このような評価によってだけではそのリサイクル性を評価できない古紙もある。本検討では、この例としてワックス系加工紙を採り上げ、新しいリサイクル性評価方法を提案した。ワックス系加工紙は、従来の離解試験により評価すると未離解物が残らないためリサイクル性には問題がないとされるが、ワックスが抄紙工程のドライヤー前後のロールやシリンダに付着してトラブルの原因となるため、実際にはリサイクルに適していない古紙と考えられている。

新しいリサイクル性評価法では、古紙を離解した後、3 ミリホールプレートにより粗選し、0.15 ミリスリットプレートにより精選し、それぞれのリジェクト量を測定し、精選後のパルプ中の成分分析を行った。その結果、ワックス古紙では粗選あるいは精選リジェクト量が多いものが観察され、従来法ではむずかしかった熱溶融物や粘着異物によるリサイクル性の低下を評価することが可能となった。本検討は、多様化する古紙

会場風景

の種類に対応するリサイクル性の評価方法としてさらに今後の進展が期待されるとともに、どのような紙製品を製造すれば古紙再生処理上トラブルの少ない製紙原料として品質のよい再生紙を製造できるようになるかを評価する方法ともなろう。

座長 (北大農) 佐野嘉拓

3-A アルカリ性過酸化水素の連続オンサイト電解製造法の実用化研究

(王子製紙製紙技研)

○山田信夫, 矢口時也, 佐藤晴雄

(静大工) 須藤雅夫

地球環境の保全に関心が高まり、パルプ業界でも従来の塩素系漂白剤を主体とするシークエンスから酸素、オゾン、過酸化水素などの酸素系漂白剤を主体とした ECF および TCF シークエンスによる化学パルプの漂白法に大きく変化してきている。特に、過酸化水素に対する関心が高く、全国生産の 39% が紙パルプ業界で消費し、欧米でも消費量が急増している。そこで、オンサイト型の簡便な過酸化水素の製造法として、陰極において酸素を電解還元して過酸化水素を製造する方法が有望と考えて研究を行っている。本研究では、著者らが新たに試作した電解槽を用いて連続運転方法を検討した。連続運転により陽極電解槽に含まれる水酸化カルシウムが陽極と陰極を分離するイオン交換膜内に析出し、膜を劣化させるが、電解液に EDTA を少量、添加することで、劣化は押さえられ、電流効率が改善され、支障なく 600 時間連続運転が可能であった。陽極液の循環使用により重金属の析出によるイオン交換膜の劣化が起こったが、補充液に少量の硫酸マグネシウムを加えてろ過することで有害な重金属を大幅に削減することが可能であった。以上の結果は、オンサイト型の過酸化水素製造装置の実用化の可能性を示唆すると研究発表者達は結論している。環境保全に関する関心は今後、ますます高まると予想され、過酸化水素の使用量も増加の一途を辿ると推定される。パルプ工場の過酸化水素の使用量がどの水準に到達した時点でオンサイト型に移行することがより経済的となるかは、既に、研究発表者達も試算していると考えられるが、興味がある。また、オンサイト化が進めば、過酢酸の供給も可能となり、過酢酸も廉価な漂白剤として浮上してくることから、経済的な TCF 漂白シークエンスの展開も可能と推定される。

4-A 新聞古紙を原料とした活性炭の吸着性能

(農工大農)

○浜辺久嗣, 岡山隆之

(都立産業技研)

島田勝広, 飯田孝彦,

瓦田研介

古紙の再生・利用が一段と進んだ現在、古紙を製紙原料に利用することに限界を迎えるとの認識から、研究発表者らは新聞古紙をフェノール樹脂でボードに固めた後、炭化と炭酸ガスによる賦活化の一連の処理を行うことで紙活性炭を製造する一連の研究を行っている。ボード密度が増減してもボードの炭化収率(約 26%)は変化しなかったが、密度が小さいほど紙活性炭の収率は低下し、賦活化反応を受けやすいことを示唆した。紙活性炭のよう素吸着性能は活性炭の収率が約 50% (対炭化物)の時に最大であったが、市販の粉末活性炭の約 80%の吸着能であった。賦活化を更に進めても吸着能は改善されなかった。メチレンブルー吸着能も同様な傾向が認められたが、最大吸着は約 40%収率(対炭化物)で認められ、市販のヤシ殻活性炭より若干高く、石炭系活性炭に匹敵する吸着能を示した。紙活性炭の比表面積は収率と強い相関を示し、賦活の進行に伴い比表面積は増加し、約 40%収率対炭化物で最大であり、更に賦活を継続すると表面積が著しく減少した。比表面積と収率の関係は吸着能と収率の強い相関を示した。これらの結果は紙活性炭が市販の活性炭を代替できる性能を有すると結論付けている。

新聞古紙以外のオフィス古紙なども利用できるのか、比表面積の細孔分布割合や脱着速度および紙活性炭の形状などに関する質疑が行われた。

ヤシ殻は農業廃棄物であり、石炭は比較的廉価な活性炭原料であることから、新聞古紙を主成分とする活性炭が廃棄物の総合的な削減を可能にする原料に位置付けるには、紙活性に新たな特性を付与させる必要があるかも知れない。また、活性炭収率が 10~13% (対ボード)に過ぎないことから、環境に調和した原料とするには収率を改善し、炭酸ガスの放出を最小にすることも興味ある課題と思われる。

座長 (王子製紙) 矢口時也

5-A リグニンと古紙を原料とした成型活性炭の調製と吸着性能

(北大農) ○久保智史, 陳 克利, 浦木康光,

佐野嘉拓

新聞古紙に各種リグニンを添加し、リグニンのガラス転移点である 125~180℃で熱圧成型し、1,000℃で炭化し、900℃で水蒸気賦活して活性炭を調製したも

のである。リグニンのガラス転移点の高いものが、炭化前のシート強度が大きく、活性炭の吸着性の性能は市販の活性炭より少し低く酢酸リグニンは賦活化の収率が高く、成型活性炭の原料として好適であるとのことであり、大型炉でも高吸着性能を付与できることが判明した。

本発表では、前発表と同様に古紙として新聞古紙を使用しているが、新聞古紙の需要はバランスしており、古紙の利用拡大の面からは、用途が少なく余剰古紙となっている雑誌古紙について検討してほしかった。一般の雑誌古紙は灰分が多く、活性炭の吸着性能が低下することが心配されるが、週刊マガジン系のホットメルト製本した漫画雑誌古紙なら比較的灰分も少なく使用可能ではないかと思う。また、CO₂の発生抑制の観点から、古紙を活性炭化することがプラスなのかマイナスなのかの見解を述べてほしかった。

酢酸リグニンが好適であることは理解できたが、なぜ好適になるのかの理由についても、説明されればより理解が深まったものと思う。また、大型炉での吸着性能を確認しており、工業化に目を向けられている点を評価したい。今後の課題として、どの程度の工業化規模を想定しているのか、リグニンの含浸方法、炭化時の形状維持方法等実用化に向けての検討結果が発表されることを期待している。

6-A 麦わらの常圧酢酸パルプ化

(北大農) 潘 学軍, 佐野嘉拓

麦わらの酢酸パルプ化条件を検討し、硫酸添加率3%, 90%酢酸溶液で麦わらを煮沸し、常圧酢酸パルプを得ている。蒸解液の硫酸添加率について会場から、硫酸は触媒として作用し、NaOHのように蒸解により消費されるものではないので、硫酸添加率により脱リグニン率が変化するのは理屈に合わないとの意見があった。今後この点について実験データでどうなのかを解明されることを期待している。

麦わらの酢酸パルプはSoda-AQパルプに比較して、収率は4%ほど高く、濾水度が約100 ml 低く、灰分が14%と12%も高くなっている。この灰分の約99%はシリカであり、パルプは一部アセチル化されており、約4%のアセチル基を含有している。糖組成は20%ほどグルコースリッチになっており、ヘミセルロースの溶出が多くなっている。パルプの白色度は高く、漂白しやすいといっている。

パルプ品質は密度がでにくく、強度は酢酸パルプが弱いことを示唆しているとしているが、同一密度で比較してないため、示された強度データからは何とも判断できないのではないかと思う。不透明度が少し高い

といっているが、これも同一密度で比較しないと判断を誤る恐れがある。1ポイント程度の不透明度の差を灰分の多いためとしているが、14%と1.7%の8倍の灰分差から説明するのは無理があるのではないかと考えている。

また、90%のシリカが酢酸パルプに残されたことから、印刷性が良いと述べているが、前述の理由から不透明度に寄与するとも考えられないし、表皮細胞が結束状態でパルプに残っていること、シリカが溶けずに結晶として残っているのでパルプの平滑性が低下し、印刷性はむしろ低下するのではないかと考えられる。また、この溶けないシリカがマシンワイヤーやコーティングブレード、スリッター等の摩耗性を増加させることが推定される。

しかし、この麦わらの常圧酢酸パルプは、蒸解薬品の回収を考えたとき、10%のシリカしか溶出ししないのだから、むしろ有利であり、パルプとしては例えば密度がでにくいことを生かし、剛性の大きいパルプができないうか、シリカが多い特徴を生かした特殊な用途のパルプを目指すべきではないかという印象を受けた。

バイオテクノロジー・バイオマス

座長 (物質研) 廣瀬重雄

7-C リグニン生合成に関与するペルオキシダーゼとその形質転換樹木の解析

(農工大 院 BASE) ○辻 幸子, 山内一慶,

片山義博, 諸星紀幸

(農工大 農)

川合伸也

(日本製紙中央研)

山田恵子, 海老沼宏安

リグニン含有率の低い樹木を得る目的で、供試樹木として、交雑ヤマナラシ (*Populus kitakamiensis* Y-63 株: *Populus sieboldii* × *P. grandidentata*) を用いて、ペルオキシダーゼを抑制した形質転換交雑ヤマナラシが作成された。形質転換方法として、*A. tumefaciens* を用いた Ti-プラスミド法が、またリグニン抑制法としてはアンチセンス RNA 法が用いられた。得られた形質転換体について、酵素、リグニン化学構造、糖の組成等について検討した結果が報告された。形質転換ヤマナラシは野生株と比較して、生育上外見的相違は認められなかった。形質転換個体では、特に茎においてペルオキシダーゼ活性の低下が認められた。また、形質転換個体では野生株よりも、アルコール・ベンゼン抽出成分が多く、これは脱水素重合されなかったシンナミルアルコール類の増加による可能性があることなどが報告された。発表者らは、遺伝子操作によるリグニン生合成制御に関する研究を展開し

ており、今後の研究の発展が期待される。

8-A 植林用高品質クローン苗生産の低コスト生産方法・その2

(日本製紙岩国技研)

○村上 章, 清水卓也, 田邊稔明, 村上邦睦

発表者らは、実生苗による植林法に変わるものとして、組織培養による精英樹クローン苗による植林法について検討している。これまで、光独立栄養培養や苗のプラグ化による簡便な高品質クローン苗生産方法を提案してきた。本研究においては、さらに低コスト化することを目的として、組織培養において、光源の種類が苗の育成に及ぼす影響について検討がなされた。光源としては、蛍光灯、赤色光 LED 及び青色光 LED が用いられた。シュートの発根率は、赤色光 LED を照射した苗は、他の光源を照射した苗の 84% であり、また、シュートの地上高も低かった。LED 光源照射した苗は健全に生育した。発表者らは、今後光量が苗の育成に及ぼす影響についても検討する予定であり、低コストの植林用クローン苗生産が可能になると期待される。

9-C 酸素漂白における反応選択性に影響する糖の構造上の因子

(東大院農)

○松本雄二, 横山朝哉, 前川 巖, 飯塚亮介

発表者らはこれまでに、酸素漂白と類似の条件でのトリメチルフェノールと分子状酸素の反応によって生成する活性酸素種を、種々のリグニンモデル化合物及び多糖類モデル化合物と反応させることによって、酸素漂白における反応選択性について検討してきた。本研究においては、反応温度と pH が活性酸素種の反応選択性に及ぼす影響が検討された。モデル化合物として β -メチルグルコピラノシド及びベラトリルアルコールが用いられた。反応温度が 90°C と 70°C では、選択性が大きく変化し、温度が低い方が漂白の反応選択性としては有利になることが指摘された。また pH については、アルカリ性において pH が低い方が選択性が高く、多糖類の保護に有利であった。さらに、多糖類及びリグニン側鎖に存在するアルコール性水酸基の反応性について、アルディトール類をモデル化合物として用いて検討された。この場合、1 級水酸基よりも 2 級水酸基のほうが酸素漂白条件で生成した活性酸素種に対する反応性が高かった。また、分子状酸素に対して活性な官能基を有しないアルディトール類も、独特のコンフォメーションを取り得る場合には分子状酸素による直接酸化を受けるとの指摘は、興味深い。

座長 (農工大院 BASE) 諸星紀幸

10-A 酢酸リグニンの応用について一酢酸リグニンのメチロール化一

(北大農) 潘 学軍, ○佐野嘉拓

演者らは、植物バイオマス総合利用の一環として、常圧酢酸法によるパルプ製造法に着目して従来研究を継続してきている。この際、調製されるパルプはクラフトパルプの性状に若干劣るが、ヘミセルロース部分はそれらに由来する糖類の大部分を単糖類というかたちで回収されるという、それなりの利用のメリットを得ている。しかし、リグニンに関してはいまだ汎用的用途は開発されていない。そこで、酢酸リグニンを接着剤、イオン交換樹脂、リグノスルホン酸塩及び重金属封鎖樹脂などの基質に利用するため、リグニン-フェノール-ホルムアルデヒド共縮合樹脂を作成する試みをしている。ここでは、これらを広範囲な用途に使用するため、反応活性基のメチロール基が多く、分子量が小さいようなりグニン-フェノール-ホルムアルデヒド共縮合樹脂を作成する条件を検討している。

種々の条件下での結果、酢酸リグニンに効率的にメチロール基を直接的に導入することは困難であることが判った。そこで、メチロール基の導入率を改善するため、アルカリ条件下でフェノールと縮合し、メチロール化を試みている。その結果では、アルカリで 160~180 度に加熱することにより、酢酸リグニンの分子量は著しく低下し、リグニンの低分子化が確認された。また、メチロール基の導入効率も改善されたとのことであった。このことは、酢酸リグニンが縮合度は高いが、分子量は小さいという特性に由来するかもしれないとのことであった。ここでのフェノールの挙動が大きな関心と呼ぶところであるが、酢酸リグニンに添加されたフェノール量はどのくらいかとの質問に対しては、正確な測定はしていないが量的には余り多くないとの回答であった。

11-A 植物粒子分散型複合材料の熱的及び力学的性質

(福井工大) 畠山兵衛, 藤田純司, 軸谷 尚

(トロピカルテクノセンター) 渡嘉敷唯章

(物質研) ○廣瀬重雄

すでに、生分解ポリウレタンフォームを開発している演者らは、コーヒー産業では廃棄物となっているコーヒー豆粉末を再利用し、生分解性を付与したポリウレタン製品を作る目的で、実験が行われたものである。この実験での特徴は、糖蜜(生分解性)を含有するポリオールを併用し、固体であるコーヒー粉末(生分解性)を含有するポリウレタン複合体を作成することに

ある。すなわち、従来の知見によれば、得られたポリウレタンは優れた熱的及び機械的性質を示すとともに、生分解性という性質を合せ持つと期待される。

熱的性質についての評価には、熱重量測定が行われた。熱分解温度はコーヒー粉末の含有率に関係なく一定値を示した。また、450度における重量残存率も大きな変化を伴わず、コーヒー粉末の含有率の増加に伴い、高含有率側で若干の低下が認められる程度であった。これらの結果は、一定程度の熱的性質を保持しつつ、高濃度のコーヒー粉末を添加出来ることがわかった。

機械的性質に関しては、圧縮試験を行い、圧縮強度、圧縮弾性率が求められた。これらの結果によると、コーヒー粉末の含有率が80%の時、最も高い強度を示した。この結果は、木粉の場合の含有率50~70%より、より大きな値であり、経済的にはより有利となる。

本製品の使用目的はどのようなところにあるかとの質問に対し、演者らは強度を生かした床及び壁面のような構造材として開発しているとのことであった。また、本製品の特性はどのような要因によって生み出されたのかとの質問に対し、糖蜜ポリオールの使用が影響しているのではないかと推測しているとのことであった。

紙の物理的性質

座長 (三菱製紙) 日比野良彦

12-A 複写機内の紙のヒートカールに関する研究

(日本製紙中央研) ○野々村文就, 阿部裕司

(日本製紙伏木工場) 竹内伸夫

電子写真用転写紙(以下PPC用紙)はトナーの定着をヒートロールにより行う機構のものがほとんどであり、加熱によるヒートカール性はPPC用紙の性能を決める大きな要素である。これまで報告者らは、加熱条件の影響について検討を行い、水分減少とカール挙動に良い相関関係があることを報告している。

本報告では、PPC用紙自体に目を向け、用紙表裏の繊維配向角と繊維組成差によるヒートカール挙動への影響を調査している。まず、表裏の配向強度差については、実機PPC用紙、モデルシート共に影響が大きいことが認められ、メカニズムとして、ヒートカールの発生原因がCD方向、又はMD方向の加熱収縮量の表裏差の大小によって決定されるとしている。

更に、表裏の配向強度差と組成差(濾水度の違い)を組み合わせたモデルシート実験から、濾水度が高い層の寸法安定性が相対的に良好となり、収縮率も低下これを拡張することにより、ヒートカール挙動は組合

せにより複雑に変化するとしている。

本報告はPPC用紙のヒートカールを加熱収縮量の差で解釈しようと言う意欲的なものであったが、実際にPPC用紙にはモデルシートと異なり長短があることや用紙の剛直度に代表されるような弾性率の影響を考慮すべきでは無いのかと言う質問が出されていた。今後とも良い品質のPPC用紙製造の立場から、更なるメカニズムの検討を期待したい。

13-A オフ輪シワ発生の要因

(王子製紙製紙技研)

○平林哲也, 藤原誠二, 福井照信

オフ輪印刷は、その省力化、高速化の面から近年広く用いられているが、平判印刷と比較して幾つかの問題点を抱えているのも事実である。問題点の中で解決が困難なものの一つとして、オフ輪印刷ではインキの乾燥を熱風で急速に行うため発生するオフ輪シワが挙げられる。

これまでの研究では、このシワに関しては、①テンションによって発生するシワが固定化される、②画線部と非画線部での乾燥収縮量差により発生するとの考え方が、報告されている。

本報告では、オフ輪シワの発生メカニズムをテンションの変動により用紙の横方向に発生する圧縮力であるボアソン応力とインキ乾燥時に画線部と非画線部での乾燥収縮量差により発生する用紙の収縮力、並びに変形に対抗する力としてガーレー剛度と言う物理量で表現しようと試みている。

その結果、横方向圧縮力が増加すると、その平方根に比例してオフ輪シワの数は増大し、画線部のガーレー剛度が増加すると、その平方根に反比例してオフ輪シワの数も減少することが確かめられたとしている。

更に、横方向圧縮力の2成分の内、乾燥収縮力はボアソン応力と比較して変動量もシワへの影響度も大きく、主要因と考えられるとしている。

本報告はオフ輪シワの理論解析としては興味深い、乾燥収縮力の代用として用いる乾燥収縮力指数Rの根拠が不明確のように思える。今後の研究の成果による完成を期待したい。

座長 (日本製紙) 岸 恭二

14-A プレスドライイングによる紙の表面ラフニング抑制効果

(東大院農)

○佐々木潔, 江前敏晴, 尾鍋史彦

紙の表面ラフニングは、紙の表面が水あるいは水を含む液体に濡れた際に、表面の粗さが増加し、平滑が

失なわれる現象を指す。親水性材料である紙には避けられない現象であり、印刷品質を低下させる原因の一つになっている。演者らはこの表面ラフニングを抑えるには繊維間結合を強くすることが必要と考え、その一つとして乾燥工程中も圧力を保持することにより、通常の工程より強い繊維間結合が期待できるプレスドライイングに着目し、そのラフニング抑制効果を検討した。

プレスドライイング処理は手抄紙を調製した後、ホットプレス機に挟んで行った。また通常のリング乾燥も行ない、カレンダー処理により平滑度を合わせて比較試料とした。

これら試料の吸水およびそれに伴う表面粗さ変化(ラフニング)を測定した結果、カレンダーリング試料では吸水量の増加とともにラフニングが顕著になったが、プレスドライイング試料では吸水量が増加してもラフニング量はほとんど変化しなかった。すなわち、プレスドライイングによるラフニング抑制効果が確認された。ただし、プレスドライイング試料自体の吸水性がかなり低いことも判った。なお、このラフニング抑制効果は、試料断面の形態観察の結果と考え合わせて、プレスドライイング時の熱と圧力によって繊維が角質化したため、繊維壁が水膨潤しにくくなったことの効果であるとした。

発表後の質疑では、プレスドライイング条件の設定理由について質問があり、ホットプレスの設計温度(MAX 200℃)で決まったとの説明を受けた。各種プレスドライイング条件がラフニング抑制効果に及ぼす影響等について今後の研究が期待される。

15—C N-クロール化耐水紙の強度特性と耐水化機構

(静大農) ○鈴木恭治, 寺島良幸

N-クロール化耐水紙について、演者らはこれまでにその強度特性の他、地合や紙本来の感触を損なうことなく高度な耐水化が可能であること、含リグニンパルプや古紙にも有効であること、寸法安定性に優れること、NaClO₂処理によりリサイクルが可能であること等を報告している。今回はその後得られた知見および耐水強度向上のメカニズムに関する検討結果について報告した。それらをまとめると

(1) N-クロール化パルプシートの乾燥および湿潤引張り強度はN-Cl基置換度(DS) 0.04~0.05までは置換度とともに増加した。

(2) 乾燥および湿潤耐析強度はDS 0.04に最高値を示した。

(3) N-クロール化パルプシートの耐水性は長期間の

水浸漬に対しても安定していた。

(4) フィラーやサイズ剤の添加は耐水性に悪影響をしなかった。

(5) 種々の抄き合わせシートの等の剥離試験より、耐水性の改善にはN-Cl基同士の繊維間結合が大きく寄与していた。

今後、実用化に向けた取り組みについても期待したい。

特別講演

座長 (九州大学農学部) 田中浩雄

アミノ酸を基盤とする機能性高分子の設計

(東京工業大学資源化学研究所 所長)

○遠藤 剛

高分子合成の研究分野もすっかり様変わりした。資源のリサイクルと環境保全に適合しない物作りは21世紀には生き残れない。これが講演後の強い印象であった。

演者は高分子合成の第一人者であるが、従来リサイクル性、自然分解性に劣る物質を研究対象とした面もあることに良心の呵責を感じ、近年積極的に研究方針の転換を計っているとのことであった。

本講演はその一環で7~8年前から手懸けているアミノ酸と炭酸ガスを原料とした機能性高分子に関する内容であった。アミノ酸は生命体を支える必須の分子である。これは医薬、食品、飼料などの調製に重要な役割を果たしているが、発酵法や化学合成法の進歩発展により安価に入手可能になった。従って、付加価値の高い製品のみでなく汎用高分子の合成原料にもなり得る時代になった。

数種のアミノ酸よりポリエステルアミドを合成したが、得られたポリマーは期待どおりペプシンなどの酵素に対し易分解性であった。炭酸ガスから誘導した5員環カーボナートのLフェニルアラニンによるアミノリシスでヒドロキシカルボン酸を合成し、その自己重縮合により光学活性ポリ(エステル-ウレタン)を得た。これもトリプシンにより加水分解された。その他の多くのモノマーを合成し、それらのラジカル重付加、重縮合、開環重合、アニオン重合、カチオン重合さらに微生物法が検討され各種高分子が得られた。

これらは合成皮革や繊維または表面処理剤、液晶材料、圧電材料、酵素モデル、不斉合成触媒、二分子膜コンタクトレンズ・人工皮膚・人工臓器等の医療材料徐放性医薬への応用が幅広く研究され実用化の段階に達しつつある。

特別講演・遠藤剛氏

アミノ酸は自然界に存在する最もシンプルな光学活性化合物であるが、これを基盤として多種多様の材料に誘導できることは大変興味深い。紙パルプ産業ではセルロースを主とするバイオマスを原料としている。化石資源の枯渇が予想される 21 世紀に向かってバイオマスの重要性和それからの新機能材料創製の可能性をも示唆する貴重な講演であった。

座長 (王子製紙) 岩崎 誠

16-A FT-Raman 分光法によるパルプ特性の木粉を用いた非破壊的定量

(王子製紙森林資源研)

○小名俊博, 園田哲也, 伊藤一弥, 柴田 勝
(北大農) 玉井 裕, 小島康夫

報告者らは、ここ数年、FT-Raman 分光法を用いて、各種材特性の非破壊的な定量の可能性を検討してきた。FTIR や NIR に較べて FT-Raman 法は(1)水の影響を受けない、(2)不均一試料の測定が容易、(3)構造特性の解析が容易である、と報告者は述べている。今回の報告では、パルプ収率、カップー価、未晒白色度およびシート強度(密度、非破壊強度、裂断長、比引裂)などのパルプ特性を、二種類のユーカリを木粉化し、その FT-Raman 分光度から推定する、非破壊的な定量に可能性について述べた。Raman は 1064 nm で測定し、多変量解析により検量線を作成した後(n=29)、未知試料を用いて検定した(n=10)。その結果、各

種パルプ特性について、既知試料では相関係数が 0.998 以上であり、未知試料でも 0.882 以上と、高い相関が得られ、本法の有意性が判明した。このことから FT-Raman 分光法により各種パルプ特性を非破壊的に定量できる方法が確立できたとした。この方法はユーカリパルプ適木の材質育種に応用されることが期待される。上記の結果に対して、パルプを作る蒸解条件の影響はないのか。また、パルプ収率、K の値などの化学的な特性と FT-Raman 分光法との関係はわかるが、強度特性との関係は一義的に言えるのかといった質問があった。FT-Raman 法は、確かに非破壊で有用な方法であることは理解できたが、その相関性が高い理由については、もう少し詳細に検討する価値があるように感じた。

17-A クラフト蒸解における脱リグニンの挙動のハイドロトロピック現象を用いた検討

(東大院農) ○山口輝史, 飯塚亮介

ハイドロトロピック溶液は、ハイドロトロピック塩の高濃度溶液であり、ミセルを形成してその内部に溶液中にある物質を取り込むことで、その物質を可溶化するものである。ハイドロトロピック塩(HT 塩と略)として報告者らは P-エチルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いており、このエチル基が疎水性部分を、スルホン酸の部分が親水性部分を有しており、この疎水性の部分が蒸解で脱離したリグニンをミセル内に取り込み、親水性部分で水に可溶化する機構になっている。報告者らはクラフト蒸解に 25% の HT 塩を添加したところ、未添加に較べて、同一蒸解時間では脱リグニン度が進み、明らかにリグニング HT 塩ミセルに取り込まれ、一旦溶出したリグニンの再吸着が防止されているものと考えられる。逆に同一脱リグニン度ではパルプ収率が向上する。また興味深いことに、HT 塩の添加によってグルコース残基量が若干減少するのに対して、キシロース残基量は増加することである。この現象は通常の蒸解反応では考えにくい、親水的な多糖分子は、HT 塩ミセルから逆に排除されるメカニズムを考えると考えやすいとしている。この発表に対しては、脱リグニンされたリグニンは親水化されており、疎水性部分とのインターアクションはあるのか、脱リグニンの選択性が向上しているとしているが、単にリグニンの吸着が減って、みかけとして選択性の向上があったのでは、といった質問が寄せられた。HT 塩を多量に加える点などに改良すべき点や、機構に関してもう少しクリアーにした方が良いと思われるが、パルプ収率向上法としても興味深い方法と言えよう。

18-A ポリサルファイド蒸解に関する研究 (その 1) —収率に及ぼす液比の影響について—

(日本製紙岩国技研) ○渡部啓吾, 正木恒幸

(日本製紙技術本部) 岡本康弘

クラフトパルプの収率向上は、紙パルプメーカーにとって重要な課題である。例えば 1% の収率向上でもチップは約 2% は削減できる。収率向上剤としてアントラキノン (AQ) は有名であり、多くの工場で採用されているが、ポリサルファイド (以下 PS) 蒸解は、わが国ではなかなか普及していないのが現状である。この理由として、報告者らは、PS の収率向上効果がラボでも実機でも判然としないことにも起因するものと考えた。ラボでも収率向上の効果を捉え難い理由として、ラボでは実験の都合で実機とは異なり通常高液比 (4) で蒸解するが、PS は AQ の触媒的な作用とは異なり試剤として働くので、濃度が下がれば効果も減少すると報告者らは考えて、ラボでも実機並みの低液比 (2.5) で行う方法で実験し、更に、統計的手法によって PS 蒸解の効果を AQ 添加蒸解と比較し、評価した。その結果、低液比では PS 蒸解の方が KP 蒸解よりもパルプ収率も総収率 (粕も入れた収率) も高いが、従来の高液比では PS 蒸解の方がパルプ収率が低くなると言った結果が得られた。この理由として空気酸化法により白液から PS 液を作った場合、酸化により Na_2S が変換するので PS 液の活性アルカリが減少し、それが高液比では顕著になるため、多量の粕発生につながり、パルプ収率が KP 蒸解よりも減少する結果になったものと考えている。逆に、実機では低液比蒸解であるから、PS 蒸解を正確に把握するには、この方法が良いと述べた。質問も多数あったが、AQ の効果は脱リグニン促進効果であり、その結果パルプ収率が上がるのであり、そのものには収率向上の効果はないとの結論であったが、今まで AQ は収率の向上に効果があると言われていただけに、非常に新鮮な感を受けた。AQ は液比の影響を受けないはずであるから、低液比だからこのような結論が導かれたのではないはずである。本報告は第 1 報とのことで、続報が待たれるところである。

座長 (日本紙パルプ研究所) 青柳哲夫

19-A 酸処理によるパルプの漂白性の改善

(王子製紙製紙技研)

○内田洋介, 三浦高弘, 岩崎 誠

未晒広葉樹 KP の酸処理が銅価低減に有効であることは最近よく知られるようになった。この効果が後段の漂白性に及ぼす影響を評価した。酸処理な

しの未晒 KP の晒上がり白色度を 85.5% ISO にするような 2 つのプロセス、すなわち分子状塩素を用いる従来プロセス (CEHD) と ECF 漂白プロセス (DED) について晒上がりの白色度を比較したところ、前者は酸処理による銅価低下に伴って白色度が低下 (85.5→84.0% ISO) したのに対し、後者は逆に向上 (85.5→85.8% ISO) した。換言すると、酸処理パルプの漂白性は 2 つのプロセスで異なり、ECF プロセスで特異的に改善された。また実用的な観点から、酸素脱リグニンパルプの酸処理の場合、この漂白性改善によって薬品コストが 60% 低減できることが報告された。

漂白性に関してこのような差異が現れることについて、残渣リグニンの構造に原因を求めて議論されたが、これにはフローアから疑問が提示された。メカニズムについては今後さらに議論が進むことを期待するとし、このような研究結果がきっかけとなって我が国の BKP 生産の ECF 化の促進につながることを期待したい。

20-C クラフトパルプの希硫酸漂白機構—銅価の減少に及ぼすリグニン及びヘキセンウロン酸の影響

(筑波大農林工) ○池田 努

(森林総研) 真柄謙吾, 富村洋一,

石原光朗, 細谷修二

酸処理にアルカリ抽出を引き続いて行くと、広葉樹未晒 KP の場合には酸素脱リグニンに匹敵する銅価低減が可能である。また酸漂白による銅価低減には、脱リグニンとともにヘキセンウロン酸の脱離の寄与が大きいことが明らかになっている。一方、針葉樹未晒 KP の場合は広葉樹のような顕著な効果が得られない。この理由について、ヘキセンウロン酸 (分解物) の生成量と残渣リグニン量をそれぞれ調べることによって説明された。たとえば、pH 1.0 の酸処理とアルカリ抽出による酸漂白の場合、広葉樹未晒 KP の銅価低下 10.5 ポイントについて、ヘキセンウロン酸の脱離およびリグニン溶出による銅価低下分として、それぞれ 2.6、および 3.1 と推定されたが、針葉樹未晒 KP の銅価低下分、7.7 ポイントの場合にはそれぞれ 0.57 と 5.7 と推定され、ヘキセンウロン酸の脱離が少ないことが明らかに影響している。

また酸漂白を酸素脱リグニンと併用した場合、また酸処理段へ亜硝酸塩および硝酸塩を添加した場合に、銅価低減がさらに進むことが示された。針葉樹の未晒 KP、酸素脱リグニン KP の場合には、特に塩

添加の効果が大きい。窒素分の回収が問題となるので、実現の見通しがあるとはいえないが、脱リグニン法としてはやはりおもしろい方法といえる。

座長（森林総研） 細谷修二

21-A 原子間力顕微鏡を用いたクラフトパルプ表面の観察—リグニン含量の変化が表面微細構造に及ぼす影響(2)—

(東大院農) ○岡本哲明, 飯塚亮介

電子顕微鏡以上の高分解能で観察が可能である原子間力顕微鏡を用いて、クラフトパルプ表面のナノオーダーでの微細構造を観察した。NUKP表面に太さ1.5~4 nmで幅15~30 nmのマイクロフィブリルが配列している様子を観察することができた。NUKPを塩素処理すると、マイクロフィブリルのランダムな配列からなる部分と、非繊維状物質に覆われている部分の両方が見られた。しかし、マイクロフィブリルはNUKPに比べ多少鮮明に観察されるようになった。この塩素処理パルプをアルカリ抽出すると、非繊維状物質に覆われている部分はほとんど見られなくなり、二次壁と考えられる非常に配向性の高いマイクロフィブリルの配列が観察できるようになった。また、多少マイクロフィブリル層の剥離が起こっている可能性が示唆された。この現象が脱リグニンによって引き起こされたのか、アルカリ処理によって引き起こされたのかについては現在検討中である。比較的最近に開発された研究手法であるので、今後の研究の進展が楽しみな研究である。

22-A 紙パルプ工場排水の生物影響原因成分について—木材抽出成分を中心に—

(日本紙パルプ研究所)

○荒木 廣, 外林仁志

紙パルプ工場総排水の生物影響について、それぞれの工程内排水がどの程度総排水の生物影響に寄与しているのか調べた結果図1のような結果を得た。本報告では、各種工程内排水のうちで相対的に生物影響が大きい調木/メカニカルパルプ系の排水の生物影響に寄

図1 工程内排水の生物影響 (Microtox Toxicity)

与する木材抽出物由来の原因成分(群)について検討した。その結果、主要成分である樹脂酸および脂肪酸のトータル濃度と、排水のMicrotox TUとの間に高い相関が認められた。このうちC18脂肪酸(オレイン酸およびリノール酸)のTUは樹脂酸に比べて特に高かった。さらに、調木/MP系排水をGPC分画し、各フラクションのMicrotox TUを測定した結果、原因成分は比較的高分子量部分に多く存在していることがわかった。これらは、縮合型タンニン系ポリフェノールの2両体とC18不飽和脂肪酸の会合物と推定した。

ウェットエンド科学・抄紙科学

座長（大昭和製紙） 久保田道孝

23-A エマルジョンロジンサイズ剤による表面サイズ処理

(大蔵省印刷局(現九州大)) 北岡卓也

(東大院農) 磯貝 明, 尾鍋史彦

(四国工技研) 遠藤貴士

演者ら研究グループは、紙の重要な機能付与のひとつである、サイズ性の発現機構について、意欲的な研究を継続しており、これまでも、アルミニウムイオン系や、パルプ繊維中のカルボキシル基の役割、さらには、その発現がいかなる条件が整ったときにみられるかを、SEMによる形態観察をも含めて検討を進めてきた。

今回は、この研究の一環として表面サイズ処理による撥水性向上の検討を行ない、その成果を報告した。

ベースとなる紙はLBKP(C.S.F=470 ml:適切に微細繊維部分を除去)に硫酸アルミニウムまたはカチオン性高分子DAEを添加して作成した手抄きシートであり、これをステアリン酸、パルミチン酸から作成したノニオン系脂肪酸エマルジョン中に浸漬されて得られた表面サイズ処理シートのサイズ性発現を確認した。

この結果と市販ロジンサイズによる表面処理結果との対比や、このシートのクロロホルム再浸漬処理によるサイズ消失、BCラベルによるトレースなどの手法を総合して、パルプ表面のフリー型サイズ成分がサイズ効果の発現に寄与し、そのシートへの固着のため、シート中のカチオン成分が関与していることが認められる結果を得た。

紙製品へのサイズ性の効果的な付与は紙の製造工程においては、コストと品質を左右する重要な課題であり、本研究が示している基本的な考え方は、ウェットエンドでの主薬品、補助薬品を選定していく上で、き

わめて応用範囲の広いものであった。

24-A ウェットエンドにおけるアルミニウム化合物のリテンション機構 (東大院農)

○加藤雅人, 磯貝 明, 尾鍋史彦

各種サイズ剤の歩留まり, 定着剤としてアルミニウム化合物とカルボキシル基の役割について詳しく検討を行なった報告である。

試料としては,

①繊維状カルボキシメチルセルロース FCMC :
(LBKP の約 10 倍のカルボキシル基を保有。)

②繊維状セルロースパウダーCF : (カルボキシル基をほとんど保有せず。)

なお手抄きシート作成にはカルボキシル基を 95% 以上ブロックしたノニオン化パルプを使用している。

FT-IR と ^{27}Al -NMR を使用して, アルミニウムの形状と, カルボキシル基の関与を調べた。

この結果, 抄紙系のアルム水溶液中のアルミニウムの形状はポリカチオンなどではなく, ほとんどが Al^{3+} として存在し, パルプへの吸着はカルボキシル基が関与していることが認められた。

演者らの研究グループが, ここ数年にわたって進めているサイズ発現機構に関する検討では, アルミニウム-カルボキシル基が関与していることが明らかになり, また SEM-EDXA などの研究結果から, サイズ発現は単なる化学的な結合ばかりでなく, サイズ剤とセルロース繊維の間の微細な結合の形態によっても結果が左右されることが紹介されており, 今後の研究成果についても抄紙工程の担当者としては注目していきたい。

座長 (京大院農) 山内龍男

25-C 弱酸性領域でのロジン系サイズ剤の適用 (ハリマ化成技術開発部)

○岩佐 哲, 吉川和秀, 中田智彦

近年紙の摩擦係数の維持, 抄造系汚れの低減などの点からロジン系エマルジョンサイズ剤の使用が増大している。ただし一方で抄紙系 pH が高くなる傾向があり, 弱酸性領域で効果を有するロジンサイズ剤の要望が高まっている。本研究は弱酸性ロジンサイズ剤使用におけるアラムの役割, 抄造および乾燥温度の影響などを検討している。

弱酸性域では pH にかかわらずアラムの歩留まり率はほぼ一定であるが, サイズ剤歩留まり率およびサイズ度は pH の上昇とともに低下する。このことは, 定着剤として有効なアラム量が pH の上昇に伴い減少し

たためと考えられるが, コロイド滴定より求まるアニオン/カチオン要求量比の pH の上昇に伴う減少で確認できた。通常ロジンサイズ剤はアラムと相互作用を持たせるためカルボキシル基などの親水性基を持つが, サイズ度に及ぼすロジン中の親水性基量の pH の影響から, サイズ剤自体の疎水性とアラムとの相互作用により生成するロジンの疎水性とのバランスがサイズ発現に重要と考えられるに至った。ロジン塗膜の接触角測定からもロジンとアラムを混合, さらに熱処理することで疎水化が進み, 結果として撥水性が上昇することが分かった。

抄造温度が 40°C 以上の高温域ではサイズ発現に有効なアラム量が減少してサイズ度が減少する。なおその対策としてのアラムの分割投与はわずかであるが, 効果が確かめられた。湿紙乾燥条件とサイズ度との関係から, 加熱に伴い生じるロジンとアラムとの相互作用には水分の存在が重要であり, さらにサイズ発現に最適の水分量が存在すると考えられる。

今後中性ロジンのサイズ発現機構, とくにアラムとの相互作用さらに歩留まりシステムの検討が望まれる。

26-A パルプ懸濁液中でのフロキュレーションのフラクタル解析 4-フロク形成過程の紙層構造への影響について—

(三菱製紙総合研) ○鍛冶裕夫, 松崎洋明,
岡崎七重, 日比野良彦

パルプ懸濁液中でのフロク形成は J/W 比や歩留まり剤の影響を強く受け, これが紙の地合を大きく左右する。本研究ではパルプ懸濁液に「凝集剤+カチオン性 PAM+変性ベントナイト」を加えた系 (R1), あるいは「カチオン澱粉+コロイダルシリカ」を加えた系 (R2) から抄造した一連の紙につき, それぞれの透かし地合画像における光学濃度むらの変動係数 (COV) と併せ, 二値化画像のフロク粒子形状についてフラクタル次元を計算した。高坪領域のフロクのフラクタル次元から, 強固な凝集が進んだ部分と分散の進んだ部分との差がよりはっきりした地合をとるのは R2 系であることが, 一方低坪量域での凝集度合は両者間で差がないことが分かった。

添加剤量の異なる一連の試料における COV とガレー透気度の関係は, 地合の悪化とともに透気性が良くなることを, またこの関係は R1 と R2 の両系間で差がないことを示している。しかしコールターポロメータを用いて厚さ方向に貫通している細孔の孔径分布曲線を求めると, R1 系では分布幅が広く, とくにミクロな細孔分布において両者間に明確な差が認められた。

コールターポロメーター法による細孔径分布曲線そのものが十分に検討されていないが、抄紙条件が地合と紙の（空隙）構造に及ぼす影響の実験的検討として、今後一層の検討が期待される。

座長（東大院農） 磯貝 明

27-A XPS による紙表面の紙力増強剤分析

（中国福建師範大化）陳 少平

（九大農） ○田中浩雄

固体表面の化学分析に有用な XPS を紙表面分析に適用することを目的として、まず、歩留まり剤高分子および紙力増強剤高分子を少量添加して作製した手すきシート中の添加剤成分の検出条件を検討した。その結果、紙表面の電子中和処理、照射 X 線の単色化、適正なパルスエネルギーの選択によるスペクトルの高分解能化および積算によるスペクトルの強度増加等が極めて重要であることが明らかになった。得られた結果に基づいて、PDADMAC、および PDADMAC とアニオン性 PAM を添加して作製したシートの XPS による表面分析を行った。その結果、C1s および O1s のピークからは、紙表面の紙力増強剤に由来する化学成分を精度よく分析することは困難であることが示唆された。一方、紙中には極めて僅かにしか存在しない窒素由来の N1s のピークを用いることにより、紙表面の PDADMAC およびアニオン性 PAM を区別して解析することが可能であった。N1s のピーク強度から紙表面に存在する窒素の重量%を計算すると、添加した高分子成分は主に繊維の表面に分布していることを示していた。従って、添加剤高分子成分のパルプ繊維表面への選択的な吸着、およびそれによるシート形成の際の繊維間結合の補強効果により、乾燥引張り強さの増加を説明できる。また、本方法を用いることにより、添加高分子の分子量、分子形態によるパルプ繊維への浸透挙動の差異、添加紙力剤のセルロース水酸基のとの共有結合の有無等が検討可能になる。

28-A ニューラルネットワークによる抄紙機の断紙要因解析

（日本製紙中央研）○宮西孝則

（日本製紙岩国工場）畠田浩孝

実機マシンにおける断紙要因を解明するため、 ξ 電位、ワンパスリテンション、伝導度、pH 等の新聞用紙製造プロセスデータおよび強度等の紙品質データを合計 41 項目収集し、それらの因子と断紙発生の関係をニューラルネットワーク（NN）と主成分分析を用いて解析した。本研究ではニューラルネットワークのうちのバックプロパゲーションモデルを用い、入力層

として 41 エLEMENT、中間層として 10 エLEMENT、出力層として断紙なしおよび断紙発生の 2 エLEMENT を構成させ、500 回の繰り返し学習により誤認識回数を減少させた。その結果、かなり高い精度で断紙の有無を判別するモデルを得ることができた。得られた結果から、荷重逆投影法によって断紙に強く影響する因子を抽出すると、白水濃度、インレット温度、種箱フリーネス、TMP フリーネス、マシンスピードが挙げられた。また、主成分分析の結果からは、歩留まり、濾水度、紙強度が断紙に強く影響する因子であることが示された。NN と主成分分析間で抽出された因子の差は、モデル構造の線形、非線形の差による可能性があり、同時にプロセス変数間の従属関係の存在が示唆された。これらの解析結果をフィードバックさせることにより、断紙回数が減少し、排水中へのパルプのロスが少なくなり、結果的に抄紙機操業の安定化が進められ、生産コストの大幅な節約、抄紙機担当者の負担の軽減化を達成できた。

塗工・表面構造

座長（東大院農） 江前敏晴

29-A スパッターエッチングにより紙表面に生じる微細構造

（特種製紙総合技研）福井里司

（京大院農） ○山内龍男

紙の新しい表面加工処理に関する発表であった。アルゴンガス圧力 10 Pa の条件下でスパッターエッチングを行うと紙の表面に 0.1~0.3 μm 程度の無数の突起構造が得られた。スパッタリングのエネルギーを上げていく（処理時間を長くすると、その突起構造が円錐状となって全面を覆ようになる。また高周波電圧を上げるとこの効果は促進される。エッチング効率にはアルゴンガス圧の影響も大きく、この評価法として紙の質量減少からエッチング深さを計算した。ガス圧 10 Pa で最大のエッチング深さが得られた。0.1~1 Pa の範囲ではミクロクレター型の構造が見られ、エッチング深さは小さかった。白色度の低下及びガス圧を変化させたときの挙動に関して質問が出たが、処理による白色度の低下はなかった。アルゴンガス圧を 0.1 Pa 以下に下げるとグロー放電の状態を作れないので処理効果がなく、真空度を一定に保てばグロー放電状態は安定していた、との討論があった。

30-A 顔料の粒度分布、粒径および粒子形状が塗工層の機械的特性に及ぼす影響

(日本製紙中央研) ○大簗幸治

(メイン州立大) Pierre Le Poutre

塗工層の z 方向強度を顔料の特性から論じた。炭酸カルシウムを用いた実験結果から次のことが分かった。平均粒径が同じなら、粒度分布が広いほど強度が大きくなった。粒度分布が同程度なら、粒径が大きいほど、同一ラテックス配合量での強度は大きくなったが、これは大粒径顔料ほど分布も広いことに起因する。平均粒径および粒度分布とも同じなら、結晶形態が等方体であるカルサイトの方が紡錘状のアラゴナイトよりも強度が大きかった。球体の充填理論により空隙率、バインダー必要量、接着強度を計算したところ、複数の粒径を持つ顔料モデルにも応用可能であった。また、そのモデルによれば空隙率が一定なら、顔料の粒径はバインダー必要量、接着強度とは無関係であり、今回の実験結果と一致した。空隙率の測定はシリコンオイルを十分浸透させて重量変化と比重から求めたことを質問に対して補足した。大小2種の平均粒径を持つ顔料を50/50で混合すると、分布が広いはずなのに小粒径の顔料の場合に近いのはなぜかという質問に50/50でも決して分布は広くならないとの答えであった。

座長 (日本製紙) 藤原秀樹

31-A 平板状顔料を用いたリサイクル型防湿包装紙

(王子製紙包装技研) ○河向 隆, 古賀慎一,

石井悦子, 見門幸幸, 八木寿則

防湿包装紙のリサイクル利用を推進させるための方策としては、①パルプ化工程としてのリサイクル方法の検討と②リサイクル性を向上させた防湿紙の開発、とが考えられる。本報告は、後者に関するものである。ワックス型の防湿紙と異なり、雲母などの平板状顔料と合成樹脂等ラテックスからなる塗料をクラフト紙に塗工することにより製造される。防湿性は、平板顔料の多層配列による曲路効果により、水蒸気の透過経路が大きくなることにより得られる。

【質疑応答】

【質 問】 リサイクル性の評価は？

【答 え】 工場での実機プラントでテストを行った結果、良好であった。

【質 問】 曲路効果は液体を使って評価できないか？

【答 え】 水を使用した場合は、膨潤し過ぎて正しい値が得られないのではないかと。繊維の膨潤しない有機溶剤を使用した場合には、SBラテックスが膨潤する可能性があり、いずれにしても液体での評価はむずか

しそうである。

32-A ブリスター発生機構についての考察

(住化エイビーエス・ラテックス ラテックス研) ○北村典子, 山崎健一

オフセット輪転印刷のインキ乾燥(ヒートセット)時に発生するブリスター(火ぶくれ)発生機構を走査型電子顕微鏡観察により考察した。その結果、ゲル含量の低いラテックスをバインダーに用いた耐ブリスター性が良好な塗工紙では、印刷・乾燥後の塗工層表面に、微小な亀裂や穴が見られた。ブリスター性の劣る塗工紙ではこれらの現象は観察されなかったことにより、この亀裂や穴を水蒸気が抜けることでブリスターの発生を抑制するメカニズムを提唱した。

【質疑応答】

【質 問】 微小な亀裂の発生頻度は？

【答 え】 温度にもよるが、190℃でのテストの場合、1ミリメートル四方に10数個である。

【コメント】 本研究結果ではブリスター発生による塗工紙の変形は原紙内部でおきている。一方、塗工層と原紙の界面に空隙が生じた報告はダブルコート紙の場合であり、本報告のシングルコートとは条件が異なると考えられる。

33-A ブレード塗工操作性ラポ評価技術

(旭化成工業化成品技術)

○土井正一, 安川 敦, 白鳥直行

塗料の塗工性を評価する目的でバックキングロールに直接塗工を行い、レーザーにより塗料膜厚の管理しながら、CCDカメラによる観察実験を行った。平滑性、保水性など紙と塗料の相互作用に起因する要因を除外することにより、塗料のみの物性に由来するブリーディング現象の発生を評価した。パイロット塗工の結果等と比較した結果、ブリーディング現象の発生には、塗料のハイシェアー粘度、保水性以外の要素も関与しており、本実験装置でそれらを包含して評価可能であった。

【質疑応答】

【質 問】 バックキングロールへの直接塗工とパイロット塗工ブリーディング発生速度に差がある理由は？

【答 え】 パイロット塗工のほうのブリーディング発生速度が高い理由は、原紙の表面粗さの影響と、塗料温度が高かったためと考えられる。

【質 問】 ブレード設定角度の影響は？

【答 え】 高速タイプの実験機が完成間近であるので、今後はそちらの装置でそれらの研究を行いたい。

ポスター発表

P-1 樹木桂皮酸 4-水酸化酵素遺伝子の発現と機能解析

(農工大院 BASE)

○今泉 瞬, 塩川貴広, 片山義博, 諸星紀幸

(農工大農) 川合伸也

木化過程のリグニンの生合成のメカニズムの解明は、酵素の発現制御という観点から遺伝子レベルにおける研究が進んでいるが、リグニン形成のコントロールを考える場合には有用な知見を提供することになるので、極めて意義深いものがある。本研究では、フェニルプロパノイドの生合成における制御機構を、桂皮酸 4-水酸化酵素 (CA 4 H) の遺伝子レベルの解析を行うことにより検討している。演者らは、交雑ヤマナラシから、CA 4 H 遺伝子の中で、すでに cyp 73 a, cyp 73 b, cyp 73 c を単離し、その塩基配列の決定とコード領域の構造解析と、cyp 73 a の cDNA の単離を行っているが、本検討では、cyp 73 a の cDNA を用いて異種遺伝子の発現を調査した。

cyp 73 a 及び cyp 73 b のプロモータ領域には、フェニルプロパノイドの生合成に関与する遺伝子に保存されている多数のシスエレメント様の配列が存在することが判明した。さらに、cyp 73 a の cDNA を用いて酵母及び大腸菌における異種遺伝子の発現を検討したが、機能的発現は観察されなかった。

P-2 ユーカリクラフトパルプ残留リグニンの性状

(筑波大農林工) ○砂原 寛, 大井 洋

クラフトパルピング後にパルプ中に残留するリグニンの構造は、複雑であるために未だ十分に解明されていない。最近、化学パルプの漂白に用いられる塩素処理により、リグニンを前駆物質としてダイオキシン類をはじめとする有機塩素化合物の生成が報告され、パ

ルプ中の残留リグニンの構造を把握することが重要となってきた。本検討では、パルプ中に残留するリグニン糖結合体及びリグニン芳香核の性状を、クラフソンリグニン及び構成糖の定量、熱分解ガスクロマトグラフィによる分析から考察している。

クラフト残留リグニン中のクラフソンリグニンと糖の構成比は、約 4:1 であり、クラフトパルピングのような強アルカリ条件下での反応後においても、パルプ中にはリグニンと糖の間に安定な結合が形成されていることが予想された。さらに、熱分解ガスクロマトグラフィ分析の結果から、残留リグニンは C γ 位が存在するリグニン糖結合体で、例としてシリングル核 4 ユニット、グアイアシル核 2 ユニットが結合する構造を推定している。今後の展開が期待される。

(P-1, P-2: 農工大農 岡山隆之記)

P-3 リサイクルパルプのオゾン処理

(農工大農) ○岡山隆之, 日高誠知, 三輪尚子

LBKP, LUKP および TMP の 3 種類のパルプを乾燥・湿潤の繰返し処理をしてリサイクルパルプを調整し、パルプ濃度 4% でオゾン処理した結果を報告している。オゾンの消費量およびオゾン消費率はリサイクルによる影響は認められず、パルプのろ水度はリサイクル回数の増加により増加するが、オゾン処理によって低下する傾向があるが、オゾン処理が温和なためか重合度の低下はほとんどなかったと報告している。

シート密度はリサイクルにより低下し、リサイクル 5 回目の KP を除いてオゾン処理によりさらに低下している。白色度はリサイクルにより増加し、当然ながら漂白剤でもあるオゾンでの処理により、さらに増加している。ただし、TMP はリサイクルにより白色度が低下し、オゾン処理によりさらに白色度が低下すると報告している。MP のオゾン処理はリグニンが多く白色度の増加は期待できないことは容易に推定できるが、逆に白色度が低下することは考えていなかった。このオゾン処理により白色度が低下した原因について、リグニンのキノン構造の生成と推定されているが、今後、実験データによる解明を期待している。

パルプの比散乱係数はリサイクルにより増加し、オゾン処理でやや増加しているが、リサイクル 5 回目の LBKP では低下している。シート強度はリサイクルにより低下するが、オゾン処理により向上傾向を示しており、シートの濡れ性も向上していた。古紙処理関係の研究をしているものにとって興味ある研究であり、斬新な考察を加えられ、紙パルプ技術協会誌に投稿されることを期待している。

ポスター発表風景

P-4 新規脱墨システムおよび脱墨剤の開発

(花王化学品研) ○入夏裕一, 宮内芳孝,

植田泰史, 宗和利樹, 高橋広通

我が国の主な脱墨方法であるフローテーションでは、20 μm 以下のインキ粒径が除去されにくいから、再生紙のくすみや白色度低下の原因になっていることから、微細インクを除去する脱墨方法を検討し、そのメカニズムを発表している。

微細インクの除去方法として、新規カチオン性脱墨剤を脱墨工程で共存させる方法を提案している。この方法によりインキ粒径は 10 μm 以下の微細インクが減少し、20 μm 以上のインキ粒子が増加し、パルプ繊維は数百 μm の繊維長に最大ピークがあったものが、数百 μm と 2,000 μm の 2 つのピークになり、新規カチオン性脱墨剤の添加で凝集していることを示している。

インキ微細粒子のカチオン性脱墨剤による凝集は理解できるが、パルプの繊維長が 2,000 μm に新たなピークが生じていることは驚きである。通常、繊維長を測定するにはパルプの希薄スラリーに相当の流速をかけて、繊維をバラバラにして測定しており、この流速によっても分離しないくらい強固に凝集していることである。

これらの理由として、水溶液中のインキ表面の原子間力顕微鏡による吸着力と反発力を測定し、カチオン性脱墨剤の添加により吸着力が増加し、インキ表面の親和性が増加して凝集していると推定している。カチオン添加によりインキが凝集することは当然のことと考えていたが、原子間力顕微鏡で数値として測定できることが発表されており、新しい知見である。

新規カチオン性脱墨剤を使用した脱墨法により、パルプ白色度は 2 ポイント向上し、パルプ収率は 5 ポイント向上すると発表しており、現場テストで確認したくなるデータである。ただし、実操業では、工程内を白水が循環しており、この白水循環の影響でプラスに作用する可能性もあるし、マイナスになることもあるので、現場テストの結果を期待したい。

(P-3, P-4: 王子製紙製紙技研 矢口時也記)

P-5 ASA によるサイズ挙動と抽出特性

(東大院農) ○磯貝 明

反応性中性サイズ剤のサイズ発現機構については、従来からセルロース水酸基との反応説が主張されてきた。しかし、本報告書からは AKD について再検討を加え、①AKD とセルロース水酸基は共有結合をしていない事、②サイズの発現は均一な分散による事、③AKD は加水分解されてケトンに変換することにより

サイズ性を発現する事を提唱してきた。

本報告ではこの考え方を、中性サイズ剤の代表格である ASA についても適用できるかどうかを検証している。その結果、ASA は硫酸アルミニウムの添加により紙中への歩留まりが向上し、常温の乾燥でもサイズ性を発現する事、及び ASA 処理シートをノニオン性の界面活性剤である 1% Tween 80 水溶液で 60°C で攪拌抽出する事によっても、ほとんどのサイズ剤を除去できる事から、セルロース水酸基との共有結合の存在を否定している。

更に、ASA エマルジョン調製後の経過日数を変化させ、抄紙した紙のサイズ性と SEM による観察を行うことで、サイズ性の発現はウエットエンド添加においてサイズ剤エマルジョン粒子が親水性のパルプ繊維表面上により均一に分布するためであることを推定している。これらの結果から、ASA においても AKD と同様のサイズ定着、発現機構が働いているものと結論づけている。

今回の発表では、pH の依存性と加水分解された ASA 酸の直接の存在証明がなされていないが、今後は中性サイズ剤を統一的に解釈できるようなサイズ発現機構の確立に期待したい。

P-6 AKD のサイズ発現機構

(東大院農) ○磯貝 明

本報告は、'97 に発表された新しい AKD のサイズ発現機構の疑問点を補強するものである。

まず、 ^{13}C でラベルした AKD を試作し、これで処理を行ったシートの NMR 分析を行った。この結果、ケトン及び副生成物の ^{13}C でラベルした炭酸イオンは検出されるが、セルロース水酸基と AKD の共有結合によって生成するはずの β -ケトエステル由来のシグナルが検出されない事から、AKD のサイズ性はケトンに由来するものであるとしている。

更に、AKD 処理シートをノニオン性の界面活性剤である 1% Tween 80 水溶液で 60°C で攪拌抽出する事によっても、 CHCl_3 抽出ではできなかったほとんどのサイズ剤を除去できる事、及びガラスウール、各種無機・有機粉体でも水酸基の有無に関係なく同様の結果が得られることから、AKD のセルロース水酸基との共有結合の存在を否定している。

一方、ケトンがサイズ性を発現していると仮定した場合、何故ケトンがサイズ剤として使用できないのかを解明するために、ケトン処理シートと AKD 処理シートの SEM による観察を行っている。この結果、常温で乾燥したシート表面では、ケトンは球状の凝集体を生成していたのに対し、AKD は 1/10 以下の粒子

が散在していた。これによりケトン自身は撥水性があるものの、その生成過程で均一に分散するのがサイズ性発現には不可欠な要素であり、AKDはこれに旨く適合できる特性を有していることが明確になった。今後とも新規の解析法により、更にサイズ発現機構が明確にされていく事に期待したい。

(P-5, P-6: 三菱製紙総合研 日比野良彦記)

P-7 超音波顕微鏡による紙の構造観察

(東大院農) ○中西伸夫, 江前敏晴, 尾鍋史彦

光を透過しない材料でも音波が透過すれば、超音波顕微鏡によりその内部構造の観察が可能となる。材料分野では金属内部の空孔やひび割れなどの検査に利用されている。また非破壊で試料を観察できることがその特徴の一つとなっている。本報告は、超音波顕微鏡を初めて紙分野に応用したもので、通常観察困難な塗工紙の塗工/原紙界面形状の測定を試みた。

観察例がアート紙とPPC用紙について示された。特にPPC用紙では、CCDカメラで撮影した画像との比較、塗工前後での比較が同一個所でなされた。研究の結果、まず、塗工層表面と塗工層・原紙の界面形状をそれぞれ認めることが出来た。しかし、CCD画像と超音波顕微鏡画像の比較では詳細には一致しない個所が多く、超音波顕微鏡は表層の繊維のみならず、下層の繊維も画像化していると推測された。さらに塗工後のPPC用紙では原子面の形状が不鮮明になった個所がかなり多く見られた。これは塗工層が薄く、塗工面での反射波と塗工層・原紙界面での反射波を分離できなかったためとした。

いずれにしても、3次元的な凹凸像を見慣れている

評者にとっては超音波顕微鏡画像はやや不鮮明との印象を受けた。画像(形状)の評価法を含め、今後の研究に期待したい。

P-8 紙パルプ工場排水の環境への影響評価

(日本紙パルプ研究所)

○鐘迫典久, 重本匡史, 高木 均

報告者らは1995年から3年間、国内十数工場の排水について環境への影響評価を行ってきた。まず、生物への影響は魚やミジンコによる急性(致死)毒性試験および次の亜急性毒性試験(魚受精卵の孵化成長阻害、ミジンコの繁殖阻害、ウニの受精阻害、緑藻の増殖阻害および発光バクテリアの発光阻害)により評価した。その結果、すべての排水で急性毒性は検出されなかったが、亜急性毒性試験には影響が認められた。これには排水中の様々な成分が影響していて、AOXはその指標にならなかった。結果を総合して、生物影響は北欧よりやや影響が大きく、北米と同等のレベルにあるとした。また、活性汚泥設備をもつ工場は生物影響が小さいとした。

生物への生理的影響を、工場周辺の放流域に一週間放置したコイから肝臓の薬物代謝酵素の活性を測定して評価した。この試験法は他の生物試験では影響が見られない微量な異物に曝された場合でも鋭敏に反応が現れるとのことである。結果は、排水が十分希釈されていない放流域では薬物代謝酵素が誘導され、環境中における工場排水の影響が認められた。

今後も環境への影響に関して、幅広い研究が行われることを期待する。

(P-7, P-8: 日本製紙商品開発研 岸 恭二記)

懇談会風景

木材科学委員会
飯塚委員長挨拶

北区地域振興部
峠部長挨拶

◎事務局より

第 65 回紙パルプ研究発表会の講演要旨集は、1 冊 3,000 円で頒布しておりますので、ご希望の方は、当協会の書籍購入の方法と同様にお申し込み下さい。

第 65 回紙パルプ研究発表会 実行委員会

委員長 田中 浩雄 九州大学農学部
副委員長 磯貝 明 東京大学大学院農学生命科学研究科
委員 廣瀬 重雄 物質工学工業技術研究所高分子材料部
委員 岡山 隆之 東京農工大学農学部

委員 矢口 時也 王子製紙(株)製紙技術研究所
委員 藤原 秀樹 日本製紙(株)中央研究所
委員 岸 恭二 日本製紙(株)商品開発研究所
委員 日比野良彦 三菱製紙(株)総合研究所
委員幹事 大石 哲久 紙パルプ技術協会