サイズ性発現機構*

東京大学大学院農学生命科学研究科 磯 貝 明

Mechanism of Paper Sizing

Akira Isogai

Graduate School of Agricultural and Life Science, The University of Tokyo

Fundamental mechanisms of paper sizing by internal sizes are reviewed on the basis of results obtained in our laboratory. Factors influencing paper sizing are explained in terms of basic theories of contact angles, changes in free energies, wettability, liquid-penetration and others. Recently, pyrolysis-gas chromatography techniques have been applied to determination of size content in paper, and thus sizing behavior can be examined in terms of size retention values. Pulp carboxyl groups and cationic compounds added at the wet-end have significant roles in size retention; electrostatic interactions among sizes, pulp fibers and fines, anionic trashes, fillers and cationic compounds in pulp suspensions are the driving force of size retention, as well as physical filtration effects. Not only size retention but also distribution of size components and changes in chemical structures of size components affect sizing behavior. SEM observation of AKD-sized handsheets dried at 20°C, which had sufficient sizing levels, showed that most pulp fiber surfaces were occupied by hydrophilic cellulose and hemicellulose. Thus, complete coverage of pulp fiber surfaces with size molecules is not necessary for paper sizing, and distribution of hydrophobic size components on hydrophilic pulp fiber surfaces seems to govern the resultant sizing behavior. Solid-state ^{13}C -NMR analysis of AKD-sized handsheets, extractions with either chloroform or 1% Tween 80 and SEM observations of handsheets prepared with AKD and ketone emulsions suggested that most size components were present as hydrolyzed structures without forming covalent bonds with hydroxyl groups of cellulose in paper. The structures of AKD and ASA, which can react with water and thus are somewhat hydrophilic, are necessary for paper sizing in order to avoid flocculation of the size components due to hydrophobic interactions on hydrophilic pulp fiber surfaces in papermaking process. This hypothesis of sizing mechanisms of AKD and ASA is applicable to other non-reactive sizes such as rosin soap, rosin acid emulsion and rosin-ester sizes.

*第4回製紙技術セミナー講演

1. はじめに

親水性のセルロース、ヘミセルロースからなるパルプ繊維の集合体である紙に対して、サイズプレス、塗工、印刷、筆記等における水系液体の紙への浸透性を制御する目的で付与される機能がサイズ性である。最近の動向としては、操業性や排水処理の問題等から、内添サイズ処理を軽減し、ゲートロールサイズプレス等による表面サイズ処理によって紙のサイズ性を制御する方向にある。しかし、同時に厚さ方向も含めた紙全体のサイズ性の確保、表面サイズ処理の際の液体浸透制御の目的で内添サイズ処理の重要性も指摘されている。また、紙のサイズ性付与技術は、親水性のセルロース系材料に対して極めて効率的（サイズ剤添加量、処理時間、多量の水の存在等の観点から）に非親水的性質を付与するものであり、その機構の解明は「効率的な生物材料の改質技術」という観点からも興味深い。これまで、当研究室では、ロジンソープ、ロジンエマルジョン、ロジンエステル、石油系樹脂、AKD、ASA、脂肪酸無水物等を用いて様々な観点からこれらのサイズ発現機構を検討してきた。そして、どの場合も矛盾や例外なく説明できるような紙のサイズ発現機構の全体像を把握するために検討を進めている。本セミナーでは時間の都合で、これらのサイズ発現機構のうち、特に内添における AKD 処理を取り上げて、紙のサイズ性発現機構について報告する^{1)~5)}。

2. 紙のサイズ性を支配する因子

紙のサイズ性は多くの因子に支配されているが、基本的には濡れ、液体浸透、膨潤等が関与している⁶⁾。図 1 のように固体表面に液滴が接触している場合、固体、液体表面および固液界面の自由エネルギー（表面、界面張力）をそれぞれ γ_s 、 γ_l 、 γ_i とし、接触角を θ とすれば、Young の式より、

$$\gamma_s = \gamma_l + \gamma_i \cos \theta$$

の関係が成り立ち、付着仕事の関係式 $W_a = \gamma_s + \gamma_l$

図 1 接触角と表面、界面張力

— γ_l から、Young-Duprè の式、

$$W_a = \gamma_l (\cos \theta + 1)$$

が得られる。濡れには付着濡れ以外にも、拡張濡れと浸漬濡れがあり、それぞれの仕事を W_s 、 W_i とすれば、

$$W_s = \gamma_s - \gamma_l - \gamma_i = \gamma_l (\cos \theta - 1)$$

$$W_i = \gamma_s - \gamma_l = \gamma_l (\cos \theta)$$

と表され、接触角と液体の表面張力の関係式となる。そして、

$\theta \leq 180^\circ$ なら、 $W_a \geq 0$ で付着濡れが起こり、

$\theta \leq 90^\circ$ なら、 $W_i \geq 0$ で浸漬濡れが起こり、

$\theta \leq 0^\circ$ なら、 $W_s = 0$ で拡張濡れが起こる。

すなわち、水が紙に接すると、未サイズ紙であれば水の接触角はほぼゼロなので、付着濡れに続いて拡張濡れが起こって紙は液体を吸収してしまう。サイズ紙の場合、紙に対する水の接触角が 90° 以内であれば付着濡れにつづいて水の浸漬濡れによる浸透が始まる。一方、水と紙の接触角が 90° 以上であれば、付着濡れに続いて水滴の凝集による接触面積の低下（水がはじくような現象）が始まる。これらは、すべて自由エネルギーが減少する方向に起こる。従って、表面自由エネルギーが大きい固体表面ほど濡れやすい。

毛細管への液体の浸透量と時間との関係については、しばしば Lucas-Washburn 式が引用される。

$$l^2 = \frac{r \gamma \cos \theta}{2 \eta} t$$

ここで、 l は時間 t で浸透した深さ、 r は細孔半径、 γ は液体の表面張力、 θ は液体と紙の接触角、 η は液体の粘度を示す。紙に対する水浸透の場合、紙中のパルプ繊維の膨潤による細孔半径の時間変化の影響を考慮しなければならないといわれている。しかし、プリスト試験等の結果では、ある程度のサイズ度を持つサイズ紙で、接触時間が短い範囲内の場合、本式はほぼ成り立つと考えられている。この式は、紙への水浸透を考えた場合、以下の事項を示している。

A) 水の紙への浸透量は、接触時間の $1/2$ 乗に比例する。

B) 水の紙に対する接触角が 90° 以内であれば浸透が始まり、接触角が小さいほど液体浸透量が多い。

上記 A は、言い換えると、ステキヒトサイズ度のような紙の厚さに方向に対する水の浸透時間で表わしたサイズ度の値 (t 秒) は、紙の厚さの二乗に比例することを示している。ステキヒトサイズ度そのものには坪量や厚さの値が入り込まないが、紙のサイズ性を抄紙条件やパルプを変えて評価する場合は、紙の厚さで補正する必要がある。

また、ほとんどのサイズ紙のステキヒトサイズ度は有限値なので、サイズ紙に対する水の接触角は 90° 以内であることを示している。一方、AKD や脂肪酸等多くのサイズ剤のバルク固体表面に対する水の接触角は 90° を超えているので、

- C) もしもサイズ剤成分が紙中のパルプ繊維表面のほぼすべてを覆っているとすれば、紙中のサイズ剤成分はバルクとは異なった配向構造により、かなり小さな接触角を持つか、
- D) あるいは、サイズ剤成分はパルプ繊維表面の一部に存在し、後述するような Cassie の接触角によって、見かけの接触角はかなり小さい値となっている。

のいずれかによって説明されなければならない。いずれにしても、紙のサイズ性を支配しているのは Lucas-Washburn 式中の $\cos\theta$ の値なので、紙に対する水の接触角については更に検討する必要がある。紙表面のように凸凹のある表面の場合、Wenzel の接触角を考慮する必要がある。すなわち、滑らかな面の面積に対する凸凹面の面積を r ($r \geq 1$) とすれば、

$$\cos\theta_w = r\cos\theta$$

が成り立つといわれている。この式は、 θ が 90° 以内の場合は $\theta_w < \theta$ に、 θ が 90° 以上の場合は $\theta_w > \theta$ になることを示している。すなわち、この式からは、紙に対する水の接触角が 90° 以内とすれば、紙表面の凸凹が大きいほどサイズ度の値は小さくなる。一方、上記 D の仮定が成り立ち、もっとずっとミクロなオーダーで紙中のサイズ剤成分（バルクの接触角は 90° 以上）の表面を見ることができたとすれば、その表面の凸凹が大きいほど接触角は更に大きくなり、以下に示す Cassie の接触角により、水の紙に対する接触角も大きくなる。

水と紙の接触面が接触角 θ_1 と θ_2 の 2 成分からなり、それぞれ A_1 、 A_2 の面積比率で存在していたとすれば、Cassie の式より、見かけの接触角 θ_c については、

$$\cos\theta_c = A_1\cos\theta_1 + A_2\cos\theta_2$$

が成り立つ。ここで、 $A_1 + A_2 = 1$ 。今、水と紙の接触面に空気があるとすれば、空気に対する水の接触角 θ_2 はほぼ 180° なので、この式は、以下ようになる。

$$\cos\theta_c = A_1\cos\theta_1 - A_2 = A_1(\cos\theta_1 + 1) - 1$$

すなわち、紙と水の接触面に空気が存在し、実際の紙表面と水の接触面積比率 A_1 が小さくなると、見かけの接触角 θ_c がかなり大きくなり、 180° 近くなることがある。これら Wenzel および Cassie の接触角の影響は、紙のサイズ性を考える場合には極めて大きい。サトイモの葉に水滴がまるで球体のようにのっている

のは、サトイモの葉の表面に存在するロウのバルク表面に対する水の接触角は 135° であっても、葉の表面の凹凸が大きいため、Wenzel の接触角により見かけの接触角は 180° 付近になるためである。また、菊の葉に朝露の水滴がまるで球体のようにのっているのは、菊の葉の表面にロウで覆われた短毛があり、短毛の間に空気があるために、Cassie の見かけの接触角が 180° 付近になるためである。羽毛に対する水滴や、繊維織物に対する水滴がまるで接触角 180° 近くに見えるのは、この空気の影響である。このように、内添によって紙のサイズ性を制御するには、紙に対する水の見かけの接触角 θ の制御によって可能であることがわかる。もう一つ考慮しなければならないのは、Cassie の式の A_1 、 A_2 の分布状態であり、これに関数にして検討しなければならない。

日本では、紙のサイズ性評価に JIS P 8122 のステキヒトサイズ度がよく用いられる。海外ではハーキュレスサイズテスターによる HST 値がしばしば用いられるが、測定に用いる染料や液体（通常 2% ギ酸水溶液）と紙中のサイズ剤や歩留り剤の相互作用により値が変動することが知られている。これらの 2 法は紙の厚さ方向に対する液体の浸透挙動で評価する方法なので、紙の厚さに影響される。コップ法は板紙等、サイズ度が高く厚い紙には有効である。ブリストー法では、弱サイズ性、表面サイズ性の比較評価が可能である。

Lucas-Washburn 式によれば、紙の構造が一定であれば液体浸透挙動は、液体の紙に対する接触角のみによって支配されることになる。しかし、この接触角を測定するのは大変難しい。通常の紙では、液滴を紙表面に落とすと同時に浸透、膨潤が始まるので、短時間といえどもビジュアルに観察された接触角と真の接触角は異なってくる。ブリストー法で水の浸透挙動を測定すると、弱サイズ紙については、得られた直線部分の傾きには明瞭な差があり、接触角の値が得られそうであるが、弱サイズ紙ほど紙の膨潤の影響が現れる。また中程度以上のサイズ紙では直線部分の傾きに明瞭な差が現れない。このように、紙のサイズ性を理論的に検討するのに適したサイズ性測定方法も今のところなく、世界の標準となりそうなスタンダード的な測定方法の淘汰にも至っていないのが現状である。

3. 最近の紙中サイズ剤成分の分析技術

従来まで、各種サイズ剤による紙のサイズ性の評価は、パルプサスペンションへのサイズ剤添加量に対するサイズ度の値として評価されてきた。そして、紙中

のサイズ剤成分を定量するには、時間がかかりかつ煩雑な抽出—GC 分析操作が必要であり、かつ得られた値の変動が大きい。一方、最近の熱分解 GC 技術の進展により、ロジンソープ、ロジンエマルジョン、ロジンエステル、AKD、ASA、脂肪酸系サイズ剤について、極めて微妙なサイズ剤含有量の差異を評価できるようになった。すなわち、サイズ剤成分の歩留り量を評価できるようになり、紙のサイズ性を紙中のサイズ剤成分の含有量との関係から検討できるようになった。なお、熱分解 GC によるサイズ剤成分の最適な定量法を確立するには、ある程度のトライアンドエラーによる条件検討が必要で、同じ装置でも最適条件は微妙に異なることが多い。また、サイズ剤の歩留り助剤であるアラム由来のアルミニウムは蛍光 X 線分析で、テンブン誘導体は酵素分解—グルコースセンサーで、カチオン性合成高分子は微量窒素分析によって正確な紙中含有量が求められる。

同じ条件で抄紙した場合には、サイズ剤含有量とサイズ度との間には明瞭な相関があり、サイズが出ないトラブルはサイズ剤歩留り量が低いことによって説明できる場合が多い。一方、紙中サイズ剤含有量は十分でもサイズ度が極めて低いというケースもあり、この場合はサイズ剤そのものの問題や抄紙条件が原因となり、トラブルシューティングの方法が見出しやすくなる。

4. 内添による紙のサイズ発現機構に関するこれまでの考え方と問題点

これまで提案されてきた内添サイズ剤による紙のサイズ発現メカニズムを挙げると、まず、①パルプサスペンション中でパルプ繊維にサイズ剤成分が定着し、②紙の加熱乾燥過程でサイズ剤成分が溶融して広がり、③パルプ繊維のセルロース表面にサイズ剤分子が強く固着し、④サイズ剤分子の疎水基を外側に配向させることにより、サイズ効果が現れるとされてきた^{7),8)}。①ではパルプ繊維表面に多量に存在する水酸基によってパルプ繊維表面の ζ 電位がマイナスとなっているが、アラムやカチオン性高分子等の正荷電の歩留り剤によって ζ 電位が中和されることにより、添加されたサイズ剤成分との静電的反発が減少し、凝集が起こって定着する。②では、サイズ剤分子はパルプ繊維表面に単分子層を形成する。③では、反応性サイズ剤である AKD や ASA では、セルロース水酸基とサイズ剤分子間で共有結合（エステル結合）が形成され、ロジン—アラム系ではセルロース水酸基とロジン分子のカルボキシル基の間にアルミニウムが介在した錯体結合を

形成する。確かに、②と③の条件が満たされて、このような共有および錯体結合が形成されれば、④の条件は自ずと満たすことになる。

しかし、詳細な機構については上記①～③のいずれも、すなわち、結果的には①～④のすべてにおいて問題がある。まず、①については、パルプ表面の ζ 電位を支配しているのは、はたして本当に水酸基であるかどうかという点。次に、②については、紙の加熱乾燥過程で本当にサイズ剤分子はパルプ繊維表面で単分子層を形成し、紙中のパルプ繊維表面が完全にサイズ剤分子で覆われるのかどうか、③については、水が多量に存在している抄紙系で、しかも短時間の熱乾燥過程で、サイズ剤分子は本当にセルロース水酸基との間で共有あるいは錯体形成できるのかどうか、という点である。特に、サイズ剤のような疎水性成分のウェットエンドでの凝集性の制御、プレス—乾燥工程でのパルプ繊維上での凝集性の制御は、製造した紙のサイズ性を支配するはずである。

5. ウェットエンドにおけるサイズ剤の歩留り機構

前述の熱分解 GC を利用することにより、各種サイズ剤の歩留り機構を詳細に検討できるようになった。そこで、AKD を例としてその歩留り機構の検討結果を示す。内添の AKD サイズ処理では、ポリアミンポリアドエピクロルヒドリン樹脂（PAE）のようなカチオン性高分子の併用添加によってサイズ度が向上する。これについては、カチオン性の AKD エマルジョン粒子が表面積の大きい微細繊維に多く吸着し、その微細繊維を PAE がパルプの長繊維部分に定着して、結果的に AKD の歩留り向上に寄与していると考えられてきた。実際、図 2 に示すように、PAE の添加によって紙中サイズ剤含有量が増加し、それに伴ってサイズ度が向上している。PAE なしでも AKD の添加量を増加させれば、それなりに AKD 成分が定着し、サイズ度も高くなる。しかし、その場合の AKD の定着効率は低い。一方、微細繊維を除いたファインフリーパルプを用いても、PAE の添加による AKD の歩留り向上、対応するサイズ度の向上が認められた。この結果は、PAE が微細繊維の歩留り向上に寄与するという機構だけでは説明できない。

一方、AKD エマルジョンの ζ 電位を、pH を変えて測定すると、pH が高くなるに連れて+の値からゼロ付近に低下してくる。この状態で PAE を添加すると、再び正電荷の値が復活する。すなわち、PAE 添加による AKD の歩留り向上は、PAE によって AKD

図2 AKDサイジングにおけるPAE添加の影響¹⁾

エマルジョン粒子表面の正電荷が補強され、それによって、負の表面荷電を有するパルプ繊維への定着が促進されていることを示している。このことは、低pHで高濃度のサイズ剤エマルジョン原液中では表面電荷がプラスとなって分散性が維持されているAKDエマルジョン粒子は、希釈によって両性化し、AKDエマルジョン粒子表面にマイナスサイトが現れることを示している。

また、パルプ繊維の負の表面電荷の本質を調べるため、パルプ繊維中に微量に存在するカルボキシル基に注目して検討した。パルプ中のカルボキシル基は、一部は木材中に元々存在しており、一部は蒸解過程や漂白過程で生成すると考えられている。逆滴定によって測定すると、漂白クラフトパルプで0.02~0.08 mEq/g程度のカルボキシル基が含まれており、この値は、水酸基の量に比べれば確かにかなり少ない。しかし、パルプ繊維中の約40%を占める非晶領域にのみ存在するカルボキシル基がカウントされており、カルボキシル基量を非晶セルロース部分の置換度として表わすと、0.008~0.03となる。この値は市販のカチオンデンプン中のカチオン性基量とほぼ同じであり、パルプ表面荷電にかなり大きな影響を与える値とみなすことができる。つまり、パルプ中のカルボキシル基は、アニオン性基として十分表面荷電を支配する可能性がある。また、パルプ中のカルボキシル基は、通常の化学パルプの漂白-洗浄工程でカルシウム塩型となっていると考えられる。CMCのカルシウム塩がゲル化するように、パルプ中の二つのカルボキシル基がカルシウム塩によって架橋されているような構造であれば、おそらく解離してアニオン性を示すことはないであろう。しかし、その意味ではパルプ中のカルボキ

シル基どうしが架橋されるほどの量ではなく、示性式で示せばPulp-COOCaClのような構造を有して、十分にパルプサスペンション中で解離し、アニオン性を持つものと考えられる。

図3には、パルプ中のカルボキシル基をメチルアミド基ではほぼ完全にブロックしたパルプを用いてAKDサイズ処理した結果を示す。この図より、パルプ中のカルボキシル基をブロックすると、AKDサイズ剤の定着量は激減し、対応してサイズ性は全く現れなかった。すなわち、通常のサイズ剤添加量の領域では、パルプ中のカルボキシル基がアニオン性の接点となって、カチオン性のAKDエマルジョン粒子を静電的な結合によって定着していることが明らかになった。これらの機構を図で示すと図4のようになる。しかし、カルボキシル基をブロックしたパルプを用いた場合でも、AKDサイズ剤の添加量を増加させると、パルプ中のカルボキシル基がなくてもAKDはある程度定着してサイズ性も現れる。すなわち、AKDの添加量が多くなれば、前述した静電的な相互作用以外の凝集性、ろ過効果等によって、ある程度シート中にサイズ剤成分を歩留めることができる。しかし、この場合はAKDの歩留り効率は極めて悪い。

図2~3より、AKDの歩留り率は、手すきシートのようなモデル的条件でも100%には至らない。まして大きなせん断力がかかり、パルプのワンパスリテンション率が70%以下の実際の抄紙マシンでは、歩留り効果は低くなる。しかし基本的な歩留り機構が、パルプ繊維表面のカルボキシル基とAKDエマルジョン粒子表面との静電的な相互作用によって支配されるこ

図3 AKDサイジングにおけるパルプ中のカルボキシル基の影響²⁾

図 4 AKD エマルジョンのリテンション機構^{1),2)}

とは事実である。また、実機でのカチオン性高分子の併用添加による AKD の歩留り向上は、まさにその静電的相互作用の制御によって達成されている。これらの歩留り機構に基づき、サイズ剤の歩留り率が 100% に至らない原因を更に追求することにより、実機における更なるサイズ剤歩留り率の向上、それによる更なる添加量の低減、汚れの低減が達成できる可能性がある。

なお、アラムを併用する ASA, ロジンソープ、ロジンエマルジョン、ロジンエステル系サイズ剤の場合は、アルミニウム成分が抄紙系の pH によって構造が変化すること、アラムの添加そのものによっても抄紙系の pH が変化すること、アルミニウム成分はパルプやサイズ剤のカルボキシル基とのイオン結合形成のほかに、競争的に抄紙系中の水酸イオンとも反応して構造が変化すること等の理由で複雑になる。アラムを歩留り助剤とするサイズ剤の歩留り機構については、別の機会に紹介する。

6. サイズ剤成分がパルプ繊維表面で単分子層形成する可能性について

紙のサイズ性とは、撥水性とは異なり、水系液体の浸透速度を制御するものである。したがって、紙に対する水の接触角は 90° 以内である。そのことは、例えばバルクの AKD の接触角が 90° 以上であることから、サイズ剤分子による単分子層形成の可能性については、否定的に考えざるを得ない。また、常温で固体のサイ

ズ剤は、加熱乾燥過程で溶融する。この時、サイズ剤成分がパルプ繊維表面に単分子層を形成するには、サイズ剤分子どうしの凝集力よりもサイズ剤分子と水分子（あるいはセルロース水酸基）との親水性がずっと大きく、すなわち、サイズ剤分子に少なくとも界面活性剤のような特性が必要となる。サイズ剤成分は熱溶融しても水中では油滴を形成しており、界面活性作用はない。そもそも単分子層を形成することが可能なような界面活性剤自身では、紙にサイズ性を付与できない。サイズ剤成分は水に不溶で、疎水性の強い物質でなければならない。また、パルプ繊維表面はミクロな凹凸があつて構造的にも不均一であり、さらにセルロース分子には親水面と疎水面があり、化学的にも不均一なパルプ繊維表面に均一な単分子層を形成するのは極めて困難であり、実際、これまでにサイズ剤成分の単分子層形成は証明されていない（にもかかわらず、仮説だけが一人歩きしている）。

また、図 5 には AKD を対パルプ 0.2% 添加し、加熱乾燥しないで 20°C で緊張乾燥して作成した手すきシートの表面の SEM 写真を示す。AKD のエマルジョン粒子が孤立してパルプ繊維表面に存在しており、その他の大部分のパルプ繊維表面は親水性のセルロース、ヘミセルロースで占められている。このシートは加熱しなくても 20 秒程度のステキヒトサイズ度を持つ。すなわち、サイズ発現にとって加熱乾燥およびそれに伴うサイズ剤分子の単分子層形成は必要条件ではない。熱乾燥すると AKD が溶融するため、エマルジョン粒子は観察されなくなり、もちろんサイズ度は 30 秒以上に増加する。同様な結果は、ロジンエマルジョンサイズでも認められた。これらの結果からも、紙のサイズ性発現にとって、サイズ剤分子の単分子層形成は必要なく、実際このような単分子層形成は起こらないといえる。すなわち、加熱乾燥過程でサイズ剤成分は、パルプ繊維表面上をある程度溶融—拡張—浸透するが、依然としてパルプ繊維表面の大部分は親水性のセルロース、ヘミセルロースに覆われている。溶融したサイズ剤成分は海島構造のように分布しており、この状態で紙のサイズ性発現が達成されている可能性が高い。前述の Cassie の接触角の式に基づいて紙の見かけの接触角を、サイズ剤成分 θ_1 、空気成分 θ_2 、親水性のセルロース・ヘミセルロース成分 θ_3 に分けると、それぞれの面積比率、 A_1 、 A_2 、 A_3 から、

$$\cos \theta_c = A_1 \cos \theta_1 + A_2 \cos \theta_2 + A_3 \cos \theta_3$$

となる。水の空気に対する接触角を 180° 、水のセルロース・ヘミセルロースに対する接触角を 0 とすると、

$$\cos \theta_c = A_1 (\cos \theta_1 + 1) - 1 + 2 A_3$$

図 5 0.2%AKD 添加シートを 20°C 乾燥したシートの SEM 写真

となる。当然のことながら、 A_1 、 A_2 、 A_3 成分の分布状態によって見かけの接触角の値は大きく変化するはずである。

7. サイズ剤成分とパルプ中のセルロース水酸基との共有結合形成の可能性

AKD を例にとれば、反応性の AKD は前述した①、②の過程を経て、③の「セルロース水酸基との共有結合形成」が紙の加熱乾燥工程で達成され、④の構造となって効率的に紙にサイズ性が付与されるとされてきた。この仮説を支持する理由として、以下の点が挙げられる。

- A) AKD が加水分解し、反応性が失われたケトンではサイズ性が現れない。すなわち、反応性の AKD の構造がサイズに必要である。
- B) AKD 処理シートをシート状でクロロホルム抽出しても、サイズ度が維持されている。これは、AKD 成分がセルロース水酸基とエステル結合したために、抽出されなくなったと考えられる。反応していないのであれば抽出されるはずである。
- C) カルボニル炭素を 100% ^{13}C でラベルした脂肪酸から合成した AKD を用いて調製したシートの固体 ^{13}C -NMR 分析の結果等から、セルロース水酸基と AKD との共有結合の存在が示唆された。

一方、AKD とセルロース水酸基との間の共有結合形成に否定的になる理由として、以下の点が挙げられ

る。

- a) β -ケトエステル結合の形成には解離したセルロース水酸基との接触が必要となるが、セルロース水酸基の解離度は極めて小さいこと、セルロース水酸基よりもずっと大きな解離度を持つ水によって生じる水酸イオンとの反応（結果的に加水分解によってケトンが生じる）を避けて、セルロース水酸基と反応するのは困難。さらに、含水率 10% として紙中のパルプ繊維中の非晶領域のセルロース水酸基 1 モルに吸着している水分子を計算すると、平均で 1 モル以上である。従って、パルプ中の水酸基は孤立して存在しているというよりも、水分子で覆われて水和した状態である。
- b) AKD 処理シートは加熱しなくてもサイズ性が現れる。すなわち、加熱—共有結合形成がたとえあってもサイズ発現には関係ない可能性がある。
- c) 炭酸カルシウムを填料とする中性紙では、紙中の pH は 9 程度となり、エステル結合は切断されやすい。にもかかわらず、中性紙にはかなりのサイズ性が維持される。経時によって中性紙のサイズ度は低下はするが、AKD の場合にはサイズ度がゼロになることはない。

そこで、改めて 100% ^{13}C でラベルした脂肪酸から合成した AKD を用いて、手すきシートを作成し、固体 ^{13}C -NMR で詳細に分析する追実験をした。紙中の AKD 成分の反応の可能性を図 6 に示す。その結果、

図 6 シート中で可能な AKD の反応⁵⁾

上記 C のシグナルの帰属に誤りがあり、結果的に、シートの加熱の有無や PAE 添加の有無に関係なく、シート内に存在する AKD 成分は、もとの AKD、加水分解したケトン、加水分解の際に副生する炭酸イオンであることが示された。この結果は、紙中に歩留まった AKD 成分のほとんどは、セルロース水酸基とは共有結合せず、結果的には加水分解してケトンとなってサイズ性の発現に寄与していることになる。

もしも、AKD のサイズ発現機構が、セルロース水酸基との共有結合でないとすると、これまでの反応性サイズ剤のサイズ発現機構を根底から覆すことになる。同時に、上記 A、B の事実を、AKD とセルロース水酸基間のエステル結合以外の機構によって説明しなければならない。

A については、AKD エマルジョンと AKD の加水分解によって得られたケトンのエマルジョンを添加して作成した手すきシートのサイズ特性、SEM 観察から説明できた。図 5 で示すように、AKD エマルジョン添加の場合はパルプ繊維表面に孤立した AKD エマルジョン粒子が定着している。それに対し、ケトンエマルジョンを用いた場合は、極めて大きなケトンの凝集体が形成され、パルプ繊維間に親水性のパルプ繊維との接触面積を最小にするように球体状で存在していた (図 7)。この結果から、ケトンの構造でウェットエンドでパルプサスペンションに添加した場合は、ケトンの強い疎水性により、サイズ剤成分が凝集してしまい、均一なサイズ剤成分の分布が得られないためにサイズ効率と低いことが明らかになった。すなわち、AKD は抄紙系に存在する水と反応して構造変化するという、一種の親水性により、サイズ剤成分の抄紙工

図 7 ケトンエマルジョン添加シートの SEM 写真

程での凝集が抑えられ、結果的にサイズ剤成分のパルプ繊維表面での均一な分布が達成される。均一な分布が達成された後での、AKD の加水分解により、疎水性の強いケトンに構造変化して効率的にサイズ性が発現される (図 8)。言い換えれば、もしも、疎水性の強いケトン、親水性のパルプ表面上に凝集させることなく、分布させることができれば、十分に効率的にサイズ性が現れるはずである。しかし、水の存在する抄紙工程では、AKD という反応性の構造であればそれを達成できるが、ケトンではできないことになる。

AKD サイズ処理シートのクロロホルム抽出で、サイズ性が維持される B の現象については、強い界面活性剤である Tween 80 水溶液による解繊状態での抽出処理の結果から説明できた。すなわち、パルプ繊維表面で、AKD の加水分解物であるケトンとセルロース分子は水素結合および疎水結合によって強く固着しており (セルロース分子鎖には親水面と疎水面がある)、シート状でのクロロホルム抽出では両者の物理的結合を完全に切ることはできない。しかし、水系媒体で AKD 処理シートを解繊し、Tween 80 のような強い界面活性剤処理を行うことにより、はじめて分離できる。従って、クロロホルム抽出に対するサイズ剤成分の抽出抵抗をセルロース水酸基との共有結合形成によって説明する必要はない。

AKD 処理シートあるいは ASA 処理シートの経時によるサイズ度の低下、すなわち、デサイジング挙動については、サイズ剤成分とセルロース水酸基との間で形成されたエステル結合の部分的なアルカリ加水分

図 8 AK サイジングにおける AKD とケトンの役割

解によるものと提案されてきた。しかし、このデザインジグについても、サイズ剤成分の酸化による親水性の低下によって説明できる可能性がある。

8. 内添サイズ剤による紙のサイズ発現機構

以上の AKD の結果は、ASA、ロジンソーブ、ロジンエマルジョン、ロジンエステル等、AKD 以外の内添サイズ剤のサイズ発現機構についても当てはまる。すなわち、疎水性のサイズ剤成分を、親水性のパルプ繊維表面上にいかに均一に、小さい凝集体として分布させることができるかによって、効率的なサイズ性の付与が左右される。AKD や ASA では、それらの分子と水との反応性（加水分解挙動）により、均一な分布がより容易に達成され、加水分解後は疎水性が増加して水との接触角の増加に寄与する。ロジン等では、ロジンおよび強化ロジン分子中のカルボキシル基が、親水性部分として機能することにより、サイズ剤成分の凝集性が抑えられている。しかし、そのカルボキシル基の分だけサイズ剤成分の疎水性が低下し、サイズ

剤部分の水に対する接触角 θ_1 が小さくなるために、反応性のサイズ剤に比べて多くの添加量が必要となる。

参考文献

- 1) Isogai, A. et al.: J. Pulp Paper Sci., 23 (5), J 215 (1997)
- 2) Isogai, A. et al.: J. Pulp Paper Sci., 23 (6), J 276 (1997)
- 3) Isogai, A.: "Fundamentals of Papermarking Materials", Pira International, London, Vol.2, p.1047 (1997)
- 4) Isogai, A.: Proc. 52nd Appita Annual General Conf., p.71 (1998)
- 5) Isogai, A.: J. Pulp Paper Sci., in press
- 6) 小野周:「表面張力」共立出版 (1980)
- 7) Roberts, J.C.: "Paper Chemistry", Blackie Academic, London (1996)
- 8) Scott, W.E.: "Principles of wet end chemistry", Tappi Press, Atlanta (1996)