第 67 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 2000 (67 th) Pulp and Paper Research Conference

Wood Science Committee, JAPAN TAPPI

第 67 回紙パルプ研究発表会は、平成 12 年（2000 年）6 月 28 日（水）～29 日（木）の 2 日間、東京都北区「北とぴあ」のつつじホールで発表会、飛鳥ホールで懇親会を開催した。

はじめに、今回の発表会の実行委員長である森林総合研究所木材化学研究室 細谷修二室長による開会の言葉で開会した。細谷実行委員長は、今回の発表会は、昨年の開催された ISWPC の関係で準備期間が短かったので発表件数が少ないのではないかと心配したが、口頭発表 29 件、ポスター発表 8 件、合計 37 件となったこと、参加登録者約 350 名で、例年通り盛んな発表会になったを報告した。また、最近の紙パルプ関係や木材関係研究機関のキーワードをひろってみると、“サステナブル”、“循環型社会”、そして依然として“環境”などであり、限られた資源で我々が如何に幸せに暮らしていくか、そのための技術開発を如何にやっていくかが研究者に課せられたテーマである。漂白の例でも最近ではオゾン漂白へと進み、研究開発に携わった方の基礎研究、応用・開発研究が実を結んだもので、この研究発表会の大切さを感じると述べ、最後に、これからの社会は資源を有意義に使っていくという技術が大切になってくるとのご挨拶があった。

次に主催者を代表して紙パルプ技術協会副理事長（発表会当時）である王子製紙(株)檜垣泰司専務取締役から、別掲のようなご挨拶があった。

実行委員長挨拶
森林総研 細谷木材化学研究室長

分類：Z₂ 紙パルプ技術協会主催会議（発表会・講演会・シンポジウム）

1 日目の口頭発表の最後に、特別講演として木質バイオマス利用研究会会長・筑波大学名誉教授 熊崎實氏から「循環型社会とバイオエネルギー」と題するご講演を聴講した。

飛鳥ホールで開催した懇親会には、発表会のご後援をいただいた北区、特別講演の熊崎先生を始め約 200 名が参加し、懇親を深めた。

2 日目に口頭発表を中断して、つつじホールのホワイエでポスター発表を開催し、活発な質疑応答が行われた。

発表会の最後に、次回第 68 回紙パルプ研究発表会実行委員長である日本製紙㈱技術研究所 藤原秀樹氏から閉会の言葉があり、平成 13 年 6 月 18 日～19 日、「北とぴあ」で開催する予定であることを紹介し、閉会した。

次に、檜垣副理事長のご挨拶を掲載し、続いて口頭発表・特別講演の座長をお勤めいただいた諸先生から発表概要・質疑応答の内容・コメントをご寄稿いただき、また、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、以下に掲載する。（事務局 大石 記）

◎檜垣副理事長のご挨拶

おはようございます。檜垣でございます。第 67 回の紙パルプ研究発表会を開催するにあたりまして、ひと言ご挨拶申し上げます。先ほど細谷先生がサステナブルとおっしゃいましたが、67 という数字自体がかなりサステナブルな持続的な学会で、特に最近、わが国の製紙産業にとって極めて因縁の深いこの地「北とぴあ」で行われるということで感慨に浸っております。

今回は大学、研究機関、関連する産業分野の方々、紙パ産業の人たちなど大勢の人達の参加を得て盛大に開催されるわけですが、予稿集を眺めてみますと、実に色々な技術分野、研究分野をカバーしており、非常に総合的な学会であると思います。これは紙パルプ産業

というものの裾野の広がり、関係する分野が極めて大きいということのひとつの象徴ではないかと思います。

このように異なる専門領域の人が一堂に会して、お互いに意見を述べ合う、聞き合うということは、私たちの紙パルプ産業にとって大変有意義なことです。私たち技術屋というのは、自分に直接関係の深い分野に目が集中しがちですが、このような機会に他の分野にも大いに目を開いていただきたいと思います。それと同時に、研究者の相互の交流が深まり、紙パルプ産業にかかわる人間としての共感をお互いに持つことができれば、私ども主催者としても大変ありがたく思います。

この発表会のために準備の労をとられました多くの方々に感謝を申し上げますとともに、この 2 日間、最後までお互いに研鑽していただきたいと思います。どうかよろしくお願いいたします。

□ 口 頭 発 表

木材化学・バイオテクノロジー・バイオマス

座長 （農工大農） 岡山隆之

1-A 樹幹内変異によるユーカリの細胞形態とパルプ特性との関係

（王子製紙森林資源研）○小名俊博，園田哲也，

柴田 勝

（北大農）

玉井 裕，小島康夫

（宇都宮大農）

大島潤一，横田信三

吉澤伸夫

ユーカリ材はパルプ用の良質の早生材として広く用いられている。演者らは、パルプ用原木の材質育種という観点から、*Eucalyptus camaldulensis* 及び *Eucalyptus globulus* を用いて、繊維細胞壁の形態とパルプ特性の関係についてその樹幹内変異による変化を検討した。

主催者挨拶

副理事長：王子製紙檜垣専務取締役

繊維細胞壁の形態因子としては、古くから、繊維長、木繊維壁厚、木繊維内腔径などを測定し、ルンケル比などが計算され指標として用いられてきたが、ここでは木繊維のほか、道管、放射柔細胞および軸方向柔細胞の細胞比率、それら細胞壁厚や細胞壁率、さらに、Luce's shape factor, 柔軟係数, Slenderness ratio, Solids factor などについても検討対象とし、パルプ収率、カップー価からパルプ強度に至るまでのパルプ特性との間の統計的解析を試みた。

その結果、放射柔細胞及び軸方向柔細胞の細胞比率並びに、道管、木繊維及び細胞全体の壁厚が各種パルプ特性と高い相関があることが見出された。中でも、*Eucalyptus camaldulensis* においては軸方向柔細胞比率が、*Eucalyptus globulus* においては道管形態が、パルプ特性を評価する重要な因子としてそれぞれ抽出された。また、パルプ収率を高めるためには、育種プログラムとして放射柔細胞及び軸方向柔細胞の細胞比率を下げるものが示唆された。したがって、細胞特性からユーカリ木の選抜を実施する場合には、広範な細胞特性を評価する必要があると結論づけている。

本報告は、早生材の細胞形態とパルプ特性の関係を、幅広くかつ詳細に検討された結果として興味深い研究である。中でもパルプ特性を特性化する新たな細胞形態因子が見出されており、今後の検討がさらに期待される。

2-A MWL のアルカリ性過酸化水素処理

(東大院農生命) ○友田生織, 松本雄二,
飯塚堯介

近年、化学パルプの漂白は、塩素あるいは二酸化塩素などの塩素系化合物を用いる方法から酸素系や過酸化水素などの非塩素系化合物を用いる方法への転換が図られようとしている。しかし、このような化合物をどのような条件で用いるとリグニンの酸化分解機構に影

響を与えるかについて知られていないところも多い。本報告では、アカマツより単離した Milled Wood Lignin を用いて、アルカリ性過酸化水素処理を施した場合、アルカリ濃度や共存金属イオンが分子量分布や低分子物質の生成に及ぼす影響について検討している。

アルカリ性条件下では MWL が高分子化するのに対して、アルカリ性でさらに過酸化水素が存在すると MWL の高分子化が抑制されることが明らかになった。しかしながら、いずれの条件にても低分子化の進行はほとんど観察されなかった。一方、金属イオンの存在は、低分子物質の生成への影響は少ないと考えられた。

本報告は、アルカリ性過酸化水素処理によるリグニンの酸化分解機構に関する興味深い実験であり、非塩素系化合物を用いるパルプの漂白シーケンスを考える上で貴重な基礎データとなろう。

3-A 耐塩性白色腐朽菌が産生するマンガンペルオキシダーゼの特性とそれを用いたバイオブリーチング

(九大院農) ○近藤隆一郎, 李 鑫, 坂井克己

バイオブリーチングに関する研究は、これまでも数多く報告されているが、実用的なレベルに達するものは極めて少ない。本報告では、マングローブから単離した耐塩性白色腐朽菌 MG-60 を用いて、その脱リグニン性能を中心に検討している。MG-60 によって漂白されたパルプの白色度は、いずれの海塩濃度においても、これまで脱リグニン能力が優れているとされている *Phanerochaete chrysosporium* を用いた場合より高くなることが判明した。また、パルプが *in vivo* で漂白されたときに培養物からマンガンペルオキシダーゼが抽出され、高い活性が認められた。

さらに、0.5 mM の過酸化水素存在下で 20 U 及び 4 U の粗酵素を加えると、白色度で 11 ポイントの向上、カップー価で 5~9 ポイントの低下が確認された。過酸化水素の濃度が比較的低い 0.5 mM のときに最大のパルプ白色度向上効果が見られたことは興味ある事実である。バイオブリーチング技術の確立のためにも今後の展開が期待される報告であった。

座長 (日本紙パルプ研究所) 青柳哲夫

4-A クラフトパルプ漂白用キシラナーゼの開発

(王子製紙新技術研) ○杉浦 純, 岩崎裕次,
塚本 晃, 境野 信

(同 製紙技研) 五十嵐英夫, 福永信幸

広葉樹クラフトパルプ (LKP) 漂白用にスクリーニングされたキシラナーゼ産生菌と、この菌の工業的製造設備を含むキシラナーゼ漂白プロセスの概要が紹

口頭発表会場

介された。このキシラナーゼ産生菌は、酵素反応生成物による生産抑制が掛からないことなどを条件として、*Bacillus* の変異株から選定された。至適 pH が中性域であるので、アルカリ耐性など、まだ改良の余地を一部残しているが、60℃ 以上でも活性を示すキシラナーゼを効率よく生産する。またこの菌は、収率を顕著に低下させるようなセルラーゼを含まないので、キシラナーゼを単離精製しない培養液上清をそのまま漂白に使用できる特徴をもつ。

漂白シーケンス C-E/O-dnD における到達白色度 85.5% で比較して、塩素使用量が 35% (塩素添加率一定の条件における ClO_2 添加率では 65%)、AOX は 40% 削減された。したがってこの菌処理による塩素添加率削減効果は、従来報告されているキシラナーゼ漂白と同等であるといえる。しかし、酵素の単離精製が不要であること、また菌体培養における窒素源として安価な工業原料、炭素源として LKP が使え、しかも LKP がキシラナーゼの誘導に効果があることは、この菌の優れた特徴として挙げられる。プロセスとしては、オンサイトで酵素を製造するので、培養に用いる培地の滅菌あるいはキシラナーゼ産生菌製造設備の排水処理に、工場のユーティリティーが使える。したがって、この菌株は、「キシラナーゼ」のコストだけでなく、酵素漂白に関わる比例費を全体として安くすることが大きな特色である。

5-C セルロースおよびリグニン系ポリカプロラクトン誘導体の合成と物性

(福井工大理) 畠山兵衛, 吉田孝範

(物質研) ○廣瀬重雄

セルロース、リグニンなどの植物由来の多糖類、フェノール類を原料とする機能性あるいは高性能高分子を目指して行なわれている一連の研究の中で、今回はカプロラクトン誘導体 (PCL) の合成と、得られた高分子の熱物性が報告された。 ϵ -カプロラクトン (CL) のホモポリマーは脂肪族系ポリエステルであるので、生分解性が期待できる。しかし、融点が低く、機械的性質も十分でないため、これ自身は成型用プラスチックとして実用化されていない。今回は、このような CL ホモポリマーの欠点を、セルロースあるいはリグニンとの複合化により改質する目的で、置換度 2.5 のアセチルセルロースあるいは工業リグニンに対して、その OH 基当たり 20 から 25 個までの CL を添加する条件で生成物を得た。生成物は、多官能性のセルロースあるいはリグニンの OH 基が開始点となり、複数の CL 由来の直鎖部分をもつ重合体である。

アセチルセルロースとの複合化生成物は T_g をもつ

が、CL の添加割合が小さい場合には融点 (T_m) を示さない。この点では、セルロースとの複合化によって CL ホモポリマーの欠点は解消され则认为られる。一方、CL 添加割合の増加によって DSC 上で T_m のピークが顕著になるが、同時にセルロースに較べて熱分解温度が高くなり、また重量減少が少なくなるなど、熱的安定性は増大する。リグニンとの複合化でも同様な傾向を認めている。現在、アセチル化されていないセルロースとの複合体や、各種生成物の機械的性質について検討が進められている。

ウェットエンド科学・抄紙科学

座長 (京大院農) 山内龍男

6-C 可視光標識 PDADMAC によるカチオン性クマロンの測定

(九大院農) ○田中浩雄, 植田 勲,

北岡卓也, 割石博之

ウェットエンドでの添加剤の使用は近年ますます増大しているが、それらを十分活用するには紙料の荷電量の測定が不可欠である。従来この測定にはコロイド滴定法が多用され、また滴定終点判定として蛍光指示薬や流動電位を用いるなどいくつかの改良もなされてきた。しかし流動電位測定には専門の研究者の間でもその測定値にかなりの差があることが明白になり、また一方で近年の用水のクロード化などのため実機における紙料中の電解質濃度が上昇しており、その正確な測定はますます困難になっている。

本研究では可視光標識ポリマー (Chromo-PDADMAC) を合成し、それを紙料に加えてる液の可視光強度を測定した。添加ポリマー量が少ないと全てが吸着されるための液は着色しないが、ある量以上では色が観察され吸色度と添加量がほぼ比例することから、吸色度ゼロへの外挿値から着色開始点すなわち飽和吸着量が測定できる。この方法は実機なみの電解質を多く含む紙料でも十分適用可能であり、また本研究で調製したポリマーは抄紙の行われる PH 域では安定した解離度を示し、かつ重金属イオンの影響を受けないことも示された。一点測定による簡便法は是非を含め、本方法の実用化に向けた更なる研究は大いに期待される。

7-A カチオン性高分子と PEO を用いた新規歩留システムの開発

(日本製紙技術研) ○小野裕司, 上條康幸,

宮西孝則

近年の抄紙機の高速度および白水再利用化に伴い、高歩留性と高ろ水性を兼ね備えた種々の歩留システム

が開発されている。それらの中でフェノールホルムアルデヒド樹脂 (PFR) /ポリエチレンオキシド (PEO) 系は未だ十分検討されていない。

本研究では新規なカチオン性ポリビニルフェノールを合成して、それと PEO を組み合わせた歩留システムをまず検討した。その結果カチオン性モノマー比が約 30% において、PFR/PEO 系より良好な歩留率が得られた。次いで pDADMAC/PFR/PEO 系が検討され、これも従来の pDADMAC/PFR 系より優れており、前二者の重量比率として約 50/50 が最適であることが示された。PFR の繊維への吸着量は pDADMAC の添加により増大するが、これは繊維に吸着した pDADMAC を介して PFR が繊維に吸着すると解される。PFR と PEO の繊維/填料への吸着状態を考察するため、perikinetick 式によるブラウン運動に基づく衝突頻度および orthokinetic 式によるシェアーによる衝突頻度を計算した。以上述べた吸着量変化および衝突頻度から類推すると、PFR/PEO 系ではこれらがまず複合体を形成してこれが繊維に弱く吸着するが、一方 pDADMAC/PFR/PEO 系ではまず pDADMAC が繊維に吸着し、次いでその pDADMAC に PFR さらにその上に PEO が強く吸着すると考えられ、その結果として歩留やろ水度において優れたシステムになると思われる。

座長 (東大院農生命) 磯貝 明

8-A 中性領域でのロジン系サイズ剤のサイズ発現 (その2)

(ハリマ化成技術開発本部) ○福岡和茂, 岩佐 哲, 中田智彦

中性抄紙条件でも使用可能なロジングリセリンエステルを含有する中性ロジンサイズ剤の使用が拡大する一方、抄紙条件の最適化および AKD 並みのサイズ効率の向上が求められており、中性ロジンサイズ剤のバルブへの定着機構およびサイズ発現機構の解明は重要な課題となっている。

本研究では、アニオン性およびカチオン性の中性ロジンサイズ剤を用いて様々な条件で手すきシートを作製し、サイズ性、紙中サイズ剤量およびアルミニウム歩留り量の分析などから、併用添加するアラムおよびカチオン性高分子の役割を明らかにすることを目的としている。アラム無添加でカチオンテンブンのみ添加した場合は、サイズ剤の歩留り量は十分であるのに対して発現するサイズ性は低く、アラムの添加は明らかにサイズ度の向上に寄与する。これは、①サイズ剤成分とアルミニウム成分の間での乾燥紙中での相互作用

によってサイズ性が向上するか、②アラムの添加によってサイズ剤成分のバルブへの均一な定着が促進されるか、あるいは①と②の両方の作用によることが示唆された。また、カチオンテンブンの添加は、サイズ剤成分ばかりでなく、アラム由来のアルミニウム成分の歩留り向上にも関与し、それが結果的にサイズ度の向上に寄与していた。一方、カチオン性の中性ロジンエマルションを用いた実験から、中性抄紙条件でもアラム由来のカチオン性成分が、アニオン性の中性ロジンサイズ剤の歩留りに関与していることが明らかになった。これらの定着機構、サイズ発現機構に基づき、今後、中性ロジンサイズ剤の更なるサイズ効率の向上への技術展開が期待される。

9-A 嵩高剤を用いた軽量紙製造への新しいアプローチ (花王化学品研) ○高橋広通, 田所敬章, 池田康司

紙の軽量化、DIP 利用の向上が求められているが、通常では坪量を下げて DIP 比率を上げると厚さが低下し、紙の不透明度、印刷適性、白色度が低下して紙品質が低下しまう。そこで、坪量の低下を達成させながら、厚さを維持、あるいは増加させることにより紙の密度を低下させることを目的として、界面活性剤成分からなる「嵩高剤」を紙料に添加する技術を開発した。

炭カル含有 LBKP 紙料にアラム、カチオンテンブン、AKD、PAM 系定着剤を添加した系に嵩高剤を 0 ~ 1 % 添加したところ、嵩高剤の添加量の増加に伴って坪量は低下し、厚さが増加し、密度が低下した。また、白色度、不透明度は増加し、サイズ度も向上した。一方、引張強度、破裂強度は低下した。この強度低下は、嵩高剤添加による紙の密度低下の原因となる繊維間結合面積の低下によって説明できる。一方、嵩高剤は界面活性剤成分からなるために、添加量の増加はサイズ度の低下をもたらすと考えられるが、AKD 添加の場合にはサイズ度は増加した。このサイズ度増加量は嵩高剤添加による紙の厚さ増加を Lucas-Washburn 式で補正しても説明できない。したがって、嵩高剤の界面活性剤成分が AKD の定着量を増加させたか、AKD の定着分布の均一化に寄与した可能性がある。嵩高剤添加による紙の厚さ増加 (密度低下) の機構を検討したところ、乾燥して嵩高い紙は、湿紙の段階ですでに嵩高いことが明らかになった。このことから、嵩高剤成分がバルブ表面を疎水化し、水の繊維間での接触角を増加することによる機構を提案したが、更なる検討を要する。また、嵩高剤の界面活性剤成分の化学構造が提示されなかったために、参加者には作

用機構の説明に対する十分な理解が得られなかったようである。しかし、紙物性を制御する数ある添加剤の中に新たに「嵩高剤」が加わったことを印象づけた。

10-B 嵩高剤の紙への応用

(大昭和製紙中央研) ○生田 朴, 市川 充,
久保田道孝

DIP の添加率の向上, DIP の漂白による白色度増加は、紙の厚さの低下、それによる不透明度の低下につながる。対策として填料を加えれば密度の増加になってしまい、フリーネス制御、サイズプレス処理、カレンダー処理でも十分には対処できない。一方、坪量増加による厚さ確保の対処は原料パルプの使用量増加、それによるコストアップとなってしまう。そこで、嵩高剤の添加による効果を検討した。

ラボテストとして、DIP と LBKP からなる紙料にアラム、ロジンサイズ、PAM、カオリンを添加し、嵩高剤を 0~0.5% 添加して評価した。その結果、嵩高剤の添加量の増加により、坪量はほぼ一定でも、厚さが増加し、密度が低下し、白色度、不透明度が向上した。一方、引張強さは低下し、サイズ度は激減した。実機試験では、厚さが増加して密度は低下し、不透明度、平滑性は向上した。サイズ度の低下、強度低下、ワンパスリテンションの低下が認められたが、印刷適性はブランク品と遜色なく、当初の目的が達成できた。

嵩高剤の歩留りを GC によって分析したところ、約 70% の定着率であった。サイズ度の低下、強度低下は、嵩高剤がノニオン性の界面活性剤成分を含むことから当然の結果と考えられる。しかし、嵩高剤メーカーに対しては、厚さの増加の達成とともに強度の維持、サイズ度の維持が可能であるような嵩高剤の開発あるいは抄紙技術の開発が求められる。嵩高剤の化学構造と効果の関係、パルプの種類や抄紙条件と嵩高剤の効果発現との関係など更なる研究が期待される。

紙の物理的性質

座長 (王子製紙) 小高 功

11-A 紙力増強剤添加紙における強度発現機構

(京大院農) 畑中高照, ○山内龍男

古紙パルプ配合率の増大および紙の軽量化に伴う紙力低下を補うために使用される乾燥紙力増強剤の強度発現機構を論じる目的で、カチオン性ポリアクリルアミド系紙力増強剤 (PAM) を種々の添加率で添加した手抄紙、および PAM の各添加率の強度に相当するまで種々に叩解したパルプを原料とする手抄紙につき、両者の密度、引張強度、弾性率、散乱係数、相対結合面積、破壊靱性などの特性を比較した。また、引張試験

においては紙片の裏面に黒色ベルベット布を裏当てし、引張に伴う光学反射率の連続測定を行った。

PAM 添加量および叩解度の増加に伴う引張強度や破壊靱性の増大挙動は類似した傾向を示した。しかし、PAM 添加紙の密度、弾性率、相対結合面積がほとんど変わらないか、わずかな上昇を示すのに対し、叩解紙のそれらは大きく上昇した。また、PAM 添加紙の引張に伴う光学反射率の増分が PAM 添加量によらずほぼ一定の小さな値を示すのに対し、叩解紙のそれは叩解が進んだものほど大きな値を示した。

これらの結果は、叩解による強度発現は繊維間結合面積の増大が主要因であり、一方、PAM 添加紙の強度発現は繊維間結合部の単位面積当たりの結合強度の増大が主要因であるとの従来からの定説を裏付けるものであると報告された。

「PAM の結合も繊維間結合と同じ水素結合と考えられるが、結合密度が高いのか」との質問に対し、結合点では PAM の量が非常に多くなっており、結合強度が高くなるとの見解が、また「反射率の増加が引張試料全体で起こるとすれば、破断試料を再度引張した場合は大幅な強度低下が起こるのか」との質問に対し、反射率の増加は試料全体で起こるが、強度低下については確認してみたいとの考えが示された。

12-A 抄紙機における乾燥時拘束方向の予測

(日本製紙技術研) ○轟 英伸, 岑畑和明,

阿部裕司

(同 伏木工場) 竹内伸夫

紙の力学特性や寸法安定性の重要因子である異方性の評価法には、繊維の配列そのものを測定する直接法と、力学特性などの異方性を測定する間接法がある。間接法の一法である SST 法は弾性率の異方性を測定するため、繊維配列に加え乾燥拘束の影響を大きく受ける。したがって、直接法 (ここでは分子配向計) と SST 法を比較することにより抄紙機乾燥工程での拘束方向を予測することができることを示した。また、乾燥時収縮率と浸水伸度の相関を利用し、試料全方位の浸水伸度測定による簡便法を検討した。

抄紙機において、J/W 比を 96%~103% まで変更し、配向角度プロファイルの異なる試料を作成し、分子配向計と SST により配向角プロファイルを測定した。同一幅方向位置の両配向角データが等しくなったとき、その方向が拘束方向と推定される。本法により求めた抄紙機乾燥工程の拘束方向は、抄紙方向から最大で 10° 以上傾いた外開きのプロファイルを示した。また、浸水伸度による簡便法の評価も同様の結果を示し、妥当性が示された。

「プレス工程前後のドローを強くした場合、配向角が小さくなるが、高水分領域では繊維の配向方向そのものが変化するのか」との質問に対して、繊維の配向そのものではなくドローによる拘束効果の影響と思われるとの見解が、「浸水伸度法は繊維配向の影響を受けないのか、また、拘束方向が大きいものでは15°もずれる原因は何か」との質問に対し、繊維配向性の影響をある程度受けるが、拘束の影響が主体の様であり、評価可能である、拘束方向がずれる原因は今のところ判然とせず、究明中であるとの回答が示された。

座長（三菱製紙）日比野良彦

13-A 紙の動的水分伸縮挙動

（王子製紙製紙技研）○新藤嘉明、仲山伸二、
小高 功

印刷機、プリンター、複写機、及び各種加工機の多くにおいて、紙が実際に使用される非平衡条件下における紙の特性を知ることは製紙業に携わる者にとって非常に重要な事である。本報告では、この非平衡条件下における紙の水分伸縮挙動を明らかにする事を目的にしている。

測定装置として、チャンバー内にエアー循環装置を取り付けたロードセルに赤外線水分計、放射温度計及びレーザー変位計の測定機を設置して、紙の水分伸縮挙動を測定している。用いられたサンプルは上質紙と新聞用紙で、クリープが無視できるような荷重をかけ、MD方向で残留歪み解放過程の測定とMD、CD方向で残留歪み除去後のサンプルに急激な湿度変化（動的変化）と、非常にゆっくりな湿度変化（準静的変化）を与えた場合について比較検討を行っている。

この結果、残留歪みの解放には、一定水分下に置くことよりも、水分変化を繰り返した方が、歪みの解放が大きく加速される事が判った。更に、この解放挙動は吸湿過程によって大きく加速され、脱湿過程ではわずかしき起きないことも判明した。

一方、水分伸縮挙動は準静的変化では水分と伸縮が線型関係で表されるものの、動的変化では線型関係で表せないことが判った。この原因に関してはまだ解明できていない。

従来は無荷重下での水分伸縮挙動は、本来の水分伸縮挙動と残留歪みの解放の加算で表されると報告されているが、動的変化においては今回の結果からは単純な線型粘弾性モデルでは記述できない事が示唆されている。

本報告は紙の水分伸縮挙動という基礎的な事象を検討していて興味深いのが、更に、本来の目的である実際

の印刷機や加工機での対応まで踏み込めたら面白い報告になったものと思われる。理論的解明も含め、今後に期待の持てる報告であった。

14-A ヒートセットラフニングに及ぼす塗工原紙の影響

（日本製紙技術研）飯嶋純フェルナンド、
○越智 隆、藤原秀樹

ヒートセット方式のオフセット印刷の場合、紙は湿し水やインキが付与され、高温下で急速な乾燥にさらされるので、印刷面の構造が変化し粗面化する事による印刷面感の悪化を引き起こす。この構造変化は、繊維間結合の破断、繊維形状の復元、及び内部応力の解放などの要因によって引き起こされ、表面ラフニングと呼ばれている。

本報告では、実印刷をすることなく実験的に表面ラフニングを評価できる方法を検討している。

この結果、塗工紙試料表面に水を塗布し、赤外線ランプにより乾燥後、試料表面の繊維の盛り上がりやをCCDカメラにより画像解析するFIBRO 1000による評価が実印刷と良く相関し、特に基準線より0.1mm以上に盛り上がった繊維の数を表すQty値が良く相関することが明らかになった。

この方法を用いて、NBKPとTMPの表面ラフニングに与える影響を調べた結果、NBKPは叩解を進めた方が良く、更には濾水度を低下させるだけではなく、裂断長を高める様な叩解方法を採用することにより、表面ラフニングは効果的に抑えられる傾向がある。

一方、TMPについては、TMPの配合量と共に表面ラフニングは悪化し、叩解を強化しても表面ラフニングの抑制効果は小さいことが明確になった。

本報告は実験室的に表面ラフニングの評価方法を確立できた事は興味深いのが、表面ラフニング発生のメカニズムについてもう少し深堀ができれば、一層内容のある報告になったものと思われる。今後の更なる理論的解明に期待したい。

特別講演

座長（森林総研）細谷修二

S-1 循環型社会とバイオエネルギー

（木質バイオマス利用研究会会長・筑波大学名誉教授）熊崎 實氏

来るべき21世紀は脱化石エネルギーの世紀になるであろう。デンマークでは再生可能なエネルギーの供給を一次エネルギーの35%にするプログラムが既にスタートしている。スウェーデンでは一次エネルギーに占めるバイオマスのシェアが既に20%になっている

特別講演

木質バイオマス利用研究会 熊崎会長

る。21 世紀になると、こうした流れは世界の各地に定着して行くであろう。

新エネルギーとしてのバイオマスの特徴は、再生可能で普遍的に存在すること、環境への負荷が小さいこと、有機廃棄物処理の不可欠の一環をなすこと、足の早い技術であること、農山村の経済振興に役立つことである。木質バイオマスについて言えば、三つのタイプに分けられる。すなわち、廃棄物利用型、薪炭林利用や間伐材利用のような採取利用型及びエネルギー造林のような育成利用型である。廃棄物利用型としては、パルプ工場の黒液や合板工場の残廃材などが既に利用されている。除間伐材の有効利用などは可能性が高いと考えられる。おそらく我が国では、エネルギー専用早生樹の効率的な育成は困難であろう。

環境・LCA・炭素材料

座長（王子製紙）矢口時也

15-A 紙パルプ工場排水の環境への影響

一排水放流域の底質中の有機塩素化合物一

（日本紙パルプ研究所）○高木 均，近藤雅治，
岩田ひろ

日本紙パルプ研究所は国内の製紙工場の排水中の有機塩素化合物の排出量を経時的に調査測定し、データの蓄積をしてきたが、この発表はその一環として、調査した 1995 年以降の、国内の 15 のパルプ漂白工場の、排水放流域の底質中の、有機塩素化合物の調査結果について報告している。このパルプ工場の漂白パルプ生産量の合計は、日本全体のパルプ生産量のほぼ 50%

に相当し、日本のパルプ漂白工場の代表的な傾向と見ることが出来る。これらの工場は、5 つの河川放流工場と 10 の海域放流工場に分類され、ダイオキシンの排出量と正の相関が確認されている EOX は、河川放流工場の濃度が高い傾向がある。更に放流口から 5 km 下流でも、水量が少ないためか、1 km 下流の 1/2 程度しか EOX が減少していない工場が 2 工場ある。

しかし、1980 年代に測定された、閉鎖水域である北欧のボスニア湾の値と比較すると、大幅に低くなっている。日本の漂白法と排水処理法の特徴（酸素漂白法と活性汚泥法の採用）による効果が、的確にあらわれているとともに、河川が急峻であることも影響していると考えられる。

また、AOX、EOX、クロロフェノール類と紙パルの生物毒性試験結果との間には、相関が得られなかったと報告しているが、これは生物毒性が有機塩素化合物だけによるのではなく、総合的な汚染による影響が大きいことを示している。これは、漂白を ECF 化しても、生物毒性を含む排水の環境保全問題は解決できないことである。また、底質の深さで、EOX 濃度に差が認められないことから、浚渫する以外に効果はなく、環境保全問題解決の複雑さと困難さを痛感している。

世間の注目を集めているダイオキシン類の、漂白排水への排出量については、ゴミ焼却場からの排出量に比較して、ごくわずかであることが報告されている。しかし、予防原則の立場から、蓄積性成分の排出量を、最少にとどめる努力をすべきであるとの、最終アピールで発表を締めくくっている。

大変な研究であり、研究者らの研鑽・努力に敬服するが、今後、更に、調査を継続され、ECF 化に変更した後、有機塩素化合物を含む蓄積性成分が、どのように変動していくのか、生物毒性の調査結果の変動を含めて、再度、発表してもらいたい。

16-C パルプ漂白過程で発生するクロロホルムの拡散防止

（森林総研）○真柄謙吾，オロフカールソン，
細谷修二

塩素系漂白排水、特に次亜塩素酸ソーダ漂白排水から、有害大気汚染物質であるクロロホルムが、非意図的に 1,500 t/年も製造され、早急に削減する必要があるとの観点に立ち、完全 ECF 化への移行段階にある現在、なすべき対応策として、容器密閉化を前提とした報告があった。

まず、アルカリ溶液中でのクロロホルムの分解性に着目し、Ph 12 で 70℃、60 分処理することにより、見

かけ上、密閉容器中で、クロロホルムはほぼ完全に分解できることを確認している。この分解により、クロロホルムは減少し、分解生成物であるギ酸が増加することを報告している。この結果をパルプの次亜塩素酸漂白に応用し、漂白収率にも、漂白白色度においても問題なく、クロロホルムが分解することを確認している。

しかし、塩素漂白排水に関しては、上記条件で反応させると、反応終了後も、クロロホルムが残留しているため、不適当であると結論している。これは、塩素漂白排水のアルカリ性処理では、クロロホルム前駆体の生成反応であるハロホルム反応が、促進されるためだと推定している。

非常に興味ある研究で、次亜塩素酸漂白排水の処理法については、回答が与えられたが、塩素漂白排水に関しては、答がなかった結果である。しかし、従来の塩素漂白 C-E-H-D において、飯盛らの報告（紙パ技協誌 53 (10) 1356 (1999)）によれば、C-E: 37.0%, H: 62.8%, D: 0.2% のクロロホルム発生率であるから、この発表で 63% のクロロホルムの削減案が提供されたことになる。

とはいっても、紙パルプ産業のクロロホルムの非意図的製造が、きわめて多いことを考えると、何らかの削減方法の提案が望まれる。飯盛らの報告にあるように、C 段の D 置換率 50% で 1/3 に、75% で 1/10 以下になる提案もあるだろうし、できれば、研究者らの新しい提案があれば、更に興味を引かれる発表であった。

この発表では、E 段の単独排水のクロロホルムに関しては触れられていなかった。E 段排水は、C 段排水のアルカリ性処理と同様の結果であるということなのか、クロロホルム発生量が少ないということか、E 段の単独排水に関しては、情報が少ない傾向がある。前出の飯盛らの報告でも、C-E 段排水として一括して取り扱い、単独では扱っていない。

いずれにしても、ECF 漂白 100% 普及までの時限的な研究であるが、タイムリーな発表であり、しかもクロロホルム発生量の 2/3 近くを削減できる、実現可能な方法の提案内容は、検討に値するものといえる。

17-A BKP 製造過程で生成するダイオキシンの起源

(森林総研) ○細谷修二, 真柄謙吾, 富村洋一

日本でも、パルプの分子状塩素漂白排水からダイオキシンが検出され、分子状の塩素を漂白剤として使用しない ECF 漂白法の採用が進められている。本発表は、クラフトパルプの塩素漂白過程で生成するダイオキシンの起源を明らかにする目的で報告された。塩素漂白によるダイオキシン生成は深い考えもなく、リグ

ニンが塩素化されて生成したものとばかり単純に考えていたが、本発表は、ラボパルプ、市販パルプ、リグニンモデル化合物および単離リグニンについて実際に塩素化し、漂白排水、パルプ、反応液のダイオキシンを詳細に分析し、科学的にダイオキシンの起源を解明した報告である。

ラボパルプの塩素化では、クロリンファクターが 0.2 を越えると、ダイオキシン類の生成量が急増し、酸素漂白でカップー価が 1/2 になると、ダイオキシン類の生成量が 1/5 以下に減少することを報告している。これは、塩素添加率が過剰であると、ダイオキシン類の生成量が増加することを示しており、塩素に関しては最小限の添加率にすべきであることを示唆している。酸素漂白は日本の大部分のパルプ漂白工場で採用しており、ダイオキシン類の生成量の、大幅な削減に役立っていることが、この発表で実証されたことになる。この原因については、リグニンが酸素漂白により、質的に変化していると論じている。非常に難しいことではあるが、酸素漂白によるリグニンのどのような質的变化が、ダイオキシン類の生成量を減少させているのか、更に踏み込んだ研究成果が報告されることを期待している。

市販パルプのダイオキシン類の生成に関しては、エタノール抽出前後の塩素漂白時に、生成するダイオキシン類を定量し、ダイオキシン類は抽出しても、変わらないか、増加していると報告している。これより、ダイオキシン類の前駆物質が工場内に混入しているのではなく、リグニンに由来していると推定している。確かにエタノール抽出によってダイオキシン類が減少しているなら、抽出され易い前駆物質に、汚染されていることが推定できるが、この逆であるので、この推論どおりであろう。ただ、エタノール抽出後の塩素化で、ダイオキシン類が大幅に増加している NKP では、抽出により、樹脂等が除去され、塩素の反応性が増加したためとは推定されるが、5 倍強増加しているのもあり、樹脂の抽出除去だけの原因ではないようにも考えられる。

リグニンモデル物質、単離リグニンの塩素化によるダイオキシン類の生成は、PCDD と PCDF 生成比率から、ダイオキシンの生成起源がリグニンであることを示唆していると結論づけている。この比率の違いから、ダイオキシン類は、リグニンの低分子分解物から生成するのではなく、高分子構造をもったリグニンから生成していると推定している。事実はそのとおりと推察するが、なぜリグニンからの PCDF が多く、なぜリグニンモデル物質では PCDD が多いのかの反応

機構は、ますます難しくなっていくように感じられた。

座長 (九大農) 田中浩雄

18-A 上質紙の LCI: 非木材パルプと古紙パルプの比較評価

(東海大工) ○中澤克仁, 片山恵一
(三菱製紙総合研) 桂 徹
(東大生産研) 坂村博康, 安井 至

世の中には、古紙パルプや非木材パルプを多く使うと環境に貢献するようなイメージがある。しかし、これは客観的なデータに基づいて検証しなければ確かなことは言えない。上質紙の製造から廃棄に至る環境負荷の評価がライフサイクルインベントリー (LCI) により行われた。DIP, 南米産バガスパルプあるいは国内で栽培・パルプ化されたケナフパルプの上質紙への配合 (25%) について検討された。その結果、

- (1) 木材と非木材の主要な違いは土地の利用形態にある。木材は森林で、非木材は農地で栽培されるが、両者の環境に及ぼす影響は種々の点で異なり、インベントリーに反映させることは難しい。
- (2) 非木材は、農産廃棄物であれば、主産物の経済価値も考え合わせると環境負荷の軽減に寄与する。
- (3) 化石燃料由来の CO₂ 排出量は木材<バガス<DIP<ケナフ (黒液回収を行わない) の順に大きくなった。SO_x 排出量は DIP<木材<バガス<ケナフの順であった。
- (4) 古紙パルプは資源有効利用の意義があり、非木材パルプも農産廃棄物を利用するのであれば同様である。

本発表から、日本で使われているケナフ紙は一般に世の中で言われているような環境に易しい製品であるとは評価し難いとの印象を受けた。

19-C ケナフパルプの LCA 試算方法

(王子製紙製紙技研) ○矢口時也, 濱口佳織

地球環境に対して、ケナフ紙は森林を破壊しないので善であり、木材紙は森林を破壊するから悪であるという風潮がある。一部の自治体、学校、企業はケナフの栽培を推奨し、またケナフパルプの入った名刺、ナプキンなどが環境に優しいとの触れ込みで世間に出回っている。これに対し、製紙連合会は「ケナフパルプは森を救えない」とのホームページを掲載して反論している。

これらの真偽を科学的に比較する評価法としてライフサイクルアセスメント (LCA) 法がある。鉄鋼やプラスチックについては詳細な LCA のためのデータが公開されているが、紙パルプ関連では少ない。

本発表では、輸入ケナフパルプおよび国内栽培ケナフのパルプについて、輸送や乾燥に要する重油・電気などのエネルギー消費、黒液利用による電気・蒸気の取得、ケナフ栽培における施肥・機械耕耘・伐採、パルプ化・漂白薬品、叩解など多くの影響因子を考慮して試算し、LCA 評価法を確立しようとした。

LCA の試算結果によると、

- 1) 工業的に入手可能な輸入ケナフパルプは、輸入チップより製造したユーカリパルプより、パルプ乾燥のために CO₂ を多く排出し、地球環境に対して優しくない。
- 2) 輸入ケナフチップは、容積重が小さいため、輸送行程での CO₂ 排出が多く、地球環境に対して優しくない。
- 3) 国内産のケナフによるパルプと国産 L 材パルプと CO₂ 排出量は、ほぼ同等であり、地球環境に対する負荷は、ほぼ同等である。

ことを明らかにした。

タイ、中国南部などでケナフを栽培し、当地で紙に利用するのであれば環境上有益であるかもしれないが、日本での利用は好ましいとは言えず、世論のムードに疑問を感じた。

20-C 古紙を原料とする多孔質炭素材料の調製

(農工大農) ○岡山隆之, 中波寛敬, 平井紀子

本年 4 月より紙製容器包装に容器包装リサイクル法が適用されるようになり、古紙排出量の増加が予測される。また、ゴミの有料化を実施する自治体が増えるに伴い、資源として回収される紙量が増加、供給過剰になるので製紙原料以外の用途を開拓する必要がある。

本研究では、まず新聞および雑誌古紙を乾式解繊し、これをフェノール樹脂接着剤と混合した。フェノール樹脂の含有率を 16-60% の範囲で変化させ、ホットプレスで成型した。古紙ボードを間接加熱式減圧製炭炉を用いて 600, 700 および 780℃ で焼成して多孔質炭素材料を調製した。この炭素材料について、直流電流による発熱現象および電磁波シールド性能を検討している。

炭化温度 780℃ で製造した場合、印加電圧 1.5 V で炭素ボードの表面温度が約 30℃ 上昇し、消費電流は約 10 A であった。また、炭化温度 600℃ では炭素ボードにシールド効果は見られなかったが、700℃ の試料では 20 dB の、さらに 780℃ の試料では 28 dB のシールド効果が示された。

過剰古紙の紙以外の利用用途の一つとして興味が持たれるが、既存の製品や他の炭素材料との比較が無かったため、本研究で調製した材料がどのような位置づけ

になるのか判断のしようがなかった。

パルプ化・漂白・脱墨

座長 (日本製紙) 岸 恭二

21-C ポリサルファイド蒸解に関する検討 (その3) —アントラキノン助剤添加の影響—

(日本製紙技術研) 渡部啓吾, ○清水正裕,
南里泰徳

主なクラフトパルプの収率向上技術としてポリサルファイド (PS) 蒸解の他, キノン系助剤 (AQ) 添加がよく知られており, 最近では, PS 蒸解と AQ 添加を併用した蒸解で相乗的な収率向上効果も認められている。

これに関して, 演者らは, AQ の銅価低減効果と PS の収率向上効果が加性的に働き, 発現すると以前報告している。

一方, PS 蒸解では PS 濃度を上げれば, 高い収率向上効果が期待できるが, PS は白液中の硫化ソーダから生成されるため, 過剰な PS 生成は逆に硫化ソーダ不足を招き, 結果的に銅価の上昇, 著しい精選収率の低下を引き起こすことがある。本発表ではまず, PS 蒸解のこのような課題を脱リグニン促進効果のある AQ 添加により解決できることを報告した。すなわち, AQ 無添加において銅価が上昇した硫化ソーダ濃度でも, AQ を添加することにより銅価上昇が抑えられ, AQ は硫化ソーダ濃度不足を補う効果をもつことを確認した。

次に PS 濃度が高濃度になった場合の PS 蒸解と AQ の相乗的な収率向上効果を検討した。結果は PS 濃度の上昇に伴って AQ との相乗効果が拡大し, 高濃度 PS 蒸解と AQ 添加を組み合わせれば, より大きな収率向上効果が期待できることを示した。

現在実プロセスで製造されている PS は, 製造時チオ硫酸ソーダを生成する副反応を伴うため, PS 濃度を大きく高めることはできない。しかし, 演者らが開発を進めている電気化学的な方法では従来法の 2 倍以上の高濃度 PS が製造可能であり, よって, 高い収率向上が期待できる。ただし, 電気化学的方法に依った場合でも PS を高濃度にすれば, 硫化ソーダ濃度の不足が起こりうるため, AQ 添加が高濃度 PS 蒸解を行う上で必要不可欠な技術となる可能性がある。

質疑では, PS と AQ の相乗効果について, 反応中に AQ の化学構造が種々変化していることはないかとの質問が出されたが, AQ の化学構造について詳細な確認は行っていないとの返答であった。

22-A クラフトパルプの塩素漂白過程におけるリグニン芳香核構造の酸化的開裂について

(東大院農生命) ○幸田圭一, 後藤仁志, 新谷博幸, 松本雄二, 飯塚堯介

近年, 演者らを含めて, 塩素漂白における酸化反応の重要性が指摘されている。本報告では針葉樹クラフトパルプの塩素漂白過程でリグニンが受ける酸化的変質の程度をメタノール生成量, メトキシル基量に着目して検討した。

まず, 塩素漂白過程で排液中に遊離するメタノール量を指標とし, リグニンが受ける酸化的変質の程度を酸化促進系と抑制系 (漂白 pH の高低) 両者で検討した。いずれの系においても脱リグニンの進行により, メタノール生成量は増加し, とくに酸化促進系においてメタノールの生成がより促進された。すなわち, 塩素漂白における酸化反応の重要性がここでも確認された。

次に, 塩素化—水洗パルプと塩素化—アルカリ処理パルプそれぞれについて残存するメトキシル基量と銅価を測定し, パルプに残存するリグニンの変質程度を検討した。塩素化—水洗パルプのメトキシル基量は塩素化—アルカリ処理パルプよりもわずかに低下している程度であったが, 一方銅価は著しく減少した。この結果から, 塩素処理ではリグニン芳香核の一部が酸化され, 水洗後もパルプ中に残存して過マンガン酸塩を消費するが, この酸化を受けた部分はアルカリ処理により選択的に除去されたが示された。

塩素漂白は環境問題から今後 ECF や TCF に徐々に転換されると考えられる。研究課題として, 塩素漂白はやや微妙なところにあると思われるが, 塩素漂白は優れた漂白法であり, そのメカニズムが詳細に検討され, 今後の新しい漂白法開発に応用されることを期待したい。

23-A 高機能脱墨剤の開発

(花王化学品研) ○植田泰史, 濱田義人,
入夏裕一, 漆畑英明

脱墨剤に要求される性能にはインキ剥離性, インキ捕集性, フロテーション時の発泡性, フロスの泡切れ性などがあるが, その一つ, インキ剥離性に着目し, 検討した結果, インキ剥離性の評価に利用できるインキ剥離インデックスと名付けられた新しい指標を見出したとの報告である。

インキ剥離インデックスは脱墨剤水溶液の表面張力 (γ) と脱墨剤水溶液とインキの接触角 (θ) の関数で表され ($\gamma \cdot \cos \theta$), インデックス値を大きくすることでパルプ中の未剥離インキ低減が図れるとした。

実際に開発したインキ剥離インデックス値の高いすなわち高剥離型脱墨剤と既存脱墨剤の性能比較をラボ、実機で行った結果では、実機テストの場合、未剥離インキが 30% 低下、完成 DIP 白色度は 1.5 ポイント向上がみられたとのことである。

現在、環境問題等から古紙再生の重要性が増し、DIP の高品質化、低コスト化、さらに原料古紙の多様化が一段と進むと考えられている。演者らも述べているように今後、インキ剥離性のみならず、インキ捕集性、発泡性等総合的に優れた脱墨剤の開発が必要である。さらなる研究開発に期待したい。

塗工・塗料・表面構造

座長（日本製紙）藤原秀樹

24-A 塗工カラーの高せん断速度下での挙動—粘弾性からの考察—

（ソマール FC 部）○常川謙二、須ヶ崎かおり

著者らは、塗工紙製造時における、短時間（10-4～10-5 秒）のブレード直下での塗工カラーの状態を粘弾性から考察した。レオロジーの分野では一般的な「時間—温度換算則」を塗工カラーに適用し、高せん断速度下での状態のシミュレーションを試みた。一方、「時間—固形分換算則」を提案し解析への応用を行った。その結果、バインダーとして澱粉を使用しない塗料の場合には、「時間—温度換算則」による説明が可能であった。澱粉を使用した場合には、経験則である「時間—固形分換算則」が、時間との良い相関を示した。アクリル系の流動性改質剤はそのタイプにより、高せん断速度下での粘弾性挙動が異なることを示唆している。

次のような質問があった。

- 1) 会合型 (Associative) のアクリル系の流動性改質剤の会合性が貯蔵弾性率 (G') に与える影響について。
- 2) ブレード通過直後の塗料の構造回復とどういった関係が得られるのか。

いずれの、質問の内容についても、著者らは今後の研究の課題として認識しており、仮題として取り上げることである。

25-A クロマトスキャナーを用いた表面ラテックス濃度の検討 Kubelka-Munk 式の適用

（JSR 高分子研）○座間義明、桜井富士夫

（同 物性分析）橋谷龍紀

塗工紙の塗料に使用する接着剤であるラテックスの塗工層表層での濃度を、クロマトスキャナーで定量分析する方法は、広く利用されている。しかしながら、

表面近傍が、どの程度の深さを意味するのかは、今までのところ明確ではなく、そのため測定結果の解釈も曖昧であった。著者らは、Kubelka-Munk 式を用いて観測深さを求める試みを行った。紫外線が透過する石英基盤に厚さ約 $3\mu\text{m}$ の塗料をコートしたものを用いて、透過スペクトルを得、散乱係数を求めた。PET フィルムに $30\mu\text{m}$ 程度の塗料を塗工し、反射率を求め、先の散乱係数とあわせて吸収係数を算出した。それらの係数を用いて、クロマトスキャナーの観測深さを計算した結果、 $2\sim 3\mu\text{m}$ 程度であるとの結論を得た。

今後は、著者らは、この方法を用い、塗料配合の処方の影響や、様々な条件下での同様な検討を行う予定とのことであり、結果が期待される。カレンダーの影響なども重要であろう。なお、クロマトスキャナーの観測深さに関する理論的な裏付けが得られたことは、この方法を使用して研究を行う際に、極めて有用なことといえるであろう。

26-A FIB加工による真の塗工層断面微細構造の観察

（王子製紙製紙技研）○岡安俊樹、草間繁春、

外崎英俊、宮川 孝

塗工層の細孔分布や微細構造を FIB (Focused Ion Beam) 加工による紙断面により観察した。基材の PET に、シングルおよびダブル塗工して作製した試料を FIB 法と従来のマイクロトム法により断面加工した。断面の SEM (走査電子顕微鏡) 像を画像解析により比較するとともに、水銀圧入計 (ポロシメータ) により得られた細孔分布を参照した。シングル塗工の場合には FIB 法と水銀圧入計の結果は良く一致したが、マイクロトム法では空隙が非常に大きい結果となり正確な内部構造を現していないと考えられた。それらの結果から、著者らは次のような結論を得た。

- 1) FIB は、マイクロトムの場合に生じるダメージがなく、真の微細構造を観察可能と考えられる。
- 2) FIB と画像解析を併用することにより、水銀圧入計では困難な、ダブル塗工紙の各塗工層の細孔分布の測定が可能である。

座長（大昭和製紙）山仲秀子

27-A カレンダー掛けが塗工層に及ぼす影響

（三菱製紙総合研）○高田秀樹、杉長正雄、

日比野良彦

カレンダー掛けは高級印刷用紙として要求される性能を付与すべく、微視レベルの粗さの平滑化を目的として実施され、平滑性、白紙光沢等は大幅に向上するが、一方で様々な塗工紙物性が低下する、そのためカレンダー掛け条件はそれらを折衷して評価されなければ

ばならない。

中空粒子は様々な物性を向上させる特徴をもっているが、これを用いるとカレンダー掛けの効果が顕著に観察可能であることを利用して、不透明度、白色度、白紙光沢などの品質の観点からカレンダー掛けの効果を検討してみた。

塗工液 A「顔料+ラテックス」と塗工液 B「中空粒子+ラテックス」の2種類を用意し原紙側から AAA, BAA, ABA, AAB の順に塗工した3層構造の片面塗工紙を作成した。各層の塗工量は 7 g/m^2 で、ベースシートとして PET フィルムと 67.7 g/m^2 の原紙の2種類について行った。

カレンダー条件は $10 \text{ kg/cm} \times 2 \text{ 回} \sim 20 \text{ kg/cm} \times 4 \text{ 回}$ までの4段階の条件で行ってみた。

結論として、加圧を出来る限り小さくし、中空粒子をよりベースシート側に配置し中空構造が保たれ且つ安定な層構造が保たれる様にした方が不透明度の低下は小さくなった。

中空粒子をトップ層に配置し、一度穏やかな条件で平滑化し、二度目のカレンダー処理の効果が十分に受けられるようにすると高白紙光沢の発現に繋がった。白色度についてはサンプル間の差が確認されにくかったが、中間に中空粒子を配置させた場合に低下が小さくなった。

このように、カレンダー掛けは、条件と塗工層設計により様々な結果となることが確認された。カレンダー掛けで高高さを持続しながら平滑性、光沢を上げる方法の必要性を感じることから、引き続き研究を期待したい。

28-A ビグメント/光沢発現剤のダブル塗工による超光沢紙の開発

(日本製紙技術研究所) ○若井千鶴, 甲斐英彦,
森井博一

キャストコート紙は専用の設備で低速で製造されていることからコスト高となっている。また通常の塗工紙で高白紙光沢を得ようとすると、塗工量が多くなり、オフ輪印刷でブリスターが問題となる。

そこで通常のブレード/ブレードダブル塗工でしかもシングル塗工程度の塗工量で製造可能な手法として、光沢発現剤(微粒子の有機顔料)を無機顔料塗工層に塗布したところ、通常の顔料塗工では得られない高平滑、高白紙光沢(90%)で、しかも枚葉印刷、オフ輪印刷も同時に可能な塗工紙が得られた。

この光沢発現剤はスチレン-アクリル共重合体、ガラス転移温度は 102°C 、粒子径は 80 nm であり、スーパーカレンダー後においても球形を維持しているの

でプラスチックピグメントに分類されるが自己接着能力を有するという特異性がある。

トップ塗工として片面 0.5 g/m^2 の塗工紙を作成し、アンダー塗工品と比較評価を行った。

アンダー塗工のカレンダー処理品とトップ塗工の未カレンダー品は同等以上の白紙光沢を示した。このことからトップ塗工がスーパーカレンダー処理に匹敵する光沢発現性を付与したことになる。

また、この塗工紙の白紙光沢はキャストコート紙と A0 グレード紙の中間のレベルであった。印刷適性としては、インキ受理性、印面光沢、表面強度が良好であった。

光沢発現剤は粘性が無く塗工量は 1 g/cm^2 が限度である。また多く塗布しすぎると逆に光沢が低下してしまう。

スーパーカレンダー処理で光沢を出す方法は過斤に繋がりがやすいことから、この薬剤での対応に期待したい。

29-C 印刷光沢の発現メカニズム

(東大院農生命) 寺本 学, ○江前敏晴,
尾鍋史彦

(日本エイアンドエル) 早野三郎, 内藤 等
(三井化学) 高野弘二, 鎌田一則

紙の光沢度は、表面の平滑度によってほぼ決定される。同様に印刷光沢もインキ層表面の平滑度によってほぼ決まるとみなすことができる。

そのためにはインキのビヒクルを塗工層表面に保持することが重要で、実際にはインキのレベリング(平坦化)が支配的要因である。

印刷時にできるインキのスプリットパターンがインキ層の流動によってレベリングするとき印刷光沢が徐々に上がっていく。

塗工層構造の影響として、SB ラテックスの配合部数を増やすと、空隙率及び細孔径が小さくなりインキ溶剤の吸収が遅くなることで、粘度は低く保たれるのでレベリングが速く進行する。また $0.13 \sim 0.15 \mu\text{m}$ より小さな径の細孔はインキの溶剤を選択的に吸収しインキの固化を促進させるため、これが多いとインキセットが速くなり印刷光沢は小さくなる。

塗工層の化学的要因として SB ラテックスのゲル分率とポリマーのアクリルニトリル量(極性:表面エネルギー)が光沢増加分と密接な関係があり、水中でのラテックスフィルムとインキ溶剤の接触角は光沢増加分と直線関係にあった。

印刷条件として、印刷速度が速いとインキ転移率が下がり、初期スプリットパターンが大きくなることで

印刷光沢は低くなった、印刷圧力を高くすると紙の凹部の深くまでインキが浸入しインキ転移率が大きくなり印刷光沢は高くなった。

通紙方向による差として、A2紙をCD方向に印刷した場合の方が印刷光沢の上昇が緩慢であった。印刷直後の印刷光沢は差がないことから原紙の繊維配向に由来する塗工層の異方性の影響でスプリットパターンのレベリング過程で異方性が出た可能性がある。

ポスター発表

P-1 紙の湿潤強度評価法の検討

(日本製紙技術研) ○大平由紀子, 駒井順一,
高野俊幸

(日本製袋技術本部) 佐竹寿巳

現在主流となっているオフセット印刷では、湿し水が原因となって紙力が低下し、場合によっては断紙等のトラブルに結びつくため、湿し水による湿潤条件下でのオフセット印刷用紙の強度評価が重要である。しかし、従来の紙の湿潤強度測定では、特に水浸漬してから測定までに要する時間が、オフセット印刷時に比べてかなり長い。

そこで本研究では、オフセット印刷の際の湿し水処理に対応するような紙の湿潤強度評価法の開発を検討した。そして、5 μ Lの湿し水を添加すると同時に引張試験し、湿し水を添加しないで測定した乾燥時の引張強度との比率である「湿潤強度保持率」で表す新しい方法および装置を開発した。本方法では、紙のフェルト面とワイヤー面を区別して評価できること、湿し水添加量が少ない（制御できる）ので湿潤強度保持率の値が大きくなりサンプル間の差異が明確になること、低サイズ紙の湿潤強度も正確に評価できること、湿し水に接触直後の湿潤強度が測定可能であることなどが

特徴である。

一方、低サイズ度のオフセット用紙などではサイズ性を評価する際に点滴吸湿度を用いる。同じサイズ処理方法で作製したサイズ度の異なる紙の場合には、この点滴吸湿度と本研究で開発した湿し水滴下法による湿潤強度保持率とはよい相関が見られた。しかし、サイズ処理方法が内添、外添、内添+外添と異なった場合には、オフセット印刷時の断紙と点滴吸湿度は相関していなかったが、本方法による湿潤強度保持率とはよい相関が見られた。したがって、本方法による湿潤強度評価によって断紙予測の可能性も示唆された。この新たな方法を用いた場合、印刷時のように紙にある程度の引張力がかかっている状態での、湿し水添加量と紙の破断や伸びの関係、添加後の経過時間と破断や伸びの関係等も得られるものと考えられる。

(東大院農生命 磯貝 記)

P-2 *Eucalyptus globulus* からの高白色度 CTMP の製造とその光退色性

(北大院農, JST) ○小島康夫
(晋州産業大理工) 尹 承洛
(CREST, JST) 石倉由紀子
(王子製紙森林資源研, JST) 小名俊博

機械パルプは化学パルプにない特性を有しており、新聞用紙などの印刷用紙に利用されているが、その原料はこれまではほとんどが針葉樹材であり、一部の広葉樹材のみが TMP 原料となるのみであった。そこで、本研究では早生材として植林されており原料の安定供給が可能なユーカリ材からの CTMP 製造を試み、パルプ特性、シート物性、シートの光学安定性を検討した。

実験として、8個体のユーカリ材を 5% 亜硫酸ナトリウム水溶液で加熱浸漬—室温浸漬処理した後、加熱—解繊—スクリーン処理—PFI ミル叩解して CTMP 化し、手すきシートを作製した。パルプ全収率は 85~90%、リジェクトが 16~33%、フリーネスは 315~500 mL で、シート密度が 0.30~0.37 g/cm³、引張指数が 0.7~2.2 Nm/g、白色度が 66~79% であり、針葉樹材から作製した TMP シートに比べると、密度、強度が低い、未漂白でも高白色度のシートが得られた。用いたユーカリ材はポリフェノールを含む抽出成分が多く、暗褐色であるが、得られたシートの白色度が高い点が特徴的であり、ユーカリ材からの機械パルプ製造の優位性を示唆している。

そこで、作製したシートの光学安定性を、加速加熱処理および紫外線照射処理による PC 値によって評価した。その結果、加熱処理による PC 値の値は低く、

ポスター発表

印刷用紙としての利用が可能であった。しかし、紫外線照射処理では顕著な光退色性を示した。UV 顕微鏡分析の結果は、紫外線照射によってパルプ中のポリフェノール成分が着色構造に変化したことが示唆された。

今後、更なる化学前処理方法・条件の検討、光退色性の制御方法の検討などにより、ユーカリ材から KP ばかりではなく、CTMP の製造も実用化されることが期待される。

(東大院農生命 磯貝 記)

P-3 紙の引張変形挙動の可視化

—光透過画像を用いた画像相関法の応用—

(東大院農生命) ○中山智仁, 江前敏晴,

尾鍋史彦

材料の変形を解析する手法として、材料の持つ何らかの不均一パターンを抽出し、その移動量から各点の変位を解析する画像相関法が紙分野においても応用されている。不均一パターンとして紙表面にランダムパターンを印刷する方法は印刷自体が紙特性に影響する恐れがあること、また、レーザー照射時の散乱光の干渉によりできるスペックルパターンを用いる方法は光源と試料間の距離を一定に保つ必要があるため、面外変形や振動の影響を受け易いことなどから、本研究では紙の地合むらを利用した光透過画像による画像相関法の解析を試みた。

引張試験機装着試料の後方より光を当て、CCD カメラにより引張中試料の光透過像を捉え、平面座標(x, y)における 256 階調の明度を連続的に記録した。記録データは画像相関法のアルゴリズムを利用した自作のソフトにより解析した後、変形挙動をアニメーション表示することができる。また、デジタル信号の補完による解像度アップの検討を行った。

リテンションタイムを 0 秒および 120 秒とした地合の異なる 2 種の手抄紙の引張変形挙動を測定した結果、地合の善し悪しに関わらず光透過像により変形解析が可能であった。地合の良い紙においてもミクロの透過光変動が存在し、画像相関解析が可能であると考えられる。また、データ補完による解像度アップによりサブピクセル (1 ピクセル未満) レベルでの解析も可能であった。

「変形が大きい場合、画像の相関が低くなり、解析できない場合があるか」との質問に対し、そのような問題はなく、それ以前に紙が破壊するであろうとのことである。

(王子製紙 小高 記)

P-4 繊維組成分析法の検討

(日本製紙技術研) ○高橋みどり, 松下泰幸,

加納 直, 杉野光広,

宮西孝則

通常、紙あるいはパルプの繊維組成分析は、JIS または ISO にて規定されている染色による識別法が広く用いられている。しかし、この方法は、染色された繊維の微妙な色の違いを判別しなければならず、熟練を要するために、個人差が大きく、再現精度も悪い。

本報告では、針葉樹晒クラフトパルプ、広葉樹晒クラフトパルプ、機械パルプを用いた実験で、パルプのカッパー価並びにパルプを酸加水分解した後、高速液体クロマトグラフィーによってその糖組成を分析する方法から、繊維組成を精度よく算出する方法を見出した。填料等の無機物が含まれる紙試料にあつては、別途灰分の測定を行い、補正することによって繊維組成が分析される。また、過マンガン酸カリウムを消費するリグニン以外の物質を含む場合も別途分析して補正する必要がある。

従来の染色法に比べて精度がよく、個人差もほとんどないので、実用的には極めて有用な方法である。本報告で検討されたパルプ以外のパルプ、たとえば、非木材パルプや亜硫酸パルプなどにも適用できれば、和紙や経年図書・文書の繊維分析への応用も考えられ、新たな繊維組成分析の試験規格として採用されることもできよう。

(農工大農 岡山 記)

P-5 ヒドロペルオキシドからのフリーラジカル発生系の制御を利用したリグニン分解系の開発と応用

(京大木研)

○渡辺隆司, 本田与一,

桑原正章

(ウィーン工科大) Karin Fackler, Pongsak

Lamaipis, Ewald

Srebotonik, Kurt Messner

発表者らは、これまでに、ある種の白色腐朽菌が酵素から遠く離れた場所でリグニンを選択的に分解する特異な腐朽形態を持つことを見だし、有機ペルヒドロキシド由来の in situ フリーラジカル発生系が関与する機構を提唱している。本発表では、上記の機構に関する研究及びそのモデル系を発展させたラジカル発生系についての研究に基づき、銅錯体—有機ペルヒドロキシド系 (CuSO₄ 錯体— α -ブチルペルオキシド) を用いたカバ材の選択的脱リグニン挙動について報告があった。本方法は温和な条件下で実施できるため、新しいパルプ化法としての利用が期待される。

(物質研 広瀬 記)

P-6 蛍光 X 線元素分析法による紙面インキ量の測定と応用

(東大院農生命) ○濱田仁美, 江前敏晴,

尾鍋史彦

ニップ方式の印刷でインキ転移量を測定する方法は、試験印刷機を用いて印刷前後のインキロールの重量差を測定する方法が一般的であり、重量測定を行わなかった場合には、濃度計によって印刷/非印刷面の反射濃度差を測定し、これをインキ転移量の目安としている。しかし、濃度計による測定結果には依然としてその下地となっている紙の反射濃度が影響し、演者らの実験では微妙な転移量の違いは誤差範囲となり測定できなかった。そこで本研究では、藍インキに銅が含まれていることに着目し、蛍光 X 線元素分析により藍インキ内の銅のピーク強度を測定することで、インキ転移量を定量する方法を確立した。この方法の確立により、インキ転移量未知の印刷後のサンプルについても紙面の藍インキ量を測定できる。また、スーパーカレンダ処理により調製した平滑度の異なる紙に印刷し、インキロールの重量変化からインキ転移量を測定することによって、平滑性が高いほどインキ転移量が少なくなることを示した。

また、蛍光 X 線元素分析法の応用として、中空粒子配合塗工紙の印刷物のインキ量を測定した。その色彩科学的因子の変化は前述のインキ転移量と平滑性の関係から説明できた。印刷物の明度は、主にその下地にある塗工紙の平滑性によって決定されるが、中空粒子配合の塗工紙の場合は、インキ転移量の影響のみならず、塗工層の比散乱係数の上昇に伴い、塗工紙の明度がかなり上昇し、これも印刷物表面の明度上昇に影響を及ぼしたと考えられる。蛍光 X 線元素分析法により求めたインキ量と反射濃度の値の比較から、印刷/非印刷面の反射濃度差は紙面インキ量とは比例関係にはなく、蛍光 X 線元素分析法によるインキ量定量法は有効であることが示唆された。新しい紙面インキ転移量の測定法として、今後の検討が期待される。

(農工大農 岡山 記)

P-7 液状 AKD のサイズ特性

(東大院農生命) ○磯貝 明

(日本油脂油化学研) 浅倉一蔵

欧米では AKD, ASA の抄紙操業上及び紙品質の問題点を改善する目的で、液状 AKD として、アルケニルケテンダイマーが利用されつつある。アルケニルケテンダイマーは AKD と同様に比較的安定なカチオン性エマルジョンとして市販されているが、サイズ性付与効率で見ると AKD よりも、20~30% 低い。この原因として、アルケニルケテンダイマー中の屈曲性のアルケニル鎖では、AKD に比較してパルプ繊維表面の被覆面積が低下するためと提案されている。

本報告では、報告者らが既に ASA サイズ剤に関し

て「自動酸化—親水性基の導入—サイズ性低下」の機構を提案しており、アルケニルケテンダイマーのサイズ付与効率の低下原因の解明と共に、アルケニルケテンダイマーの他に液状分岐 AKD を加えて、各サイズ剤に対するサイズ挙動を検討している。

叩解した LBKP に各サイズ剤を配合し手抄きを行ったシートを 20℃ 乾燥後、105℃ で 30 分加熱処理した後のデータでは、同一紙中サイズ剤含有量で比較すると、AKD もアルケニルケテンダイマーも同程度のサイズ性付与効率を有することが判った。

また、抄紙 pH を変化させた系では、pH が 8.5 になるとサイズ剤の歩留まりも増加するが、炭酸カルシウムを加えた系ではサイズ剤の歩留まりの低下と、それ以上に大きなサイズ度の低下が認められた。

18 日間連続風当て試験ではアルケニルケテンダイマーと分岐 AKD サイズ紙で明瞭なサイズ度の低下が認められた。紫外線照射処理では、アルケニルケテンダイマーで明瞭なサイズ度、サイズ剤含有量の低下が確認されている。

本報告は従来から報告者らが提案している分子中に二重結合を持ったサイズ剤のサイズ度低下の機構が ASA だけでなくアルケニルケテンダイマーにも適用できる事が示唆されており、今後、サイズ度発現機構の統一見解解明に向けた研究を期待したい。

(三菱製紙 日比野 記)

P-8 アルミニウム化合物添加による紙の疎水化機構

(東京大農生命) ○加藤雅人、磯貝 明、

尾鍋史彦

本報告では広葉樹漂白クラフトパルプ (LBKP) を用いて作成した手抄き紙の硫酸アルミニウム (アラム) 添加による親水性の低下を測定することにより、その親水性低下におけるアルミニウム成分の役割を明らかに

懇親会

にしている。また、カルボキシ基のアルミニウム塩形成がセルロース系繊維の親水性に及ぼす影響について検討を行っている。

動的吸水試験の結果では、アラムを添加する事により水の吸収量が減少する事が確認され、これはアラムの添加により微細繊維分の歩留まりが向上し、紙層構造が密になった為であるとしている。また、脱脂パルプを用いた場合も LBKP と同様の挙動が観察されたことから、紙の疎水化は残存樹脂成分とは無関係であり、加熱により疎水性化も樹脂成分とアルミニウム成分の塩形成により起きた結果ではないとしている。

加熱処理の動的吸収挙動に及ぼす影響も、吸水量の減少として現れるが、これは繊維表面に定着したアルミニウム成分の化学変化により、繊維自体の親水性が低下したものと考えている。更に、繊維状カルボキシメチルセルロース (FCMC) を用いたモデル実験でも、加熱によりパルプ中のカルボキシル基のアルミニウム塩の増減は認められず、保水性測定値からもセルロース繊維表面に定着したアルミニウム塩が加熱処理により疎水化する事が裏付けられたとしている。

紙のサイジング性能に対するアルミニウム化合物の寄与に関しては古くから各種の提案がなされてきたが、理論的に完全に解明されている状態ではない。本報告

はこの難問に果敢に挑戦したものであるが、従来の考え方に一石を投じるものになろう。更なる解明と納得できる十分な裏付けが期待される。

(三菱製紙 日比野 記)

◎第 67 回紙パルプ研究発表会実行委員会

委員長	細谷 修二	森林総合研究所木材化工部成分利用科
副委員長	藤原 秀樹	日本製紙(株) 技術研究所
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	磯貝 明	東京大学大学院農学生命科学研究科
委員	岡山 孝之	東京農工大学農学部
委員	小高 功	王子製紙(株)製紙技術研究所
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

◎事務局より

第 67 回紙パルプ研究発表会の講演要旨集は、1 冊 3,000 円で販売しております。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。

2000 年 TAPPI 国際環境会議報告

紙パルプ技術協会 田口 徹

コロラド州の州都デンバー市のコロラドコンベンションセンターで、5月8日から10日まで「21世紀に向けてこれからの環境問題に道筋を付けよう」というテーマの下で開催された。今年は従来と違って、初日の午後はNCASI主催の全参加者対象の公開セッションに当てられた。

会議に報告された内容を見ると、生物処理に関する関心が年々高まっているようで、排水処理のみならずクラスターールの大気対策としてのMACTがらみで、KPのコンデンセートの処理にも微生物を使っていこうとする傾向が窺われる。又、初めてバイオサイドのセッションも設けられた。

その他、EPAからはPartners for the Environmentというパンフレットが会場に置かれていたが、内容は民間企業にEPAと協力して環境改善を図り、企業収益の向上を目指そうというもので、温暖化、環境ラベル、省エネルギー、環境会計、化学薬品他20のweb siteを用意して積極的な協力を呼び掛けていた。

米国内のエネルギー多消費型産業9業種の新技術開発を支援しているエネルギー省工業技術局からは、紙パルプを含む林産物の今後の発展と国際競争力確保を目的にAF&PAが作成したAgenda 2020に呼応して、現時点で進められている各種新技術を紹介する資料が多種類配布されていた。最終日に行われた地球温暖化のパネルディスカッションでは、ホワイトハウスの気候変動タスクホースの担当者が加わっていた。

このようにTAPPIという一民間工業団体の会議に、関連の国家機関が夫々に参画している状況を見ると、米国では製紙産業の国際競争力強化へ向けて、官民挙げて並々な決意で取組んでいることを強く感じた。

(本文 47 ページ)

2000 年国際パルプ漂白会議に参加して

日本製紙株式会社 技術研究所パルプ研究室 宮西 孝則

2000年6月27日から30日までの4日間にカナダのハリファックスで開催された国際パルプ漂白会議(2000 International Pulp Bleaching Conference)に参加する機会を得たので概要を報告する。

研究発表は、口頭発表が10のセッションで34件、ポスターが13のセッションで40件、合計73件の報告があった。

(本文 55 ページ)

第 67 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

第67回紙パルプ研究発表会は、平成12年(2000年)6月28日(水)~29日(木)の2日間、東京王子の北とぴあにおいて開催された。発表件数は、産・官・学各界から、口頭発表29件、ポスター発表8件、合計37件であった。参加者は347名だった。発表内容の概要をまとめた。

(本文 60 ページ)