



1 はじめに

従来、製紙用薬品(サイズ剤、紙力剤)の効果の発現は、紙中にどれだけの薬品が存在しているか、そして、硫酸バンドなどの発現助剤が併存しているか、に左右されるとの考え方があった。そのため、薬品の存在量を分析し、歩留まりが良いかを調べ、その結果から、歩留まりを高くするにはどのような手段があるかを考えてきた。この時の薬品の定着量を確かめる手法としては、サイズ剤の場合、溶剤抽出後に液体クロマトグラフ法で分析する、あるいは熱分解ガスクロマトグラフ法による定量分析が行われている。また、ポリアクリルアミド系紙力剤はポリマー中の窒素に着目し、ケルダール法や酸化分解・化学発光法などにより求めた窒素含有量から紙中紙力剤量を定量することが行われている。

一方、近年、メーカーでの原料古紙の悪化、コストダウン、環境問題への対応という流れの中で、少量で効果を発現する薬品が求められている。この流れの中で、定着量を調べるだけの発想から脱却し、紙中での微小な部分の薬品の存在形態と定着状態を調べる中から、効果発現のメカニズム解明のための手がかりを得て、新規な薬品の開発に活用

2 両性紙力剤について

両性紙力剤は、カチオン性モノマーと同時にアニオン性モノマーを共重合させたものであり、プラスとマイナスの両方の電荷を有する。そのため、両性紙力剤は特定の条件(pH、電導度)において

すべきであると考え、これまでサイズ剤については、ESEM(環境制御型電子顕微鏡)やSPM(走査型プローブ顕微鏡)を用いて、微小部におけるパルプ繊維への定着状態の分析を進めてきた。

紙力剤については、紙力剤を塗工した紙のXPS(X線光電子分光装置)による分析から、紙力剤の分子量が高い程、パルプ繊維表層に歩留まっていることが分かった。また、紙力剤を内添した紙のESEMによる観察によって、両性紙力剤の添加によりパルプ繊維間の強度が高くなることが分かった。しかしながら、パルプ繊維表面の微小な部位における紙力剤の定着状態の直接観察については確証が得られていない。

両性紙力剤は水溶液中でポリイオンコンプレックス(PIC)を形成していると考えられており、それに着目して位相差顕微鏡、及びSPMによる水溶液中におけるPICの形態、及びパルプ繊維への定着過程の観察を試みた。さらに、顕微ラマン分光装置により、成紙中におけるPICの分布分析も実施した。その結果、PICのパルプ繊維への定着状態を確認できたため、以下に報告する。

白濁化する性質を有している。この現象は、反対の電荷を持ったポリマー同士が静電相互作用により凝集し、不溶化したためと推定している。しかしながら、PICの実際の形態やパルプ繊維への定着挙

動は明らかになっていない。両性紙力剤はPICを生成する条件で効果を発揮しやすいため、パルプ繊維に対して、どのような形態で、どの部分に定着してい

るのかを明らかに出来れば、新規な紙力剤を設計していく上で非常に重要な知見になると考えられる。

3 水溶液中におけるPICのパルプ繊維への定着挙動の位相差顕微鏡観察

位相差顕微鏡とは、光が透過する際の位相の差(屈折率の差)をコントラストに変換して観察する手法である。通常の明視野像では観察出来ない微小な構造を、染色等の前処理無しで鮮明に観察すること

が出来る。光学顕微鏡の一種であるため視野が広く、水溶液中の観察も容易である。この特性を利用して、水溶液中におけるPICの状態、及びPICのパルプ繊維への定着挙動の観察を試みた。

3-1 両性紙力剤水溶液の観察

まず、両性紙力剤水溶液の観察を試みた。両性紙力剤水溶液は水酸化ナトリウム水溶液を滴下することでpH調整を行い、微濁から白濁までの各水溶液の状態の観察を実施した。なお、本報で使用した両性紙力剤はアクリルアミド系ポリマーであり、pH5~8の領域で、肉眼で強く白濁して見える製品を評価に用いた。また、水溶液の電導度は硫酸アンモニウムを添加することで調整を行った。

図-1に低電導度(約0.2mS/cm)での観察結果を示す。pHを高くして水溶液が微濁状態(pH4.5)になるとφ約2μmのPICと考えられる微粒子の生成が認められた。さらにpHを上げて白濁状態(pH5.5)になると、微粒子が凝集していく様子を観察することが出来た。次に

現場での抄紙系を想定して高電導度(約3mS/cm)での観察を実施した。その結果、電導度の高い状態においても凝集の様子は変わらず、まずφ約2μmの粒子が生成し、pHが高くなるにつれて凝集体を形成することが分かった。この微粒子は他の両性紙力剤でも同様に観察され、大きさもほぼ同じであることが判明した。

また、確認のため、同様の検討をカチオン性紙力剤においても実施したが、位相差顕微鏡レベルで確認できる大きさの微粒子は生成しないことが分かった。以上より、肉眼で観察される両性紙力剤水溶液の濁りはPICの生成によるものであり、白濁の程度はPICの凝集の程度に起因していることが分かった。



図-1 位相差顕微鏡による水溶液中のPICの観察

紙中薬品の分布状態の分析 ～両性紙力剤のパルプ繊維への 定着状態の可視化～

開発統轄部 開発推進部
井口 文明

3-2 PICのパルプ繊維への 定着状態の観察

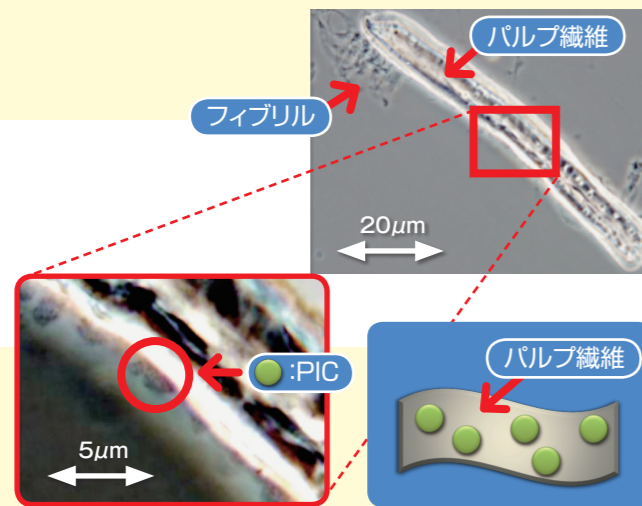


図-2 パルプ繊維へPICが定着した様子(位相差顕微鏡像)

両性紙力剤は特定のpHの希薄水溶液中でPICを形成することが分かったため、次にPICのパルプ繊維への定着状態の観察を試みた。パルプスラリーと、pHを調整して白濁状態となっている両性紙力剤水溶液を混合・攪拌し、十分に静置した後に観察を行った。その結果、図-2に示すように、水溶液中においてパルプ繊維の表面にφ約2μmの大きさのPICが定着している様子を捉えることが出来た。また、PICはパルプ繊維表面よりもパルプ繊維から伸びているフィブリルに、より多く存在していることが分かった。

3-3 PICのパルプ繊維への 定着過程の観察

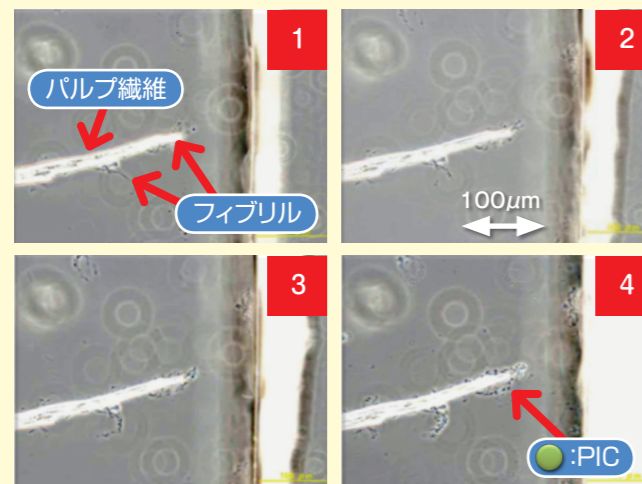
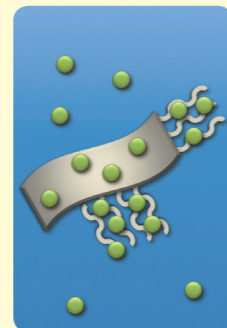


図-3 PICのパルプ繊維への定着過程のin-situ観察(位相差顕微鏡像)

パルプスラリーを静置した後の状態に引き続き、パルプ繊維にPICが定着する過程の観察を試みた。その結果、図-3に示すように、パルプ繊維表面にもPICは定着していくが、フィブリル部の方がより多く定着する様子をin-situで観察することが出来た。また、比較のためガラス繊維やポリプロピレン繊維でも同様の検討を行ったが、PICは全く定着しないことが分かった。その原因としては、ガラス繊維やポリプロピレン繊維表面は表面が極めて平滑であり、パルプ繊維のようにフィブリルでPICを物理的に捕集することが出来ないためではないかと推測される。



4 パルプ繊維へ定着したPICのSPM観察

位相差顕微鏡を用いることで、水溶液中でのPICの凝集状態やパルプ繊維へ定着して行く過程を経時的に観察することが可能となった。一方で、位相差顕微鏡の空間分解能は光の波長により制限されているため、さらに微小な領域を観察することは原理的に出来ない。そこで、光学的な制約が無いSPMにより、PICの

詳細構造、及びPICとパルプ繊維との相互作用に関する考察を試みた。またPICが定着したパルプ繊維の、水溶液中、及び乾燥後での形態の相違についても考察を試みた。SPMは、微小なプローブを共振周波数付近で振動させながら試料最表面を走査して、形状や種々の物性に関する情報を取得する装置である。

4-1 水溶液中におけるPICの パルプ繊維への定着状態の観察

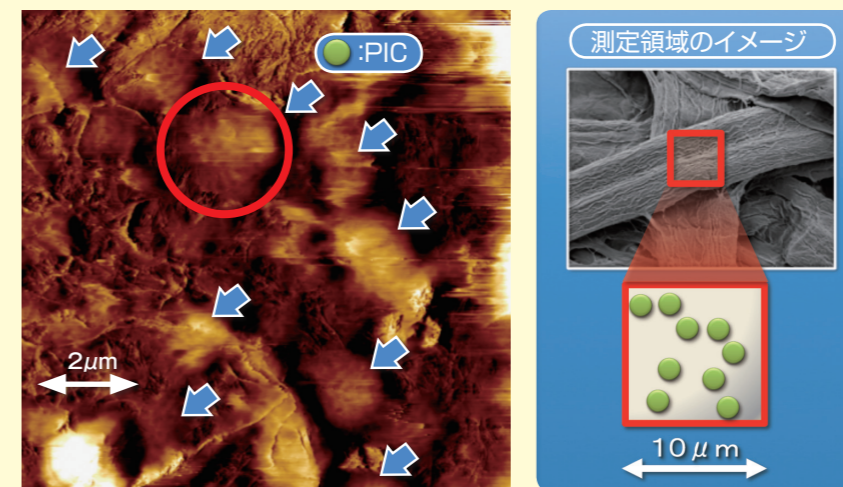


図-4 水溶液中におけるPICのパルプ繊維への定着状態(SPM: Phase Image)

パルプスラリーのみを水溶液中に分散させた場合、予想通りパルプ繊維表面はフィブリルのみが観察された。一方、両性紙力剤水溶液をパルプスラリーに添加した場合、図-4に示すように、パルプ繊維上にφ約2μmの球状物質が観察されることが分かった(SPM:Phase Image)。この球状物質の大きさは位相差顕微鏡で観察されたPICと同じ大きさであり、かつパルプスラリーのみでは観察されないことから、SPMで観察される球状物質は、パルプ繊維表面に定着したPICであると考えられる。また、単一のPICの内部に、さらにφ約300nmの微細な構造が新たに認められた。この微細構造の詳細はまだ明らかになっていないが、分子量から考えて、より単一ポリマーに近い状態の構造体ではないかと推定している。

紙中薬品の分布状態の分析 ～両性紙力剤のパルプ繊維への 定着状態の可視化～

開発統轄部 開発推進部
井口 文明

4-2 乾燥前後のパルプ繊維、 及びPICの状態のSPM観察

一連の考察により、水溶液中におけるPICの存在状態、及びパルプ繊維への定着状態の可視化が可能になった。そこで更に踏み込んだ分析を試みた。PICが定着しているパルプ繊維において、乾燥前後で全く同じ部位を観察することが出来れば、パルプ繊維自身やPICの乾燥に伴う状態変化を評価することができるのではないかと考えた。

試料台の工夫や他の分析機器を併用した結果、SPMの視野レベルで全く同じ部位を観察することが可能になった。

図-5に、乾燥前後における、PICが定着しているパルプ繊維一本の表面の、

広域(40×10 μ m)での観察結果(SPM: Topographic Image)を示す。その結果、水溶液中では乾燥後と比較して、パルプ繊維表面のフィブリルが非常に毛羽立っている様子が観察された。一方、乾燥後の観察では、共焦点レーザー顕微鏡や電子顕微鏡で観察する場合と同じく、パルプ繊維表面に大きく皺が寄り、フィブリルはパルプ繊維に貼り付いた状態になっていることが分かった。このことから、水溶液中におけるフィブリルの毛羽立ちは、パルプ繊維間の物理的な結合に寄与している可能性があるものと考えられる。



図-6 PICの乾燥前後の状態変化
*乾燥前後で全く同じ場所を観察 (SPM: Phase Image)

同様に、PICの乾燥前後における状態観察を実施した。結果を図-6(SPM: Phase Image)に示す。その結果、水溶液中で観察されていたPICは乾燥後は嵩が著しく減少することが分かった。断面プロファイルによる解析から、PICの嵩は400nm程度低くなっていることが分かった。嵩の減少の原因は、PIC内部に保持されていた水が、乾燥により蒸発したものと考えられる。

そしてPICが定着している部位は、フィ

ブリルが僅かに被覆された状態となっていることが分かった。これまで、紙中紙力剤の可視化をSPMにて検討した際、乾燥後の観察において、本報と同じくフィブリルが被覆されたように見える部位が観察されており、ブランク紙との比較から紙力剤の定着箇所と推定していたが、断定するには至らなかった。今回の、同一箇所における、乾燥前後のPICの状態変化の観察から、確かにPICが定着している場所であると確認することが出来た。

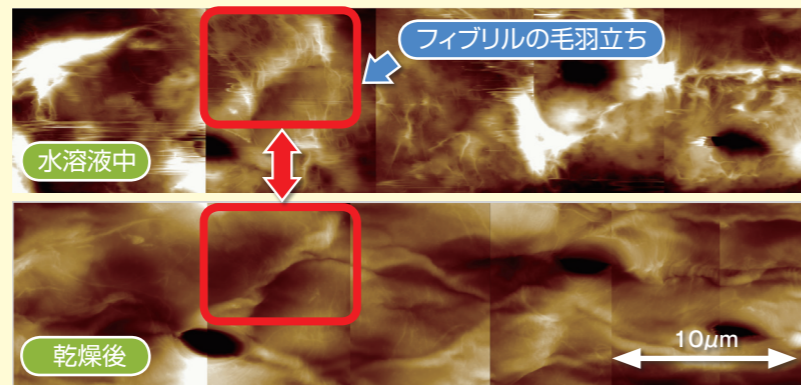


図-5 パルプ繊維の乾燥前後の状態変化
*乾燥前後で全く同じ場所を観察 (SPM: Topographic Image)

5 顕微ラマン分光装置による 紙中両性紙力剤の同定、及び分布分析

位相差顕微鏡やSPMで観察された球状物質は、PICと考えられるが、両性紙力剤であることを確認するには、別途、分光分析による検証が必要であると考えた。そこで、顕微ラマン分光装置により、成紙状態において定着している両性紙力剤の分析を試みた。顕微ラマン分光装置は、試料にレーザー光を入射させた際に生じる散乱光のうち、入射光に対して波長が長くなる Stokes 散乱光を分光する装置である。

両性紙力剤の内添率は0.19%対パルプと、実用レベルの添加濃度とした。両性紙力剤は、位相差顕微鏡、及びSPMで評価に用いたものと同じものを使用した。

まず顕微ラマン分光測定に先立ち、FT-IR(フーリエ変換赤外分光装置)による定性・定量分析を実施した。その結果、1600cm⁻¹付近に両性紙力剤中のC=O伸縮振動の特性吸収が検出され、両性紙力剤の添加濃度に対して正の相関があることを確認した。

このFT-IRの分析結果に基づき、顕微ラマン分光装置による両性紙力剤内添紙(0.19%対パルプ)の分析を実施した。その結果、図-7に示すように、FT-IRと同じく1600cm⁻¹付近に両性紙力剤由来のラマン散乱が検出されることが分かった。さらに紙表面のパルプ繊維を500nmの間隔で三次元的に走査してラマン散乱を取得した。

そして、2900cm⁻¹付近に現れるC-H伸縮(セルロース由来)の散乱ピークと、1600cm⁻¹付近に現れるC=O伸縮(両性紙力剤由来)の散乱ピークをマーカーにして三次元画像を再構成した。その結果、図-8に示すようにパルプ繊維表面の凹凸形状を明瞭に観察することが出来た。また、同時に両性紙力剤がφ1~2 μ mの微粒子としてパルプ繊維の表面に定着している様子を可視化することができた。以上より、位相差顕微鏡やSPMで観察された微粒子は、確かに両性紙力剤由来のPICであることを確認することができた。

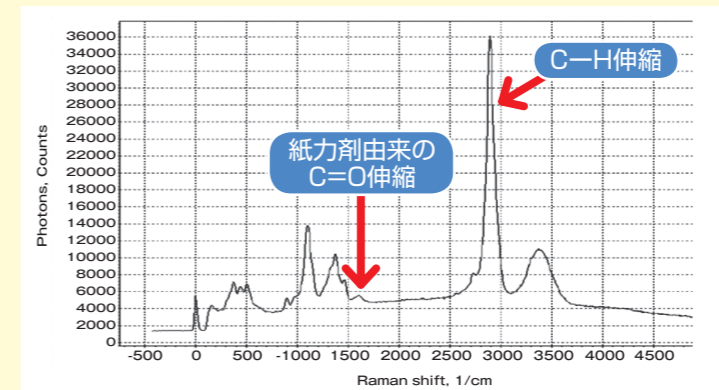


図-7 両性紙力剤内添紙のラマンスペクトル

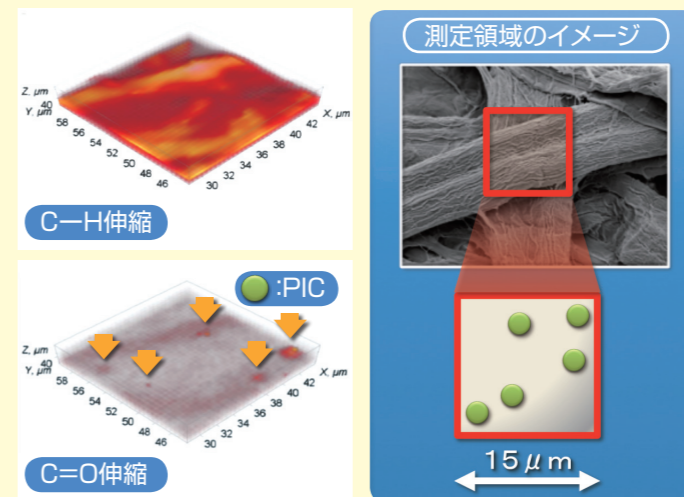


図-8 顕微ラマン分光装置による、パルプ繊維表面のイメージング像

紙中薬品の分布状態の分析 ～両性紙力剤のパルプ繊維への 定着状態の可視化～

開発統轄部 開発推進部
井口 文明

6 まとめ

位相差顕微鏡、SPM、及び顕微ラマン分光装置を用いた一連の考察により、両性紙力剤の水溶液中での存在状態やパルプ繊維への定着状態について可視化することが出来た。本検討により両性紙力剤ポリマーは微粒子(PIC)として定着していることが分かった。

最後に、まとめとして本検討により得られた知見を元にして、PICのパルプ繊維への定着過程の考察を試みた(図-9)。水溶液中に存在している両性紙力剤ポリマーは特定の条件(pH、電導度)で凝集してPICを生成する。そして、ポリマーに組み込まれたイオン性官能基によ

るイオンの相互作用、及びパルプ繊維表面のフィブリルによる物理的な捕集作用も加わって、PICはパルプ繊維に定着する。そして、乾燥時にフィブリル同士の絡み合いにPICによる接着効果が加わり、パルプ繊維間の接着強度を高めているのではないかと考えられる。

今後、実験方法を工夫して実際の抄紙条件に近づけていくことで、さらに確度の高い考察を行うことが出来ると考えられる。そして、得られた分析的知見を新製品の開発に活かして、製紙業界の発展に貢献していく所存である。

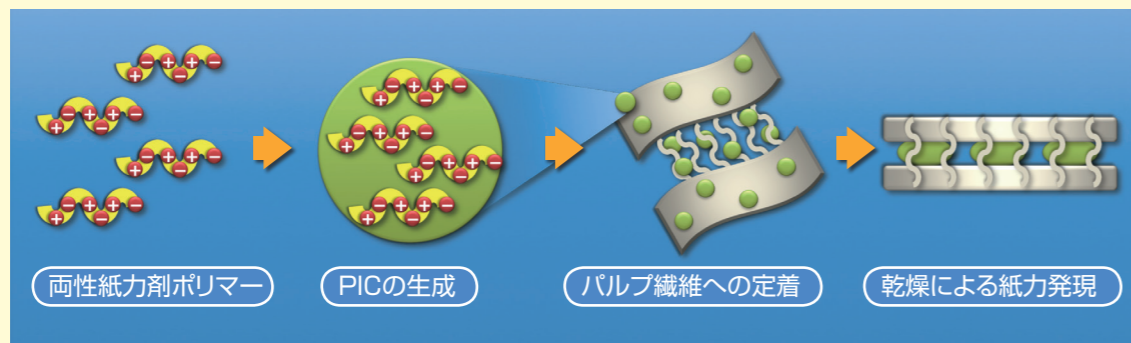


図-9 両性紙力剤のパルプ繊維への定着過程の模式図