

博士論文

チューブ・フロー・フラクシヨネーターを用いた  
パルプスラリーの新規分析法の開発

瀧瀬(福岡) 萌

## 第1章 緒言

1.1 紙と無機物	2
1.1.1 紙とは	3
1.1.2 紙の用途	3
1.1.3 紙の添加物	5
1.1.4 紙への無機物の充填 (填料の利用)	6
1.1.5 填料の粒径ならびに粒形が与える影響	8
1.1.6 紙の高灰分化	13
1.1.7 セルロースと無機分の複合体 (ルメンローディング、ファイバーローディング)	15
1.2 紙料中の物質の定着/凝集挙動	16
1.2.1 凝集剤・凝結剤の添加と紙料の凝集メカニズム	16
1.2.2 填料・繊維の凝集挙動の評価法	17
1.3 粘着異物の評価法	20
1.3.1 粘着異物の発生源とその成分	20
1.3.2 粘着異物の分類と製紙工程における対策	22
1.3.3 粗大粘着異物の評価法	23
1.3.4 微細粘着異物の評価法	26
1.4 分級分析法	29
1.4.1 分離・分級分析法	29
1.4.2 紙パルプ分野における分離・分級分析法	32
1.4.3 チューブ・フロー・フラクシオネーター (TFF) の分級原理	34
1.4.4 本研究で用いたフラクシオネーター	35
1.4.5 光学式濃度計の測定原理	37
1.4.6 フラクシオネーターの測定・解析条件	38
1.5 本研究の目的	39
1.6 紙物性の評価法	42

## 第2章 薬品添加による填料と繊維の凝集/定着状態の分析

2.1 緒言	44
2.1.1 紙料中の物質の定着/凝集挙動の分析法	44
2.1.2 本章の目的	44
2.2 実験	44
2.2.1 原料	44
2.2.2 実験手順	45
2.2.3 CCD カメラ画像を用いた分析	45
2.2.4 光学式濃度計の流出曲線を用いた分析	46
2.2.5 手抄き	46

2.3 結果と考察	47
2.3.1 CCD カメラ画像を用いた分析	47
2.3.2 光学式濃度計の流出曲線を用いた分析	54
2.3.3 手抄きシートの物性評価	58
2.4 本章全体の考察	63
2.5 本章のまとめ	64

### 第3章 薬品添加による微細粘着異物の繊維への定着状態の分析

3.1 緒言	66
3.1.1 脱墨パルプ (DIP) 中の粘着異物	66
3.1.2 蛍光標識法	66
3.1.3 微細粘着異物の分析法	67
3.1.4 本章の目的	67
3.2 実験	67
3.2.1 原料	67
3.2.2 実験手順	68
3.2.2.1 フラクシオネーターならびに蛍光顕微鏡を用いた実験	68
3.2.2.2 疎水性物質の転写実験	69
3.3 結果と考察	69
3.3.1 フラクシオネーターで分級後のサンプルの蛍光顕微鏡観察	69
3.3.2 CCD カメラ画像ならびに光学式濃度計を用いた分析	71
3.3.3 疎水性物質の転写実験	73
3.4 本章全体の考察	75
3.5 本章のまとめ	76

### 第4章 炭酸カルシウムを複合化した繊維の複合化状態の分析

4.1 緒言	79
4.1.1 紙への無機物の充填ならびにパルプと無機物の複合体	79
4.1.2 パルプと炭酸カルシウムの複合体および微粒子炭酸カルシウムの合成法	79
4.1.3 ウルトラファインバブル (UFB)	80
4.1.4 本章の目的	85
4.2 実験	85
4.2.1 原料	85
4.2.2 実験装置	85
4.2.3 実験手順	86
4.2.3.1 パルプと微粒子炭酸カルシウムの複合体の合成	86
4.2.3.2 炭酸カルシウムを混合したパルプサンプルの作製	86

4.2.3.3	パルプ繊維に対するウルトラファインバブル処理実験	87
4.2.3.4	SEM 観察	87
4.2.3.5	動的濾水性試験機 (DDA) を用いた歩留実験	87
4.2.3.6	フラクショネーター分析	88
4.2.3.7	手抄き実験	88
4.3	結果と考察	88
4.3.1	針葉樹漂白クラフトパルプ (NBKP) と炭酸カルシウムの複合体の合成	88
4.3.2	針葉樹漂白クラフトパルプ (LBKP) と炭酸カルシウムの複合体および混合物の合成	89
4.3.3	パルプ繊維に対するウルトラファインバブル処理実験	91
4.3.4	動的濾水性試験機 (DDA) を用いた歩留実験	92
4.3.5	フラクショネーター分析	92
4.3.5.1	CCD カメラ画像を用いた分析	92
4.3.5.2	画像解析	94
4.3.5.3	各 FR (フラクション) の SEM 観察	95
4.3.5.4	各 FR (フラクション) の固形分ならびに灰分測定	95
4.3.6	手抄きシートの物性評価	96
4.4	本章全体の考察	101
4.5	本章のまとめ	102
<b>第 5 章 総括</b>		
5.1	本論文の総括	105
5.2	今後の展望	107
引用文献		108
本論文に関連する投稿論文		121
本論文に関連する学会発表		121
本論文に関連する特許		122
謝辞		123



# 第 1 章

## 緒言

## 1.1 紙と無機物

### 1.1.1 紙とは

紙とは、日本工業規格 (JIS) によれば「植物繊維その他の繊維を膠着<sup>こうちやく</sup>させて製造したもの」のことである<sup>[1]</sup>。この「植物繊維」として現在の紙づくりに最も多用されているのは木材から製造したパルプ繊維 (木材パルプ) であるが、19 世紀半ばにドイツにおいて木材パルプの製造技術が開発されるまでは、ボロ布や非木材繊維 (藁、コウゾ、ミツマタなど) が紙の原料として使用されていた<sup>[2]</sup>。

ここで製紙の歴史について簡単に述べると、紙づくりの技術は紀元前 1~2 世紀に中国で発明されたとされている。日本には 7 世紀頃 (飛鳥時代) に伝来したと言われており、明治時代に西洋式の製紙法 (機械式の連続抄紙) が導入されるまでは日本独自の技術で紙が作られていた。この日本独自の手法で作られる紙が「和紙」であり、西洋式の製紙法で作られた紙は「洋紙」と呼ばれる。なお、本論文で以降「紙」と表記したものは「洋紙」に分類されるものとする。

和紙・洋紙いずれの製法にも共通することが、「水に分散させた繊維を網の上に並べ、脱水・搾水後、乾燥させてシート状にする」という点である。一般的な洋紙の製造工程の概略図を Fig. 1-1<sup>[2]</sup>に示す。本図に示されているとおり、木材パルプはその製法によって、化学パルプ (Chemical pulp: CP)、機械パルプ (Mechanical pulp: MP)、脱墨パルプ (Deinked pulp: DIP)、の 3 種類に大別することができる。CP は化学的な反応によって木材を分解して取り出したパルプのことで、苛性ソーダ等のアルカリ性薬剤を用いるクラフトパルプ (Kraft pulp: KP) や、亜硫酸液を使うサルファイトパルプ (Sulfite pulp: SP) などがある。MP は物理的な力によって木材を分解し取り出したパルプ繊維のことであり、DIP は一度紙になったものを再度溶解後、洗浄して得られるパルプ繊維のことである。

Fig. 1-1 には示されていないが、実際の製紙工程においては、パルプ繊維を「叩解」したり、パルプ繊維以外の様々な薬品や無機物を配合したりしてから使用することが多い。ここで叩解とは、繊維を機械的に潰したり切断したりすることを言い、繊維を柔軟化 (内部フィブリル化) したり繊維表面を毛羽立たせたり (外部フィブリル化) することで、紙に成形された際の繊維間の結合面積を増大し、強度や平滑性を上げたり透明性を出したりするために行われる。紙づくりの際に添加される各種添加物については 1.1.3 以降で後述する。

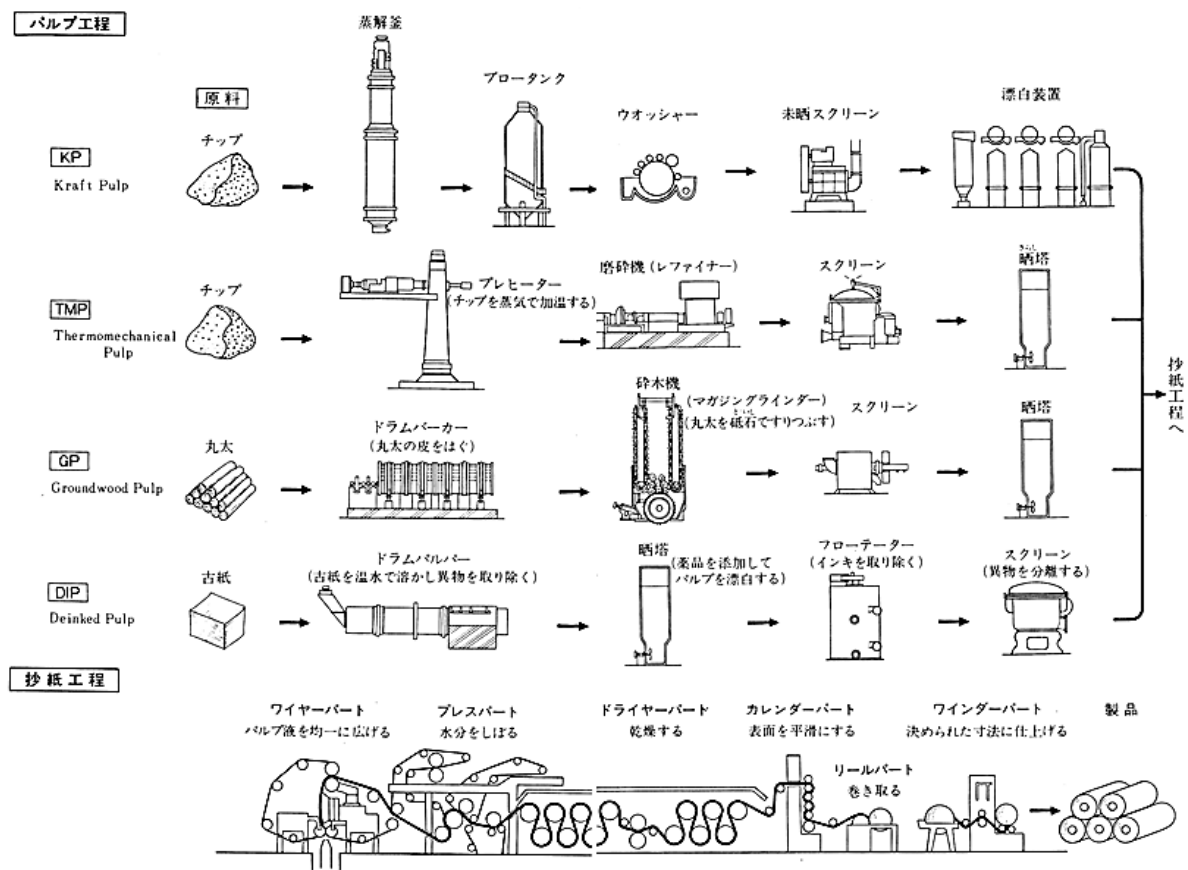


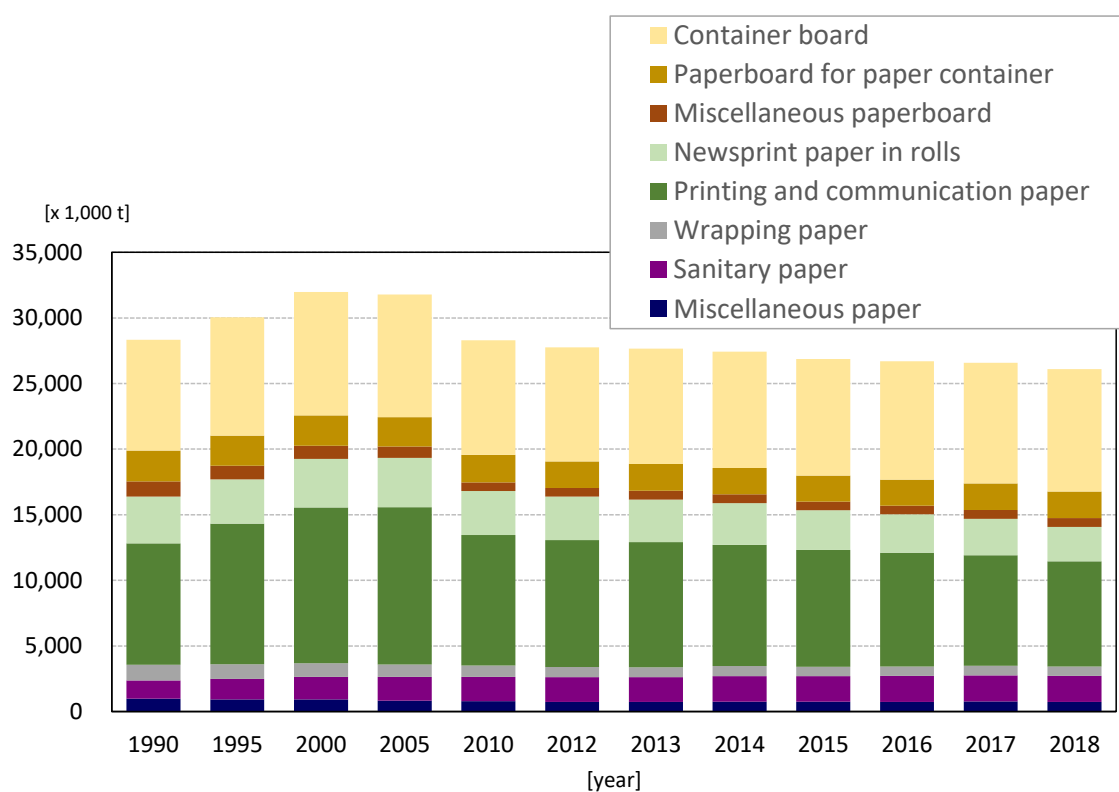
Fig. 1-1 Process flow of papermaking.<sup>[2]</sup> (©1985 技報堂出版株式会社)

### 1.1.2 紙の用途

紙の主な使い方としてよく 3W (write, wrap, wipe) という表現が使われる。1.1.1 で述べた「和紙」の場合、この 3W 全てを同一の紙で行うことが可能で、古くより日本では「懐紙」と呼ばれる紙を携帯し、場面に応じて使い分けていた。一方の「洋紙」の場合は、用途ごとに作り分けられ、使用する原料も製造機も大きく異なる。経済産業省による洋紙の分類では、新聞巻取紙、印刷・情報用紙、包装用紙、衛生用紙、雑種紙、ダンボール原紙、紙器用板紙、雑板紙、の 8 種に分けられており (Table 1-1)、それぞれの国内需要の変遷は Fig. 1-2<sup>[3]</sup>に示すとおりである。近年は、E コマース (通信販売) によるダンボール原紙の需要が増加しており、また脱プラスチックの動きによりパッケージ関連での紙の需要は伸びつつある<sup>[4]</sup>。他方、新聞用紙ならびに印刷・情報用紙といった印刷用途の紙の需要については、情報媒体の電子化による減少が進んでいる。しかしこれら印刷用紙は、需要の総量から見れば未だ紙全体の需要の半数近くを占めており、洋紙系の製紙会社の主力製品となっている。

**Table 1-1** Categories and examples of paper

Category	Commodity	Examples
Paper	Newsprint paper in rolls	Newspaper
	Printing and communication paper	Magazine paper, paper for plain paper copy, recording paper
	Wrapping paper	Wrapping paper, kraft paper bag, paperbags
	Sanitary paper	Toilet tissue paper, facial tissue
	Miscellaneous paper	Cigarette papers, baking paper, laminate base paper
Paperboard	Container board	Liner board, corrugating medium
	Paperboard for paper container	Confectionery box, gift box
	Miscellaneous paperboard	Building paperboard, tube and core paperboard



**Fig. 1-2** Historical changes in domestic demands of paper and paperboard in Japan. Statistics are provided by Japan Paper Association.<sup>[3]</sup>

### 1.1.3 紙の添加物

1.1.2 に記したとおり、紙は用途に応じて作り分けられる。そして紙は、その多くが木材パルプを主原料にして製造される。したがって、用いる木材の種類やパルプ化の方法、ならびに叩解度合いを変える事で、紙の風合い（やわらかさ、色味、平滑度、透明度など）を変えることができるが、それだけで表現できる品質には限界がある。そのため、紙の製造時には「内添」もしくは「外添」という形で種々の薬品や無機物が添加される。ここで、内添とは抄紙ワイヤー上で脱水されるまでの間（ウェットエンドパート）のスラリー状の紙料に添加することを言い、外添は脱水してシート状になった紙料に添加することを指す。

内添による紙の高機能化は木材パルプ特有の技術であり<sup>1)</sup>、約 99% 水である紙料中に数 ppm ～ 数% という極微量の添加剤を加えるだけで、紙の品質や製紙時の操作性を大きく改善できる画期的な技術である。逆に言えば、極微量の添加で品質も操作性も大きく変わってしまうことから、このコントロールが製紙工程の中で大きな鍵となる。

内添に用いられる薬品や無機物には、凝結剤や凝集剤（歩留向上剤：歩留剤）、サイズ剤、乾燥紙力剤、湿潤紙力剤、填料など様々ある（Table 1-2）。なお、凝結剤や凝集剤は物質同士を結合してフロック化させるための電解質かつ／もしくは高分子化合物（ポリマー）であり、サイズ剤は紙の吸水性を抑制してインキの滲み等を防止するために添加される薬剤である。乾燥紙力剤はヒドロキシ（-OH）基やアミド（-CONH<sub>2</sub>）基、アミノ（-NH<sub>2</sub>）基などを多く有するポリマーで、パルプ表面に定着し、乾燥後の繊維間に形成される水素結合量を増加させることで紙の強度を向上させる薬品であり、本論文で以降「紙力剤」と記す場合は乾燥紙力剤を指すこととする。湿潤紙力剤はパルプと薬品、もしくは薬品自身が架橋することで、水に濡れた際の紙の強度を向上させる薬品であり、填料については次節以降で詳説する。これらの中で本論文では、凝結剤や凝集剤を添加した時の紙料の凝集挙動や、繊維と填料の定着・分散状態に着目していく。

**Table 1-2** Internal additives used in the paper industry

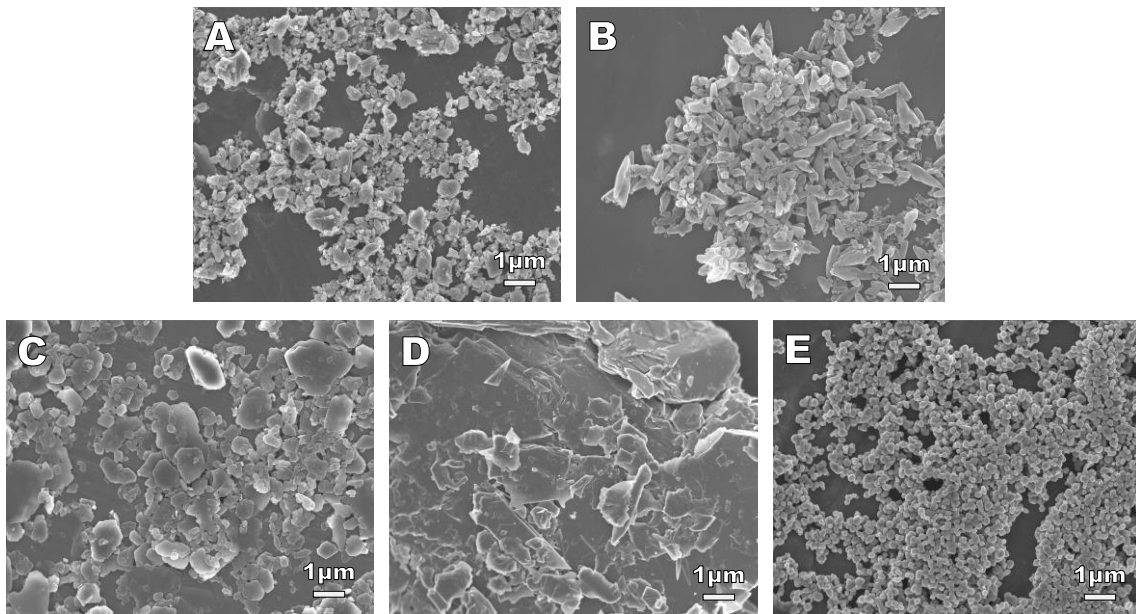
	Functions	Examples
Coagulant / flocculant (retention aid) / drainage aid	Fixing fine fibers, fillers, various chemicals, pitch components etc. in the paper matrix	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aluminium sulfate (alum)</li> <li>• Polyaluminium chloride (PAC)</li> <li>• Diallyldimethylammonium chloride (DADMAC)</li> <li>• Polyethylenimine (PEI)</li> <li>• Polyacrylamide (PAM)</li> <li>• Polyvinylamine (PVAm)</li> </ul>

Dry strength resin	Improving dry strength through improving fiber-fiber bonding	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Starch</li> <li>• Polyacrylamide (PAM),</li> <li>• Polyvinylamine (PVAm)</li> </ul>
Wet strength resin	Improving wet strength through improving fiber-fiber bonding	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polyamide-polyamine-epichlorohydrin resin (PAE)</li> <li>• Melamine formaldehyde resin (MF)</li> <li>• Urea formaldehyde resin (UF)</li> </ul>
Sizing agent	Increasing the resistance to penetration of water	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rosin</li> <li>• Alkyl ketene dimer (AKD)</li> <li>• Alkenyl succinic anhydride (ASA)</li> </ul>
Inorganic particle (filler)	Increasing opacity, brightness and smoothness	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Calcium carbonate</li> <li>• Kaorine (clay)</li> <li>• Talc</li> <li>• Titanium dioxide</li> </ul>
Coloring agent	Adjusting the color	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Colored dye</li> <li>• Fluorescent dye</li> <li>• Colored pigment</li> </ul>
Defoamer	Antifoaming and defoaming of paper slurry	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Higher alcohol</li> <li>• Surfactant</li> <li>• Silicone</li> </ul>
Antislime agent (slimicide)	Sterilization of microorganisms	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aldehyde</li> <li>• Bromine</li> <li>• Quaternary ammonium compound</li> </ul>

#### 1.1.4 紙への無機物の充填 (填料の利用)

上述したとおり、紙の品質を向上させるための添加物の一つに無機物 (填料) がある。填料としてよく用いられる無機物としては、炭酸カルシウム、カオリン (クレー)、タルク、二酸化チタンなどが挙げられる<sup>[6]</sup> (Fig.1-3、Table 1-3)。これら填料の使用によって期待できるメリットとしては、地合いの良化、白色度や不透明度ならびに光沢度の上昇、触感の改良、印刷適性や寸法安定性の良化、コスト削減などがあり<sup>[7,8]</sup>、目的に応じて使用する無機物が選択される。例

えば、高い屈折率を有する二酸化チタンは紙の隠蔽性（不透明度）を向上させるのに非常に有用であり、辞書用紙（インディアペーパー）のように印字の裏抜けがないことを高度に求められるような紙に用いられるが、価格が高いという欠点を有する。Table 1-4 に、主な填料の参考価格<sup>[9]</sup>を示す。一方、屈折率は低～中程度であるものの、白色度が高く安価なため現在の製紙産業に欠かせない存在になっているのが炭酸カルシウム（炭カル）である。炭酸カルシウムは、重質炭酸カルシウム（重カル、GCC: Ground calcium carbonate）と軽質炭酸カルシウム（軽カル／合成炭酸カルシウム／沈降炭酸カルシウム、PCC: Precipitated calcium carbonate）の2種類に大別され、前者は天然石を粉砕によって細かくしたものの、後者は化学的に合成したものを指す。日本には炭酸カルシウム質の岩石が豊富に存在するため、昔から重カルが用いられることが多かったが、重カルには抄紙時のワイヤー磨耗が激しいという欠点がある<sup>[10]</sup>。一方の軽カルは、重カルに比べてワイヤー磨耗性が小さく、合成時の条件を調整することで好ましい粒径や粒形のもので得られる<sup>[11-14]</sup>という利点があるものの、一般的にコストが高いという欠点がある。しかし 1980 年代頃から盛んになり始めた紙の中性化<sup>[10, 15]</sup>に伴い、炭酸カルシウムの使用量が増加する中で、1990 年代には各製紙工場の製紙プロセスの中で一種の副産物として軽カルを製造できるようになった<sup>[16, 17]</sup>ため、現在は軽カルが広く使用されている。



**Fig. 1-3** Electron micrographs of some common fillers (x10,000); (A) ground calcium carbonate, (B) precipitated calcium carbonate, (C) kaolin, (D) talc, (E) titanium dioxide.

**Table 1-3** The properties of major papermaking fillers

Species	Mineral composition	Brightness (%)	Specific gravity	Refractive index	Mohs' hardness
Calcium carbonate (Calcite)	CaCO <sub>3</sub>	95–100	2.72–2.94	1.49–1.66	3.0–4.0
Kaolin	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	80–90	2.60–2.63	1.56–1.57	2.0–2.5
Talc	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	90–97	2.70–2.80	1.54–1.59	1.0–1.5
Titanium dioxide (Rutile)	TiO <sub>2</sub>	98–99	4.23–5.50	2.61–2.90	6.0–6.5
Barium sulfate	BaSO <sub>4</sub>	95–98	4.20–4.50	1.64–1.65	3.0–3.5
Zinc oxide	ZnO	97–98	5.47–5.78	1.57–1.61	4.0–4.5

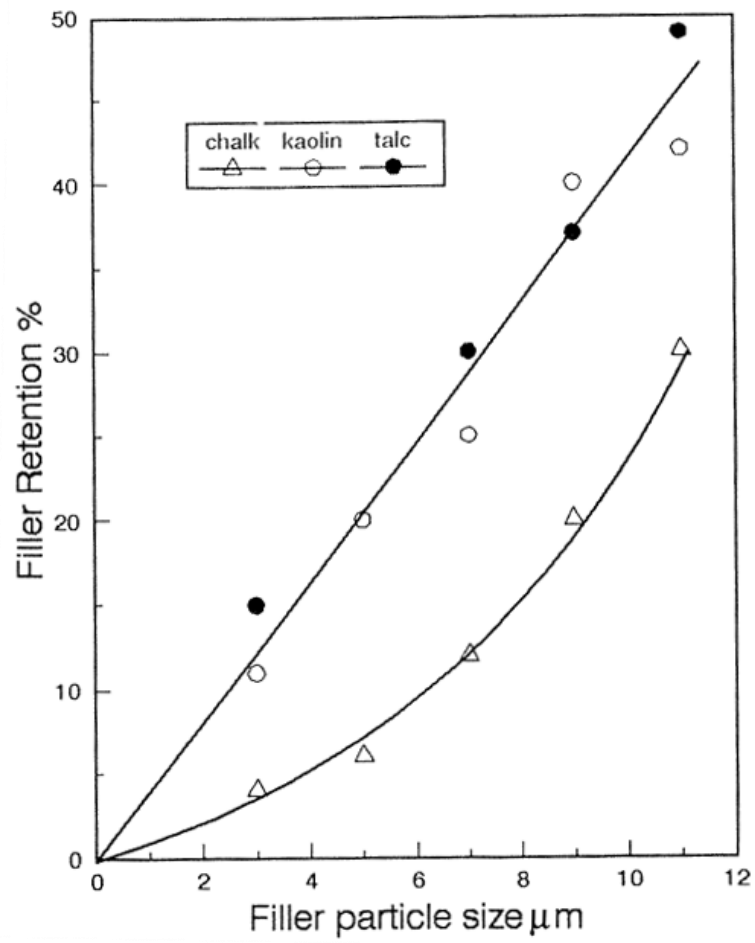
**Table 1-4** Reference price of fillers

Species	Price (yen/kg)
Calcium carbonate (GCC)	20–30
Kaolin	40–45
Talc	28–43
Titanium dioxide (Rutile)	410–490
Barium sulfate	250–290
Zinc oxide	280–400

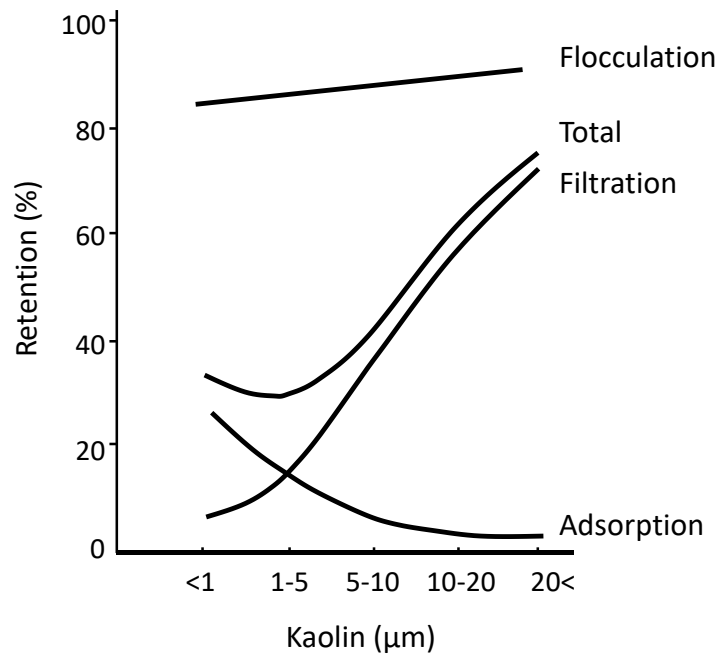
### 1.1.5 填料の粒径ならびに粒形が与える影響

填料を用いる場合、その粒径や粒形によって、製紙時の歩留や紙の強度、ならびに光学適性に与える影響が異なる。一般的に、填料の粒径が大きくなるに従って歩留は向上する (Fig. 1-4<sup>[18]</sup>)。これは、填料の歩留の機構には大きく「静電力的吸着」と、「ろ過作用」があり、填料の粒径が小さい時には前者、大きいときには後者が主に作用すると言われる中で (Fig. 1-5<sup>[19]</sup>)、ろ過作用による歩留効果の方が影響度合いが大きいと考えられる。



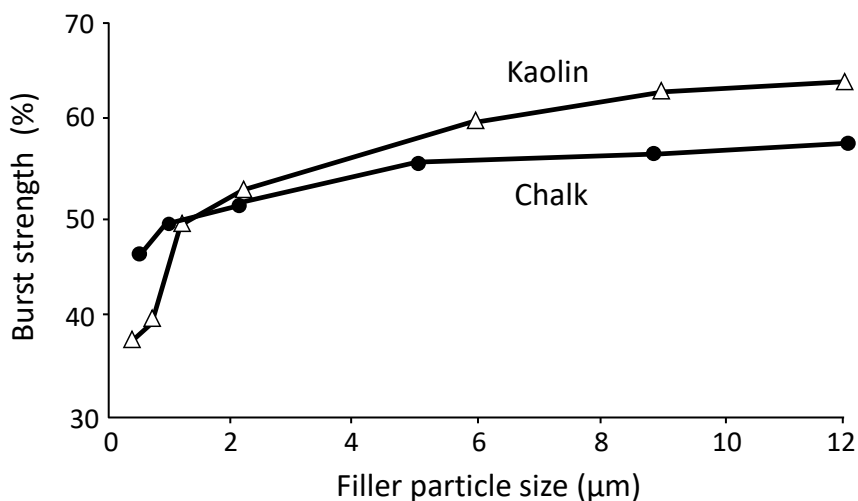


**Fig. 1-4** Filler retention in a 60g/m<sup>2</sup> handsheet. Bleached softwood sulphite pulp (300 CSF) + 30% w/w filler +0.1% w/w polyacrylate dispersing agent. <sup>[18]</sup> (©1991 Blackie & Son Ltd.)

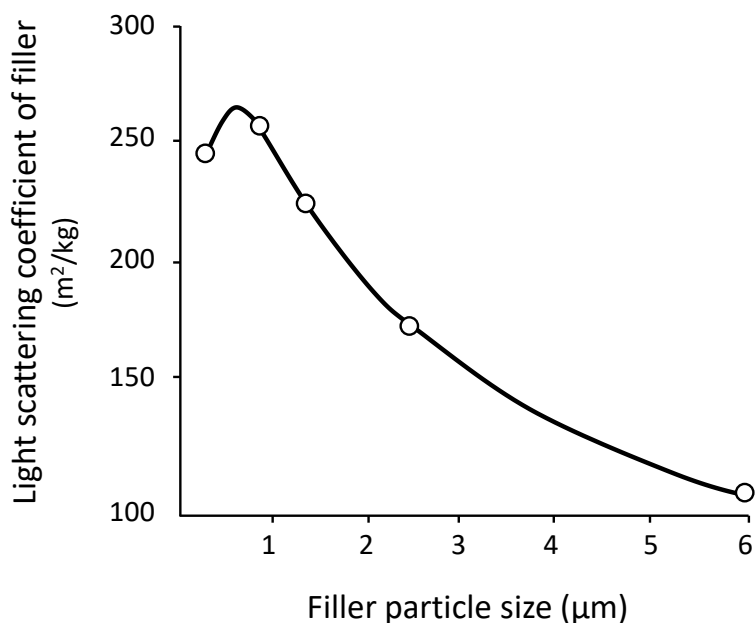


**Fig. 1-5** Retention of different clay fraction. <sup>[19]</sup>

紙の強度も粒径の増大に応じて向上するが (Fig. 1-6)、これは小さい填料ほどパルプ繊維の外部フィブリル (パルプ表面の毛羽立った部分) に定着し、繊維間結合を阻害しやすいためと考えられている<sup>[20]</sup>。光学適性については、粒径 200—500 nm 程度の填料を使用した際に最も不透明度が高くなりやすいことが明らかとなっている<sup>[18, 21]</sup> (Fig. 1-7)。



**Fig. 1-6** Sheet burst strength at 20wt% filler, i.e. kaolin or chalk. The strength is a relative value for that of unfilled sheets. <sup>[20]</sup>



**Fig. 1-7** Plot of filler light-scattering coefficient against particle size for narrow size distribution kaolin filler at 20% w/w loading in a bleached softwood sulphite (300 CSF) handsheet.<sup>[18]</sup>

上述のとおり、用いる無機物（填料）の粒径が紙質ならびに製紙時の操業性に与える影響は大きい、無機物の“粒形”もそれらに影響することが知られている。無機物には同一の化学組成でも構造が異なる結晶型（多形）が存在し、例えば炭酸カルシウムの結晶には、カルサイト、アラゴナイト、およびバテライトの3種類の多形が存在する（Table 1-5<sup>[22]</sup>）。このうちカルサイトが最も熱力学的に安定で、他の結晶型を一定温度以上に加熱すると不可逆的にカルサイトに変化することが知られている<sup>[23]</sup>。また無機物は、同じ結晶型であっても生成条件によって様々な形状をとることが多く、例えばカルサイト型の炭酸カルシウムの場合には、その合成条件に応じて柱状、薄片状、立方体、紡錘状、といった形の結晶を作り分けることが可能である<sup>[169]</sup>。この「形」によって充填時の紙の紙質や歩留も変わり、例えば田中<sup>[24]</sup>ならびに熊坂ら<sup>[14]</sup>は、柱状ならびに紡錘状の炭酸カルシウムを内添した場合の紙質への影響を調査し、柱状は光学適性、紡錘状は強度ならびに光学適性に優れることを明らかとしている（Table 1-6）。

以上のような知見を基に、製紙業界においては各社が銘柄に応じて様々な大きさ・形・種類の無機物を使い分けている。

**Table 1-5** Pleomorphism of calcium carbonate<sup>[22]</sup>

	Calcite	Aragonite	Vaterite
Molecular weight	100.1	100.1	100.1
Crystal form	Hexagonal	Orthorhombic	Hexagonal
Specific gravity	2.71	2.93	2.64
Moh's hardness	3	3.5–4	-
Refractive index	N <sub>O</sub> 1.658	N <sub>X</sub> 1.530	N <sub>O</sub> 1.550
	N <sub>E</sub> 1.486	N <sub>Y</sub> 1.681	N <sub>E</sub> 1.650–1.940
		N <sub>Z</sub> 1.685	

**Table 1-6** Properties of paper filled with calcium carbonate

	Spindle-shaped	Columnar-shaped	Indefinite shape (GCC)
Basis weight (g/m <sup>2</sup> )	40.7	40.1	40.7
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.54	0.56	0.55
Ash (%)	10.8	10.6	11.1
Ash retention (%)	72.0	72.3	71.8
Breaking length (km)	3.61	3.37	3.58
Burst index	2.03	1.87	2.04
Brightness (%)	81.6	82.7	80.1
Specific scattering coefficient (cm <sup>2</sup> /g)	604.1	608.7	532.1

### 1.1.6 紙の高灰分化

1.1.4 に記したとおり、紙に無機物 (填料) を充填するメリットは多数ある。一般的にこれらのメリットは、填料を高配合 (高灰分化) するほど大きくなるが (Table 1-7<sup>[25]</sup>)、高灰分化に伴って生じるデメリットも当然存在する。例えば、引っ張り強度などの紙力の低下、表面強度の低下、サイズ性 (≒耐水性) の低下、印刷時の汚れ増加、製紙時の操業性低下が挙げられる<sup>[26]</sup>。その他の例も含んだまとめを Table 1-8<sup>[25]</sup>に示す。これらの中でも特に、歩留の低下は避けがたい課題である。なぜならば、填料のサイズが 0.2—4 $\mu\text{m}$  と非常に小さく、抄紙ワイヤーの目孔を容易にすり抜けてしまうためである<sup>[25]</sup>。それゆえ、填料の歩留向上のために種々の工夫がなされてきた。例えば、歩留剤の増添や、カチオン性薬品+アニオン性薬品のデュアルシステムの使用<sup>[27]</sup>に加えて、pH 調整<sup>[28, 29]</sup>、繊維の叩解度 (フィブリル化率) アップ<sup>[30, 31]</sup>、填料を叩解時に添加する<sup>[32]</sup>等が挙げられる。また、歩留剤などのポリマーで填料をあらかじめ凝集させて擬似的に粒径を大きくする「填料処理」と呼ばれる手法も比較的古くから検討が続けられてきている<sup>[33-37]</sup>。例えば Bobu らは、高分子量のポリアクリルアミド 200 ppm を炭酸カルシウムに予め添加し、凝集させたものを填料として用いることで、無処理の炭酸カルシウムを使用した場合と比べて炭酸カルシウムの歩留が約 2 倍 (25%→56%) 向上することを明らかとした<sup>[34]</sup>。また Riddell らは、填料処理を施したクレーを使用することで、無処理のクレーを使用した場合と比べて引っ張り強度の低下を約 10%抑制できたと報告している<sup>[33]</sup>。さらに、この填料処理よりも歩留や強度向上効果が高い方法として、福岡らは、分級したパルプの短繊維画分に填料とポリマーを混合後、長繊維画分と混合して抄紙する方法を見出している<sup>[38]</sup>。

以上のとおり高灰分化のデメリットを補うための手法は様々あるが、これらの方法では填料は紙中に所々に凝集した形で充填されてしまい、紙中分布を均一にコントロールすることが難しい。填料の凝集や紙中分布の不均一さによって生じるデメリットとしては、填料が持つ機能が効率よく発現されなくなる点が挙げられる。例えば Bown は、填料処理で填料を凝集させると、未処理の場合と比べて白色度や不透明度が低下することを明らかとしている<sup>[35]</sup>。したがって、填料の機能をより効率的に発現するためには、「分布が均一」かつ「より多く」充填できる技術が望ましいと考えられる。

**Table 1-7** Benefits of filler use in paper <sup>[25]</sup>

Examples	Ways to maximize the benefits
Cost reduction	Increased filler content, using low-cost fillers
Brightness	Increased filler content, using bright fillers
Opacity	Increased filler content, especially using fillers with optimum size of the primary particles.
Reduced energy of drying the paper	Increased filler content
Friction —to increase the paper-to-paper coefficient	Composite structure of filler, e.g. calcined clay, scalenohedral PCC
Friction —to decrease the paper-to-paper coefficient	Platy filler with wasy delamination, e.g. talc
Control of pore size, e.g. for filter papers	Selection of size and particle shape of filler
Control burn rate, e.g. for cigarette papers	Use of alminium trihydrate (ATH)

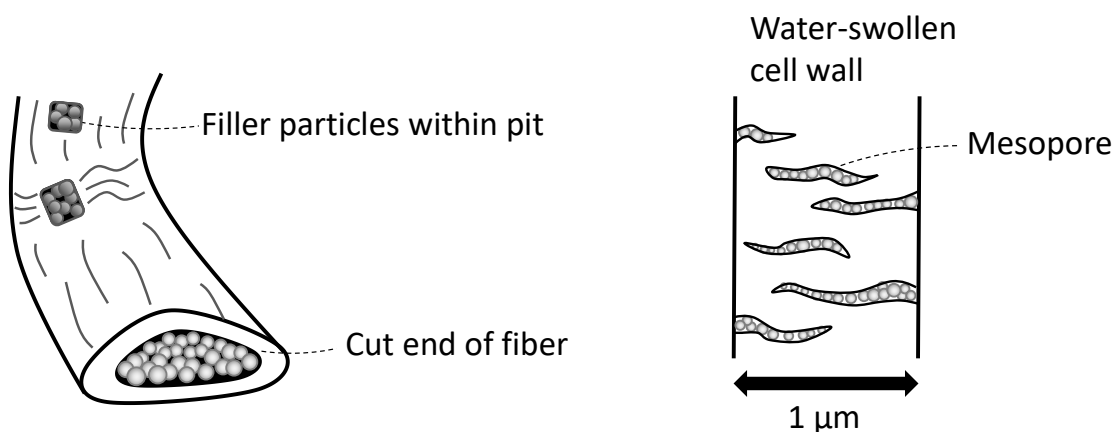
**Table 1-8** Problems associated with filler use <sup>[25]</sup>

Examples	Ways to minimize problem
Strength decrease, higher frequency of web breaks	Larger particle sizes, cationic starch, increased pulp refining
Increased apparent density of the paper	Use of bulky fillers, fuber optimization
Low first-pass retention, two-sidedness of paper sheet	Effective retention aid use
Abrasion of forming fabrics, slitter knives, die cutters	Avoidance of quartz impurities, fine particle size
Dusting, contamination of printing presses, copiers	Surface-applied starch
Increased demand for sizing agents, etc.	Increased chemical dosages, reduced filler content, larger particle size

### 1.1.7 セルロースと無機物の複合体（ルーメンローディング、ファイバーローディング）

填料をより高歩留かつ均一に充填する方法として、「ルーメンローディング」や「ファイバーローディング」と呼ばれる、セルロース繊維と無機物の複合化技術がある。先行文献を参照する限りこの二語に対する厳密な定義はないように見受けられるが、無機物とセルロース繊維の混合物を強攪拌してセルロース繊維のルーメンや細孔中に無機物を導入する場合を「ルーメンローディング」、セルロース繊維を分散した液中で無機物を *in-situ* 合成する場合を「ファイバーローディング」と称している場合が多い (Fig. 1-8<sup>[40]</sup>)。なお、これらに関する主な研究の歴史については藤原<sup>[39]</sup>や Kumar ら<sup>[40]</sup>によってまとめられている。この複合化技術の始まりは、Haslam らが填料が紙中に留まる機構を(1) ろ過、(2) 共凝集、(3) 機械的付着の3種に分類し、それぞれについて調査する中で、パルプと一緒に填料を攪拌するとルーメン内に填料が付着し、洗浄後のパルプにも一定量の填料が保持されることを確認した事例にある<sup>[41]</sup>。その後、同様に攪拌処理で複合化する方法<sup>[29, 42]</sup>に加え、硫酸アルミニウムで表面電荷を変えた填料を使用したり<sup>[28]</sup>、加温したり<sup>[43]</sup>、目的の無機物をパルプスラリー中で *in-situ* 合成したりすることで複合化する方法<sup>[44-51]</sup>が開発された。

このようなパルプと無機物の複合化技術については、近年、UPM-Kymmene 社により抄紙工程中で炭酸カルシウム複合体を得る設備が開発されたり<sup>[52]</sup>、Imerys 社が微細繊維と填料を複合化した特殊填料<sup>[53]</sup>を市場に展開中であるほか、日本においてはレンゴー株式会社が「セルガイア®」として製品化したり<sup>[54-56]</sup>、日本製紙株式会社で「ミネルパ®」という名称の新素材として開発が進行中であつたりと<sup>[57]</sup>、工業レベルで発展しつつある技術となっている。このように、パルプと無機物の複合体の製造に関する研究開発は世界レベルで行われているものの、その「複合化率」をきちんと評価する手法は未だ確立されておらず、いずれの研究においても十分洗浄後の複合体の無機分（灰分）を測定したり顕微鏡で観察したりするだけで評価が行われているのが現状である。



**Fig. 1-8** Schematic representation of lumen loading (left) and fiber loading (right) with the *in-situ* precipitation method. <sup>[40]</sup>

## 1.2 紙料中の物質の定着／凝集挙動

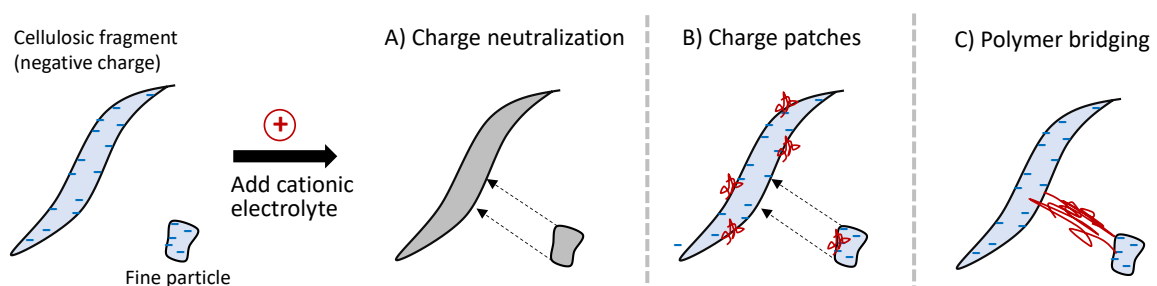
### 1.2.1 凝集剤・凝結剤の添加と紙料の凝集メカニズム

1.1.3 で述べたとおり、紙を製造する際に紙料（パルプスラリー）に内添する薬品には様々な種類がある。中でも歩留剤や凝結剤は、微細繊維や填料のようなファイン分や他の内添薬品を繊維に定着させて紙中含率を高めることで、紙質の向上や製紙時の操業性の向上（製品欠陥の減少、濾水・搾水性の向上、白水の清澄化）に寄与する<sup>[58]</sup>といった点で非常に重要な役割を担っている。

歩留剤や凝結剤の性能を評価する方法としては、手抄きやダイナミックドレネージジャー（DDJ もしくは Brit Jar）<sup>[59-63]</sup>ならびに動的濾水度分析装置（Dynamic Drainage Analyzer: DDA もしくは Vacuum Drainage Tester: VDT）<sup>[64-66]</sup>を用いた歩留試験が一般的であるほか、薬品添加前後のパルプスラリーについてカチオン要求量やゼータ電位といった電荷変化を調査したり<sup>[67]</sup>、UV 吸収量をモニタリングしたり<sup>[68]</sup>する方法などもある。しかしこれだけでは薬添効果の「結果」しか確認できない。歩留剤や凝結剤はその種類や添加方法等によって異なる形（メカニズム）で紙料を凝集させ、その凝集の状態が最終的な紙の品質や製紙時の操業性に影響を及ぼす。例えば、填料については 1.1.6 でも述べたとおりであるが、「紙中にどのような形（凝集／分散状態）で留めるか」が、強度、不透明度などの紙質や歩留に影響するため大きな鍵となる。したがって、紙づくりを行う上では、歩留剤や凝結剤のような電解質を添加した時のパルプスラリーの凝集挙動をきちんと理解し、コントロールすることが肝要となる。

歩留剤や凝結剤を添加した際に起こる紙料の凝集メカニズムについては古くから研究されており、いくつかのメカニズム<sup>[69, 70]</sup>が提案されてきている。その中で以下の 3 種類が最も基本的なものであり、A) と B) が凝結剤、C) が歩留剤を用いた際の主な作用機構と考えられる。

- A) 電荷中和
- B) パッチ凝集
- C) 橋掛け凝集



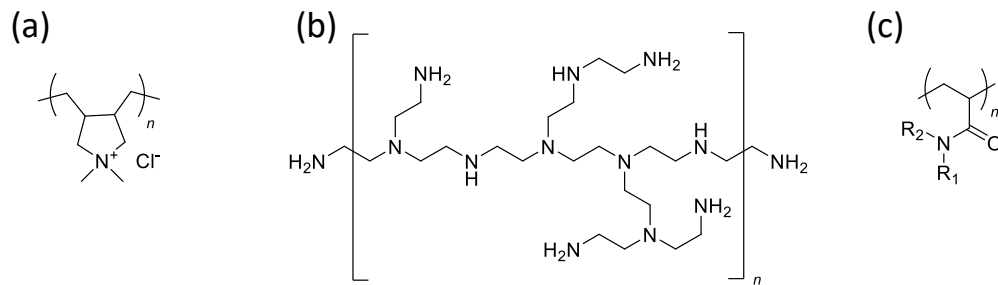
**Fig. 1-9** Sketches representing three idealized mechanisms by which polyelectrolytes might be expected to increase agglomeration in aqueous suspensions. A: Charged neutralization; B: Charge patches; C: Polymer bridging; Color code: blue = negative charge; red = positive charge; gray = neutral charge.<sup>[58]</sup>



A) の電荷中和は、粒子表面と反対の電荷を有するイオンもしくは低分子電解質が粒子に吸着した結果、表面電荷が中和されて電気二重層が薄くなり、ファンデルワールス力によって引き合うようになることを言う (Fig. 1-9 A)。電荷中和は主に硫酸アルミニウム (硫酸バンド/バンド/アラム) やポリ塩化アルミニウム (PAC) と言った無機塩や、低分子量の電解質 (ポリ (ジアルリジメチルアンモニウムクロリド): pDADMAC: Fig. 1-10 (a) 等) を添加した場合に起こるとされている。

B) のパッチ凝集とは、電解質の吸着によってプラスを帯びた部分とマイナスを帯びた部分をまだらに有するようになった粒子同士が、それぞれ対電荷の部分で引き合うことでフロックを形成する現象のことである (Fig. 1-9 B)。このような凝集は 100 万以下の低分子量かつ高電荷密度の電解質 (ポリエチレンジイミン: PEI: Fig. 1-10 (b) や pDADMAC 等) を添加した場合に起こるとされている。

C) の一方の橋掛け凝集は、高分子量のポリマーが粒子間をループ状につなぐことで物質が凝集することを言う (Fig. 1-9 C)。分子量 100 万以上の高分子量体の電解質 (ポリアクリルアミド類: PAM: Fig. 1-10 (c) 等) を添加した場合に起こるとされている。



**Fig. 1-10** Chemical structures of (a) poly(diallyldimethylammonium chloride) (pDADMAC), (b) polyethylenimine (PEI), (c) polyacrylamides (PAM)

以上のような理論は以前から唱えられていたものの、実際に薬添したときに起こる凝集がどのメカニズムに起因するのかを視覚的に確かめることは困難であった。近年になり、Nanko らによって、金属コロイドで染色した高分子電解質 (ポリマー) を添加した紙料を透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) で観察することで、ポリマー鎖の伸縮度合い等を調査する方法が見出された<sup>[71]</sup>。しかし、この方法でポリマーの状態を観察することはできても、ポリマー添加によって引き起こされる填料や繊維の凝集/定着状態を確認することはできなかった。

### 1.2.2 填料・繊維の凝集挙動の評価法

填料や繊維の凝集度合いならびに紙中における分布の状態を確認する一つ的手段として、紙の表面や断面を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM)<sup>[72, 73]</sup>や蛍光顕微鏡<sup>[74]</sup>の

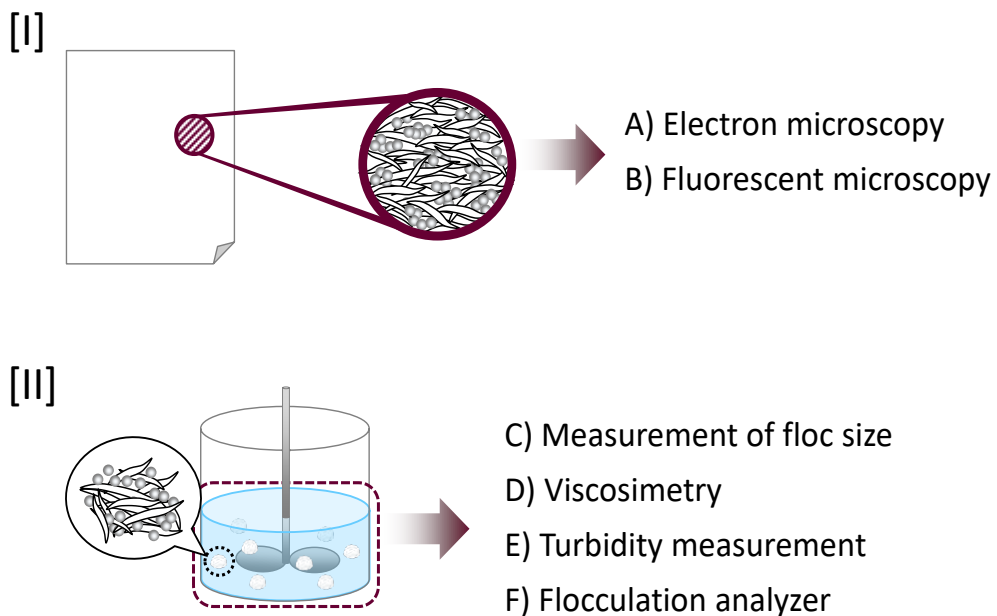
ような顕微鏡ならびに、SEMにX線スペクトロメーターを組み合わせた電子プローブX線マイクロアナリシス (Electron Probe Micro Analyzer : EPMA) で観察する方法がある<sup>[75,76]</sup>。しかしこれらの方法だけでは、例えば、填料が繊維に定着しているのか、「ろ過」の原理で物理的に繊維間に留まっているだけなのか等を見極めることは難しい。この点を見極めるためには、パルプスラリー中の凝集・定着挙動を調べる必要がある。

ポリマー添加によって生じるパルプスラリーの凝集状態の変化を研究した例はいくつかあり、例えば、プローブ型の走査型レーザー共焦点顕微鏡 (Scanning Laser Microscopy : SLM) もしくは Focused Beam Reflectance Measurement : FBRM)<sup>[77-81]</sup>を用いてフロックの粒度分布を測定するといった直接的な方法に加えて、レオメーター (粘度計) を用いた分析<sup>[82]</sup>や濁度変化のモニタリング<sup>[83]</sup>、光学式濃度計を応用した方法<sup>[84,85]</sup>、光度分散分析器 (Photometric Dispersion Analyzer: PDA) を用いた分析<sup>[83,86,87]</sup>などの間接的手法により凝集状態 (サイズ、強度等) を確認する方法がある (Table 1-9)。しかしこれらいずれの方法も、繊維と填料を切り分けて調べることはできず、繊維と填料が一体化した「フロック : 凝集塊」が分析の対象であるため、添加した薬品が繊維や填料のそれぞれに対してどのように作用したのかを確認することはできなかった (Fig. 1-11)。またその他の方法として、粒度計と光学顕微鏡を用いることで、ポリマー添加時のスラリー中の微細繊維と炭酸カルシウムの凝集挙動を調査した例<sup>[88]</sup>などもあるが、長繊維と填料の凝集挙動については、繊維 (マイクロ～ミリメートル) と填料 (ナノ～マイクロメートル) のサイズの差が非常に大きく、また、水中の動的な状態を評価すること自体の難易度が高いため、それぞれの凝集/定着状況を詳細に確認する方法はこれまで見出されていなかった。

**Table 1-9** Methods to analyze agglomeration behavior of pulp slurry by adding chemical reagents

Subject of analysis	Analyzer	Approach	References
[I] Sheet (Paper)	A) Electron microscope	Observe the agglomeration of fillers on the surface and cross-section of paper with Scanning Electron Microscope (SEM) and/or Electron Probe Micro Analyzer (EPMA)	[72][73] [75][76]
	B) Fluorescent microscope	Observe the agglomeration of calcium carbonate by fluorescent microscopy when adding cationic polymers modified with fluorescent reagent	[74]

[II] Sullury	C)	Particle size analyzer	Monitor the change in the size of the floc by scanning laser confocal microscope (SLM, FBRM) having a probe shape after addition of pulp slurry	[77][78] [79][80] [81]
	D)	Viscometer (rheometer)	Indirectly evaluate the agglomerative force by analyzing the viscoelastic properties of pulp slurry with a rheometer	[82]
	E)	Turbidimeter	Indirectly evaluate the agglomeration properties by monitoring the change in turbidity	[83]
	F)	Flocculation analyzer	a) Analyze the floc by a probe which is similar to optical densitometer	[84]
			b) Analyze the floc by photometric dispersion analyzer (PDA)	[83][86] [87]

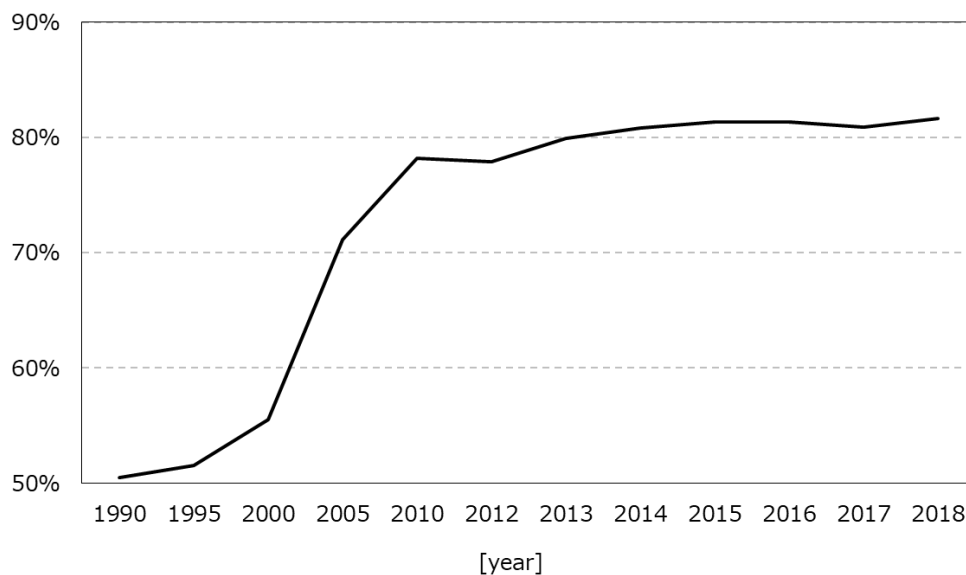


**Fig. 1-11** Conventional analytical methods for agglomeration of fibers and fillers. The notation A)—F) is the same as in the table 1-9.

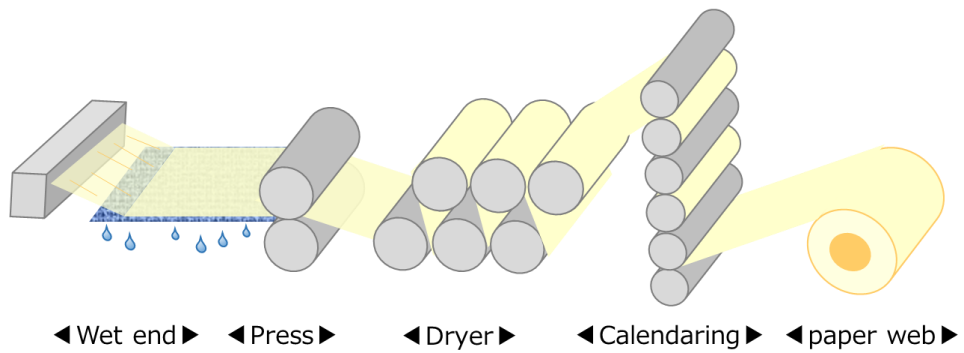
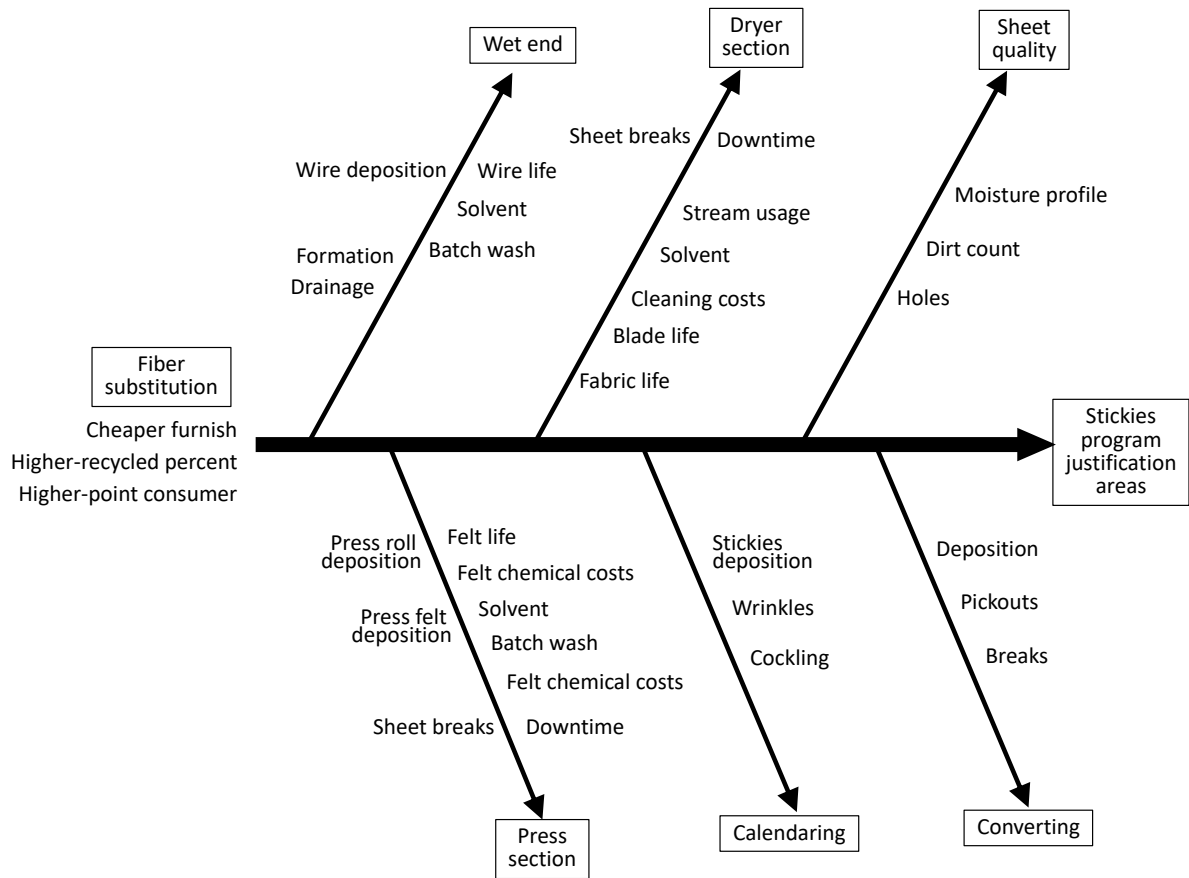
### 1.3 粘着異物の評価法

#### 1.3.1 粘着異物の発生源とその成分

1.1.1 で述べたとおり、紙の原料には、化学パルプや機械パルプといったバージンパルプだけでなく古紙を再生して作ったパルプ (DIP) があり、近年は省資源やコスト、環境保護と言った観点から DIP の利用率が上昇している<sup>[3, 89]</sup> (Fig.1-12)。その一方で、DIP の原料となる古紙品質の低下が顕著になっており、古紙中に含まれる粘着異物によるトラブルが頻発している。トラブルの例としては、製紙時の断紙、ワイヤーやフェルト等の製紙用具の汚れ、抄き込み欠陥やピンホールなどの製品欠陥、印刷や加工時のトラブルなどが挙げられる<sup>[90, 91]</sup> (Fig.1-13)。粘着異物の原因になるものとしては、製本時に使用される糊などのポリマーや樹脂に加えて、バージンパルプ由来の樹脂酸や脂肪酸からなるピッチ成分、古紙に含まれるインク、脱墨工程で使用される脂肪酸、塗工層に含まれるラテックスなどが知られている (Table 1-10<sup>[92]</sup>)。これら粘着異物の定性分析法としては、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR)、ガスクロマトフィー (GC)、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)、示差走査熱量計 (DSC)、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX)、蛍光 X 線 (XRF)、核磁気共鳴 (NMR) などがある<sup>[93]</sup>。また近年新しく加わった方法として、近赤外分析 (NIR) を用いる手法もある<sup>[96]</sup>。これらは粘着異物を取り出したものをそのまま直接測定する場合と、トルエンなどで溶媒抽出したものについて分析する場合がある。



**Fig. 1-12** Development of the recycling rates for paper and paperboard in Japan. The statistics are provided by the Ministry of Economy, Trade, and Industry.<sup>[3]</sup>



**Fig. 1-13** Problems arising from stickies on paper making process<sup>[91]</sup> (top) and schematic representation of respective process (bottom).

**Table 1-10** Potential sources of contaminants in mills using recycled paper<sup>[92]</sup>

Adhesives and hot melts	Coating binders	Ink residues	Deinking chemicals	Wood resins, rosin, and wet strength resins
SBR, PVA, PBD, PIP, EVA, PAA, PE, PP, waxes, tackifying resins	SBR, PVA, starch, pigments	Mineral oils, SBR, PVA, PAA, EA	Fatty acid, metal soaps, nonionic surfactants	Resin and fatty acid, rosin and alum, urea-FA, melamine-FA

※ SBR: styrene-butadiene copolymer, PVA: poly(vinyl acetate), PBD: polybutadiene, PIP: polyisoprene, EVA: ethylene vinyl acetate copolymer, PAA: polyacrylate, PE: polyethylene, PP: polypropylene, PVA: poly(vinyl alcohol), EA: epoxy acrylate, FA: formaldehyde.

### 1.3.2 粘着異物の分類と製紙工程における対策

粘着異物にはいくつかの分類法があり (Table 1-11)、化学組成、サイズ、柔軟性、内／外因性などで分けることが可能であるが<sup>[97]</sup>、一次的にはサイズによって分類することが多い。Doshi は 0.15mm 幅のスリットのフラットスクリーン (篩) で分離した際の残渣を「粗大粘着異物」、通過物を「微細粘着異物」と定義している<sup>[98, 99]</sup>。サイズによる分類が特に重視されるのは、粗大／微細粘着異物のいずれなのかによって製紙工程における対策が大きく異なるためである<sup>[97]</sup>。通常、粗大粘着異物に対しては DIP 製造工程でのスクリーン (篩式の除塵機) やクリーナー (遠心力を利用した除塵機) の強化<sup>[100]</sup>が一般的である。一方の微細粘着異物への対策については Hubbe らが Review にまとめているが<sup>[90]</sup>、例えば、フローテーション (泡を活用した洗浄) による除去<sup>[101]</sup>、アルミニウム塩<sup>[102, 103]</sup>やタルク<sup>[102-104]</sup>などの無機系薬品の添加、凝結剤<sup>[103, 105]</sup>や歩留剤<sup>[102, 106]</sup>、酵素<sup>[107, 108]</sup>、分散剤・界面活性剤<sup>[102, 106, 109]</sup>などの有機系薬品を添加する対策がとられる。これらのような対策を適切に行なうためには、粘着異物の発生時ならびに対策実施後の状態を適切な方法で評価することが肝要である。次節より、粗大／微細粘着異物のそれぞれの評価法について紹介する。

**Table 1-11** Category of stickies

Category	Examples
Chemical composition	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Pressure Sensitive Adhesive (PSA)</li> <li>▪ Hotmelt</li> <li>▪ Mixture of PSA and hotmelt</li> </ul>
Size	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Macro stickies : residue on 0.10 mm or 0.15 mm slit</li> <li>▪ Micro stickies : filtrate passed through 0.10 mm or 0.15 mm slit</li> </ul>
Softness	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Viscoelastic materials (e.g. PSA) : difficult to remove by a screen</li> <li>▪ Rigid materials</li> </ul>
Internal / external factor	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Primary stickies : originally existing as an adhesive foreign substance (solid)</li> <li>▪ Secondary stickies : substances that change from water-soluble substances to adhesive foreign substances due to the change in pH and temperature while papermaking</li> </ul>
Association	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Attached stickies : difficult to remove with a flotator in the case of micro adhesion</li> <li>▪ Free stickies</li> </ul>
Recyclability	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Suitable</li> <li>▪ Unsuitable : substances difficult to remove with current technology</li> </ul>
Visibility	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Visible : detectable as a dirt in a color image</li> <li>▪ Invisible</li> </ul>

### 1.3.3 粗大粘着異物の評価法

粗大粘着異物はパルプ繊維と比較してもサイズが大きく、また基本的に常に固形物であるという性質から、パルプスラリーをスリットスクリーン等で分級した残渣<sup>[110-118]</sup>や、パルプスラリーから作製した手抄きシート<sup>[119]</sup>を画像解析で定量する手法が一般的であり、最近ではオンラインでパルプスラリーを画像解析する技術<sup>[120, 121]</sup>も登場している。中でもスリットスクリーンを用いた方法についてはこれまで盛んに研究されてきており、その処理法 (粘着異物の回収法、ホットプレスの方法、画像解析の設定等) についてはこれまでにいくつもの提案がある。また、以上の分析法の一部については、Doshi ら<sup>[122]</sup>や Sitholé ら<sup>[123]</sup>が実際に測定し、結果を比較した報告がある。Table 1-12 には Sitholé らの実験結果のまとめを引用したが、ブランク (Method 8 : 顕微鏡と触針で粘着異物を計数) と比較的相関が高く、かつ作業時間が短い方法は Method 7 (透明フィルムに粘着異物を転写したものを画像解析) であることが見出されている。

**Table 1-12** Comparison of characteristics, advantages, and disadvantages of the evaluation methods for macro stickies<sup>[123]</sup>

Method	Advantage	Disadvantages	Contaminants detected
1 TAPPI method	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Easy to distinguish the contaminants (white contaminants on black filler).</li> <li>▪ Good for lightly coloured and/or transparent contaminations.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ The two pressing procedures somewhat lengthen the methodology.</li> <li>▪ The coating does not work if there are a lot of fibres. This is especially so if a 100 µm screen is used to collect the contaminants.</li> <li>▪ The removal of fibres is incomplete with the water spraying procedure ; the residual fibres had to be manually removed adding a further 10 minutes to the method.</li> <li>▪ The black filter papers are expensive.</li> <li>▪ The lowest pressure limit of our heating press is &gt; than 11.6 psi.</li> <li>▪ The error tends to be on the high side (varies between 12 to 30 %)</li> </ul>	Stickies only.
2 Total count	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Fast.</li> <li>▪ Laminator is inexpensive and easy to use.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ No selectivity for macrostickies - all particles are counted including dirt, ink, etc.</li> <li>▪ Error &lt; 20%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ All contaminants are measured including fibers and shives.</li> <li>▪ No distinction into different classes.</li> </ul>
3 Stickies count	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Relatively fast.</li> <li>▪ Easy to do.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Two images per sample.</li> <li>▪ Measures only stickies.</li> <li>▪ Not sure that we get the hot melts.</li> <li>▪ Error varies from 10 to 25%</li> </ul>	Stickies only.



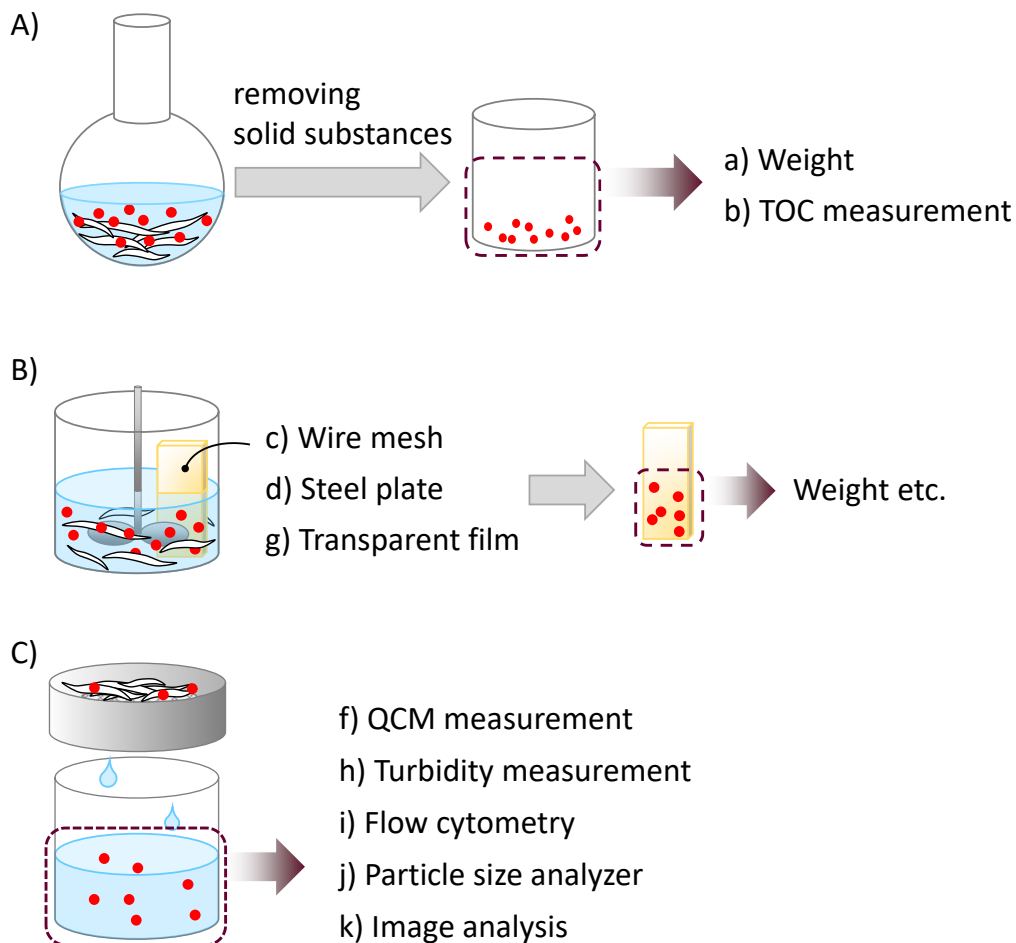
4	Wet specimen	Fast sample preparation when using version where handsheet is made.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difficult to apply sample with rejects on the black pallet.</li> <li>• Difficult to select the threshold during image analysis.</li> <li>• Difficulty in using wet samples on a scanner.</li> <li>• Difficult to distinguish between particle and air bubbles.</li> <li>• The soft roller used to remove excess water way also remove some rejects.</li> <li>• Long procedure when using 4B version as rejects are first collected then added to pulp made with a blotter and before a handsheet is made.</li> <li>• Error varies between 17 to 70%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Thermoplastic contaminants (hotmelts).</li> <li>• No distinction into different classes.</li> </ul>
5	Blue dye	Fast sample preparation as standard handsheet is made.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Not much difference in contrast between background and particles.</li> <li>• Not enough particles in 1.2 g handsheet of pulp stock.</li> <li>• Need to use a fume hood to handle the dye (heptane solvent).</li> <li>Error &gt; 20%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hydrophobic contaminants.</li> <li>• No distinction into different classes.</li> </ul>
6	Lamination	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fast.</li> <li>• Laminator is cheap.</li> <li>• Easy to use</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Not certain if all stickies and hot melts are transferred to copy paper.</li> <li>• Fibres are also transferred.</li> <li>• Error varies between 13 to 60%.</li> </ul>	Stickies and hotmelts as one group.
7	Transparency film	Fast method.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperature of laminator is extremely important as the transparency may fog.</li> <li>• Wet filter paper is applied to the transparency.</li> </ul>	Stickies and some hotmelts (with low T <sub>g</sub> values).
8	Reference	Detailed method for absolute determination of macrostickies in pulp samples. Very good reproducibility.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Long procedure.</li> <li>• May be selective.</li> <li>• Not feasible for heavily contaminated samples.</li> <li>• Tedious to perform on a large number of samples.</li> </ul>	Sickies, hotmelts, plastics and "others" as separate classes.

### 1.3.4 微細粘着異物の評価法

上述のとおり粗大粘着異物の測定法は、すでに確立されつつある上、目視での確認も可能であるため判断は比較的容易と言える。その一方で、微細粘着異物は目視できないほど微小なサイズであり、時にパルプスラリー中に溶解してしまっているものもあるため、パルプスラリー中における存在状態を確認したり、他の物質から分離したりすることが難しいといった問題がある。また、もし大きさによって分離しようとする、必然的に、最も粗大なパルプ繊維と分けなくてはならなくなるため、パルプ繊維との相互作用の様子を捉えることが非常に難しい。例えば、これまでに報告されている微細粘着異物の評価法として、濁度測定<sup>[124, 125]</sup>、溶媒抽出量測定<sup>[126]</sup>、全有機炭素量測定 (Total organic carbon : TOC)<sup>[127-129]</sup>、ガスクロマトグラフィーを用いた定量<sup>[168]</sup>、フローサイトメトリーを用いた定量<sup>[130-132]</sup>、水晶振動微量天秤を用いた定量 (Quartz crystal microbalance : QCM)<sup>[133, 134]</sup>、画像解析<sup>[135, 136]</sup>、レーザー光を用いた観察<sup>[137]</sup>、ワイヤーメッシュ<sup>[138]</sup>もしくはスチール板<sup>[139, 140]</sup>などへの堆積物の重量測定、ローター型の堆積装置を用いた方法 (UCM 法)<sup>[89, 141]</sup>、透明フィルムに堆積させて透過度の変化をモニタリングする方法<sup>[142]</sup>などがある (Table 1-13)。しかし、これらは全て、微細粘着異物の総量や成分、もしくは微細粘着異物単体での凝集状態を調査することのみに着目したものであり、いずれも、パルプ繊維はスクリーン等で除去してしまうか、パルプ繊維の影響を受けない方法で分析を行う (Fig. 1-14)。そのため、元々のパルプスラリー中において粘着異物がどのように繊維に凝集/定着していたのか、その挙動を確認することはできなかった。微細粘着異物の場合、その総量だけでなく「どのように繊維と凝集/定着しているか」を把握することがマシントラブル解決における一番のポイントになるため、その点を見極められるような評価が非常に重要である。

**Table 1-13** Analytical methods for micro stickies

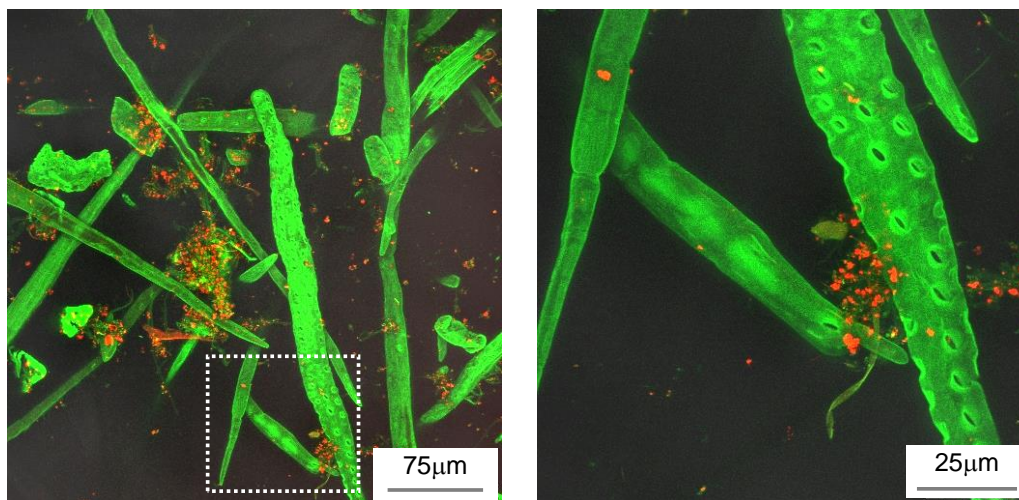
Category	Subject of analysis	Methods of analysis	Refer-ences
Direct quantitative analysis method	A) Extracts	a) Weigh extracted substances with a solvent	[126]
		b) Measurement of total organic carbon (TOC) (IPST method)	[127]
			[128]
			[129]
	B) Deposit	c) Deposition on wire mesh	[138]
		d) Deposition on a steel plate	[139]
			[140]
		e) Deposition instrument with a rotor shape (UCM method)	[89] [141]
		f) Quartz crystal microbalance (QCM) method	[133]
			[134]
Indirect quantitative analysis method	C) White water (Filtrate)	h) Turbidity measurement	[124] [125]
		i) Flow cytometry	[130]
			[131] [132]
	j) Particle size analyzer using laser diffraction	[137]	
	k) Image analysis after collection on a filter paper (PVM method)	[135]	
		[136]	



**Fig. 1-14** Conventional analytical methods for micro stickies. The notations a)–k) are corresponding to those in the table 1-13.

微細粘着異物の繊維への凝集／定着状態を調べる方法として、微細粘着異物を蛍光標識化し、顕微鏡で観察する方法がある。Shelty らは、ローダミン B で蛍光標識化したピッチ成分（疎水性の汚れ成分）を光学顕微鏡で観察することで、カチオンポリマー添加時のピッチ成分の凝集の大きさを調査した<sup>[143]</sup>。この方法により、パルプスラリー中でピッチ成分がポリマーの添加量に応じて凝集したり分散したりする様子を観察することは可能であったが、パルプ繊維のどの部分にピッチ成分が定着しているか等の詳細を知るには至らなかった。この点を補い得る一つの方法として、大岡らが開発した、パルプスラリーを分画して分析する手法がある<sup>[144]</sup>。彼らは、繊維と疎水性物質（微細粘着異物）をそれぞれ別の蛍光染料で蛍光標識化した後、パルプスラリーを長繊維画分、微細繊維画分、ろ液に分画し、各画分を蛍光顕微鏡で観察することで、疎水性物質がどの画分に・どのような状態で存在するのかを明らかとした (Fig. 1-15)。しかしこの方法はメッシュでろ過するという操作が必須で、その操作を一定に保つのが難しい上、実際

に紙にした時のピッチの挙動との関係性については明らかにされてはいなかった。

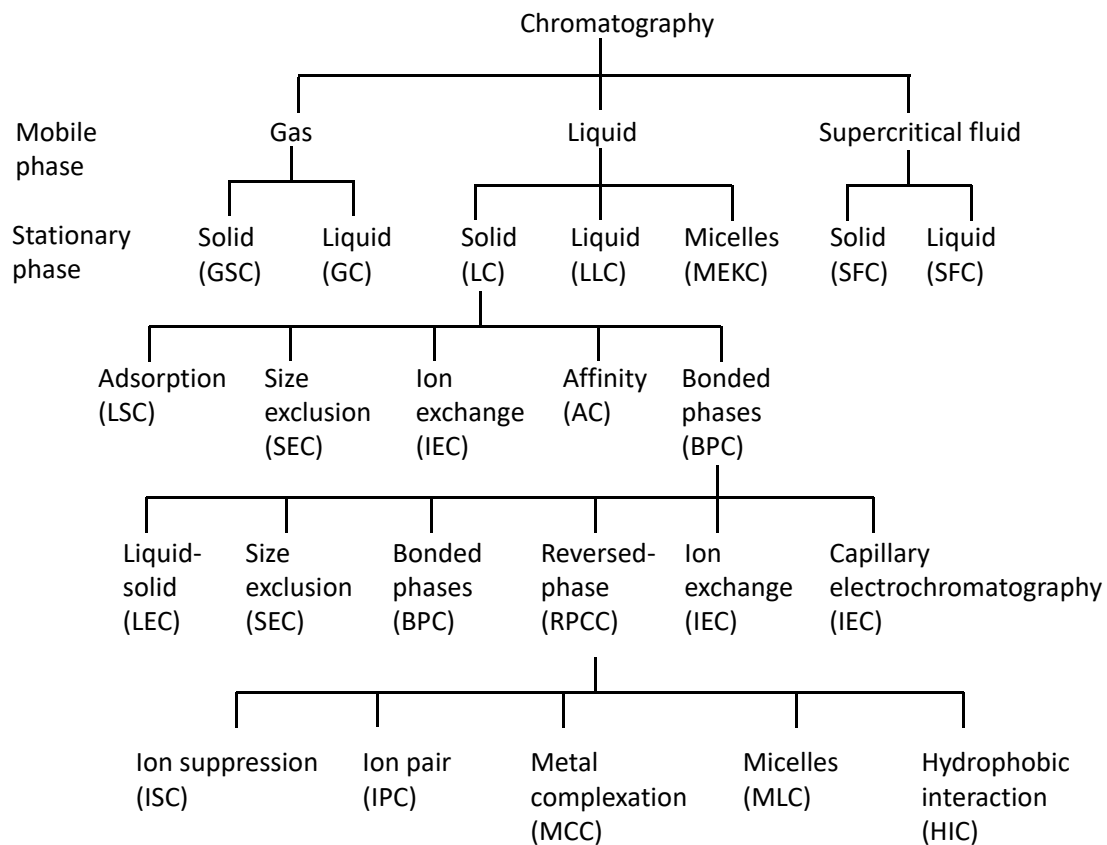


**Fig. 1-15** Conforcal laser scanning microscope (CLAM) images of fluorescently dyed hydrophobic colloidal substances (HCS) fixation with fluorescent-labeled PVAm to long fibers. (Green: PVAm, Red: HCS) <sup>[144]</sup>

## 1.4 分級分析法

### 1.4.1 分離・分級分析法

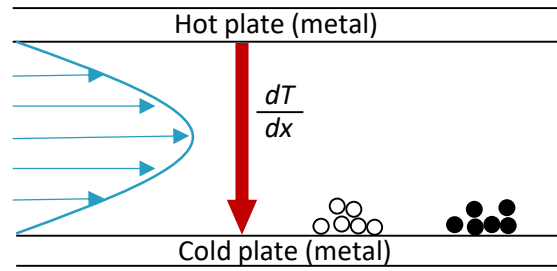
上述したとおり、紙を構成する物質は種々あるため、そのまま分析すると得られる情報が雑多となり、詳細を知ることが難しくなる場合がある。したがって、目的の物質を分析しやすい状態に取り出す（分離する）手法が有効になると考えられる。混合物を分離して分析する手法は化学全般で広く活用されており、その中の一つがクロマトグラフィーである。クロマトグラフィーの定義は複数あるが<sup>[145]</sup>、最も広く認識されているものは、「固定相と移動相との間の相互作用の平衡の場における物質の挙動の差を利用して、多成分の混合物から単一な成分を相互に分離する分析法」<sup>[146]</sup>であると考えられる。クロマトグラフィーの種類は多数あり、それらを分類する方法はいくつかあるが、大きくは移動相の種類が液体か気体かによって「液体クロマトグラフィー」「ガスクロマトグラフィー」のように分類することが多い。Fig. 1-16は、クロマトグラフィーの分類の一例である<sup>[147]</sup>。ここで固定相としては、多孔質のシリカゲルや紙などが用いられることが多い。



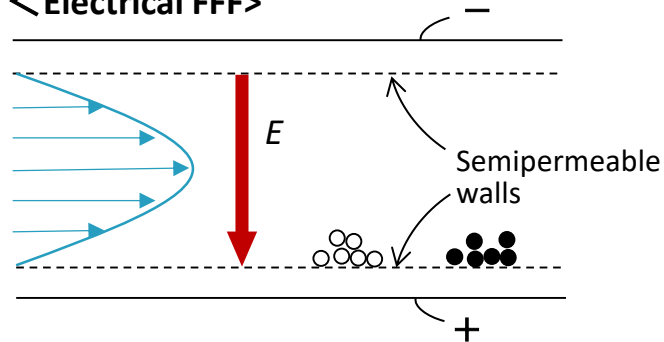
**Fig. 1-16** Categories of chromatographies. [147]

固定相を必要としないという点では上記のクロマトグラフィーの定義には入らないものの、類似の分離分析法として、フィールドフローフラクショネーション (FFF) やハイドロダイナミッククロマトグラフィー (HDC) がある<sup>[147-151]</sup>。FFF は、内側に吸着相 (固定相) がない細長いカラムにサンプルを流し、その流れと垂直方向に作用場 (遠心力場、直交流、濃度勾配、電界、磁場勾配など) を加えることで分離する方法である<sup>[152-154]</sup>。作用場によって管内の垂直方向に濃度分布が作られ、層流により流れが速くなっている管の中心部に分布したものが早く流出してくるという仕組みである。Fig. 1-17 に、代表的な FFF の原理を模式的に示した<sup>[155]</sup>。

### <Thermal FFF>



### <Electrical FFF>



### <Flow FFF>

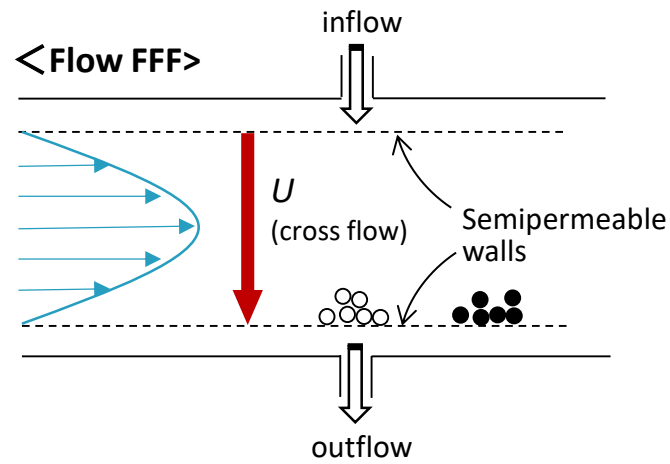


Fig.1-17 Example of field flow fractionation (FFF).<sup>[155]</sup>

一方の HDC は、FFF と異なり垂直方向の作用場を必要とせず、流体力学的にサンプル中の物質をサイズ別に分離する方法である。なお HDC には非多孔性粒子 (=非吸着相) を充填したカラムを用いるもの (Packed-column Hydrodynamic Chromatography : PCHDC) と、充填物がない非常に細い管を用いるもの (Capillary Hydrodynamic Chromatography : CHDC) がある<sup>[156-158]</sup>。いずれ

の型であっても、密度差がない粒子同士も分離可能で、多種類の試料を簡便に処理できるという、HDCならではの利点を有する<sup>[156]</sup>。また、数百 Å (=数十 nm) から数 μm という幅広いサイズのものを分離することも可能である<sup>[159]</sup>。ただし HDC の場合はその管径が分離に重要であり<sup>[157]</sup>、通常は、その管径に対して数十から数分の一程度の大きさの物質 (粒子) のみが分離される<sup>[160]</sup>。なぜならば HDC の分離の基本原理が①粒子の大きさによって管壁に接近できる限界が決まっており、大きいものほど管の中心部を通過せざるを得ない、②管中の流れが層流であり管の中心部ほど流れが速い、という 2 つの前提に基づいたものであるためである (Fig. 1-18)。

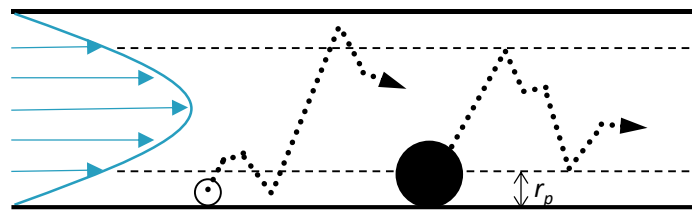


Fig. 1-18 Principle of Hydrodynamic Chromatography (HDC) <sup>[156]</sup>

高分子の分級分析においては、以上の SEC、FFF、HDC などが目的に応じて使い分けられている<sup>[161]</sup>。

#### 1.4.2 紙パルプ分野における分離・分級分析法

紙パルプの分野では、分析の対象となるパルプスラリー中に様々なサイズの物質が混在しており、ナノメートルオーダーのポリマーや無機物から、ミリメートルオーダーのパルプ繊維に至るまで非常に幅広いレンジの物質が存在する。また、主成分であるパルプ繊維が非常に長く絡まりやすい構造を有しているため、細孔を有する分析機器に供すると目孔を詰まらせてしまう上、水中に分散させたパルプ繊維は速やかにフロックを形成するため、そもそもパルプスラリー全体の均質性を保つことが困難である。それゆえ、パルプスラリーを分離 (分級) する手段は非常に限られており、一般的には遠心分離で重量別に分けるか、スクリーンもしくはメッシュ (篩) といった一定の孔径を有する金属製のフィルターを用いる他ない。具体的には、工場レベルではクリーナーやスクリーンを使用する方法が挙げられ<sup>[162]</sup>、ラボ的には Bauer-MacNett 法 (篩い分け試験機)<sup>[163-165]</sup>や HS 型篩い分け器<sup>[170]</sup>、クラーク式分級装置<sup>[166, 167]</sup>、ダイナミックドレネージジャー (DDJ) <sup>[59-63]</sup>および動的濾水度分析装置 (DDA) <sup>[64, 65]</sup>といった方法が挙げられる。しかし、これらの方法はサンプル量を多量に必要としたり、一度の分級で得られる画分が 2 つと少なかったり、試験に多くの時間を費やす必要があったりという問題点があった。

このような問題を解決し得る新たな分級法として「チューブ・フロー・フラクシオネーション (TFF)」という手法がある。この TFF の開発につながる発見は 1950 年代になされていたものの、



1990年代後半にMetso Automation社（現Valmet社）が「Metso Fractionator（現Valmet Fractionator）」として製品化する<sup>[173, 174]</sup>まではほとんど研究例がなくそれほど大きく注目される技術ではなかった（Table 1-14）。以降の節で、TFFの分級原理やTFFを用いた研究例などを紹介していく。

**Table 1-14** Historical development of tube flow fractionator (TFF)

Year	Researchers	Institute	Research content	References
1956	Johansson and Kubát	STFI (Germany)	The first TFF. They observed the phenomenon that the pulp makes aggregates after they flow pulp slurry through a straight tube with the principle of siphon.	[171]
1968	Silvy and Pascal	EFGP (current AGEFPI, France)	The prototype of the first instruments of TFF	[172]
1970	Olgård	Axel Johnson Institute for Industrial Research (Sweden)	KP, GP, and used paper pulp were fractionated with a handmade fractionator. They found that pulp fibers with larger size elute faster than smaller size.	[202]
1970	Johansson, Olgård and Jernqvist	Axel Johnson Institute for Industrial Research (Sweden)	Study on parameters (viscosity, tube diameter, particle size, and concentration of sample) for effective separation of contents	[233]
1992	Pascal and Silvy	EFGP (France)	They developed the TFF instruments for actual use	[179]
The late 1990s	---	Metso Automation (current Valmet, Finland)	Metso Automation purchased the licence of the EFGP and released Metso Fractionator (current Valmet Fractionator)	---

### 1.4.3 チューブ・フロー・フラクショネーター (TFF) の分級原理

TFFは、1.4.1で紹介したヒドロダイナミッククロマトグラフィー (HDC) と同様、吸着層を持たない管に液体を流し、その管内の液体の流速差を利用してサンプルを分離・分級する方法である。しかし、HDCは管内を層流にする点がポイントであるのに対し、TFFの場合は乱流である点が大きく異なる。それゆえ、TFFはHDCよりも短時間での測定が可能である。また、TFFは分離可能な対象物質の幅がHDCよりもさらに広く、パルプ繊維のように数mmレベルの粗大なものも分離できる点も紙パルプ分野で用いるのに適していると言える。

またLaitinenらは、TFFがHDCと違う点として、TFFの場合は液体 (水) の流れがサンプル (固体) を管壁から引き離す力 (揚力) がポイントであり、分析サンプルはその揚力によって水流の速い管中央付近に移動し流れる点があると説明している (Fig. 1-19<sup>[174, 175]</sup>)。これに加えて、Redlinger-Pohnらは、Laitinenらが使用したTFFはコイル状に巻かれたものであるため遠心力による影響も考慮する必要があると指摘し、シミュレーションも交えて管内の流れを詳細に分析した<sup>[176, 177]</sup>。結果、遠心力による二次的流れと重力の影響によって長繊維はある特定の領域 (特にコイルの内側の下方部) に集中して流れるのに対し、短繊維やファイン分は管内の比較的全域に分散した状態で流れることが明らかとなった (Fig. 1-20)。ただし、Redlinger-Pohnらの実験は水平方向に巻かれたコイルであるのに対しLaitinenらは垂直方向に巻かれたコイルを使用した可能性が高く、これらの結論に関しては今後さらなる検証が必要と考えられる。いずれにしても、管内の水流に何らかの形で速度差が生じており、大きい粒子の方が流れが速い部分に捕られやすいため早く流出してくるという現象を利用してTFFはサンプルを分離・分級するのである。

ここで一口に「大きい粒子」と言っても、特にパルプの場合は繊維長、繊維幅 (繊維径、フィブリル化度) といったサイズのファクターがある。Laitinenらはこれらが流出時間に与える影響を調査し、いずれのファクターも流出時間に影響するが、繊維長が最も高影響であることを明らかとしている<sup>[175]</sup>。また彼らによって、フラクショネーターの分級結果はBuer-McNett法 (篩い分け試験機) の篩い分け結果と相関性が高いことも確認されている<sup>[178]</sup>。

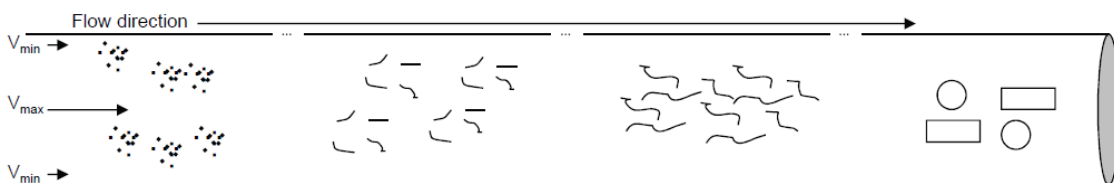
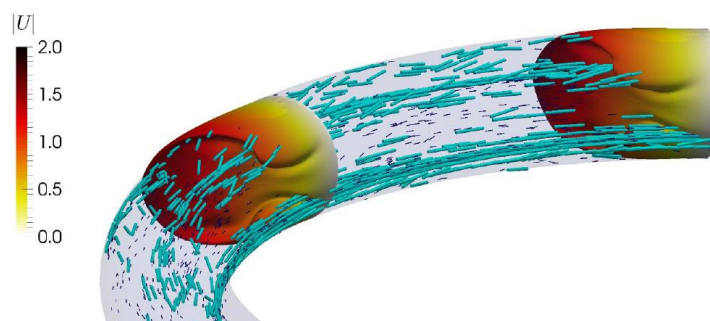


Fig. 1-19 Schematic description of tube flow fractionation.<sup>[175]</sup> (©2011 BioResources)



**Fig. 1-20** Simulation of fiber flow in a tube of tube flow fractionator (TFF).<sup>[177]</sup> (©2016 International Journal of Multiphase Flow)

#### 1.4.4 本研究で用いたフラクショネーター

Valmet Fractionator (以下、フラクショネーター) の外観を Fig. 1-21 に、装備の概略を Fig.1-22 に示す。フラクショネーターは、パルプスラリーを長さ 100m ほどのチューブ (セパレーター) に等温等速で流し、流体力学的大きさに準じて長繊維～微細繊維・填料に分離した後、流出時間によって自動で複数のフラクション (FR) に分級する装置である。検出器として光学式濃度計と CCD カメラを備えているため、分級と同時に各 FR の濃度 (FR ボリューム) や繊維長などを分析できる<sup>[173]</sup>。光学式濃度計では、分級後のサンプルに LED (白色光) を当てて、検出された吸収強度 (A)、偏光強度 (D) および散乱強度 (S) を測定する。ここで、A は全固形分の、D はセルロース繊維の、S は微小物質 (微細繊維、填料) の濃度を示す<sup>[179]</sup>。CCD カメラは、分級完了 (セパレーター通過) 0 秒後から 75 秒後までの間、約 0.02 秒に 1 枚のスピードでチューブ内の画像を自動撮影する。撮影された画像については、測定終了後、任意に確認することが可能である。またこの画像を用いて、専用の解析ソフト (Valmet, IMG75467) により自動で繊維長や繊維幅などが算出される。

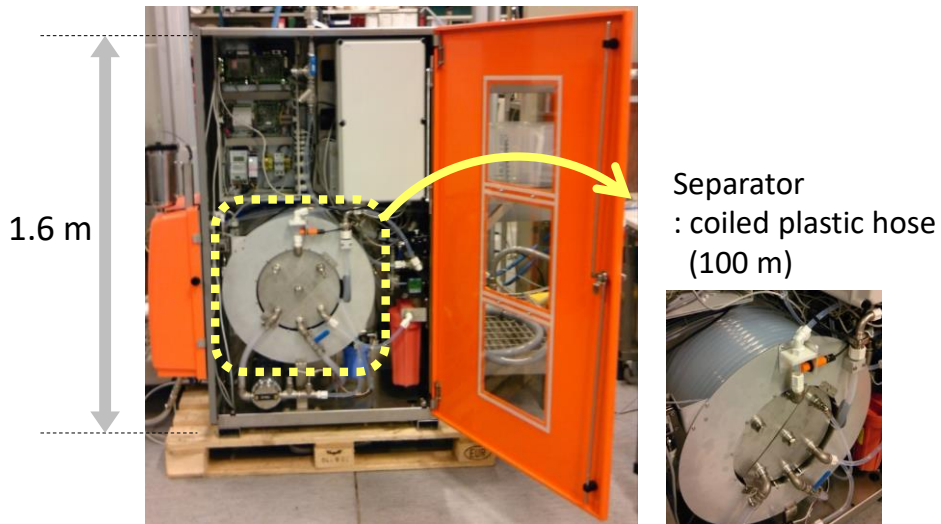


Fig. 1-21 Appearance of the Valmet fractionator.

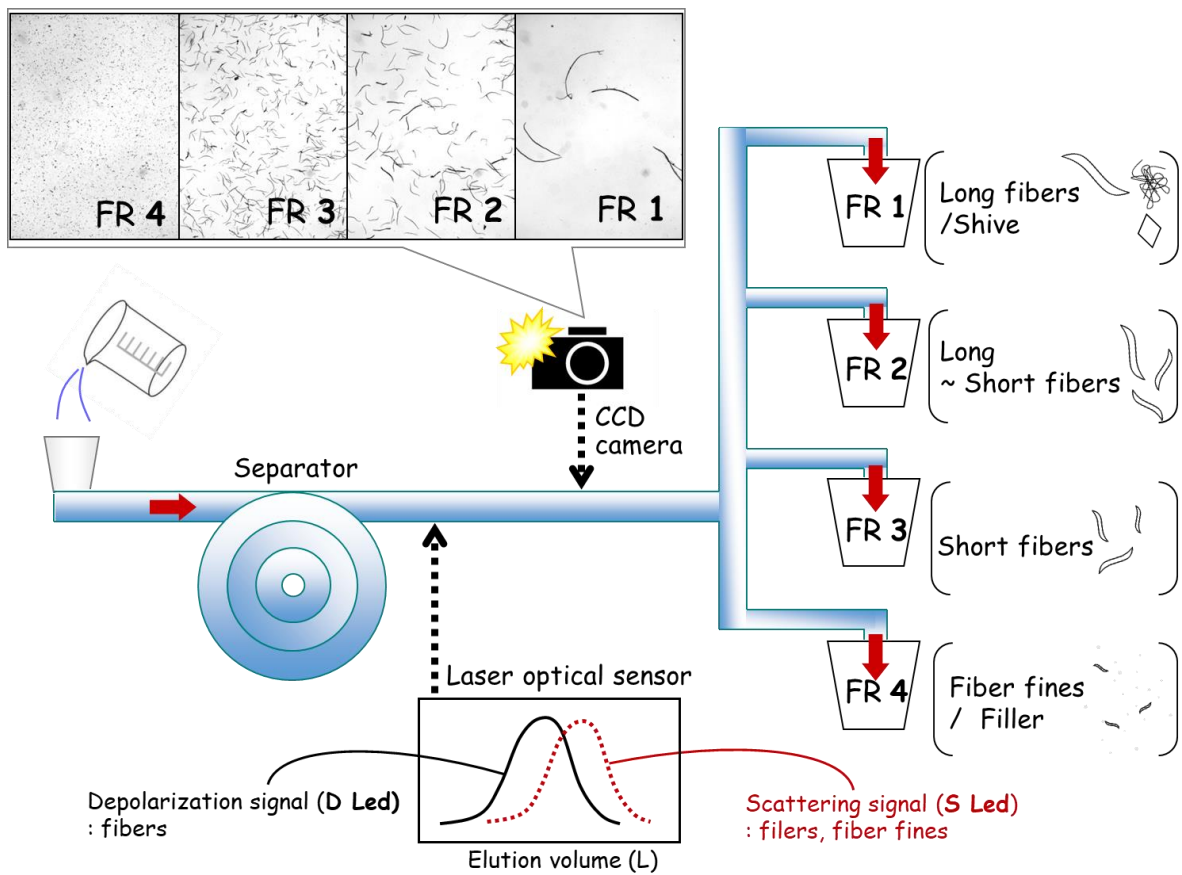


Fig. 1-22 Schematic representation of the fractions of the Valmet fractionator.

本フラクシオネーターを使ってパルプを分級・分析した事例はいくつかあり、DIP の処理法を変えたときのインキの挙動<sup>[180-183]</sup>、KP(クラフトパルプ) に対して機械的力を加えたときの繊維の状態変化<sup>[184]</sup>、乾式分級したパルプの繊維長や凝集度合いの調査<sup>[185]</sup>、マイクロフィブリルセルロース (MFC) の繊維長などの調査<sup>[186, 187]</sup>、木粉の粉碎状態の調査<sup>[188]</sup>、カチオン薬品を MP (機械パルプ) に添加した時の光学濃度計の流出曲線の変化の確認<sup>[189]</sup>などがある。しかし、いずれも純粋なパルプのみ、もしくは DIP のような混合物でもインキ成分の動きや繊維長分布の変化等にしか着目していない研究であり、紙料中に存在するパルプ以外の物質 (無機物、ピッチ成分など) がどのようにパルプと相互作用 (凝集・定着) しているかという点を詳細に研究した例はなかった。

#### 1.4.5 光学式濃度計の測定原理

上述したとおり、フラクシオネーターには光学式濃度計が装備されており、分級後の繊維・填料それぞれの流出挙動をグラフで確認できる。ここで、繊維の検出はセルロースの光学活性 (偏光性、Fig.1-23) を、填料の検出は粒子サイズの微小さ (光散乱性) を利用して行われている<sup>[190]</sup>。偏光については、填料の光学活性・反射光・散乱光などによる影響も受けるが、透過光の測定等により補正が行われる。光散乱は、粒子の大きさと粒子に当てる光の波長との関係によって異なる散乱過程を生じることが知られており、光波長よりも粒子が小さい範囲ではレイリー散乱、光波長よりも粒子が大きい領域ではミー散乱に分類される<sup>[191]</sup>。すなわち、可視光領域 (380—780 nm) の光を濃度計の光源として用いる場合、紙料中の繊維や填料はミー散乱を起こすと考えられる。ミー散乱は、光源の波長に対する粒子の大きさが大きいほど、光源と反対の方向 (粒子の後方) に光を反射するようになる (Fig.1-24 a)。そのため、光源に対して角度をつけて検出器を設置することで、一定以下のサイズの粒子のみを検出できる仕組みとなっている (Fig.1-24 b)。したがってフラクシオネーターの散乱強度 (S Led) には、填料だけでなく一定サイズ以下の微細繊維も含まれる。

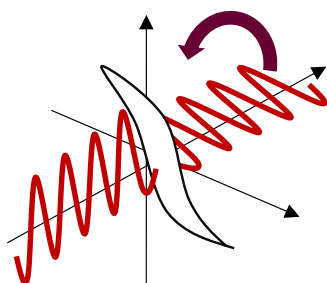
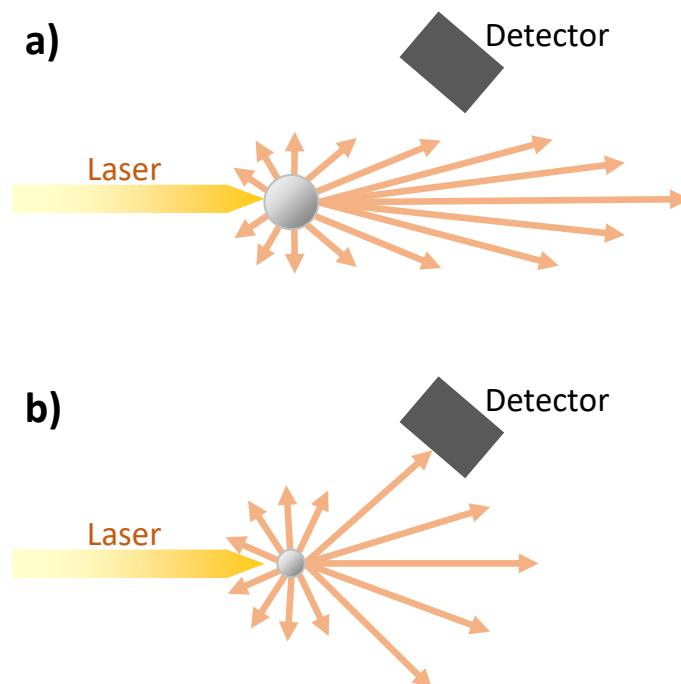


Fig. 1-23 Polarization of light passing through cellulose fiber.



**Fig. 1-24** Detection of scattering light.

#### 1.4.6 フラクシオネーターの測定・解析条件

フラクシオネーターの測定条件の中で、測定時の水温やサンプル濃度、ならびに各フラクション (FR) を区切る流出容量は、測定者が分析目的に応じて自由に変更できる設定となっている。測定温度や測定時のサンプル濃度は紙料の分離状態に影響を及ぼし、低温にすると水の粘度が高くなり分離効率が悪くなったり、高濃度にすると繊維同士の絡み合いによってうまく分離できなくなったりする。本研究においては、基本的に Valmet 社にて推奨されている条件で実験を行った (Table 1-15、1-16)。

**Table 1-15** Experimental conditions for the fractionator

Parameter	Value
Water temperature	25–26°C
Flow velocity	5.7 L/min
Initial sample consistency	0.25 wt%
Sample volume	50 mL
Inner diameter of fractionation tube	16 mm
Reynolds number	~8500

**Table 1-16** Settings for fractionation using the fractionator

	Elution time (s)	Elution volume (L)
FR1	10.6–27.2	16.00–17.55
FR2	27.3–32.5	17.56–18.05
FR3	32.6–37.3	18.06–18.50
FR4	37.0–48.0	18.51–19.50
FR5	48.1–59.0	19.51–20.50

フラクショネーターの画像解析では、繊維長のような基本的な繊維物性の他に、フラクシオンごとのサンプル重量を算出することも可能である。サンプル重量は、画像解析で得られた面積に仮の密度 ( $0.4 \text{ g/cm}^3$ ) を掛けた値である。画像解析に関わるこの他のパラメーターを Table 1-17 に示す。

**Table 1-17** Parameters for the image analysis using the fractionator

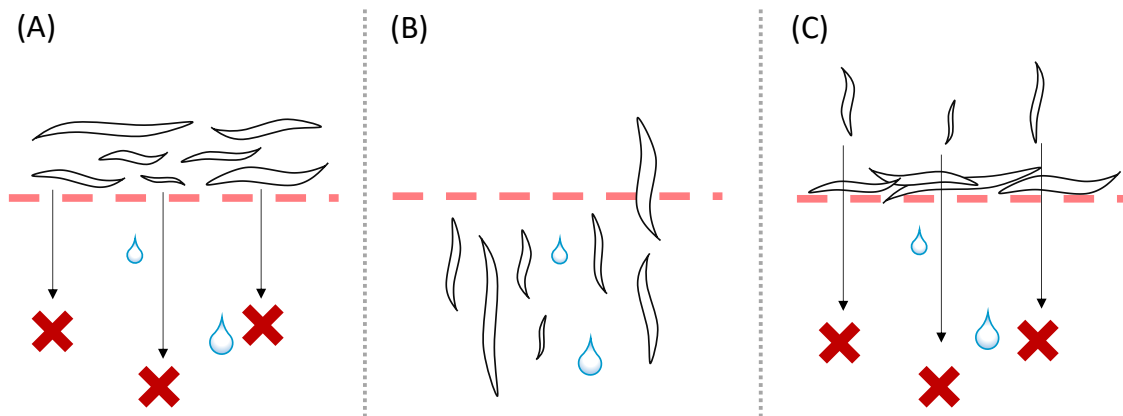
Parameters	Values
Size of photo	$7.8 \times 5.8 \text{ mm}$
Cell depth	2 mm
Pixel	$1296 \times 966$
Minimum detection size	$6.5 \mu\text{m}$
Provisional density	$0.4 \text{ g/cm}^3$

## 1.5 本研究の目的

ここまでに述べたとおり、紙づくりにおいては、パルプスラリー中の各原料の存在状態 (凝集/定着/分散) を把握し、コントロールすることで、得られる紙の品質や製紙工程における操業性を最善のものにできると考えられる。しかしながら、各原料の性状 (サイズ、形、溶解性など) が多様であるため、そのままの状態では様々な物質が雑多に混在しすぎて明確に捉えるのが難しい。また、各物質を分離しようとしても、主原料のパルプ繊維自体が非常に細長い物質で、かつ非常に幅広いサイズ分布を有していることが災い、簡単に分離する方法がなかった。

例えばパルプスラリーの分級には、メッシュ (篩) による分離がしばしば用いられるが、パルプ繊維が非常に細長い形状をしている点から考えると実は難がある方法であると考えられ

る。その理由を Fig. 1-25 に示して述べる。まず (A) に示したとおり、パルプ繊維がメッシュに対して平行に流れ落ちた場合、メッシュの孔を通り抜けられるものはほとんどなく、また、この場合の分離パラメーターは繊維長となる。一方、(B) のようにメッシュに対して垂直に流れ落ちた場合は、繊維長に関わらず多くの繊維が抜け落ちることができ、この場合のパラメーターは繊維幅となる。実際の操作では、この (A) と (B) が入り混じった形で分級される上、繊維が折り畳まれたり丸まったりと直線形を取らないことも多く、何をパラメーターとして分級したものなのか明確にすることは難しい。さらに、(C) に示したように、一度メッシュ上に堆積物ができてしまうと、メッシュの孔径を塞ぐこととなり、適切な分離ができなくなってしまうといった問題点も有する。以上のように、メッシュでの分離作業は条件を一定に保つことが難しく、再現性良く実施することも困難である。



**Fig. 1-25** Images of filtering fibers with mesh. (A) when fibers flowed parallel to the mesh. (B) when fibers flowed vertical to the mesh. (C) when solid contents made a cake on the mesh. Filtration does not function properly.

上記の問題を一部解決し得る手段として、Buer-McNett法（篩い分け試験機）がある。本法は、地面に対して垂直になるようにメッシュが設置されているタンク中に、水を一定速度で流しながらパルプ繊維を分離する方法である。パルプ繊維をメッシュに通過させる条件を一定に保ちやすく、上述した「単にメッシュで分離する方法」よりも再現性よく分離できることから、製紙分野では広く用いられている分級法である。しかし分級には多くのサンプル量（固形分 10 g）と時間を要する上、パルプスラリー中の物質の「水中における状態」を観察することはできない。度々繰り返すようであるが、より良い紙づくりのためには、紙になった後（乾燥後）の原料の状態だけでなく、パルプスラリー中の各原料の存在状態（凝集／定着／分散）も把握することが肝要であるため、単に分級するに留まらない新たな分析手法が望ましいと考えられる。

以上の点において、上述したフラクショネーターは、少ないサンプル量（約 0.5 g/回）と時間



(約 15 分/回) で繰り返し精度の高い分級が可能な上、装置に備え付けられている光学式濃度計や画像解析といった種々の解析手段でパルプスラリー中の各原料の存在状態 (凝集/定着/分散) も同時に把握することが可能になると考えられた。そこで本研究では、このフラクショネーターを活用し、以下の 3 点について分析することとした。

<1> 薬品添加による填料と繊維の凝集/定着状態の分析

: 第 2 章 ~論文①を基に構成~

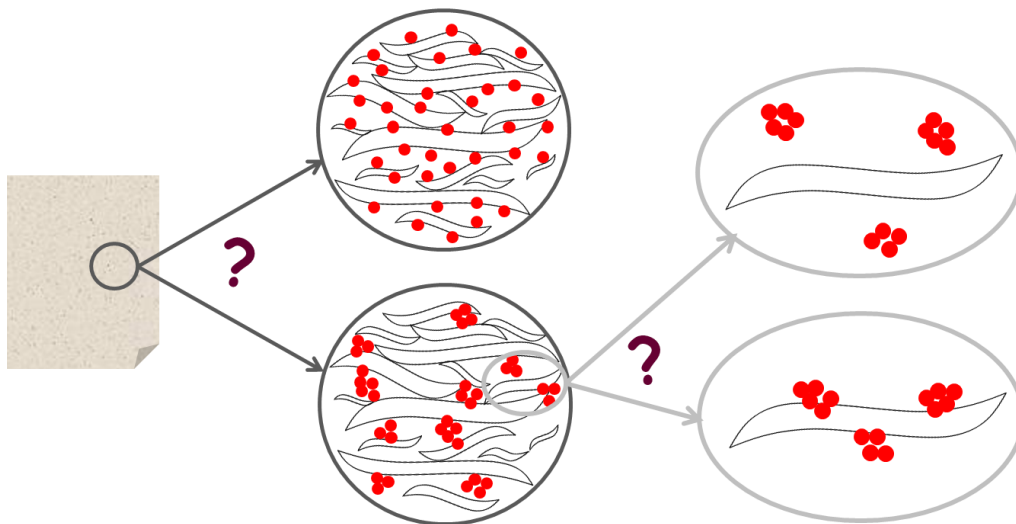
<2> 薬品添加による DIP 中の微細粘着異物の繊維への定着状態の分析

: 第 3 章 ~論文②を基に構成~

<3> 炭酸カルシウムを複合化した繊維 (炭酸カルシウム複合体) の複合化状態に関する分析

: 第 4 章 ~論文④、⑤を基に構成~

以上の一連の調査を行うことで、これまで明確ではなかったスラリー中における無機物とパルプ繊維、もしくは微細粘着異物 (疎水性物質) とパルプ繊維の凝集/定着状態を明らかにすることを目的とした (Fig.1-26)。さらに、それぞれのスラリーを使って手抄きシートを作製し、それらの物性を確認することで、薬品の使用や無機物とパルプの複合化が紙質にもたらす影響を総合的に評価した。



**Fig. 1-26** Schematic representation of agglomeration and deposition of inorganic filler or pitch.

## 1.6 紙物性の評価法

本論文では、特に断りがない限りは以下の規格に則って紙物性（紙質）や繊維物性を評価した。

坪量	:	JIS P 8124 : 2011 (ISO536)
紙厚、密度	:	JIS P 8118 : 1998 もしくは 2014 (ISO 534) ※第 2 章は 1998
灰分	:	JIS P 8251 : 2003
白色度	:	JIS P 8148 : 2001 (ISO 2470)
不透明度	:	JIS P 8149 : 2000 (ISO 2471)
透気度	:	JAPAN TAPPI 5-2
平滑度	:	JIS P 8155 : 2010
引裂き強さ	:	JIS P 8116 : 2000 (ISO 1974)
曲げこわさ	:	JIS P 8125-1 : 2017 (ISO 2493-1)
引張特性	:	JIS P 8113 : 2006 (ISO 1924-2)
濾水度	:	JIS P 8121-2 : 2012

## 第 2 章

### 薬品添加による 填料と繊維の凝集／定着状態の分析

## 2.1 緒言

### 2.1.1 紙料中の物質の凝集／定着挙動の分析法

第1章で述べたとおり、現在多くの紙には、紙質や操業性の向上ならびに原料コストの削減を目的として、「填料」と呼ばれる無機物が配合されており<sup>[7, 8, 25]</sup>、このような銘柄では“填料をどのような状態で紙中に留めるか”が、強度や不透明度等の紙質に影響するため大きな鍵となる。填料の凝集度合いや紙中分布を確認する既存の手法は1.2.2で紹介したとおりであるが、例えば紙の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) するといった手法がある。しかしこれだけでは、添加した薬品が填料だけに作用したのか、繊維の凝集にも寄与したのか、それぞれがどのように凝集／定着したのか等の詳細を確認することはできなかった。したがって、種々の内添薬品を添加した時に填料や繊維の凝集／定着状態に与える影響を定性的かつ定量的に調査できる新規分析法が求められていた。

### 2.1.2 本章の目的

以上より本章では、フラクシオネーターを用いてパルプスラリー中の各物質を分級し、CCDカメラの画像や光学式濃度計の流出曲線の変化を調査することで、各種内添薬品を添加した際の填料や繊維の凝集／定着状態を可視的 (定性的) かつ定量的に解明することを目的として実験を行った。

## 2.2 実験

### 2.2.1 原料

脱墨パルプ (DIP) として、日本製紙 A 工場の完成 DIP (新聞古紙使用、Table 2-1) を用いた。なお DIP 中に含まれる無機分 (填料) の組成は、大部分が炭酸カルシウムと推定される。DIP 中のアニオン性物質に内添薬品が消費されないよう、予めアニオン性物質を凝結しておくために硫酸バンド (工業用硫酸アルミニウム、アルミナ 8%相当) を使用した。内添薬品は Table 2-2 に示すとおりであり、全て市販されているものをそのまま用いた。ここで、薬品 A は片山ナルコ社製の N5200、薬品 B は片山ナルコ社製の N7527、薬品 C はハリマ社製の EX288、薬品 D はハイモ社製の ND300、薬品 E は Hercules 社製の SP7200 である。

Table 2-1 Properties of the DIP furnish

Ash content (%)	10.8
Cation demand ( $\mu\text{eq./L}$ )	33.7
Zeta potential (mV)	-19.4
pH	7.8

**Table 2-2** Estimated molecular weight (Mw) and charge density of polymers

	Chemicals	Component	Mw (kDa)	Charge density (meq/g)
A	Coagulant	P(DADMAC-AM)	500	3.2
B	Coagulant	P(DADMAC-AM)	2,000	2.3
C	Dry strength resin	C-PAM/A-PAM	4,000	0.6
D	Flocculant	C-PAM	15,000	2.1
E	Flocculant	A-PAM micro particle	>20,000	-2.3

P(DADMAC-AM): poly[(diallyldimethylammonium chloride)-*co*-acrylamide]

C-PAM: cationic polyacrylamide

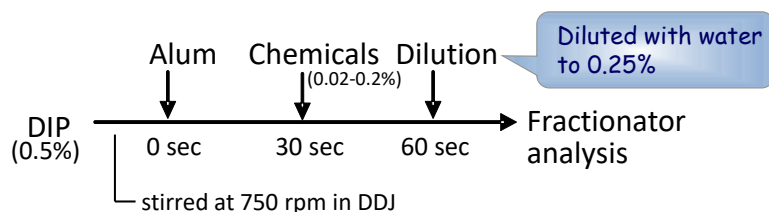
A-PAM: anionic polyacrylamide

### 2.2.2 実験手順

DIP スラリー (濃度 0.5%、250 g) を 500 mL のプラスチック製カップに採取した。その中に、硫酸バンド (スラリー中の固形分に対して有姿<sup>※1</sup> で 2 wt%)。および各種内添薬品を 30 秒間隔で順に加え、ダイナミックドレネージジャー (DDJ) にて 750 rpm で合計 60 秒間攪拌した。なお各種薬品の添加率は、スラリー中の固形分に対して有効成分換算<sup>※2</sup> で 0.02、0.05、0.2 wt% の 3 通りとした。得られた混合物に水道水を加えて濃度を 0.25% まで希釈した後、フラクショネーター (Valmet Fractionator, 1.4.4 参照) で分析を行った (Fig. 2-1)。フラクショネーターの設定は 1.4.5 に記したとおりとし、測定は 1 水準につき 1 回とした。

※1 有姿: 本論文では、購入時の製品濃度を 100% とみなす場合に使用する用語とする

※2 有効成分換算: メーカーから提示された有効成分の濃度を元に計算



**Fig. 2-1** Experimental flow of fractionator analysis.

### 2.2.3 CCD カメラ画像を用いた分析

薬添時のスラリー中の填料および繊維の凝集/定着状態を調査する目的で、フラクショネーターの CCD カメラ画像を観察した。1 回の測定で得られる計 2300 枚の画像の中で、FR1 を代表する画像として 830 枚目、FR2 として 995 枚目、FR3 として 1160 枚目、FR4 として 1335 枚目の画像を観察した。

## 2.2.4 光学式濃度計の流出曲線を用いた分析

光学式濃度計の D Led\* (偏光強度) を繊維量、S Led (散乱強度) を填料量とみなしてサンプルの流出時間を横軸にしてグラフ化し、2 つの流出曲線の挙動を見ることで、填料の凝集および繊維への定着状態を間接的に可視化した (Fig. 2-2)。なお S Led には填料だけでなく微細繊維も含まれるが、微細繊維の場合はその多くが D Led にも検出されるのに対して、填料の場合は D Led にはほとんど検出されないようにフラクショネーター内で補正されるため、本章では S Led の動きを「D Led に対する相対値」として評価する上で「S Led = 填料」とみなすこととした。

\*Led=Light emission diode

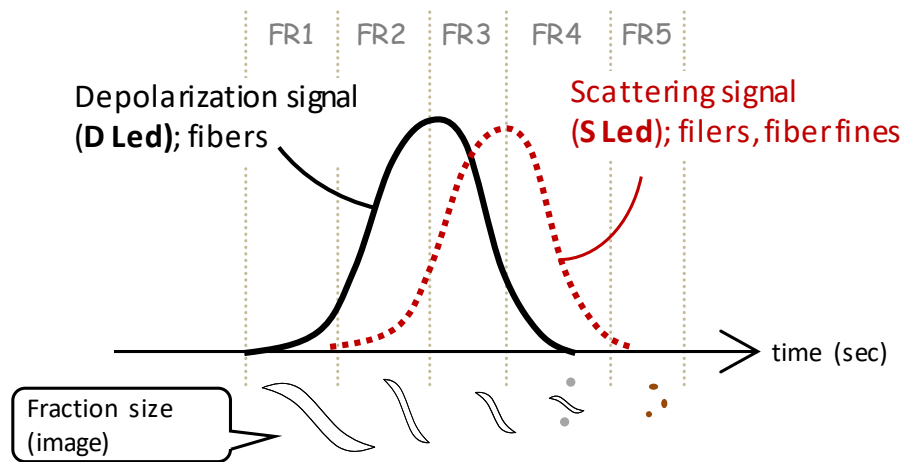


Fig. 2-2 Illustrate of elution curves measured by the two detectors equipped on the fractionator.

また、添加した薬品がどの画分 (フラクション: FR) に影響を与えるのかを定量的に調査するため、光学式濃度計の A Leaser (吸収強度) から自動で算出されるフラクションボリューム (FR%) の値の変化を分析した。

## 2.2.5 手抄き

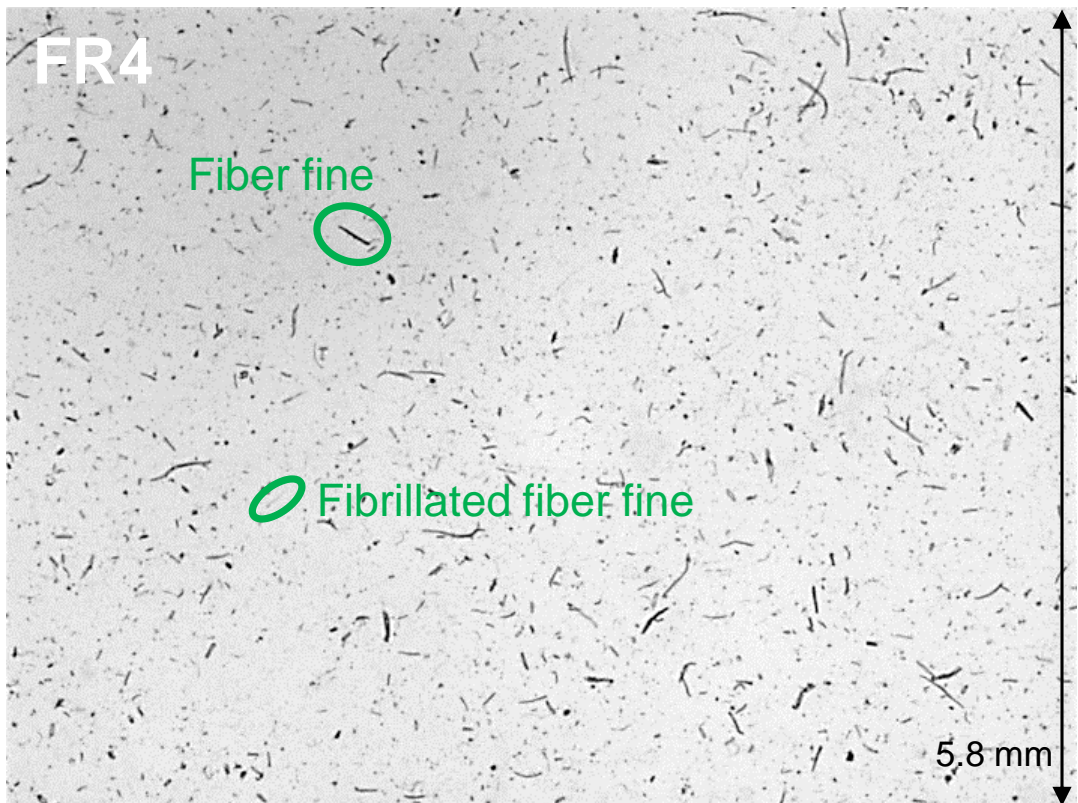
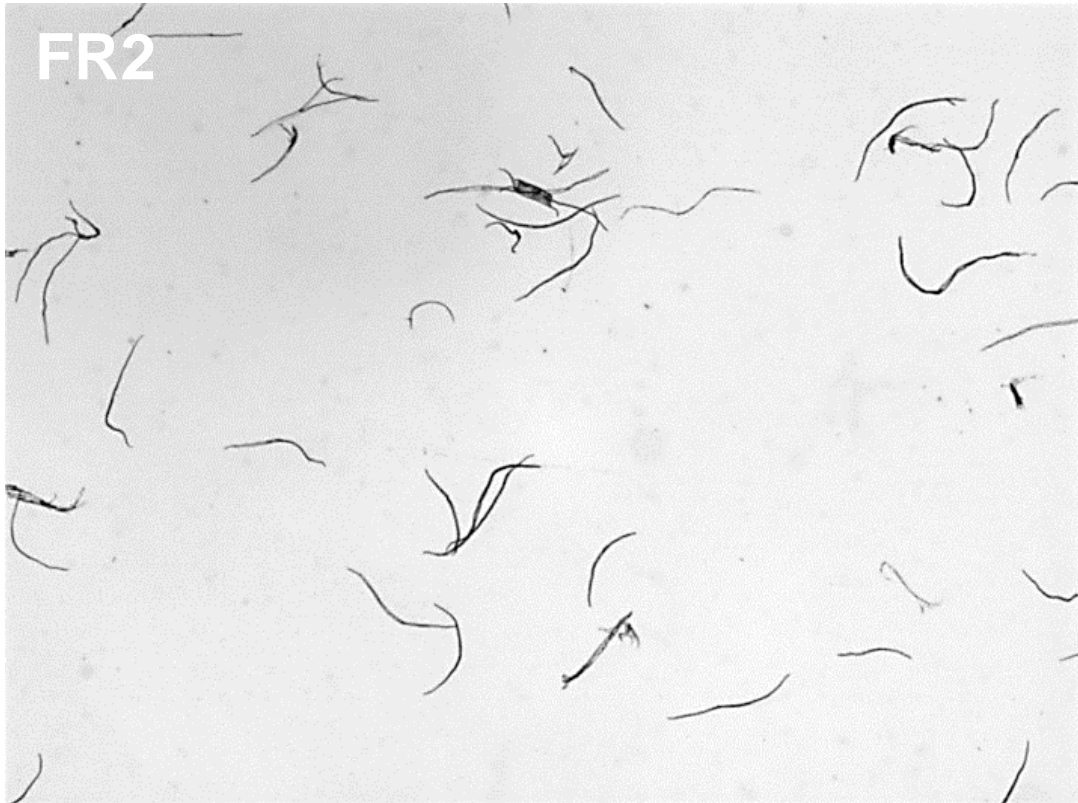
希釈をせず濃度0.5%のままとした以外は2.2.2と同様に調整した複合体スラリーを原料として用いた。JIS P 8222に従い150 meshを用いて手抄きをし、坪量約60 g/m<sup>2</sup>のシートを得た。得られた手抄きシートについて、1.6に示した方法で各種物性を評価した。なお地合いについては、光学式地合い計 (FMT-MIII、野村商事) で評価した。またFE-SEM (Miniscope TM-1000、日立ハイテクノロジーズ) でシート表面を観察し、填料の凝集状態を確認した。

## **2.3 結果と考察**

### **2.3.1 CCD カメラ画像を用いた分析**

薬添時のスラリー中の填料および繊維の凝集／定着状態を調査する目的で、フラクショネーターの CCD カメラ画像を観察した。ここで、以下に示す画像が極端なものにならないよう、対象となる画像の前後 10 枚ずつを確認した上で最も平均的と思われる画像を掲載した (例: FR1 に相当する 830 枚目の画像を選定する際は、820—840 枚目の中で最も平均的な画像を選択)。

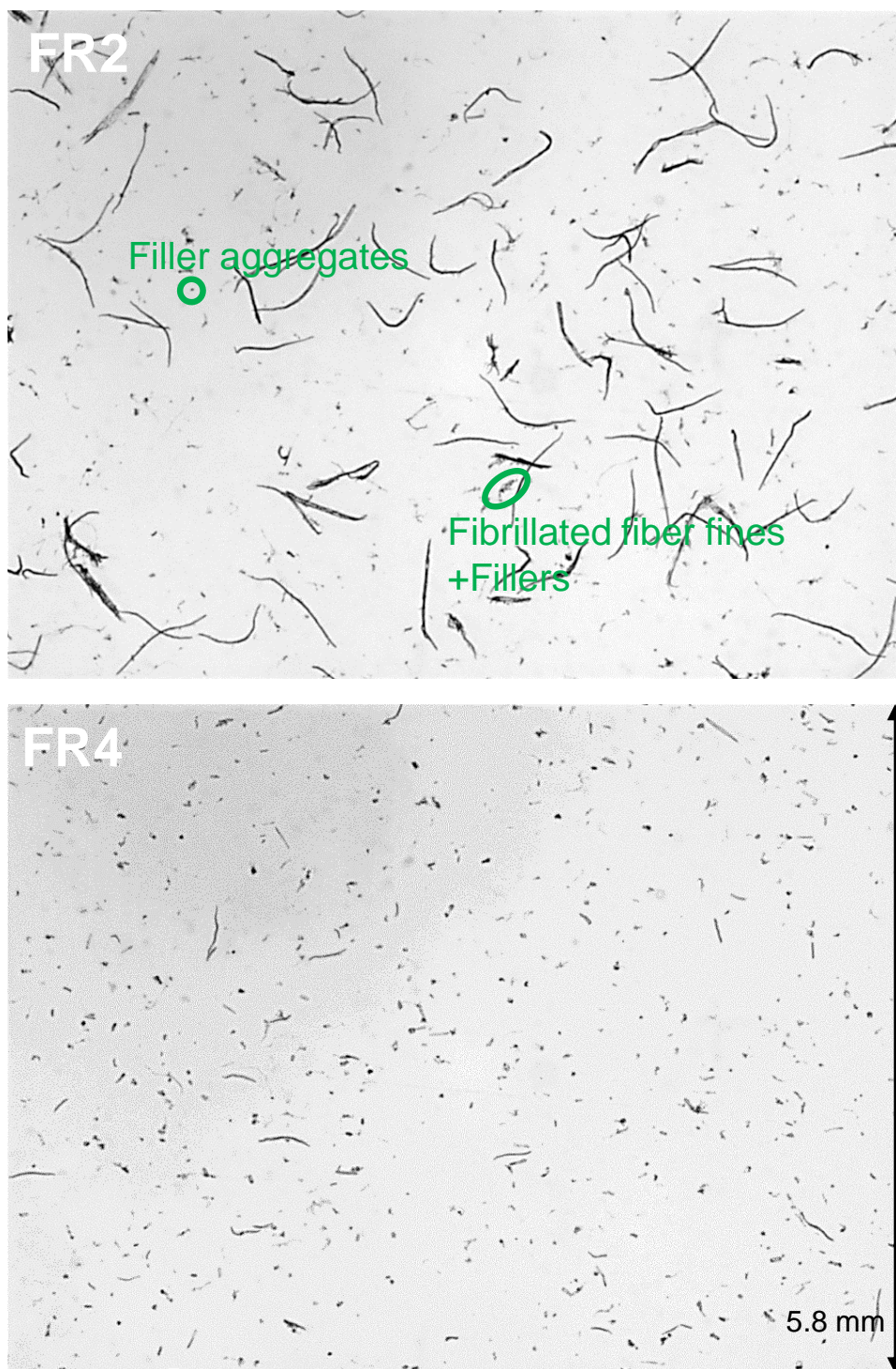
まず、薬品を添加しなかった系では填料も繊維もほとんど凝集しておらず、填料が繊維に定着している様子も認められなかった (Fig. 2-3)。なお解像度の都合上、凝集していない填料の場合は画像のバックグラウンドを不鮮明に見せる程度で、その形状を鮮明に捉えることは難しい。



**Fig. 2-3** Pictures of the fractions 2 and 4 (FR2 and FR4) for the sample without chemicals obtained with the CCD camera of the fractionator.



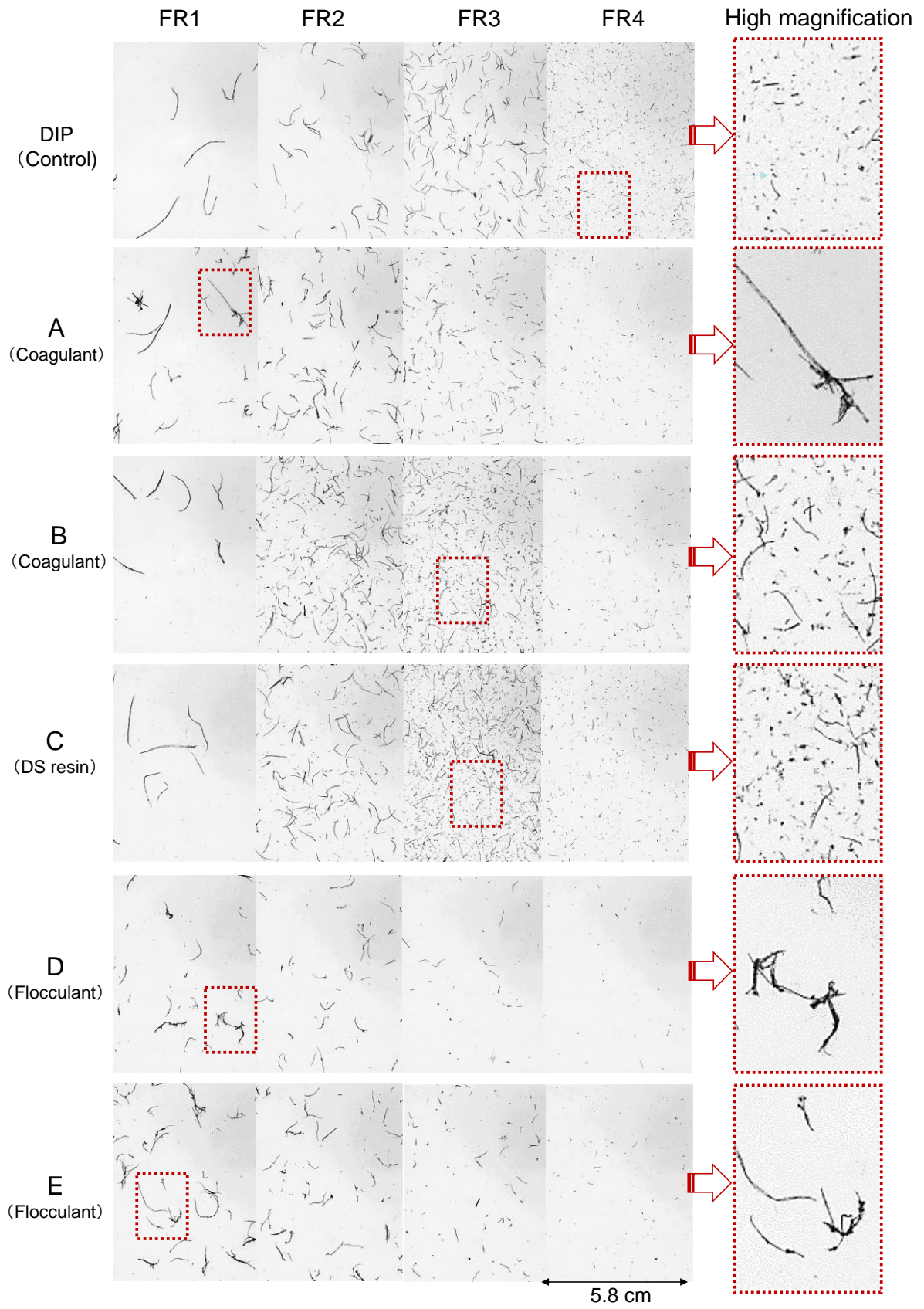
これに対して薬品 C (紙力剤) を 0.2 % 添加した系では、FR2 といった長繊維画分にも填料や微細繊維が認められ、FR4 に存在する填料や微細繊維の数が減少していた (Fig. 2-4)。またいずれの画分においても、填料とフィブリル状の微細繊維が凝集している様子が散見された。



**Fig. 2-4** Pictures of the fractions 2 and 4 (FR2 and FR4) for the sample with 0.2% chemical C obtained with the CCD camera of the fractionator.

同様にして、薬品 A—E を 0.2% 添加した際のフラクショネーターの CCD カメラ画像を観察した結果、以下のような傾向であることが明らかとなった (Fig. 2-5)。

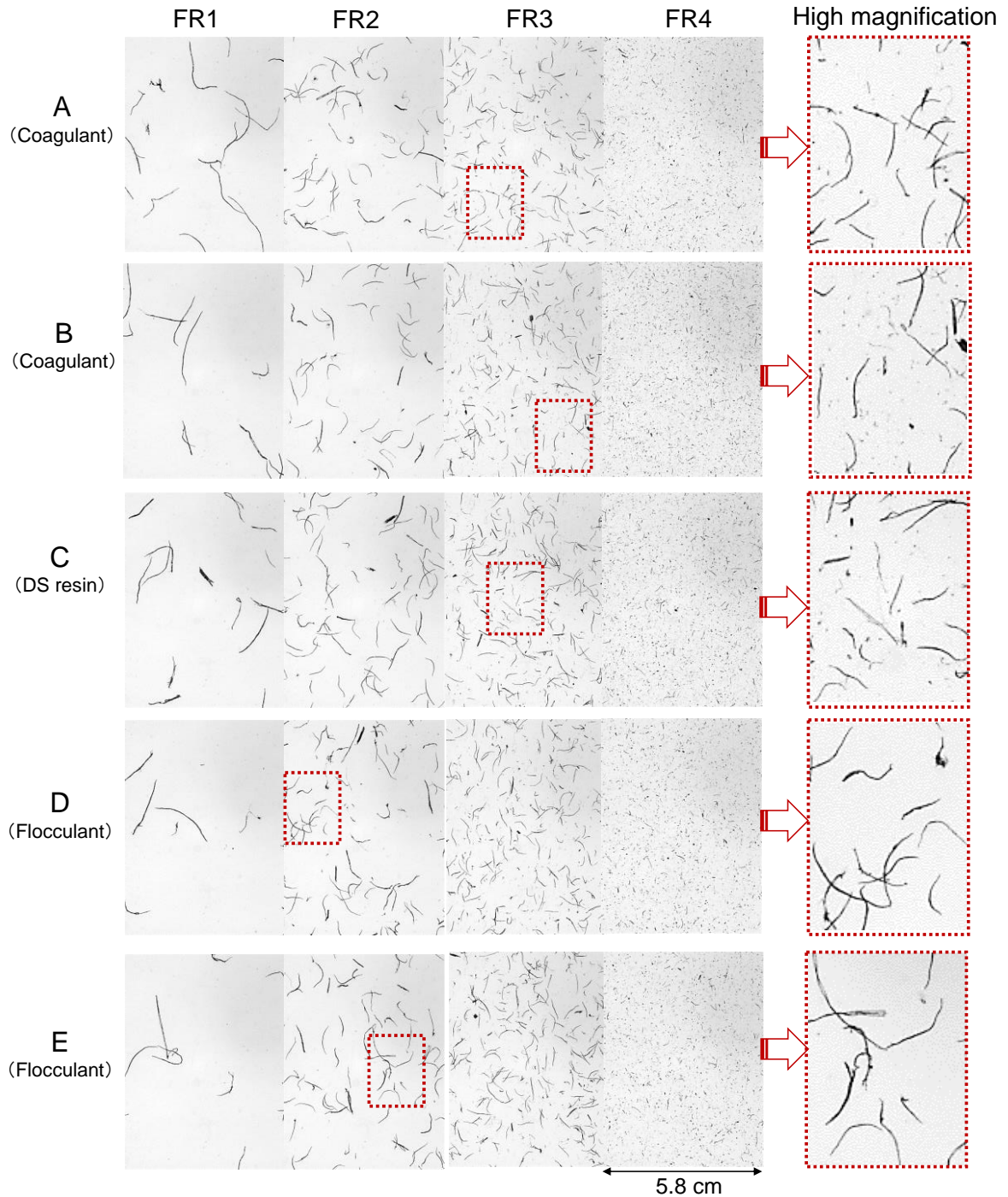
- A : 繊維同士、繊維と填料もしくは填料単独でそれぞれ凝集していた。
- B : 微細繊維と填料が凝集塊を形成していた。繊維同士は凝集していなかった。
- C : B と同様であったが、B よりも FR3-4 に流出するファイン分が多かった。
- D : 繊維同士が凝集しており、填料は繊維表面に定着していた。
- E : 繊維同士が凝集しており、填料は単独で大きな凝集塊を形成して繊維表面に定着していた。



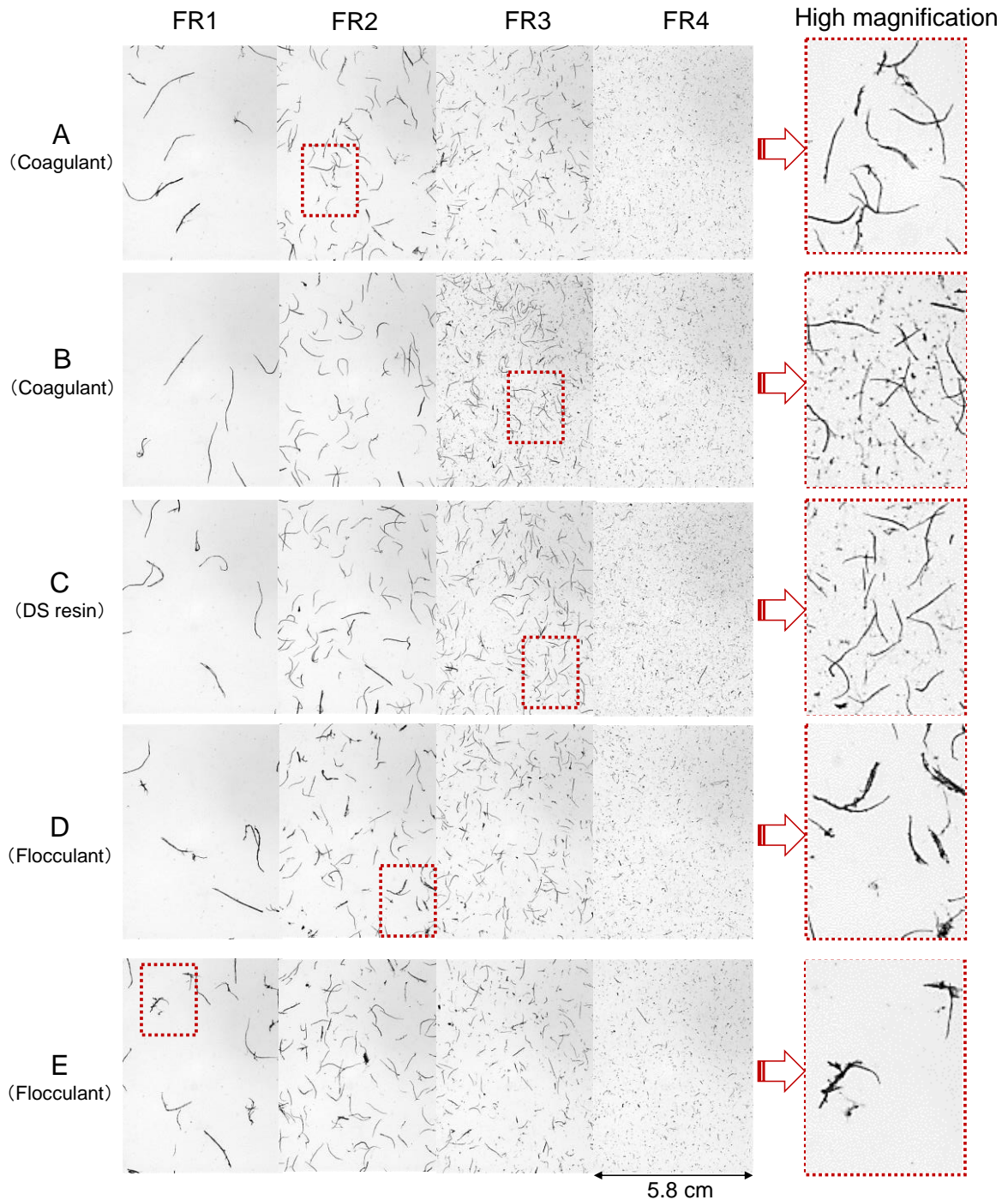
**Fig. 2-5** Pictures from CCD camera of the fractionator (chemical dosage: 0.2%).



同様の観察を薬品添加率 0.02 % および 0.05 % で行ったところ、添加率 0.2 % の時よりは変化が小さかったものの、薬添することで填料や繊維が凝集すること、また用いる薬品によって凝集挙動が異なることが確認された (Fig.2-6、Fig.2-7)。



**Fig. 2-6** Pictures from CCD camera of the fractionator (chemical dosage: 0.02%).



**Fig. 2-7** Pictures from CCD camera of the fractionator (chemical dosage: 0.05%).

以上より、フラクシヨネーターの CCD カメラを用いることで、各種内添薬品の添加によって生じる填料や繊維の凝集挙動を視覚的に分析できることが明らかとなった。また、薬品によって大きく影響を与える画分 (FR) が異なっており、分子量が非常に小さく電荷密度が高い凝結剤 A や、分子量が非常に大きく電荷密度が比較的低い歩留剤 D もしくは E を用いた場合には

FR1—2 (長繊維画分) での変化が大きく、分子量も電荷密度も中程度の凝結剤 B もしくは紙力剤 C を用いた際には FR3—4 (短繊維—ファイン画分) での変化が大きく認められた。このことから、分子量ならびに電荷密度によって凝集作用の対象となる粒子サイズが異なると推定された。

### 2.3.2 光学式濃度計の流出曲線を用いた分析

薬添による繊維や填料の凝集状態の変化を確認する目的で、フラクシオネーターの光学式濃度計の偏光 (D Led) および散乱 (S Led) の検出強度の変化 (流出曲線) を調べた (Fig. 2-8)。その結果、無薬添の場合は繊維の存在を示す D Led と填料の存在を示す S Led が一致しなかった (Fig. 2-8 上段“*No chemicals*”)。その一方で、薬品 A—E を 0.2 % 添加した場合、これらがほぼ一致した。以下に、各種薬品添加時の流出曲線の特徴を示す。

- A : D Led のトレース位置 (流出時間) はほぼ変わらない一方で、S Led は左方 (流出時間が早い方向) にシフトし、D Led と重なった。ただし、ピーク強度はいずれも低下していた。
- B、C : D Led のトレース形状 (位置、強度) はほぼ変わらないまま、S Led と重なった。
- D、E : D Led のトレース形状 (位置、強度) が大きく変化した上で、S Led と重なった。

このように D Led と S Led が変化した理由としては、以下のように考えられた。

- ① 無薬添時は、凝集したり繊維に定着したりしている填料が少ないため、2つの流出曲線は一致しなかった (填料の方が繊維よりも流体力学的なサイズが小さい)。
- ② 薬添することで填料が凝集および／もしくは繊維に定着したために、S Led が流出時間が早い方向にシフトし、結果として D Led とほぼ重なった。
- ③ また薬品 D、E を用いた場合、D Led もシフトしていることから、D や E の添加によって填料だけでなく繊維も大きく凝集したと考えられた。

以上については前述の画像解析結果でも認められた現象であることから、流出曲線のパターンの違いが填料と繊維の凝集・定着状態の違いを表していると考えられた。

なおフラクシオネーターの光学式濃度計の測定原理から考えると、薬品 B、C を添加した際にも、薬品 A、D、E を用いた時と同様に S Led の強度は低下すると予想されたが、本結果ではそのような挙動は認められなかった。したがって、この点については今後さらなる研究が必要と思われる。

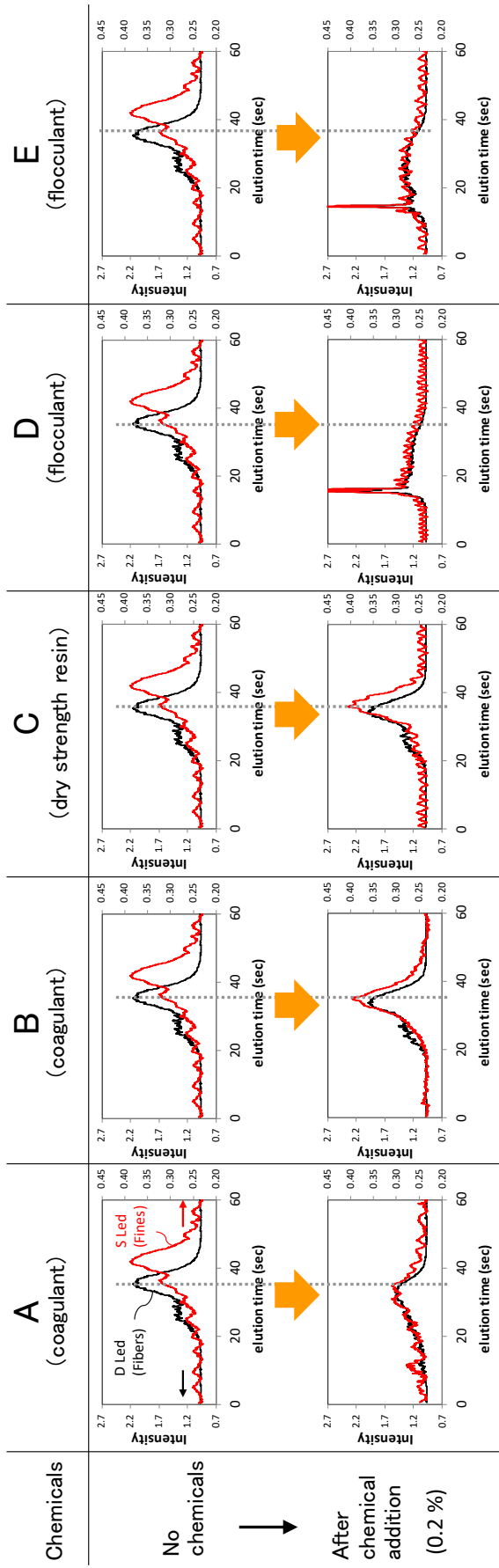


Fig. 2-8 Comparison of elution curves observed in the fractionator analysis of the samples.

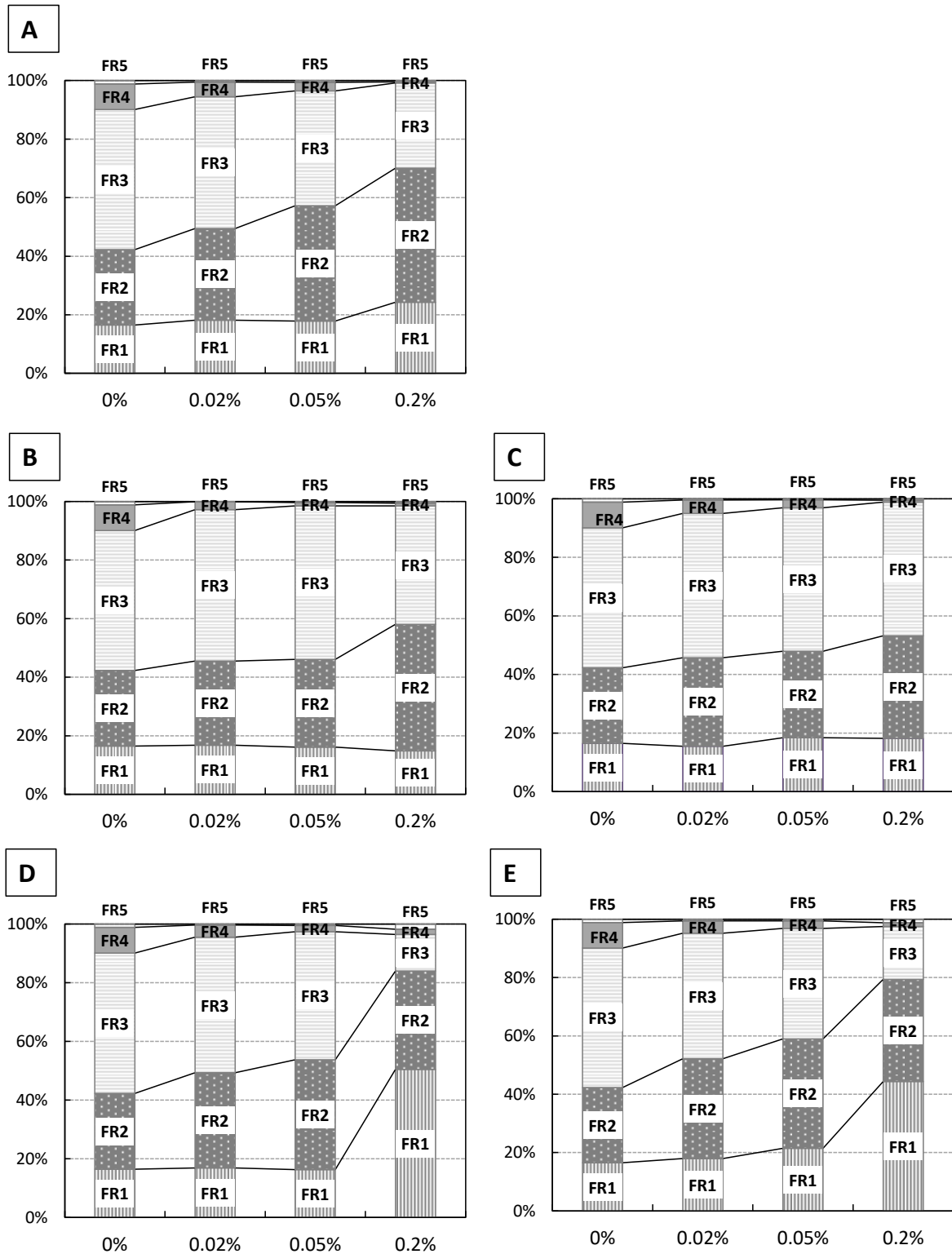
続いて、上述した変化を定量すべく、薬品 A—E を 0.02、0.05、0.2 % 添加した時の各 FR の割合 (フラクションボリューム) の変化を分析した (Fig. 2-9)。

- A : 薬添量の増加に伴って FR3—5 の割合が減少し、FR1、2 の割合が増加した。
- B : 0.05 % 以下の添加率では、主に FR4 のみが減少し、全体的な変化は小さかった。0.2% 添加することで FR3 も減少し、その分 FR2 が増加した。
- C : 0.05 % 以下の添加率では、主に FR4 のみが減少し、全体的な変化は小さかった。0.2% 添加した場合においても、他の薬品添加時に比べると各 FR の変化が小さかった。
- D、E : 薬添量の増加に伴い、FR3—5 の割合が減少し、FR1、2 の割合が増加した。特に 0.2% 添加した時の FR1 の増加率が顕著であった。

ここで、粗大なものが主に流出してくる FR1 の増加度に注目すると、「歩留剤 D、E > 凝結剤 A > 紙力剤 C、凝結剤 B」の順であった。これは 2.3.1 の CCD カメラ画像の分析結果で、長繊維にも凝集作用を及ぼすことが確認された順、かつ生成するフロックの大きさの順に一致していた。紙力剤 C、凝結剤 B のように長繊維に対する凝集作用があまり認められなかった薬品は、FR4 (ファイン画分) と FR3 (短めの長繊維) の一部を減少させるに留まった。

以上より、フラクシオネーターの光学式濃度計を用いることで、各種内添薬品の添加によって生じる填料や繊維の凝集挙動を視覚的かつ定量的に分析できることが明らかとなった。得られた結果は 2.3.1 の CCD カメラ画像の分析結果と同一の傾向であり、分子量が非常に小さく電荷密度が高い凝結剤 A や、分子量が非常に大きく電荷密度が比較的低い歩留剤 D もしくは E を用いた場合には FR1—2 (長繊維画分) での変化が大きく、分子量も電荷密度も中程度の凝結剤 B もしくは紙力剤 C を用いた際には FR3—4 (短繊維—微細繊維画分) での変化が認められた。このことは、分子量ならびに電荷密度によって凝集作用の対象となる粒子サイズが異なることを示唆していると考えられた。





**Fig. 2-9** Composition ratio of fractions from fractionator analysis. X-axes are the dosage of chemicals A to E, respectively.

### 2.3.3 手抄きシートの物性評価

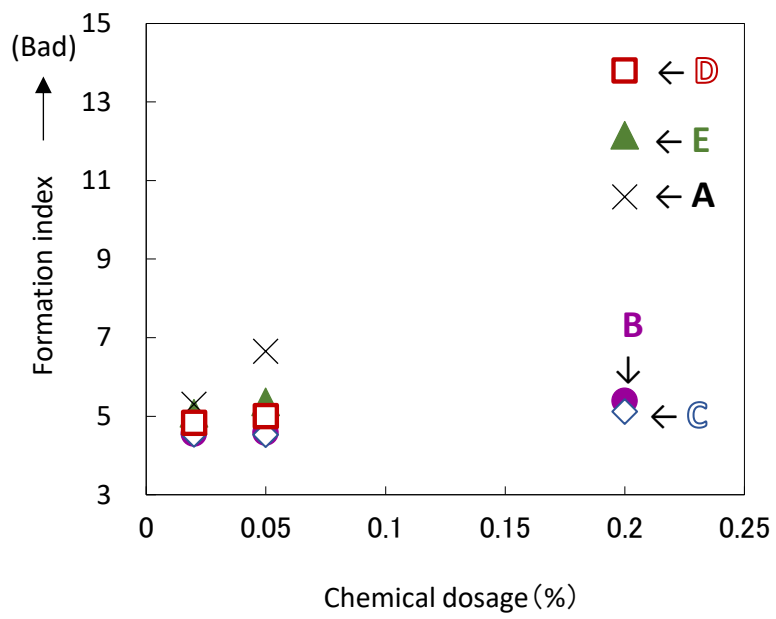
各薬品を添加した原料から得た手抄きシートの紙質測定結果を Table 2-3 ならびに Fig. 2-10 に示す。いずれの水準においても、薬品の添加率が上がるにつれて白色度が低下し、不透明度が上昇する傾向であった。これは、DIP の微細繊維や填料に付着したインキ成分が薬品の添加によって紙中に留まったためと考えられた。また、地合指数はいずれの水準も薬品の添加率が上がるにつれ上昇 (悪化) する傾向であった。特に、薬品 A、D、E を 0.2% 添加した際には地合の悪化が著しく、この現象は 2.3.1 の CCD カメラ画像において FR1-2 の繊維が大きく凝集している様子が観察された点や、2.3.2 において光学式濃度計のトレース形状が大きく変化したり FR1-2 の割合が増大したりしていた点と一致していた。

手抄きシート表面の SEM 観察を行った結果、各種薬品を添加したものは無薬添時と比べて填料が凝集したり、繊維にまとわりつくように存在 (定着) したり、シート内での分布が局在化したりしている様子が観察された (Fig. 2-11、Fig. 2-12、Fig. 2-13)。しかし、2.3.1 の CCD カメラ画像で確認されたほど明確に各物質の凝集/定着状態を確認することはできなかった。

以上より、スラリー中の凝集状態と仕上がった紙物性の間に相関があることが確認された。また、フラクショネーターを用いた方が、仕上がった紙を顕微鏡で観察するよりも各物質の凝集/定着状態を視覚的かつ定量的に分析できることが明らかとなった。

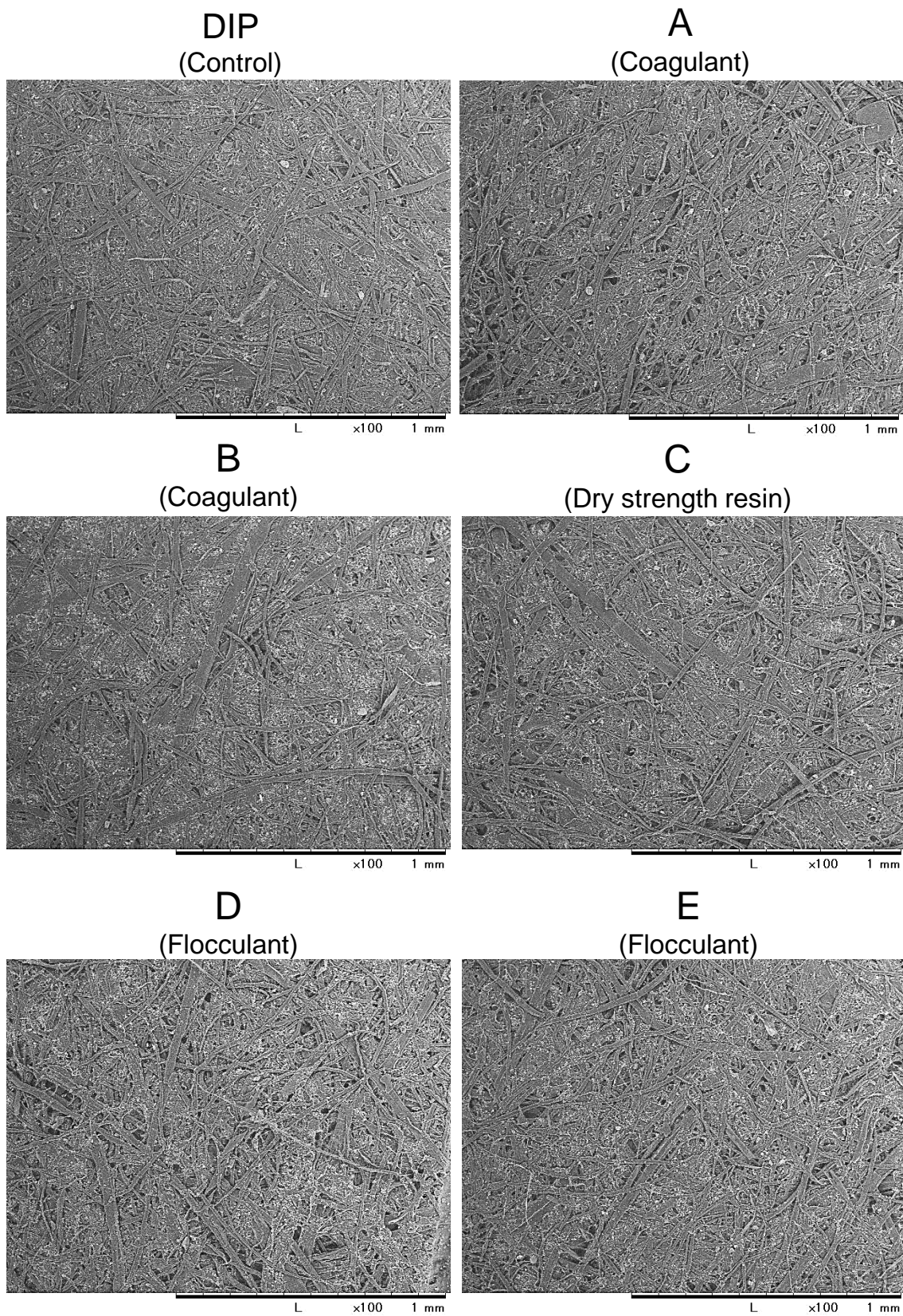
**Table 2-3** Properties of the handsheets prepared with chemicals A-E with different dosage.

Chemical	Dosage %	Basis weight g/m <sup>2</sup>	Thickness μm	Density g/cm <sup>3</sup>	Brightness %	Opacity %	Formation index
-	-	56.7	108	0.53	57.9	96.4	4.6
A	0.02	57.8	110	0.53	56.8	97.2	5.3
	0.05	59.8	113	0.53	55.4	98.3	6.7
	0.20	61.8	124	0.50	54.1	98.7	10.6
B	0.02	59.3	109	0.55	55.8	98.2	4.6
	0.05	62.2	111	0.56	55.0	98.6	4.6
	0.20	61.5	116	0.53	54.6	98.8	5.4
C	0.02	57.4	107	0.54	56.7	97.3	4.5
	0.05	58.8	113	0.52	55.6	98.2	4.5
	0.20	61.2	113	0.54	54.2	98.6	5.1
D	0.02	59.3	110	0.54	55.7	98.1	4.8
	0.05	60.9	112	0.54	54.8	98.7	5.0
	0.20	61.8	124	0.50	53.4	98.6	13.8
E	0.02	59.2	110	0.54	55.9	97.9	5.1
	0.05	60.1	112	0.54	55.1	98.5	5.4
	0.20	61.7	121	0.51	53.6	98.1	12.2



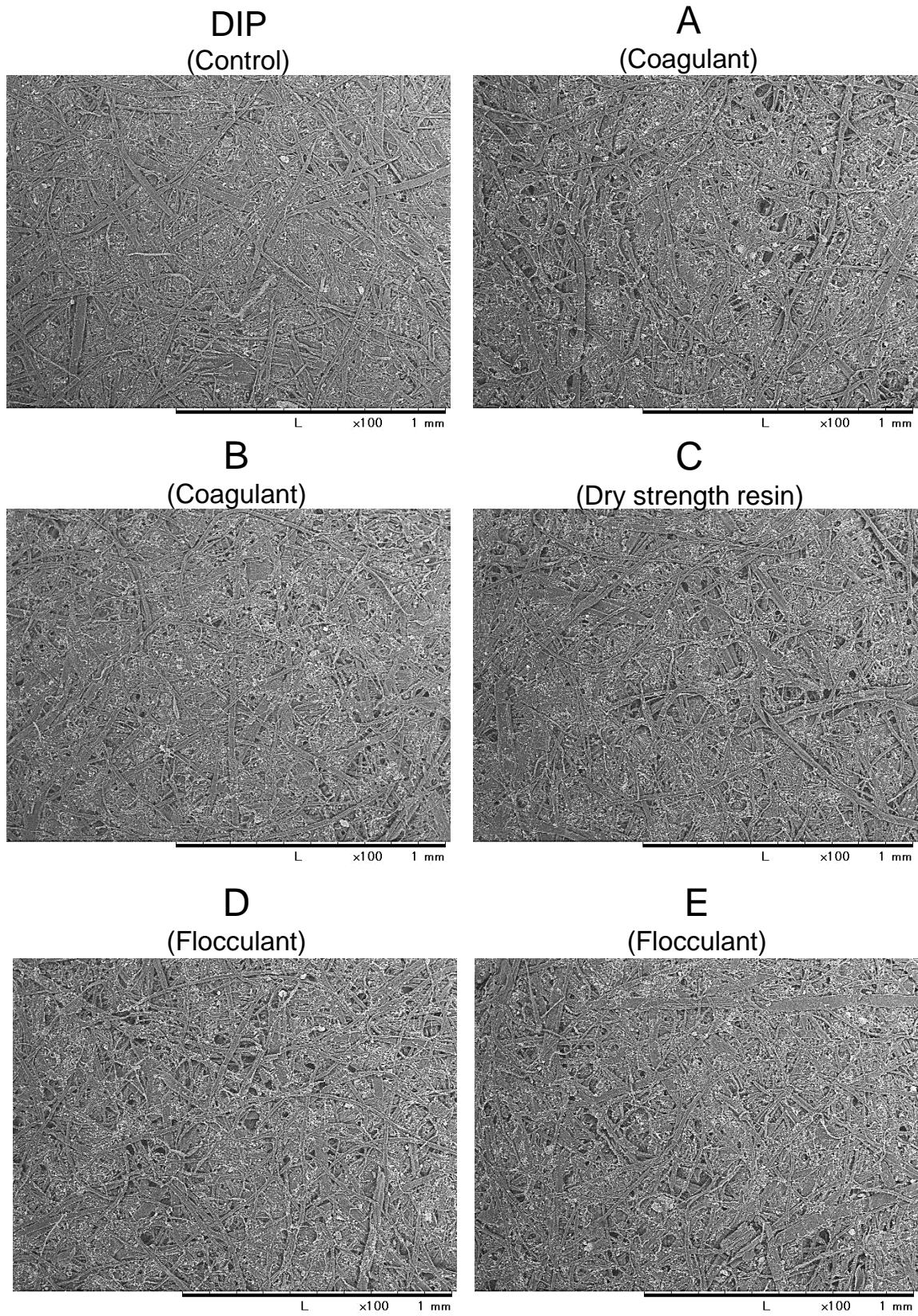
**Fig. 2-10** Formation index of handsheets prepared with chemicals A-E with different dosage.





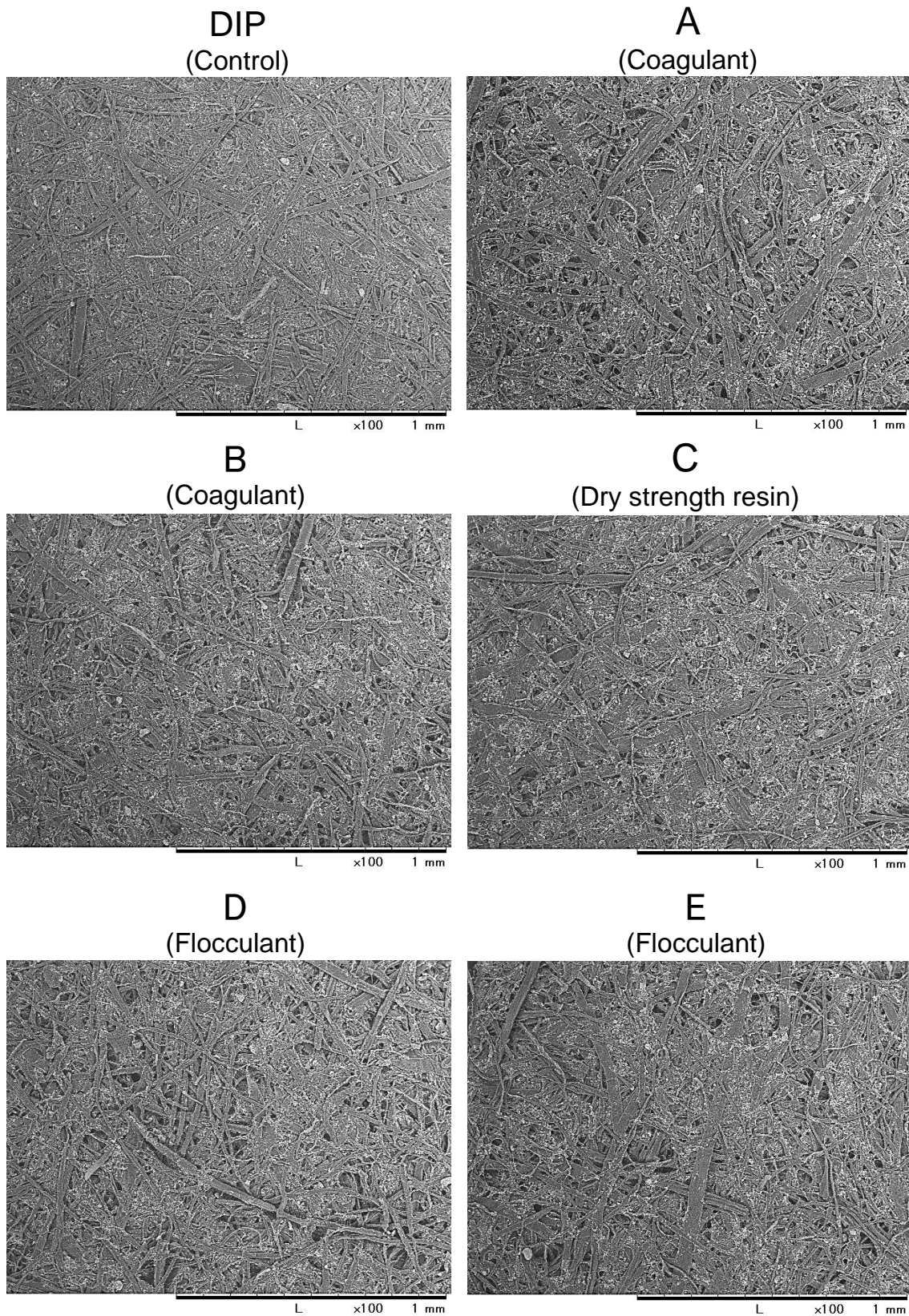
**Fig.2-11** SEM images (x100) of surface of the handsheets prepared with chemicals A-E (chemical dosage: 0.02%).





**Fig. 2-12** SEM images (x100) of surface of the handshets prepared with chemicals A-E (chemical dosage: 0.05%).



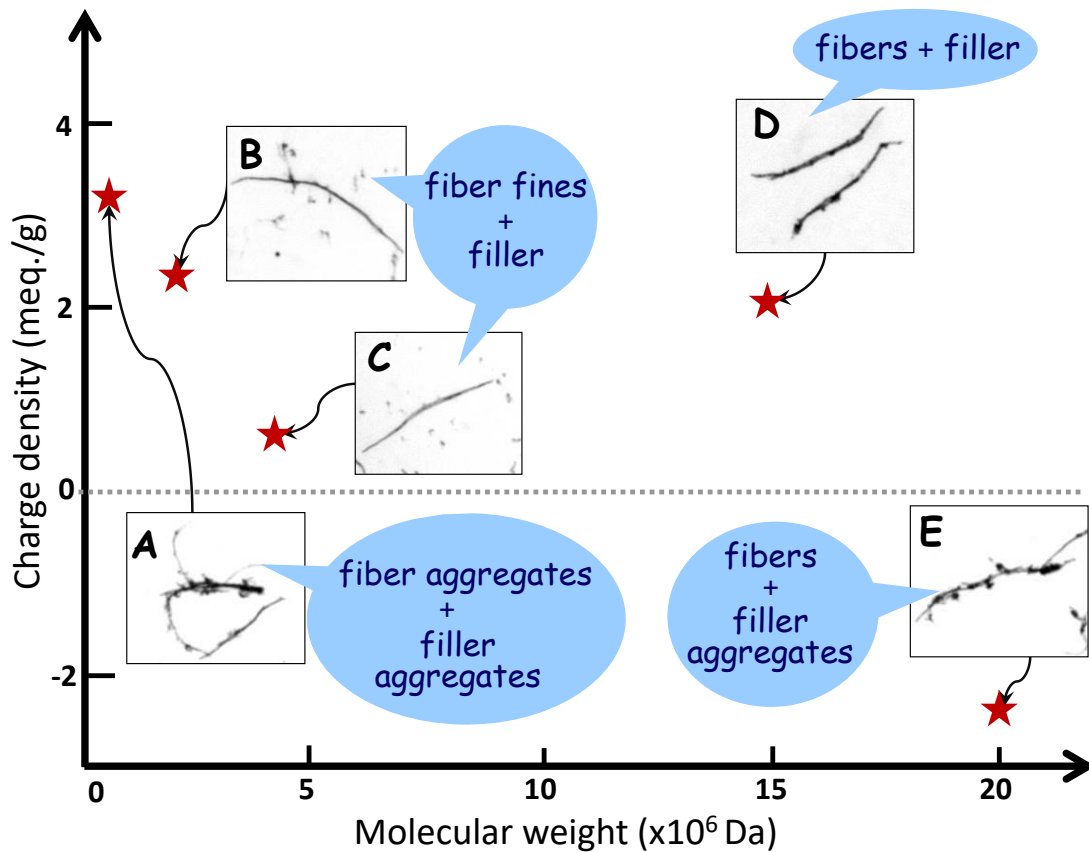


**Fig. 2-13** SEM images (x100) of surface of the handsheets prepared with chemicals A-E (chemical dosage: 0.2%).



## 2.4 本章全体の考察

1.2.1 で述べたとおり、一般に、填料や繊維の凝集挙動と内添薬品の分子量・電荷密度には大きな関係があると言われている。本検討で用いた薬品の分子量、電荷密度と填料・繊維の凝集状態の関係を Fig. 2-14 に再プロットした。なお挿入した写真は、0.2%添加時の CCD カメラ画像である。薬品 D、E は、橋掛け凝集による凝集作用で主に繊維同士を大きく凝集させたため、大きなフロックが形成されたと考えられた。一方薬品 A は、パッチ凝集によって繊維同士、繊維と填料もしくは填料単独でそれぞれ凝集させるため、D や E を添加した時よりは小さいフロックを形成したものと推定された。B および C は、長繊維を凝集させるほどの分子量や電荷がないため、サイズが小さくアニオン性が強い微細繊維や填料に対して主に作用したものと考えられた。



**Fig. 2-14** Relationship between agglomerations of pulp furnish induced by the chemicals A to E and the properties of those chemicals. Fiber images are taken from the slurry after the addition of the chemicals. The dosage of each chemical was 0.2% by dry weight.

## 2.5 本章のまとめ

- ・ 各種薬品を添加したパルプスラリーについてフラクショネーターで分析した結果、用いる薬品の種類によって凝集の対象となる物質（繊維／微細繊維／填料）が異なることや、その凝集機構（凝集／定着状態）が異なることを、可視的・定量的に分析できることを見出した。
- ・ フラクショネーターの光学式濃度計では、流出曲線のパターンの違いから、薬品添加の効果を可視的に分析できた。また、光学式濃度計の測定結果から自動計算される各フラクション（FR）の濃度（フラクションボリューム）の値を用いることで、薬添によるスラリー中の物質の状態変化を定量的に評価することができた。CCD カメラ画像からは、繊維や填料の凝集／定着状態を可視的に確認することができた。
- ・ 上記の一連の分析結果より、高分子量（歩留剤）もしくは高電荷密度（凝結剤）の薬品を添加した場合には繊維や無機粒子が大きく凝集する一方で、分子量と電荷密度が比較的小さい薬品（紙力剤）の場合は微細繊維と無機粒子が凝集することが明らかとなった。
- ・ 各種薬品を添加後の原料を使って手抄きをした結果、フラクショネーター分析時に長繊維画分（FR1-2）の変化が大きく見られたサンプルは、手抄きシートの地合いが悪かった。よって、スラリー中の凝集状態と仕上がる紙物性の間に相関があることが確認された。
- ・ 内添薬品の効果について、従来法では困難であった①比較的短時間での検証②スラリー中の各物質の凝集／定着挙動の可視的・定量的分析、を可能としたことから、本手法は内添薬品の性能評価をより簡便かつ効果的にすると考えられた。



## 第 3 章

# 薬品添加による微細粘着異物の 繊維への定着状態の分析

## 3.1 緒言

### 3.1.1 脱墨パルプ (DIP) 中の粘着異物

近年の製紙業において、古紙の利活用は最重要課題の一つである。古紙を使いこなす上では古紙中に含まれる粘着異物によるトラブルをいかに回避するかが鍵となり、そのためには粘着異物の性状を正確に把握できるような評価法が求められる。粘着異物の分類は 1.3.2 で紹介したとおり様々であるが、一次的には、0.15mm 幅のスリットのスクリーンで分離した際の残渣を「粗大粘着異物」、通過物を「微細粘着異物」と定義することが多い。粗大粘着異物はパルプ繊維と比較してもサイズが大きく目視での確認も可能である上、基本的に常に固形物であるという性質からその評価法は比較的確立されている。その一方で、微細粘着異物は目視できないほど微小なサイズであり、パルプスラリー中に溶解してしまっているものも存在するため評価が難しい。

### 3.1.2 蛍光標識法

ナイルレッド (NR, Fig.3-1) は溶媒極性応答型蛍光物質 (Solvatochromic fluorescent dye) であり、低極性溶媒中では黄色、高極性溶媒中では赤色を発する<sup>[192, 193]</sup>。水中では自己凝集して非蛍光物質になるが、疎水性物質に分散定着した場合には蛍光特性を維持できる。したがって DIP のスラリーに NR を添加すると、疎水性物質に定着した NR は蛍光を発し、未定着のものは蛍光を発しないため、疎水性物質のみを蛍光で間接的に可視化することができる。NR のこの性質を利用した研究例として、Gerli は、パルプスラリーのろ液を NR で染色してその蛍光強度を測定することで、パルプスラリー中の疎水性物質の量を簡易的に測定する方法を開発している<sup>[194]</sup>。また、Di Cesare は蛍光染料をオンラインでパルプに添加し、それをモニタリングするシステムを開発した<sup>[195]</sup>。Qing は予め疎水性物質を添加したパルプスラリーをメッシュで分画し、その残渣とろ液の蛍光量の変化によって内添薬品の効果を調べる手法を開発している<sup>[196]</sup>。さらに大岡らは、疎水性物質の凝集/定着状態を調査するために、NR で疎水性物質を蛍光標識化したパルプスラリーを長繊維画分・微細繊維画分・ろ液に分画し、各画分を蛍光顕微鏡で観察する技術について報告している<sup>[144]</sup>。

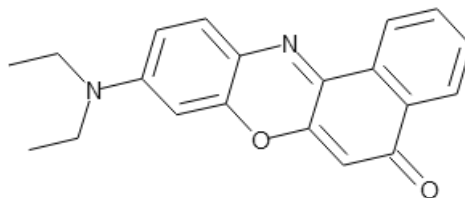


Fig. 3-1 Chemical structure of Nile Red.

### 3.1.3 微細粘着異物の分析法

既存の微細粘着異物に対する評価法は 1.3.4 で紹介したとおりであり、その多くが微細粘着異物の「総量」や「成分」もしくは「単体での凝集状態」を調査するものであり、パルプ繊維を含まない方法で分析を行う場合がほとんどである。しかし微細粘着異物の分析では、単にその総量や成分を把握するだけでなく、①どのように凝集し、繊維に定着しているか、②脱水・乾燥後にどう析出するか、の 2 点について明らかにすることがマシントラブル解決における一番のポイントになると考えられる。①を確認する方法として例えば、上述した大岡らの方法があるが、このようにメッシュで分画する作業は一定の条件で行うことが難しく、再現性をとりづらい。また一方の②については、アルミ箔等の無機シートと該当原料のシートを貼り合わせてプレス・乾燥した後、無機シート側に転移したピッチ分を熱分解ガスクロマトグラフィーで定量する方法が飯島らによって考案されている<sup>[197]</sup>が、ピッチ成分の水中での凝集／定着挙動との関連性は見出されていない。このように、①②について一連の実験で明らかにした例は未だなかった。

### 3.1.4 本章の目的

以上より本章では、蛍光標識化法とフラクシオネーターによる分級技術を併用することで、凝結剤などの内添薬品を添加した際の微細粘着異物（疎水性物質）の凝集／定着状態を調査した。また同時に、蛍光標識化後のパルプスラリーをマット化し、アクリル板に転写する実験も行うことで、脱水前のスラリー中の凝集／定着挙動と脱水後のマットからの疎水性物質の脱離状態との関連性を調査した。以上の一連の実験を通じて、マシンにおける薬添と粘着トラブルとの関係性を把握することを目的とした。

## 3.2 実験

### 3.2.1 原料

脱墨パルプ (DIP) として、日本製紙 A 工場の完成 DIP (新聞古紙使用、Table 3-1) を用いた。疎水性蛍光染料としてはナイルレッド (NR、和光純薬工業製) を使用した。内添薬品としては Table 3-2 に示す A~D (全て市販品) を用いた。なお、薬品 A は片山ナルコ社製の N5200、薬品 B は片山ナルコ社製の N7527、薬品 C はハリマ社製の EX288、薬品 D はハイモ社製の ND300 である。

Table 3-1 Propertis of the DIP furnish

Ash content (%)	10.1
pH	7.3
Electrical conductivity (mS/m)	102.2
Cation demand (µeq/L)	24.0

**Table 3-2** Estimated molecular weights (Mw) and charge densities of polymers

	Chemicals	Component	Mw (kDa)	Charge density (meq/g)	Dosage
A	Coagulant	P(DADMAC-AM)	500	3.2	300 ppm
B	Coagulant	P(DADMAC-AM)	2,000	2.3	300 ppm
C	Dry strength resin	C-PAM/A-PAM	4,000	0.6	0.2%
D	Flocculant	C-PAM	15,000	2.1	200 ppm

P(DADMAC-AM): poly[(diallyldimethylammonium chloride)-co-acrylamide]

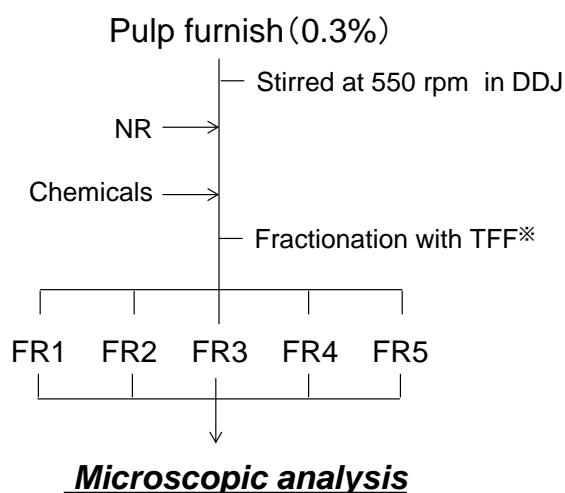
C-PAM: cationic polyacrylamide

A-PAM: anionic polyacrylamide

### 3.2.2 実験手順

#### 3.2.2.1 フラクショネーターならびに蛍光顕微鏡を用いた実験

DIP スラリー (濃度 0.3 %) 中に、NR (パルプスラリー中の固形分に対して固形分で 20ppm) と各種内添薬品を添加し、ダイナミックドレネージジャー (DDJ) で 30 秒間攪拌 (550 rpm) した後、フラクショネーター (Valmet Fractionator, 1.4.4 参照) で分級・分析した (Fig. 3-2)。なお各薬品の添加率は Table 3-2 に示すとおりであり、薬品に応じた添加率に固定した。分級後のサンプル (FR1-5) を回収し、それぞれの内容物をスライドガラス上に少量広げて室温で風乾した。乾燥後のサンプルについて、共焦点レーザー顕微鏡 (DMI6000、Leica 社製) で蛍光観察した。観察は 1 サンプルにつき 3 か所以上行い、励起/検出波長は  $\lambda=561/620-650\text{nm}$  とした。なお、フラクショネーターにおける各種設定は第 1 章に示すとおりであり、分析方法は 2 章と同様とした。



※Tube flow fractionation

**Fig. 3-2** Schematics of TFF experiment of HCS (hydrophobic colloidal substances).

### 3.2.2.2 疎水性物質の転写実験

製紙工程のドライヤーパート (1.3.1 の Fig. 1-13 参照) における粘着異物によるトラブルを想定して、脱水後の紙原料からの疎水性物質の剥離を簡易的に再現するため、マット化した原料をアクリル板上に熱プレスし、アクリル板表面への疎水性物質の転写状態を調査した (Fig. 3-3)。3.2.2.1 と同様に調製した DIP スラリーを直径 9 cm のろ紙 (No.2 アドバンテック製) を用いて吸引濾過した。得られたマットのろ紙と接しない面を 10 cm 角のアクリル板 (市販品) と貼り合わせた。アルミホイルで包んで 50°C のオーブンで 2 時間加温後、シートプレス機にて 1 MPa の圧力で 6 分間プレスした。2 日間室温下で風乾し、マットを剥がした後のアクリル板について、共焦点レーザー顕微鏡 (DMI6000、Leica 社製) で蛍光観察した。観察は 1 サンプルにつき 3 か所以上行い、励起/検出波長は 3.2.2.1 と同様とした。

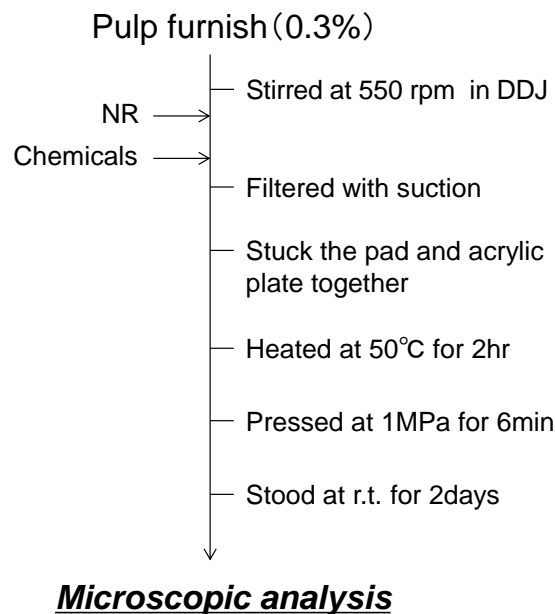


Fig. 3-3 Schematics of transferring experiment of HCS, hydrophobic colloidal substances

## 3.3 結果と考察

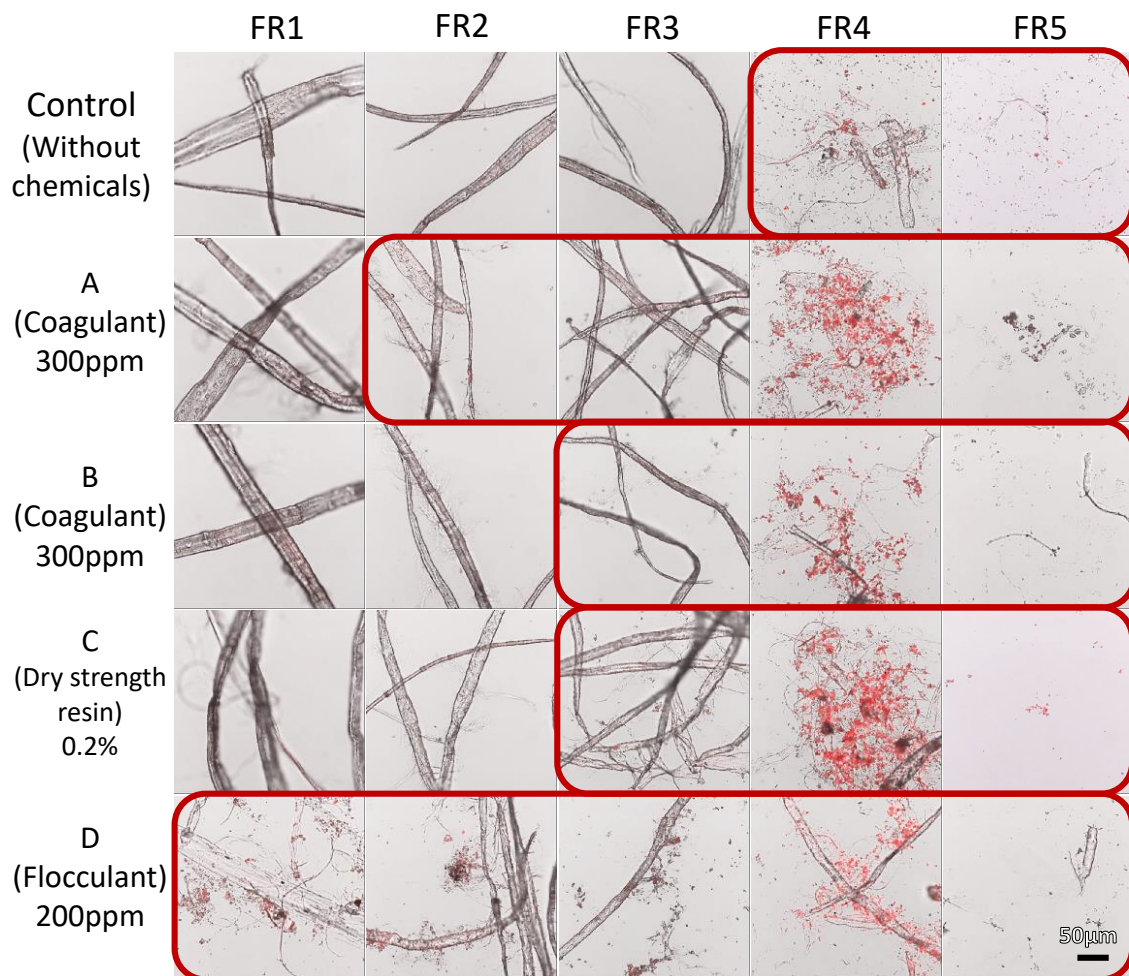
### 3.3.1 フラクシオネーターで分級後のサンプルの蛍光顕微鏡観察

各薬品を添加してフラクシオネーターで分級後のサンプル (FR1—5) について、蛍光顕微鏡観察した結果を Fig. 3-4 に示す。

- ・ 薬添なしの DIP (ブランク) の場合は蛍光物質が存在する画分が FR4—5 (ファイン画分—微粒子・コロイド画分) に限られていたのに対し、薬品添加時には FR1—3 (長—短繊維画分) にも蛍光物質が存在していた。
- ・ 薬添の有無に関わらず、蛍光物質が最も多く存在するフラクションは FR4 (ファイン画分) であった。また、FR1—3 に存在する場合も、蛍光物質は主にファイン分 (微細繊維・填料)

に定着していた。

- FR2を観察すると、薬品D(歩留剤)を添加した場合は上述したとおりファイン分に蛍光物質が認められたのに対し、薬品A(凝結剤)添加時はファイン分だけでなく長繊維表面に定着しているものも見られた。
- FR5(微粒子・コロイド画分)においては、ブランクでは数多くの蛍光物質が認められた。一方、各種薬品を添加した場合はその数が少なくなっていた。



**Fig. 3-4** CLSM images of fibers and fines after the fractionation. Red spots indicate the stained parts with the hydrophobic dye.

以上、蛍光物質は主にファイン分(微細繊維・填料)に定着していたことから、疎水性物質の凝集ならびに繊維への定着挙動はファイン分の凝集・定着挙動に大きく影響を受けると考えられた。

### 3.3.2 CCD カメラ画像ならびに光学式濃度計を用いた分析

各薬品を添加後のサンプルのフラクシオネーターの CCD カメラ画像ならびに光学式濃度計のトレースを Fig. 3-5 および Fig. 3-6 に示す。

- ・ 各種薬品を添加することによって、填料を示すトレース (S Led) が流出時間の早い方向 (= 流体力学的に大きな画分の方向) にシフトした。一方、繊維分を示すトレース (D Led) はいずれの薬品を添加した場合にも大きな変化は見られなかった。この結果は、CCD カメラの画像と一致していた。
- ・ FR4 にあたる流出時間 a における CCD カメラの画像では、B (凝結剤) や C (紙力剤) を添加した場合にはフィブリル状ファインと填料が無数の凝集塊を形成している様子が観察された。一方 A (凝結剤) を添加した場合は、これらの薬品添加時に比べてフィブリル状ファインと填料の凝集塊の数や大きさがやや小さく、填料のみで凝集している物も比較的多く認められた。また D (歩留剤) を用いた時には、他の薬品を添加した時と比べて長繊維画分におけるファイン分の量が多く、ファイン分の凝集塊が大きかった。

以上、フラクシオネーターの CCD カメラ画像ならびに光学式濃度計のトレースの分析結果から確認された各薬品の性質を以下に簡単にまとめる。

A (凝結剤)：ファイン分を比較的細かく分散した状態でパルプに定着させる。

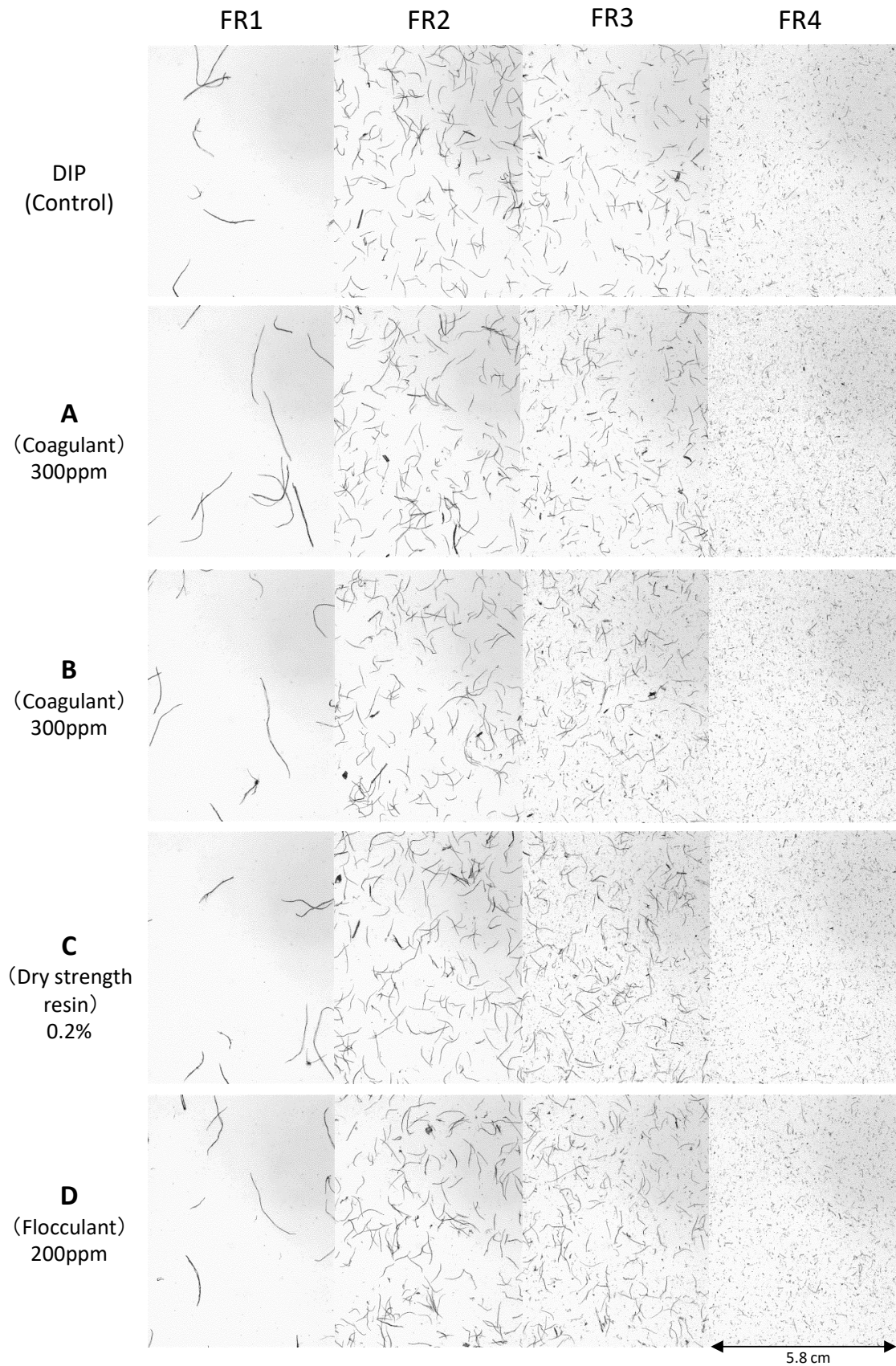
B (凝結剤)：主にファイン分同士を凝集させる。

C (紙力剤)：主にファイン分同士を凝集させる。

D (歩留剤)：ファイン分を大きく凝集させ、繊維に定着させる。

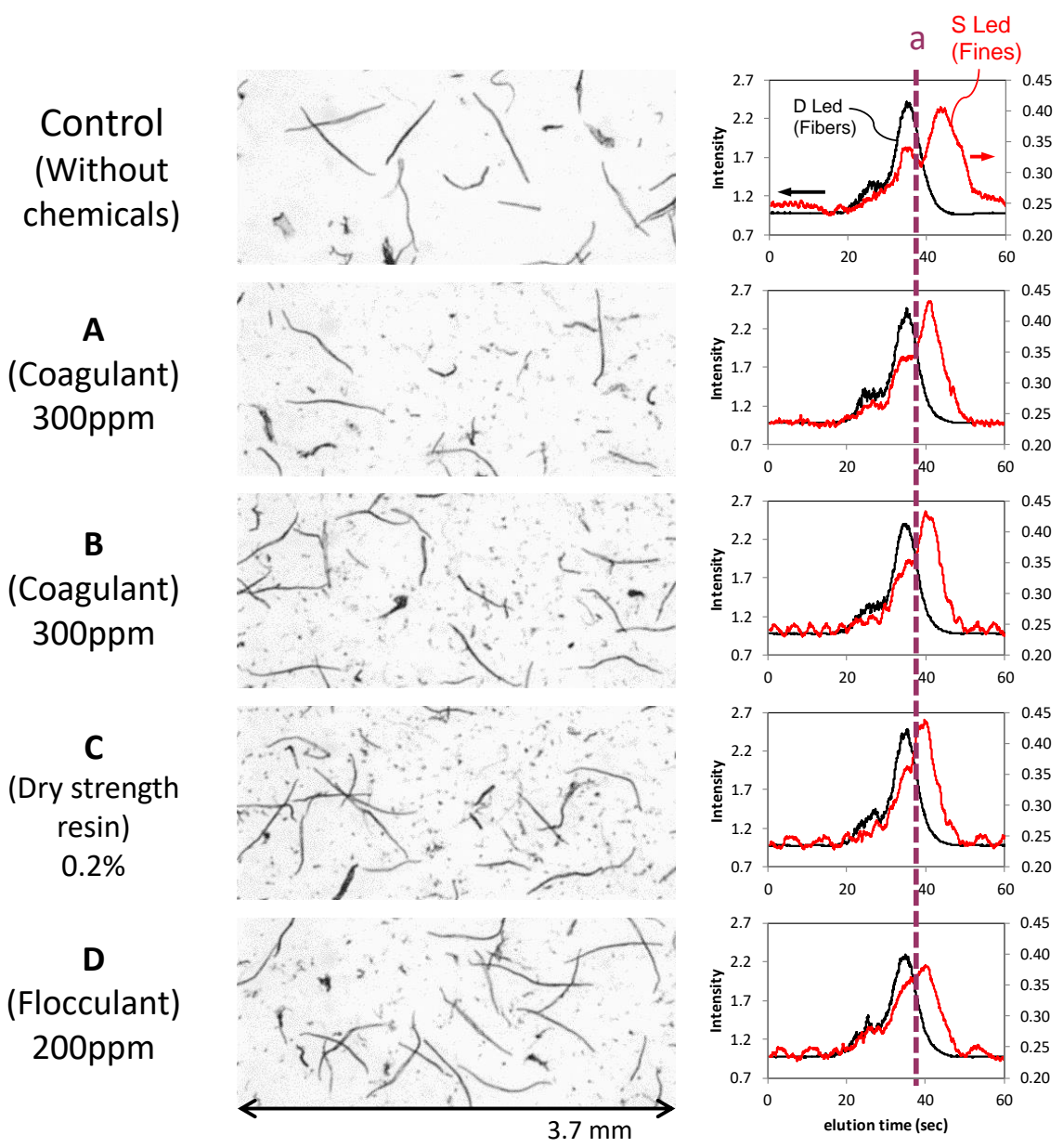
これらの結果は第 2 章での結果と相関があることから、蛍光染色したパルプスラリーを用いても、スラリー中の各物質の凝集/定着挙動をフラクシオネーターで評価可能と考えられた。





**Fig. 3-5** CCD images of the fractionated samples obtained by the fractionator analysis.





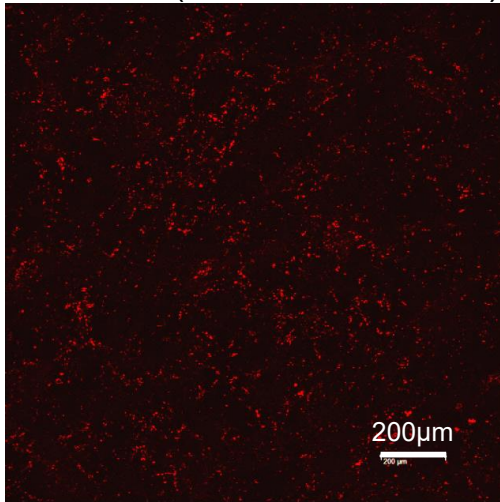
**Fig. 3-6** Laser traces and CCD images of the fractionated samples obtained in the fractionator analysis. Those images were obtained at the elution time (a) shown in the laser traces.

**3.3.3 疎水性物質の転写実験**

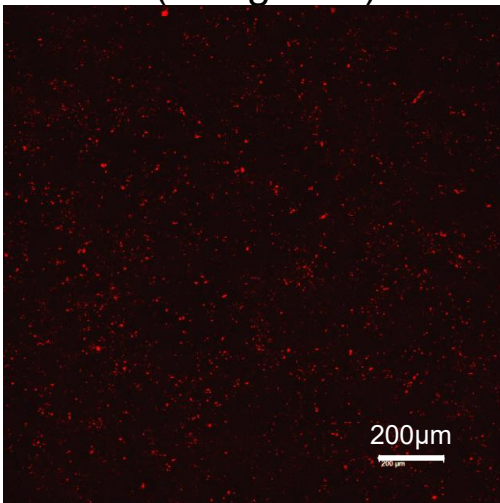
NR および各薬品を添加して作製したパルプマットの表面をアクリル板に転写し、蛍光顕微鏡観察した結果を Fig.3-7 および Table 3-3 に示す。顕微鏡の画像中で赤く見える箇所 (以下、蛍光物質) が、NR が定着した部分すなわち疎水性物質と考えられるものである。

- ・ ブランク (無薬添) では細かい無数の蛍光物質が観察されたのに対して、各薬品を添加したものは蛍光物質がより大きく、数が少なくなっていた。
- ・ C (紙力剤) を用いた時に最も蛍光物質の量が少なかった。
- ・ D (歩留剤) を用いた場合には、大きく凝集した蛍光物質がアクリル板に転写されていた。

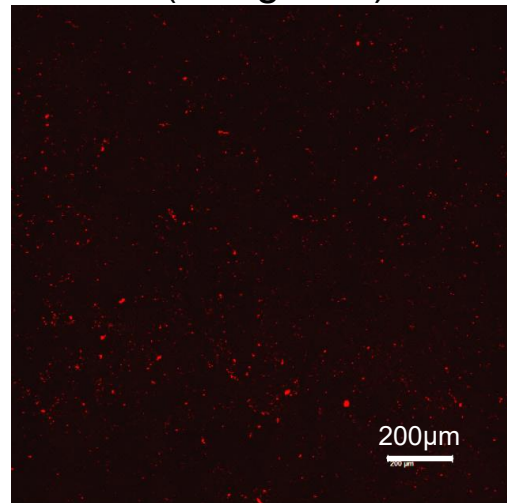
Control (without chemicals)



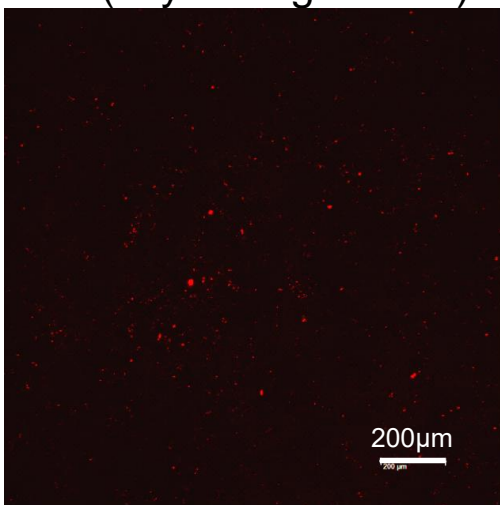
A (Coagulant)



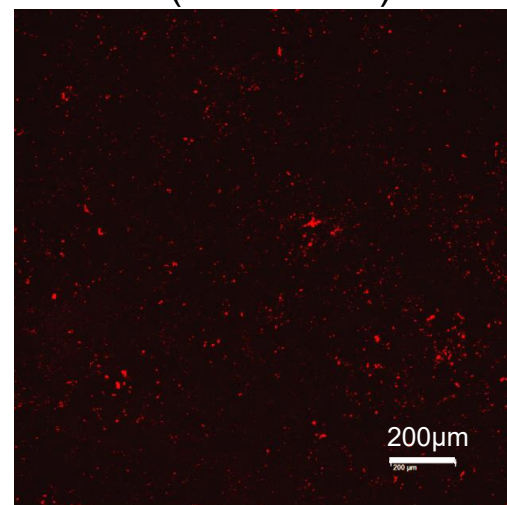
B (Coagulant)



C (Dry strength resin)



D (Flocculant)



**Fig. 3-7** CLSM images of hydrophobic patches after the transferring experiment. Red spots indicate the stained parts with hydrophobic dye.

**Table 3-3** The amount and mean size of hydrophobic patches after transferring experiment

	Amount of patches <sup>※</sup>	Mean size
Control	5	Small
A	4	Middle
B	3	Middle
C	2	Middle
D	4	Large

※Visual judgment

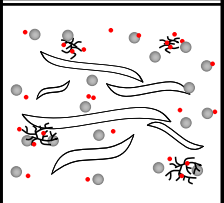
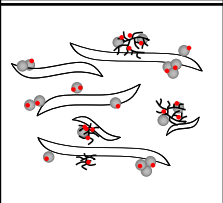
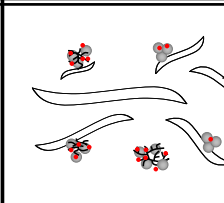
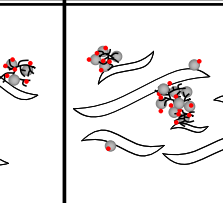

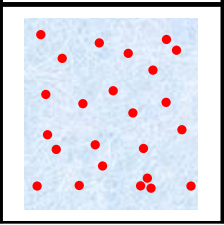
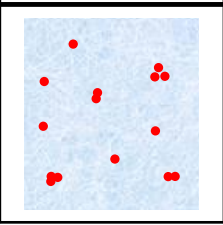

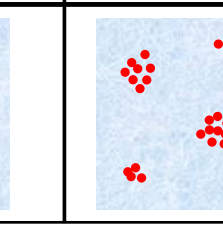

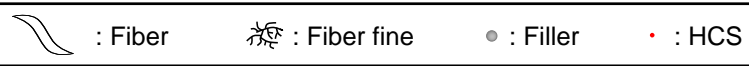
(Less) 1 ← … → 5 (More)

### 3.4 本章全体の考察

本章で得られた一連の実験結果を Table3-4 に模式的にまとめた。3.3.3 のアクリル板への転写実験において、B (凝結剤) や C (紙力剤) を使用した場合は A (凝結剤) や D (歩留剤) の添加時よりもアクリル板への疎水性物質の転写量が少ない結果となった。このような結果になった理由としては、3.3.1 の蛍光顕微鏡観察および 3.3.2 のフラクショネーター実験の結果からファイン分の凝集/定着状態の違いにあると考えられた。すなわち、B (凝結剤) および C (紙力剤) は疎水性物質や填料が微細繊維に絡んでそれらが適度な大きさを凝集するため、脱水後のシートから脱離しにくく、結果として疎水性物質の転写量も少なかったと考えられた。それに対して A (凝結剤) の場合は疎水性物質が微細繊維とは必ずしも絡まず、単独でも繊維や填料に定着するため、シートからの脱離が多い傾向であった可能性が考えられた。また D (歩留剤) の場合は、ファイン分が大きく凝集しすぎてしまったため、乾燥時に脱離したものと推測された。

以上より、微細粘着異物をはじめとする疎水性物質の挙動をコントロールするためには、ファイン分の凝集をコントロールすることが非常に重要であり、そのためには適切な電荷密度ならびに分子量の薬品の選定が必須であると考えられた。

**Table 3-4** Estimated distribution of hydrophobic colloidal substances (HCS) in DIP (a) and on the plate after transferring experiment (b)

Chemicals	—	A Coagulant	B Coagulant	C DS resin※	D Flocculant
MW	—	Low	Middle	Middle	High
Charge	—	High	High	Low	Middle
Dosage	—	300ppm	300ppm	0.2%	200ppm
(a) Schematic image of HCS and fines distribution based on TFF experiments					
(b) Schematic image of HCS distribution based on transferring experiments					
					

※DS resin=Dry strength resin

### 3.5 本章のまとめ

- 各種内添薬品を添加したパルプ (DIP) スラリーについて、蛍光標識化技術とフラクショネーターによる分級技術を併用して分析した結果、使用する薬品の種類によって微細粘着異物 (疎水性物質) の凝集/定着挙動が異なることを可視的に分析できた。
- 疎水性物質は主にファイン分 (微細繊維、填料) に定着しており、凝結剤はファイン分と疎水性物質を比較的細かく分散した状態でパルプに定着させたのに対して、歩留剤はファイン分と疎水性物質を大きく凝集させ、繊維に定着させることが明らかとなった。
- アクリル板を用いた転写実験により、脱水後の原料からの疎水性物質の脱離状態について調査した。無薬添の blanks では転写後のアクリル板上に細かい無数の疎水性物質が観察されたのに対して、各薬品を添加したものは疎水性物質が大きく、数が少なくなっていた。
- 転写実験の結果をフラクショネーターによる分析結果と比較した結果、疎水性物質およびファイン分のスラリー中における凝集挙動と脱水後の脱離との関係性を見出した。スラリー中でファイン分と疎水性物質を適度に凝集させた場合 (紙力剤) に、最もアクリル板に転写される疎水性物質が少ない傾向であった。また、ファイン分を大きく凝集させる作用が見られた歩留剤を添加した場合には、大きく凝集した疎水性物質が転写された。

- ・ 一連の実験結果より、DIP中に含まれる疎水性物質による操業トラブルを防ぐためには、疎水性物質が多く定着するファイン分の歩留を向上させ、白水中にファイン分（≒疎水性物質）を溜め込まないことと、適切な薬品を組み合わせることで、ファイン分（≒疎水性物質）の過凝集を防ぐことが有効であると考えられた。
- ・ 本手法によって、これまで困難であった内添薬品の添加が疎水性物質（微細粘着・ピッチ分など）に与える効果を簡便に可視化できるようになった。また本知見は抄紙工程の最適化に適用可能である。したがって今後、本法を用いることで、内添薬品をより効率的・効果的に評価できるようになると考えられた。

## 第4章

# 炭酸カルシウムを複合化した繊維の 複合化状態の分析

## 4.1 緒言

### 4.1.1 紙への無機物の充填ならびにパルプと無機物の複合体

第1章で述べたとおり、紙の品質を向上させるための方法の一つに無機物(填料)の充填(内添)があるが、内添によって生じるデメリットも様々ある。例えば、紙力低下、表面強度の低下、印刷時の汚れ増加、マシンの操業性低下等が挙げられる<sup>[26]</sup>。これらの問題を解決する手段の一つとして、無機物とパルプを複合化する試みが検討されてきた。この複合化技術は、「ルーメンローディング」や「ファイバーローディング」と呼ばれる。ルーメンローディングもしくはファイバーローディングを達成する方法としては、攪拌のような機械的処理だけによって複合化する方法<sup>[29,41]</sup>に加え、薬品で前処理を施した填料を使用したり<sup>[28]</sup>、加温したり<sup>[43]</sup>、目的の無機物をパルプスラリー中で *in situ* 合成したりすることで複合化する方法<sup>[44-50]</sup>がある。

### 4.1.2 パルプと炭酸カルシウムの複合体および微粒子炭酸カルシウムの合成法

パルプと無機物の複合体の中でも、紙にした時の品質・合成の簡便さ・コストといったバランスから炭酸カルシウムを用いた例は最も多い。Craig らは塩化カルシウムで前処理したパルプに炭酸ナトリウム溶液を添加する「液-液法」で炭酸カルシウムとパルプの複合体を合成した<sup>[198]</sup>。Srivatsa ら<sup>[199]</sup>や吉田ら<sup>[200]</sup>はパルプに水酸化カルシウムを混合したスラリーに炭酸ガスを吹き込む「気-液法」でパルプ表面に填料を析出させる方法を開発したと報告している。また Sipilä らは炭酸ガスを充満させた中にパルプと水酸化カルシウムのスラリーを噴出し、複合体を得る方法を開発している<sup>[201]</sup>。さらに Husband らはパルプをマイクロフィブリル化するための叩解処理の際に炭酸カルシウムを加えることで微細繊維と炭酸カルシウムの複合体を得る方法を開発している<sup>[202]</sup>。この他にも、炭酸カルシウムを複合化して、単に内添した時との紙質の比較を行った例は多数ある<sup>[203-206]</sup>。しかしいずれの研究においても、炭酸カルシウムの粒子径については特に言及していないかマイクロメートルオーダーの物しか合成できておらず、ナノメートルサイズの炭酸カルシウム(ナノ炭酸カルシウム)がパルプに複合化された場合の性質に興味を持たれる。

近年「ナノテク」という言葉を掲げた研究が盛んであるが、これは一般に、粒子サイズが 100 nm 以下になると、それ以上の大きさの場合と比べて物理的・化学的性質が大きく変化するとされていることに起因する。そのため、既に汎用的となっている物質であっても、そのサイズを小さくすることでこれまでにない性質を発現させ、新たな利活用の方法を見出そうという動きが盛んになっている。しかし、もしこのような微粒子を紙に内添する場合には、通常サイズの(マイクロメートルオーダー)の粒子を用いた時よりも粒子がパルプやワイヤーの目孔をすり抜けやすくなり、また比表面積が増大する関係で歩留剤等の薬品をより多量に必要とするため、結果として歩留が悪化すると予想される。また、ナノ粒子は付着・凝集性が著しく高いため、ナノ粒子の利用時には粒子の分散制御が不可欠である<sup>[207]</sup>。そのような観点から見ると、上述した「パルプとの複合化」は、単に無機物の歩留を上げるという利点だけでなく、単独では自己凝集しやすいナノ粒子をパルプ内外に満遍なく定着させることで、より均一に扱うことを可能とする技術であるとも考えられる。実際、Subramanian らはマイクロフィブリル化した微細パ

ルブにナノ炭酸カルシウムを複合化すると、マイクロメートルオーダーの炭酸カルシウムを複合化した場合と比べて歩留が 20 ポイント近く向上することを見出しており<sup>[208]</sup>、これは微細繊維とナノ炭酸カルシウムの凝集力が高いことと、複合化の技術をうまく活用した例と考えられる。この他にも、ナノ炭酸カルシウムを微細繊維に複合化した研究は比較的数量多く行われており、例えば Saghavaz らは PFI ミルで強叩解した針葉樹漂白クラフトパルプ (NBKP) やカルボキシメチルセルロース (CMC) を基材に用い、数 100 nm–1 μm 程度の炭酸カルシウムを液-液法で複合化した複合体について報告している<sup>[209]</sup>。

ここで、ナノ炭酸カルシウムを得る方法はいくつかあり、例えば、生成した炭酸カルシウムを粉砕する方法、「気-液法」で合成する際に気泡を細かく分散させる方法、薬品添加によって粒径をコントロールする方法などが挙げられる。小嶋は、水酸化カルシウム溶液に、超音波を照射しながら炭酸ガスを吹き込むことで一次粒子径 40 nm 以下のナノ炭酸カルシウムを合成できることを見出している<sup>[210]</sup>。また、Sonawane らはキャビテーションを用いることで数十 nm、Altiner はマイクロバブルを用いて数百 nm のナノ炭酸カルシウムをそれぞれ合成している<sup>[211]</sup>。しかし、いずれもナノ炭酸カルシウムの単体を合成したものであり、パルプ (Subramanian らのような微細繊維ではなく、通常のパルプ繊維) との複合体について検討した例はない。

#### 4.1.3 ウルトラファインバブル (UFB)

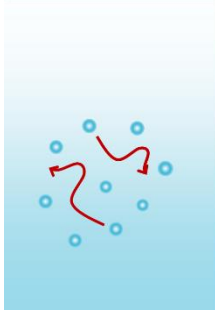
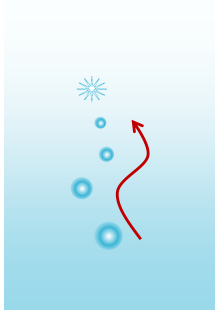
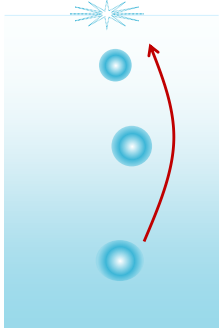
気-液法でナノ炭酸カルシウムを合成する上で鍵となる技術が、気泡の微細化である。微細な気泡を生み出す技術の一つに「ファインバブル」がある。このファインバブルは 100 μm 以下の気泡の総称であり、1–100 μm のものを「マイクロバブル (MB)」、1 μm 未満のものを「ウルトラファインバブル (UFB)」と呼ぶ<sup>[212]</sup>。UFB は MB とは異なる物理的性質を有しており、その一つが水中での滞留時間 (上昇速度) である。通常、水中での粒子の上昇速度  $V_s$  は以下の Stokes 式 (1) によって定義される<sup>[213]</sup>。

$$V_s = \frac{d^2(\rho_p - \rho_f)g}{18\mu} \quad (1)$$

ここで、 $\rho_p$  と  $\rho_f$  は粒子と周囲の液体の密度、 $g$  は重力加速度、 $\mu$  は液体の粘度を示す。この式から、粒径 ( $d$ ) の 2 乗に比例して  $V_s$  が増加することがわかる。このため MB は 1–2 分程度で液面まで上昇していくのに対し<sup>[214]</sup>、UFB は非常に低い上昇率となる (Table 4-1)。加えて UFB はマイナス数十 mV の表面電位を持つため<sup>[215]</sup>、互いに反発しあい結合することも少なく長期間液中に留まることができると考えられている。



**Table 4-1** Properties of various bubbles

	Fine-Bubble		
	Ultrafine-Bubble (UFB)	Micro-Bubble (MB)	Milli- / Submilli-bubble
Bubble diameter	< 1 μm	1 – 100 μm	> 100 μm
Dynamics of bubbles	 <p>remains as such for months and does not burst out at once</p>	 <p>rises to the water surface slowly</p>	 <p>rises to the water surface quickly</p>

UFBのもう一つの特徴が内圧である。内圧 ( $\Delta P$ ) は以下のYoung-Laplace式 (2) によって定義される<sup>[213]</sup>。

$$\Delta P = \frac{4\sigma}{d} \quad (2)$$

ここで、 $\sigma$  は気液界面張力を表す。この式は、粒径 ( $d$ ) の減少に伴って内圧が増加することを示しており、例えば粒径 1 μm の泡の場合は 298 K の環境において 390 kPa、すなわち大気圧の約 4 倍の圧力を有していることを示す<sup>[216]</sup>。このように内圧が高いため、液相中への気体の溶解度を上げることが可能となり<sup>[217]</sup>、また気泡が崩壊する際にフリーラジカルを発生するため様々な反応に用いることが可能と考えられている<sup>[218]</sup>。

この他にもUFBは、マイクロ孔への高い透過性、界面活性作用、衝撃力、分散力 (溶解力) などの他の気泡にはない特長を有しており、これらの利点を利用して、水質浄化、洗浄、食品製造など様々な分野で利用されている<sup>[219-222]</sup> (Table 4-2)。

**Table 4-2** Potentially expected industrial applications for Fine-bubbles

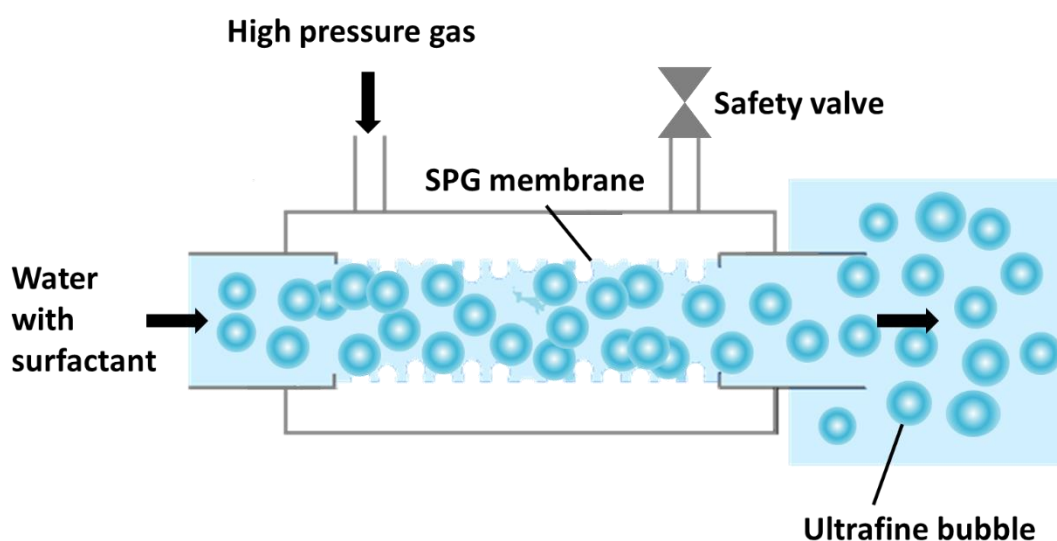
Applications	Principle / mechanism	Citation
Solvation of gas	UFB can Solvate gas efficiently at a high concentration in a liquid. The dissolved gas can be stably stored.	[217]
Cleaning	UFB can efficiently capture hydrophobic materials, such as oil, due to the hydrophobicity of the surface of UFB. MB can remove dirt adhered on a surface with the mechanical force that is generated when bubbles turn to MB at the interface of the bubbles and the dirt.	[223], [224]
Physiological activity	MB can generate certain physiological activity against the target molecules when MBs vanish.	[225]
Sterilization	Free radicals generated from bubbles are considered to have sterilizing activity.	[226]
Effluent treatment	MB shows a good effect on effluent treatment by introducing air into activated sludge.	[223]
Freshness-keeping	Freshness of ocean-freshes can be kept by introducing MB nitrogen gas into a fish tank.	[227]
Growing fishes and plants	MB promote growth of fishes and plants by facilitating dissolving solvation of oxygen into water.	[228]

UFB を発生するための手法はいくつかあるが (Table 4-3、Fig. 4-1<sup>[221]</sup>)、現在実用化されているものとしては巡回液流式もしくは加圧溶解方式が多い傾向である。巡回液流式は、渦流を発生させた中に気体を巻き込んだ後、その気泡をばらばらに細分化させる方法であり、加圧溶解型は高圧下で気体を大量に溶解させた後、その圧力を解放することで再気泡化させる方法である<sup>[221]</sup>。いずれもポンプが必須であり、市販されている UFB 発生装置には、ポンプが組み込まれているものに加えて、専用のノズルのみを製品として販売し、購入者の方で水中ポンプのような一般的なポンプと組み合わせて使えるようにしたもので様々ある。

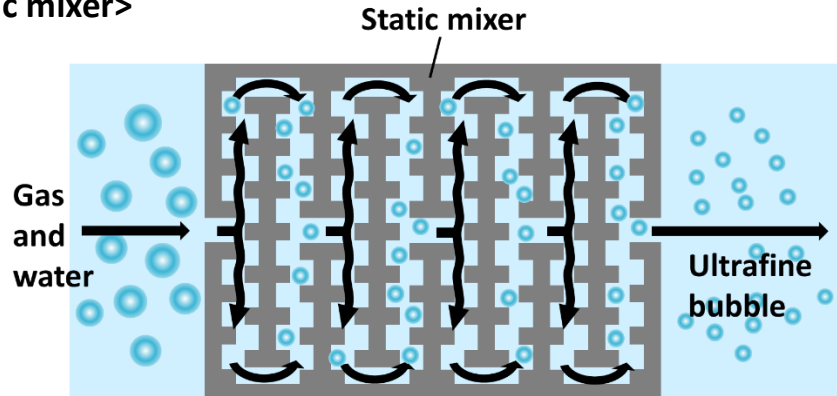
**Table 4-3** Principles for generation of ultrafine bubble (UFB)

Principle	Method	Description
Reduction of interfacial tension	(A) Addition of surfactants + micropores	By dispersing gas into fluid through micropores on membrane-like materials to generate micro bubbles
Separation of gas phase and mixing the gas and fluid by strong shear flow	(B) Static mixer	Crushing gas with projections in pipelines to produce micro bubbles
	(C) Spiral flow	Crushing gas with high speed spiral flow
Change in solubility of gas into a liquid	(D) High pressure dissolution method (evolution by reduced pressure)	Evolving bubbles by reducing pressure of oversaturated solution of gas.

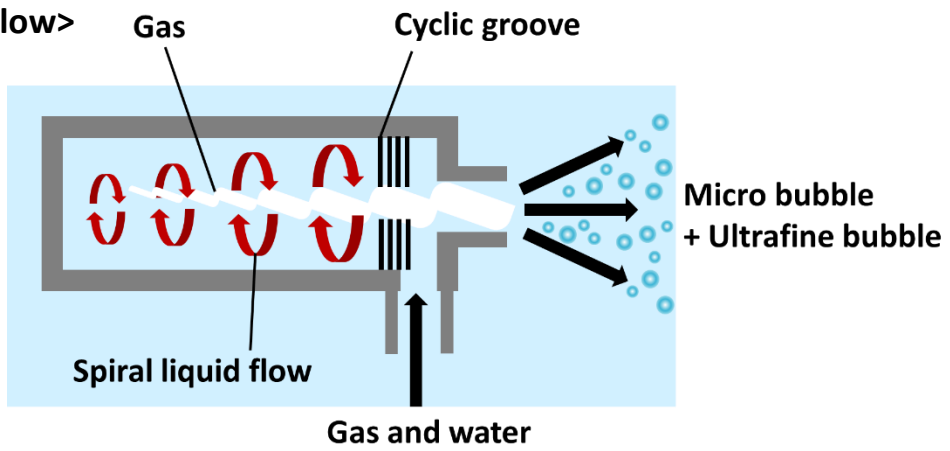
**<(A) Micropores and addition of surfactants>**



<(B) Static mixer>



<(C) Spiral flow>



<(D) High pressure dissolution method>

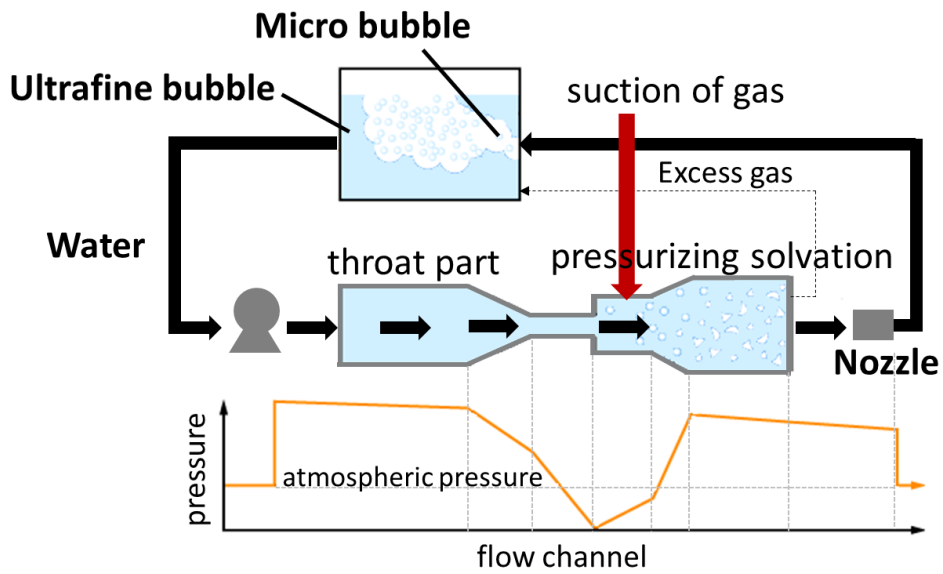


Fig. 4-1 Illustrates for generation of ultrafine bubbles (UFB). [229]

#### 4.1.4 本章の目的

以上より本章では、以下の3点を目的として実験を行った。

- I. UFB発生装置を用いることでその界面活性作用や衝撃力、物質の溶解力を活用し、微粒子炭酸カルシウムとパルプを複合化する。
- II. 得られた複合体をフラクショネーターで分析し、複合化率や複合化の状態を定量的かつ定性的に評価する。
- III. 得られた複合体について歩留評価ならびに手抄きシートの紙質評価を行い、単に炭酸カルシウムをLBKPに混合した「混合物」と比較することで、複合化したことによる影響を調査する。

以上の一連の実験を通じて、ナノ炭酸カルシウムとパルプの複合体の特長を明らかとすると共に、無機粒子とパルプの複合体の複合化率を可視的・定量的に分析する手法を確立することを目的とした。

## 4.2 実験

### 4.2.1 原料

複合化する繊維として針葉樹漂白クラフトパルプ (NBKP/SBKP) と広葉樹漂白クラフトパルプ (LBKP/HBKP) を用いた。NBKP はシートパルプをラボシングルディスクリファイナー (SDR) で叩解し、濾水度 (CSF) を652 mL に調製した。LBKPはシートパルプを離解後、未叩解のまま使用した (CSF=531mL)。水酸化カルシウム (タマエースU、奥多摩工業社) は特に精製せずそのまま使用した。炭酸ガスには市販の液化炭酸ガスを使用し、流量計で流量調整を行いながら使用した。LBKPと混合して「混合物」を作製するためのナノサイズの炭酸カルシウムとしては、特許6411934<sup>[230]</sup>のサンプル6 (平均一次粒子径 90nm) を使用した。なお、手抄き実験の際には、一次粒子径がマイクロサイズの炭酸カルシウム (TP121、奥多摩工業社、長軸方向の一次粒径 約1 $\mu$ m) も用いた。

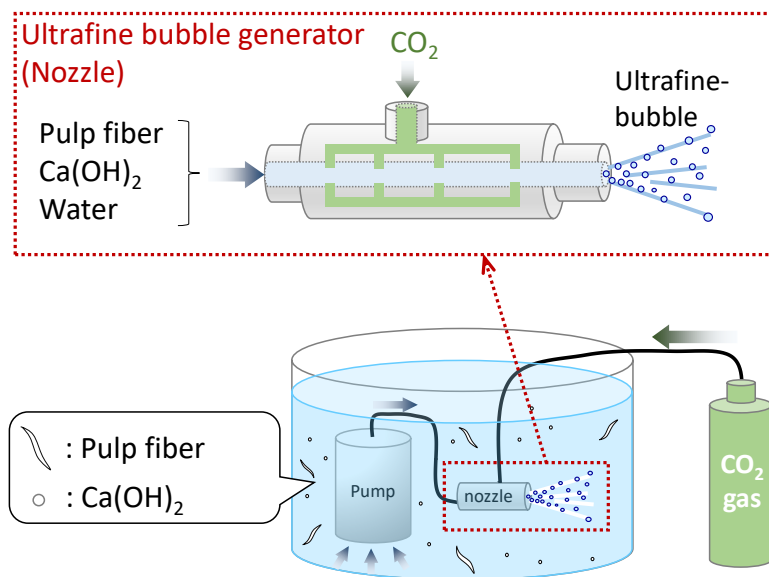
### 4.2.2 実験装置

ウルトラファインバブル発生装置としてファインバブル発生ノズル (YJノズル、YJ-9、エンバイロ・ビジョン社) を用いた。複合体合成時に使用するポンプとしては水中ポンプ (40PN2.25S, 鶴見製作所) を用いた。走査型電子顕微鏡 (SEM) としてはFE-SEM (JSM-6700、JEOL) を用いた。SEMサンプルの蒸着にはオスミウム・プラズマコーター (OPC60A、Filgen社) を使用した。原料の歩留評価には動的濾水性試験機 (DDA、Ab Akribi Kemikonsulter社) を用い、目開き250 $\mu$ m (60メッシュ) のワイヤーを使用した。BET比表面積の測定には自動比表面積測定装置 (マイクロメリティックス・ジェミニ2360、島津製作所) を使用した。炭酸カルシウムの結晶型の確認にはX線回折装置 (X'Pert PRO MPD、PANalytical社) を用い、設定出力45 kV、40mA (Cuアノード) で測定した。

## 4.2.3 実験手順

### 4.2.3.1 パルプと微粒子炭酸カルシウムの複合体の合成

室温下で、水酸化カルシウム (300 g) と NBKP (1.95 %, 15385 g) を 60L 容のポリバケツに投入した。水道水 (温度 15 °C) で 30 kg までメスアップし、スリーワンモーターで 30 分間攪拌した (1000rpm)。スリーワンモーターを取り外し、Fig.4-2 のように炭酸ガスの導入ラインと水中ポンプを接続したウルトラファインバブル発生ノズルを反応液中に沈めた。ポンプを始動し (吐出流速 80 L/min)、炭酸ガスの吹き込みも開始した (流量 3 L/min)。反応の進行は pH 変化のモニタリングによって確認した。反応開始前に 12.8 であった pH は炭酸ガスの吹き込みに伴って低下し、pH=7.4 になった時点で反応を停止してサンプル A を得た。炭酸ガスの吹き込み流量だけを 12 および 40 L/min に変更した他は同様にして、サンプル B と C を得た。また、用いる繊維を LBKP に変えた以外はサンプル A と同様に合成することでサンプル D を得た。



**Fig. 4-2** Schematic illustration for the preparation of the precipitated CaCO<sub>3</sub>/pulp fiber composites by the ultrafine bubble method.

### 4.2.3.2 炭酸カルシウムを混合したパルプサンプルの作製

LBKP のスラリー (濃度 0.74 %, 429 g) を 5 L 容のポリバケツに投入した。室温下にて、反応液をスリーワンモーターで攪拌 (600rpm) しながら、ナノサイズの炭酸カルシウム (以下、ナノ炭酸カルシウム) のスラリー (濃度 12.7%, 34 g) および水道水 (20 °C, 2537 g) を加え、5 分間攪拌することでサンプル E を得た。同様にして、一次粒子径がマイクロサイズの炭酸カルシウム (以下、マイクロ炭酸カルシウム) を使ってサンプル F を調整した。

#### 4.2.3.3 パルプ繊維に対するウルトラファインバブル処理実験

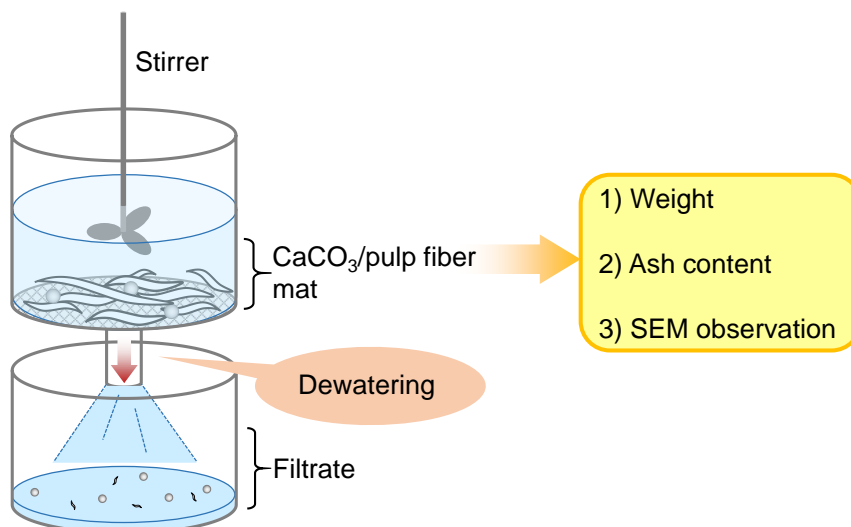
ウルトラファインバブル処理がパルプに与える影響を調査するため、4.2.3.1で用いたものと同じLBKPを濃度1%になるよう水道水で希釈し、4.2.3.1と同様にウルトラファインバブルで処理した。ただし、水酸化カルシウムや炭酸ガスは不使用とし、供給するガスは大気とした。45分間ウルトラファインバブル処理した後のパルプについて濾水度 (CSF) 測定ならびにフラクシオネーター測定を行い、繊維長等を調査した。

#### 4.2.3.4 SEM 観察

4.2.3.1ならびに4.2.3.2で得られた複合体ならびに混合物のスラリーをそれぞれ約10 mL分取し、ろ紙 (Advantec No.2) を用いて吸引ろ過しながらエタノール (95%、富士フィルム和光純薬) で約30秒間洗浄することでSEM観察用のサンプルを作成した。真鍮の試料台の上に銅テープを貼り、その上に作成したサンプルを滴下して自然乾燥させた後、オスミウム蒸着を行ったものについてSEM観察を行った。なお観察は1サンプルにつき3か所以上行い、炭酸カルシウムの粒径はSEM観察の結果から平均値を見積もった。

#### 4.2.3.5 動的濾水性試験機 (DDA) を用いた歩留実験

サンプルDおよびサンプルEに水道水を加え、濃度0.11% に調整した。調整後のスラリー400 mLをDDAの容器内に投入し、室温で攪拌した (600 rpm)。20秒間攪拌した後、装置の脱水システムを稼働させ、真空圧0.3 barで15秒間強制脱水して残渣とろ液に分離した (Fig.4-3)。得られた残渣の乾燥重量ならびに灰分を測定し、それらの値から紙料歩留と灰分歩留を算出した。なお紙料歩留は分離実験を2回実施した際の平均値から求め、灰分歩留を出す際には、2回分の残渣をまとめて1度に灰化した値を使用した。



**Fig. 4-3** Schematic illustration for the separation of the slurry of the composite into the mat and filtrate fractions using dynamic drainage analyzer (DDA).



#### 4.2.3.6 フラクショネーター分析

炭酸カルシウム複合体 (サンプル D) およびナノ炭酸カルシウムとパルプの混合物 (サンプル E) をそれぞれ、フラクショネーターで分級および分析した。なお、フラクショネーターにおける各種設定や分析方法は、第 2 章ならびに第 3 章と同様とした。なお測定は 4 回行い、画像解析の値はその平均値を使った。得られた各画分 (FR1-5) のスラリーをメンブランフィルター (MF-Millipore, Merck Millipore) でろ過し、残渣を回収した。得られた残渣をろ紙 (Advantec No.2) の上に広げ、吸引ろ過しながらエタノールで洗浄することで SEM 観察用のサンプルを作成した。真鍮の試料台の上に銅テープを貼り、その上に作成したサンプルを滴下して自然乾燥させた後、オスミウム蒸着を行ったものについて SEM 観察を行った。なお、観察は 1 サンプルにつき 3 か所以上行った。また、得られた各画分 (FR1-5) のスラリーを 4 回分まとめて 1 つのスラリーとし、画分ごとにろ紙 (Advantec No.5B) で吸引ろ過し、その残渣から灰分を測定した。

#### 4.2.3.7 手抄き実験

複合体 (サンプル D) の特徴を調査するため、手抄きによってシートを作製した。比較サンプルとして同程度 (ナノサイズ) の一次粒子径を有する炭酸カルシウムを混合した混合物 (サンプル E) と、通常の製紙で用いるマイクロオーダーの一次粒子径を有する炭酸カルシウムを混合した混合物 (サンプル F) についても同様にシート化した。手抄きの際には、濃度を約 0.5 % に調整したそれぞれのサンプルを原料に用いて、丸型手抄き器でシート化した。150メッシュのワイヤーを使用し、坪量 60 g/m<sup>2</sup>に相当する重量 (固形分 1.2 g) の紙料からシートを作製した。得られたシートは油圧式プレス機を用いて 1 MPa で 1 回プレスをした後、約 110 °C のシリンダードライヤーで約 1 分間乾燥した。得られたシートについて、1.6 に示した方法で各種物性を評価した。

### 4.3. 結果と考察

#### 4.3.1 針葉樹漂白クラフトパルプ (NBKP) と炭酸カルシウムの複合体の合成

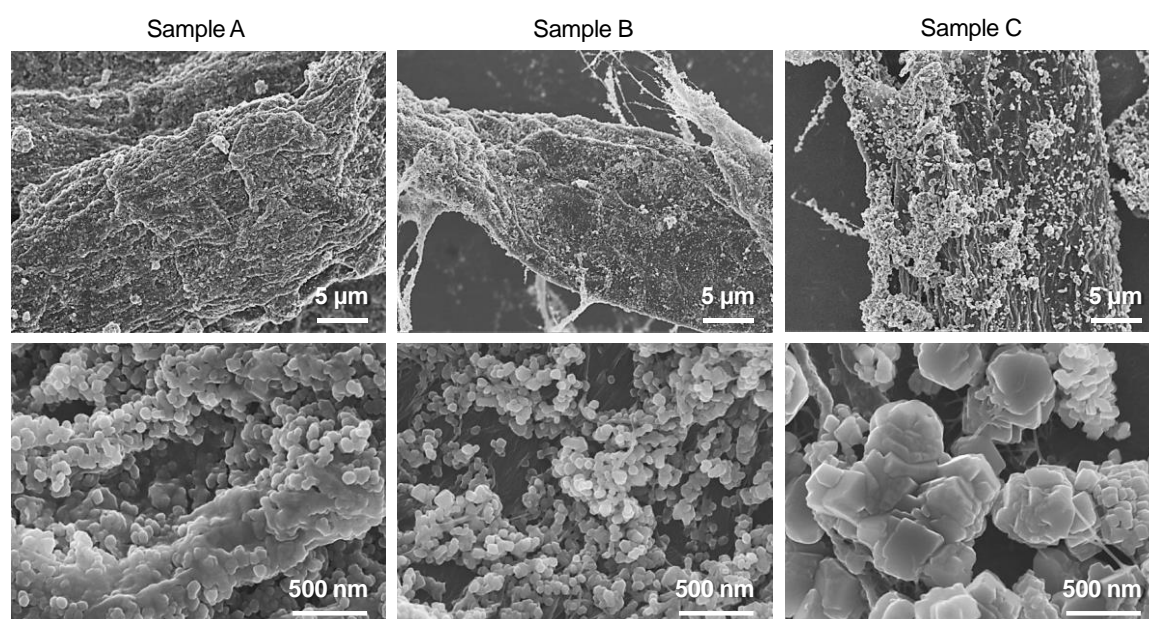
合成時の炭酸ガス流量を 3、12、40 L/min の 3 通りに変え、NBKP と炭酸カルシウムの複合体 (サンプル A—C) を得た。SEM 観察の結果、いずれの複合体においてもパルプ表面を平均一次粒子径 80—500 nm の炭酸カルシウムが密に被覆している様子が確認された (Table 4-4、Fig. 4-4)。SEM 観察で確認した限りでは、サンプル A が最も高被覆率であり、サンプル C は炭酸カルシウムの粒径が大きく不定形で繊維への被覆状態も不均一であった。

以上より、複合体を合成する際のガス流量によって、得られる炭酸カルシウムの粒径ならびに粒形が変わると共に、繊維への定着状態も変化すると考えられた。これは、炭酸ガスの導入速度には最適な流量バランスがあることを示唆していると考えられた。Altiner はマイクロバブル発生装置を用い、炭酸ガス流量を 0.3—10 L/min に変えた条件で炭酸カルシウム単体を合成し、炭酸ガス流量が小さいほど炭酸カルシウムの粒度分布が狭くなることを報告している<sup>[211]</sup>。また、マイクロバブル発生装置を使用しないで同様に合成すると、使用した場合と比べて粒径が大き

く、不均一なものがあったと報告している。一方、Carcía-Carmonaらは炭酸ガス法で炭酸カルシウムを合成する場合には、 $[Ca]_T/[CO_3]_T$ が生成する炭酸カルシウムの粒径に影響し、 $[Ca]_T/[CO_3]_T$ が小さくなるほど炭酸カルシウムの粒径が大きくなると報告している<sup>[232]</sup>。以上の報告より、本検討の条件においては、反応液中に溶解しているカルシウムイオン濃度に対して40 L/minの炭酸ガス流量は過剰であり、そのためサンプルCでは炭酸カルシウムの粒径が大きくなったものと考えられた。

**Table 4-4** Characteristics of the composites of pulp and CaCO<sub>3</sub> nanoparticles prepared under different conditions (Samples A–C)

	Sample A	Sample B	Sample C
Pulp	SBKP	SBKP	SBKP
Flow rate of CO <sub>2</sub> [L/min]	3	12	40
Concentration of slurry [wt%]	2.6	2.6	2.7
Filler content of slurry [wt%]	53.0	51.2	50.8
Average primary particle size [nm]	120	80	500



**Fig.4-4** SEM images of precipitated CaCO<sub>3</sub>/SBKP composites (Samples A, B, and C) prepared by the ultrafine bubble method at CO<sub>2</sub> gas flow rates of 3, 12, and 40 L/min.

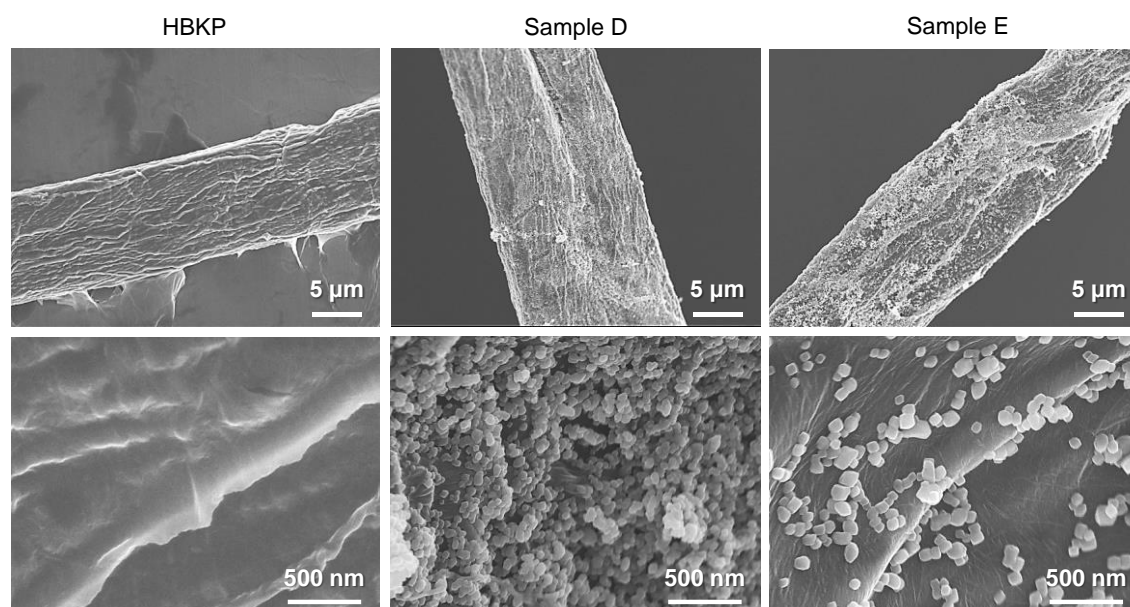
#### 4.3.2 広葉樹漂白クラフトパルプ (LBKP) と炭酸カルシウムの複合体および混合物の合成

基材にLBKPを用いて、4.3.1で最も炭酸カルシウムの被覆率が高かった炭酸ガス流量 (3

L/min)で合成し、LBKPと炭酸カルシウムの複合体 (サンプルD) を得た。また、サンプルDの合成に使用したものと同一のLBKPに平均一次粒径90nmの炭酸カルシウムを混合することで対照サンプル (サンプルE) を得た。これらのSEM観察の結果をTable4-5ならびにFig.4-5に示す。いずれの場合もパルプ表面を炭酸カルが覆っていたが、複合体 (サンプルD) の方が混合物 (サンプルE) に比べて全体的に均一に炭酸カルシウムが付着している様子が観察された。また、サンプルDの炭酸カルシウムの平均一次粒子径は約50 nmであり、サンプルE (90nm) と比べて小さかった。

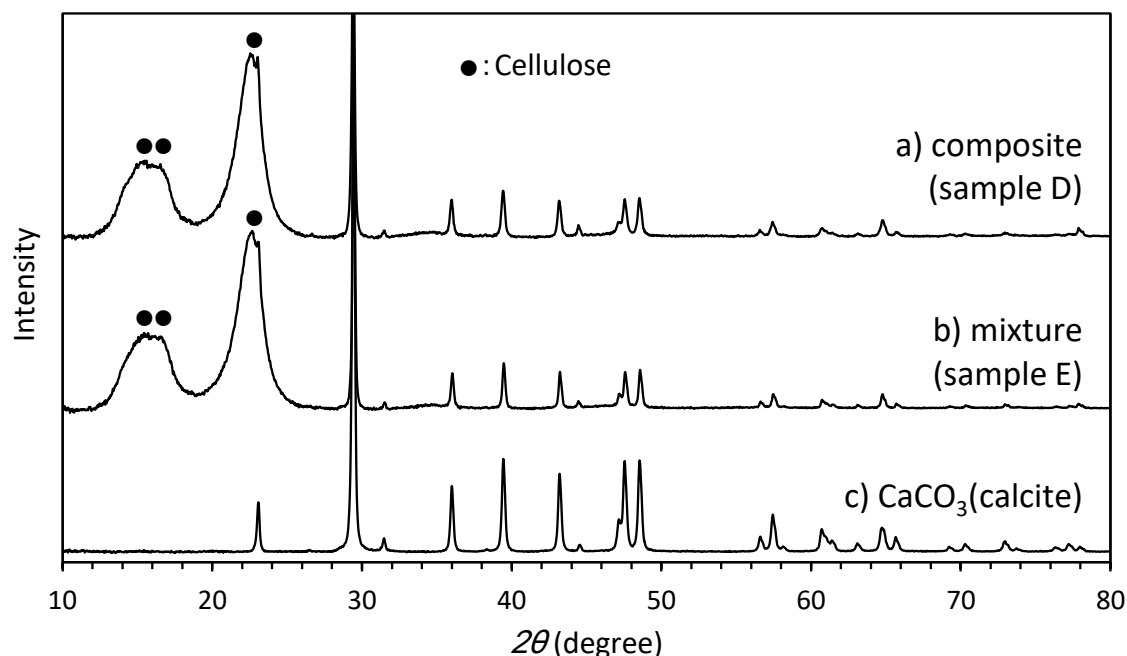
**Table 4-5** Characteristics of the composite of precipitated CaCO<sub>3</sub>/HBKP (samples D) and mixtures of precipitated CaCO<sub>3</sub>/HBKP (sample E)

	Sample D	Sample E
Pulp	HBKP	HBKP
Flow rate of CO <sub>2</sub> [L/min]	3	-
Concentration of slurry [wt%]	2.4	0.25
Filler content of slurry [wt%]	57.1	57.5
Average primary particle size [nm]	50	90



**Fig. 4-5** SEM images of HBKP, the composite of precipitated CaCO<sub>3</sub>/HBKP prepared by the ultrafine bubble method (Sample D), and the mixture of precipitated CaCO<sub>3</sub>/HBKP (Sample E).

続いて、得られた複合体ならびに混合物についてX線回折を行った結果、いずれもセルロース<sup>[231]</sup>ならびにカルサイト型の炭酸カルシウムに特有のピークが検出された (Fig. 4-6)。このことから、目的とするパルプと炭酸カルシウムの複合体の生成が示唆された。



**Fig. 4-6** X-ray diffraction spectra of a) the composite of precipitated CaCO<sub>3</sub>/HBKP prepared by the ultrafine bubble method (Sample D), b) the mixture of precipitated CaCO<sub>3</sub>/HBKP (Sample E), and c) CaCO<sub>3</sub> (calcite).

#### 4.3.3 パルプ繊維に対するウルトラファインバブル処理実験

ウルトラファインバブル (UFB) 処理がパルプに与える影響を調査するため、水酸化カルシウムや炭酸ガスを投入しない状態で未叩解 LBKP をウルトラファインバブル処理し、濾水度ならびに繊維長を測定した。その結果、ウルトラファインバブル処理前後で濾水度も繊維長も変化しないことが確認された (Table 4-6)。

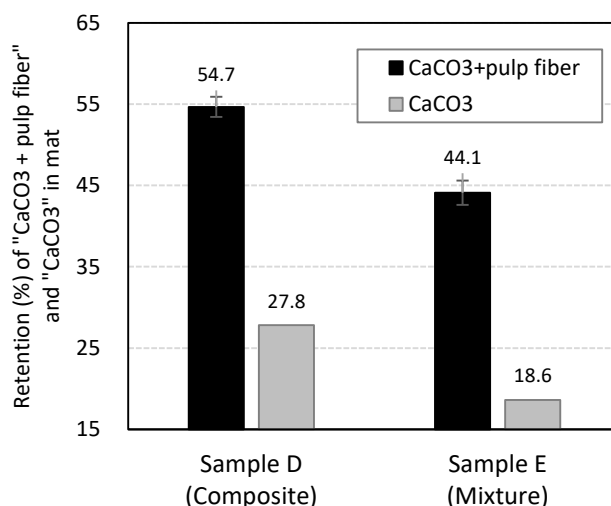
以上より、UFB を用いることによって炭酸カルシウムがパルプ繊維表面に定着した要因として、UFB がパルプ繊維に明確な外部フィブリルの形成を促進したためではないと考えられた。しかし、濾水度には影響を与えない程度のマイクロな凹凸を形成するなどの変化をもたらし、その凹凸をきっかけとして炭酸カルシウムがパルプに析出した可能性はある。また、UFB の界面活性能力等が複合体の生成に影響したか等の複合化に関する詳細なメカニズムについても明らかとなっていない。よってこれらの点については、さらなる研究が必要と考えられる。

**Table 4-6** Properties of the HBKP before and after the ultrafine bubble treatment

Ultrafine bubble treatment	Fiber length (length weighted, mm)	Fiber width ( $\mu\text{m}$ )	Fibrillation (%)	CSF (mL)
Before	0.73	12.3	1.67	531
After	0.73	12.3	1.68	532

#### 4.3.4 動的濾水性試験機 (DDA) を用いた歩留実験

複合体と混合物の歩留の違いを調べる目的で、サンプルDおよびEについてDDAを用いて歩留実験を行った。60メッシュのワイヤーを装着したDDAで強制脱水によって各サンプルをろ過し、得られた残渣から紙料歩留ならびに灰分歩留を測定した。その結果、複合体 (サンプルD) は混合物 (サンプルE) に比べて約10ポイント歩留が高いことが明らかとなった (Fig.4-7)。

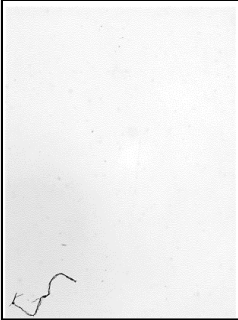


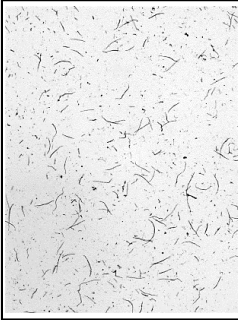
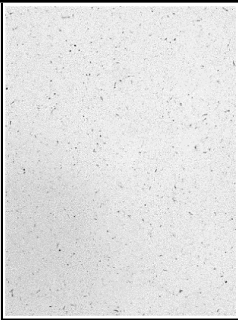

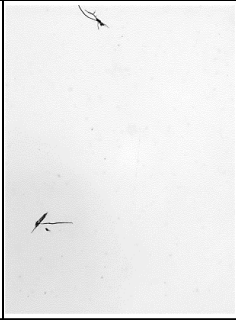

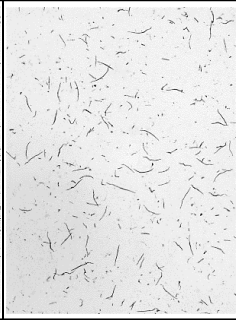
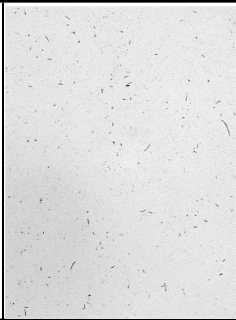


**Fig. 4-7** Total (CaCO<sub>3</sub> + pulp fiber) retention and CaCO<sub>3</sub> retention for Samples D and E slurries determined by dynamic drainage analysis (DDA).

#### 4.3.5 フラクショネーター分析

##### 4.3.5.1 CCD カメラ画像を用いた分析

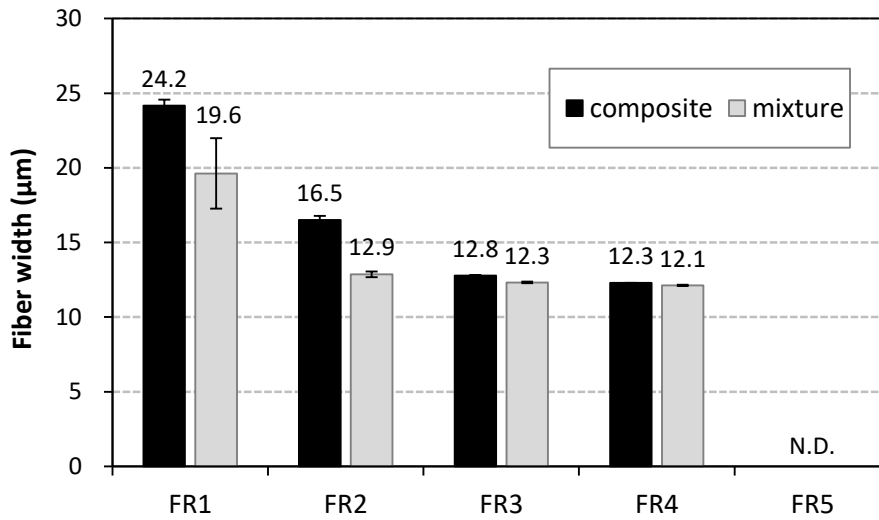
フラクショネーターで分級時の複合体ならびに混合物の各フラクション (FR) の代表的な CCDカメラ画像をFig. 4-8に示す。複合体は混合物に比べてFR4に流出してくる固形分量が多いように認められた。FR1-3については、複合体と混合物の間に大きな差は認められなかった。

	FR1	FR2	FR3	FR4	FR5
composite					
mixture					

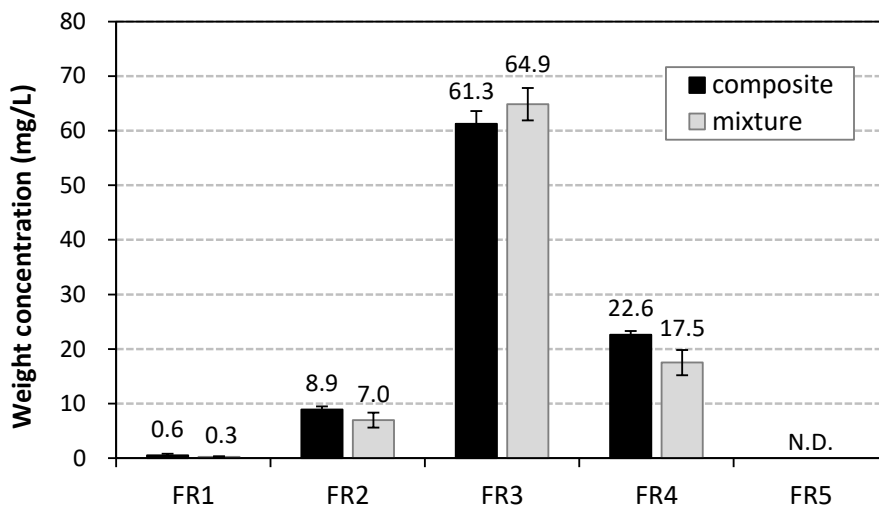
**Fig. 4-8** Images of the fractions obtained from the composite and the mixture of pulp and  $\text{CaCO}_3$  observed by the CCD camera equipped on the TFF system. The size of each picture is 5.8×7.8 mm.

#### 4.3.5.2 画像解析

複合体 (サンプルD) および混合物 (サンプルE) について、フラクショネーターで画像解析を行った。その結果、複合体は混合物よりも繊維幅が大きく、特に長い繊維 (FR1-2) においてその差が顕著であった (Fig.4-9)。また、画像解析によって算出された各FRの量は、複合体スラリーの方が混合物に比べてFR4が多いという結果になった(Fig.4-10)。これは、4.3.5.1にて目視で画像を確認した結果と一致した。



**Fig. 4-9** Fiber width of the solid contents in the fractions separated from the composite and the mixture of pulp and CaCO<sub>3</sub>.



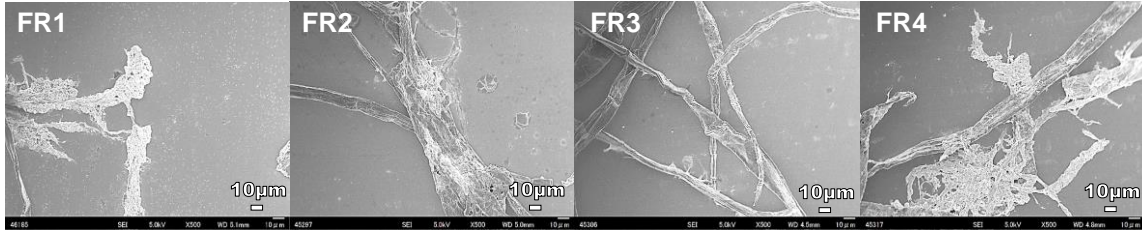
**Fig. 4-10** Weight concentration of each fraction obtained from the composite and the mixture of pulp and CaCO<sub>3</sub>.



#### 4.3.5.3 各FR (フラクション) のSEM観察

分級後の複合体ならびに混合物の各FRをSEM観察した結果、複合体はFR1-3において無機物が繊維表面に定着している様子が確認されたが、混合物においてはそのような様子が認められなかった (Fig. 4-11)。このことが、4.3.5.2で複合体の方が長繊維画分の繊維幅が大きくなった要因であると考えられた。またFR4の観察時には、複合体においては無機物が微細繊維と大きな凝集塊を形成している様子が認められた一方、混合物ではそのような様子が見られなかった。

##### <Composite>



##### <Mixture>

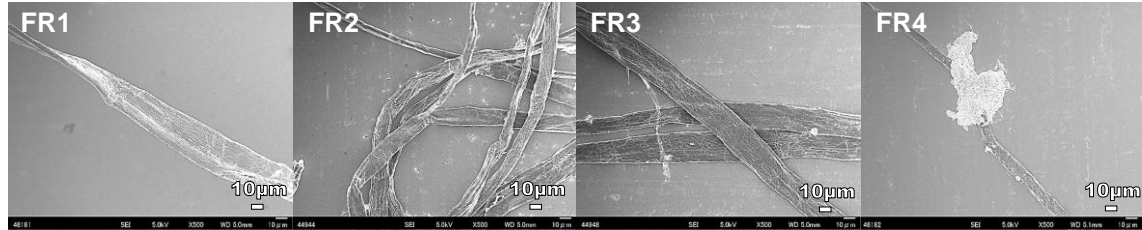
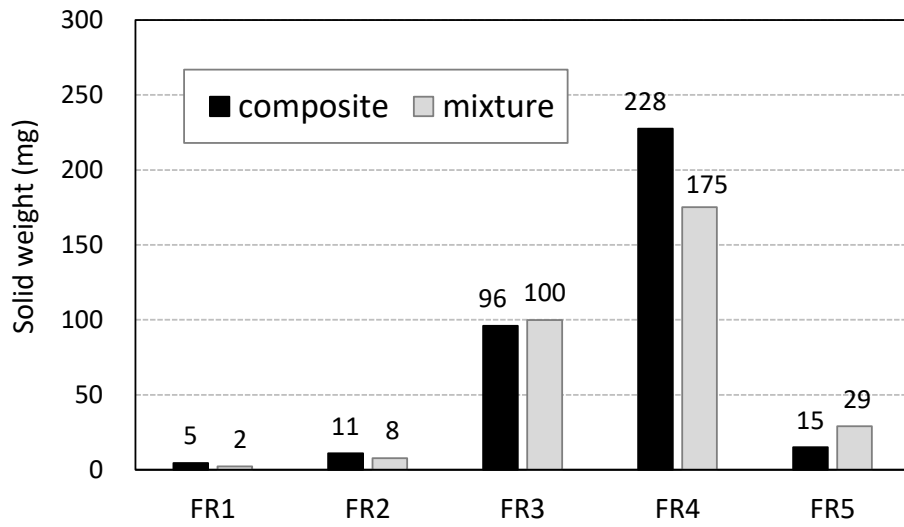


Fig. 4-11 SEM images (a magnification of 500x) of FR1-4 obtained from the composite and the mixture of pulp and CaCO<sub>3</sub>.

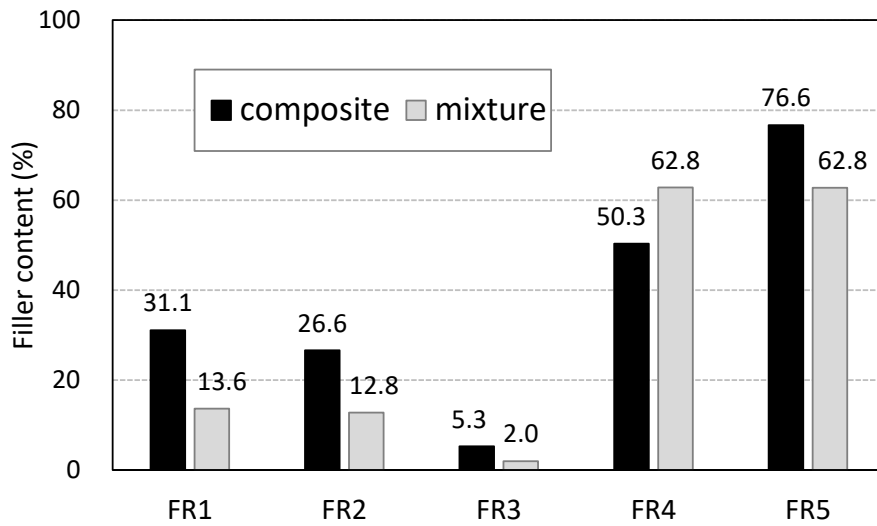
#### 4.3.5.4 各FR (フラクション) の固形分ならびに灰分測定

各FRの固形分重量ならびに灰分測定を行った結果、固形分量については複合体の方が混合物よりもFR4の含有量が多く、4.3.5.1ならびに4.3.5.2の結果と一致した (Fig. 4-12)。ただし、FR4の重量は全FRの中で最も多い点で、4.3.5.2とは異なっていた。

灰分測定の結果からは、FR1-3の灰分は複合体の方が混合物と比べて約2倍多いことが明らかとなった (Fig. 4-13)。一方、FR4については複合体の方が灰分が少なかった。この点について4.3.5.3のSEM観察の結果を踏まえて考察すると、複合体の場合は微細繊維が炭酸カルシウムと大きな凝集塊を形成していた点が要因と考えられた。つまり、微細繊維と炭酸カルシウムは流体力学的にサイズが小さいため、通常 (混合物) はFR4-5にバラバラな状態で流出してくるのに対し、複合体の場合は微細繊維と炭酸カルシウムが大きな凝集塊を形成したため、FR4に前倒しとなって出てきたものと考えられた (Fig. 4-14)。これにより、複合体のFR4に含まれる微細繊維量が混合物に比べて増加し、相対的にFR4の無機分が減少したと考えられた。



**Fig. 4-12** Dry weight of solid components in each fraction separated from the  $\text{CaCO}_3/\text{HBKP}$  composite and mixture slurries by TFF.



**Fig. 4-13** Filler contents of the five fractions obtained from the composite and the mixture of pulp and  $\text{CaCO}_3$ .

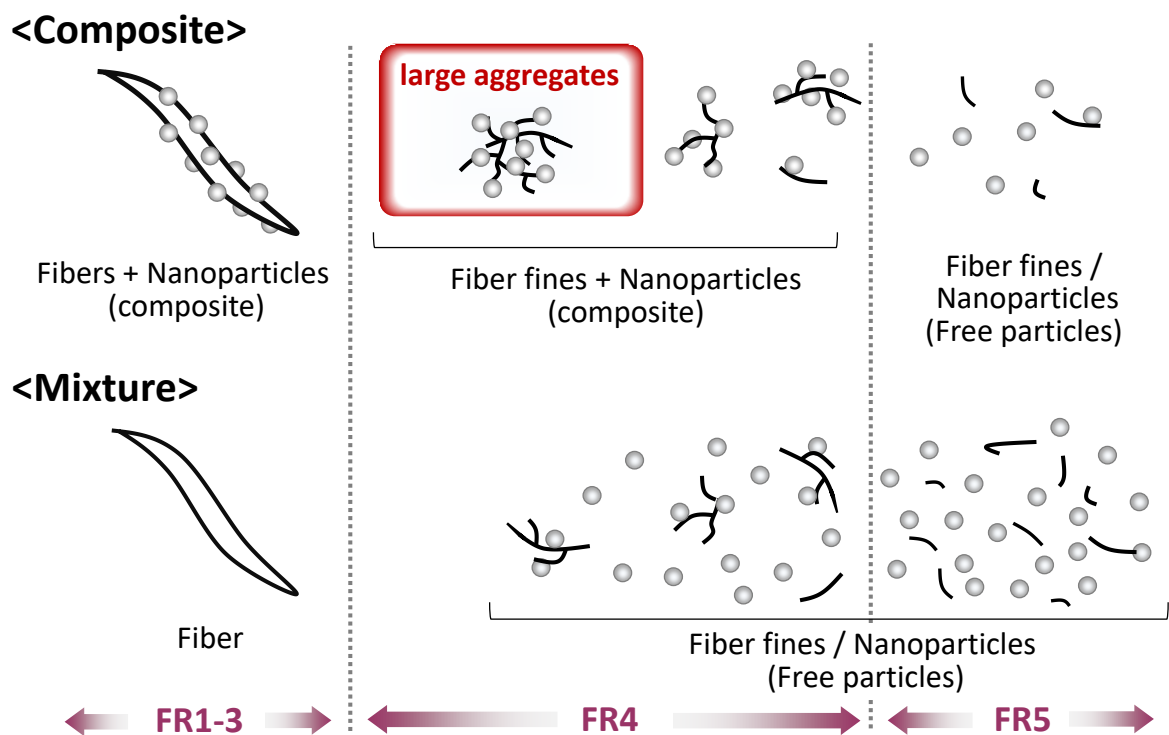


Fig. 4-14 Illustrate of the composition of the composite and mixture of pulp and CaCO<sub>3</sub>.

#### 4.3.6 手抄きシートの物性評価

複合体と混合物の特徴を確認するため、手抄きによってそれぞれをシート化し、各種物性を評価した (Table 4-7)。中でも特徴的であった比散乱係数と BET 比表面積について、Fig.4-15 および Fig.4-16 に示す。まず複合体シート (サンプル D) およびナノ炭酸カルシウム混合シート (サンプル E) の比散乱係数は、マイクロ炭酸カルシウム混合シート (サンプル F) の約 60% と非常に小さく、LBKP のみのシートと同程度であった。また複合体シートの BET 比表面積は、ナノ炭酸カルシウム混合シートと同等以上であり、マイクロ炭酸カルシウム混合シートと比べると 3 倍以上であった。以上の結果は、サンプル D (複合体) とサンプル E (ナノ炭酸カルシウム混合物) を構成する炭酸カルシウムの粒子サイズが、サンプル F (マイクロ炭酸カルシウム) と比べて非常に小さい点に起因していると考えられた。すなわち、粒径が小さいために光を散乱しづらくなり、比表面積も増大したものと考えられた。

比引き裂き強さ、曲げこわさおよび裂断長といった強度については、サンプルの種類に関わらずシート中の無機分量に応じて低下する傾向であり、大きな特徴は認められなかった (Fig.4-17)。

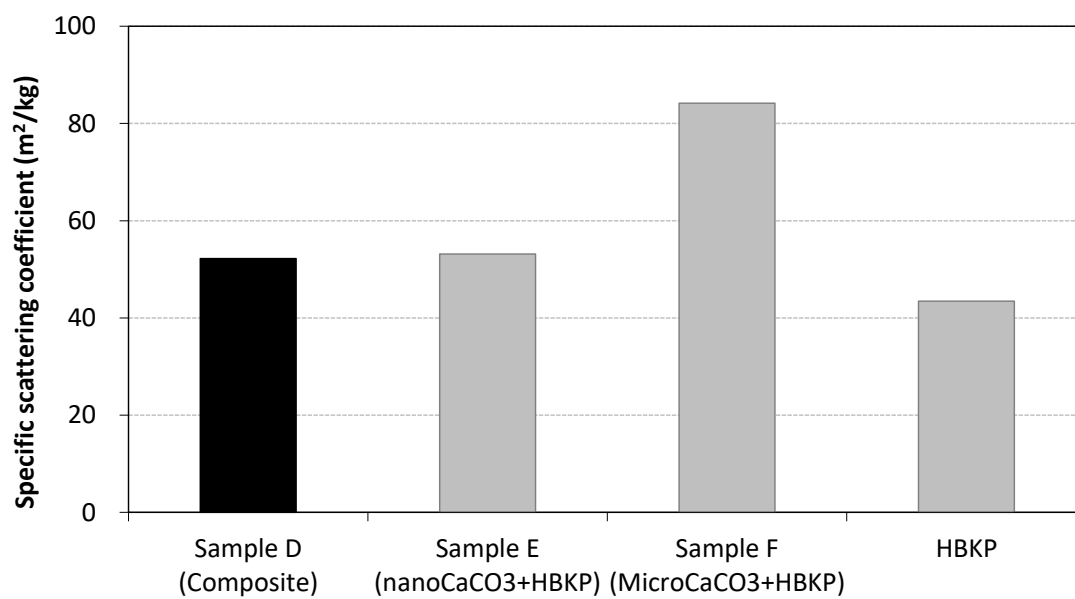
各シートの表面を SEM 観察した結果、複合体シートは繊維 (灰色部) の表面にも炭酸カルシウム (白色部) が存在していたのに対し、ナノ炭酸カルシウムやマイクロ炭酸カルシウムを混

合して作成したシートの場合は炭酸カルシウムが主に繊維の間に固まって存在しており、繊維の上にはほとんど存在していない様子が観察された (Fig.4-18)。このことから、本技術で複合化したことによって、4.1.2 で述べた「単独では自己凝集しやすいナノ粒子をパルプ内外に満遍なく定着させることで、より均一に扱」えるようになったと考えられた。今回複合化に用いた炭酸カルシウムでは、均一化させたことによる物性への影響はあまり認められなかったが、複合化させる粒子を機能性材料 (難燃性、抗菌性無機粒子など) にした際には、大きな効果がある可能性はある。今後、さらなる研究を進めることで明らかとしていきたい。

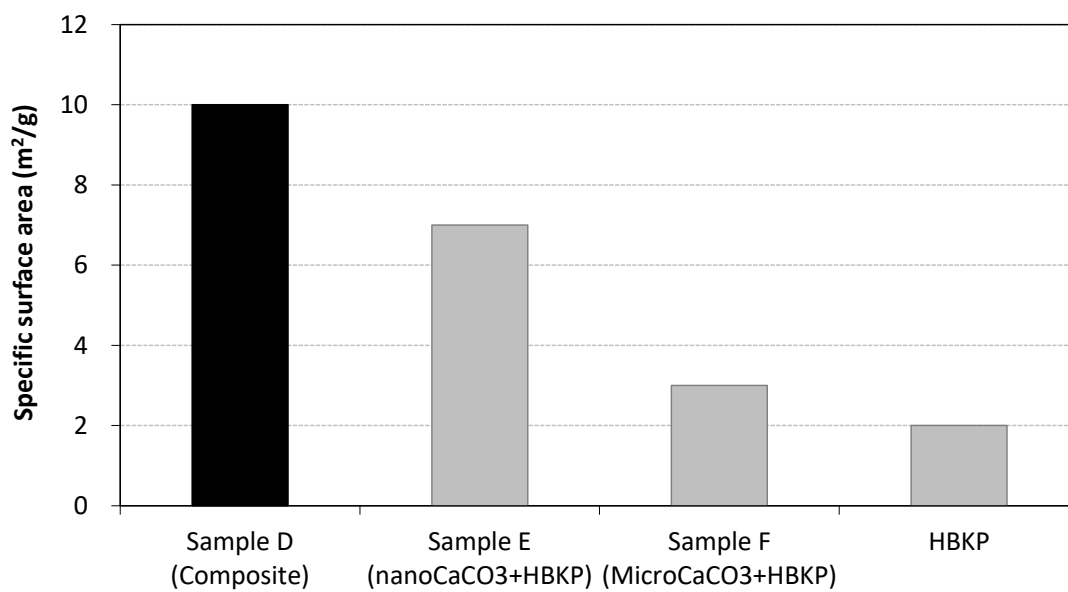
**Table 4-7** Physical properties of the handsheets prepared from different raw materials

Raw material of handsheets		Sample D (Composite)	Sample E (Nano CaCO <sub>3</sub> +HBKP)	Sample F (Micro CaCO <sub>3</sub> +HBKP)	HBKP
Ash content of raw material		57%	53%	53%	0%
Basis weight	g/m <sup>2</sup>	35.0	36.1	41.0	73.2
Thickness	μm	73	73	87	131
Density	g/cm <sup>3</sup>	0.48	0.50	0.47	0.56
Ash content	%	31.1	22.4	30.0	0.6
Whiteness	%	87.3	89.5	83.7	87.4
Opacity	%	71.0	70.9	90.1	82.4
Specific scattering coefficient (S value)	m <sup>2</sup> /kg	52.2	53.1	84.2	43.4
Air resistance	sec	1	2	-	2
Smoothness	sec	14	10	-	6
Specific surface area (BET)	m <sup>2</sup> /g	10	7	3	2
Specific tear strength	mN/(g/m <sup>2</sup> )	0.6	0.9	-	4.6
L&W stiffness <sup>1)</sup>	μN·m	35	67	-	136
Breaking length	km	0.4	1.1	-	2.2
Elongation	mm	0.4	0.7	-	1.2
Ash retention	%	54.6	42.2	56.0	-

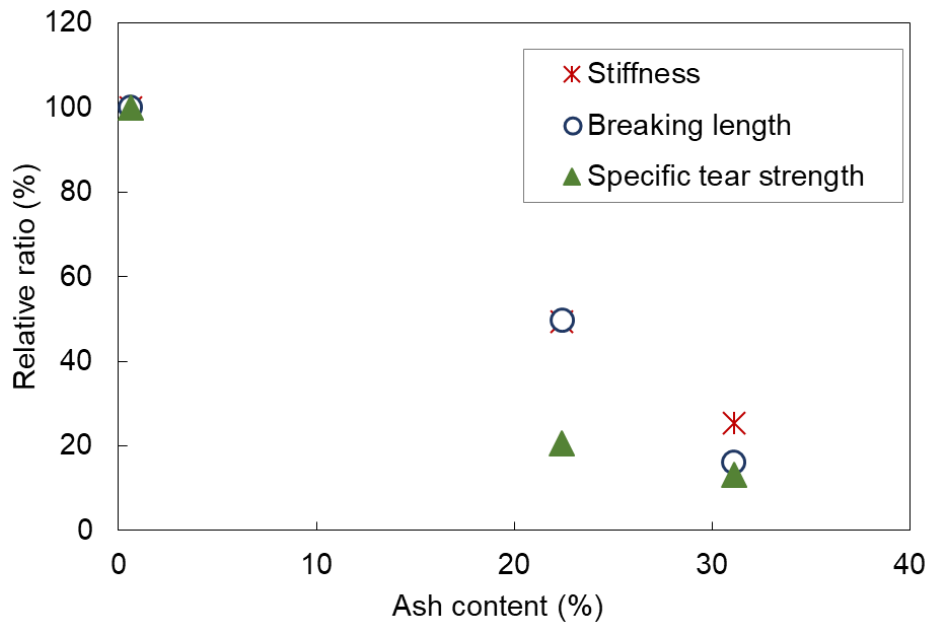
<sup>1)</sup> correction value from basis weight



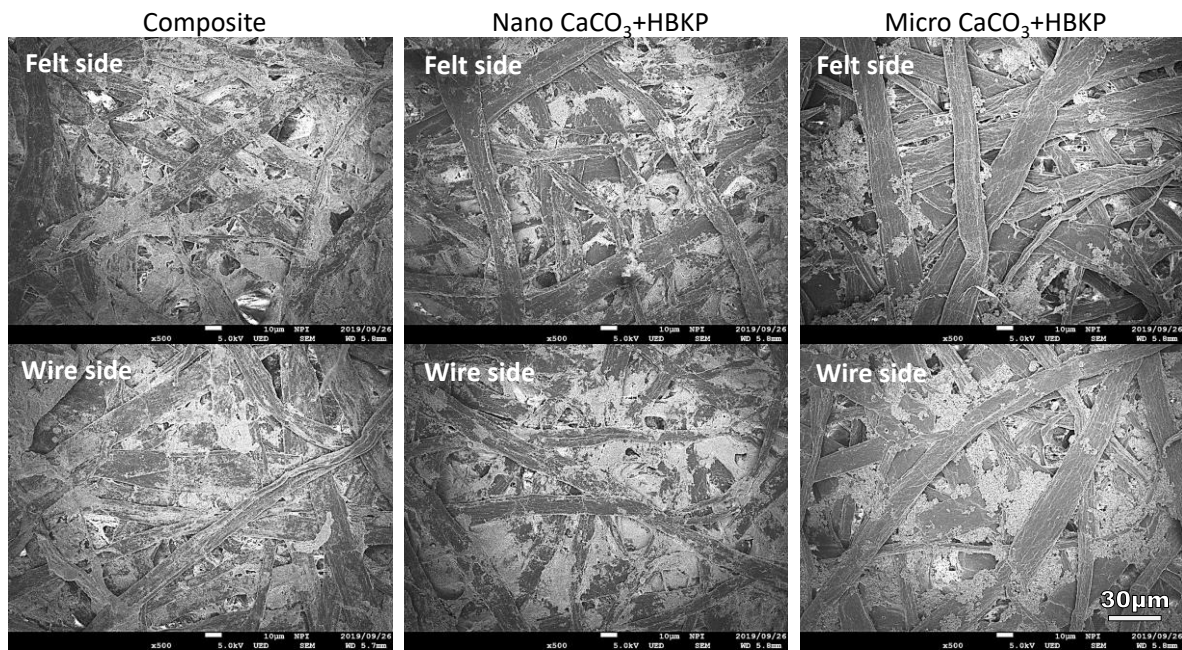
**Fig.4-15** Specific scattering coefficients of the handsheets.



**Fig.4-16** Specific surface area of the handsheets.



**Fig.4-17** Relative strength of the handsheets.



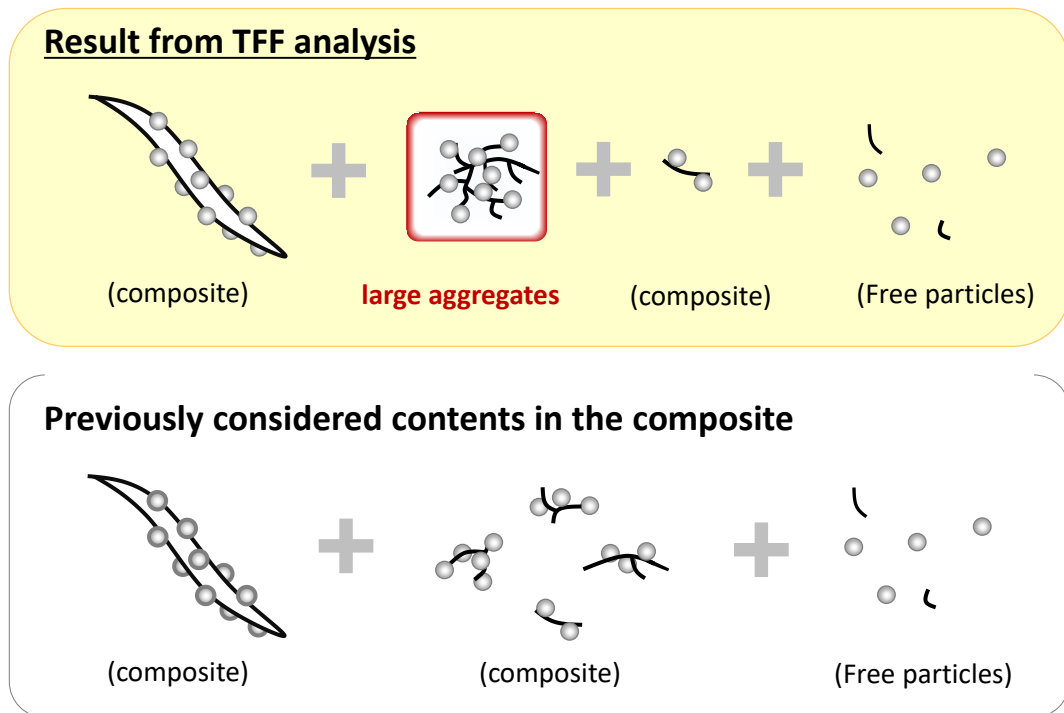
**Fig. 4-18** SEM images of the surface of the handsheets obtained from the composite, the mixture of nano HBKP and CaCO<sub>3</sub>, and the mixture of micro HBKP and CaCO<sub>3</sub> (x500).

#### 4.4 本章全体の考察

4.3.2のSEM観察の結果では、単に炭酸カルシウムをLBKPに混合しただけの混合物の場合にもナノ炭酸カルシウムが繊維表面に自己定着している様子が認められたが、4.3.5で行った一連のフラクシオネーター分析の結果から、複合体が混合物と大きく異なる点は以下の2点にあると考えられた。

- ① (長)繊維に定着している炭酸カルシウム量が多い
- ② 微細繊維と炭酸カルシウムが大きな凝集塊を形成している

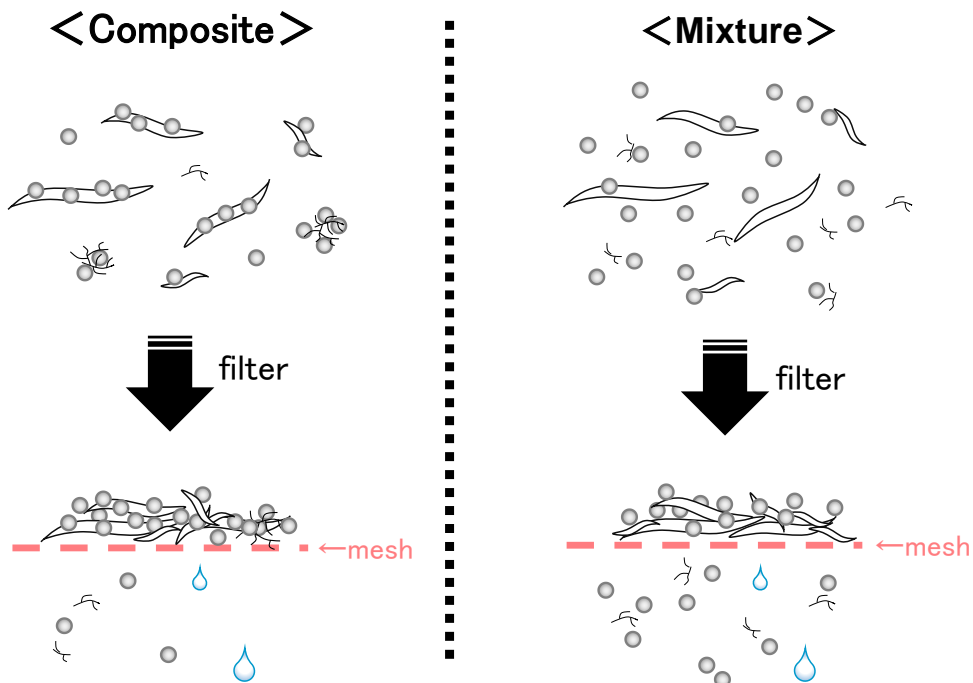
上記①については複合体に対してこれまでも広く認識されていた事象であるが、②については本研究によって初めて明確になった事実である。すなわち、これまで複合体はFig. 4-19に示すように「(長)繊維と無機粒子の複合体」+「微細繊維と無機粒子の複合体」+「遊離分」で構成されていると考えられてきたが、本研究によって微細繊維と無機粒子が大きく凝集していることが明らかとなった。



**Fig. 4-19** Schematic representation for the contents in e composite of pulp and  $\text{CaCO}_3$  newly revealed with the TFF analysis in this study.



以上①②の特徴により、本複合体はDDAや手抄きによってシート化したりした際に炭酸カルシウム歩留が高くなると考えられた (Fig. 4-20)。



**Fig. 4-20** Illustrate of the preparation of the sheets prepared by the composite and mixture of pulp and  $\text{CaCO}_3$ .

#### 4.5 本章のまとめ

- ・ ウルトラファインバブルを用いてパルプ繊維の存在下で炭酸カルシウムを合成することで、パルプ表面が微細な炭酸カルシウムで密に覆われた、炭酸カルシウムとパルプの複合体を合成できた。
- ・ 複合体合成時の二酸化炭素の導入速度を変えると、異なるサイズ・形の炭酸カルシウムの複合体が得られた。二酸化炭素流量が極端に多くなると、炭酸カルシウムの粒径は大きく、立方体のような形状になり、繊維表面に対する被覆率が低下した。
- ・ 対照物として炭酸カルシウムとパルプの混合物を作製し、上記複合体との比較を行った。動的濾水性試験機 (DDA) を用いた歩留試験では、紙料歩留ならびに灰分歩留のいずれにおつても、複合体の方が混合物よりも約10ポイント高いことが明らかとなった。
- ・ 複合体と混合物のそれぞれをフラクショネーターで分析したところ、複合体は混合物に比べて長繊維に定着している炭酸カルシウム量が多く、長繊維画分 (FR1—3) の平均繊維幅が大きかった。また複合体の微細繊維は炭酸カルシウムと大きな凝集体を形成しているこ

とが明らかとなった。これら2点が要因となり、上記の歩留試験で複合体は混合物よりも歩留りが高くなったものだと考えられた。

- ・ 手抄きによって複合体をシート化したところ、通常の製紙で用いられるマイクロオーダーの炭酸カルシウムをパルプに混合した場合と比べて、比表面積が大きく、比散乱係数が小さいシートが得られた。
- ・ 手抄きシート表面をSEM観察した結果、複合体シートの場合は繊維表面にも炭酸カルシウムが存在しており、繊維間に炭酸カルシウムが局在化していた混合物よりもシートが均質化されていることが明らかとなった。よってウルトラファインバブルを用いた複合化によって、単独では自己凝集しやすいナノ粒子をより分散した状態で取り扱えるようになったと考えられた。
- ・ 以上より、本研究によって、ナノ炭酸カルシウムとパルプの複合体の特長を明らかとすると共に、従来法では不可能だった、無機粒子／パルプ複合体の複合化率や複合化の状態、ならびに複合化が各種物性に与える影響の定量的・定性的な分析が可能になった。

# 第 5 章

## 総括

## 5.1 本論文の総括

本研究では、チューブ・フロー・フラクシオネーター (TFF、フラクシオネーター) という新たな分級・分析技術によって、これまでは明確になっていなかった「無機物とパルプ、もしくは微細粘着異物とパルプのスラリー中における凝集/定着状態」を明らかにした。また同時に、それぞれのスラリーからシート (紙) を作製し、各種物性を評価することで、薬品の添加や無機物とパルプの複合化が紙質にもたらす影響について総合的に分析した。

まず第2章では、凝結剤・紙力剤・歩留剤といった分子量や電荷密度が異なる薬品を脱墨パルプ (DIP) スラリー中に添加した際の「填料 (無機物) およびパルプの凝集/定着挙動」を分析し、以下の点を明らかとした。

- ・ フラクシオネーターの CCD カメラの画像と光学式濃度計を用いてスラリーを分析し、薬品によって特に大きく影響を与える画分 (フラクション : FR) が異なることを可視的・定量的に明らかにした。分子量が非常に小さく電荷密度が高い凝結剤や、分子量が非常に大きく電荷密度が比較的低い歩留剤を用いた場合には、長繊維画分 (FR1-2) を大きく変化させる傾向が認められ、分子量も電荷密度も中程度の凝結剤もしくは紙力剤を用いたときには短繊維—ファイン画分 (FR3-4) を主に変化させる様子が認められた。
- ・ 各サンプルを手抄きによってシート化して紙質評価を行った結果、いずれの水準においても薬品の添加によって地合いの悪化が見られたが、フラクシオネーター実験において FR1-2 における変化が大きく見られた薬品を添加した際に、特に著しい悪化が認められた。以上より、用いる薬品の分子量ならびに電荷密度によって、凝集作用の対象となる粒子サイズが異なること、またそれによって、填料や繊維の凝集/定着状態が変わり、ひいては紙に成形した際に紙質に与える影響が異なることを本法によって初めて可視的・定量的に明らかにした。

続く第3章では、凝結剤や歩留剤などの各種内添薬品を DIP スラリーに添加した際の「微細粘着異物 (疎水性物質) のパルプへの定着挙動」を分析し、以下の点を明らかとした。

- ・ 蛍光標識法とフラクシオネーター分析を併用してスラリーを分析し、疎水性物質は主にファイン分 (微細繊維、填料) に定着していることを明らかとした。また、無薬添の場合はほぼ全ての疎水性物質が分散状態でファイン画分—微粒子・コロイド画分 (FR4—FR5) に存在していたのに対し、薬添したサンプルではその薬品の種類に応じて、疎水性物質が長繊維画分に定着したりファイン分と凝集したりしていた様子を視覚的に明らかとした。非常に小さく電荷密度が高い凝結剤を用いた際は比較的小さな凝集であったのに対し、分子量が非常に大きく電荷密度が比較的低い歩留剤を用いた場合には大きな凝集塊が生じていた。
- ・ マット化した各サンプルをアクリル板に加熱プレスすることで、マシンの乾燥工程における疎水性物質の脱離状態をラボ的に再現した。その結果、無薬添の場合は細かい無数の疎水性物質が観察されたのに対して、各薬品を添加したものは疎水性物質が大きく、数が少なくなっていた。低分子量・高電荷密度の凝結剤を用いた際には他の薬品を用いた時と比べて脱離した疎水性物質のサイズが小さく、量が多かったのに対して、歩留剤を添加した

場合には大きく凝集した疎水性物質がアクリル板に転写された。フラクショネーター分析においてファイン分を適度な大きさに凝集させることが確認された薬品（紙力剤）を用いた時に最も脱離量が少ないことを明らかとした。

以上のようにフラクショネーターの分析結果とアクリル板への転写実験の結果を比較することで、これまでは明確化されていなかった「疎水性物質のスラリー中における凝集／定着挙動と脱水後の脱離性との関係」を視覚的に明確化した。その中で、疎水性物質による製紙時のトラブルを削減するためにはファイン分の凝集／定着状態のコントロールが鍵になる等、実際の操業に応用可能な知見も得た。

終わりの第4章では、パルプ繊維と微粒子炭酸カルシウムの複合体を合成し、対照サンプルとして単に炭酸カルシウムをパルプに混合した「混合物」も作製してそれぞれについてフラクショネーター分析、歩留試験ならびに手抄き実験を行って比較することで、複合体の特性を明らかとすると共に、無機粒子／パルプ複合体の複合化率に対する新たな分析法を開発した。

- ・ ウルトラファインバブル (UFB) の界面活性作用や衝撃力、物質の溶解力等を活用することで微粒子炭酸カルシウムとパルプの複合化が可能か検討した結果、パルプ表面が一次粒子径 50—500 nm の炭酸カルシウムで密に覆われた複合体を合成できた。炭酸カルシウムの粒子径やパルプ表面への定着率には、複合体合成時の二酸化炭素の導入速度が影響し、導入速度が小さい方が炭酸カルシウムの繊維への被覆率が高くなることを見出した。
- ・ 得られた複合体をフラクショネーターで分析し、複合化率や複合化の状態を可視的かつ定量的に評価した。フラクショネーターの CCD カメラ画像の解析結果より、複合体は混合物よりも繊維幅が大きくなっていることを明らかとした。この点については、フラクショネーターの分級で得られた各 FR を SEM で観察した際に、複合体の長繊維 (FR1—3) には炭酸カルシウムが定着していたのに対し、混合物ではそのような状態は認められなかった点と相関があった。また、複合体のファイン画分 (FR4) には、微細繊維と炭酸カルシウムの大きな凝集体が存在することも明らかとした。
- ・ 動的濾水性試験機 (DDA) を用いた歩留評価ならびに手抄き実験を行い、複合化したことによるシート物性への影響を調査した。その結果、複合体を原料に用いるとシート化時の歩留が約 10 ポイント高くなることを明らかとした。また複合体シートは混合物のシートに比べて比表面積が大きいという特徴を有しており、通常の製紙で用いられるマイクロオーダーの炭酸カルシウムを使用した場合と比べると比散乱係数が小さいというユニークな特徴を有していることを見出した。

以上の一連の実験結果から、ナノ炭酸カルシウムとパルプの複合体の特長を明らかとすると共に、従来法では不可能だった、無機粒子／パルプ複合体の複合化率や複合化の状態、ならびに複合化が各種物性に与える影響を定量的・定性的に分析する手法を開発できた。

## 5.2 今後の展望

以上のとおり、本研究で示した新規分析法は、単に内添薬品の添加効果の評価を簡便にするだけでなく、既存法では分からなかったパルプスラリー中の各物質の凝集／定着状態を分析できるため、これまでよりも詳細に製紙（ウエットエンド）分野の各種メカニズムを解明できる可能性がある。特に、第3章のようにフラクショネーターと他の分析技術を組み合わせることで、これまでよりも詳細にパルプスラリー中で起こる各種現象を視覚的・定量的に分析できると考えられる。また、第4章で示したパルプに無機物を複合化する技術については、UPM-Kymmene 社、Imerys 社、レンゴー㈱、日本製紙㈱の各社が商業化を進めており、循環型資源が着目される現状においては、これまでの「紙」を超えた「新素材」として今後ますます発展していく可能性を有している。そのような中で、既存法では十分に分析できなかった無機粒子／パルプ複合体の複合化状態を簡便かつ詳細に分析できる本法は、非常に有用であると考えられる。

## 引用文献

- [1] JIS P0001 : 1998, 紙・板紙及びパルプ用語, 日本工業規格 (JIS)
- [2] 紙のはなし編集委員会 (編), 紙のはなしI, 技報堂出版株式会社, 東京, 1985, pp 14–22.
- [3] 日本製紙連合会ホームページ, 製紙産業の状況,  
<https://www.jpa.gr.jp/states/paper/index.html>
- [4] 日本製紙連合会ホームページ, 2019年 紙・板紙内需試算報告, 2019年1月21日付  
<https://www.jpa.gr.jp/file/release/20190121102029-1.pdf>
- [5] 磯貝 明, 内添による紙の機能性発現機構について, *紙パテ協誌*, 1997, **51** (4) 612–622
- [6] Bøhmer, E., Filling and loading, *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology Vol. 3*, John Wiley & Sons, Inc., NJ, USA, 1981, pp 1515–1546
- [7] Scott, W. E., Fillers for papermaking, *Principles of Wet-End Chemistry*, TAPPI Press, Atlanta, USA, 1996, pp 69–76
- [8] Gill, R.A., Hagemeyer, R.W., Fillers for paper, *Pulp and Paper Manufacture, 3rd edn.*, Joint Textbook Committee of the Paper Industry, Atlanta, GA, USA, 1992, pp 19–38
- [9] 化学工業日報社, 2016年版 16716 の化学商品, 化学工業日報社, 東京, 2016
- [10] 黒田 慎一郎, 填料・薬品, *紙パテ協誌*, 1987, **41** (10) 943-947
- [11] 山田 英夫, 軽質炭酸カルシウムの形態制御, *紙パテ協誌*, 1990, **44** (1) 62-69
- [12] 小嶋 芳行, 佐渡 友明子, 安江 任, 荒井 康夫, 炭酸水素カルシウム溶液から沈殿した炭酸カルシウムの形態制御, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1992, **100** (1165) 1145-1153
- [13] 貫井 徳蔵, 炭酸カルシウムフィラーの進歩, *石膏と石灰*, 1990, **1990** (228) 303-309
- [14] 熊坂 徹夫, 下野 和久, 田中 宏一, 製紙用軽質炭酸カルシウム, *紙パテ協誌*, 1990, **44** (10) 1067-1077
- [15] 石黒 久三郎, 中性抄紙の海外動向についてわが国中性抄紙実施のための参考として, *紙パテ協誌*, 1982, **36** (12) 1161-1172
- [16] 南里 泰徳, 苛性化工程を利用した高品質軽カル製造技術, *紙パテ協誌*, 2001, **55** (1) 103-108
- [17] 佐田 修一, 苛性化・キルン工程, *紙パテ協誌*, 1997, **51** (4) 604-611
- [18] Bown, R., Physical and chemical aspects of the use of fillers in paper, *Paper chemistry*, Blackie & Son Ltd., NY, USA, 1991, 162-197
- [19] Iwanow, S.N., Ljadowan, W., Study of the mechanism of filler retention in paper, *Zellst. Papier*, 1970, **19** (4) 101-105
- [20] Bown, R., Particle size, shape and structure of paper fillers and their effect on paper properties, *Paper Technol.*, 1998, **39** (2) 44–48
- [21] 山下 一夫, 製紙向け沈降炭酸カルシウムの特徴と用途, *Journal of the Society of Inorganic Materials*, 2007, **14** (329) 249-254



- [22] 網田佳代子, 松井博, 尾野凱生, 橋詰源蔵, 紙用フィラー —二三のフィラー, *石膏と石灰*, 1985, **1985** (198) 278-289
- [23] 大江 礼三郎 (訳), *製紙用塗工顔料*, ユニ広報株式会社出版部, 東京, 1976
- [24] 田中 宏一, アラゴナイト型柱状炭酸カルシウムの性質, *石膏と石灰*, 1984, **1984** (193) 357-366
- [25] Hubbe, M.A., Gill, R.A., Fillers for Papermaking: A Review of their Properties, Usage Practices, and their Mechanistic Role, *BioResources*, 2016, **11** (1) 2886-2963
- [26] Schwalbe, H.C., Fillers and loading, *Pulp and Paper Science and Technology Volume 2*, McGraw-Hill, New York, 1962, pp 60-73
- [27] Eklund, D., Lindström, T., Fillers and pigments, *Paper Chemistry: An Introduction*, DT Paper Science Publications, Grankulla, Finland, 1991, pp 223-264
- [28] Green, H.V., Fox, T.J., Scallan, A.M., Lumen-loaded paper pulp, *Pulp and Paper Canada*, 1982, **83** (7) 39-43
- [29] Middleton, S.R., Scallan, A.M., Lumen-loaded paper pulp: Mechanism of filler-to-fibre bonding, *Colloids and Surface*, 1985, **16** (3) 309-322
- [30] Alince, B., The effect of fiber beating on TiO<sub>2</sub> pigment performance, *Tappi J.*, 1987, **70** (10) 114-117
- [31] Torvinen, K., Sievänen, J., Hjelt, T., Hellén, E., Smooth and flexible filler-nanocellulose composite structure for printed electronics applications, *Cellulose*, 2012, **19** (3) 821–829
- [32] Bovin, A., and Carnö, B., Factors influencing the efficiency of TiO<sub>2</sub> in paper, *Svensk Papperstidn.*, 1977, **80** (15) 483-486
- [33] Riddell, M.C., Jenkins, B., Rivers, A., Waring I., Three Developments at Wolvercote Paper Mill, *Paper Technology and Industry*, 1976, **17** T47-T51
- [34] Bobu, E., Poppel, E. and Petreus, O., Preflocculated calcium carbonate for filling paper, *Cellulose Chem. Technol.*, 1986, **20** (5) 559-566
- [35] Bown, R., Review of methods for increasing filler loadings, *Paper Technology and Industry*, 1985, **26** (6), 289-292
- [36] Hayes, A.J., 40% Filler loaded paper-Dream or reality?, *Paper Technol. Ind.*, 1985, **26** (3) 129-132
- [37] 渡辺 治隆, 織裳 太一, 福岡 萌, 後藤 至誠, 填料の前処理方法および前処理された填料を含有する紙, 特開 2014-118638
- [38] 福岡 萌, 後藤 至誠, 大竹 裕貴, 大岡 康伸, 野田 貴治, 保坂 達巳, 紙の製造方法, 特開 2016-130387
- [39] 藤原 勝壽, 無機フィラー複合化パルプの技術動向と展望 パルプ内腔及び細胞壁細孔の利用について, *紙パ技協誌*, 1993, **47** (4) 437-448
- [40] Kumar, P., Negi, Y.S., Singh, P.S., Filler loading in the lumen or/and cell wall of fibers—A literature review, *Bio Resources*, 2011, **6** (3), 3526-3546

- [41] Haslam, J.H., Steele, F.A., The retention of pigments in paper, *Paper Trade J.*, 1936, **102** (2) 22-25
- [42] Petlicki, J., van de Ven, TGM., Kinetics of Lumen loading, *Journal of Pulp and Paper Science*, 1994, **20** (12) J375-J382
- [43] Middleton, S., Desmeules, J., Scallan, A. M., Lumen loading with calcium carbonate fillers, *Journal of Pulp and Paper Science*, 2003, **29** (7) 241-246
- [44] Klungness J.H., Sykes M.S., Ahmed A., Abubakar S, Preventing loss and restoring water retention values to pulp by fiber loading, 2000 Tappi Recycling Symp., Hyatt Crystal City, Washington, DC., 2000
- [45] Klungness, J.H., Caulfield, D.F., Sachs, I.B., Sykes, M.S., Tan, F., Shilts, R.W., Method for fiber loading a chemical compound, U. S. Patent 5,223,090, 1991
- [46] Craig W.L., Fibrous Filler (Hydrous Calcium Silicate), *Pulp & Paper Canada*, 1955, **56** (8) 116-119
- [47] Thomsen, A.N., Method of increasing the opacity of cellulose fibers, U.S. Patent 3,029,181, 1962
- [48] Klungness, J.H., Sykes, M.S. Tan, F. Abubakar, S., Effect of fiber loading on paper properties, *Tappi Journal*, 1987, **70** (10) 114- 117
- [49] Allan, G.G., Carroll, J.P. Negri, A.R., Raghuraman, M., Ritzenthaler, P., Yahiaoui, A., The microporosity of pulp: the precipitation of inorganic fillers within the micropores of the cell wall, *Tappi Journal*, 1992, **75** (1) 175-178
- [50] Allan, G. G., Negri, A. R. and Ritzenthaler, P., The microporosity of pulp: the propaties of paper made from pulp fibers internally filled with calcium carbonate, *Tappi Journal*, 1992, **75** (3) 239-244
- [51] Sivén, S.K., Manner, H.J., Fiber loading using an aluminum compound, *Appita J.*, 2003, **56** (6) 438-441
- [52] Solismaa, P., A method and a system for precipitation of calcium carbonate and a product comprising calcium carbonate, WO2012/022836
- [53] Husband, J.C., Svending, P., Skuse, D.R., Motsi, T., Likitalo, M., Coles, A., Paper filler composition, WO2010/131016
- [54] 杉山 公寿, 山口 薫, ゼオライト高密度結晶化パルプ「セルガイア®」の開発とその応用, *紙パ技協誌*, 2013, **67** (11) 1240-1243
- [55] 杉山 公寿, 宇都宮 孝昭, 天然系高機能繊維素材「セルガイア」の応用展開, *機能紙研究会誌*, 2003, **42** 51-56
- [56] 國澤 直子, 杉山 公寿, 新素材ファイバー「セルガイア」および「セルガイア不織布」, *繊維機械学会誌*, 2002, **55** (10) 399-402
- [57] 瀧瀬 萌, *繊維学会誌*, 2019, **75** (1) 28
- [58] Hubbe, M., Nanko, H., McNeal, M., Retention aid polymer interactions with cellulosic surfaces and suspensions: A Review, *BioResources*, 2009, **4** (2) 850-906

- [59] Stratton, R.A., Effect of agitation on polymer additives, *Tappi J.*, 1983, **66** (3) 141-144
- [60] Hedborg, F. and Lindstrom, T., Some aspects on the reversibility of flocculation of paper stocks, *Nordic pulp paper Res. J.*, 1996, **11** (4) 254-259
- [61] Britt, K.W., Unbehend J.E., New methods for monitoring retention, *Tappi J.*, 1973, **59** (2) 67-70
- [62] Britt, K.W., Retention additives during sheet formation, *Tappi.*, 1973, **56** (3) 83-86
- [63] 曾根原 克和, 今泉 之嗣, コンポジットシステム (歩留り・ろ水システム) のライナー抄紙機への適用, *紙パ技協誌*, 2005, **59** (9) 1321-1327
- [64] Antunes, E., Garcia, F.A.P., Ferreira, P., Blanco, A., Negro, Carlos, M., Rasteiro, G., Use of New Branched Cationic Polyacrylamides to Improve Retention and Drainage in Papermaking, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47** (23) 9370-9375
- [65] Forsberg, S., Bengtsson, M., The dynamic drainage analyzer (DDA), TAPPI Papermakers Conf, 1990 TAPPI PRESS, Atlanta, 1990, pp 239-245
- [66] Surya, P., Chua, T.C., Tan, E.K., Chong, A.L., Goh, L., The Use of Linear Regression to Estimate Replacement Ratio - an Example from Paper Applications, *Appita J.*, 2005, **58** (3) 190-195
- [67] Hubbe, M.A., Selecting and interpreting colloidal charge measurement, *Proc. Sci. Tech. Adv. Wet End Chem.*, 2000, Paper1 1-26
- [68] Chai, X., Yoon, S., UV Spectroscopic Monitoring Method for Real-Time Wet-End Control of Polymeric Adsorption in Aqueous Fibrous Suspensions, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2007, **13** (2) 244-249
- [69] Gess, J.M. (Ed.), *Retention of Fines & Fillers During Papermaking*, TAPPI press, Atlanta, GA, USA, 1998, pp 7-8
- [70] Scott, W.E., *Principles of Wet End Chemistry*, TAPPI press, Atlanta, GA, USA, 1996, pp 25-26 and pp 19-120
- [71] Nanko, H., Mcneal, M., Pan, S, Understanding Wet-End Polymer Performance through Visualization of Macromolecular Events by Transmission Electron Microscopy, Proceedings of the Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry Conference, 2006, pp 1-18
- [72] Gill, R.A., Interactions between polymers and precipitated calcium carbonate filler, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 1993, **8** (1) 167-169
- [73] McKenzie A.W., Davies, G.W., The Structure and Properties of Paper. XIX. The Retention and Optical Effects of Titanium Dioxide, *Appita*, 1971, **25** (1) 32-39
- [74] Gaudreault, R., Cesare, N.D., van de Ven, T.G.M., Weitz, D.A., Structure and Strength of Floccs of Precipitated Calcium Carbonate Induced by Various Polymers Used in Papermaking, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, **54** (24) 6234-6246
- [75] 浜田 忠平, 電子顕微鏡による紙の表面構造の研究 第7報 反射電子検出器及びX線マイクロアナライザによる紙表面の填料および顔料の検討, *紙パ技協誌*, 1976, **30** (8) 437-443
- [76] 浜田 忠平, 電子顕微鏡による紙の表面構造の研究 第8報 反射電子検出器及びX線マイクロアナライザによるアンコーテッド紙の填料分布状態の観察, *紙パ技協誌*, 1976,

**30** (9) 501-551

- [77] Blanco, A., Fuente, E., Negro C., Tijero, J., Flocculation Monitoring: Focused Beam Reflectance Measurement as a Measurement Tool, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2002, **80** (4) 734-740
- [78] Alfano, C.J., Carter, W.P., Gerli, A., Characterization of the flocculation dynamics in a papermaking system by non-imaging reflectance scanning laser microscopy (SLM), *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 1998, **13** (2) 159–165
- [79] Cléménçon, I., Gerli, A., The Effect of Flocculant/Microparticles Retention Programs on Floc Properties, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 1999, **14** (1) 23-29
- [80] Alfano, C.J., Carter, W.P., Whitten, J.E., Use of Scanning Laser Microscopy to Investigate Microparticle Flocculation Performance, *J. Pulp Paper Sci.*, 1999, **25** (6) 189-195
- [81] Blanco, A., Negro, C., Hooimeijer, A., Tijero, J., Polymer optimization in paper mills by means of a particle size analyser: an alternative to zeta potential measurements, *Appita*, 1996, **49** (2) 113-116
- [82] Swerin, A., Odberg, L., Flocculation and floc strength in suspensions A flocculated by retention aids, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 1993, **8** (1) 141–147
- [83] Gregory, J., Turbidity fluctuations in flowing suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1985, **105** (2) 357-371
- [84] Nerelius, L., Norman B., Wahren, D., Measurement of flocculation characteristics by light reflection, *Tappi J.*, 1972, **55** (4) 574–580
- [85] Eisenlauer, J., Horn, D., Linhart, F., Hemel, R., Fiber-optic flocculation sensor for on-line control of retention and drainage aids efficiency, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 1987, **2** (4) 132-138
- [86] Krogerus, B., Dynamic flocculation studies on fibre fines and filler clay, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 1993, **8** (1) 135-140
- [87] 上條 康幸, 宮西 孝則, 高速抄紙に適した歩留まりシステム, *紙パテ協紙*, 2002, **56** (6) 870-879
- [88] Baosupee, D., Massey, A.J., Nazhad, M., Hubbe, M.A., Polyelectrolyte coagulant and flocculant effects on heteroagglomeration of cellulosic fines and CaCO<sub>3</sub> particles, *Appita J.*, 2015, **68** (3) 237-245
- [89] Blanco, A., Negro, C., Monte, C., Fuente, H., Tijero, J., Overview of two major deposit problems in recycling: slime and stickies. Part II: stickies problems in recycling, *Prog. Pap. Recycling*, 2002, **11** 26-37
- [90] Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Venditti, R.A., Control of tacky deposits on paper machines-A review, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2006, **21** (2) 154-171
- [91] Fogarty, T.J., Cost Effective, Common Sense Approach to Stickies Control, *Tappi J.*, 1993, **76** (3) 161-167

- [92] Douek, M., Overview of research on stickies at the pulp and paper research institute of Canada, *Paper Recycling Challenge vol1*, Doshi & Associates Inc. Appleton, WI, 1997, pp 15-21
- [93] Miranda, R., Balea, A., Blanca, E. S. d. I., Carrillo, I. and Blanco, A., Identification of recalcitrant stickies and their sources in newsprint production, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47 (16) 6239-6250
- [94] Pigorsch, E., Petzold, M., Gärtner, G., New possibilities for paper analysis, *Int. Papwirtsch*, 2012, 1 44-47
- [95] Pigorsch, E. and Behnsen, P., NIR measuring techniques for the quantification of micro and macro stickies, *Revue ATIP*, 2010, 64 (4) 19-22
- [96] Zeng, X.L. Fu, S., Yu, J.C., Zhan, H.Y., Study on the rapid prediction of stickies content in pulp by NIR spectroscopy, *Chung-kuo Tsao Chih/China Pulp and Paper*, 2009, 28 (6) 1-4
- [97] Doshi, M., Dyer, J., Various Approaches to Stickies Classification, *Prog. in Pap. Recycling*, 2000, 9 (3) 1-55
- [98] Doshi, R.M, Quantification of stickies, *Prog. in Paper Recycling*, 1995, 4 (2) 103-106
- [99] Doshi, M., Quantification of Stickies, *Paper Recycling Challenge – Stickies*, Doshi & Associates Inc. Appleton, WI, 1997, pp 176-180
- [100] Carré, B., Brim, J., Galland, G., Comparison of two methods to estimate secondary stickies contamination, *Prog. in Pap. Recycling*, 1995, 5 (1) 68-72
- [101] Heise, O.U., Kemper, M., Wiese, H., Krauthauf, E.A., Removal of residual stickies at Haindl Paper using new flotation technology, *Tappi J.*, 2000, 83 (3) 73-79
- [102] Allen, L. H., Mechanisms and control of pitch deposition in newsprint mills, *Tappi*, 1980, 63 (2) 81-87
- [103] Hassler, T., Pitch deposits in papermaking and the function of pitch control agents, *Tappi J.*, 1988, 71 (6) 195-201
- [104] Gill, B. J., Controlling pitch deposits in pulp mills with talc, *Pulp & Paper*, 1974, 48 (8) 104-106
- [105] Greer, C. S., James, N. P., Synergistic pitch control process utilizing ammonium zirconium carbonate and cationic polymers, U. S. Patent 5,230,774, 1993
- [106] Wiliharm, M., The chemistry of recycling, *Paper Industry Management Association*, 1991, 73 (8) 54-55
- [107] Skjold-Jørgensen, S., Lange, N. K., Enzymes—for bleaching and pitch problems, *Svensk Papperstidn*, 1991, 94 (6) 32-34
- [108] Fischer K., Messner K., Reducing troublesome pitch in pulp mills by lipolytic enzymes, *TAPPI J.*, 1992, 75 (2) 130-134
- [109] Elsby, L. E., Experiences from tissue and board production using stickies additives, *Proc. Pulping Conf. Book 1*, TAPPI Press, Atlanta, 1986, pp 187-191
- [110] Patrick Huber, Pascal Borel , Davy Soysouvanh, Sylvie Ossard, and Thierry Delagoutte, Macrostickies measurement by an automated method using laser triangulation and near infrared

- spectroscopy, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2015, **30** (2) 234-242
- [111] INGEDE Method 4, Analysis of macrostickies in pulps, 2013
- [112] Blais, S., Chabot, P., Gaudreault, R., Tremblay, C., Methodology for the Determination of Stickies Concentration in Bleached Kraft Recycled Pulp Using an Interactive Image Analyzer, *Paper Recycling Challenge—Stickies*, Doshi & Associates Inc. Appleton, WI, 1997, pp 49-56
- [113] Houtman, C., Tan, F., Factors Affecting Quantification of Contaminants by Image Analysis, TAPPI Fall Conference, San Diego, CA, USA, 2002
- [114] Veilleux, S., Chabot, B., Daneault, C., Quantification of Macro Stickies and Optimization of the Wastepaper Deinking Process, *Pulp Pap. Can.*, 2000, **101** (12) 130–133
- [115] Heise, O., Cao, B., Dehm, J., Holik, H., Schabel, S., Kriebel, A., A new stickies test method: statistically sound and user friendly, *Tappi journal*, 1999, **82** (2) 143–151
- [116] TAPPI T 277 pm-99, Macro stickies content in pulp: the “pick-up” method, 2007
- [117] Darlington, W.B., Blair, W.R., Quantification of thermoplastic stickies with an image analyzer. *Prog. in Paper Recycl.*, 1995, **4** (3) 68-70
- [118] Ackermann, C., Putz, H.-J. and Göttching, L., Improved Macro Sticky Analysis for Deinked Pulp Based on Screening, *Progress in Paper Recycling*, 1998, **7** (2) 22–32
- [119] Fu, K., Wang, C., Sun, S., Tong, G. and Chin, Y. F., A laboratory measurement method for pressure sensitive adhesives in agglomeration deinking of mixed office waste paper the high-low scanning contrast method, *BioResources*, 2012, **7** (4) 4994–5008
- [120] Das, S., Chen, L., Tupinambas, T., Real-time In-line Stickies, Dirt and Contaminant Detection in Recycled Pulp, *O PAPEL*, 2016, **7** (7) 78- 81
- [121] Ricard, M., Dorris, G. M., Gendron, S. and Pagé, N., Online macrostickies measurement in an OCC recycling mill, PAPTAC Paperweek Canada 2012, Montreal, Quebec, 2012, pp 1447–1462
- [122] Doshi, M.R., Blanco, A., Negro, C., Dorris, G.M., Castro, C.C., Hamann, A., Haynes, R.D., Houtman, C., Scallon, K., Putz, H.-J., Johansson, H., Venditti, R.A., Copeland, K., Chang, H.-M., Comparison of Macrostickies Measurement Methods, *Progress in Paper Recycling*, 2003, **12** (3) 34-43
- [123] Sitholé, B., Filion, D., Assessment of Methods for the Measurement of Macrostickies in Recycled Pulps, *Progress in Paper Recycling*, 2008, **17** (2) 16-25
- [124] Leo, N.(Ed.), Papermaking Chemistry, *Papermaking Science and Technology*, Fapet Oy, Helsinki, Finland, 1999, pp 89
- [125] Sarja, T., Zabihian, M., Kourunen P., Niinimäki, J., New method for measuring potential secondary stickies in deinked pulp filtrates, *Water Science & Technology*, 2004, **50** (3) 207-215.
- [126] Johansson H., Wikman, B., Lintstrom, E. and Osterberg, F., Detection and evaluation of micro-stickies, *Progress in Paper Recycling*, 2003, **12** (2) 4-12
- [127] Haynes, R.D., Banerjee, S., Koskie, J., Effective Measurement of Microstickies Accumulation Potential From Pulper to the Paper Machine, 7th Research Forum on Recycling, Quebec, 2004

- [128] Koskinen, J., T., Sung, D., Kazi, F., Yang, J., Banerjee, S., Sensor for Microstickies, *TAPPI J.*, 2003, **2** (4) (Online Exclusives)
- [129] Haynes, R., Measurement of micro stickies formation, *Progress in Paper Recycling*, 2003, **12** (2) 19-26
- [130] Vähäsalo, L., Degerth, R., Holmbom, B., Use of Flow Cytometry in wet end research, *Paper Technology*, 2003, **44** (1) 45-49
- [131] Nicolas, D.C., Method for Measuring Hydrophobic Related U.S. Application Data contaminants in Paper Pulp, US 2008/0308241
- [132] 清水 憲輔, ピッチトラブルなどに対する凝結剤の選定方法について, *紙パ技協誌*, 2008, **62** (7) 820-824
- [133] Goto, S., Tsuji, H., Iimori, T., A new method for measuring deposition of microstickies using QCM-D technique, TAPPI 8th Research Forum on Recycling, Niagara falls, 2007, pp 23-26
- [134] Goto, S., Isogai, A., Studies on the cofactor/PEO flocculation systems: In situ structural and viscoelastic analyses of cofactor/PEO complexes by QCM-D, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2007, **22** (2) 155-160
- [135] Doshi, M. R., Blanco, A., Negro, C., Monte, C., Dorris, G. M., Castro, C. C., Hamann, A., Haynes, R. D., Houtman, C., Scallon, K., Comparison of microstickies measurement methods. Part II, Results and discussion, *Progress in Paper Recycling*, 2003, **13** (1) 44-53
- [136] Doshi, M. R., Blanco, A., Negro, C., Dorris, G. M., Castro, C. C., Hamaan, A., Haynes, R. D., Houtman, C., Scallon, K., Putz, H. J., Johansson, H., Venditti, R. A., Comparison of microstickies measurement methods Part I: Sample preparation and measurement methods, *Progress in Paper Recycling*, 2003, **12** (4) 35-42
- [137] Wang, Z.W., Li, B., Wu, S.B., Lu, P., Physicochemical properties analysis and size distribution research of microstickies in whitewater, *BioResources*, 2012, **7** (4) 5794-5808
- [138] Cathie, K., Haydock, R., Dias, I., Understanding the Fundamental Factors Influencing Stickies Formation and Deposition, *Pulp Pap. Can.*, 1992, **93** (12) 157-160
- [139] Doshi, M., Dyer, J., Aziz, S., Jackson, K., Abubakr, S., Quantification of Micro Stickies, *Paper Recycling Challenge –Process Control & Mensuration*, Doshi & Associates Inc. Appleton, WI, 1997, pp 119-122
- [140] Blanco, A., Miranda, R., Negro, C., García-Suárez, C., García-Prol, M., Sánchez, A., Full characterization of stickies in a newsprint mill: the need for a complementary approach, *Tappi Journal*, 2007, **6** (1) 19-25
- [141] Blanco, A., Negro, C. Concepcion Monte, M. Otero, D., Tijero, A., New system to predict deposits due to DCM destabilization in paper mills, *Pulp and Paper Canada*, 2000, **101**(9) 40-43
- [142] Flemming, C., Palcic, M., Elliott, R. and Teodorescu, G., Novel optical fouling monitor for deposit control: A look at its efficacy in a fine paper mill, *Pulp & Paper Canada*, 2001, **102** (10) 53-55
- [143] Shetty, C. S., Greer, C. S., Laubach, G. D., A likely mechanism for pitch deposition control, *Tappi*



- J., 1994, **77** (10) 91-96
- [144] 大岡 康伸, 後藤 至誠, パルプ懸濁液中における疎水性コロイド物質とカチオンポリマーの挙動の可視化, *紙パ技術紙*, 2011, **65** (12) 86-99
- [145] Wixom, R., Gehrke, C., *Chromatography: A Science of Discovery*, John Wiley&Sons, Inc., NJ, USA, 2010, p 6.
- [146] 原田 昭二、森 定雄、花井 俊彦 (編), クロマトグラフィー分離システム—使い方、選び方—, 丸善株, 東京, 1981, p 2
- [147] Ian D. Wilson, Colin F. Poole, *Handbook of Methods and Instrumentation in Separation Science Volume 1*, Elsevier Ltd., 2009, p 73.
- [148] Martin, E.S., Karin, C., Calvin, J., *Field-Flow Fractionation Handbook*, A John Wiley&Sons, Inc., Publication, 2000, pp 4-7
- [149] Janca, J., *Field-Flow Fractionation*, Marcel dekker, Inc., NY, USA, 1987, pp13-15
- [150] Provdar, T., Challenges in particle size distribution measurement past, present and for the 21st century, *Prog. Organic Coatings*, 1997, **32** 143–153
- [151] Giddings, J.C., A New Separation Concept Based on a Coupling of Concentration and Flow Nonuniformities, *Separation Science Volume 1*, 1966, pp 123-125
- [152] Giddings, J.C., Field-flow fractionation: analysis of macromolecular, colloidal, and particulate materials, *Science*, 1993, **260** (5113) 1456-1465
- [153] Reschiglian, P., Zattoni, A., Roda, B., Michelini, E., Roda, A., Field-flow fractionation and biotechnology, *Trends in Biotechnology*, **23** (9) 475-483
- [154] 竹内 誠, フィールドフローフラクショネーション, *ぶんせき*, 1995, **3** 180-186
- [155] Giddings, J.C., Field-Flow Fractionation, *Separation Science and Technology*, 1984-85, **19** (11 & 12) 831 -847
- [156] 山本 英夫, 野村 剛志, キャピラリー・ハイドロダイナミック・クロマトグラフィー (C・HDC) 法による粒度分析, *粉体工学会誌*, 1990, **27** (6) 388-393
- [157] Dias, R.P., Size Fractionation by Slalom Chromatography and Hydrodynamic Chromatography, *Recent Patents on Engineering*, 2008, **2** 95-103
- [158] Tijssen, R., Bos, J., Kreveld, M., Hydrodynamic chromatography of macromolecules in open microcapillary tubes, *Anal. Chem.*, 1986, **58** (14) 3036–3044
- [159] Small, H., Hydrodynamic Chromatography A Technique for Size Analysis of Colloidal Particles, *J. Colloid Interface Sci.*, 1974, **48** (1) 147-161
- [160] 原田 誠, 木戸 智応, 岡田 哲男, 細管内の層流による物質分離のシミュレーション, *分析化学*, 2005, **54** (12) 1161-1168
- [161] 關取 永一, サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) などによる高分子特性の解析手法について, *日本ゴム協会誌*, 2009, **82** (4) 175-182
- [162] Paulapuro, H. (Ed.), *Papermaking Part 1: Stock Preparation and Wet End*, Fapet Oy, Helsinki, Finland, 2000, pp146-149

- [163] Andersson, O., An Investigation of the Hillbom and Bauer Mc Nett Fibre Classifiers, *Svensk Papperstidn*, 1953 **56** (18) 704-709
- [164] Bos, J., A strange experience with the Bauer-McNett classifier, *Tappi Journal*, 1966, **49** (11) 508.
- [165] Butler, W.T., The use of the Bauer Mcnett fiber classifier, *Pulp Paper Mag. Canada*, 1948, **49** 133-136
- [166] C. E. Murray, A New Basis for Interpreting Fiber Classification Data of Coniferous Pulps, *TAPPI*, 1956, **39** (4) 176A
- [167] Reed, A.E., Clark, J.D., An instrument for rapid fractionation of pulp, *TAPPI*, 1950, **33** (6) 294-298
- [168] Chai, X.; Samp, J.; Yang, Q.; Song, H.; Zhu, J.; Zhu, J.; Vahey, D. W.; Scott, C.T.; Myers, G. C.; Zhu, J., Determination of microstickies in recycled whitewater by headspace gas chromatography, *Progress in paper recycling*, 2007, 16 (3), 12-17
- [169] 杉原 久夫, 炭酸カルシウムの形態制御, *日本接着学会誌*, 2003, **39** (4) 157-162
- [170] 永井 弘, 名井 博, 佐藤 坦, 浅岡 宏, パルプのふるいわけに関する研究, *紙パ技協誌*, 1965, **9** (4) 181-186
- [171] Johansso, B., Kubát, J., An axial separation effect in flowing pulp suspensions, *Svensk Papperstidning*, 1956, **59** (23) 845-846
- [172] Silvy, J., Pascal, R., L'observation en continu des suspensions fibreuses: Methode pratique de controle de fabrication, *Revue A.T.I.P.*, 1968, **23** 205-214
- [173] Krogerus, B., Fagerholm, K., Löytynoja, L., Analytical fractionation of pulps by tube flow, *Paperi ja Puu*, 2003, **85** (4) 209-213
- [174] Laitinen, O., Utilisation of tube flow fractionation in fibre and particle analysis, *Acta Univ. Oul.*, C382, 2011
- [175] Laitinen, O., fractionation of pulp and paper particles selectively by size, *BioResources*, 2011, **6** (1) 672-685
- [176] Jagiello, L.A., Redlinger-Pohn, J.D., Fischer, W.J., Eckhart, R., Bauer, W., The effect of Dean Flow in a tube flow fractionation device, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2016, **31** (4) 641-647
- [177] Redlinger-Pohn, J.D., Jagiello, L.A., Bauer, W., Radl, S., Mechanistic Understanding of Size-Based Fibre Separation in Coiled Tubes, *International Journal of Multiphase Flow*, 2016, **83** 239-253
- [178] Laitinen, O., Löytynoja, L., Niinimäki, J., Tube flow fractionator: A simple method for laboratory fractionation, *Pap. Ja Puu*, 2006, **88** (6) 351-355
- [179] Silvy, J., Pascal, R., Device for determining the characteristics of particles in suspensions in a liquid, U. S. Patent 5,087,823, 1992
- [180] Laitinen, O., Körkkö, M., Ämmälä, A., Saren, M.P., Niinimäki, J., Analysis of pulp component in a DIP process with tube flow fractionation, *Proceedings 8th Research Forum on Recycling*, Tappi

- 2007, Niagara-Falls, Canada, 2007, pp 272–281
- [181] Niinimäki, J., Kumpulainen, H., Laitinen, O., Loytynoja, L., Method and measuring device for measuring recycled fibre pulp, U S 2009/0301674 A1
- [182] Laitinen, O., Körkkö, M., Niinimäki, J., The effect of Aging in Different Raw Material Furnished, *Progress in paper recycling*, 2008, **16** (1) 9-15
- [183] Laitinen, O., Kemppainen, K., Körkkö, M., Stoor, T., Niinimäki, J., The effect of pre-wetting of recycled raw material before pulping in a deinking process, *Progress in Paper Recycling*, 2009, **18** (4) 24–32
- [184] Kekäläinen, K., Illikainen, M., Niinimäki, J., Morphological changes in never-dried kraft fibers under mechanical shearing, *Cellulose*, 2012, **19** (3) 879-889
- [185] Larkomaa, J., Niinimäki, J., Honkanen, M., Hanif, M., Saarenrinne, P., Effect of Fibre Properties on Flocculation and Fractionation of Cellulosic Fibres in Dry State, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2009, **4** (4) 1–10
- [186] Terhi Suopajärvi, Henrikki Liimatainen, Jouko Niinimäki, Fragment analysis of different size-reduced lignocellulosic pulps by hydrodynamic fractionation, *Cellulose*, 2012, **19** (1) 237-248
- [187] Laitinen, O., Niinimäki, J., Fractional Study of the Microfibrillated Cellulose, *Tappi Journal*, 2014, **13** (7) 49-55
- [188] Karinkanta, P., Laitinen, O., Use of tube flow fractionation in wood powder characterization, *Biomass and Bioenergy*, 2017, **99** 122-138
- [189] Sarén, M.P., Niskanen, T., Ruonala, J., Kälkäjä, T., New innovations for the study of fibre furnish characteristics, *Appita Journal*, 2013, **66** (1) 39-44
- [190] Kaunonen, A., Studies on on-line retention and cationic demand measurement and their utilization on a paper machine, Tampere University Of Technology, Finland, 1988, Ph.D. thesis
- [191] 岩井 俊昭, 岡本 卓, 朝倉利光, 光散乱現象研究の展開, *応用物理*, 1994, **63** (1) 14-22
- [192] Fowler, S.D., Greenspan, P., Application of Nile red, a fluorescent hydrophobic probe, for the detection of neutral lipid deposits in tissue sections: comparison with oil red O, *J. Histochem and Cytochem*, 1985, **33** (8) 833-836
- [193] Greenspan, P., Mayer, E.P., Fowler, S.D., Nile red: a selective fluorescent stain for intracellular lipid droplets., *J. Cell Biol.*, 1985, **100** (3) 965-973
- [194] Gerli, A., Sherman, M.L., Murcia, J.M., Use of Hydrophobic Dyes to Monitor Hydrophobic Contaminants in a Papermaking Process, US 2009/0260767
- [195] Di Cesare, N., Method for measuring hydrophobic contaminants in paper pulp, WO 2007/082376
- [196] Yuan, Q., A Method of Controlling Hydrophobic Contaminants by Utilizing Afluorescent Dye, US 2016/0245757
- [197] 飯島 夕子, 藤原 秀樹, ピッチの測定方法, 特開 2002-69883
- [198] Craig, W.L., Production of pigmented celulosic pulp, U. S. Patent 2,583,548, 1952
- [199] Srivatsa, N.R., Patnaik, S., Hart, P., Amidon, T.E., Renard, J.J., Method for Improving Brightness

- and Cleanliness of Secondary Fibers for Paper and Paper Board Manufacture, U. S. Patent 5665205, 1995
- [200] 吉田 恒夫, 金子 貢一, 数森 康二, 中性紙の製造方法, 特開昭 62-162098
- [201] Sipilä, M., Solismaa, P, Maijala, M., Maijala, R., Lax, B., A Method for Manufacturing Paper and Paper, WO2005/005726
- [202] Olgård, G. Fractionation of fiber suspensions by liquid column flow, *Tappi J*, 1970, **53** (7) 1240-1246
- [203] Ciobanu, M., Bobu, E., and Ciolacu, F., In-situ cellulose fibres loading with calcium carbonate precipitated by different methods, *Cellulose Chemistry and Technology*, 2010, **44** (9) 379-387
- [204] P Kumar, SK Guatam, V Kumar, SP Singh, Enhancement of optical properties of bagasse pulp by in-situ filler precipitation, *BioResources*, 2009, **4** (4) 1635-1646
- [205] Klungness, J. H., Ahmed, A., Ross-Sutherland, N., AbuBakr, S., Lightweight, high-opacity paper by fiber loading, *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 2000, **15** (5) 345-350
- [206] Subramanian, R., Maloney, T., Paulapuro, H, Calcium carbonate composite fillers, *TAPPI J.*, 2005, **4** (7) 23-27
- [207] 神谷 秀博, 飯島 志行, ナノ粒子の分散挙動制御とその応用, 粉砕, 2012, **55** 12-18
- [208] Subramanian, R., Fordsmand, H., Paulapuro, H., Precipitated calcium carbonate (PCC)–cellulose composite fillers effect of PCC particle morphology on the production and properties of uncoated fine paper, *BioResources*, 2007, **2** 91-105
- [209] Saghavaz K.M., Resalati, H., Mehrabi E., Characterization of cellulose–PCC composite filler synthesized from CMC and BSKP fibrils by hydrolysis of ammonium carbonate, *Powder Technology*, 2013, **246** 93-97
- [210] 小嶋 芳行, ナノサイズ炭酸カルシウムの製造法, 特開 2009-155120
- [211] Altiner, M., Influences of CO<sub>2</sub> Bubbling Types on Preparation of Calcite Nanoparticles by Carbonation Process, *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 2018, **62** 209–214
- [212] ISO 20480-1: 2017, Fine bubble technology — General principles for usage and measurement of fine bubbles — Part 1: Terminology
- [213] Uchida T., Nishikawa H., Sakurai N., Asano M. Noda ., Ultra-Fine Bubble Distributions in a Plant Factory Observed by Transmission Electron Microscope with a Freeze-Fracture Replica Technique, *Nanomaterials*, 2018, **8** 152, doi:10.3390/nano8030152
- [214] 安井 久一, ウルトラファインバブル, *日本音響学会誌*, 2017, **73** (7) 424–431
- [215] Takahashi, M., The  $\zeta$  Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions —Electrical property of the gas-water interface—, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109** 21858-21864
- [216] Ng, W.J., Liu, Y., Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment, *Chemosphere*, 2011, **84** (9) 1175-1180
- [217] 柘植 秀樹, マイクロバブル・ナノバブルの最新技術, シーエムシー出版, 東京, 2007, pp 6-9

- [218] Takahashi, M., Chiba, K., Li, P., Free-Radical Generation from Collapsing Microbubbles in the Absence of a Dynamic Stimulus, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111** (6) 1343–1347
- [219] 経済産業省, ファインバブル活用事例集, 2015  
[https://k-rip.gr.jp/wp/wp-content/uploads/2018/03/finebubble\\_ver4.pdf](https://k-rip.gr.jp/wp/wp-content/uploads/2018/03/finebubble_ver4.pdf)
- [220] 寺坂 宏一, ファインバブル技術のトレンドと課題, *化学工学*, 2014, **78** (9) 580-584
- [221] 渋谷 良一, ファインバブルの応用, *表面技術*, 2017, **68** (6) 335-337
- [222] 芹澤 昭示, マイクロ/ナノバブルの基礎, *マリンエンジニアリング*, 2011, **46** (6) 861-866
- [223] 秦 隆志, 西内 悠祐, 坂本 正興, ファインバブルを用いた洗浄・水処理技術, *表面技術*, 2017, **68** (6) 317-320
- [224] 秦 隆志, 西内 悠祐, 田中 克也, 岡村 祐里子, 榊原 靖, 寺坂 宏一, ファインバブルを用いた洗浄・浄化に関する研究, *混相流*, 2018, **32** (1) 4-11
- [225] 氷室 昭三, ファインバブルの生物学的応用, *混相流*, 2016, **30** (1) 10-18
- [226] 生野 公規, 高山 敦好, 立道悟, UFB 水による抗菌効果の検証, *久留米工業大学研究報告*, 2019年3月18日, doi: 10.20642/00000243
- [227] 株式会社ナノクス, 水産業界からナノバブルの世界へ—発想力で精密工学を拓く—, *精密工学誌*, 2017, **83** (7) 619-622
- [228] 吉田 敏, 栽培植物のイオン吸収と溶液栽培技術, *植物環境工学*, 2018, **30** (3) 143-148
- [229] 寺坂 宏一, 氷室 昭三, 安藤 景太, 秦 隆志, *ファインバブル入門*, 日刊工業新聞社, 東京, 2016, pp 187-190
- [230] 福岡 萌, 中谷 徹, 後藤 至誠, 炭酸カルシウム微粒子の製造方法, 特許第 6411934 号, 2015
- [231] Abou-Sekkina, M., Sakran, M., Saafan, A., Development of correlations among the spectral, structural, and electrical properties and chemical treatment of Egyptian cotton fabric strips, *Ind. Chem. Prod. Res. Develop.*, 1986, **25** (4) 676-680
- [232] Carcía-Carmona, J., Morales, J.G., Clemente R.R., Morphological control of precipitated calcite obtained by adjusting the electrical conductivity in the  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  system, *J. Cryst. Growth.*, 2003, **249** 561–571
- [233] Johansson, H., Olgård, G., Jernqvist, Å., Radial particle migration in plug flow – A method for solid-liquid separation and fractionation, *Chem. Eng. Sci.*, 1970, **25** (3) 365-372.

## 本論文に関連する投稿論文

- ① 福岡 萌, 大竹 裕貴, 後藤 至誠, 新規繊維分級分析装置を用いたパルプスラリーの解析に関する検討 (第1報) 紙パルプ技術協会誌 Vol. 69, No. 4, 432-437 (2015)
- ② 福岡 萌, 鈴木 浩由, 中谷 徹, 後藤 至誠, 新規繊維分級分析装置を用いたパルプスラリーの解析に関する検討 (第2報) 紙パルプ技術協会誌 Vol. 69, No. 9, 987-993 (2015)
- ③ 福岡 萌, 中谷 徹, 後藤 至誠, キャビテーション噴流を用いた微粒子炭酸カルシウムとパルプの複合体の開発, 紙パルプ技術協会誌 Vol. 73, No. 11, 1103-1116 (2019)
- ④ Fuchise-Fukuoka, M., Oishi, M., Goto, S., Isogai, A., Preparation of CaCO<sub>3</sub> nanoparticle/pulp fiber composites with ultrafine bubbles, Nordic Pulp & Paper Research Journal, Vol. 35, Issue 2, 279-287 (2020)
- ⑤ Fuchise-Fukuoka, M., Goto, S., Isogai, A., Structural analysis of CaCO<sub>3</sub> nanoparticle/pulp fiber composites by tube flow fractionation, BioResources, Vol. 15, No. 3, 2048-7057 (2020)

## 本論文に関連する学会発表

- ① 福岡 萌, 大竹 裕貴, 後藤 至誠, 新規繊維分級分析装置を用いたパルプスラリーの解析に関する検討, 第79回紙パルプ研究発表会, タワーホール船橋 (東京) 【口頭発表】
- ② Moe Fukuoka, Shisei Goto, Katsumasa Ono, Novel evaluation method for wet-end chemicals using tube flow fractionator, PaperCon 2013, Atlanta, Georgia, USA 【ポスター発表】
- ③ 福岡 萌, 鈴木 浩由, 中谷 徹, 後藤 至誠, 新規繊維分級分析装置を用いたパルプスラリーの解析に関する検討 (その2), 第80回紙パルプ研究発表会, タワーホール船堀 (東京) 【口頭発表】
- ④ 福岡 萌, 中谷 徹, 後藤 至誠, キャビテーション噴流を用いた微粒子炭酸カルシウムとパルプの複合体の合成, 第84回紙パルプ研究発表会, 東京大学 弥生講堂 (東京) 【口頭発表】
- ⑤ Moe Fuchise-Fukuoka, Shisei Goto, Akira Isogai, Analytical method for new pulp fiber/calcium carbonate nanocomposites using tube flow fractionator, 6<sup>th</sup> EPNOE International Polysaccharide Conference, Cultural Congress Center of Aveiro, Portugal 【口頭発表】
- ⑥ 瀧瀬(福岡) 萌, 大石 正淳, 中谷 徹, 後藤 至誠, 炭酸塩/パルプ複合体の製造ならびに物性評価, 2020年繊維学会年次大会, タワーホール船橋 (東京) 【招待講演】
- ⑦ 松本 寛人, 瀧瀬(福岡) 萌, 大石 正淳, 中谷 徹, 後藤 至誠, 木からつくるアラタナカタチ「ミネルパ®」-無機物とパルプ繊維の複合体の開発-, 第63回紙パルプ技術協会年次大会, オンデマンド開催 【口頭発表】

### 本論文に関連する特許

- ① 福岡 萌, 中谷 徹, 後藤 至誠, 炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体、および、その製造方法, 特許第 6059280 号 (2015 年)
- ② 福岡 萌, 中谷 徹, 後藤 至誠, 炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体を含む製品, 特許第 6059281 号 (2015 年)
- ③ 大石 正淳, 中谷 徹, 福岡 萌, 後藤 至誠, 無機炭酸塩の製造方法, 特許第 6742867 号 (2016 年)

他 25 件以上

## 謝辞

本論文は、著者が日本製紙株式会社に入社後、2年目から10年目までの8年間に取り組んだ研究成果の一部をまとめたものです。本研究を進め、学位論文として纏め上げるにあたって多くの方々にご協力いただきましたので、この場をお借りして御礼申し上げます。

まず、本論文を仕上げるにあたり親身になってご指導いただきました主査の東京大学大学院農学生命科学研究科の磯貝明教授に心より感謝申し上げます。先生に直接ご指導いただくことが出来たのは約1年半と短期間ではありましたが、その短さを全く感じないほどとても濃密で、多くの刺激を受け、まさに私の研究人生において宝になる1年半となりました。どうもありがとうございました。また、論文を審査いただいた同研究科の齋藤継之准教授ならびに横山朝哉准教授、北海道大学大学院工学研究院の佐藤敏文教授ならびに田島健次准教授には多くのご助言を賜り誠にありがとうございました。特に、学生時代の恩師である佐藤先生と田島先生には、ご専門とは大きく分野が違う研究にも関わらず快く審査を引き受けて下さったこと、深謝申し上げます。

次に、本研究への取り組みと博士号取得に際して多大なご理解ならびにご協力を賜りました日本製紙株式会社 研究開発本部の皆様にご御礼申し上げます。ミネルパのプロジェクト完遂に向けてチーム全体が多忙な時期にも関わらず、博士号取得への取り組みをご支援いただきました越智隆本部長、小野克正所長、黒須一博所長代理、永原大主席研究員に感謝致します。また、全ての方のお名前を書くことはかないませんが、本研究を進めるにあたり様々な形でご協力いただいた旧・抄紙技術研究室、現・基盤技術研究室IIならびに新素材研究室の皆様にご心より感謝申し上げます。特に入社以来、上司としてだけでなく研究者として常に高みに導いて下さった後藤至誠博士に厚く御礼申し上げます。そもそも学位を取得するという試みも、後藤博士に強く後押しいただいたからこそ実現いたしました。約10年間ご指導いただき、本当にありがとうございました。そして、本研究の核である「フラクシオネーター」の導入に多大なご尽力を賜り、また入社時にウエットエンドの基本を教えて下さった大岡康伸氏、大竹裕貴氏、鈴木浩由氏と、炭酸カルシウム/パルプ複合体の合成や物性評価にご協力いただきました中谷徹氏、大石正淳氏、蜷川幸司氏、松本寛人氏、大川拓哉氏、木谷巖氏、加藤進氏、中山光司氏に感謝申し上げます。

さらに、フラクシオネーターの使用に際しご協力下さった Valmet 株式会社の皆様と、本論文を仕上げるにあたりいろいろとサポートいただきました東京大学の小野祐子博士ならびに発表練習にお付き合い下さった東京大学の竹内美由紀博士にお礼申し上げます。

最後に、いつも体調を気遣ってくれた母・治子と、陰ながら応援してくれた父・勤、弟・要、瀧瀬家の皆さん、そして心の支えとなってくれた友人たちに感謝申し上げます。とりわけ、毎日どんな時も笑顔で励まし、自身が多忙な時でも快く手助けをしてくれた夫かつ先輩博士の啓太には、心の底から感謝しております。

皆様、本当にどうもありがとうございました。

2021年2月

瀧瀬(福岡) 萌