

# 論文の内容の要旨

論文題目 チューブ・フロー・フラクシオネーターを用いたパルプスラリーの  
新規分析法の開発

氏名 瀧瀬（福岡） 萌

## 第1章 緒言

紙を構成する物質には、パルプ繊維の他に、填料と呼ばれる無機物やピッチ分と呼ばれる汚れ成分等がある。紙づくりにおいては、原料スラリー中のこれらの存在状態（凝集／定着／分散）を把握しコントロールすることが、仕上りの品質や工場での操業性を最善のものにするために重要である。しかし、パルプ繊維とその他の物質のサイズ差が非常に大きいので、スラリー中でこれらの存在状態を明確に捉えるのは難しい。例えば、繊維と填料がある程度の大きさに凝集した「フロック」について調べることはできても、繊維と填料が各々どのように凝集／定着しているのかを調べる方法はなかった。そこで本研究では、チューブ・フロー・フラクシオネーター（以下フラクシオネーター、Fig.1）という新たな分級・分析技術に着目し、これまでは明確にできなかった「スラリー中における各物質の凝集／定着状態」の解明に取り組んだ。また同時に、各スラリーからシートを作製し、物性を評価することで、スラリー中の各物質の凝集／定着状態が紙質に与える影響について総合的に分析することを目的とした。

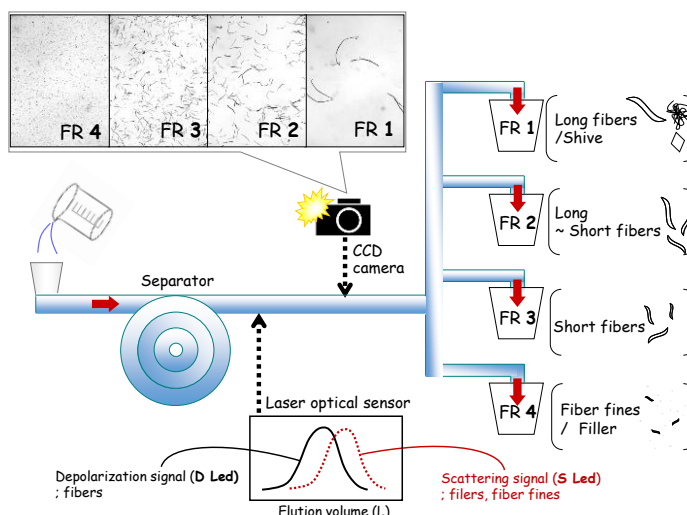


Fig. 1 Schematic representation of fractionator

## 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

脱墨パルプ (DIP)スラリー中に、凝結剤や紙力剤、歩留剤といった分子量や電荷密度が異なる薬品を添加した際の「填料とパルプの凝集／定着挙動」の違いについて、フラクシオネーターの CCD カメラ画像と光学式濃度計を用いて分析した。結果、低分子量かつ高電荷密度の凝結剤や、高分子量かつ低電荷密度の歩留剤は、長繊維の凝集に寄与する傾向が認められた (Fig. 2)。一方、分子量も電荷密度も中程度の紙力剤は、主に短繊維～微細繊維の凝集に寄与する傾向が認められた。ま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、いずれの薬品を添加した場合にも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長繊維に対する影響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。

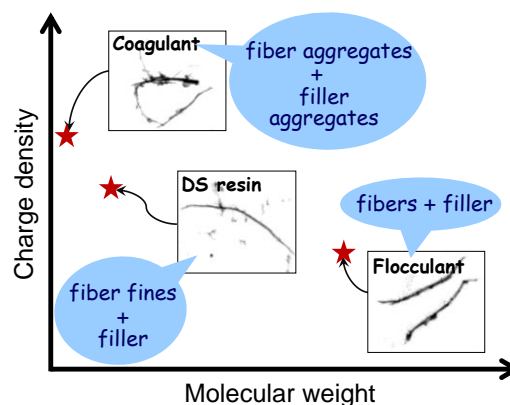


Fig. 2 Relationship between agglomeration of pulp furnish induced by chemicals and the properties of those chemicals.

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、凝集の対象となる粒子サイズが異なることを

明らかとした。またそれによって、填料や繊維の凝集／定着状態が変わり、さらには紙に成形した際の紙質に影響を与えるというメカニズムを明らかにできた。

### 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

凝結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」について調査すべく、疎水性物質を蛍光物質で標識化したスラリーをフラクショネーターで分離し、蛍光顕微鏡で観察した。その結果、疎水性物質は主にファイン分（微細繊維、填料）と共に存在することが明らかとなった。無薬添の場合はほぼ全ての疎水性物質が微細繊維画分と微粒子・コロイド画分に存在しており、疎水性物質自体が凝集している様子もほとんど認められなかった。一方、薬添したサンプルでは長繊維画分にも疎水性物質が存在し、また疎水性物質が凝集している様子も確認された。薬添によって長繊維画分中に確認された場合も疎水性物質はファイン分と共に存在していることが多かったが、低分子量・高電荷密度の凝結剤を使用した場合には、疎水性物質が単独で長繊維に定着している様子も確認された。続いて、製紙マシンの乾燥工程を模して、脱水後の原料からどのように疎水性物質が脱離するのか調査した。マット化した各サンプルをアクリル板に加熱プレスし、アクリル板に転写された疎水性物質の様子を観察した。その結果、無薬添の場合は細かい無数の疎水性物質がアクリル板に転写されたのに対して、各薬品を添加したものは疎水性物質が凝集し、数が少なくなっていた。特に歩留剤を添加した場合には、大きく過凝集した疎水性物質がアクリル板に転写されており、実際の操業現場で紙面欠陥になり得る可能性を示唆していた。

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、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明らかとした(Fig. 3)。

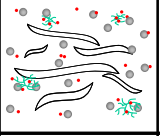
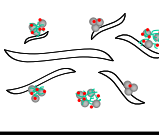
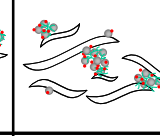
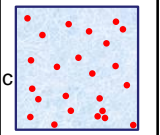
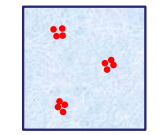
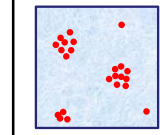
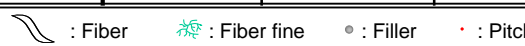
Chemicals	—	Dry strength resin	Flocculant
MW	—	Middle	High
Charge	—	Low	Middle
(a) in the slurry			
(b) transferred on the acrylic plate			
			

Fig.3 Estimated distribution of pitches in DIP (a) and those transferred on the plate (b).

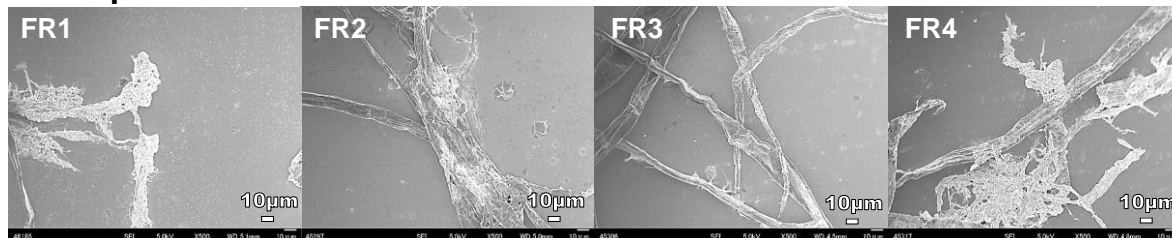
### 第4章 炭酸カルシウムを複合化した繊維の複合化状態の分析

パルプ繊維と微粒子炭酸カルシウムの複合体を合成し、フラクショネーターを含む各種分析によりその特性を明らかとした。まず、ウルトラファインバブル (UFB) の衝撃力や物質の溶解力等を活用し、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。具体的には、パルプと水酸化カルシウムを分散させたスラリー中に、二酸化炭素を含んだ UFB を導入することで、微粒子炭酸カルシウムをパルプ表面に析出させた。結果、一次粒子径 50—500 nm の炭酸カルシウムがパルプ表面を密に覆った複合体を合成できた。生成する炭酸カルシウムの粒径やパルプ表面への定着率には、合成時の二酸化炭素の導入速度が影響しており、導入速度が小さい方が炭酸カルシウムの粒径が小さく、繊維への被覆率が高くなる傾向であった。次に、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評価した。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」を作製し、それぞれの分析結果を比較した。フラクショネーターの CCD カメラ画像の解析結果からは、複合体は混合物よりも繊維幅が大きくなっていることが明らかとなった。また、フラクショネーター

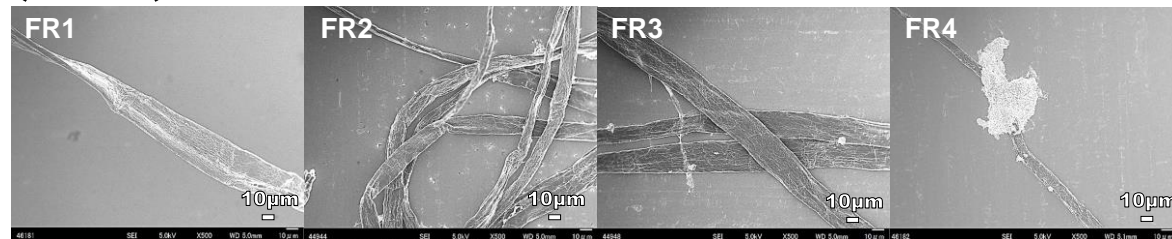
の分級によって得られた各画分 (FR1—4, Fig. 1 参照) を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果、複合体の FR4 には、微細繊維と炭酸カルシウムの大きな凝集体が存在することが明らかとなった (Fig. 4)。さらに、複合体と混合物それぞれについて、DDA (動的濾水性試験機) を用いた歩留評価ならびに手抄き実験を行い、複合化によるシート製造への影響を調査した。その結果、複合体を原料に用いるとシート化時の歩留が約 10 ポイント高くなることが明らかとなった。また、複合体シートは混合物のシートに比べて比表面積が大きいという特徴を有していた。さらに、通常の製紙で用いられるマイクロオーダーの炭酸カルシウムを使用した混合物も調製し、手抄きでシート化して紙質を評価した。得られた結果を複合体シートと比較したところ、複合体シートはマイクロ炭カルを混合して作成したシートよりも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が明らかとなった。

以上の一連の実験結果から、複合体の場合は、多くの炭酸カルシウムが繊維表面に定着しているだけでなく、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ため、シート化時に歩留が高くなると考えられた。また、微粒子炭酸カルシウムを繊維に複合化してシート化すると、同じ「炭酸カルシウム」という物質を内添して作製された一般的な紙とは異なる光学適性や比表面積を有したシートを得られることが明らかとなった。

### <Composite>



### <Mixture>



**Fig. 4** SEM images (a magnification of 500x) of FR1–4 obtained from the composite and the mixture of pulp and PCC.

## 第 5 章 総括

本研究で示した新規分析法は、単に歩留剤や凝結剤のような内添薬品の添加効果の評価を簡便にするだけでなく、既存法では困難だったパルプスラリー中の各物質の凝集/定着状態の可視的・定量的分析を可能にするため、これまでは明らかにできなかった製紙 (ウェットエンド) 分野の各種メカニズムを解明できる可能性がある。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(株)、日本製紙(株)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」として今後さらに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。

以上