抄紙技術を用いたパルプ繊維と機能粉体の複合化に関する研究

Studies on composite sheets of pulp fibers and functional powders using papermaking technique.

熊本吉晃

Yoshiaki　Kumamoto

目次

第１章　序論

1.1　研究の背景・・1

1.2　繊維と機能性粒子のコンポジットシートの近年の動向・・・・・・・・・・・・・・・・3

1.3　セルロースのミクロフィブリル利用研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・8

1.4　本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9

第２章　フィブリル化パルプ繊維を用いた鉄粉の歩留まり効果

2.1　緒言・・・15

2.2　実験・・・17

2.2.1　試料

2.2.2　コンポジットシートの調製方法

2.2.3　コンポジットシート中の成分の決定方法

2.2.4　パルプ繊維の各種分析

2.2.5　パルプ繊維の観察方法

2.2.6　コンポジットシートの機械物性評価方法

2.3　結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・21

2.3.1　コンポジットシート中の成分決定

2.3.2　フィブリル化パルプ繊維とデュアルポリマーシステムによる鉄粉の歩留まり

2.3.3　コンポジットシート中の鉄粉の分布

2.3.4　コンポジットシートの内部結合強度

2.3.5　パルプ繊維と鉄粉の歩留まり機構

2.3.6　コンポジットシートの保存安定性

2.4　まとめ・・・38

第３章　シート構造と発熱性能の関係

3.1　緒言・・・41

3.2　実験・・・41

3.2.1　試料

3.2.2　コンポジットシート及びマットサンプルの調製方法

3.2.3　コンポジットシートの発熱温度の分析

3.2.4　コンポジットシートの蒸気発生量の分析

3.2.5　コンポジットシートの機械物性
3.2.6　振動試料型磁力計(VSM)を用いた鉄粉の有効反応率分析
3.2.7　その他分析方法
3.3　結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・47
3.3.1　鉄粉の酸化原理
3.3.2　コンポジットシートの発熱及び蒸気発生能
3.3.2　コンポジットシートとマットサンプルにおける発熱挙動の違い
3.3.3　発熱後のコンポジットシートの物性
3.4　まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・65

第４章　デュアルポリマーシステムによる鉄粉の歩留まり効果
4.1　緒言・・68
4.2　実験・・72
4.2.1　試料
4.2.2　歩留まり向上剤
4.2.3　パルプ繊維への鉄粉及び活性炭の吸着量分析
4.2.4　コンポジットシートの調製方法及びフロック強度測定
4.2.5　デュアルポリマーシステムにおける荷電バランスの評価
4.2.6　パルプ繊維へのリテンションエイドの吸着量分析
4.2.7　歩留まり向上剤の SEC-MALS 解析
4.2.8　TEMPO 触媒酸化によるパルプ繊維へのカルボキシル基導入
4.2.9　セルロースナノファイバーの調製方法と幅、アスペクト比の算出方法
4.3　結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・79
4.3.1　パルプ繊維への鉄粉及び活性炭の吸着量
4.3.2　荷電バランスと歩留まり
4.3.3　カチオン性歩留まり向上剤の種類
4.3.4　pH の影響
4.3.5　CMC の分子量及び置換度と歩留まりの関係
4.3.6　パルプ繊維と鉄粉の歩留まり機構
4.3.7　パルプ繊維の表面性の違いと歩留まり機構
4.4.8　TEMPO 酸化セルロースナノファイバーと歩留まり機構
4.4　まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・120

第５章　総括・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・124

投稿論文一覧・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・127
参考文献一覧・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・127
学会発表一覧・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・128
謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・130

第１章　　序論

1.1　研究の背景

平成 18 年に策定された第 3 期科学技術基本計画において、科学技術の目指すべき方向性のより具体化された政府目標が策定され、その技術戦略マップは 1）情報通信分野、2)ライフサイエンス分野、3)環境エネルギー分野に大別された。その中で、ライフサイエンス分野の基本的な考え方は、健康寿命の延伸、QOL（Quality of life）の向上であり、今後、少子高齢化が深刻な問題となる日本においては喫緊の課題である。そこで、その対策の柱の一つに、「予防医療による健康維持増進」によって、治療から予防へと転換し、より個人に適切に対応する「個の医療」を実現することが求められ、治療医学に加え、予防医学の概念が導入された [1)]。

また、肩こり、腰痛、便秘、不眠、肥満など、自覚症状はあるが検査結果に異常がない場合など、病気とは判断できない状態を「未病」という。未病という言葉自体は、最も古い漢方医学の古典「皇帝内経」などに見られ、この未病の考え方によれば、病気の発症をその予兆によって知り予防するとともに、一旦発病した場合であっても重篤にならないように早期に適切に処理することが肝要であり、これによって悪循環の防止が期待できるとある。未病と自覚している現代人の数は増加の一途をたどっており、この未病に対する取り組みは健康寿命の延伸や QOL の向上に向けて、今後重要な課題となる。また、政府は、自身の健康維持を自身で実行する「セルフメディケーション化」を推進しており、このような動向に対し、介護・看護ケアへの関心が高まっている [2)]。

一方、身体の局所を温めることは、いわゆる「温罨法」として、医療現場を中心に疼痛時の痛み緩和や入院患者に対する便秘改善として行われてきた。更に、近年のヒューマンヘルスケア研究において詳細な生理学的研究が進められ、特に約 40℃の湿った熱（蒸気温熱）で患部を温めることによって、血液の循環が改善し、痛みの原因となる物質（プロスタグランジンや乳酸等）が除外されて痛みが緩和すること、自立神経バランス調整効果（副交感神経が優位となり、緊張状態からリラックス状態へ）があることなどが明らかにされてきた [3-10)]。

温熱用具としては、古くは、温石と呼ばれる石を温めて真綿や布などで包んだ道具が用いられ、現在では蒸しタオルや電気式温熱パックが用いられている。日常的かつ簡便に負担なく使い勝手を考慮したディスポーザブルタイプの温熱用具としては、式(1)に示すように鉄粉の酸化反応による発熱を利用したマット状のものがある。これらは鉄粉、活性炭、

吸水剤（木粉、バーミキュライト、吸収ポリマー等）、そして、塩水からなる混合粒状物をマット状に固めたものである[11-14]。

$$Fe + (3/4)O_2 + (3/2)H_2O \rightarrow (1/2)Fe_2O_3 \cdot (3/2)H_2O + 402kJ \quad (1)$$

活性炭や塩水は、そのマットが空気中の酸素と接触した時、鉄粉の酸化反応を促進し、また、バーミキュライトや吸収ポリマーは塩水を保持する役目を果たす。鉄粉は通常の環境下（23℃/50%RH）における酸化を防ぐために、その表面は薄い酸化鉄（Fe_3O_4）で被覆されている。そして、Cl^-イオンが鉄粉と接触することによって、その酸化鉄の表面薄層が式(2)及び(3)に従って、鉄イオンとして水中に溶出、破壊され、鉄粉の内側の純鉄成分が活性炭に含有される酸素や空気中の酸素と接触することによって始めて酸化される。

$$Fe_2O_3 \rightarrow 3Fe^{2+} + 2O_2 + 6e^- \quad (2)$$

$$Fe_3O_4 \rightarrow 3Fe^{3+} + 2O_2 + 9e^- \quad (3)$$

このマット状発熱体は日本独自の技術であり、1978 年にロッテ電子工業（株）から発売が開始され、約 30 年に渡り身体を温める用具として広く普及してきた。しかしながら、このマット状発熱体は混合粒状物を固めて成形していることから、身体の各部位に直接的に適用した場合、フィット性が不十分で、心地良い感触が得られないだけではなく、酸素の供給量の不安定化や粒状物の不均一化による発熱温度、時間の不均一性等が懸念される。さらに、マット中のそれぞれの成分は密に接触していないため、鉄粉の酸化反応はスムーズに進行せず、マット中には酸化していない鉄粉も数多く存在しており、結果として十分な熱を発生することができなかった。このように品質の向上に加え、省資源の観点からも効率的に酸化反応が進行しかつフレキシブルな発熱体が望まれていた。

そこで、このような課題を克服するために、抄紙技術を応用し、パルプ繊維に鉄粉を高い比率で担持することができれば、フレキシブルかつ薄膜のコンポジットシートの調製が可能になると考えた。式(2),(3)に示すように、スラリー中の塩イオン濃度を限りなく低く制御することによって、抄紙プロセス中の水の存在下であっても鉄粉の酸化を抑制できるはずである。しかしながら、鉄粉は極めて小さい表面積と高い密度を有するため、パルプ繊維に鉄粉を効率的かつ均一に担持させるには、高度な抄紙技術が必要となる。

1.2　パルプ繊維と機能性粒子のコンポジット化の近年の動向

機能性粒子は多くの産業分野で利用されている材料であり、粒子のまま利用される場合と支持体と複合化され利用される場合に２別される。単独の粒子で単一機能を発現させるという利用は高機能・高品質化、高効率化、低コスト化といったテクノロジーのスピードに対応するには限界があり、種々の機能をもつ素材を組み合わせ、それら機能を相殺させることなく融合し、より高次な複合化プロセスによる材料開発が今後のテクノロジーイノベーションには不可欠である。高次な複合化プロセスとは、個々の素材が高精度に構造制御された高機能・高品質の複合材料を低コストで提供できる加工プロセスを意味する。そして、個々の粒子が持つ機能を最大限発揮させるためには、その機能が発現する機構において、最も効率良く機能する構造を想定し、複合化手法を選定そして最適化させることが肝要である。その中で、抄紙法は、基本的に水に分散可能な粒子であれば適用可能で、既存の粒子をそのまま使用でき、粒子の限定の少ない有効な方法であると考えられる。また、その抄紙法によって、粒子の機能を最大限発揮させる場の構築が可能となり、既存の粒子だけでは達成し得なかった高付加価値化に期待ができる。

従来から、機能紙の分野においては、パルプ繊維自体の化学的改質、生化学的処理、物理的処理により、親／疎水性、撥水性、吸水性、難燃性、絶縁性、イオン交換性等の高機能化研究が幅広く研究されている。一方、このようなパルプ繊維の改質だけではカバーしきれない機能を付与するため、抄紙法を用いて、パルプ繊維に機能剤を担持させる機能紙の研究も数多く検討されてきた。従来から製紙産業においては、白色度、不透明性等を目的に炭酸カルシウム、タルク等の無機フィラーが紙に対し、10～30%程度内添されている。そして、この内添抄紙法の研究を通じて、例えば、酸化すず等の酸化金属を内添した静電気除去紙、金属繊維・粉等を内添した電磁遮蔽紙、水酸化アルミ等の金属酸化物等を内添した耐熱・難燃紙、高度エネルギー利用のための蓄熱紙、ゼオライト等の物質吸着保持機能材を内添した気体の吸着・脱臭紙、徐放紙、酸化チタン等の光触媒機能材を内添した脱臭・抗菌紙等の具体的な製品開発が行われてきた [16)]。田中らは、繊維分としてパルプ繊維と無機、粒子分としてゼオライトやと酸化チタンを用い、これらヘテロ成分をカチオンポリマーとアニオンポリマーを併用するデュアルポリマーシステムにより、シート中に粒子を約 60wt%と高含有率で担持したシートの作製に成功した。さらに得られたシートを焼成することにより、パルプ分を消失させて、多孔を形成させ、ゼオライトや酸化チタンが高効率で機能する場をつくった [17, 18)]。さらに、北岡らはその研究を発展させ、燃料電池用の

水素を高効率で製造する新規なペーパー状触媒材料の開発を試みた。パルプ繊維と無機繊維を混抄する抄紙法とデュアルポリマーシステムにより、銅-亜鉛系触媒粉を担持させたコンポジットシートの調製を可能とした。さらに焼成処理とバインダーによる熱融着により、取り扱いが容易で実用的な強度と加工性を有する新規触媒材料を得た。繊維ネットワーク構造由来のマイクロメートルオーダーの空隙がメタノール改質における水素製造の好適な反応場を形成することで、元の粉末状触媒よりも優れた改質性能を示しており、燃料電池用の新規な多孔質触媒担持ファイバーコンポジット「ペーパー触媒」として注目されている(Fig.1.1)[19-22]。これらの研究は繊維に機能性粒子を単に担持させたという従来の発想の枠を超え、抄紙法によるコンポジット化研究の今後の一つの方向性を示している。

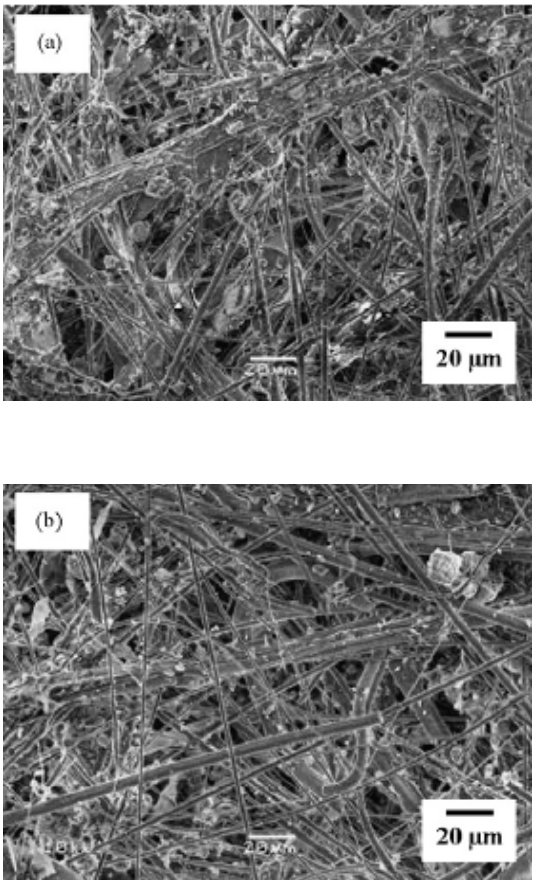


Figure 1.1 Paper-structured catalyst with porous fiber-network micro structure[30].

一方、抄紙法以外の手法として、バインダーを用いない機能粒子の担持法として注目されている、ルーメンローディング法と in-situ 合成法について動向をまとめた。

ルーメンローディング法

パルプ繊維には木材の生命活動に由来する内腔とパルプ製造工程で細胞壁のリグニンが除去されて生成する細胞壁細孔があり [23]、それらの内腔及び細孔を利用して、内腔にフィラーを充填させ、機能を付与する研究が行われている。このルーメンローディング法は、機械的攪拌力を用いる方法と in-situ で合成する方法が提案されている。フィラーが細胞壁によって保護されているため、抄紙時にフィラーの遊離がないこと、繊維表面にフィラーが存在しないため、繊維間の水素結合が維持され、抄紙担持法よりも高い機械強度を実現できる点等がメリットとして挙げられる。Scallan らは攪拌力によって、酸化チタンを内腔に最大 17%充填させることに成功し(Fig.2.2)、紙の不透明性や機械強度が向上することを報告している [24-27]、Rioux らはマグネタイト等の磁性材料を同方法によって充填させ、磁性パルプ紙を作製した [28,29]。しかし、この方法では内腔に充填させる量が少ないため（10-21%）、藤原ら in-situ 合成によって、磁性材料を内腔に充填した磁性パルプ紙を開発した。充填量は最大 33%まで向上した。これら磁性パルプから製造される磁性紙は電磁波遮断紙として建築材料用壁紙や契約書・証券等の偽装防止紙等への応用が考えられている [30,31]。

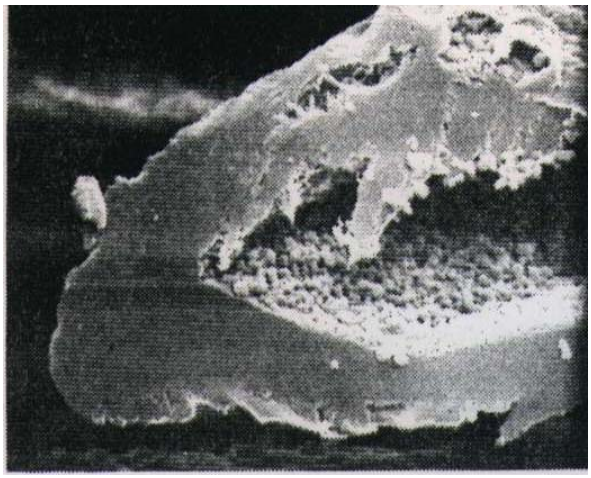


Figure 1.2 SEM of a cross section of fiber. The pulp is lumen is lumen loaded with titanium dioxide to 13% by weight[24].

In-situ 合成法

杉山ら [32,33] はアルカリで膨潤したパルプ繊維に多孔性無機物を in-situ 合成し、パルプ繊維の実体内部に無機物を結晶化させた無機多孔結晶－パルプ複合繊維を調製している(Fig.1.3)。ルーメンローディング法によって得られる構造とは異なり、内腔には無機物は含まれず、セルロース分子鎖が結晶化していない部位で析出が起こる。多孔性無機物の生成条件は、例えば、ゼオライトの場合には、ケイ素化合物及びアルミニウム化合物との反応であり、ハイドロキシアパタイトの場合では、リン酸化合物、カルシウム化合物及び塩基性物質との反応による。担持率は約 40%と比較的多く、化学結合により無機物の脱落はないという。そして、その無機多孔結晶－パルプ繊維は通常の抄紙法によりシート化される。さらに得られた無機多孔結晶－パルプ複合繊維に鉄、マンガン、パラジウム等の触媒性金属イオンをイオン交換により担持させた後、酸化処理を行うことにより、触媒含有機能材を得ている。この技術はバインダー等を使用していないため、触媒反応が妨害されないことから効率的に有害物質等の除去が可能になると報告している。

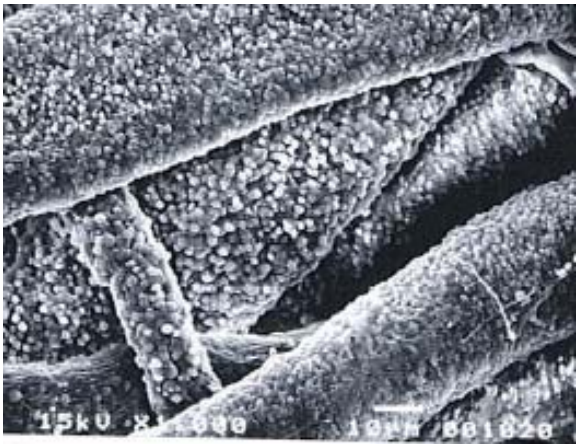


Figure 1.3　SEM of in-situ synthesis of zeolite and cellulose fibers[31].

また、市浦らはパルプ繊維シート上で機能材料を直接合成・定着させる方法を提案した(Fig.1.4)[34-36]。シート表面で水と油の液/液界面を形成後、その界面で水溶性モノマーと油溶性モノマーの界面重合により、マイクロカプセルを直接重合する方法である。例えば、エチレンジアミン水溶液に含浸したろ紙をシクロヘキサンに浸漬し、水と油の界面を形成させる。これにシクロヘキサンに溶解させた二塩化テレフタロイルを添加することにより、

マイクロカプセル状のナイロン膜をシート上に合成することができる。さらにそのカプセルの中にパラフィンの内包を行い、温度調節機能を有するシートの調製を試みている。

一方、深堀らは抄紙に利用可能なガラス繊維へ錯体触媒を固定化することで、高い反応選択性を有するシート状触媒を開発した。これは非晶質のケイ酸塩に含まれるナトリウムやマグネシウム等陽イオンのイオン交換能を利用したもので、ルテニウムやパラジウム錯体触媒を担持させたものである。方法はガラス繊維懸濁液に塩化ルテニウム水溶液またはジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウムのアセトン溶液を加えて撹拌するだけといった簡便な方法である。調製したシートの担持量は 1%で、アルコールからアルデヒドへの選択的酸化反応の評価において市販の固定化錯体触媒を上回る触媒性能を示した [37]。

このようにルーメンローディング法や in-situ 合成法はバインダーレスで繊維と粒子を固定化でき、粒子の機能を低下させないこと等のメリットがあるが、基本的には、細孔を通過するレベルの機能粒子しか使用できないこと、パルプ繊維が分散できる水系反応で生成される機能粒子に限定されること、最終製品となるまでにプロセスが一つ増えること（反応固定化した複合繊維をシート加工する）等が抄紙法と対比するとネガティブな要因となる。

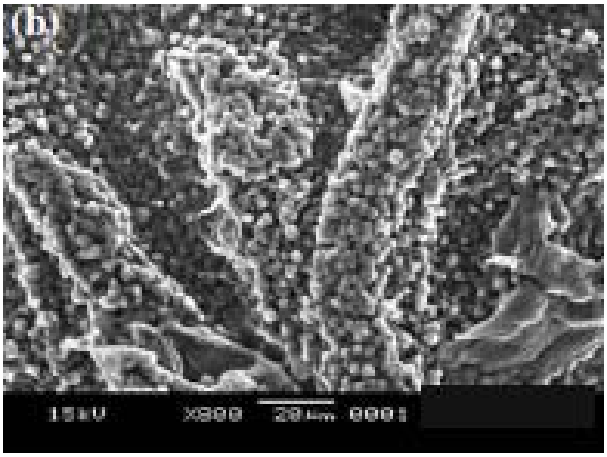


Figure 1.4　SEM of nylon film prepared on the filter paper surface[35].

1.3　セルロースのミクロフィブリル利用研究

セルロースは地球上で最も多量に存在するバイオマスであり、現在、脱石化資源を目指した循環型社会構築を図るべく、セルロースの高度利用研究が著しく活性化してきている。中でも、セルロース特有の階層構造に着目したナノファイバー研究の進展は目覚しく、種々のダウンサイジングプロセスでミクロフィブリル単位まで分離する研究、そしてそれらを構造制御した高機能材料開発が進められている [38-40]。ダウンサイジングプロセスでミクロフィブリル単位まで分離する研究としては、磯貝、齋藤らによって、セルロースの触媒酸化によるダウンサイジング法が近年見出された(Fig.1.5)[41-43]。これは水中でパルプ繊維と共に 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル（TEMPO）を触媒とし、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウム、共酸化剤として臭化ナトリウムを用いて反応させると、結晶性のセルロースミクロフィブル表面のみの第 6 位の 1 級水酸基が選択的に酸化され、カルボキシル基が導入されるという極めて特異的な表面改質である。そして、その TEMPO 酸化パルプを水中で機械処理するだけでミクロフィブリル単位にまで変換されるというものである。この変換の原理はセルロース表面に導入されたカルボキシル基の荷電反発と浸透圧効果によるものである。得られたナノファイバーは幅 3-4ｎｍで均一で長さが数 μm と極めて長く、酸加水分解で調製させるセルロースウィスカーとは一線を画するものである。さらにそのナノファイバーからフィルムを調製し、機械物性、光学特性、バリア性等の各種物性解析が進められている [44,45]。また、パルプ繊維を改質することなしに機械力のみで調製する方法 [46,47] や酵素を用いる方法 [48,48]等盛んに研究されている。このようなダウンサイジングプロセスによって、直径約 40μm のパルプ繊維が 4nm に変換されると表面積は約 10000 倍増大される。このようにフィブリル化は表面積を増大させる方法として極めて有効である。

従来から製紙産業においては、紙の風合いや強度を調整する手法の一つとして、叩解処理といったパルプ繊維のフィブリル化方法がある。この方法は含水状態のパルプ繊維に機械的なずり応力を与え、パルプ繊維内のミクロフィブリル束間に隙間をつくり（内部フィブリル化)、パルプ繊維の外側のミクロフィブリル束を毛羽たさせる（外部フィブリル化）手法である。処理装置としてはダブルディスクリファイナー等があり、ディスクの歯の選択により、遊離状、粘状等目的に応じたパルプ繊維（膨潤度、繊維長等）を調整することができる。分子レベルでみると、叩解過程ではセルロースの分子量の低下はわずかで、結晶化度は変化しない。すなわち、叩解処理ではパルプ繊維成分の化学構造は変化しない。ただし、表面積が増加するため、表面カルボキシル基量は見かけ上増加する。そこで、本

研究では、パルプ繊維と機能性粒子の相互作用を向上させるという観点からパルプのフィブリル構造に着目した。

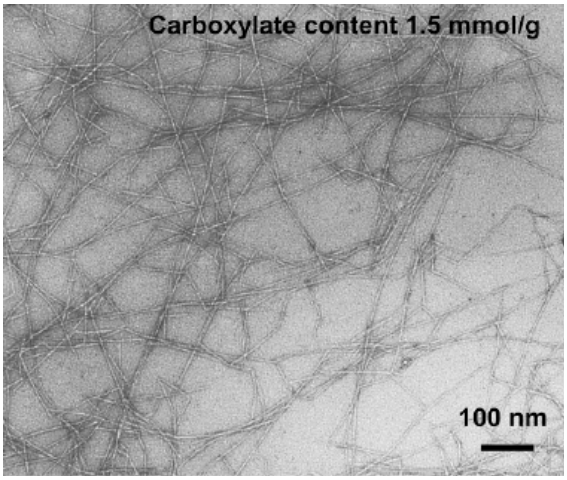


Figure 1.5 TEM of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation[41)].

1.4　本研究の目的

このような背景から、抄紙法によるパルプ繊維を基材とした粒子担持コンポジットシートの研究を行った。Fig.1.6 に示すように、既存の発熱体は鉄粉と活性炭と吸水剤（木粉、バーミキュライト、吸収ポリマー等)、塩水からなる粒状混合物をマット状に固めたものである。従って、Fig.1.6 右のモデルのように、抄紙法によって、パルプ繊維上に鉄粉及び活性炭が高比率で担持できれば、シート状の発熱体が製造可能となり、さらに、鉄粉の酸化反応に必要な水分はパルプ繊維が保持し、酸素もパルプ繊維のネットワークにより構成される多孔によって均一に供給されるといった酸化反応に理想的な構造となるのではないかと考えられた。その結果、パルプ繊維のフィブリル化とカチオンとアニオンの２種のポリマーによるデュアルポリマーシステムを適用することによって、パルプ繊維マトリックスに鉄粉を高比率で担持できることがわかった。本論文はパルプ繊維に比重の高い鉄粉がなぜ高比率で担持できるのか、その歩留まり機構を解明することを目的として、種々の解析を行ったものであり、さらにはパルプ繊維を基材とした新規の機能性複合材料の創出を目指したものである。

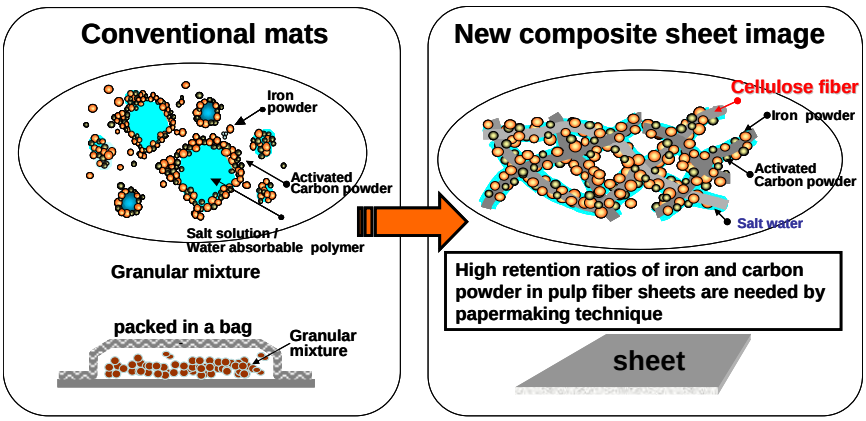


Figure 1.6 Compared with conventional mats and new composite sheet image.

参考文献

(1) 第 3 期科学技術基本計画（経済産業省資料）

(2) 健康日本 21（厚生労働省資料）

(3) Melzack, R.; Wall, P. D. Pain Mechanisms: A New Theory. *Science* **1965**, *150*, 971.

(4) Goto, E.; Monden, Y.; Takano, Y.; Mori, A.; Shimmura, S.; Shimazaki, J.; Tsubota, K. Treatment of Non-Inflamed Obstructive Meibomian Gland Dysfunction by an Infrared Warm Compression Device. *Br. J. Ophthalmol.* **2002**, *86*, 1403.

(5) Mori, A.; Shimazaki, J.; Shimmura, S.; Fujishima, H.; Oguchi, Y.; Tsubota, K. Disposable Eyelid-Warming Device for the Treatment of Meibomian Gland Dysfunction. *Jpn J. Ophthalmol.* **2003**, *47*, 578.

(6) Takahashi, Y.; Igaki, M.; Suzuki, A.; Takahashi, G.; Dogru, M.; Tsubota, K. The Effect of Periocular Warming on Accommodation. *Ophthalmology* **2005**, *112*, 1113.

(7) Oda, H.; Igaki, M.; Suzuki, A.; Tsuchiya, S.; Nagashima, Y.; Yamday, Y.; Kanosue, K. Effects of the Application of Heat and Steam Generating Sheet (I) to the Lumbar Region on Physiological Responses. *Jpn J. Physiol.* **2005**, *55*, S188.

(8) Nagashima, Y.; Application of Heat and Steam Generating Sheet to the Human Body (II) Physiological Responses of the Sheet Applied to the Abdominal Region. *Jpn J. Physiol.* **2005**, *55*, S189.

(9) Izawa, R.; Sakamoto, I.; Igaki, M.; Suzuki, A.; Shimizu, H.; Kida, N.; Tanabe, Y.; Iseki, M.; Miyazaki, T. Effects of Medical Device, PCH-SS, on Chronic Low Back Pain. *Pain Clinic* **2005**, *26*, 1128.

(10) Nagashima, Y.; Oda, H.; Igaki, M.; Suzuki, M.; Suzuki, A.; Yada, Y.; Tsuchiya, S.; Suzuki, T.; Ohishi, S. Application of Heat-and Steam-Generating Sheets to the Lumbar or Abdominal Region Affects Autonomic Nerve Activity. *Auton Neurosci-Basic* **2006**, *126-127*, 68.

(11) Shimoda, H.; Kuwabara, O.; Ichigo, H. Study on development of a formula for chemicals used in body warmers. *Quality Engineering* **2000**, *706-711*.

(12) Oone, T.; Yamanaka, E.; Hirohashi, T. Body warmer packaging material for keeping warm pleasanyly. *Nitto Technical Report* **1997**, *35,3, 48-50*.

(13) WO 97/01312 Thermal neck wrap having wing shape and means for position maintenance.

(14) WO 97/49631 Thermal pad having a common attachment and oxygen permeable side.

(15) 特殊機能紙 2001, 紙業タイムス社

(16) Ichiura, Hl; Kubota, Y.; Wu, Z.; Tanaka, H. Preparation of Zeolite Sheets Using a Papermaking Technique. Part I. Dual Polymer System for High Retention of Stock Components. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 913.

(17) Ichiura, H.; Okamura, N.; Kitaoka, T.; Tanaka, H. Preparation of Zeolite Sheet Using a Papermaking Technique. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 4921.

(18) Ichiura, H.; Kitaoka, T.; Tanaka, H. Preparation of Composite TiO_2-Zeolite Sheets Using a Papermaking Technique and Their Application to Environmental Improvement. *J. Mater. Sci.* **2002**. *37*, 2937.

(19) Fukahori, S.; Iguchi, Y.; Ichiura, H.; Kitaoka, T.; Tanaka, H.; Wariishi, H. Effect of Void Structure of Photocatalyst Paper on VOC Decomposition. *Chemosphere* **2007**, *66*, 2136.

(20) Fukahori, S.; Kitaoka, T.; Tomoda, A.; Suzuki, R.; Wariishi, H. Methanol Steam Reforming Over Paper-Like Composite of Cu/ZnO Catalyst and Ceramic Fiber. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *300*, 155.

(21) Fukahori, S.; Koga, H.; Kitaoka, T.; Tomoda, A.; Suzuki, R.; Wariishi, Hydrogen Production from Methanol using a Sic Fiber-Containing Paper Composite Impregnated with Cu/ZnO Catalyst. *Applied Catalysis A: Gen.* **2006**, *310*,138.

(22) Koga, H.; Fukahori, S.; Kitaoka, T.; Nakamura, M.; Wariishi, H. Paper-Structured Catalyst with Porous Fiber-Network Microstructure for Autohermal Hydrogen Production. *Chem. Eng. J.* **2008**, *139*, 408.

(23) Allan, G.G.; Ko, Y.C.; Ritzenthaler, P. The Microporosity of Pulp: TheNature of the Pore Size Distribution. *Tappi Journal*, **1991**,March, 205.

(24) Green, H.V.; Fox, T.J.; Scallan, A.M. Lumen-Loaded Paper Pulp. *Pulp &Paper Canada*,**1982**,*73,7*, T203.

(25) Middleton, S.R.; Scallan, A.M. Lumen-Loaded Pulp: Mechanism of Filler-to-Fibre Bonding. *Colloid and Surface* **1985,** *16*,309.

(26) Allan, G.G.;Negri, A.R.; Ritzenthaler, P. The Microporosity of Pulp: The Properties of Paper Made from Pulp Fibers Internally Filled with Calcium Carbonate.*Tappi Journal* **1992**,March, 239.

(27) Zakaria, S.; Ong,B.H.; van de Ven, T.G.M. Lumen Loading Magnetic PaperⅡ:Machanism and Kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.* **2004**, *251*,31.

(28) Rioux, P.; Ricard, S.; Marchessault,R.H. The Preparation of Magnetic Papermaking Fibres. *Journal of Pulp and paper Sci.* **1992**, *18,1*, 139.

(29) Marchessault,R.H.; Rioux, P.; Raymond, L. Magnetic Cellulose Fibres and Paper: Preparation, Processing and Properties. *Polymer* **1992**, *33,19*,4024.

(30) 藤原勝壽, 森川政昭, 磁性パルプ紙の製造（第 1 報）*紙パ技協誌* **2003**, *57,3*,106.

(31) 藤原勝壽, 磁性パルプ紙の製造（第 2 報）*紙パ技協誌* **2003**, *57,4*,90.

(32) 杉山公寿, *Cellulose com.* **2003**, *10*, 76.

(33) 杉山公寿, 宇都宮孝昭, *機能紙研究会* **2003**, *42*,51.

(34) Ichiura, H.; Morikawa, M.; Fujiwara. K. Preparation of Microcapsules that Produce Color in Response to Humidity for Use in Intelligent Function Paper. *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 1987.

(35) Ichiura, H.; Morikawa, M.; Ninomiya, J. Preparation of Smart Paper Part Ⅰ;Formation of Nylon Microcapsules on Paper Surface Using Interfacial Polymerization. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 7019.

(36) Ichikwa, H.; Ohi, T.; Oyama, H.; Yokota, H.; Kunitake, T.; Ohashi, S.; Morokawa, M. Paper-Paraffin Composites Prepared by interfacial Polymerization Reaction on Paper Surface and its Function of Thermal Energy. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 1486.

(37) 深堀秀史, 森川政昭, 二宮順一郎, *機能紙研究会* **2008**, *47*,19.

(38) Raabe, D., Sachs, C., Romano. P. The Crustacean Exoskeleton as an Example of a Structurally nd Mechanically Graded Biological Nanocomposite Material. *Acta Materialia* **2005**, *53*,4281.

(39) Oksman, K.; Mathew, A.P.; Bondeston,I.; Kvien, I. Manufacturing Process of Cellulose Whiskers/Polylactic Acid Nanocomposites. *Composites Sci. and Tech*. **2006**, *66*. 2776.

(40) Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A.N., Nogi, M.,Matsuura, T.,Hikita, M., Handa, M. Optically Tranceparent Composites reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers. *Adavanced Materials.* **2005**, *17 ,2*, 153

(41) Saito, T.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.-L.; Vignon, M.; Isogai, A. Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1687.

(42) Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y.; Isogai, A. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2485.

(43) Saito, T.; Hirota, M.; Tamura, N.; Kimura, S.; Fukuzumi, H.; Heux, L.; Isogai, A. Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions. *Biomacromolecules.* **2009**, *10*, 1992.

(44) Fukuzumi, H.; Saito, T.; Iwata, T.; Kumamoto, Y.; Isogai, A. Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation. *Biomacromolecules.* **2009**, *10*, 162.

(45) Nishiki, Y.; Nishiyam, Y.; Wada, M.; Kuga, S.; Magoshi, S. Mechanical Properties of Silk Fibroin-Microcrystalline Cellulose Composite Film. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *86,13*,3425.

(46) Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, H., Nano-Fibrillation of Pulp Fibers for the Processing of Transparent Nanocomposite. *Applied Physics A: Materials Science and Processing.* **2007**, *89*, 2,461.

(47) Abe, K.; Iwamoto, S.; Yano, H.; Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width 15nm from Wood. *Biomacromolecules*. **2007**, 8, 10, 3276.

(48) Paakko, M., Ankerfors, M., Kosonen, A., Nykanen, S., Osterberg, M., Ruokolaine, J., Laine, J., Larsson, P.T.,Ikkala, O., Lindstrom, T. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules*. **2007**, *8*, 1934.

(49) Henriksson, M.; Henriksson, G.; Berglund, L.A.; Lindstrom, T. An Enviromentaly Friendly Method for Enzyme-Assosted Preparation of Microfibrillated Cellulose(MFC) Nanofibers. *European Polymer Journal* **2007**, *43, 8*, 3434.

第２章　フィブリル化パルプ繊維を用いた鉄粉の歩留まり効果

2.1　緒言

本章では鉄粉、パルプ繊維、そして活性炭からなるコンポジットシートを調製するために 2 つの抄紙技術を適用した。一つはパルプ繊維のフィブリル化である。天然のパルプ繊維は、高等植物の場合、セルロース分子が 6×6＝36 本集合した、幅 3-4nm の高結晶性のミクロフィブリルの集合体であり、階層構造を有するポリマーである[1-5]。その他のバイオマスポリマーとしては、キチン、コラーゲン、フィブロイン等も階層構造を有するポリマーとして知られている[6,7]。中でも、セルロースは D-グルコピラノースがβ-1,4 グリコシド結合した直鎖状の剛直性ポリマーで、水酸基間の水素結合及び疎水結合によって、強固な分子内及び分子間結合を形成している。そして分子鎖が平行鎖構造のセルロース I 型の結晶構造を有しており、天然素材の中では極めて安定な素材である。その天然繊維のフィブリル化は水中において、叩解という比較的高エネルギーが必要とされる機械的処理によって調製される。また、近年ではそのフィブリルをミクロフィブリル単位まで単離するナノファイバー化研究も勢力的に進められており、ニトロキシラジカルを用いた 1 級水酸基の触媒酸化による方法[8,9]、セルラーゼ等の酵素処理による方法[10]、高圧ホモジェナイザー等の機械的処理による方法[11,12]等がある。従って、そのパルプ繊維の階層構造を利用し、パルプ繊維表面にフィブリルを形成させ、そのフィブリルをうまく制御することよって、鉄粉が効果的に物理捕捉されることが期待される。

もう一つの技術としては、シートを構成する成分が分散された水懸濁液中にカチオン性とアニオン性のポリマーをそれぞれ添加し、フロキュレーションを形成させるデュアルポリマーシステムである[13-17]。一般にパルプ繊維と粒子の歩留まりを向上させるのはろ過と吸着の２つの作用と考えられおり、ワイヤーの目開きは通常 150μm 程度であるから、酸化チタンのような微小粒子（0.1-0.2μm）を歩留まりさせるには吸着作用を向上させる必要がある。吸着作用を向上させ、歩留まりを高めるためには、凝結（coagulation）と凝集（flocculation）をうまく制御することが重要である。凝結とは、低分子で高電荷密度の塩類やポリマーによって中和させたフロックのことであり、弱いせん断で壊れてしまうが、せん断を止めるとファンデルワールス力により再結合しもとのフロックに戻るフロックのことをいう。凝集とは、粒子間の架橋による強い凝集が主となり、架橋によって生じるフロックは強固であるが、一旦壊れるともとには戻らない。架橋の目的で加える歩留まり向上剤は一般的に高分子量で低電荷密度のポリマーを用いる。この凝結と凝集を制御したシ

ステムがデュアルポリマーシステムであり、2 種類のポリマーを組み合わせて使う。

その他の歩留まりシステムとしては、アニオン性のコロイド粒子（コロイダルシリカ等）とカチオン性ポリマーによるコロイダルパーティクルシステム、フェノール系ポリマーとノニオン性ポリマーのポリエチレンオキサイド（PEO）によるトローリングシステム等が開発されている。その中でもこのデュアルポリマーシステムは、抄紙用フィラー（炭酸カルシウム等）、ゼオライト、光触媒酸化チタンのような無機粒子をシート中に高い比率で担持させる時に高い効果を示すことが知られている [18-23]。これらの文献では、カチオン性ポリマーとして、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド（PDADMAC）とアニオン性のポリアクリルアミド(A-PAM)がデュアルポリマーとして主に使用されている。本章では、カチオン性ポリマーとして、ポリアミドアミンエピクロロヒドリン(PAE)、アニオン性ポリマーとして、カルボキシメチルセルロース(CMC)を用いて検討を開始した。

2.2　実験

2.2.1　試料

針葉樹漂白クラフトパルプ（SBKP）及び広葉樹漂白クラフトパルプ（HBKP）は約 90%のα-セルロースを含む市販品を用いた。そして、これらのパルプ繊維はナイアガラビーター（熊谷理機工業株式会社製）を用いて、種々のフィブリル化度に調整した。

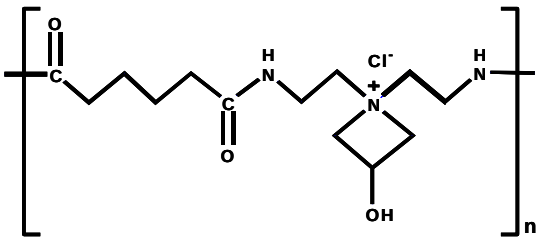
鉄粉（RKH、同和鉱業株式会社製）は鉄の酸化の進行を防ぐために、その表面が酸化鉄（Fe_3O_4）で被覆されており、純鉄分は約 87%であった。その鉄粉の平均粒径、比表面積及びゼータ電位はそれぞれ 45μm、3m²/g、そして、-12mV であった。活性炭（カルボラフィン、日本エンバイロケミカル株式会社製）の平均粒径は 43μm、比表面積及びゼータ電位はそれぞれ 1000m²/g と-24mV であった。

PAE（WS4020、星光 PMC 株式会社製）と CMC（HE1500F、第一工業製薬株式会社製）はそれぞれカチオン及びアニオンポリマーとして使用した。コロイド滴定により測定した PAE の荷電密度は 3.2meq/g であり、CMC の置換度は 1.30-1.45、CMC 水溶液の粘度は 2500-3500mPa･s（2%濃度、25℃）であった（メーカーカタログ値）。そして、PAE 及び CMC は 4wt%と 1wt%に希釈して、歩留まり向上剤として使用した(Fig.2.1)。

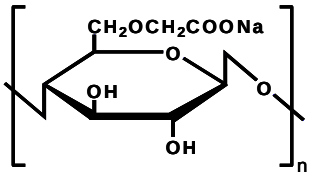
2.2.2　コンポジットシートの調製方法

鉄粉、パルプ繊維、活性炭のそれぞれ重量比で 75%、15%、10%（全重量 75g）を、水道水中（1L）に添加し分散した。スラリー中の 3 成分（シート成分）の濃度は 7.5wt%/v %にセットした。そして、120rpm でスラリーを撹拌し、シート成分の全重量に対し、PAE と CMC をそれぞれ 0.5%、0.18%をこの順で添加した。PAE と CMC の添加の間隔は 30 秒とした。その後、100 秒間更に撹拌を続けた後、水道水で 0.1%に希釈し、250mm×250mm サイズのシートマシーン（熊谷理機株式会社製、ワイヤーメッシュ#80）を用いることにより抄紙に供した（Fig.2.2）。シート成分の全乾燥重量は 100%歩留まりの場合、240g/m² となるが、実際の坪量は、シート成分の歩留まりに依存するため、種々に変化する。その後、抄紙で得られた湿潤ウェブをロータリードラムドライヤー（熊谷理機株式会社製）を用いて、シートの水分率が 1%以下になるよう、110℃、3 分間乾燥した。また、全シート成分の歩留まり率は、式(1)より算出した。

歩留まり率＝抄紙後の乾燥重量(g)／仕込み時の固形分重量(g)×100　　(1)



Polyamideamine-epichlorohydrin resin (PAE)



Carboxymethyl cellulose (CMC)

Fig.2.1 Major chemical structures of PAE and CMC.

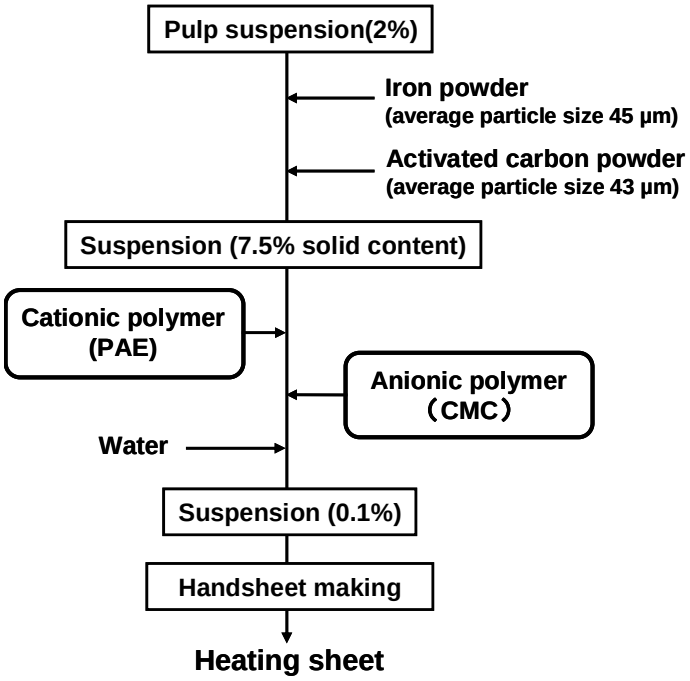


Fig.2.2 Sequence of heating sheet making.

2.2.3　コンポジットシート中の成分の定量方法

シート中の３成分を正確に分析するため、熱重量測定法（Tg）による検討を行った。乾燥空気で乾燥させたシートサンプル（約 15mg）をプラチナパンにセットし、TG/DTA-6300（セイコーインスツルメント株式会社）を用いて Tg 測定に供した。Tg テストのプログラムは下記のように設定した。

25℃～105℃、窒素雰囲気下、昇温速度 10℃/min
105℃～800℃、窒素雰囲気下、昇温速度 6℃/min
800℃～1000℃、大気雰囲気下、昇温速度 10℃/min

得られた Tg カーブからシート中の鉄粉、パルプ繊維、活性炭の組成比率を算出した。なお、キャリブレーションカーブは既知の鉄粉、パルプ繊維、活性炭から前もって算出した。

2.2.4　パルプ繊維の各種分析

パルプ繊維のフィブリル化度はカナディアンスタンダードフリーネス(JIS P8121)により評価した。

パルプ繊維の度数分布及び平均繊維長測定には KAJAANI FS-200（バルメットオートメーション株式会社）を用いて、算出される長さ加重の値で評価した。測定条件はファイバーカウント２万以上とした。

パルプ繊維の荷電量はコロイド滴定法と逆コロイド滴定法の２方法を用いて行った。
コロイド滴定法はパルプ繊維濃度 0.4%のスラリーを 10g サンプリングし、その液を粒子表面電荷量測定装置（PCD03、Muetek 社製）にて、カチオンポリマーとして PDADMAC（Muetek 社製純正品）を用いて評価した。また、逆滴定法では、0.15wt%/v %のパルプ繊維に PDADMAC（ALDRICH 社製、very low molecular weight）を 0.5 wt%/v %に希釈した PDADMAC を 1.5g 添加し、500rpm で 120 秒攪拌後、シリンジフィルター（<0.45μm）を用いて、10g サンプリングし、その液をポリエチレンスルホン酸ナトリウム（PES-Na、Muetek 社製純正品）を用いて滴定を行い、パルプ繊維に吸着したポリマー量から荷電量を求めた。

また、パルプ繊維のカルボキシル基量は以下の測定法により求めた。
乾燥質量 0.5g のパルプ繊維を 100mL ビーカーにとり、イオン交換水を加えて全体で 55mL とし、そこに 0.01M 塩化ナトリウム水溶液 5mL を加えて分散液を調製し、パルプ繊維が十分に分散するまで該分散液を攪拌した。この分散液に 0.1M 塩酸を加えて pH を 2.5－3.0 に調整し、自動滴定装置（AUT-50、東亜 DKK 株式会社製）を用い、0.05M 水酸化ナトリ

ウム水溶液を待ち時間 60 秒の条件で該分散液に滴下し、1 分ごとの電導度及び pH の値を測定し、pH11 程度になるまで測定を続け、電導度曲線を得る。この電導度曲線から、水酸化ナトリウム滴定量を求め、次式により、パルプ繊維のカルボキシル基含有量を算出した。カルボキシル基含有量（mmol/g）＝水酸化ナトリウム滴定量×水酸化ナトリウム水溶液濃度（0.05M）／パルプ繊維の質量（0.5g）。

2.4.5　パルプ繊維の観察方法

パルプ繊維への鉄粉及び活性炭の吸着の様子は位相コントラストレンズ（Olympus UPlanFLN-PH）とデジタルカメラ（Olympus PD20）を備えた光学顕微鏡（Olympus BX50）により観察した。

シート表面の走査型電子顕微鏡写真及び反射電子像は、スパッター装置（Hitachi E-1030）を用いて、40 秒間、プラチナーパラジウムコートした後、電解放射型 SEM（Hitachi S-4300SE）を用いて、15kV の加速電圧で観察した。

2.4.6　コンポジットシートの機械物性評価方法

シートの引張強度は JIS P8113 に準じて測定した。また、シート内部繊維結合強度もしくは厚み方向のシート強度は簡易的なテープ法により目視で判断した。24mm 幅の市販の接着テープ（ニチバン株式会社製、セロテープ）をシート表面に設置し、ハンドローラー（1Kg）を用い、一往復することによって、シート上にテープを加圧接着した。その後、手によってテープを剥離し、テープ上に残ったシート成分を目視により観察した。

2.3　結果と考察

2.3.1　コンポジットシート中の成分定量

シート中の３成分を正確に把握することはシートの品質を向上させ改良する上で不可欠である。しかしながら、無機コンポジットシート等で一般に用いられている灰分法（JIS P 8003）では、パルプ繊維同様活性炭も燃焼してしまうため、この３成分を分けて定量することはできない。そこで、Tg 法による分析法の確立を目指した。Fig.2.3 の上図は典型的なコンポジットシートの Tg カーブである。25℃-105℃間(A)に起こる重量減少はシート中に存在する水分の蒸発によるものである。105℃-500℃間(C)の重量減少は、パルプの熱分解による揮発性化合物への変換に起因している。800℃-900℃間の重量減少は熱分解されたパルプ及び活性炭の炭化物の酸化や燃焼によって生じる二酸化炭素に由来している。同時に、鉄粉は 800℃以上の酸素存在下において、酸化鉄に酸化され、その重量は急激に増加する。そして、酸化鉄はプラチナパン中に残渣として存在する。

鉄粉量、パルプ量、そして水分量は Tg カーブより得られ、活性炭量はこれらの値と元のサンプル重量から算出される。また、鉄粉量、パルプ量共に Tg 法により、直接測定されるわけではなく、補正係数が必要となる。鉄粉、パルプ、活性炭の既知の量を用いることによって得られた相関線を Fig.2.3 の下図に示す。３成分全てにおいて、実際の量と測定量には良い直線関係が得られ高い相関係数を得ることができた。オリジナルのパルプの約 15%は熱分解後、炭化物として常に存在している（Fig.2.3 の下図中央）。このようにシート中の３成分の含有量と水分量は下記の式(2)-(5)から算出することが可能となった。

$$Moisture\,content\,(\%) = \frac{A}{W} \times 100 \tag{2}$$

$$Iron\,content\,(\%) = \frac{W-B}{W} \times 0.70 \times \frac{1}{0.94} \times 100 \tag{3}$$

$$Cellulose\,content\,(\%) = \frac{C}{0.85 \times W} \times 100 \tag{4}$$

$$Activated\,carbon\,content\,(\%) = 100 - Moisture\,content - Iron\,content - cellulose\,content \tag{5}$$

ここで、W はシートサンプルの乾燥重量であり、A-C は Fig.2.3 に対応する重量である。0.94 と 0.85 の値は、Fig.2.3 の鉄粉及びパルプのそれぞれの相関線の傾きから導出される。使用した鉄粉は、その補正係数 0.94 から純鉄の保護膜としてその表面に酸化鉄(Fe_3O_4)が 18.3%含まれていることになる。また、相関係数 0.85 はパルプ重量の 85%が熱分解によって、揮発性ガスとして失われたことを示す。式(3)中の 0.70 は、鉄（M=55.85）と酸化鉄（M=159.7）の分子量から計算される値である。このように、Tg 法によって、コンポジットシート中の 3 成分（鉄粉、パルプ、活性炭）の定量分析が可能となった。

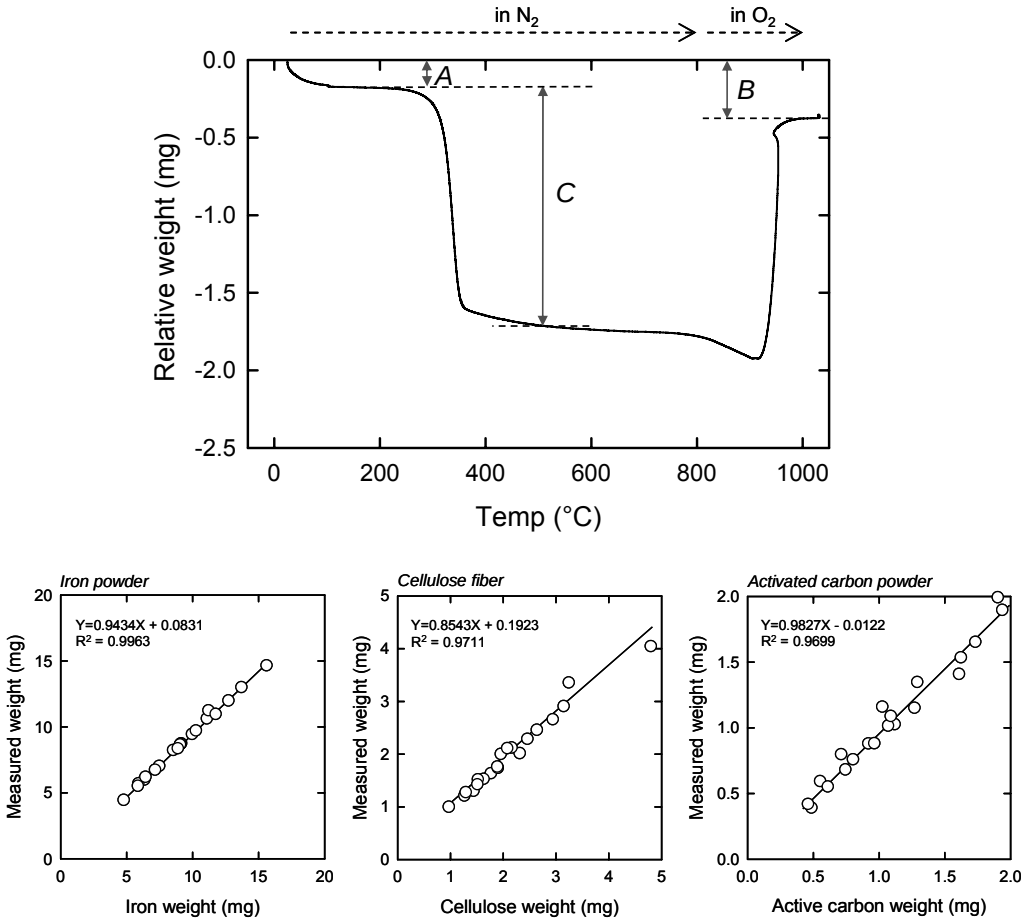


Figure 2.3 Typical thermogravimetric (Tg) curve of iron powder/cellulose/activated carbon powder composite sheet, and relationships between actual weights of iron powder, cellulose or activated carbon powder and their weights measured from Tg curves.

2.3.2　フィブリル化パルプ繊維とデュアルポリマーシステムによる鉄粉の歩留まり

Fig.2.4 に歩留まり向上剤未添加の場合の水中でのパルプ繊維／活性炭及びパルプ繊維／鉄粉の光学顕微鏡写真を示す。活性炭は凝集体の形成と共にパルプ繊維上に良く吸着される。活性炭（1.6-2.1）はセルロース（1.5-1.9）とほぼ同じ密度を有し、1000m²/g といった極めて大きい比表面積であるため、パルプ繊維及び活性炭は共にマイナスの表面荷電を有し、静電的には反発するにもかかわらず、パルプ繊維と活性炭間のファンデルワールス力がそれより勝って強く引き付け合うことに起因する。一方、鉄粉はパルプ繊維上にほとんど吸着されない。これは鉄粉が 7.8 と高い密度を有していることに基づく。

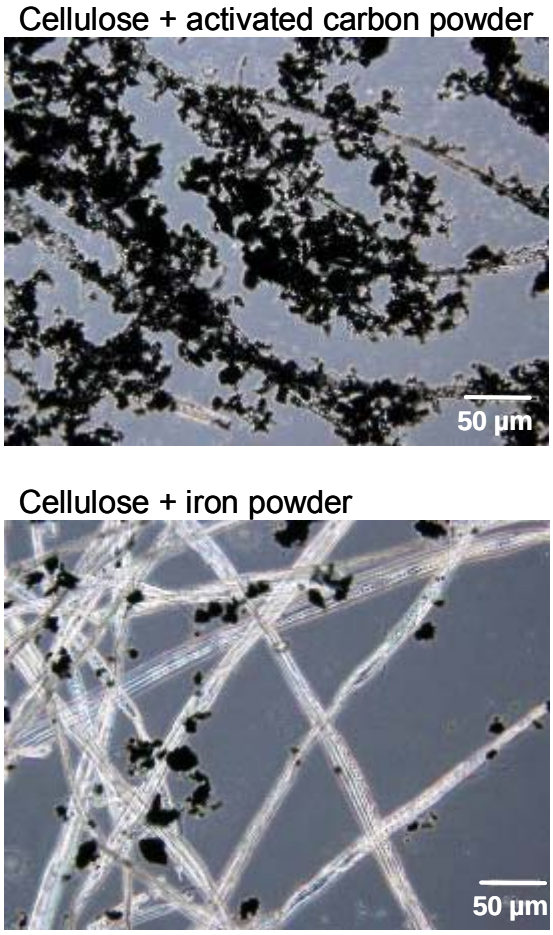


Figure 2.4 Optical microphotographs of slurries of unfibrillated softwood cellulose fiber and either activated carbon powder or iron powder without any additives.

Fig.2.5 は SBKP 及び HBKP をフィブリル化し、光学顕微鏡によって観察した結果である。SBKP 及び HBKP 共にパルプ繊維表面にフィブリルが形成されている様子が確認される。Fig.2.6 は叩解処理した SBKP の SEM 像である。ミクロン以下のフィブリルが鮮明に観察される。また、その時の加重平均繊維長と度数分布を Table.2.1 に示す。フィブリル化度の進行に伴い、SBKP 及び HBKP 共に平均繊維長は減少し、0.4mm 以下の度数分布が増加した。つまり、微細繊維が増加したことを意味する。0.4-2.0mm 間の度数分布はフィブリルの進行に伴い、SBKP は増加するのに対し、HBKP では減少した。これは元々HBKP は繊維長が短いことに起因している。

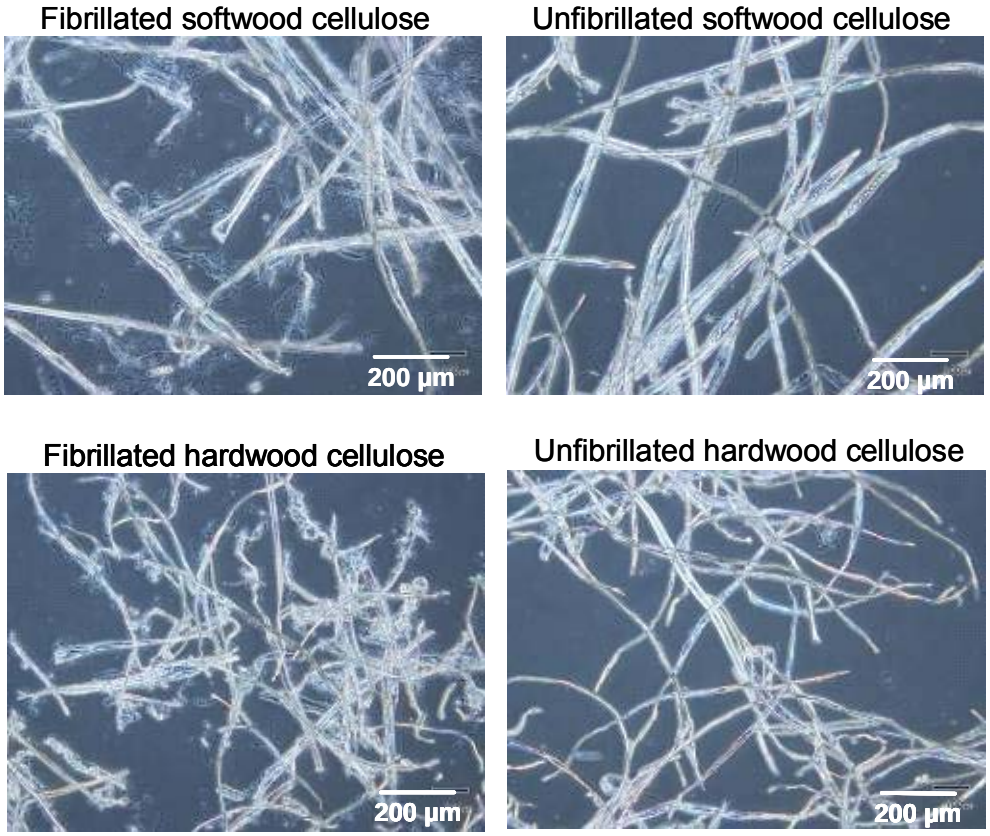


Figure 2.5 Optical microphotographs of slurries softwood or hardwood cellulose fiber with or without fibrillation.

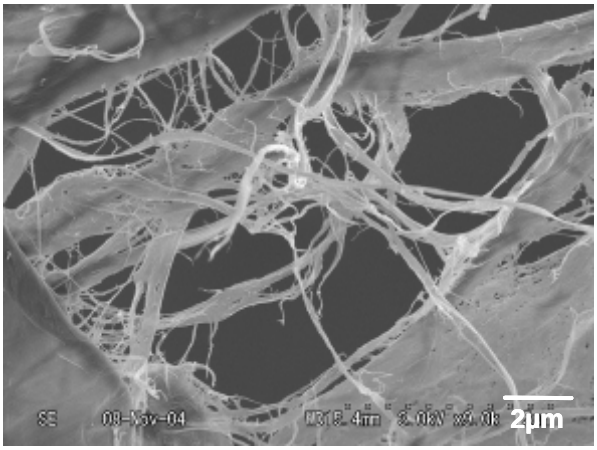


Figure 2.6 SEM of fibrillated softwood cellulose fibers.

Table 2.1 Average length and frequency distribution of softwood or hardwood cellulose fibers.

Cellulose fiber	CSF(mL)	Length-weighed average length (mm)	Frequency Distribution(%)	
			Length: <0.4mm	Length: 0.4-2.0mm
SBKP	65	1.69	14.7	46.9
	150	1.86	12.6	42.8
	500	1.98	11.2	39.9
	700	2.09	7.6	38.0
HBKP	50	0.58	27.1	72.8
	130	0.63	21.2	78.4
	300	0.7	15.1	84.7
	650	0.75	8.4	90.7

また、Fig.2.7 はフィブリル化の進行によるパルプ表面荷電量の変化を評価した結果である。Fig.2.7 の上図はコロイド滴定で求めた値、下図は逆コロイド滴定で求めた値である。絶対値の相違はあるもののフィブリル化の進行につれ、表面荷電量は増加の傾向にある。特に HBKP は上昇率が高く、この結果は Table.2.1 で示した 0.4mm 以下の度数分布と相関がある。この結果は短繊維の増加により、パルプ繊維の比表面積が増加したことに起因する。Table.2.2 は導電率測定で評価したパルプ繊維のカルボキシル基量を示す。
CSF75mL-350mL において、カルボキシル基量は変化していない。これは機械処理によるフィブリル化ではパルプ繊維の酸化等による酸性基の生成は起こらないことを意味する。以上、パルプ繊維をフィブリル化することにより、SBKP 及び HBKP 共に平均繊維長が低下し、特に HBKP では 0.4mm 以下の度数分布が顕著に増加した。

Table 2.2 Carboxylate content of fibrillated softwood cellulose fiber.

sample	carboxylate content (μmol/g)
CSF 75mL	60
CSF 150mL	60
CSF 350mL	70

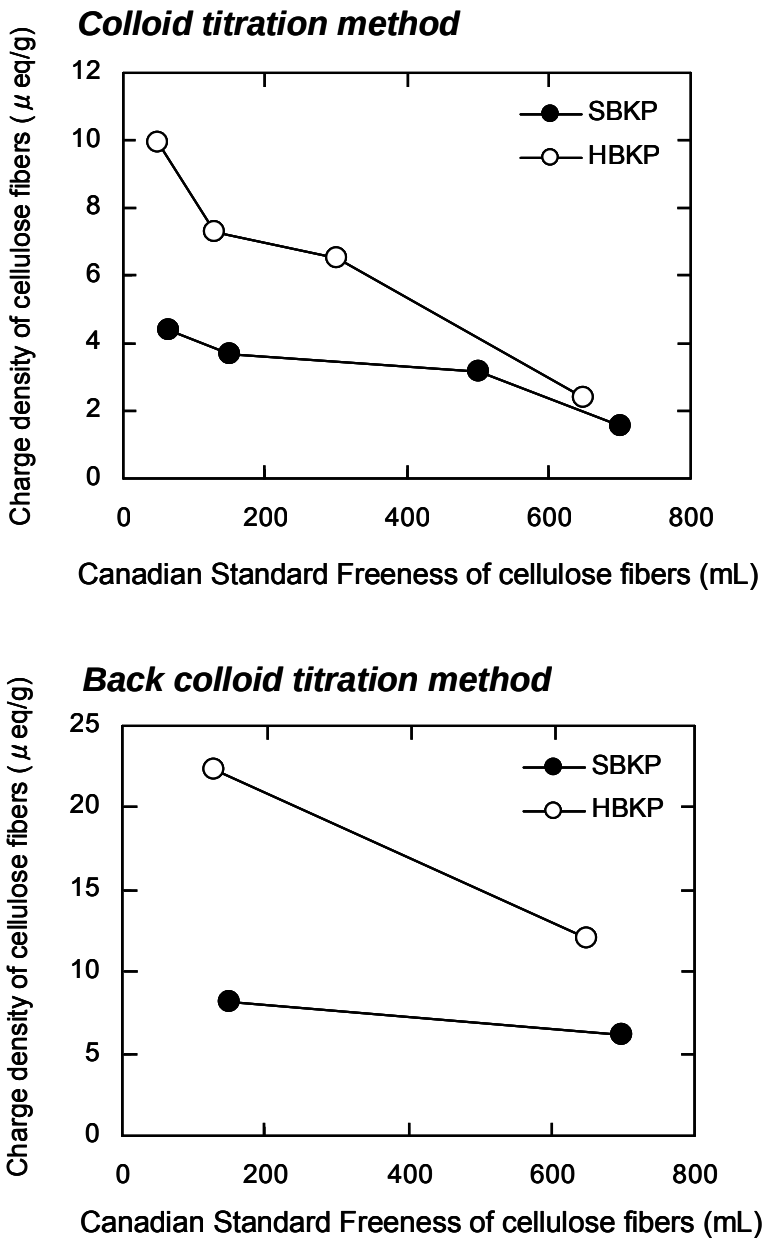


Figure 2.7 Relationship between the Canadian Standard Freeness of softwood or hardwood cellulose fibers and charge density of the cellulose fibers. These samples were prepared by beating method. The slurry to be analyzed was prepared using ion-exchanged water.

Fig.2.8 はフィブリル化または未フィブリル化 SBKP 及び HBKP スラリー中に鉄粉を添加し、パルプ繊維と鉄粉の相互作用を観察した結果である。フィブリル化 SBKP、HBKP 両者共に、静電反発力に打ち勝ってパルプ繊維のフィブリルマトリックス中に鉄粉が物理的に捕捉される様子が観察された。このようにパルプ繊維のフィブリル化は鉄粉の捕捉に高い効果があることが確認された。

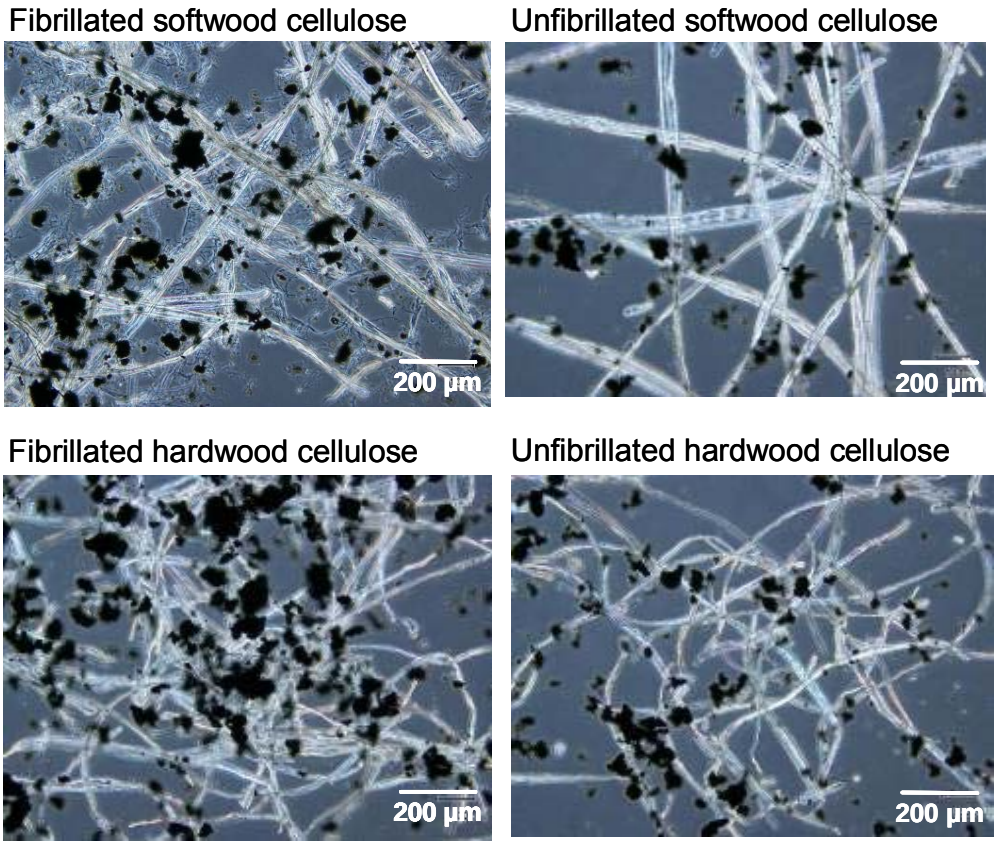


Figure 2.8 Optical microphotographs of slurries of iron powder and softwood or hardwood cellulose fiber with or without fibrillation. Weight ratio of iron powder/cellulose was set to be 9:1.

そこで、これらのパルプ繊維を用いて、抄紙による鉄粉の歩留まり評価を行った。Fig.2.9 にはフィブリル化の度合いを変え、デュアルポリマーシステムを用いて抄紙を行った場合の全成分の歩留まり率を示した。歩留まり向上剤なしで未フィブリル化パルプ繊維を用いた場合、歩留まり率は SBKP 及び HBKP 共に 40%以下と低かった。そして、約 100mL CSF までフィブリル化したパルプ繊維の歩留まり率は約 70%と明瞭に増加した。また、デュアルポリマーシステムを用いた場合、歩留まり率は未フィブリル化 SBKP 及び HBKP でそれぞれ 65%、90%と増加した。特に HBKP の場合、フィブリル化の有無に関係なく、デュアルポリマーシステムは高い効果を示した。SBKP の場合は、パルプ繊維のフィブリル化とデュアルポリマーシステムの組み合わせによって、約 90%まで歩留まり率を向上できることがわかった。

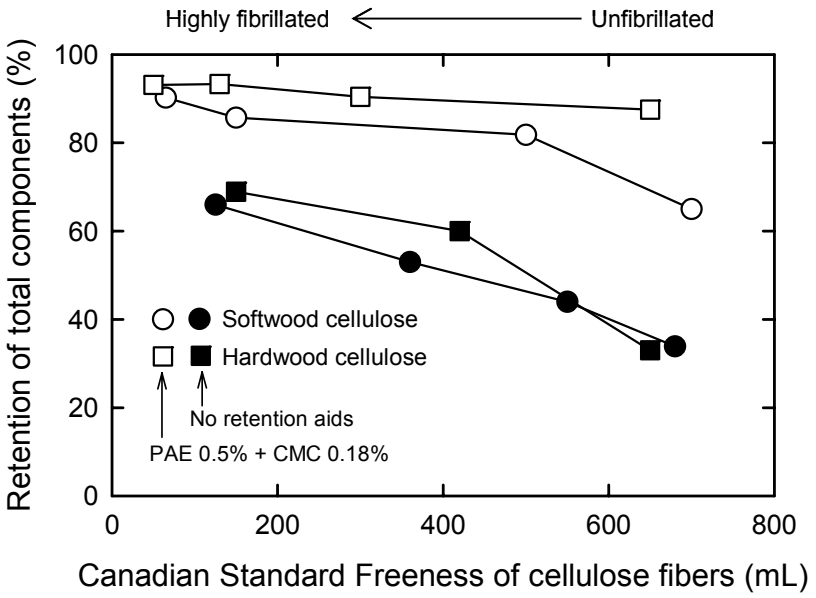


Figure 2.9 Retention ratio of total components (iron powder + cellulose fiber + activated carbon powder) prepared from unfibrillated or fibrillated cellulose fiber with or without dual polymer system (PAE 0.5% + CMC 0.18%, percentages are based on the weight of total components). The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 75:10:15 by weight, and the basis weight of the sheets at 100% retention was set to be 240 g/m^2.

Fig.2.10 はフィブリル化の度合いを変え､デュアルポリマーシステムを用いて抄紙を行った場合のシート坪量、シート中の各成分重量、鉄粉の歩留まり率、そしてシートの引張強度を示す。フィブリル化の度合いが増加するにつれ、シート中の鉄粉含有量は明らかに増加した。一方、パルプ繊維と活性炭の含有量はほとんど一定であった。このように、PAE/CMC のデュアルポリマーシステムとフィブリル化パルプの組み合わせによる凝集システムは可能な限り多くの鉄粉を含有させるコンポジットシートの調製においては必要となる。第 3 章で詳述するが、高い鉄粉比率がフレキシブルな蒸気熱発生シートには不可欠である。

また、コンポジットシートの引張強度は SBKP、HBKP 共に、フィブリル化の増加と共に顕著に向上した。SBKP より調製されたシートの引張強度は同じフィブリル化度で比較しても常に高い値を示した。これは SBKP の平均繊維長（1.7-2.1mm）は、HBKP（0.6-0.8mm）よりも十分に長く、繊維間結合強度が向上することに起因する。パルプ繊維のみからなるシートにおいてもこのような傾向は良く知られており、コンポジットシートでもこの傾向は保持されている。シートの高強度化は、温熱用具としてのフレキシブル性や安定生産性を確保するためには重要なファクターの一つである。従って、高比率で鉄粉を含むコンポジットの調製にはデュアルポリマーシステムとの組み合わせによるフィブリル化パルプの採用が最適であると結論した。

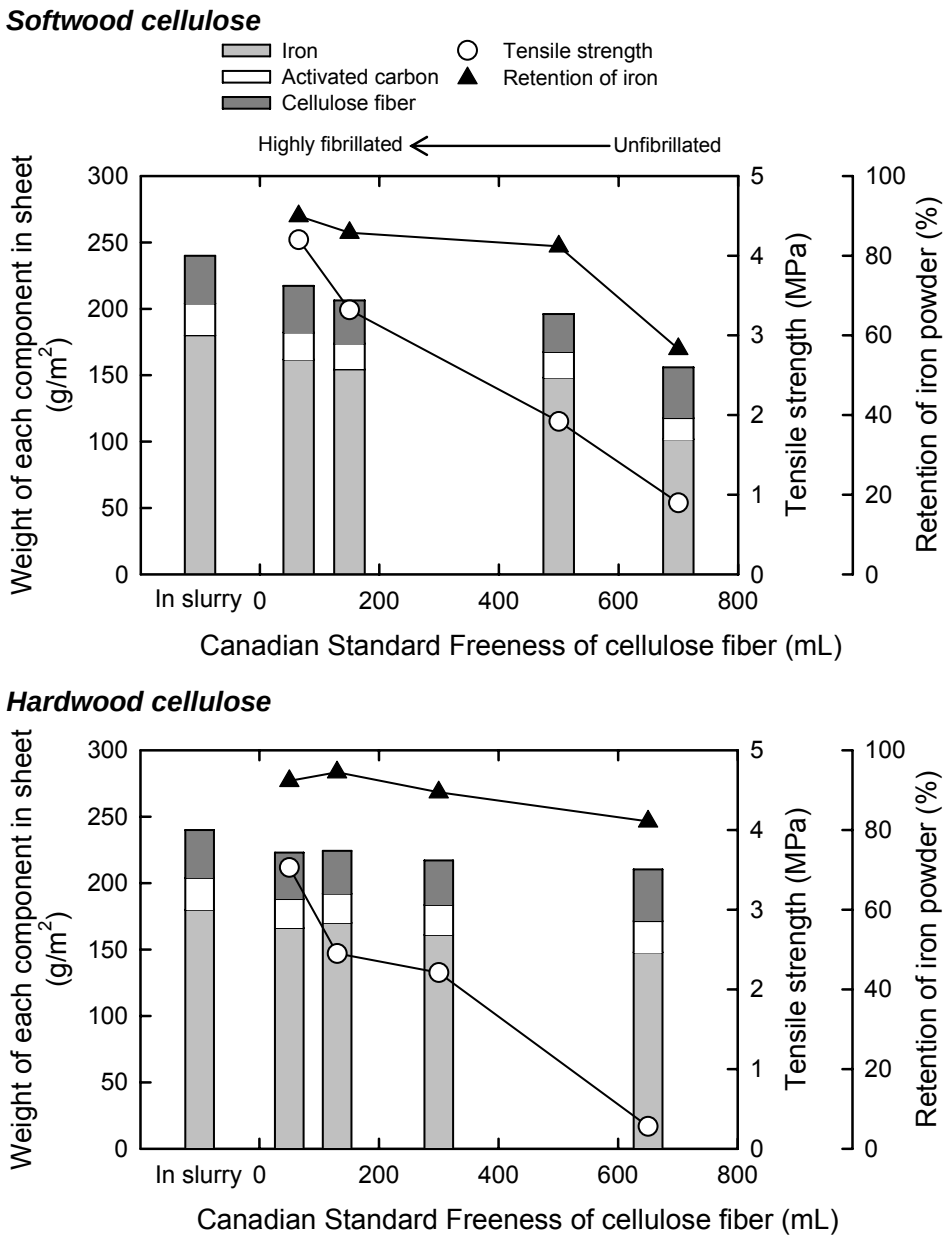


Figure 2.10 Weight of each component in sheets prepared from unfibrillated or fibrillated cellulose fiber with dual polymer system (PAE 0.5% + CMC 0.18%, percentages are based on the weight of total components), tensile strength of the sheets, and retention ratio of iron powder in the sheets. The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 75:10:15 by weight, and the basis weight of the sheets at 100% retention was set to be 240 g/m^2.

2.3.3　コンポジットシート中の鉄粉の分布

Fig.2.10 の上図で示したように、十分にフィブリル化された 65mL CSF の SBKP を用いて、鉄粉/パルプ繊維/活性炭の重量比 75:15:10 において、PAE/CMC のデュアルポリマーシステムにより抄紙を行った場合、全成分の歩留まり率は約 90%に達した。さらに、シート中の鉄粉含有率は約 75wt%と仕込み比率と同等の値を示した。Fig.2.11 にそのコンポジットシートの表面の SEM と反射電子像を示す。鉄粉と活性炭はある程度集合体を形成し、パルプ繊維マトリックスに捕捉されている様子がわかる。鉄粉と活性炭の集合体は同じようなサイズであるが、鉄粉は反射像によって活性炭と区別することができる。Fig.2.11 からは、鉄粉及び活性炭の集合体はスラリー中では独立して形成され、その２成分の集合体の間には強い相互作用は作用せず、シート中に保持されたことが予測される。

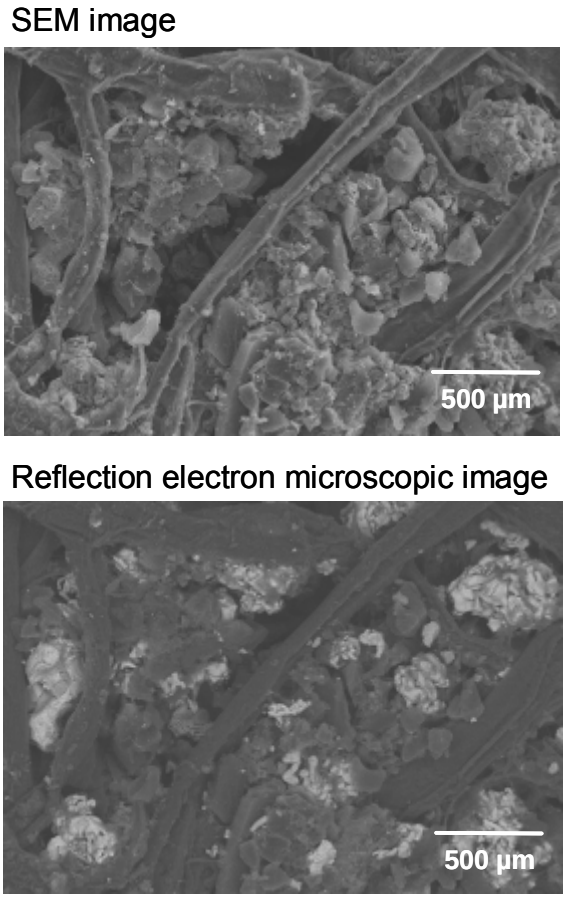


Figure 2.11　SEM and reflection electron microscopic images of surface of a composite sheet of iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder.

Fig.2.12 は SBKP と HBKP のフィブリル化処理の有無の場合のコンポジットシートのフェルト及びワイヤー面を反射電子像で観察した結果である。フィブリル化パルプ繊維を用いた場合、鉄粉集合体はフェルト面とワイヤー面はほぼ同様に均一に分布している。従って、鉄粉集合体はスラリーの段階で、フィブリル化されたパルプ繊維上に吸着された、またはフィブリル化されたパルプマトリックスに捕捉されたことを表している。これらのフィブリル化パルプ繊維と鉄粉集合体間の強い相互作用はコンポジットシート中の鉄粉の高い歩留まり率をもたらすものと想定される。一方、未フィブリル化パルプから調製したシートの鉄粉集合体は極めて少なく、更に、未フィブリル化 SBKP を用いた場合、その重い鉄粉集合体はワイヤー面に主に存在する。これはパルプ繊維と鉄粉集合体間の相互作用が不十分であることを示している。

2.3.4　コンポジットシートの内部結合強度

コンポジットシートの内部結合強度または厚み方向のシート強度をテープ剥離法で評価した結果を Fig.2.13 に示す。フィブリル化パルプを用いた場合、ほんの僅かな粉体や繊維がシート表面から剥離しテープに付着した。これは 3 成分間が強固に接着していることを意味する。対象的に未フィブリル化パルプを用いた場合、多量の粉体や繊維がテープへ移動した。これらの結果により、フィブリル化パルプ繊維を用いることは、鉄粉の高い歩留まり率、鉄粉集合体の均一な分布、そして、コンポジットシートの高い引張強度のみならず、高い内部結合強度の達成に必要であることが明らかとなった。

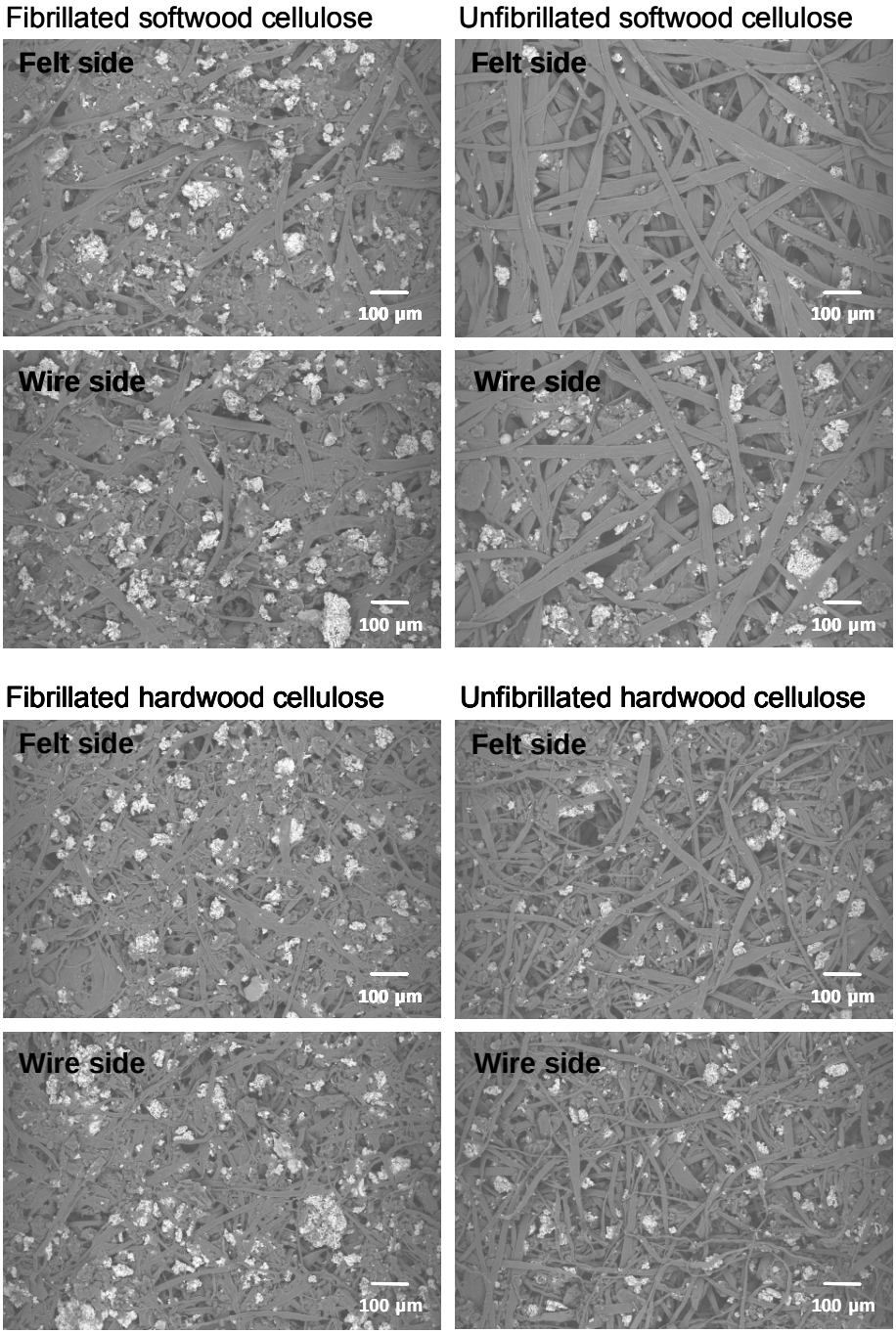


Figure 2.12 Reflection electron microscopic images of felt and wire sides of iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder composite sheets prepared from fibrillated or unfibrillated softwood or hardwood cellulose fiber. Sheet-making conditions are the same as those in Figure 2.9

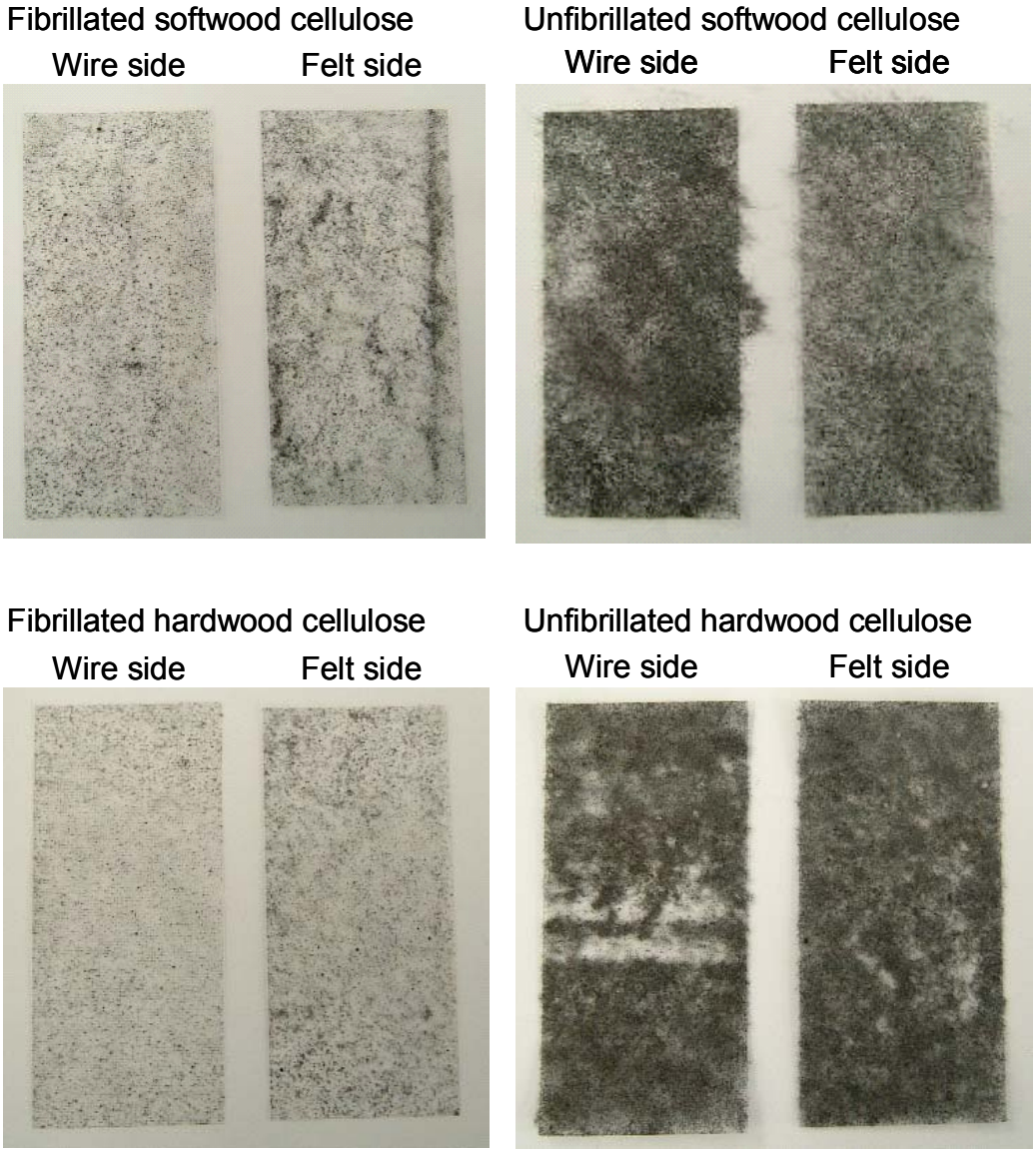


Figure 2.13 Appearances of adhesive tapes pressed on wire or felt side of the iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder composite sheets. The sheets were prepared from fibrillated or unfibrillated softwood or hardwood cellulose fiber.

2.3.5　パルプ繊維と鉄粉の歩留まり機構

高フィブリル化 SBKP と PAE/CMC デュアルポリマーシステムを用いた抄紙技術によって、高フィブリル化 SBKP から、鉄粉 75wt%、パルプ繊維 16%、活性炭 9%からなるコンポジットシートの調製が可能となった。フレキシブルなシートを調製するには、密度の高い鉄粉をシート中に可能な限り保持させることが重要なポイントの一つであるため、静電的相互作用によって、スラリーの段階で鉄粉とパルプ繊維の接触ポイントを出来るだけ増加させる必要がある。

未フィブリル化パルプを用いた場合、その接触ポイントは極めて少なく、スラリー中のせん断力に対して相互作用は極めて低いものとなる。一方、鉄粉とパルプ繊維間の接触ポイントはパルプのフィブリル化によって増加され、静電的相互作用のみならず物理的捕捉によって、パルプ繊維への鉄粉集合体のより安定な吸着を可能とするものと考えられる。鉄粉とパルプ繊維の相互作用に関するモデルは Fig.2.14 に示した。

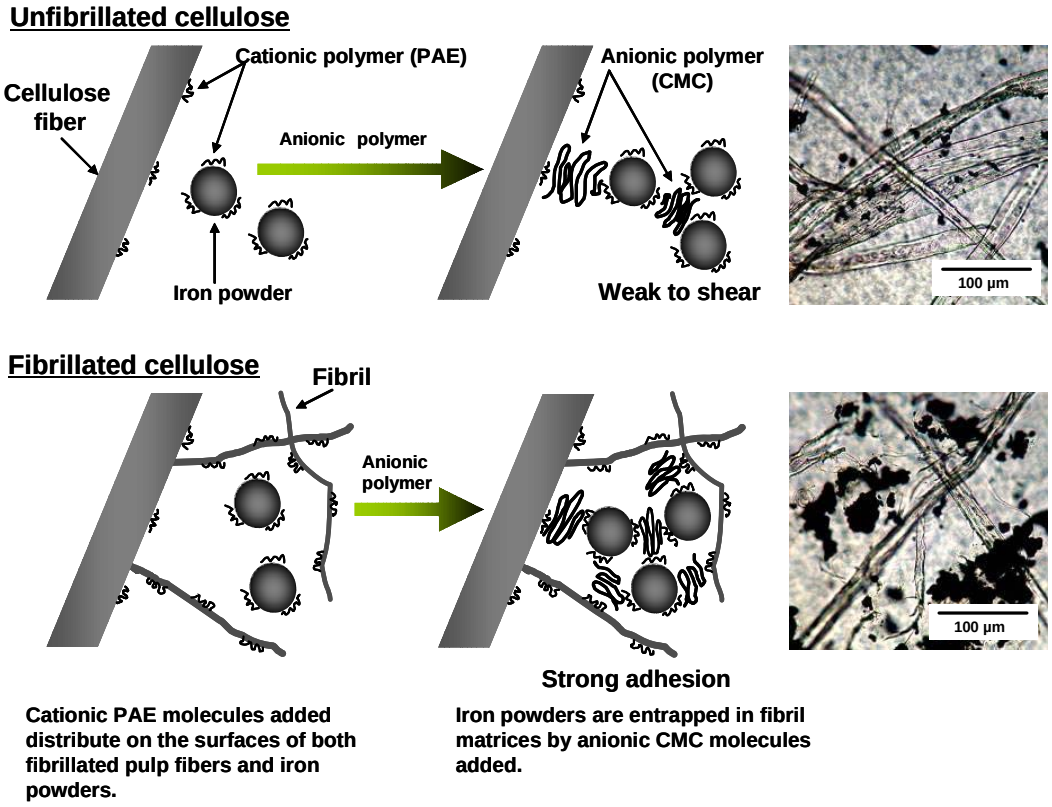


Figure 2.14 Schematic representations concerning interactions between iron powder and either unfibrillated or fibrillated cellulose fiber by dual polymer system (cationic PAE and anionic CMC) at slurry stage.

2.3.6　コンポジットシートの保存安定性

以上のようなラボ実験に基づき、我々は鉄粉の腐食を起こさず、高い比率で鉄粉を含むフレキシブルなコンポジットシートの製造に成功した（Fig.2.15）。そのシートを 23℃/50%RH の大気環境下に暴露しても、少なくとも 3 年は鉄粉の腐食は起こらず安定であることを確認している。しかしながら、40℃/90%RH の環境下では鉄粉の腐食は速やかに進行する。よって、シートをポリエチレン製の袋に挿入し、水分の進入をなるべく遮断した状態で保存すると、40℃/90%RH の環境下においても、少なくとも 3 ヶ月は鉄粉の腐食は進行せず安定であることを確認した。この結果は十分に工業的にハンドリングできることを意味する。

コンポジットシートの発熱性能及び蒸気発生性能は次章で、また、なぜ、PAE/CMC デュアルポリマーシステムは鉄粉の高い歩留まりを可能とするのかといったデュアルポリマーシステムに関する詳細な研究は 4 章で詳述する。

Figure 2.15 Flexible composite sheets consisting of iron powder/softwood fibrillated cellulose fiber/activated carbon powder at the weight ratio of 182.2:22.3:18.5, respectively. The basis weight is 223 g/m^2.

2.4　まとめ

鉄粉、パルプ繊維、そして活性炭を水中に分散し、PAE/CMC のデュアルポリマーシステムを用いた場合と用いない場合において、そのスラリーから蒸気熱発生用コンポジットシートを調製した。活性炭は歩留まり向上剤の無添加においてもパルプ繊維上へ極めて優れた吸着を示す一方、鉄粉はパルプ繊維上へほとんど吸着しなかった。このことから、シート中に鉄粉の高い歩留まり率を達成させる必要があった。そこで、鉄粉の歩留まり率を向上させるため、パルプ繊維のフィブリル化と PAE/CMC のデュアルポリマーシステムを適用した。パルプ繊維の高フィブリル化は鉄粉の歩留まりの向上に効果的であり、フィブリル化 SBKP が PAE/CMC のデュアルポリマーシステムとの組み合わせと共に用いられた場合、添加された成分の約 90%がシート中に保持された。そして、鉄粉 75wt%、パルプ繊維 16%、活性炭 9%を含む約 217g/m^2 のコンポジットシートを得ることができた。フィブリル化パルプ繊維を用いた場合、鉄粉集合体はワイヤー及びフェルト面のそれぞれのシート表面に均一に分布していた。そして、フィブリル化 SBKP が高い引張強度の点で最も優れていた。

参考文献

(1) 磯貝明, セルロースの材料科学, 東京大学出版（2001）

(2) 磯貝明, セルロース利用技術の最先端, シーエムシー出版(2008)

(3) セルロース学会編集, セルロースの辞典, 朝倉書店(2000)

(4) Jakob, H. F.; Fengel, D.; Tschegg, S. E.; Fratzl, P. The Elementary Cellulose Fibril in Picea abies: Comparison of Transmission Electron Microscopy, Small-Angle X-ray Scattering, and Wide-Angle X-ray Scattering Results. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8782.

(5) Somerville, C.; Bauer, S.; Brininstool, G.; Facette, M.; Hamann, T.; Milne, J.; Osborne, E.; Paredez, A.; Persson, S.; Raab, T.; Vorwerk, S.; Youngs, H. Toward a Systems Approach to Understanding Plant Cell Walls. *Science* **2004**, *306*, 2206.

(6) Raabe, D., Sachs, C., Romano. P. The Crustacean Exoskeleton as an Example of a Structurally nd Mechanically Graded Biological Nanocomposite Material. *Acta Materialia* **2005**, *53*,4281.

(7) Fan, Y., Saito, T., Isogai, A. Preparation of Chitin Nanofibers from Squid Pen β-Chitin by Simple Mechanical Treatment under Achid Conditions. *Biomacromolecules.* **2008**, *9*, 1919.

(8) Saito, T.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.-L.; Vignon, M.; Isogai, A. Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1687.

(9) Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y.; Isogai, A. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2485.

(10) Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, H., Nano-Fibrillation of Pulp Fibers for the Processing of Transparent Nanocomposite. *Applied Physics A: Materials Science and Processing.* **2007**, *89*, 2,461.

(11) Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A.N., Nogi, M.,Matsuura, T.,Hikita, M., Handa, M. Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers. *Adavanced Materials.* **2005**, *17 ,2*, 153

(12) Paakko, M., Ankerfors, M., Kosonen, A., Nykanen, S., Osterberg, M., Ruokolaine, J., Laine, J., Larsson, P.T.,Ikkala, O., Lindstrom, T. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules*. **200**7, *8*, 1934.

(13) Scott, W. E. *Principles of Wet End Chemistry*. TAPPI Press, Atlanta, 1996; p. 156, 177.

(14) Ono, H., Deng, Y., Flocculation and Retention of Precipitated Calcium Carbonate by Cationic Polymeric Microparticle Flocculants. *J.Colloid and Interface Sci.*,**1997**,*188*,183

(15) Li, D., Zhu, S., Pelton, R.H., Spafford, M., Flocculation of Dilute Titanium Dioxide Suspensions by Graft Cationic Polyelectrolytes. *Colloid Polym Sci.*,**1999**, *277*,108

(16) Alince, B., Bednar, F., van de Ven, T.G.M. Deposition of Calcium Carbonate particles on Fiber surfaces Induced by Cationic Polyelectrolyte and Bentonite. *Colloids and Surfaces*, **2001**,*190*,71

(17) Uk Cho, B., Garnier, G., van de Ven, T.G.M., Perrier, M. A Bridging Model for the Effects of a Dual Component Flocculation System on the Strength of fiber Contacts in Flocs of Pulp Fibers:Implications for Control of Paper Uniformity. *Colloids and Surfaces*, **2006**,*287*,117

(18) Ichiura, Hl; Kubota, Y.; Wu, Z.; Tanaka, H. Preparation of Zeolite Sheets Using a Papermaking Technique. Part I. Dual Polymer System for High Retention of Stock Components. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 913.

(19) Ichiura, H.; Okamura, N.; Kitaoka, T.; Tanaka, H. Preparation of Zeolite Sheet Using a Papermaking Technique. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 4921.

(20) Ichiura, H.; Kitaoka, T.; Tanaka, H. Preparation of Composite TiO_2-Zeolite Sheets Using a Papermaking Technique and Their Application to Environmental Improvement. *J. Mater. Sci.* **2002**. *37*, 2937.

(21) Fukahori, S.; Iguchi, Y.; Ichiura, H.; Kitaoka, T.; Tanaka, H.; Wariishi, H. Effect of Void Structure of Photocatalyst Paper on VOC Decomposition. *Chemosphere* **2007**, *66*, 2136.

(22) Fukahori, S.; Kitaoka, T.; Tomoda, A.; Suzuki, R.; Wariishi, H. Methanol Steam Reforming Over Paper-Like Composite of Cu/ZnO Catalyst and Ceramic Fiber. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *300*, 155.

(23) Koga, H.; Fukahori, S.; Kitaoka, T.; Nakamura, M.; Wariishi, H. Paper-Structured Catalyst with Porous Fiber-Network Microstructure for Autohermal Hydrogen Production. *Chem. Eng. J.* **2008**, *139*, 408.

第 3 章　シート構造と発熱性能の関係

3.1　緒言

少子高齢化が深刻化していく中、QOL の向上に向けて、セルフメディケーション化によるヘルスケアは今後ますます重要となってくると予測される。そのような背景の下、序論で述べたように、約 40℃の蒸気温熱で患部を温めることによって、血液の流れが良くなり、痛みの原因となる物質が除外されて痛みが緩和する、また、副交換神経が優位となりよりリラックス状態になるといった生理活性効果が明らかとされてきた[1-8]。しかしながら、既存の蒸気温熱発生体は厚みのあるマット状であるため、肩、腰、お腹、肘、膝、ふくらはぎ、目といった体のあらゆる部位に適用した場合、そのフィット性は十分でなく、使い心地は必ずしも良いものとは言えなかった。さらにその不十分なフィット性やマット状といった形状因子のため、発熱材料の部分的な偏りが発生し、その結果、発熱温度のばらつきにより、発熱しないという課題や逆に異常発熱による火傷等の懸念があった。

そこで、抄紙法を用いることによって、鉄粉、パルプ繊維、活性炭のコンポジットシート化を検討し、フィブリル化パルプ繊維[9,10]と PAE と CMC のデュアルポリマーシステムとの組み合わせにより[11-16]、シート中に鉄粉と活性炭を高担持できることを明らかとした[17]。本章では種々の比率で鉄粉、フィブリル化パルプ繊維、活性炭から構成されたコンポジットシートを調製し、そのシート構造と発熱性能について詳細な検討を行った。また、発熱性能と発熱後のシートの曲げ強度をマット状発熱体と比較した。

3.2　実験

3.2.1　試料

パルプ繊維は針葉樹漂白クラフトパルプ（SBKP）をナイアガラビーター（熊谷理機工業株式会社製）を用いて、CSF135mL に調整した。

鉄粉（RKH、同和鉱業株式会社製）の平均粒径、比表面積及びゼータ電位はそれぞれ 45μm、3m²/g、そして、-12mV であった。活性炭（カルボラフィン、日本エンバイロケミカル株式会社製）の平均粒径は 43μm、比表面積及びゼータ電位はそれぞれ 1000m²/g と-24mV であった。

PAE（WS4020、星光 PMC 株式会社製）と CMC（HE1500F、第一工業製薬株式会社製）はそれぞれカチオン及びアニオンポリマーとして使用した。コロイド滴定により測定した

PAE の荷電密度は 3.2meq/g であり、CMC の置換度は 1.30-1.45、CMC 水溶液の粘度は 2500-3500mPa･s（2%濃度、25℃）であった（メーカーカタログ値）。そして、PAE 及び CMC は 4wt%と 1wt%に希釈して、歩留まり向上剤として使用した。

3.2.2　コンポジットシート及びマットサンプルの調製方法

鉄粉、パルプ繊維、活性炭のそれぞれ重量比で 75%、15%、10%（全重量 15g）を、水道水中（1L）に添加し分散した。スラリー中の 3 成分（シート成分）の濃度は 1.5wt%/v %にセットした。そして、攪拌機（EYELA NZ-1200）を用いて、500rpm でスラリーを撹拌し、シート成分の全重量に対し、PAE と CMC をそれぞれ 1.0%、0.36%をこの順で添加した。PAE と CMC の添加の間隔は 30 秒とした。その後、100 秒間更に撹拌を続けた後、水道水で 0.1%に希釈し、250mm×250mm サイズのシートマシーン（熊谷理機株式会社製）を用いることにより抄紙に供した（Fig.2.1）。シート成分の全乾燥重量は 100%歩留まりの場合、240g/m^2 となるが、実際の坪量は、シート成分の歩留まり率に依存するため、種々に変化する。その後、抄紙で得られた湿潤ウェブをロータリードラムドライヤー（熊谷理機株式会社製）を用いて、シートの水分率が 1%以下になるよう、110℃、3 分間乾燥した。また、全シート成分の歩留まり率は、2.2.2 に従って算出した。

リファレンスとしてのマットサンプルは、窒素雰囲気下、鉄粉(63.2%)、バーミキュライト（23%）、吸水ポリマー（1.2%）、そして活性炭（12.6%）を撹拌することによって調製した。また、種々の組成や比率は市販のマットサンプルに倣って配合した。

3.2.3　コンポジットシートの発熱温度の分析

コンポジットシートを 80mm×100mm にカットして、そのシートの 2-4 枚重ね合わせた後、窒素ガスで置換したグローブボックス中において、5%NaCl 水溶液をそのシートの全重量に対して 60wt%添加した。マットサンプルについては、その全重量に対して、17.6wt%添加し、撹拌することによって粒状物を得た。そして、そのサンプルをポリエチレン製の非通気シートと通気シート（日東電工㈱製、ブレスロン 1500）で作製した袋の中に挿入し、袋の口をヒートシールして閉じて発熱体を作製した。その発熱体を JIS　S4100 に準拠した温度測定装置によって発熱温度を測定した。温度測定装置を Fig.3.1 に示す。36℃の温水循環にて一定温度に保持したステージ上にサンプルをセットし（通気シート側を上面）、そのサンプルの上に厚さ 5mm のネル（綿 100%、テックス番手 5.905 双糸）をセットして測定した。温度センサー（Resistance thermometer Pt100,Class B2 mA, チノ株式会社）は、通気シート側にセットした。

発熱シートのサーモグラフはサーモグラフィ測定装置：AVIO(型式：TVS610、アビオニックス㈱製）を用いて、測定条件：25℃～90℃の温度範囲を測定した。

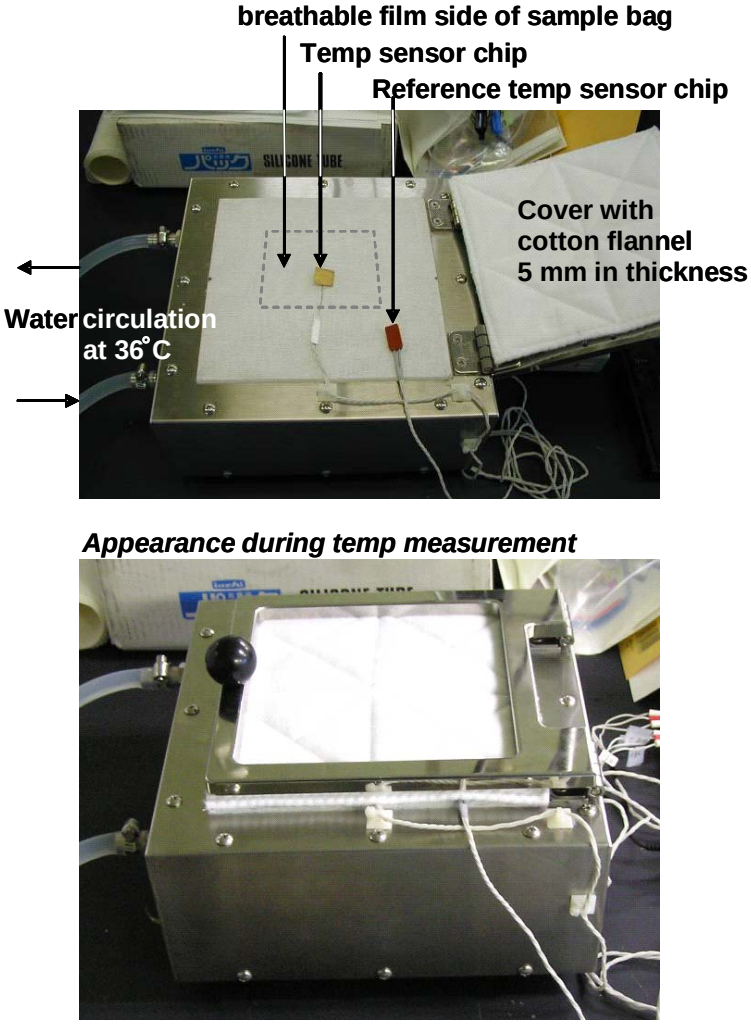


Figure 3.1 The apparatus for determination of temperature of the composite sheets or mats according to JIS S4100.

3.2.4　コンポジットシートの蒸気発生量の分析

蒸気発生量の測定には 2 種類の方法を用いた。まず一つの方法は発熱シート中の水分量の変化より算出する方法である。JIS 準拠装置(Fig.3.1)を用いて、反応５時間経過後のサンプルの重量を測定後、真空・窒素下で 110℃、1 時間乾燥し、乾燥重量を求め、反応 5 時間後の水分量を算出し、初期水分量から反応５時間後の水分量の差分をサイズ 80cm^2、5 時間における水蒸気発生量とし、単位を mg/(h･100cm^2）に変換した。発熱温度が約 40℃の低温かつ長い場合（1h 以上）はこの方法が簡便である。但し、厳密に分析するには鉄粉の酸化による重量増加分を差し引き算出しなければならない。

もう一つの方法は発熱シートから放出される蒸気量を計測する方法である。詳細を下記に記す。この方法は特に発熱温度が高く、短時間で蒸気を発生させるシートの評価に好適に用いられる。

容積 4.2L の密閉系内に 5.0L/min の乾燥空気を供給し、湿度 1 RH%以下とする試験機を準備し、その内部に水蒸気が蒸散可能なようにシートを静置して発熱させる。そして、前記密閉系内に排出される空気の湿度を湿度計で測定し、下記式(1)を用いて発熱開始後に発生する水蒸気量を求め、単位時間当たりの水蒸気量とした。ここで、 e は水蒸気圧(Pa)、es は飽和水蒸気圧(Pa：JIS Z8806 より引用)、T は温度（℃：乾球温度)、s はサンプリング周期（秒）である。

相対湿度 $U(\%RH) = (e/es)\times 100$

絶対湿度 $D(g/m^3) = (0.794\times 10^{-2}\times e) / (1 + 0.00366T)$

$= (0.794\times 10^{-2}\times U\times es) / [100\times (1 + 0.00366T)]$

単位空気容積 $P(L) = (2.1\times s) / 60$

単位時間当たりの水蒸気量 $A(g) = (P\times D)/1000$　　(1)

3.2.5　コンポジットシートの機械物性

発熱後の曲げ強度は、発熱温度が 37℃を下回った時点を発熱終了時サンプルとして、引張圧縮試験機（㈱オリエンテック社製　RTA-500）を用いた３点曲げ試験によって測定した。サンプルを支点間距離 50mm で静置し、中央部を加圧くさび（先端半径 5mm）にてクロスヘッド速度 20mm/min で押圧して行い、下記式(2)より曲げ強度を求めた。

曲げ強度（N/mm）＝最大曲げ強さ（N）/サンプル幅（50mm）　　(2)

3.2.6　振動試料型磁力計(VSM)を用いた鉄粉の有効反応率分析

VSM（東栄工業株式会社製 VSM-P7-15）はコイルに流す電流によりサンプルに磁場を印加し、サンプルの磁化量の大きさを測定する装置である。測定対象である鉄粉は強磁性であり、外部磁場を印加すると Fig.3.2 に示すような曲線を描き、磁場が大きくなると飽和する。そして、この飽和磁化量が鉄粉の質量に比例する。また、この鉄粉が酸素と反応し、鉄粉がすべて酸化鉄に変化すると飽和磁化量もほとんどゼロになる。よって発熱シート中の飽和磁化量を測定することにより、発熱シート中に含まれる純鉄粉の質量を求めることができ、その値から鉄粉の反応率が算出される(式(3))。

<測定条件>

印加磁場 10（ｋOe）＝　796（ｋA/m）,Time Constant0.03(sec),Sweep Speed 20count

鉄粉の反応率(%)＝(反応前の鉄粉の質量- 反応後の鉄粉の質量)/反応前の鉄粉の質量　(3)

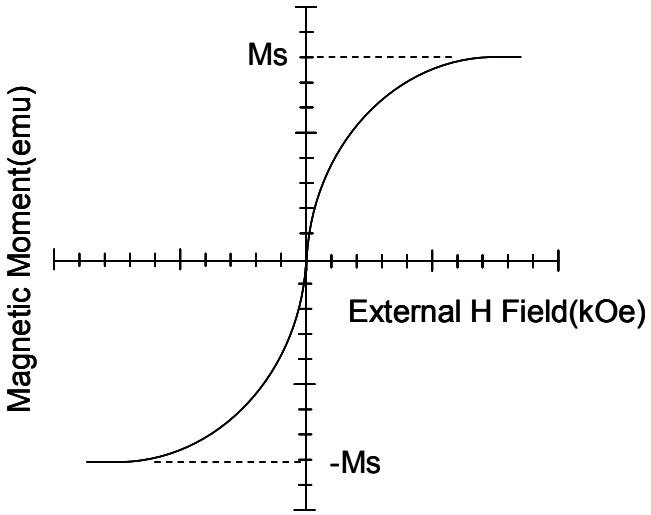


Figure 3.2 Magnetic moment - external H Field Curve(M-H curve) according to Vibrating Sample Magnetomer(VSM).

3.2.7　その他分析方法

シートの厚みは TAPPI Test Method T411 om-97(2001)に従って、厚み計（Digimatic Indicator, IDF-112type, Mitsutoyo 株製）を用いて測定し、シート密度は厚みと坪量から算出した。

シート表面の走査型電子顕微鏡写真及び反射電子像は、スパッター装置（Hitachi E-1030）を用いて、40 秒間、プラチナーパラジウムコートした後、電解放射型 SEM（Hitachi S-4300SE）を用いて、15kV の加速電圧で観察した。

シート表面の鉄粉の分析は、広角 X 線装置（RINT2500、リガク）を用いて、測定条件は CuKα　40kV,、120mA,、10deg/min、step 0.01deg で行った。

3.3　結果と考察

3.3.1 鉄粉の酸化原理

Fig.3.3 に鉄粉の酸化反応の模式図を示す。今回使用した鉄粉は通常環境下での酸化を防ぐため、鉄粉表面が酸化鉄（Fe_3O_4）の不動体皮膜で被覆されており、その被覆率は約 13%である。その Fe_3O_4 膜に酸素の存在下、NaCl 水溶液が接触すると、その不動体皮膜は Cl^- イオンと反応し、Fe^{2+}、Fe^{3+}となって水中に溶解され、不動態皮膜下の純鉄分が露出し酸化が始まる。

鉄の酸化原理は一般に次のように考えられている(式(4))[18-20]。まず、鉄に水が付着すると、鉄に電子を残して、Fe^{2+}になる。そして、水分子と水に溶けた酸素分子が電子を受け取り、OH^-ができる。Fe^{2+}と OH^-は結びついて、赤色の $Fe(OH)_3$ と変化する。さらに水中の酸素分子と反応し、Fe_2O_3 へと変化し、鉄表面に付着する（赤錆）。実際には 16 種の鉄の酸化物が知られている。

$$Fe + 6H_2O \rightarrow Fe^{2+}(H_2O)_6 + 2e^-$$

$$O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^- + 4e^-$$

$$Fe^{2+}(H_2O)_6 + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 6H_2O$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeO(OH) + H_2O$$

$$2Fe(OH)_2 + 1/2O_2 \rightarrow 2FeO(OH) + H_2O$$

$$3FeOOH + 1/2O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 3OH^- \qquad (4)$$

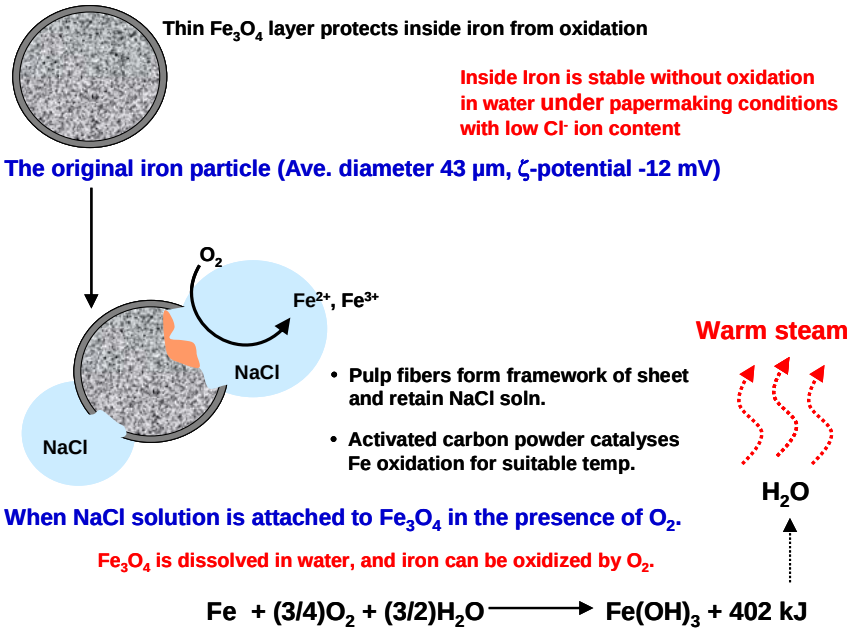


Figure 3.3 Principle of warm stream-generation from composite materials containing iron/activated carbon/NaCl solution

3.3.2　コンポジットシートの発熱及び蒸気発生能

第 2 章で記述したフィブリル化パルプ繊維と PAE/CMC のデュアルポリマーシステムを用い、鉄粉、パルプ繊維、活性炭の比率を種々変化させたコンポジットシートを調製した。そして、窒素ガスで置換したグローブボックス中で、得られたシートに 5%NaCl 水溶液を 60wt%添加し、サンプル袋に挿入後、直ちにヒートシールを行い、24 時間コンディショニングした後、発熱物性の評価に供した。Fig.3.4 に、各シートの組成比率、最大温度、40℃以上の発熱持続時間を示す。シート中の鉄粉の含有量が 70%以上の時(Sample3-5)、最大発熱温度は 40℃以上となった。さらに、40℃以上の持続時間もシート中の鉄粉の絶対量が増加するに伴い増加した。一方、鉄粉の含有率が 50%以下(Sample1,2)では最大温度が 40℃以下または 40℃以上の持続時間が極めて短かった。鉄粉の含有率が低い場合、シート中の鉄粉の絶対量を上げる必要があり、その結果、シート坪量は増加し、シートは厚くフレキシブル性に欠けるものになる。すなわち、可能な限りシート中の鉄粉の比率を増加させることが、長時間の発熱と薄くフレキシブルな発熱シートを得るために必要であることを表している。このように、抄紙プロセスにおける鉄粉の歩留まり向上はコンポジットシートの性能を左右する重要なファクターの一つである。

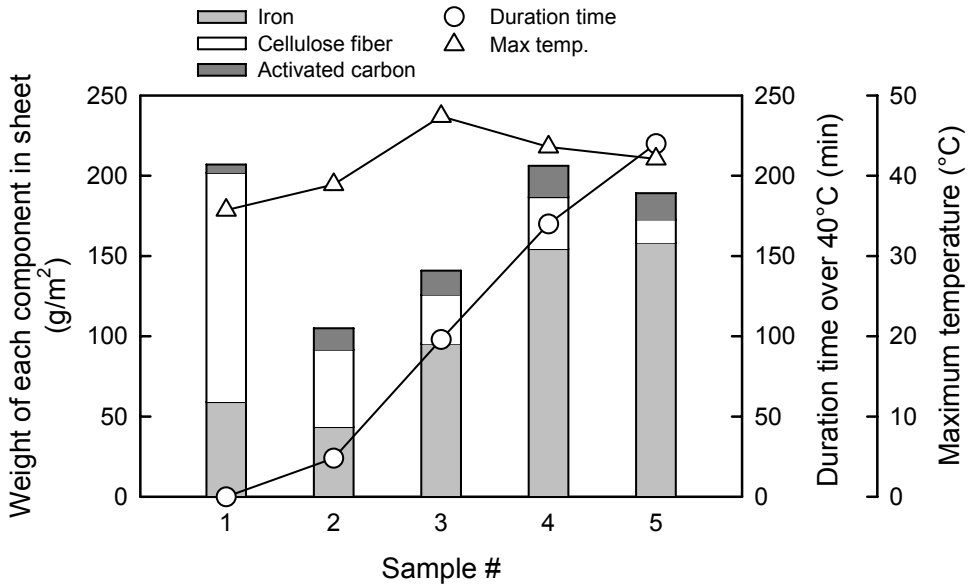


Figure 3.4 Relationships between weight ratio of the three sheet components and either duration time at temperatures of more than 40°C or maximum temperature, when exposed to air in the presence of 5% NaCl.

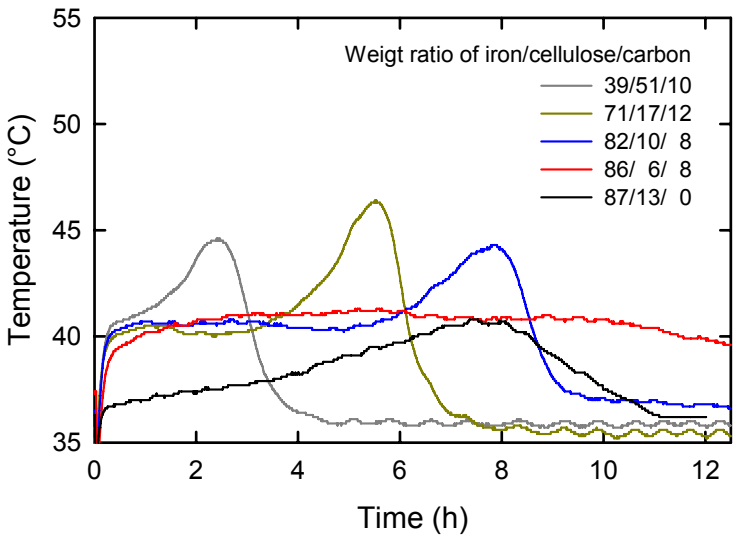


Figure 3.5 Temperature profiles of the composite sheets with different sheet component ratios, basis weights or thickness values. Determined just after exposed to air in the presence of 5% NaCl.

Fig.3.5 は坪量をほぼ一定（コンポジットシート 4 枚重ね）にし、様々な比率で調製されたコンポジットシートの温度曲線を示す。鉄粉：活性炭比率が 39：10 または 71：12（Fig.3.3 の凡例の上から 1,2 番目のライン）の時、6 時間以内で最大発熱温度は 44℃以上に達し、その後、37℃まで急激に温度低下する。このように温度曲線は不安定かつ発熱持続時間も短く、直に体と接触する温熱用具として不適切である。本コンポジットシートの場合、鉄粉/活性炭比率が 6 以下になると、活性炭の触媒により鉄粉の酸化反応が素早く進行する。また、活性炭がシート中に存在しない場合、発熱速度は極めて遅く、40℃に達するまでの時間も約 8 時間必要となり、40℃以上の持続時間も極めて短い。温度曲線が最も安定で、生理活性効果に最も優れる 40-42℃の発熱温度を実現するシートは、鉄粉：パルプ繊維：活性炭の比率が 86：6：8 から得ることができた。このように 3 成分の比率は温度曲線、最大発熱温度、発熱持続時間を決定する重要なファクターであり、抄紙プロセスにおいて、この比率を常に一定に保つシステムを構築する必要がある。その詳細については第 4 章で論ずる。

また、コンポジットシートを挿入するポリエチレン製袋の空気の通気性も最大発熱温度や発熱持続時間を決定する重要なファクターとなる。通気性の指標として、透湿度（JIS K 7129）が 5.1、1.1、0.4Kg/（m^2･day）の通気シートを用いた場合の発熱温度曲線及び蒸気発生量を Fig.3.6 に示す。ここでのデータは 3-2-4 の湿度計測法による値であり、コンポジットシートは、鉄粉：パルプ繊維：活性炭の比率が 75：10：15 を用い、坪量は 350g/m^2 である。5wt%NaCl 水溶液はシートに対して 60wt%添加した。透湿度 0.4 Kg/（m^2･day）の通気シートを用いた場合、温度曲線も安定で、40-41℃の発熱持続時間も長い。一方、透湿度が高くなるに従い、最大温度も 50℃以上と急激に高くなり、持続時間が短くなる。そして、蒸気は最大温度が高い程多く発生する。

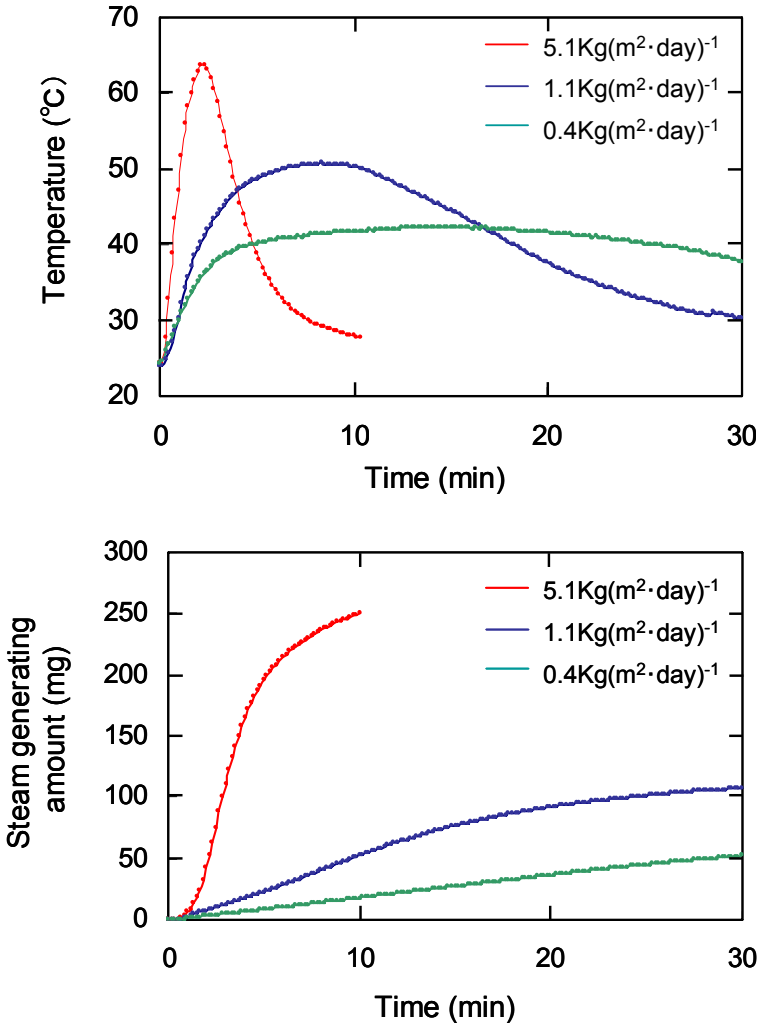


Figure 3.6 Temperature profiles and steam generating amount of the composite sheets with different moisture permeability of the breath film of the polyethylene bags.

Composite sheet of weight ratio : iron/cellulose/carbon =75/15/10.

Determined just after exposed to air in the presence of 5% NaCl.

コンポジットシートの 3 成分である鉄粉、パルプ繊維、活性炭の比率と 40℃以上の発熱持続時間の 3 角相図を Fig.3.7 に示す。また、各種データ（坪量、厚み、40℃以上持続時間、最大発熱温度）を Table.1 に示した。活性炭量がほぼ一定（5-8wt%）で、鉄粉量を多くしていくと（Sample16→15→14→13→3→4）、40℃以上の持続時間も 199 時間（Sample16）から 645 時間(Sample4)と約 3.2 倍長くなる(Fig.3.8)。鉄粉量は 35wt%から 84wt%と約 2.4 倍シート中に担持されているにもかかわらず、40℃以上の持続時間は 3.2 倍と向上し、単純に鉄粉量とは比例関係にならない。また、シート厚みはパルプ繊維が減少することにより、1.9mmから 0.8mm と約 60%も薄くなっている。つまり、コンポジットシートが高密度化され、鉄粉とパルプ繊維（NaCl 水溶液を吸収）と活性炭の接触ポイントが向上し、鉄粉の酸化反応が進行したものと推測される。

また、鉄粉量を一定（19-23wt%）にして、活性炭量を増やしていくと(Sample12→11→10)、発熱持続時間が短くなると同時に最大発熱温度が向上する（Fig.3.9）。表面材である通気シートの透湿度を高くした場合（Fig.3.6）と同じような温度曲線を示す。これは、触媒である活性炭量が鉄粉に対して多くなると、活性炭に担持されている酸素が鉄粉の酸化反応を促進するものと考えられる。また、活性炭は酸素の供給元だけではなく、電子の流れを活性化させ、酸化を向上させる役目があると言われている。

Fig.3.10 は、鉄粉、パルプ繊維、活性炭の比率が 84:8:8 のコンポジットシート(450g/m^2)を 2 枚重ね合わせた発熱シート全重量に対して、5%NaCl 水溶液量を変化（20, 40, 60, 100, 150wt%）させた場合の発熱温度曲線の挙動である。20wt%では 40℃以上の持続時間が短く、100wt%以上では発熱が起こらない。20wt%では、発熱反応に必要な水分量が不足であり、100wt%以上では、発熱シート自身の熱容量が大きくなることに加え、繊維間が水分で満たされ、酸素の供給が困難になったものと推測される。最適な発熱温度を発現する添加量は 40～60wt%であることがわかる。

Fig.3.11 は同じシートを用いて、添加量を 60wt%一定とし、NaCl 水溶液の濃度を変化させた場合の発熱温度曲線の挙動である。0%, 1 %では 40℃以上の持続時間が短い。NaCl 濃度 5%以上で発熱が進行し、15wt%が最も長い継続時間を示した。このように NaCl 水溶液中の Cl^-イオン濃度は鉄の酸化を促進させる触媒として重要な役割を担っている。

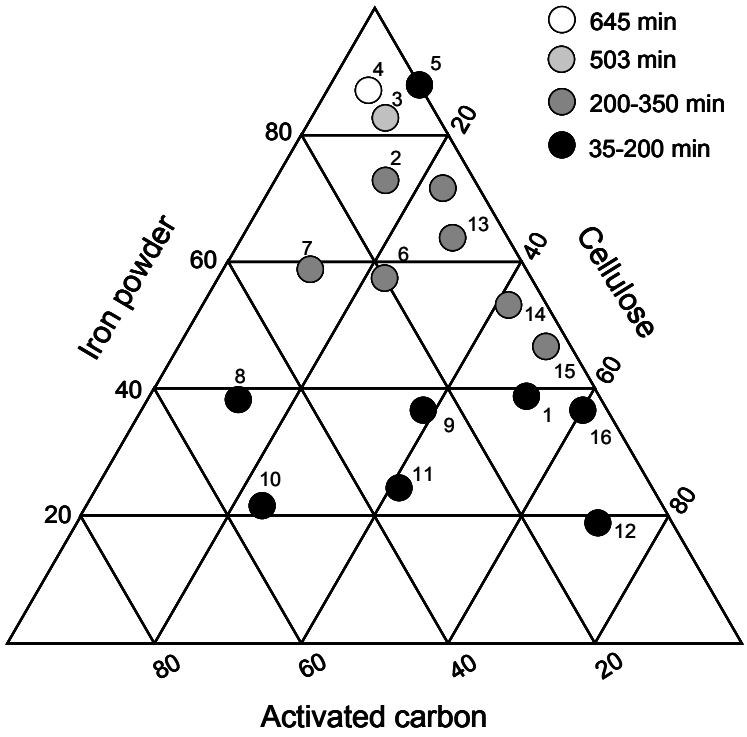


Figure 3.7 Phase diagram of duration time maintaining over 40℃ for weight ratios between iron powder, cellulose fiber and activated carbon powder in the composite sheets.

Table 3.1 Heating properties of composite sheets with different sheet component ratios.

sample	Weight ratio of composite sheets(%)			basis weight (g/m^2)	thickness (mm)	Maximum temperature(℃)	Duration over 40℃(min)
	iron powder	Cellulose fiber	activated carbon powder				
1	39	51	10	1009	2.19	44.6	174
2	71	17	12	929	1.64	46.4	351
3	82	10	8	933	1.24	44.3	503
4	86	6	8	1123	0.83	41.3	645
5	87	13	0	826	0.95	40.8	138
6	56	24	20	914	2.09	46.7	249
7	58	12	30	990	2.02	47.6	271
8	38	13	49	950	2.64	45.8	103
9	35	39	26	918	2.52	50.3	149
10	21	23	56	923	3.20	49.2	35
11	23	42	35	1024	3.29	45.7	66
12	19	71	10	1020	2.30	43.0	92
13	65	29	7	959	1.65	46.2	326
14	52	42	6	975	1.80	43.2	271
15	43	52	6	975	2.29	43.8	246
16	35	60	5	1000	1.85	42.6	199

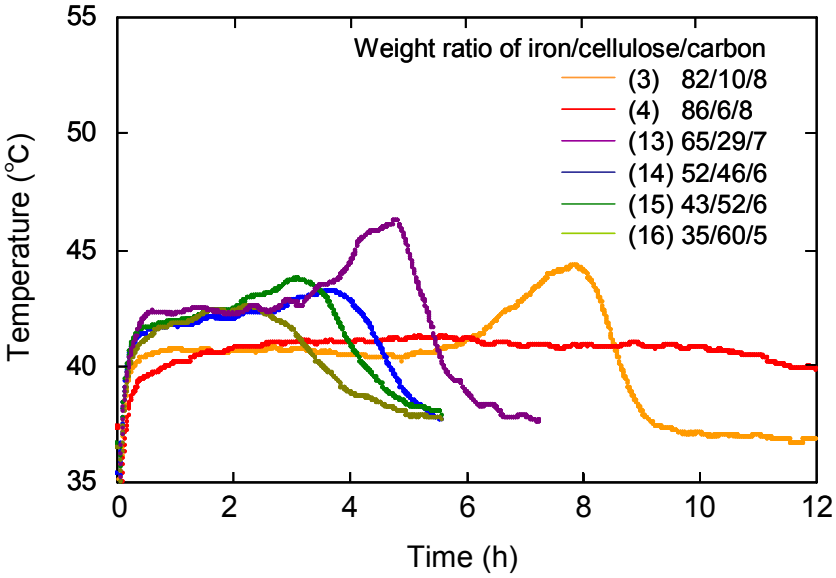


Figure 3.8 Temperature profiles of the composite sheets with different sheet component ratios, basis weights or thickness values. Determined just after exposed to air in the presence of 5% NaCl.

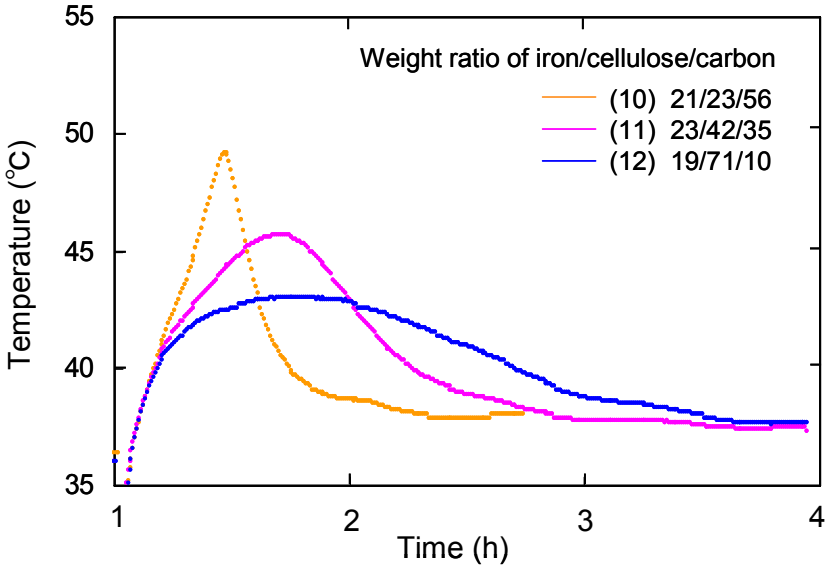


Figure 3.9 Temperature profiles of the composite sheets with different sheet component ratios, basis weights or thickness values. Determined just after exposed to air in the presence of 5% NaCl.

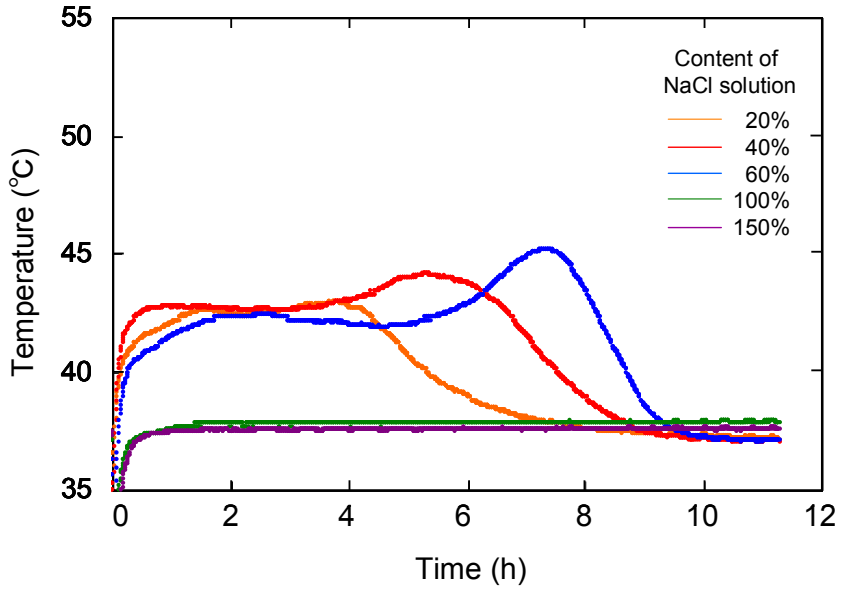


Figure 3.10 Temperature profiles of the composite sheets with different content of NaCl solution. Consistency of NaCl : 5%. Basis weight of composite sheets:350g/m^2

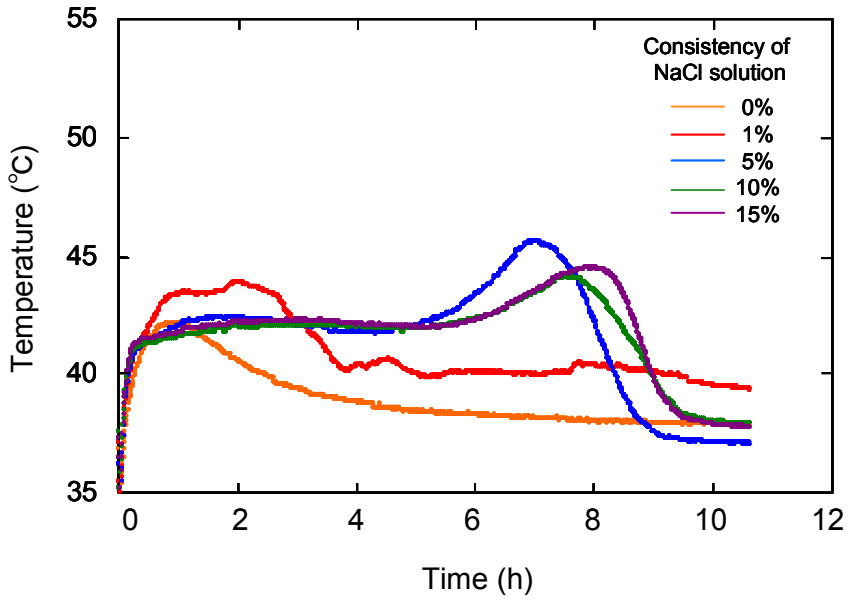


Figure 3.11 Temperature profiles of the composite sheets with different consistency of NaCl solution. Content of NaCl is 60wt% based on the total weight of composite sheets. Basis weight of composite sheets:350g/m^2

3.3.3　コンポジットシートとマットサンプルにおける発熱挙動の違い

コンポジットシートとマットサンプルに 5%の NaCl 水溶液を添加後、酸素に暴露させ、鉄粉の酸化による蒸気発生率を比較した（Fig.3.12）。ここで、コンポジットシートの鉄粉：パルプ繊維：活性炭の比率は 86：6：8 であり、種々の坪量または厚みはシートを重ねることによって調製した。また、マットサンプルは鉄粉：バーミキュライト：吸水ポリマー：活性炭の比率は 63.2：23：1.2：12.6 であり、混合物の量を任意採取し、種々の坪量のマットサンプルを調製した。そして、5%NaCl 水溶液をコンポジットシートとマットの全重量に対して、60wt%、17.6wt%添加し、3.2.4 に従って評価した。

蒸気発生率は同じ坪量で比較すると、マットサンプルよりもコンポジットシートの方がより高いことが明らかである。例えば、坪量約 1000g/m^2 のコンポジットシートは約 200mg/(h･100cm^2)の蒸気発生率を有しているのに対し、マットサンプルでは同じ蒸気発生量を達成するためには坪量は 3000g/m^2 以上も必要である。このように、コンポジットシートは蒸気を効率的に発生し、温熱用具の重量をマットサンプルと比較し大幅に削減することが可能である。

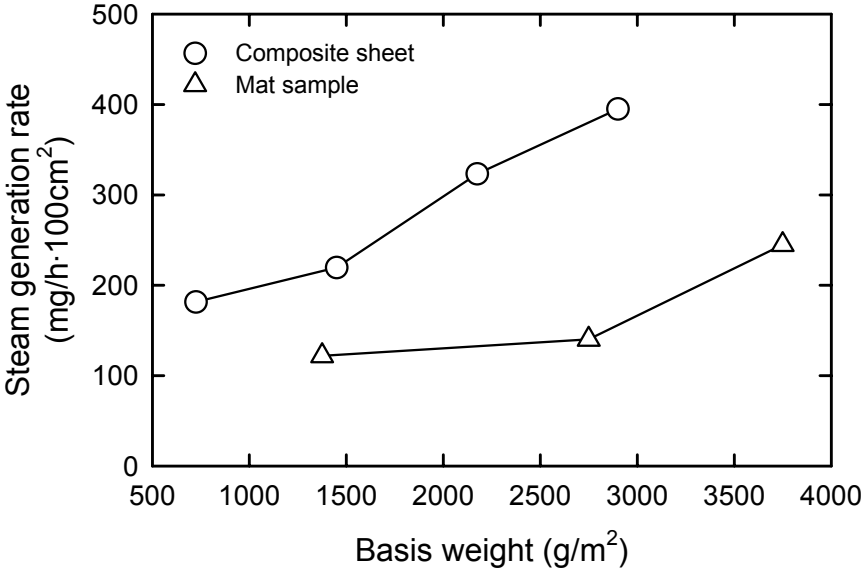


Figure 3.12 Relationships between basis weight of the composite sheets or mat samples and steam generation rate.

コンポジットシートまたはマットサンプルの坪量と厚みまたは 40℃以上の持続時間の関係を Fig.3.13 に示す。同じ坪量で比較するとコンポジットシートの厚みはマットサンプルの約半分である。このように温熱用具として適切な薄さとフレキシブル性は抄紙プロセスによって調製することが可能である。更に、40℃以上の持続時間も同じ坪量で比較するとマットサンプルの約 2 倍と長い。コンポジットシートの発熱性能はマットサンプルと比較すると明らかに優れていることが判明した。Fig.3.14 は、コンポジットシートまたはマットサンプルの厚みと蒸気発生率または 40℃以上の持続時間の関係である。Fig.3.13 と同様に、コンポジットシートは同じ厚みで比較するとより高い蒸気発生率及びより長い持続時間を有している。Fig.3.15 は発熱シート表面のサーモグラフの映像と蒸気発生の様子である。シート表面は 40±1℃で均一な温度分布であることがわかる。この均一な温度分布は均一な厚みと鉄粉と活性炭がパルプ繊維マトリックスに均一に担持されたことにより達成された。

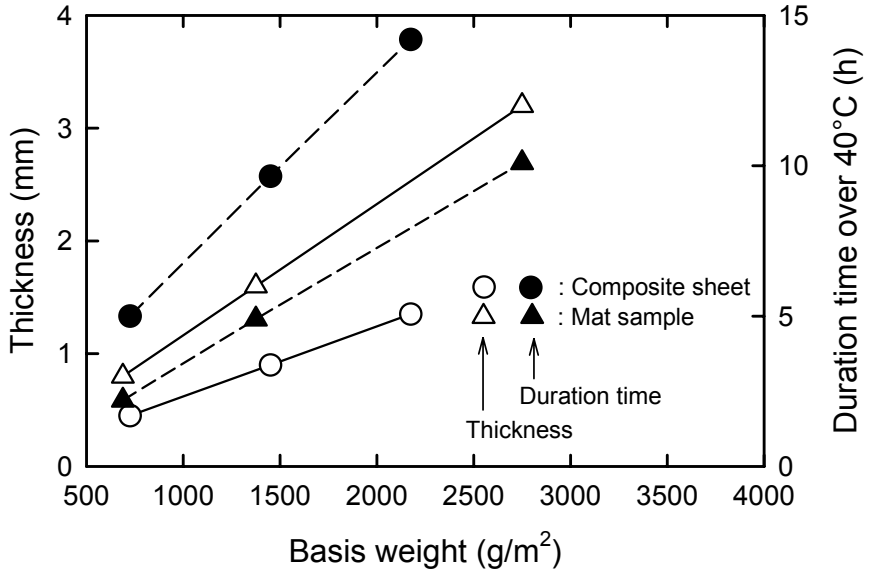


Figure 3.13 Relationships between basis weight of the composite sheets or mat samples and either thickness or duration time at temperatures of more than 40°C. Determined just after exposed to air in the presence of 5% NaCl.

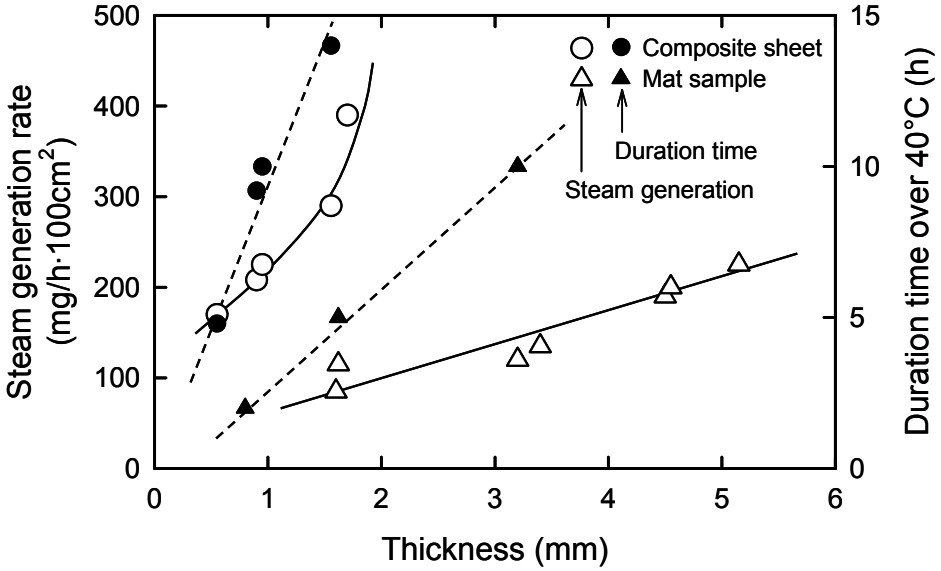


Figure 3.14 Relationships between thickness of the composite sheets or mat samples and either steam generation rate or duration time at temperatures of more than 40°C. Determined just after exposed to air in the presence of 5% NaCl.

これらの実験に供したコンポジットシートの密度は約 1.5g/cm^3 である。一方、マットサンプルの密度は 0.8g/cm^3 であった。このようにコンポジットシートの体積は同じ坪量において、マットサンプルと比較して減らすことができ、このことは、温熱用具として、体にフィットするフレキシブル性と曲げ性を実現するために極めて重要なポイントである。蒸気発生率と発熱持続時間は、鉄粉集合体のサイズやそのサイズ分布、シート中でのそれらの分布、そして、鉄粉と鉄粉の酸化触媒である活性炭間における位置的相互作用によって左右される。第 2 章で述べたように、抄紙プロセスによって、3 成分がスラリー中でよく分散され、鉄粉の高含有率を有するコンポジットシートは、そのシート中において、鉄粉と活性炭の小さな集合体がパルプ繊維マトリックスに均一な分布状態で担持され、鉄粉と活性炭はシート中でお互いに密に接触している。このようなコンポジットシートの特長ある構造がマットサンプルと比較して、優れた発熱性能をもたらしたものと推測される(Fig.3.16)。

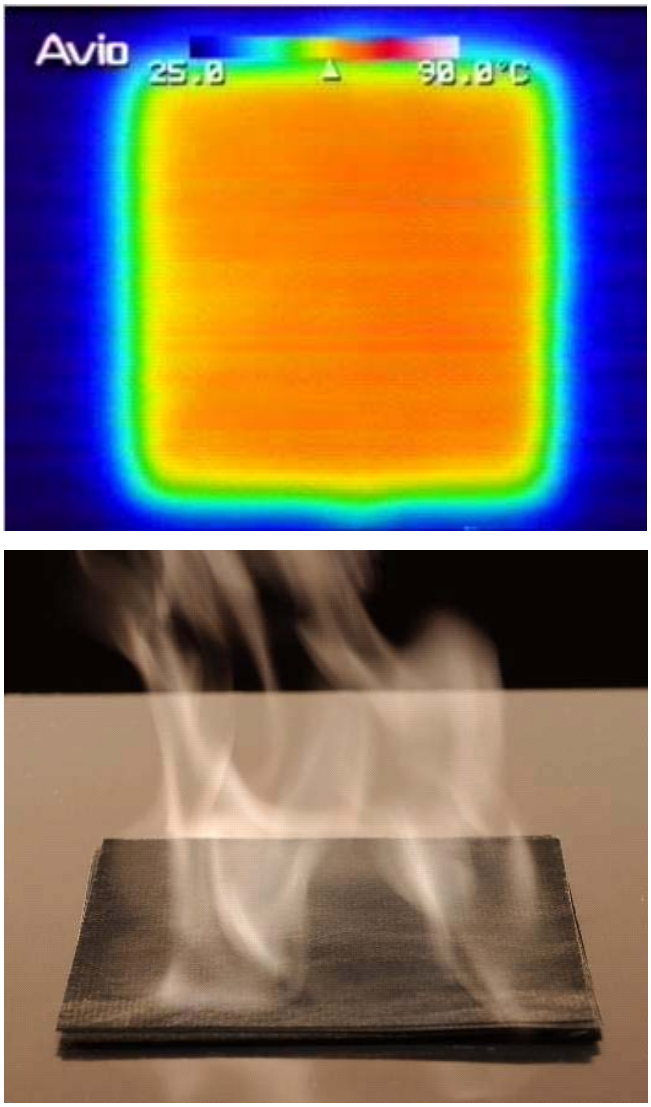


Figure 3.15 Thermographic image of a steam-generating sheet.

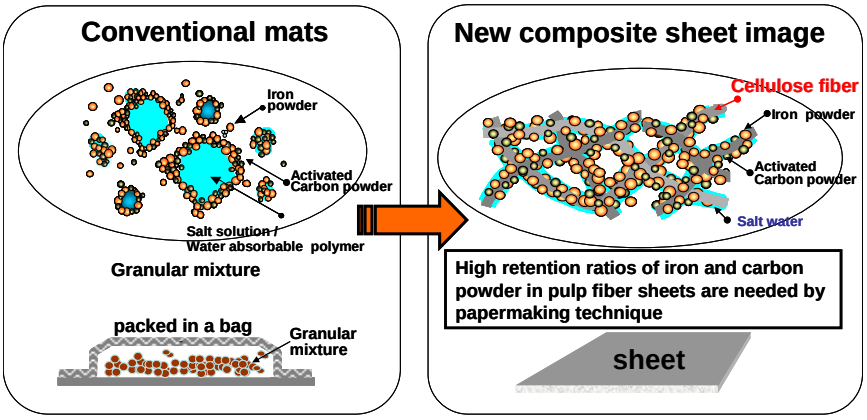


Figure 3.16 Compared with conventional mats and new composite sheet image.

Fig.3.17 は、振動試料型磁力計(VSM)を用いて、コンポジットシートとマットサンプルの鉄粉の反応率を分析した結果である。コンポジットシート中の鉄粉がマットサンプルと比較して約 2 倍酸化されていることが判明した。これは抄紙プロセスによって形成された構造が鉄粉の酸化のための優れた反応場として作用したことを支持する結果である。

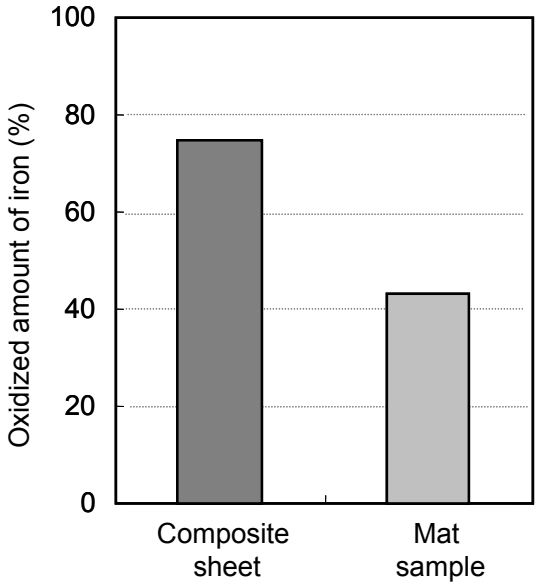


Figure 3.17 Oxidized amount of iron in composite sheet and mat sample.

3.3.4　発熱後のコンポジットシートの物性

鉄粉を含む温熱用具の実用的課題の一つは、発熱反応の進行に伴い硬くなることである。硬くなった温熱用具は体に接触すると快適性を損ない、フィット性も乏しくなるため、体への熱の伝達も低くなる。Fig.3.18 に酸化反応開始から経時における曲げ強度と鉄粉の反応率の関係を示す。酸化反応の進行に伴い、鉄粉の反応率は上昇し、同時にシートの曲げ強度は直線的に増加する。鉄粉の反応率は 9 時間以降、約 80%で平衡となるが、曲げ強度はさらに増加している。発熱反応前と発熱後 8 時間経過後のコンポジットシートの表面状態を SEM と反射電子像で観察した結果を Fig3.19 に示す。反応前のシートの鉄粉集合体は派ルプ繊維や活性炭とは分離した状態で存在している。一方、発熱後のシート表面は花弁状の酸化鉄でほぼ全面が覆われていた。

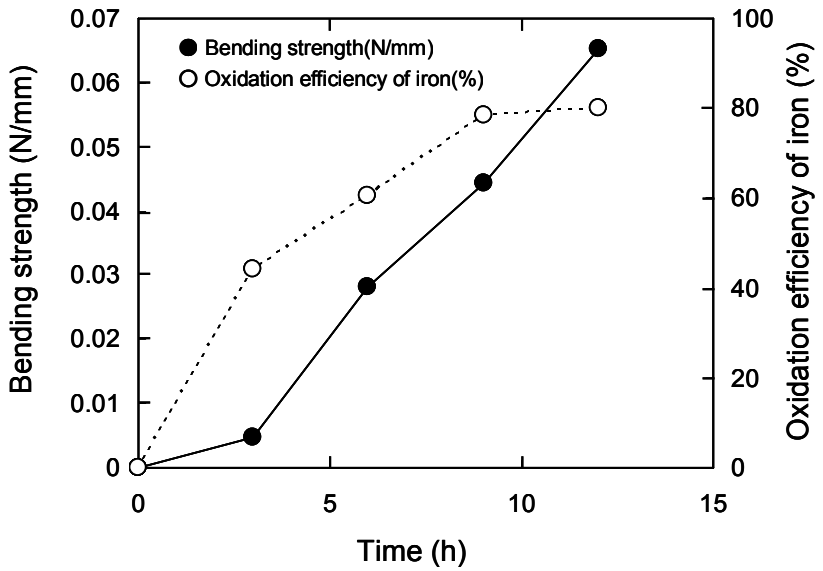


Figure 3.18 Relationships between duration time and either bending strength or oxidation efficiency of iron, when exposed to air in the presence of 5% NaCl.

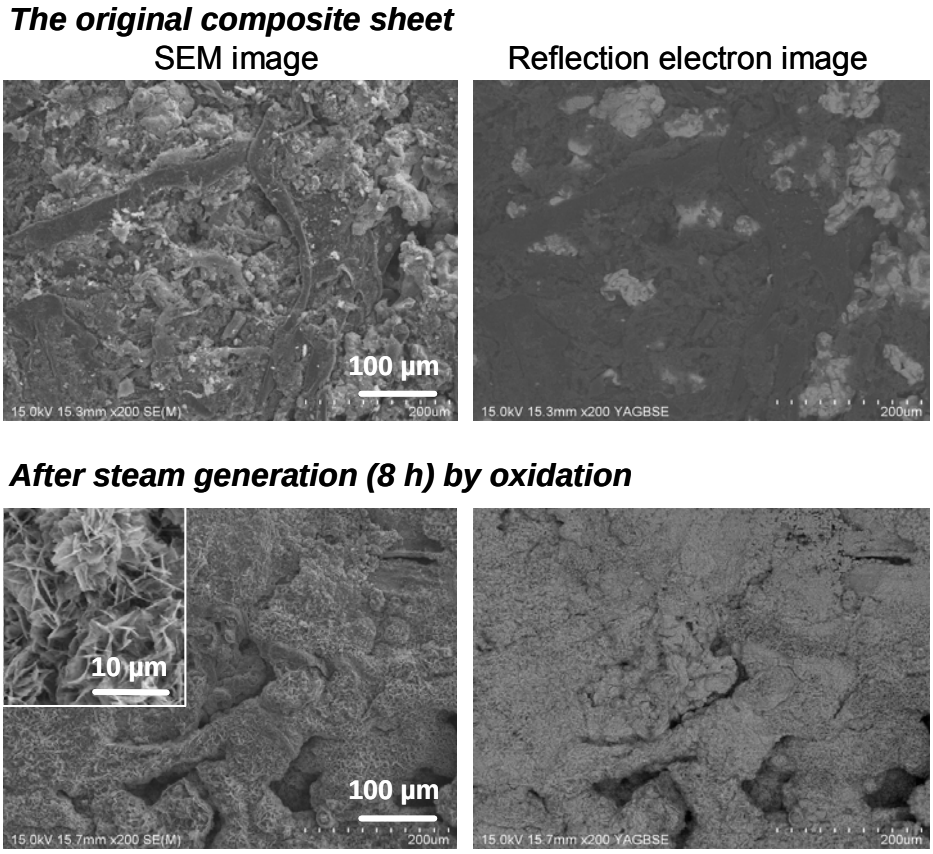


Figure 3.19 SEM and reflection electron images of the surfaces of the original composite sheet and that after steam generation for 8 h.

鉄化合物は 5%NaCl 水溶液中で Fe^{2+}、Fe^{3+}となって溶け出し、酸化による発熱と共に $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ のような水和構造を経て、酸化鉄へと変化していく。このように鉄粉は酸化によって溶解し、シート表面上に連続した酸化鉄の硬い層を形成する。発熱反応前後のシートのX線回折において、反応前ではセルロース結晶 I 型と Fe が主に観察され、Fe_3O_4 と goethite（α-FeO(OH)）が少し観察されたが、反応後ではセルロース I 型と Fe のピークが全く消え、Fe_3O_4 と α-FeO(OH)、lepidocrocite(γ-FeO(OH))がそのほとんどを占めた（Fig.3.20）。海水中における Fe の酸化では akaganeite(β-FeO(OH))が生成しやすいと言われているが、コンポジットシートでは、γ-FeO（OH)が多かった。また、酸化反応過程での X 線回折強度の変化を追った結果、Fe 強度は明らかに減少しているものの、Fe_3O_4 と α-FeO(OH)の強度増加はほとんど見られていない。そのことから反応過程で生成される酸

化鉄はアモルファスであることが示唆された。酸化鉄の結晶構造、シート中でのそれらの分布、生成状態、他の成分との相互作用等のより詳細な定量定性分析は発熱後のコンポジットシートを軟らかくするための有益な情報を提供するであろう。

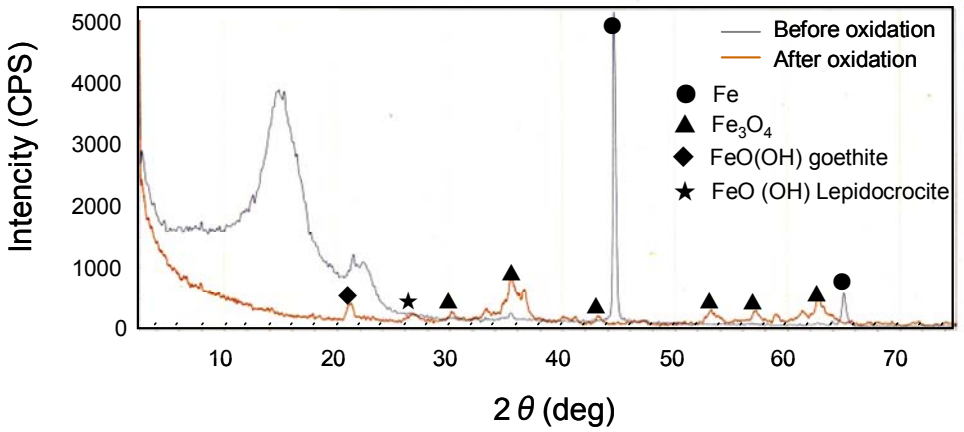


Figure 3.20 X-ray diffraction patterns of composite sheets before and after oxidation.

Fig.3.21 はコンポジットシートとマットサンプルの発熱反応 8 時間後の曲げ強度の結果である。反応前のシートとマットサンプルはほぼ同じ曲げ強度（0.0066N/mm と 0.0075N/mm）を有していたが、反応後はそれぞれ 0.059N/mm と 0.23N/mm と増加した。反応後の曲げ強度の増加率はマットサンプルよりもシートの方が小さい。しかしながら、反応後の曲げ強度は反応前の約 9 倍である。この反応後のシートの硬さは今後の大きな課題である。

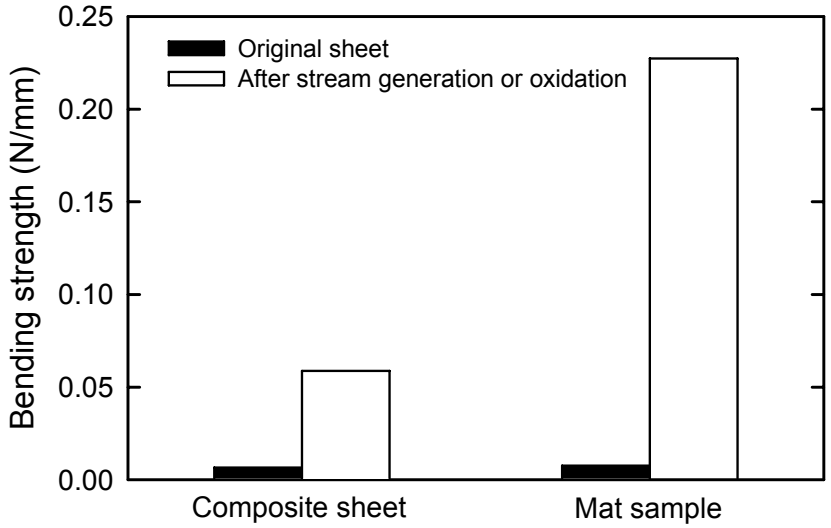


Figure 3.21 Bending strength of the composite sheet and mat sample before and after steam generation for 8 h by oxidation of iron.

3.4　まとめ

鉄粉、パルプ繊維、活性炭の比率が 86：6：8 のコンポジットシートに、5%NaCl 水溶液を 60wt%添加することにより、40-42℃の最適な温度曲線と最も長い 40℃以上の持続時間（>10h）を達成した。発熱の持続時間はシート中の鉄粉量が減少するに従い短くなった。最適な範囲よりも鉄粉含有量が少ない場合、最大発熱温度は>44℃、または<40℃となり、持続時間も 6 時間以内であった。得られた結果に基づき、鉄粉、パルプ繊維、活性炭の 3 角相図を作成した。これにより 3 成分の最適な比率の範囲は極めて狭いことが明らかとなった。この結果はシート中の 3 成分の比率の安定化とスラリー中の 3 成分の歩留まり率を向上させるための抄紙プロセスのより高度な制御の重要性を示した。

また、コンポジットシートとマットサンプルを同じ坪量でその性能比較を行った結果、コンポジットシートは、高い蒸気発生率、40℃以上の長時間発熱、そして薄さを有していた。この優れた発熱性能はコンポジットシート特有の構造、つまり、NaCl 水溶液を含有するパルプ繊維マトリックスに鉄粉と活性炭が密に担持され、パルプ繊維が形成する多孔構造によって酸素の供給も均一であり、NaCl 水溶液中に鉄粉から Fe^{2+}、Fe^{3+}が溶出し、パルプ繊維に拡がり酸化鉄へと成長することで酸化反応が効率良く進行されたものと考えられた。発熱後のシートは反応前のシートよりも硬くなり、シート表面は酸化鉄の膜で覆われていた。しかしながら、発熱後の曲げ強度はマットサンプルよりも低かった。

参考文献

(1) Melzack, R.; Wall, P. D. Pain Mechanisms: A New Theory. *Science* **1965**, *150*, 971.

(2) Goto, E.; Monden, Y.; Takano, Y.; Mori, A.; Shimmura, S.; Shimazaki, J.; Tsubota, K. Treatment of Non-Inflamed Obstructive Meibomian Gland Dysfunction by an Infrared Warm Compression Device. *Br. J. Ophthalmol.* **2002**, *86*, 1403.

(3) Mori, A.; Shimazaki, J.; Shimmura, S.; Fujishima, H.; Oguchi, Y.; Tsubota, K. Disposable Eyelid-Warming Device for the Treatment of Meibomian Gland Dysfunction. *Jpn J. Ophthalmol.* **2003**, *47*, 578.

(4) Takahashi, Y.; Igaki, M.; Suzuki, A.; Takahashi, G.; Dogru, M.; Tsubota, K. The Effect of Periocular Warming on Accommodation. *Ophthalmology* **2005**, *112*, 1113.

(5) Oda, H.; Igaki, M.; Suzuki, A.; Tsuchiya, S.; Nagashima, Y.; Yamday, Y.; Kanosue, K. Effects of the Application of Heat and Steam Generating Sheet (I) to the Lumbar Region on Physiological Responses. *Jpn J. Physiol.* **2005**, *55*, S188.

(6) Nagashima, Y.; Application of Heat and Steam Generating Sheet to the Human Body (II) Physiological Responses of the Sheet Applied to the Abdominal Region. *Jpn J. Physiol.* **2005**, *55*, S189.

(7) Izawa, R.; Sakamoto, I.; Igaki, M.; Suzuki, A.; Shimizu, H.; Kida, N.; Tanabe, Y.; Iseki, M.; Miyazaki, T. Effects of Medical Device, PCH-SS, on Chronic Low Back Pain. *Pain Clinic* **2005**, *26*, 1128.

(8) Nagashima, Y.; Oda, H.; Igaki, M.; Suzuki, M.; Suzuki, A.; Yada, Y.; Tsuchiya, S.; Suzuki, T.; Ohishi, S. Application of Heat-and Steam-Generating Sheets to the Lumbar or Abdominal Region Affects Autonomic Nerve Activity. *Auton Neurosci-Basic* **2006**, *126-127*, 68.

(9) Scott, W. E. *Principles of Wet End Chemistry*. TAPPI Press, Atlanta, 1996; p. 156, 177.

(10) Herrick, F. W.; Casebier, R. L.; Hamilton J. K.; Sandberg, K. R. Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility. *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* **1983**, *37*, 797.

(11) Ichiura, Hl; Kubota, Y.; Wu, Z.; Tanaka, H. Preparation of Zeolite Sheets Using a Papermaking Technique. Part I. Dual Polymer System for High Retention of Stock Components. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 913.

(12) Ichiura, H.; Okamura, N.; Kitaoka, T.; Tanaka, H. Preparation of Zeolite Sheet Using a Papermaking Technique. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 4921.

(13) Ichiura, H.; Kitaoka, T.; Tanaka, H. Preparation of Composite TiO_2-Zeolite Sheets Using a Papermaking Technique and Their Application to Environmental Improvement. *J. Mater. Sci.* **2002**. *37*, 2937.

(14) Fukahori, S.; Iguchi, Y.; Ichiura, H.; Kitaoka, T.; Tanaka, H.; Wariishi, H. Effect of Void Structure of Photocatalyst Paper on VOC Decomposition. *Chemosphere* **2007**, *66*, 2136.

(15) Fukahori, S.; Kitaoka, T.; Tomoda, A.; Suzuki, R.; Wariishi, H. Methanol Steam Reforming Over Paper-Like Composite of Cu/ZnO Catalyst and Ceramic Fiber. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *300*, 155.

(16) Koga, H.; Fukahori, S.; Kitaoka, T.; Nakamura, M.; Wariishi, H. Paper-Structured Catalyst with Porous Fiber-Network Microstructure for Autohermal Hydrogen Production. *Chem. Eng. J.* **2008**, *139*, 408.

(17) Kumamoto, Y.; Ishikawa, M.; Kawajiri, H.; Isogai, A. Steam-Generating Composite Sheets Prepared Using Techniques in the Papermaking Process.1. Effective Retention of Iron Powder in a Sheet Using Fibrillated Cellulose Fibers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, *48*, 9922.

(18) 藤井哲雄, 初歩から学ぶ防錆の科学, 工業調査会

(19) 金属なんでも小事典, ウォーク編著, 講談社

(20) 第 4 版 電気化学便覧, 電気化学協会編, 丸善株式会社

第４章　　デュアルポリマーシステムを用いた鉄粉の歩留まり効果

4.1　緒言

第 2 章では、抄紙法によるパルプ繊維を基材とした粒子担持コンポジットシートの研究を行い、パルプ繊維のフィブリル化とカチオン性とアニオン性の 2 種のポリマーによるデュアルポリマーシステムをそのフィブリル化パルプ繊維に適用することによって、パルプ繊維マトリックスに鉄粉を高比率で担持できることを明らかにした。また、その得られたコンポジットシートは、シート中への鉄粉の含有率の増加に伴い、発熱性能が向上しかつシートのフレキシブル性も向上した。さらに、従来のマットサンプルと同坪量で比較した場合、約 2 倍の優れた発熱性能（40℃以上の発熱継続時間）を示した。これは、フィブリル化パルプ繊維マトリックスに、鉄粉及び活性炭が均一かつ高密度で担持され、酸化反応に適した反応場の形成によるものと推測された。そこで、本章ではパルプ繊維に密度の高い鉄粉がなぜ高比率で担持できるのか、その歩留まり機構を解明することを目的に種々の解析を行った。

ウェットエンドでのパルプ繊維、微細繊維、フィラー、歩留まり向上剤は粗大粒子分散系及びコロイド粒子分散系の混合系である。Ostwald の定義（粒子の大きさが 1nm～1μm）からは外れる部分もあるが、界面化学的には、コロイド物質として取り扱うことができる。パルプ繊維やフィラーの表面は水中で負に帯電しており、これらの表面に密接して反対の電荷のスターン層が形成されている。さらにその外側には正負の電荷が混在する拡散層で取り囲まれ、このスターン層と拡散層の 2 つで電気二重層を形成している。粒子の表面電荷はこのスターン層の存在により測定不可能であるため、これに代わる量として、スターン層と拡散層の境界面のずり面におけるみかけの電位が用いられる（ζ電位）。同じ電荷を持つ粒子同士は電気的に反発し、その絶対値が大きい程分散され、反対に電荷を中和すると粒子間の反発力が減少し凝集する [1)]。

コロイド粒子間の凝集・分散は粒子間に作用するファンデルワールス力と粒子－溶液界面に形成する電気二重層を考慮した Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO)理論によって、定量的に議論されるようになり、その理論は異種粒子間の相互作用に関するヘテロ凝集理論へと拡張されている [2)]。DLVO 理論では、分散安定性はファンデルワールス引力と粒子表面に形成されている電気二重層間の相互作用によって発生する静電斥力のバランスによって決まる。すなわち、粒子間に作用する全ポテンシャルエネルギーV_T は次式で表

される。$V_T=V_A+V_R$、V_Aはファンデルワールス引力のポテンシャルエネルギーで、V_Rは静電的ポテンシャルエネルギーである。V_Aは粒子と分散媒によって決まり、外部からのコントロールは不可能であるため、ウェットエンドでは、歩留まり向上剤により、V_Rをコントロールし、V_Tを制御する必要がある。V_Tの制御、すなわち、ここではフロキュレーションの制御のことを意味し、歩留まり作用に大きく関係している[1)]。

一般にパルプ繊維と粒子の歩留まりを向上させるのはろ過と吸着の２つの作用と考えられている。ろ過はワイヤー上に繊維が堆積されていく過程で行われ、吸着は微細な粒子を繊維表面に吸着させ歩留まりを向上させる。ワイヤーの目開きは通常 150μm 程度であるから、酸化チタンのような微小粒子（0.1-0.2μm）を歩留まりさせるには吸着作用を向上させる必要がある。

吸着作用を向上させ、歩留まりを高めるためには、凝結（coagulation）と凝集（flocculation）をうまく制御することが重要である。凝結とは、低分子で高電荷密度の塩類やポリマーによって中和させたフロックのことであり、弱いせん断で壊れてしまうが、せん断を止めるとファンデルワールス力により再結合しもとのフロックに戻るフロックのことをいう。繊維などの負電荷粒子に少量添加するとポリマーの分子鎖が粒子表面に吸着されて、部分的に正電荷をもったパッチが形成される。このパッチ部分に他の負電荷粒子が結合して凝結が起こる。凝集とは、粒子間の架橋による強い凝集が主となり、架橋によって生じるフロックは強固であるが、一旦壊れるともとには戻らない。架橋の目的で加える歩留まり向上剤には一般的に高分子量で低電荷密度のポリマーを用いる。粒子表面に吸着された部分をトレイン、溶液中にある途中部分をループ、外に伸びた部分をテールと呼び、粒子間を架橋する構造をとる。

この凝結と凝集を制御したシステムがデュアルポリマーシステムであり、２種類のポリマーを組み合わせて使う。例えば、まず、低分子量、高電荷密度のカチオンポリマーを用いてパッチを形成させ、そこに、高分子量、低電荷密度のアニオンポリマーを加えると、正電荷のパッチに長鎖のアニオンポリマーが強く吸着されて、そのテイルが他の粒子と同様な正電荷パッチを捕えて架橋することにより強固なフロックを形成することができる[3)]。

パルプ繊維上へのカチオン性ポリマーの吸着挙動には、ポリマーの分子量、荷電密度、コンフォメーション、また、分散媒の pH、温度等が大きく関与する。パルプ繊維と歩留まり向上剤の相互作用に関して、田中らは荷電密度の異なる PAM のパルプ繊維への吸着特性を調べ、荷電密度の高い PAM は平坦に近い状態で吸着し、パルプ繊維の細孔に浸透すること、逆に荷電密度の低い PAM はパルプ繊維表面で液中に突き出たループやテイルが存在す

るといったコンフォメーションの相違を報告している[4,5]。

van de Ven らはパルプ繊維へのポリエチレンイミン（PEI）の吸着実験を行い、分子量が高い場合と低い場合では吸着が飽和に達するまでの添加量が異なり、分子量が高い場合、添加量は少量で飽和に達することや分子量分布が広い場合は、高分子量の PEI 間に低分子の PEI が吸着するモデルを提案している。また、pH も吸着量に影響を与え、pH6 と pH10 では、pH10 の方が吸着量が高いことを示した。これは pH の上昇により、PEI の分子間電荷反発が減少して分子の慣性半径が小さくなり、同時にパルプ繊維の膨潤性が増加する結果、パルプ繊維の細孔内へ浸透して吸着するポリマー量が増えたことに起因している。pH に影響されにくい 4 級アンモニウム塩を有するポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド（PDADMAC）もまた、pH の上昇によりパルプ繊維への吸着量が増加する。これは繊維表面のアニオン荷電が増加し、静電相互作用が吸着の駆動力となっている[6]。

また、パルプ繊維の表面荷電を変化させ、ポリマーとの吸着挙動解析について、磯貝らは、カルボキシル基をノニオン性のメチルアミド基に変換して、カルボキシル基をブロックすると、アルキルケテンダイマー（AKD）粒子の吸着性が低下し、サイズ性が発現しないことや PAE 分子やデンプン誘導体の吸着量が低下することを示した[7-9]。そして、北岡らは、TEMPO 触媒酸化によって、カルボキシル基を多量に導入したパルプ繊維は PAE 分子の吸着性が向上することを示し、カルボキシル基の存在が歩留まりに大きく寄与していることを明らかにした[10]。その他、ポリマーとの相互作用の研究として、パルプ繊維とデンプンや CMC の吸着作用[11-15]、蛍光ポリマーによるパルプ繊維への吸着部位の観察[16]、アルミニウム化合物のパルプ繊維への吸着挙動解析[17,18]が報告されている。

日本におけるパルプ繊維と粒子の相互作用に関する研究は、久保島らによって最初に報告された。動的条件下でパルプ繊維とゼオライトの相互作用を画像解析によって調べ、パルプ繊維のネットワーク構造に粒子が架橋または物理的捕捉により定着し、次に粒子の凝集体が成長していくことが示されている[19,20]。さらに、桂らはパルプ繊維と炭酸カルシウムからなるスラリーに微細繊維を添加した場合、歩留まりが向上すること明らかとした。これは微細繊維の存在による繊維比表面積の増加やウェットマットの緻密化によるものである[21,22]。

Pelton らは、パルプ繊維と粒子の相互作用を DLVO 理論だけでは説明するのは無理があるとし、その理由をパルプ繊維の表面電位は高々-15mV であり、凝集の閾値と言われる±10mV に近いことをあげた。そして、酸化チタン等が紙に担持されやすいのは、パルプ表面を覆っている負帯電の高分子鎖ブラシの振る舞いが支配的であると報告している[23]。その

他、パルプ繊維と酸化チタン、炭酸カルシウム等の歩留まり挙動とその解析及び新たな歩留まりシステムが数多く報告されている[24-28]。

以上の背景から、本章では、パルプ繊維へのポリマーの吸着挙動、ポリマーのキャラクタリゼーションと歩留まりの関係、また、パルプ繊維表面の改質として、フィブリル化、カルボキシル基導入パルプ繊維、セルロースナノファイバーの添加による歩留まり挙動を解析し、パルプ繊維と鉄粉の歩留まり機構の解明を行った。

4.2　実験

4.2.1　試料

パルプ繊維は針葉樹漂白クラフトパルプ（SBKP）をナイアガラビーター（熊谷理機工業株式会社製）を用いて、任意の CSF に調整した。

鉄粉（RKH、同和鉱業株式会社製）の平均粒径、比表面積及びゼータ電位はそれぞれ 45μm、3m²/g、そして、-12mV であった。活性炭（カルボラフィン、日本エンバイロケミカル株式会社製）の平均粒径は 43μm、比表面積及びゼータ電位はそれぞれ 1000m²/g と-24mV であった。

4.2.2　歩留まり向上剤

本研究で用いたカチオンポリマーの分子構造を Fig.4.1 示す。

ポリアミドアミンエピクロロヒドリン樹脂（PAE）

アジピン酸とジエチレントリアミンを縮合させたポリアミドアミンプレポリマーにエピクロロヒドリンを付加させ、65-70℃に加熱することによりこのポリマー特有の４員環のアゼチジニウム基（４級アンモニウム塩）を形成させたカチオン性ポリマーであり、主に湿潤紙力強化剤、定着助剤として使用される [1)]。また、最近の SEC-MALS による解析から、複雑な架橋分子で不均一な化学構造を有し、幅広い分子量分布を有していることなどもわかってきた [29)]。紙の湿潤発現機構は PAE 自身の自己架橋によるもの、パルプのカルボキシル基と PAE のアゼチジニウム間でのエステルが支配的であるなどの報告があり、アゼチジニウム基による化学構造変化が要因となっていることが明らかとなっている [30,31)]。一方、エピクロロヒドリン由来の副反応として有機塩素化合物を含んでいるため、安全性の面での問題が残るが、現時点では PAE よりも優れた湿潤紙力剤は開発されていない。PAE 以外の湿潤紙力剤としては、ポリビニルアミン、キトサン、アルデヒド基を分子内に有するグリオキザール変性 PAM、ジアルデヒドデンプン等がある。

サンプルは WS4020、WS4030（星光 PMC 株式会社製）、G3X-CEL（理研グリーン株式会社製）を用いた。

ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド（PDADMAC）

直鎖状の高分子であり、4 級アンモニウム塩を側鎖に持つため、中性でもカチオン性を維持することができる。高分子量タイプでは架橋構造となることも報告されているが、低分子量タイプは、ピッチコントロール剤やデュアルポリマーシステムのカチオンポリマーと

して、高分子量のアニオン性ポリアクリルアミドと併用して使用される。
サンプルは Average molecular weight：very low、low、medium、high (Aldrich 株式会社製)を用いた。

ポリエチレンイミン（PEI）

縮合系高分子で、直鎖状、または少量のエピクロロヒドリンにより架橋構造を呈している。PEI のアミノ基の１級、２級、３級の存在比率は１：２：１である。主に pH4.5-7.0 の酸性環境下で使用される。
サンプルは下記のものを用いた。
Average molecular weight :600、1800、10000、100000（和光純薬工業株式会社製）
Average molecular weight :70000（純正化学株式会社製）

ポリビニルアミン（PVAm）

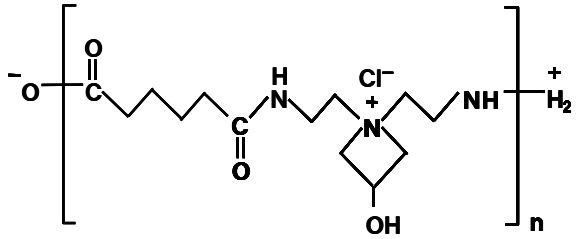
ビニルホルムアミドを重合し、ポリビニルホルムアミドにした後に、加水分解されることでポリビニルアミンが合成される。PAM 同様に大型分子で PEI 同様の高い荷電密度を得ることができる。凝結剤、湿潤紙力強化剤として使用されている。
サンプルは VSH、VMP、VFH（星光 PMC 株式会社製）を用いた。

ポリトリメチルメタクリロキシエチルアンモニウムクロリド（PTMMAC）

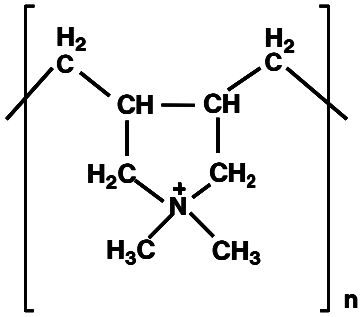
代表的なカチオン性モノマーのジメチルアミノエチルメタクリレートの 4 級化モノマーをラジカル重合で合成し精製したものを用いた[32]。

また、アニオンポリマーとして用いたカルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）の分子構造を Fig.4.2 示す。一般的にはナトリウム塩型であるが、カルシウム塩型、酸型も存在する。CMC は冷水や熱水に溶解し、無色透明の粘性のある溶液となり、糊剤、増粘安定剤、分散安定剤として、製紙、食品、医薬分野等で幅広く利用されている。製造法としては、溶解パルプを原料として、アルカリセルロースとモノクロロ酢酸の置換反応により不均一固相反応で製造される。媒体は水媒法と溶媒法の２種類があり、溶媒法では一般的に IPA が使用される。セルロースの無水グルコースへのカルボキシメチル基の置換度（エーテル化度）は理論的に 3 まで可能であるが、0.6 から 1.6 までが一般的に製造されている。粘度は 1%で 10000mPa･s の高粘度品から 2%5mPa･s 以下の低粘度品まであり、これはセルロースの重合度により決定される。サンプルは第 2、3 章と同じく、HE1500F（第一工業

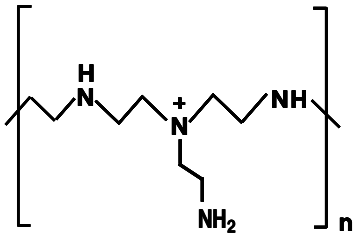
製薬株式会社製を用いた。



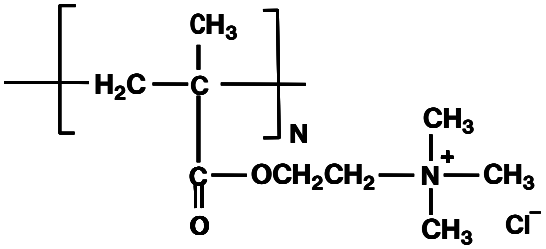
Polyamideamine-epichlorohydrin resin (PAE)



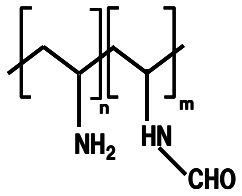
Polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC)



Polyethyleneimine (PEI)

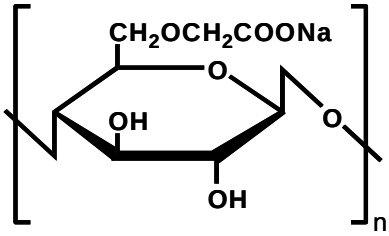


Poly- N,N,N-trimethy-N-2-methacryloxyethylamonium chloride (PTMMAC)



Polyvinylamine (PVAm)

Figure 4.1 Chemical structure of cationic retention aids.



Carboxymethyl cellulose (CMC)

Figure 4.2　Chemical structure of carboxymethyl cellulose of anionic retention aids.

4.2.3　パルプ繊維への鉄粉及び活性炭の吸着量分析

Dynamic Filtration System(DFS 03、Muetek 社製)を用いて、パルプ繊維への鉄粉及び活性炭の吸着量を分析した。この方式は、Dynamic Drainage Jar 法（Britt Jar 法）に基づいたものである。測定原理はパルプ繊維とそれぞれの粒子からなる懸濁液はスクリーンにフィルター層を形成しないように、常に攪拌された状態で排出される。そして、そのろ液の固形分量と配合の固形分量から、パルプ繊維に吸着されなかった粒子の歩留まりを計算することができる。予め、粒子を添加しないパルプ繊維懸濁液のみの歩留まりを測定し、式（1）により吸着量を算出した。

吸着量＝（ろ液の固形分－繊維分のみの固形分）／配合時の粒子の固形分×100　　(1)

4.2.4　コンポジットシートの調製方法及びフロック強度測定

鉄粉、パルプ繊維、活性炭のそれぞれ重量比で 84%、8%、8%（全重量 15g）を、イオン交換水中（200mL）に添加し分散した。スラリー中の 3 成分（シート成分）の濃度は 7.5wt%/v %にセットした。そして、フロッキーテスター(ODA-10、コーエイ株式会社製)を用いて、120rpm でスラリーを撹拌し、シート成分の全重量に対し、PAE と CMC のそれぞれ任意の量をこの順で添加した。PAE と CMC の添加の間隔は 30 秒とした。
また、歩留まり剤添加時のフロック生成過程におけるトルク変化をモニタリングし、フロック強度を測定した。その後、100 秒間更に撹拌を続けた後、水道水で 0.1%に希釈し、250mm×250mm サイズのシートマシーン（熊谷理機株式会社製）を用いることにより抄紙に供した（Fig.2.1)。その後、抄紙で得られた湿潤ウェブをロータリードラムドライヤー（熊谷理機株式会社製）を用いて、シートの水分率が 1%以下になるよう、110℃、3 分間乾燥した。また、全シート成分の歩留まり率は、2.2.2 に従って算出した。

4.2.5　デュアルポリマーシステムにおける荷電バランスの評価

4.2.4 で得られた水道水で希釈前の 3 成分の複合スラリー（固形分 7.5wt%/v %）を、シリンジフィルター（MILLIPORE 社製、MILLEX HA 0.45μm）を用いてろ過し、そのろ液（10g）を粒子表面電荷量測定装置（PCD03、Muetek 社製）にて、カチオンポリマーとして 1/1000N PDADMAC（Muetek 社製純正品）、アニオンポリマーとして、1/1000N ポリエチレンスルホン酸ナトリウム（PES-Na、Muetek 社製純正品）を用いて流動電位の値がゼロを示すまで滴定を行い、スラリーの荷電バランスを測定した。

4.2.6　パルプ繊維への歩留まり向上剤の吸着量分析

0.15wt%/v %（1000mL）のパルプ繊維に 0.5 wt%/v %に希釈した各種ポリマー0.75g、1.5g、3g、6g をそれぞれ添加し、500rpm で 120 秒攪拌後、シリンジフィルター（MILLIPORE 社製、MILLEX HA 0.45μm）を用いてそのろ液 10g をサンプリングし、その荷電量を前述の 4.2.5 項に従って測定した。そして、予め測定しておいたポリマー水溶液のみの荷電量から、パルプ繊維に吸着したポリマー量を算出した。

4.2.7　歩留まり向上剤の SEC-MALS 解析

SEC-MALS 解析には、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）に、RI 検出器及び多角度光散乱検出器（MALS）が組み込まれた SEC-MALS システムを用いた。分析条件は以下に示す通りである。サンプル濃度は蒸留水を用いて、1%(w/V)に溶解後、0.1-0.15%(w/V)に希釈した。希釈には蒸留水及び 0.4M $NaNO_3$/ 2M CH_3COOH を用いた。そして、0.2μmPTFE フィルター（Millex-LG, Millipore 社製）を通して、カラムにインジェクションした。分子量計算に用いた dn/dc は、Optilab 903 interferometric refracto(Wyatt Technologies 社製により測定した。

移動相：0.2M $NaNO_3$/ 1M CH_3COOH
流速：0.5mL/min
SEC カラム：SB-806M(ポリヒドロキシメタクリレートゲル充填、Shodex 社製)
測定温度：30℃
サンプル濃度：0.1-0.15%(w/V)
インジェクションボリューム：0.1mL
紫外可視検出器（SPD-10° VP、Shimadzu 社製）
多角度光散乱検出器(ODWN-EOS、Wyatt Technologies 社製)

示差屈折率検出器(RID-10A、Shimadzu 社製)

4.2.8　TEMPO 触媒酸化によるパルプ繊維へのカルボキシル基導入

用いたパルプ繊維は針葉樹漂白クラフトパルプ（SBKP)、CSF は 650mL とした。酸化触媒として TEMPO（ALDRICH 製、Free radical、98%）を用い、共酸化剤である次亜塩素酸ナトリウム（和光純薬工業製、Cl:5%)、臭化ナトリウム（和光純薬工業製)、そして pH 調整剤の水酸化ナトリウムは市販品をそのまま用いた。まず、パルプ 100g を 9900g のイオン交換水で十分攪拌後、パルプ 100g に対し、TEMPO1.25wt%、次亜塩素酸ナトリウム 3.8mmol／g、臭化ナトリウム 12.5wt%をこの順で添加し、pH スタッドを用い、0.5M 水酸化ナトリウムにて滴下を行い、pH を 10.5、温度 20℃に保持し、酸化反応を行った。

次に、2 時間で滴下を停止し、酸化パルプを得た。その酸化パルプをイオン交換水にて十分洗浄し、脱水処理を行った。

4.2.9　セルロースナノファイバーの調製方法と幅、アスペクト比の算出方法

TEMPO 酸化パルプ 10g とイオン交換水 990g をミキサー（Viita-Mix-Blender ABSOLUTE MILL 大阪化学（株）製）を用いて、35000rpm にて、Table4.4 に記載の解繊時間だけ攪拌することにより、繊維の微細化処理を行い、セルロースナノファイバー分散液を得た。

セルロースナノフィバーの透過電子顕微鏡（TEM、JEM-2100、日本電子株式会社）は、親水化したコロジオン膜支持 Cu メッシュ上に試料（0.01%水溶液）を滴下後、余分な試料を濾紙で除去し自然乾燥させ、染色剤（2%酢酸ウラニル溶液）をその上に滴下し、自然乾燥してネガティブ染色を行い TEM 用試料とした。測定条件は加速電圧 80kV で行った。

セルロースナノファイバーの平均繊維径の測定は以下のように行った。固形分濃度で 0.0001wt%のパルプ繊維に水を加えて分散液を調製し、該分散液を、マイカ（雲母）上に滴下して乾燥したものを観察試料として、原子間力顕微鏡（NanoNaviⅡe, SPA400, Tapping mode, SII NanoTechnology 社製、プローブはナノセンサーズ社製 Point Probe (NCH)を使用）を用いて、観察試料中のセルロースナノファイバーの繊維高さを測定した。そして、セルロースナノファイバーを 5 本以上抽出し、それらの繊維高さから平均繊維径を算出した。一般に高等植物から調製されるセルロースナノファイバーの最小単位は 6×6 の分子鎖がほぼ正方形の形でパッキングされていることから、AFM 像で分析できる高さを繊維の幅と見なすことができる。

平均アスペクト比は、セルロースナノファイバーに水を加えて調製した分散液（セルロ

ースナノファイバーの 0.005～0.04wt%）の粘度から算出した。分散液の粘度は、レオメーター（MCR300、DG42（二重円筒）、PHYSICA 社製）を用いて 20℃で測定した。分散液のセルロースナノファイバーの濃度と分散液の相対粘度との関係から、下記式(2)によりセルロースナノファイバーのアスペクト比を逆算し、これを平均アスペクト比とした。下記式(2)は、The Theory of Polymer　Dynamics, M.DOI and D.F.EDWARDS,CLARENDON PRESS･OXFORD,1986,P312 に記載の剛直棒状分子の粘度式と、$Lb^2 \times \rho = M/N_A$ の関係〔式中、L は繊維長、b は繊維幅（セルロース繊維断面は正方形とする）、ρ はセルロース繊維の密度（Kg/m^3）、M は分子量、N_A はアボガドロ数を表す〕から導出される。尚、粘度式において、剛直棒状分子＝セルロース繊維とした。また、下記式(2)中、η_r は相対粘度、π は円周率、ln は自然対数、P はアスペクト比（L/b）、γ＝0.8、ρ_s は分散媒の密度（Kg/m^3）、ρ_o セルロース結晶の密度（Kg/m^3）、C はセルロースの質量濃度($C=\rho/\rho_s$）を表す。

$$\eta_r = \frac{2\pi P^2}{45(\ln P - \gamma)} \times \frac{\rho_s}{\rho_o} \times c + 1 \qquad (2)$$

4.3　結果と考察

4.3.1　パルプ繊維への鉄粉及び活性炭の吸着量

2.3.2 項において、未フィブリル化針葉樹パルプ繊維（650mL CSF）への鉄粉及び活性炭の吸着の状態を観察した結果、活性炭はパルプ繊維表面を覆い隠すように数珠繋ぎで吸着されるのに対し、鉄粉はほとんど吸着されないことが明らかとなった（Fig2.4）。そこで、DFS を用いて、未フィブリル化パルプ繊維へのそれぞれの粉体の吸着率を測定した。Fig.4.3 は未フィブリル化パルプ繊維と粉体（1:9）のスラリーへせん断力を与えた場合のそれぞれの粉体の吸着率を調べた結果である。鉄粉は高せん断になるに従い、吸着率が低下していくのに対し、活性炭は高せん断領域でも 75%以上と高い吸着率を示した。この活性炭とパルプ繊維の強い結合力は van der Waals 相互作用だけでは説明できず、現在のところ、その詳細はわかっていない。

Fig.4.4 は鉄粉を用いた場合の未フィブルリル化パルプ（650mL CSF)とフィブリル化パルプ（150mL CSF）を比較した結果である。高せん断力域では、両者の差はほとんど見られないが、低せん断域（150、300rpm）においては、フィブリル化パルプの場合、明らかに吸着率の向上が認められる。すなわち、低せん断域においては、フロックが破壊されず、フィブリル化パルプ繊維のマトリックス中に鉄粉が捕捉されているものと推測できる。したがって、コンポジットシート中への高い鉄粉の歩留まりを可能としたフィブリル化パルプ繊維と PAE-CMC のデュアルポリマーシステムによるは、高いせん断力に対してもフロックを安定化させているものと考えられた。

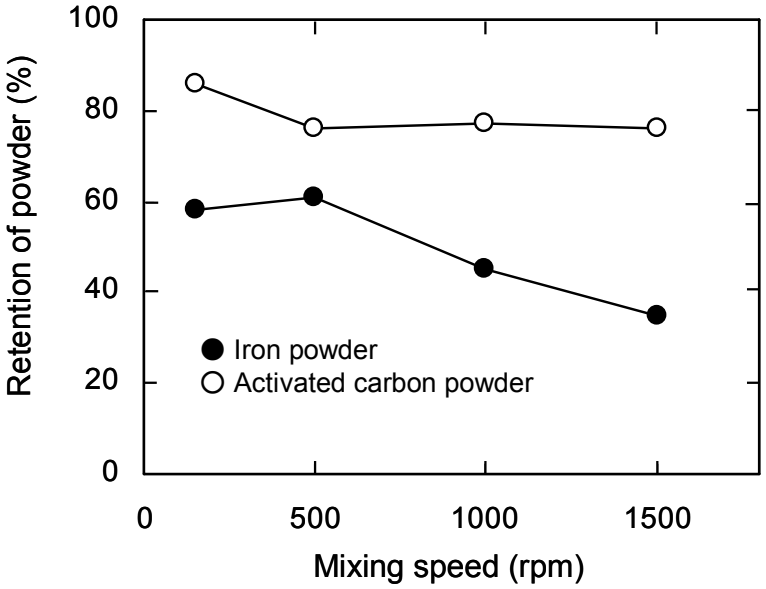


Figure 4.3 Relationship between retention of iron powder or activated carbon powder and mixing speed. Weight ratio of unfibrillated cellulose fiber/powder was set to be 1:9. Slurry consistency is 1wt%/vol%.

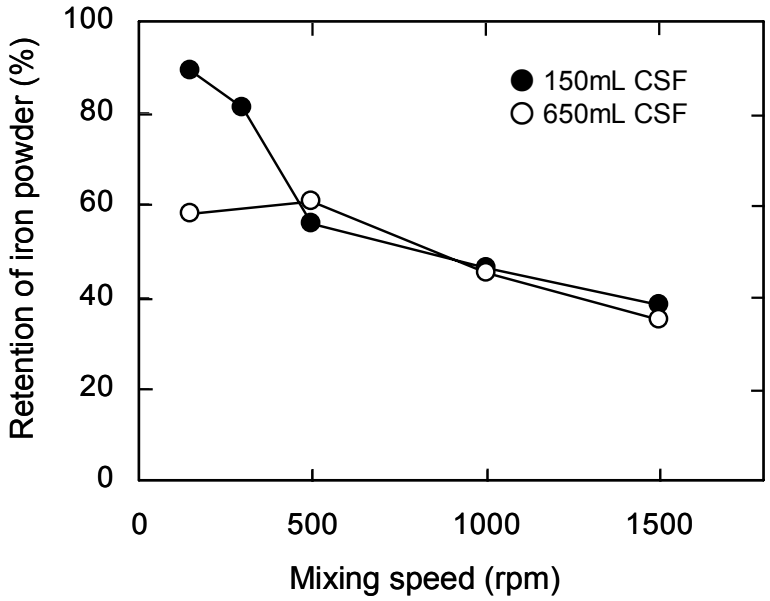


Figure 4.4 Relationship between retention of iron powder and mixing speed. Weight ratio of cellulose fiber/iron powder was set to be 1:9. Slurry consistency is 1wt%/vol%.

4.3.2　荷電バランスと歩留まり

Fig.4.5 にそれぞれの PAE と CMC の添加量と歩留まりの関係を示した。PAE の添加量は全成分に対して 0.5%以上、CMC は 0.18%以上で高い歩留まりを示した。そして、PAE2%、CMC0.72%で最大の歩留まりを発現したが、シート地合は逆に悪化した。PAE1%、CMC0.36%のシートと比較すると、下から光を照射した際のシートのフォーメーションの結果からも両者の差が明瞭である（Fig.4.6）。抄紙工程では、シートの品質向上及び生産の安定化には、歩留まりと地合の両立が不可欠である。

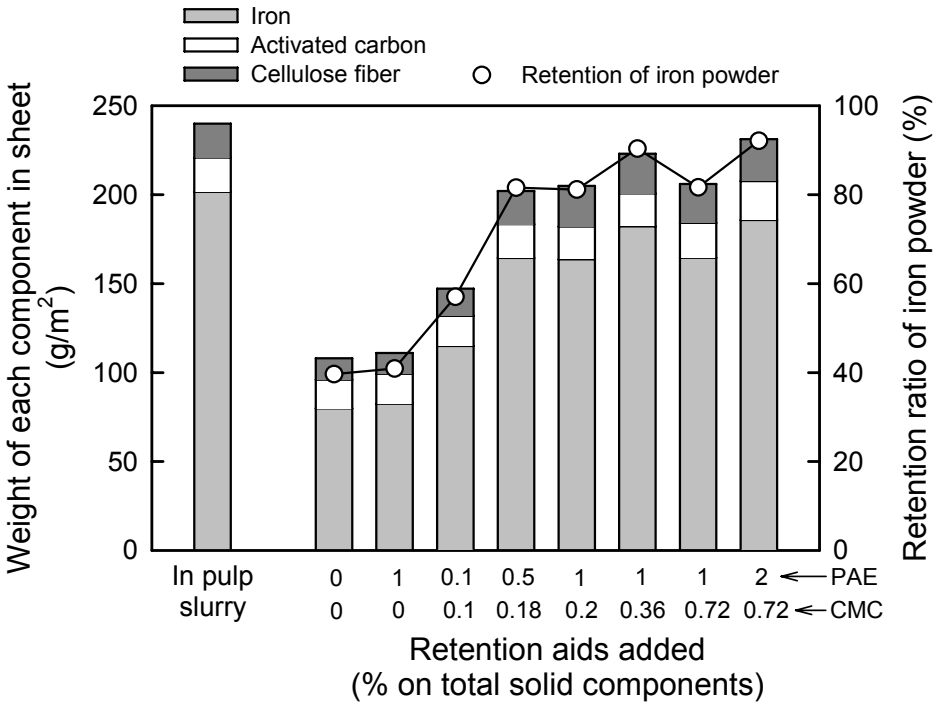


Figure 4.5 Effect of PAE or CMC addition level on retention of each component in sheets prepared from SBKP with 150mL CSF.

The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight, and the basis weight of the sheets at 100% retention was set to be 240 g/m^2.

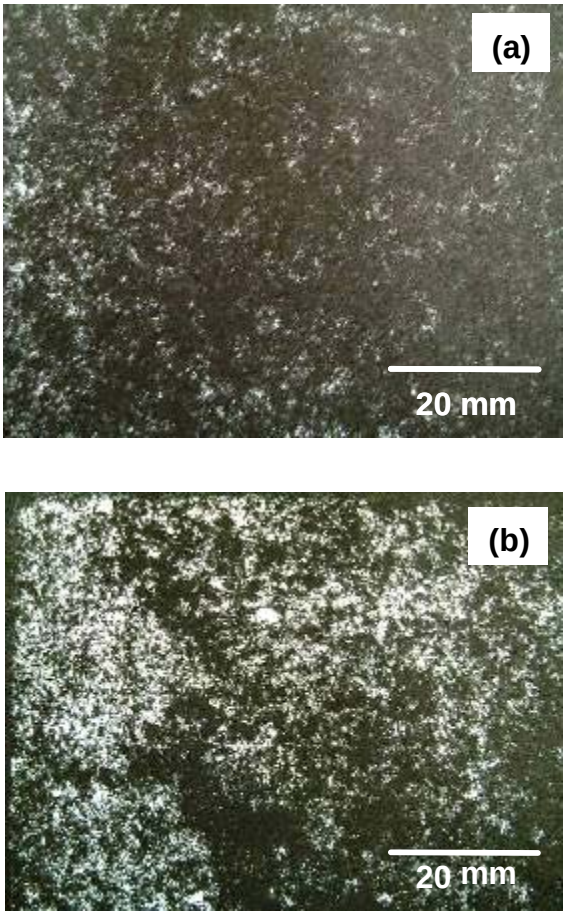


Figure 4.6 Formation of composite sheets consisting of iron powder/soft wood fibrillated cellulose fiber/activated carbon powder at the weight ratio of 84:8:8.
(a) PAE 1%, CMC 0.36%, (b) PAE 2%, CMC 0.72%

次に、この歩留まりの差の因子を調べるために、スラリーの荷電バランスと歩留まりについて分析を行った。まず、PAE のみを添加した場合のスラリーの荷電量の結果 Fig.4. 7 に示す。約 0.5%からスラリーのろ液はプラス側にシフトしている。つまり、スラリー中にはパルプ繊維に吸着しきれない PAE が存在していることになる。つまり、0.5%未満において、PAE はパルプ繊維表面のマイナス荷電との中和に消費され、その状態で CMC を添加しても、CMC の投錨点がないため、ポリイオンコンプレックスを形成することはできない。Fig.4.8 は、PAE1.0%において、荷電バランスをプラス側へシフトさせた後、CMC を添加した場合の荷電量と歩留まりの関係を表す。CMC の添加に伴い、荷電量がほぼゼロ（僅かにプラス）になった時、最大の歩留まりを示し、更に添加量を増加すると荷電バランスはマイナス側にシフトし、歩留まりも低下した。これは僅かに残った吸着サイトに CMC が吸

着することで、荷電の反転が起こり、更に行き場を失った遊離の CMC が分散剤として作用し、フロックを再分散したものと考えられる。

Fig.4.9 は、それぞれの PAE-CMC 添加量におけるフロック生成過程のトルク変化である。まず、最大の歩留まりを示した PAE1.0%、CMC0.36%の場合、PAE を添加すると、トルクは僅かに減少する。そして、CMC を添加するとトルクは上昇し、そのまま安定に推移している。この時のフロックは PAE と CMC のポリイオンコンプレックスによって、凝集、再分散を繰り返しながら、安定化しているものと推測される。一方、PAE1.0%、CMC0.56%の場合、CMC 添加後にトルクは上昇するが、そのまま急激に低下していくことが認められる。つまり、荷電バランスがマイナスではフロックの分散化が起こっている。この現象は歩留まりの結果と良く合致している。

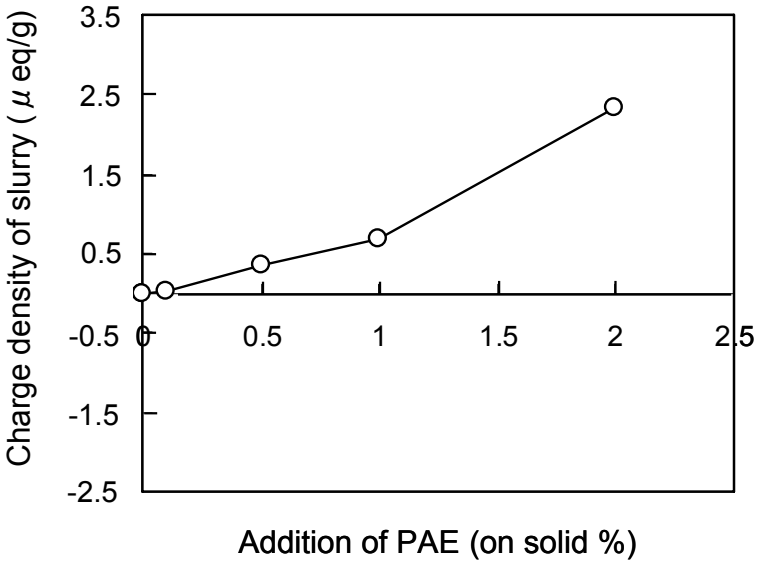


Figure 4.7 Relationship between charge density of slurry and PAE addition level when fibrillated SBKP (150mL CSF) was used.

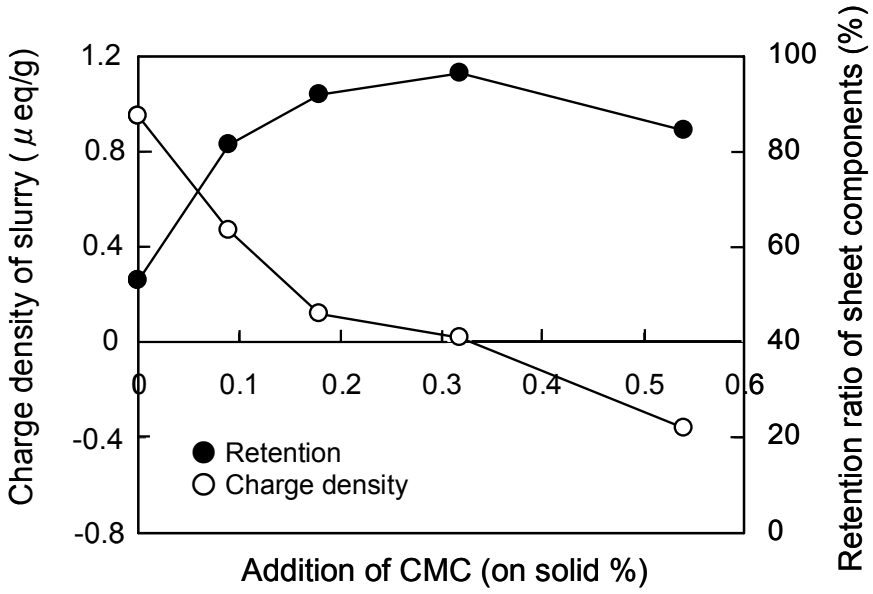


Figure 4.8 Relationship between CMC addition level when PAE addition is 1.0% and either charge density of slurry or retention ratio of sheet components.

The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight, and the basis weight of the sheets at 100% retention was set to be 240 g/m^2. The composite sheets were prepared from fibrillated SBKP at 150mL CSF.

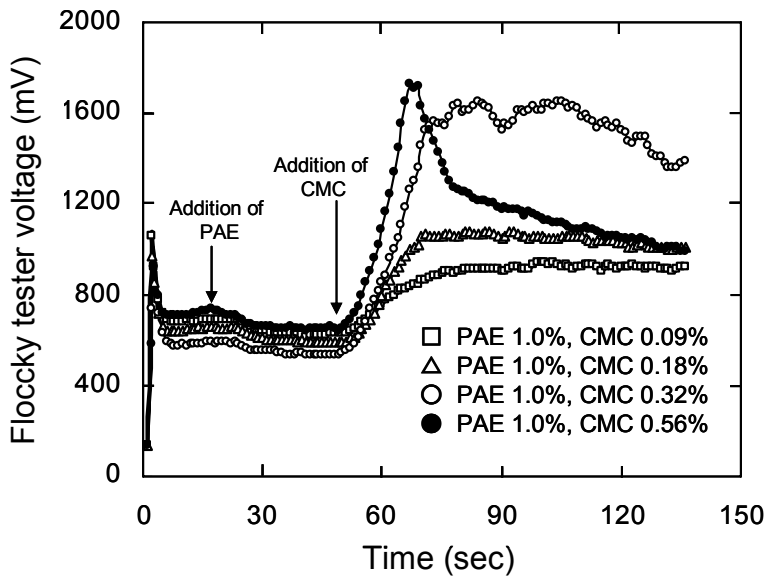


Figure 4.9 Flocculation profiles of slurries with different addition levels of additives.

The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight, and the basis weight of the sheets at 100% retention was set to be 240 g/m^2. The composite sheets were prepared from fibrillated SBKP at 150mL CSF.

4.3.3　カチオン性歩留まり向上剤の種類

各種ポリマーのキャラクタリゼーションをTable.4.1に示す。カチオン性ポリマーとして、PAE、PDADMAC、PTMMAC を用いた場合の歩留まり結果を Fig.4.10 に示す。Fig.4.10 から明らかなように PAE のみが高い歩留まりを示し、その他のポリマーは種々の分子量を用いても歩留まりは向上しなかった。

Table 4.1 Characterization of cationic retention aids.

Sample		meq/g	Mw (×10^3)	Mn (×10^3)	Mw/Mn	$\langle R_Z^2 \rangle^{1/2}$(nm)
PAE	WS4020	3.2	197	3.4	59	44.2
	WS4030	2.8	225	3.9	57	50.5
	G3X	1.9	498	16	31	94.1
PDADMAC	very low	6.3	19	12	1.6	37.3
	low	6.4	69	37	1.9	19.3
	medium	6.9	368	98	3.8	66.6
	high	7.6	393	86	4.6	69.0
PEI	600	1.8	1.4	0.9	1.6	56.0
	1800	6.0	3.7	2.3	1.6	54.5
	10000	8.1	15	12	1.3	<10
	70000	9.8	48	16	3.0	24.1
	100000	10.4	368	34	11	29.1
PVAm	VSH	7.3	80	63	1.3	21.4
	VMP	6.1	142	69	2.1	34.6
	VFH	5.7	92	57	1.6	23.2
PTMMAC	1	5.2	71	36	2.0	13.8
	2	4.7	1340	618	2.2	73.2

また、その時の荷電バランスを Fig.4.11、フロック強度の変化を Fig.4.12 に示した。PAE の場合と大きく異なる点は、最大の歩留まりを達成する荷電バランスがマイナス側にあることである。これは PAE とは明らかに異なる挙動である。フロック生成時のトルクも PAE と比較すると低い。しかしながら、最大の歩留まりを発現するトルクは PAE と同様に安定化している。そこで、歩留まりの差を調べるために、各種ポリマーのパルプ繊維への吸着率を分析した。その結果、PAE は 3 種類とも他の PTMMAC、PDADMAC、PVAm と比較し圧倒的に高い吸着率を示すことが判明した（Fig.4.13）。このフィブリル化パルプ繊維へ PAE の高い吸着性が高い歩留まりを可能とした一つの要因であることがわかった。

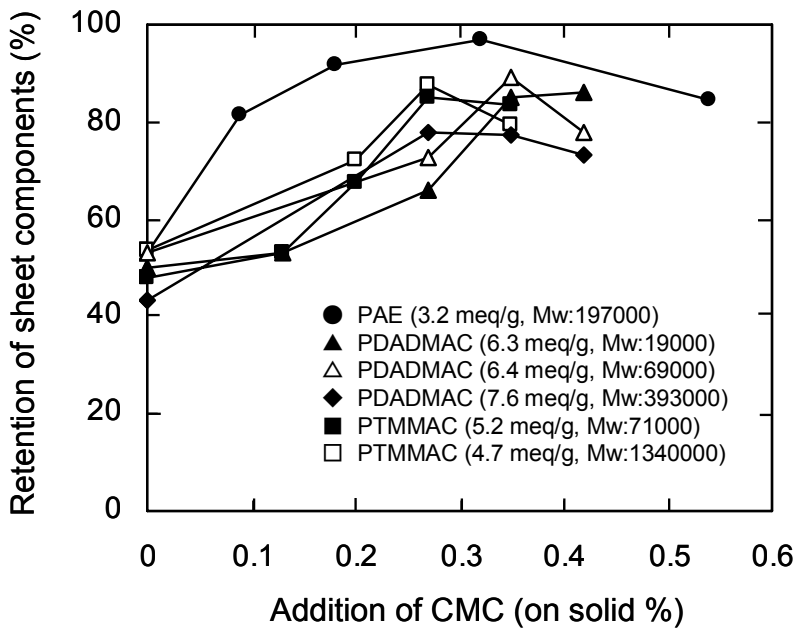


Figure 4.10 Retention of sheet components with various addition levels of CMC.
The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight, and the basis weight of the sheets at 100% retention was set to be 240 g/m^2. The composite sheets were prepared from fibrillated SBKP at 150mL CSF.

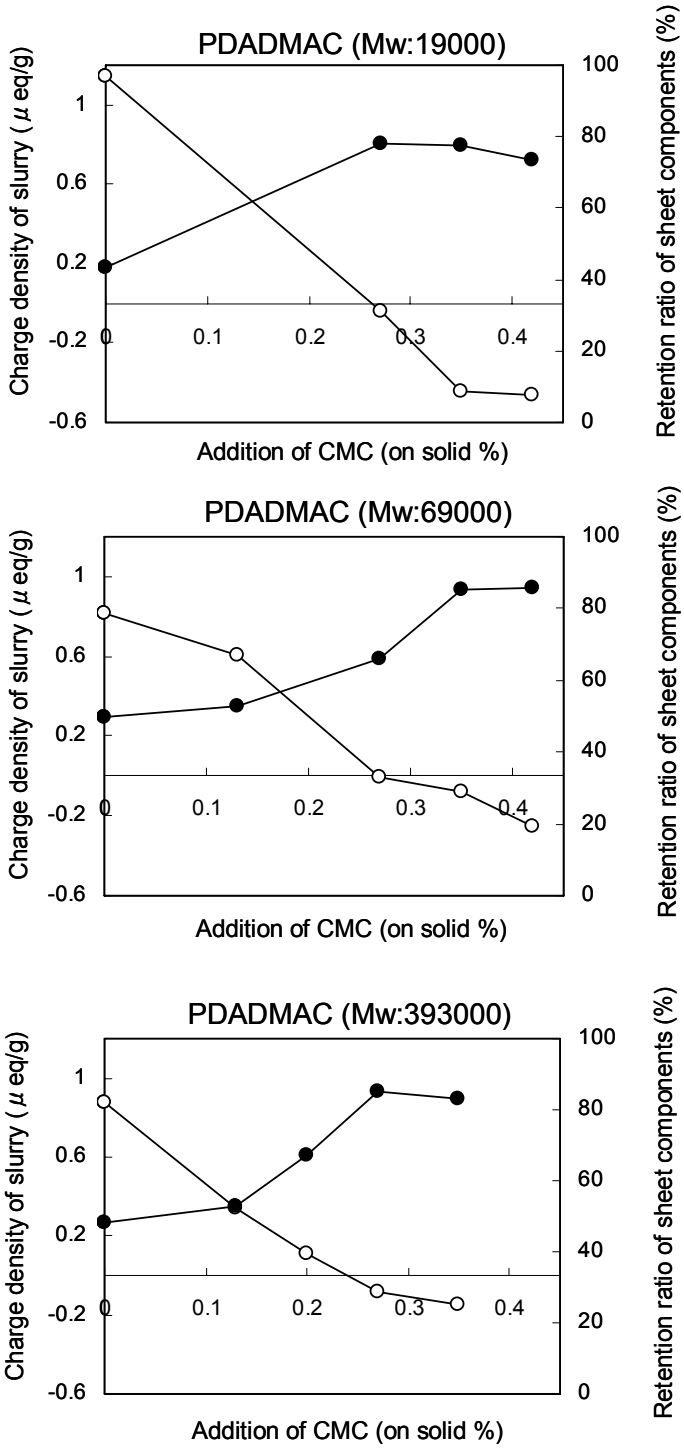
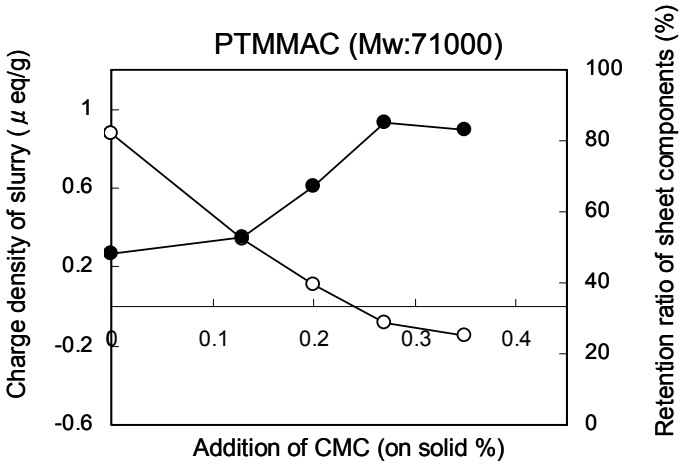


Figure 4.11-(a) Relationship between addition level of CMC when PDADMAC addition is 0.27% and either charge density of slurry or retention ratio of sheet components.
The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight. The composite sheets were prepared from fibrillated SBKP at 150mL CSF.



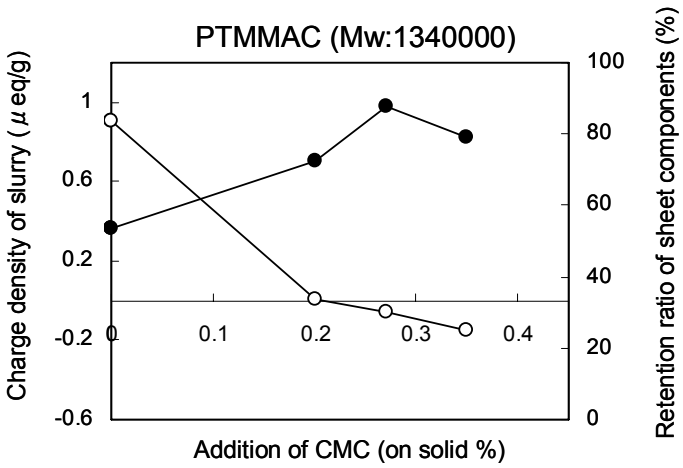


Figure 4.11-(b) Relationship between addition level of CMC when PTMMAC addition is 0.27% and either charge density of slurry or retention ratio of sheet components.
The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight. The composite sheets were prepared from fibrillated SBKP at 150mL CSF.

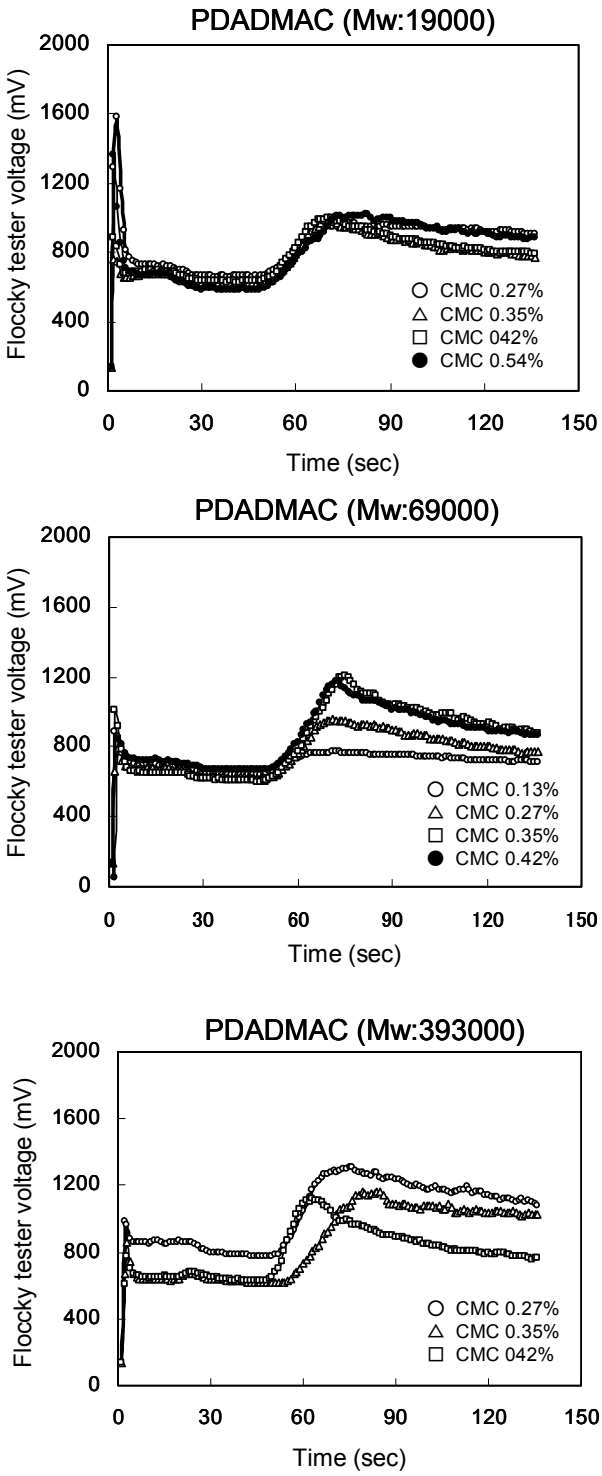
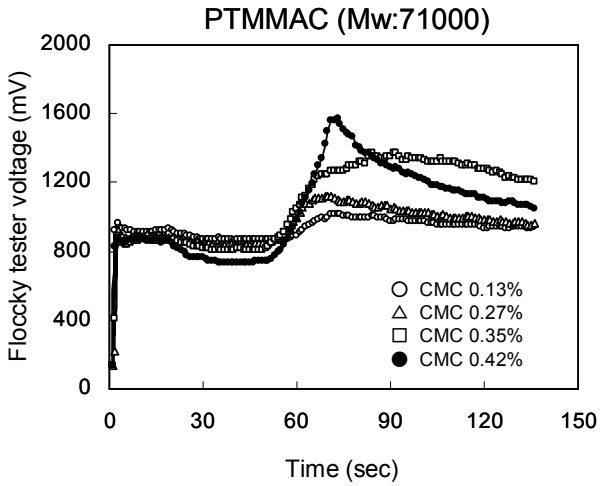


Figure 4.12-(a) Flocculation profile of slurry with different addition levels of CMC when PDADMAC was used as a cationic retention aid.

The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight. The composite sheets were prepared from fibrillated SBKP at 150mL CSF.



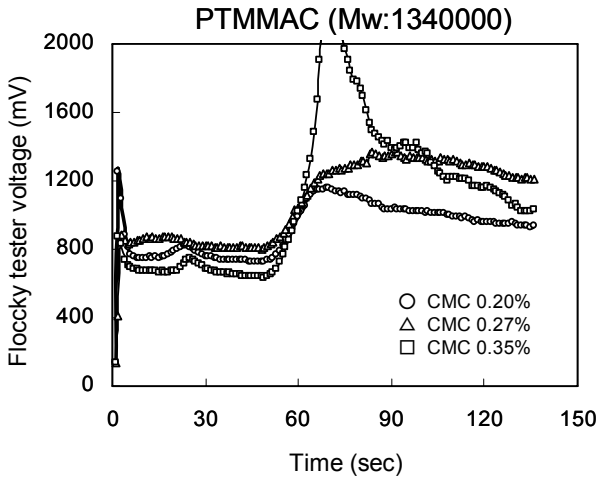


Figure 4.12-(b) Flocculation profile of slurry with different addition levels of CMC when PTMMAC was used as a cationic retention aid.

The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight. The composite sheets were prepared from fibrillated SBKP at 150mL CSF.

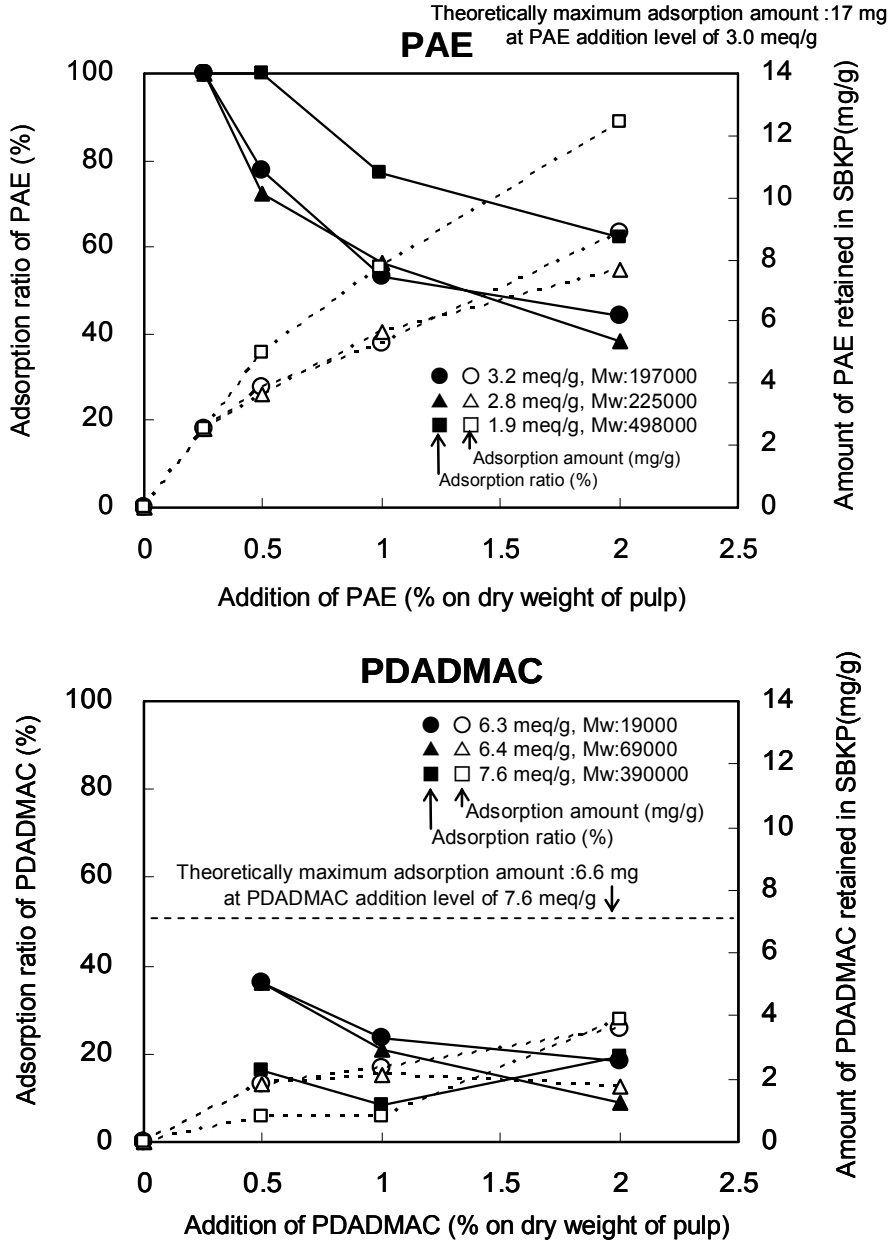


Figure 4.13-(a) Adsorption ratios and adsorption amounts of cationic polymers on fibrillated SBKP fibers at 150mL CSF.

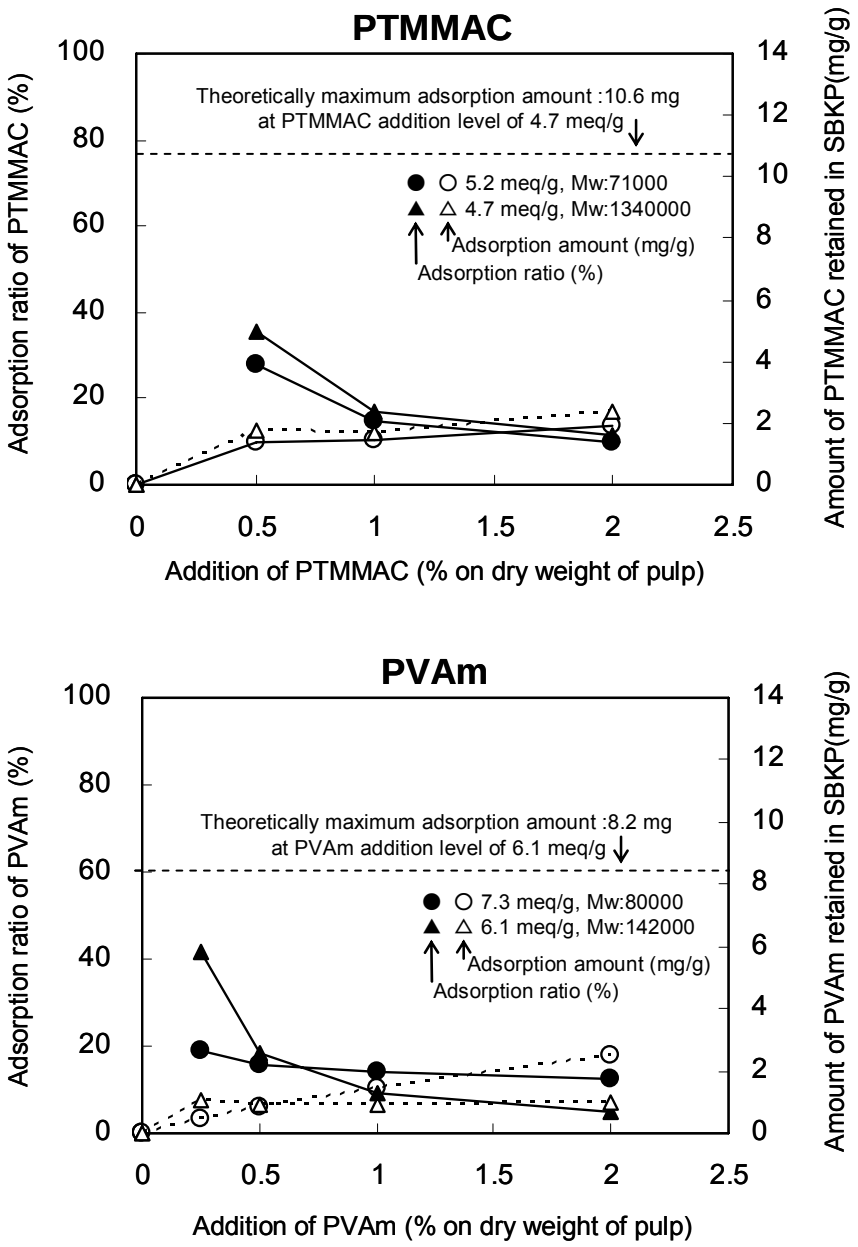


Figure 4.13-(b) Adsorption ratios and adsorption amounts of cationic polymers on fibrillated SBKP fibers at 150mL CSF.

また、Fig.4.14 には、PAE と PDADMAC の添加におけるパルプ繊維のゼータ電位の変化を示す。尚、ゼータ電位は流動電位計（Muetek 社製、SZP06）を用いて測定した。両者を同添加量で比較すると、PDADMAC の方が圧倒的に高い。ゼータ電位が高い方がアニオンポリマーとのイオンコンプレックス形成に効果的であろうと考えられたが、歩留まりは PDADMAC の方が低いことから、電荷の強さは歩留まりを決定する絶対的な因子ではない。フィブリルへのポリマーの吸着状態がむしろ重要であると考えられる。

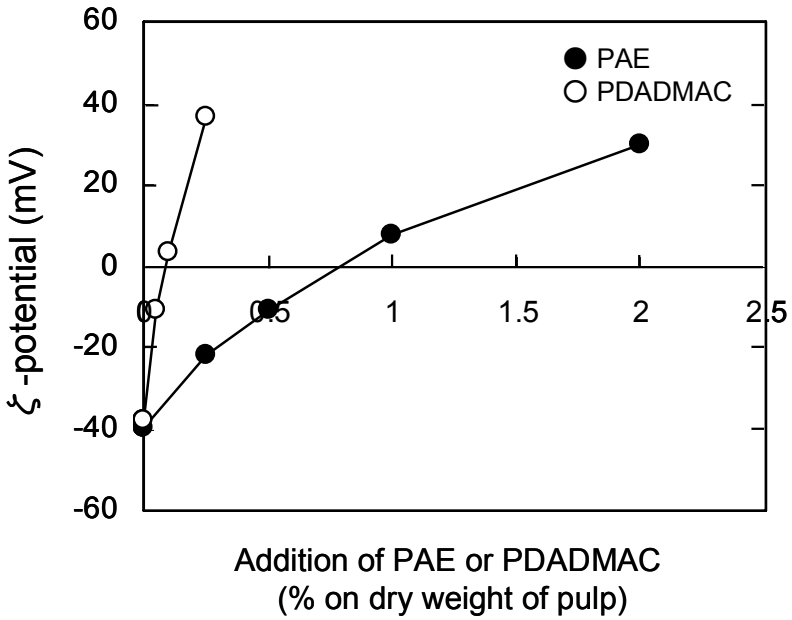


Figure 4.14 Relationship between ζ-potential of SBKP fibers and either PAE or PDADMAC addition level. ζ-potentials were measured by the streaming potential apparatus.
PAE and PDADMAC samples with 3.2 and 7.6 mmol/g, respectively, were used.

Fig.4.15 は、フィブリル化パルプ繊維(125mL CSF)、未フィブリル化パルプ繊維(680mL CSF)、鉄粉、活性炭に対する PAE の吸着率を評価した結果である。フィブリル化パルプ繊維への PAE の吸着率は鉄粉や活性炭と比較し、約 2 倍高いことがわかる。また、鉄粉と活性炭への吸着率は PAE の添加量 2%の場合を除けば大差がない。すなわち、Fig.2.14 に示したパルプ繊維と鉄粉の相互作用モデルのように、未フィブリル化パルプを用いた場合は、PAE がパルプ繊維と鉄粉にほぼ同じ割合で吸着し、CMC の添加によってパルプ繊維と鉄粉のイオン結合は少ないのに対し、フィブリル化パルプを用いた場合は、フィブリル化によるパルプ繊維と鉄粉の接触ポイントの向上に加え、静電的相互作用の向上によって、シート中への鉄粉集合体の高い歩留まりを可能としたものと考えられる。

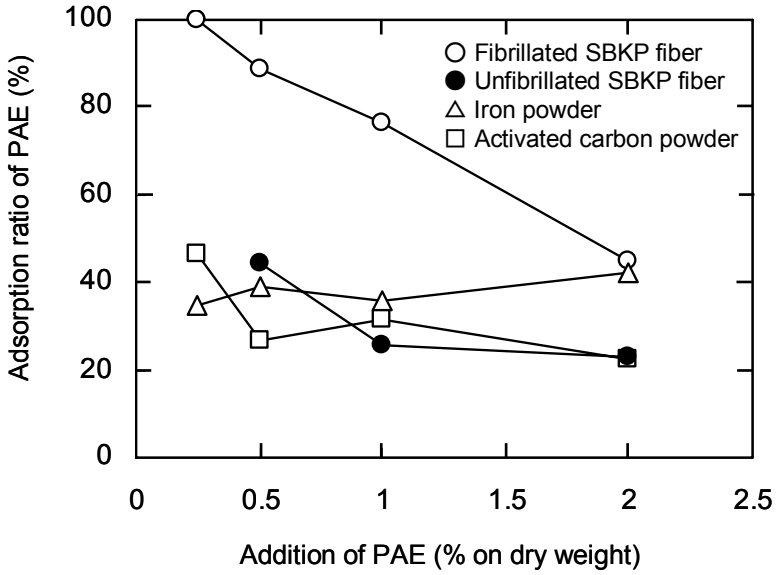


Figure 4.15 Adsorption ratio of PAE on different cellulose fibers, iron powder and activated carbon powder.

Fig.4.16 に各種ポリマーにおける RI 強度の溶出パターンと各溶出時間における分子量プロット及び分子鎖のコンフォメーションプロットを示す。例えば、PAE と PDADMAC を比較すると、PAE は分子量分布が広く、分子量は同一の回転半径で比較すると、数倍大きいことから、PAE は高い密度を有していることが分かる。

このことは、PAE は分子内架橋構造であるのに対し、PDADMAC は比較的直鎖状の構造であることを先に報告した小保方らと同じ結果である [29]。また、PTMMAC においては、PDADMAC とほぼ同じコンフォメーションを有し、PVAm においては更に直鎖状の構造であることが認められた。以上、各種ポリマーのコンフォメーション解析結果から、PAE は分子サイズが小さく高密度のため、フィブリル表面全体に吸着され易く、一方、PDADMAC、PTMMAC、PVAmは分子サイズが大きいためにフィブリルの一部にしか吸着できないことが推測された。つまり、このことがフィブリル化パルプ繊維へのポリマー吸着率の差となって現れたものと考えられる。

次に、ポリマー分子の架橋構造が高い歩留まりを発現するフロック形成にとって不可欠であるという結果から、架橋ポリマーの代表である PEI を用いて同様な解析を行った。吸着率の結果を Fig.4.17 に示す。高分子量の PEI においては、添加量が少ない場合の吸着率は低いが、1%以上の添加においては、PAE と同じレベルの吸着率を示し、吸着量も理論吸着量を超えることが分かった。また、Fig.4.19 には、PAE と PEI を比較した RI 強度の溶出パターンと各溶出時間における分子量プロット及び分子鎖のコンフォメーションプロットを示す。分子量分布も広く、また、同一分子量で比較すると、回転半径が小さいことが分かる。そこで、PEI と CMC による歩留まりを調べたところ、Fig.4.18 に示すように、CMC の低い添加領域において、PAE と近い歩留まり挙動をとることが確認された。すなわち、分子サイズが小さく、架橋構造を有するポリマーは高歩留まりの発現に大きく寄与していると言える。しかしながら、最大の歩留まりは、PAE には及ばなかった。この差の要因としては考えられることは、PAE は AZR 基を含む不均一な化学構造を有する架橋ポリマーであり、その分子鎖末端にはカルボキシル基が存在している両性ポリマーである。ポリアミドアミン主鎖の数平均重合度は約 11 から 17 であり、PAE 中には無視できない量の主鎖末端カルボキシル基の存在も報告されている [31]。すなわち、PAE 末端のカルボキシル基が新たな結合可能サイトとして、別の PAE をイオン結合するといった in-situ イオン架橋による特異なポリイオンコンプレックスの形成が考えられる。PAE 同士で比較すると、荷電密度が低く（カルボキシル基が多い）、分子量が大きい程パルプ繊維への吸着率が高いこともin-situ イオン架橋を支持する結果と言える（Fig.4.13）。コンフォメーションプロットを Fig.4.20 に示した。

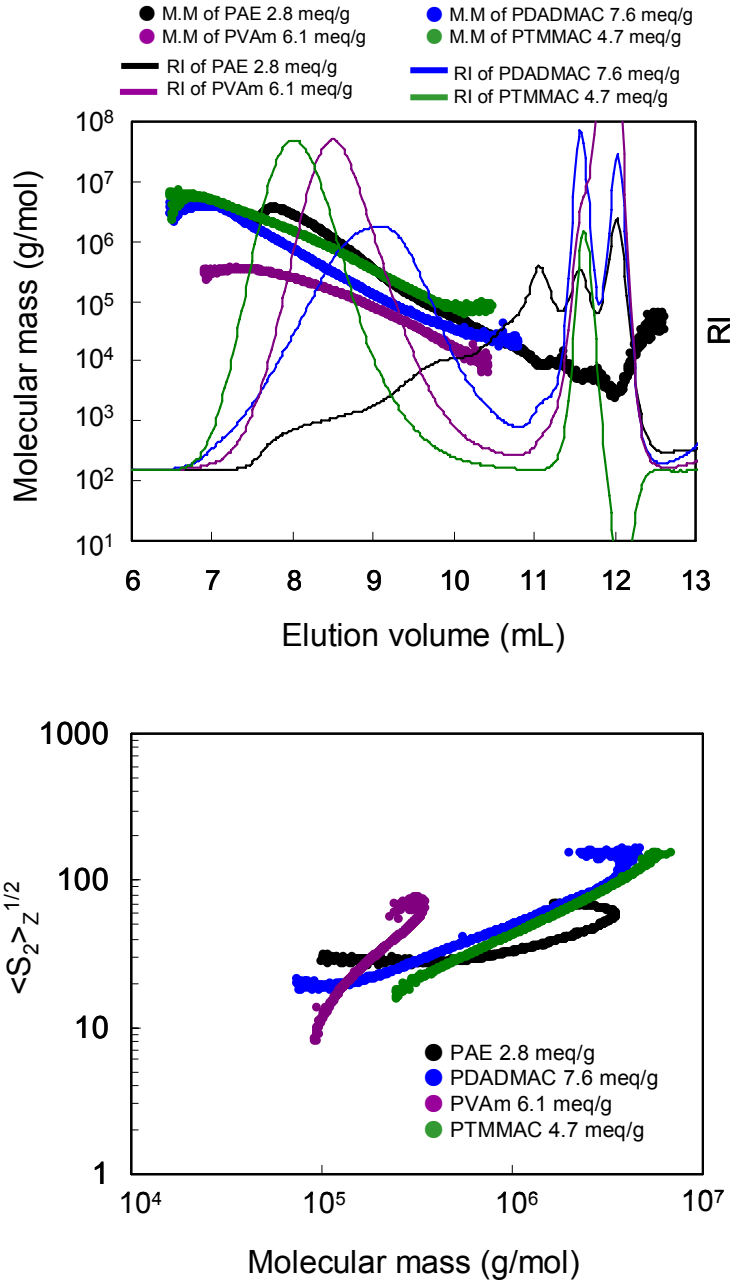


Figure 4.16 Top : SEC elution patterns, Mw, and RI plots of cationic polymers.
Bottom : Double logarithmic plots of radius of gyration and Mw of cationic polymers.

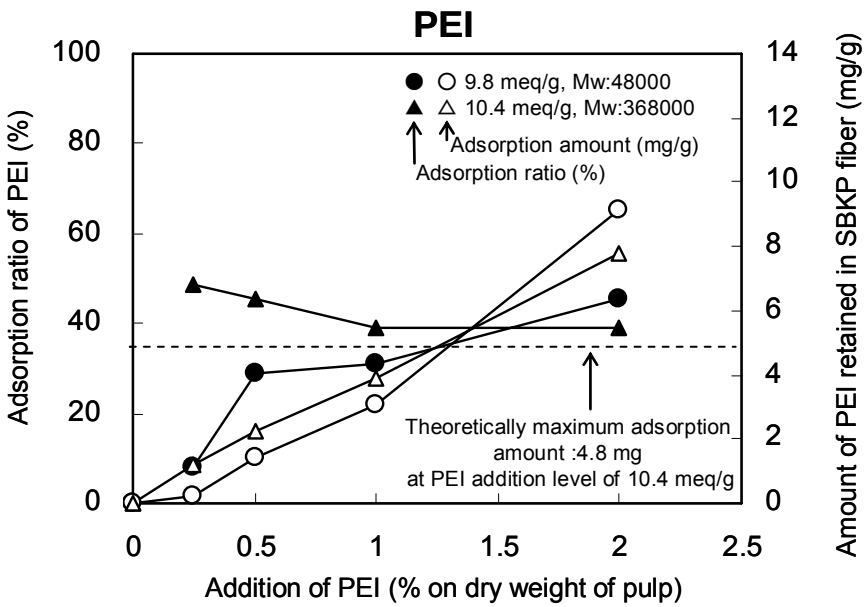


Figure 4.17 Adsorption ratios and adsorption amounts of PEI on fibrillated SBKP fibers at 150mL CSF.

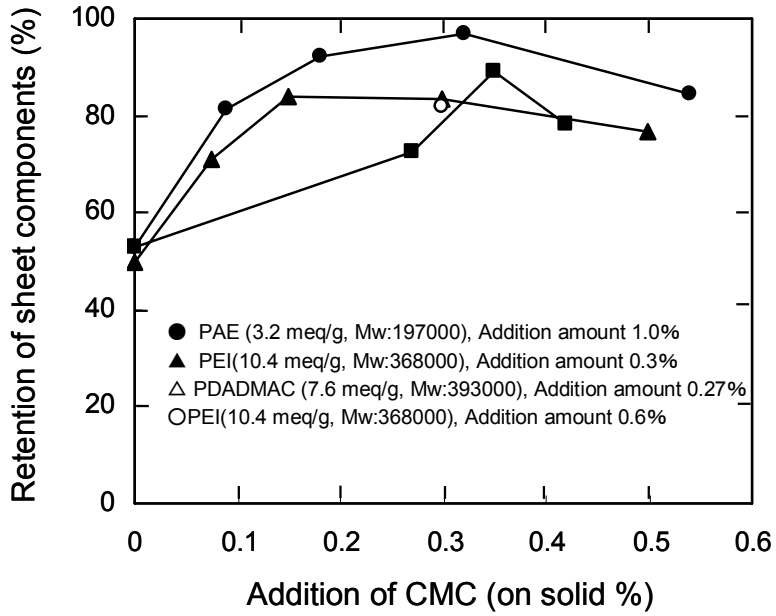


Figure 4.18 Retention of sheet components at various CMC addition levels.

The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight, and the basis weight of the sheets at 100% retention was set to be 240 g/m^2. The composite sheets were prepared from fibrillated SBKP at 150mL CSF.

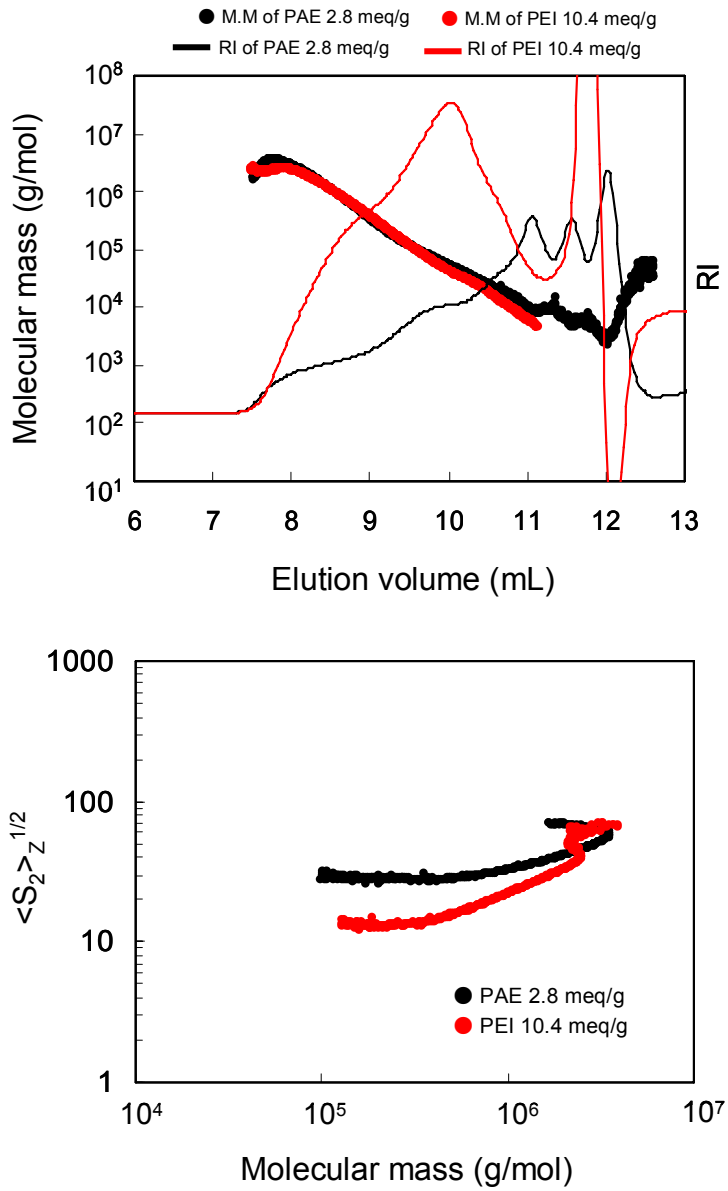


Figure 4.19 Top : SEC elution patterns, Mw, and RI plots of PAE or PEI.
Bottom : Double logarithmic plots of radius of gyration and Mw of PAE or PEI.

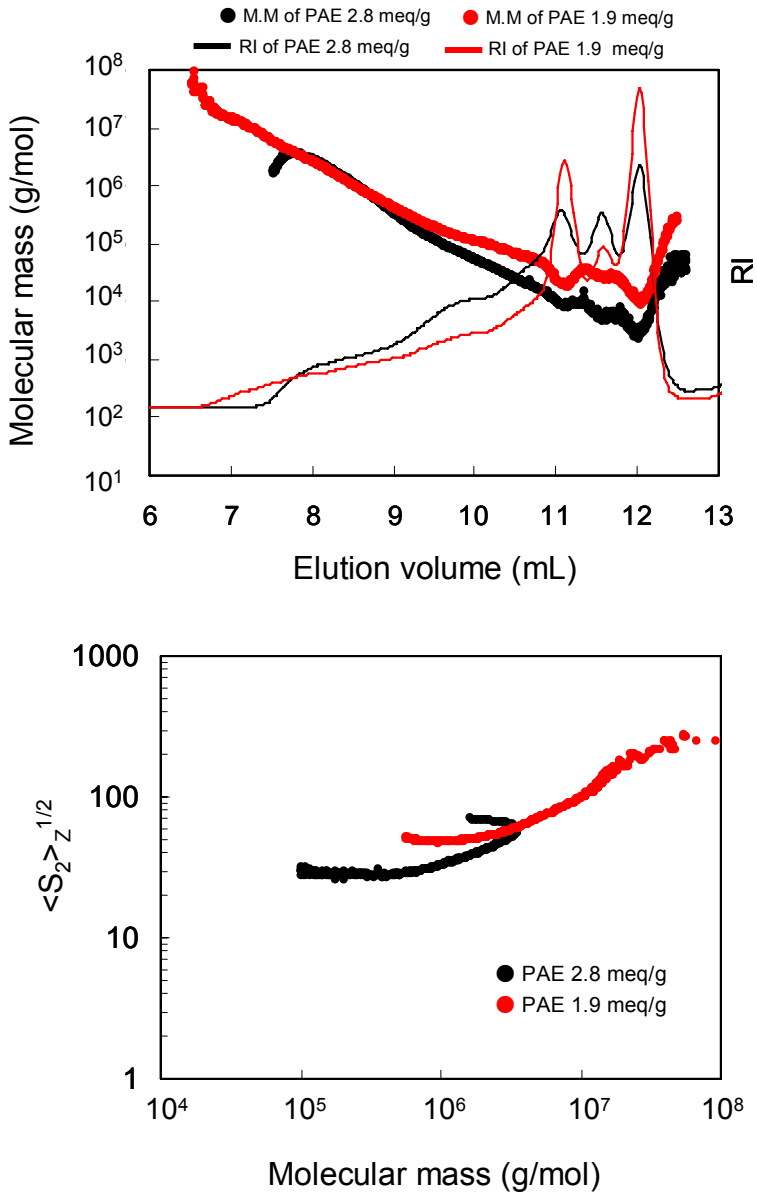


Figure 4.20 Top : SEC elution patterns, Mw, and RI plots of PAE.
Bottom : Double logarithmic plots of radius of gyration and Mw of PAE.

4.3.4　pH の影響

PAE 中に存在するカルボキシル基がパルプ繊維への吸着に寄与していることが示唆された結果を踏まえ、pH を変化させた場合の吸着率を評価した。Fig.4.21 には pH における吸着率の変化を示した。PAE、PDADAMAC 共に pH が高くなるに従い、パルプ繊維への吸着率の向上が認められた。そこで、pH によるポリマーの荷電密度を調べてみると（Fig.4.22）、PAE、PDADMAC 共に pH の上昇に伴い、荷電密度は低下した。特に PAE はその低下率が大きい。これは 4 級アンモニウム塩の量に起因するものである。PAE の吸着率が向上した理由については、前項で述べた荷電密度が低い PAE が高い吸着性を発現する結果と良く一致し、PAE の回転半径が小さくなり、よりフィブリルに吸着されやすくなったこと、アニオン荷電の増加に伴うイオン結合の増加による PAE の in-situ イオン架橋によるものと思われる。また、PDADMAC については、荷電密度の低下に伴う回転半径の縮小化に加え、繊維表面のアニオン電荷の増加により、イオン吸着が高まったためと考えられる。PEI は pH の上昇に伴い大幅に荷電密度が低下した。これは 4 級アンモニウム塩が少ないこと起因する。

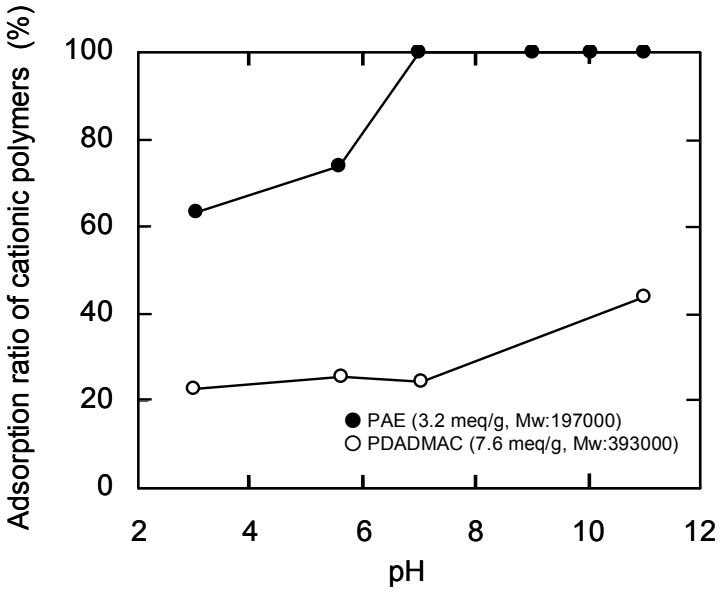


Figure 4.21 Adsorption of PAE or PDADMAC on fibrillated SBKP at 135mL CSF as a function of pH. Initial polymer addition : 0.5% on dry weight of SBKP.

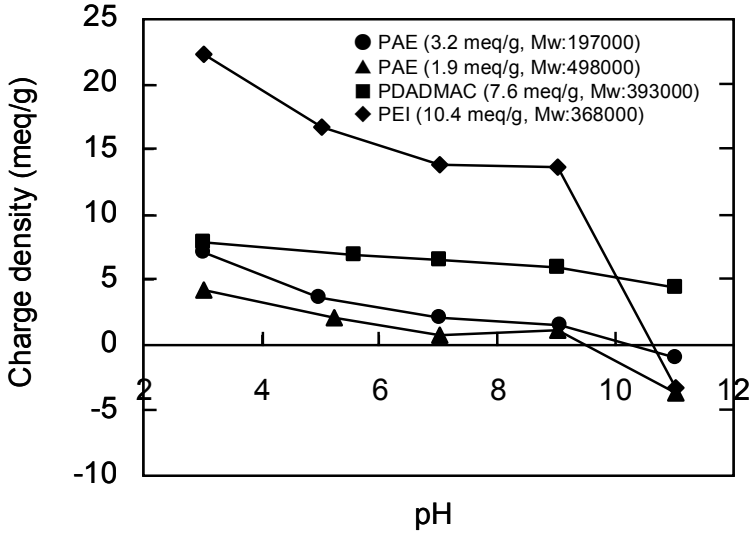


Figure 4.22 Charge densities of cationic polymers as a function of pH.

4.3.5　CMC の分子量及び置換度と歩留まりの関係

アニオン性ポリマーとして、CMC の種類を変化させた場合の歩留まりを調べた。実験に用いた CMC のキャラクタリゼーションを Table4.3 に、各種 CMC における歩留まりの結果を Fig.4.23 に示す。荷電密度が高く、高分子量になるに従い、高い歩留まりを発現した（CMC-5 は同一カラムでは測定不可のため、高分子量と予測）。また、1wt%/v % PAE 水溶液に、1wt%/v % CMC を 10：1 の比率で添加し、500rpm/1 分後のポリイオンコンプレックスの形態観察を行った。高荷電密度及び高分子量の CMC-5 は目視で観察できるほど巨大なコンプレックスを形成することが判明した(Fig.4.24)。

Table 4.3　Characterization of different CMC samples.

Sample	meq/g	Mw ($\times 10^3$)	Mn ($\times 10^3$)	Mw/Mn	$\langle R_Z^2 \rangle^{1/2}$(nm)
CMC-1	1.8	48	16	2.9	43.8
CMC-2	3.0	86	46	1.9	36.8
CMC-3	3.5	151	60	2.5	57.0
CMC-4	4.0	239	104	2.3	69.9
CMC-5	5.4	–	–	–	–

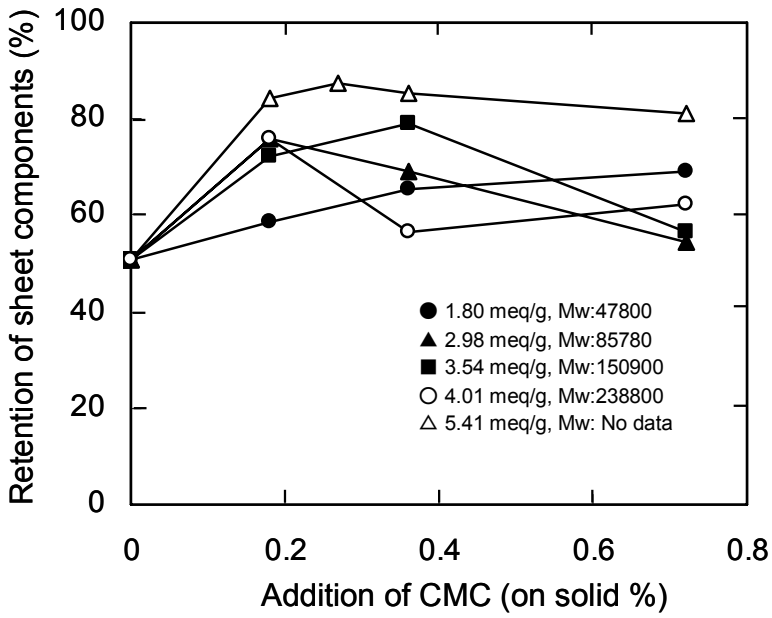


Figure 4.23 Retention of sheet components at various CMC addition levels when PAE addition is 1.0%.

The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight, and the basis weight of the sheets at 100% retention was set to be 240 g/m^2. The composite sheets were prepared from fibrillated SBKP at 150mL CSF.

Figure 4.24 Appearance of poly-ion complex formation between PAE and different CMC samples.

4.3.6　パルプ繊維と鉄粉の歩留まり機構

第 2 章において、フィブリル化パルプ繊維を用いた場合、鉄粉とパルプ繊維間の接触ポイントがフィブリルによって増加され、静電的相互作用のみならず、物理的捕捉によって、鉄粉の安定な吸着が可能になることが明らかとなった（2.3.5 項）。そして、本章において、各種カチオン性ポリマーのキャラクタリゼーション解析とパルプ繊維へのポリマー吸着率の分析により、PAE は他のポリマーと比較し、フィブリル表面に高吸着し易いことが示された。これによって、パルプ繊維のフィブリルは膨潤され、鉄粉を捕捉しやすくなっていると推測された。そこで、パルプ繊維に各種ポリマーを添加した際のフィブリルの状態を光学顕微鏡を用いて観察した。その結果を Fig.4.25-(a),(b)に示す。PAE の場合、添加量が 0.1-2.0%において、フィブリルの広がりはほとんど差が見られない。一方、PDADMAC の場合は、0.2%まではフィブリル状態に変化は見られないが、1.0-2.0%においてはフィブリルが収縮した様子が観察された。つまり、PAE は分子量分布が広く、低分子量 PAE も多く存在するため、フィブリル間の隙間まで高吸着し、さらに PAE の分子末端に存在しているカルボキシル基が他の PAE とイオン結合することによって、分子間でのイオン結合型架橋構造をとるため、フィブリル間は電荷反発して膨潤された状態を維持していると推測された。そして、カチオンサイトを有する膨潤したフィブリルに、高荷電密度かつ高分子量の CMC を添加することで、そのフィブリルと CMC は無数のイオン結合を形成し、安定かつ強固なフロック形成を可能としたものと考えられた。

そこで、次に、遊離の微細繊維成分が歩留まりに及ぼす影響について調べた(Fig.4.26)。実験に供したファインフリーSBKP は、CSF150mL のフィブリル化 SBKP を目開き 250μm のスクリーンを用いて、水道水で十分に洗浄することにより調製した。得られたファインフリーSBKP の CSF は 385mL であった。フィブリル化 SBKP とファインフリーSBKP を用いた場合の歩留まりを比較すると、ファインフリーSBKP では約 10-15%歩留まりが低下した。この結果より、遊離の微細繊維成分も鉄粉の歩留まりに大きく寄与していることが判明した。Table 2.2 の繊維長分布の結果から CSF150mL の SBKP には、0.4mm 以下の微細繊維成分が約 13%存在していることがわかっている。これらの微細繊維成分は繊維のフィブリルと同様に、PAE の吸着によって膨潤及び分散し、鉄粉を物理的に捕捉する役目をしていることが明らかとなった。

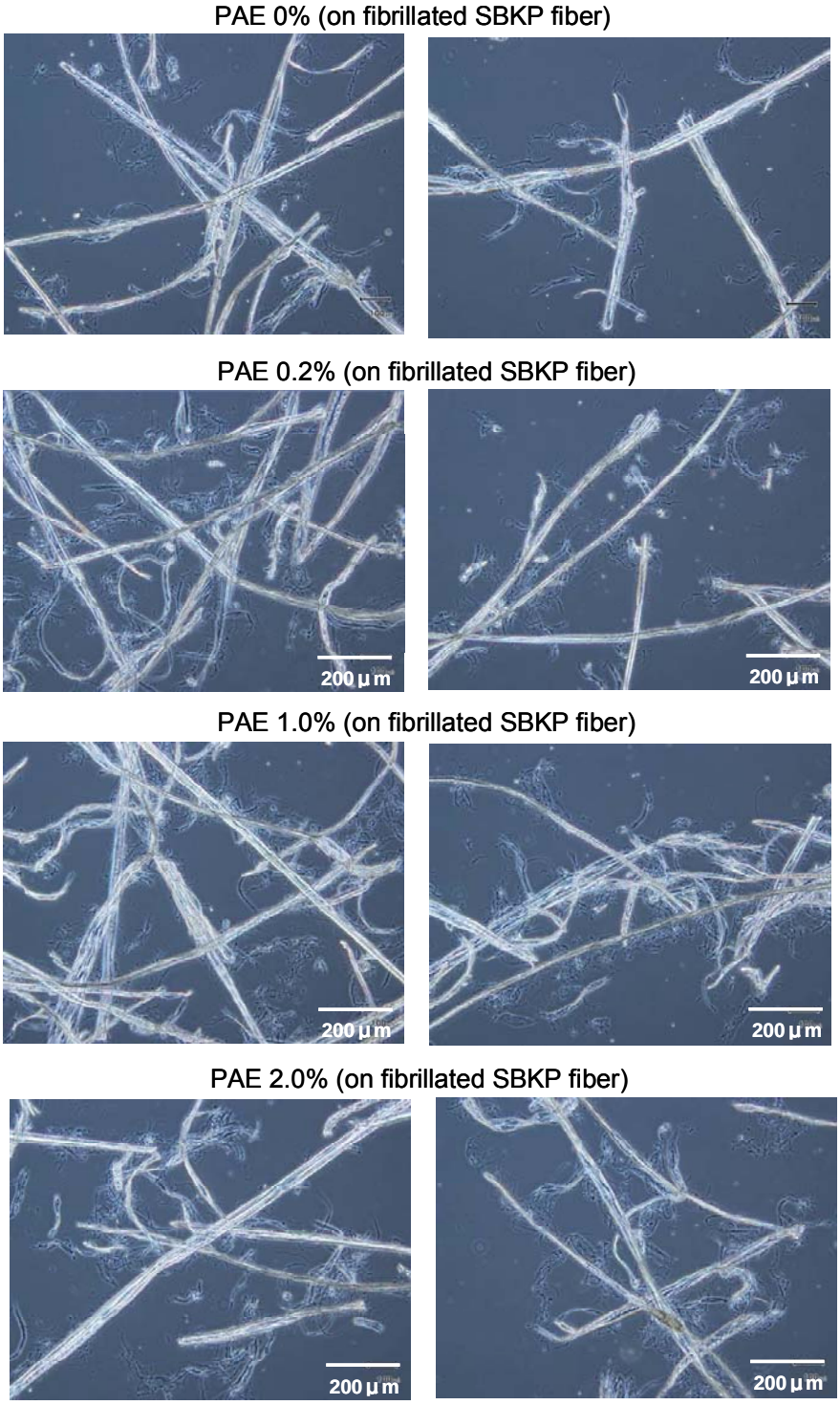


Figure 4.25-(a) Optical microphotographs of slurries of fibrillated SBKP with PAE of 3.2meq/g.

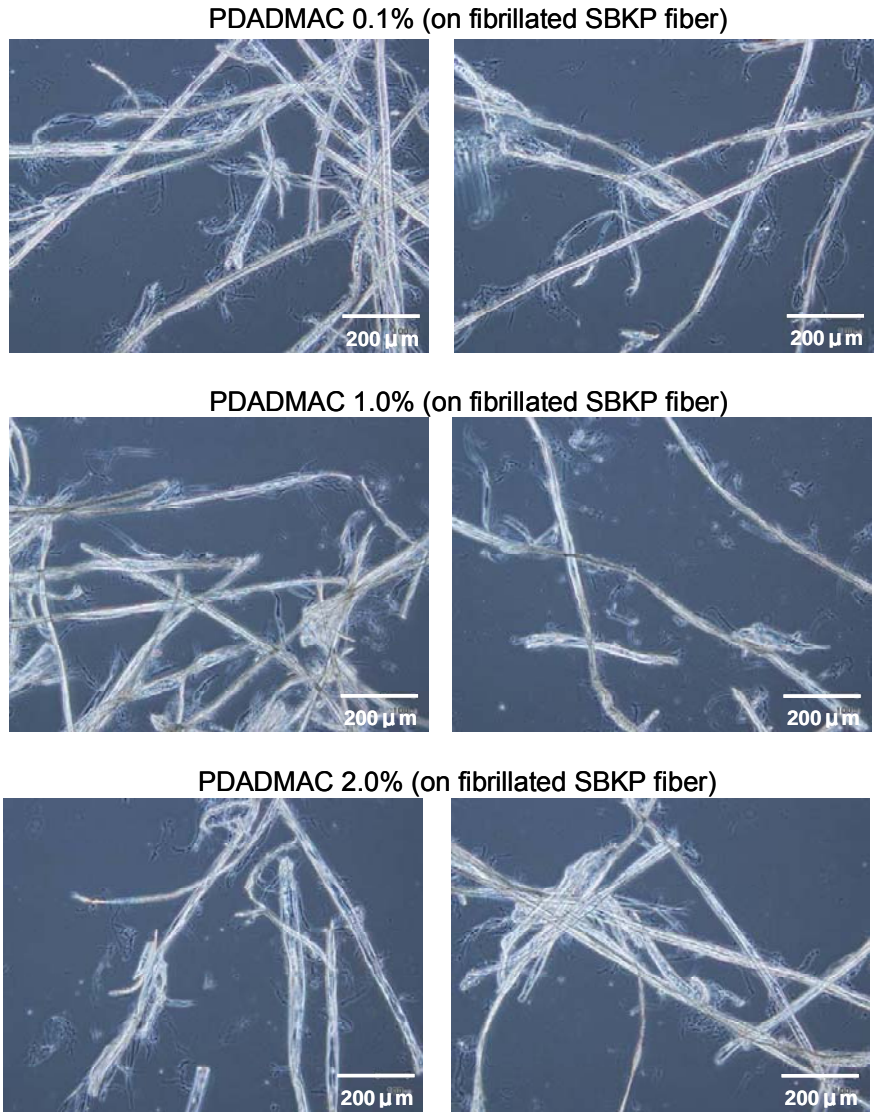


Figure 4.25-(b) Optical microphotographs of slurries of fibrillated SBKP with PDADMAC of 7.6meq/g.

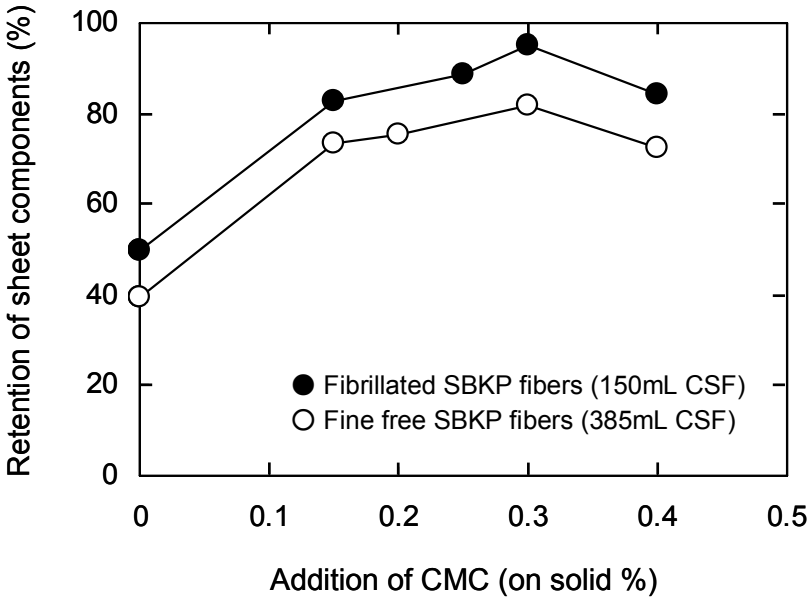


Figure 4.26 Retention of sheet components at various CMC addition levels when PAE addition is 1.0%.

The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight, and the basis weight of the sheets at 100% retention was set to be 240 g/m^2.

4.3.7　パルプ繊維の表面性の違いと歩留まり機構

これまで検討により、パルプ繊維表面に形成されたフィブリル及び微細繊維成分が鉄粉の歩留まり向上に大きく寄与していることが分かった。そこで、静電相互作用とフィブリルによる物理的相互作用はどちらが歩留まりに効果的であるかを調べるため、パルプ繊維表面にカルボキシル基を多量に導入した TEMPO 酸化パルプ繊維とフィブリル化パルプ繊維による歩留まりの違いを調べた。Fig.4.27 に、未フィブリル化パルプ（680mL CSF、カルボキシル基量:0.04mmol/g）、フィブリル化パルプ（125mL CSF、カルボキシル基量:0.06mmol/g)、TEMPO 酸化パルプ（615mL CSF、カルボキシル基量:0.92mmol/g）を用いた場合の PAE の吸着率を示す。TEMPO 酸化パルプのカルボキシル基量は未フィブリル化パルプの約 23 倍導入されていることになる。未フィブリル化パルプとフィブリル化パルプを比較すると明らかにフィブリル化パルプが PAE を多く吸着している。つまり、フィブリルが PAE の吸着サイトとして作用していることを示している。また、TEMPO 酸化パルプでは添加した PAE の全量が吸着されることが分かった。この TEMPO 酸化パルプの優れたポリマー吸着性は北岡らによって報告された結果と同じであった [10]。

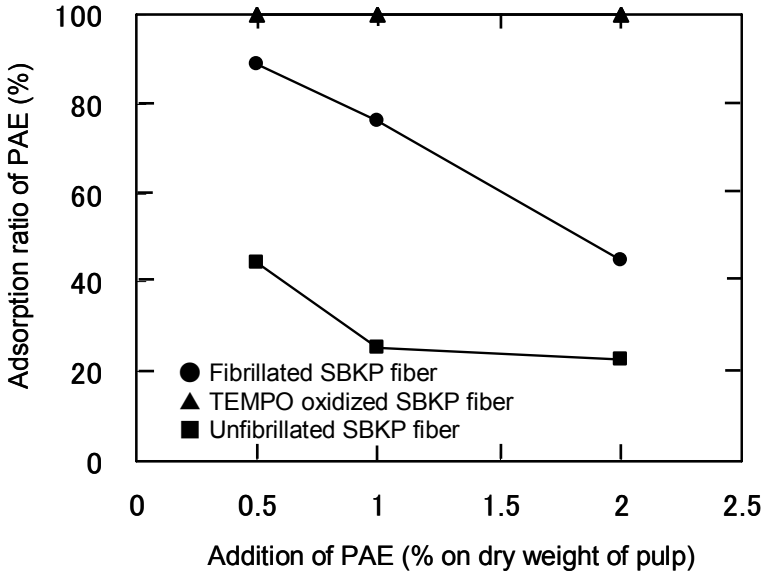


Figure 4.27 Adsorption ratio of PAE on different cellulose fibers.

そこで、これら 3 種の表面状態が異なるパルプを用い、CMC を添加した場合の歩留まりを調べた。その結果、TEMPO 酸化パルプはフィブリル化パルプには若干劣るものの、フィブリルが形成されていないにもかかわらず、高い歩留まりを示すことが判明した（Fig.4.28）。また、CMC の添加に伴うスラリーの荷電密度の変化を Fig.4.29 に示す。フィブリル化パルプと未フィブリル化パルプにおいては中和点までの荷電密度の変化に大きな差は認められない。一方、TEMPO 酸化パルプでは少ない CMC 量でゼロ付近に到達し、その後、緩やかにマイナス側にシフトしている。TEMPO 酸化パルプでは PAE が多く吸着していることから、カチオンサイトが多いはずであるので、中和に必要な CMC 量は多いと予測していたが、それとは逆の傾向である。これは PAE 分子鎖末端に存在するカルボキシル基が影響しているものと考えられる。すなわち、TEMPO 酸化パルプに多く吸着した PAE は、PAE 同士で分子間架橋を行い、その結果、カチオンサイトとして有効な投錨点が減ったものと推測される。

Fig.4.30 にはフロック生成過程のトルク変化を示した。TEMPO 酸化パルプのみ、PAE を添加した時にトルクが増加した。これは多量に導入されたカルボキシル基が PAE とイオン結合し、フロックが形成されたためである。CMC 添加後は、未フィブリル化パルプと同じような挙動を示すが、これは繊維長が長いために粗大なフロックが形成されたことに基づく。このフロック強度では両者の差異は認められないが、歩留まりは明らかに TEMPO 酸化パルプの方が優位である。これは TEMPO 酸化パルプに多量に吸着した PAE は分子間架橋を行い、そこに CMC が添加されることによって、より強固なポリイオンコンプレックスが形成されたものと考えられる。

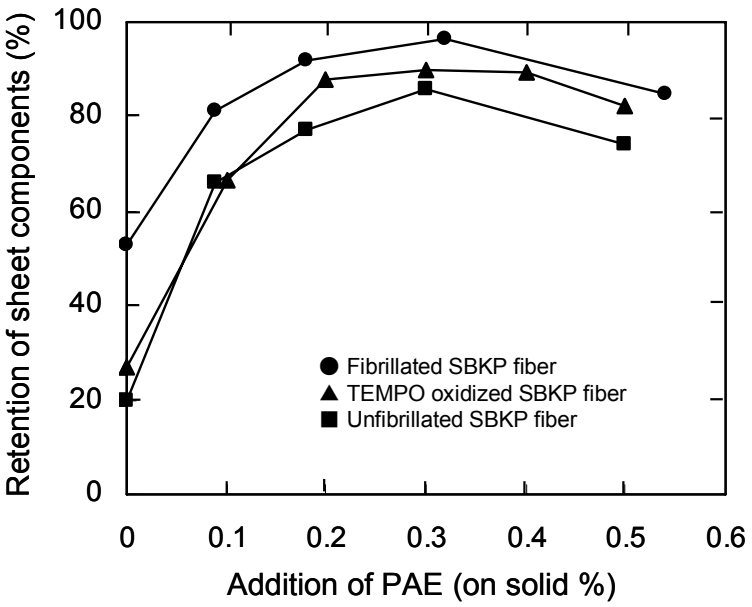


Figure 4.28 Retention of sheet components at various CMC addition levels.

PAE addition levels to fibrillated SBKP fiber, unfibrillated SBKP fiber and TEMPO oxidized SBKP fiber are 1.0%, 1.0% and 2.0%, respectively.

The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight, and the basis weight of the sheets at 100% retention was set to be 240 g/m^2. The composite sheets were prepared from fibrillated SBKP at 150mL CSF.

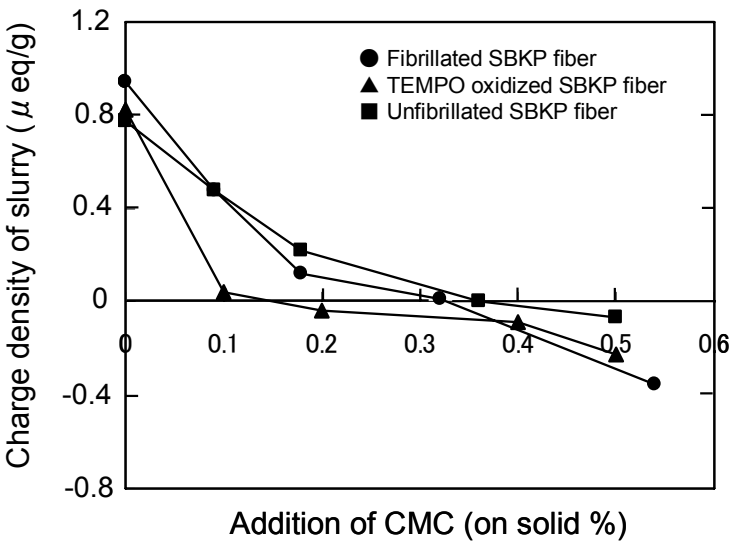


Figure 4.29 Relationship between charge density of slurry and CMC addition level.

PAE addition levels to fibrillated SBKP fiber, unfibrillated SBKP fiber and TEMPO oxidized SBKP fiber are 1.0%, 1.0% and 2.0%, respectively.

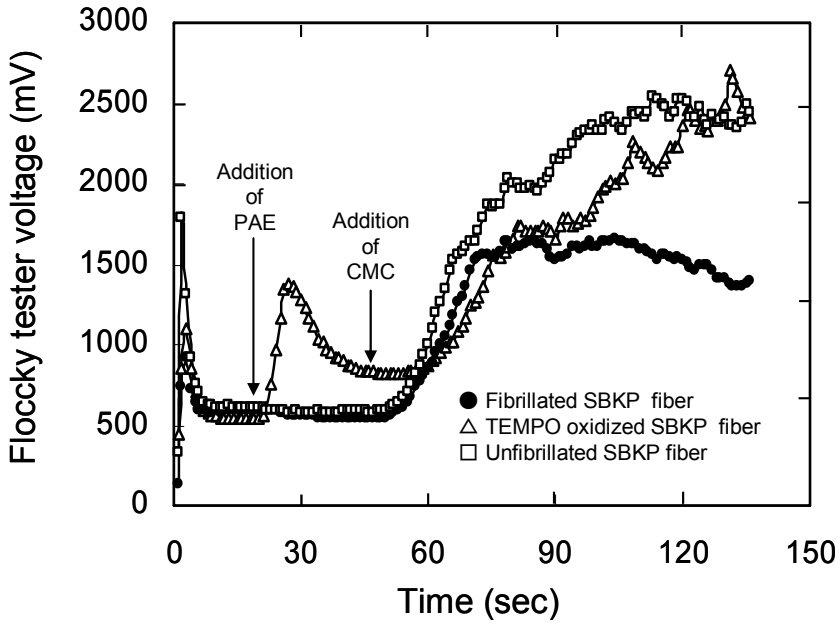


Figure 4.30 Flocculation profile of slurry for different SBKP fibers.
The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight. The composite sheets were prepared from fibrillated SBKP at 150mL CSF.

4.3.8 TEMPO 酸化セルロースナノファイバーと歩留まり機構

これまでの検討から、フィブリルの存在は、粉体を高担持する抄紙法において極めて重要であることが明らかとなった。そして、その表面荷電もマイナスに強く帯電している方が PAE を多く吸着し、その結果、強固なポリイオンコンプレックスを形成することが示された。そこで、荷電密度の高いセルロースナノファイバーを添加することによる歩留まり挙動を同レベルの荷電密度を有する CMC と比較した。実験に用いたセルロースナノファイバーのキャラクタリゼーションを Table4.4 に示す。Cellulose naofiber-2 の TEM 及び AFM を Fig.4.31 と Fig.4.32 に示した。CMC は Table4.3 の CMC-1 を用いた。

Table 4.4 Characterization of cellulose nanofibers.

Sample	Carboxyl content (mmol/g)	Mixing time (min)	Viscosity (mPa･s)	fiber width (nm)	fiber length (nm)	Aspect ratio (L/D)
Cellulose nanofiber-1	1.2	10	3226	3.3	990	305
Cellulose nanofiber-2	1.2	120	563	3.1	740	238
Cellulose nanofiber-3	1.2	300	154	3.6	680	188
CMC-1	1.8	-	10	-	-	-

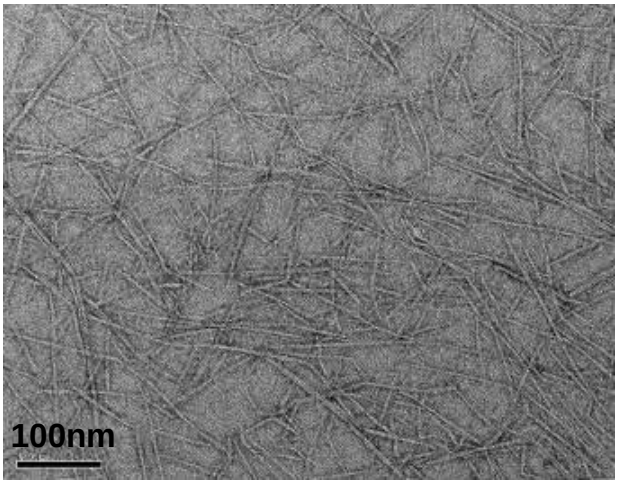


Figure 4.31 TEM image of cellulose nanofiber-2. Carboxyl content : 1.2 mmol/g, mixing time: 120min.

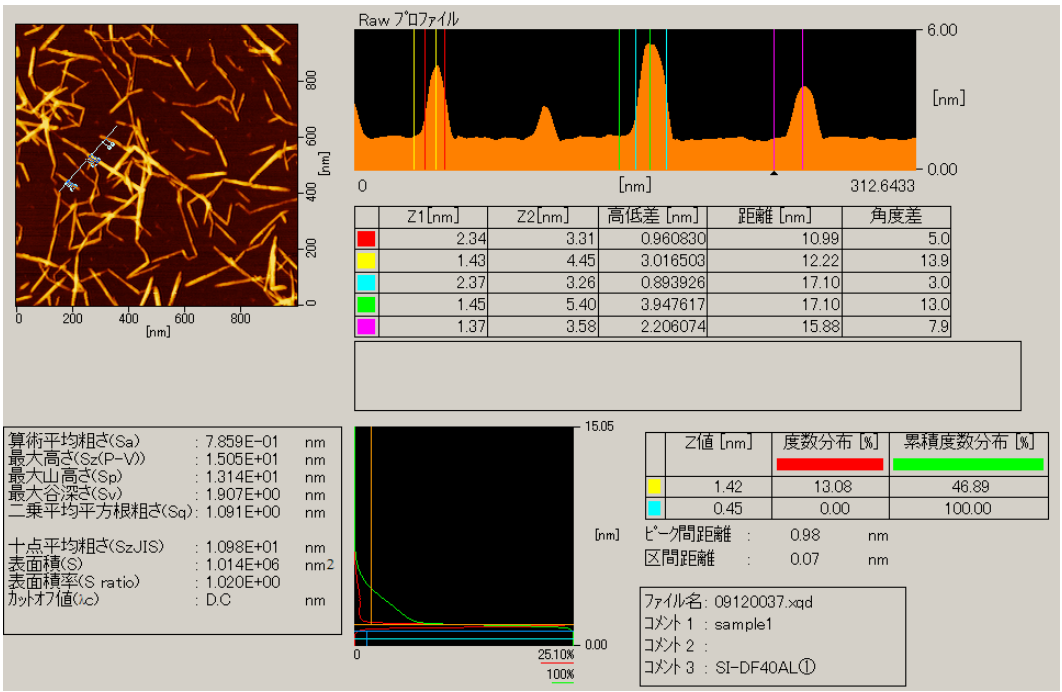


Figure 4.32 AFM image of cellulose nanofiber-2. Carboxyl content : 1.2 mmol/g, mixing time: 120min.

また、アスペクト比の算出に関して、せん断速度と分散液の粘度の関係を Fig.4.33 に示す。0.04%以下の質量濃度では粘度が一定であるため、ニュートン流体と見なし、分散液中でのセルロースナノファイバー同士の相互作用は無視できるとした。Fig.4.34 にせん断速度 10^2 における各種セルロースナノファイバー分散液の相対粘度と分散液中のセルロースナノファイバーの体積分率をプロットした結果を示す。比例関係になることが認められ、(2)式より、アスペクト比を見積もった結果、Table.4.4 に示すように、305、238、188 という値が得られた。また、Fig.4.35 は cellulose nanofiber-1 の AFM 像から約 200 本のナノファイバーを抽出して長さを測定して求めたアスペクト比（幅を 4nm と固定）と頻度の関係である。アスペクト比はブロードに分布しており、50%頻度でのアスペクト比は約 100 であった。また、cellulose nanofiber-2 においては約 80 であった。これは粘度から算出した値の約 1/3 である。これらの結果より、粘度から見積もられるアスペクト比は相対的な評価として利用できると考えられる。

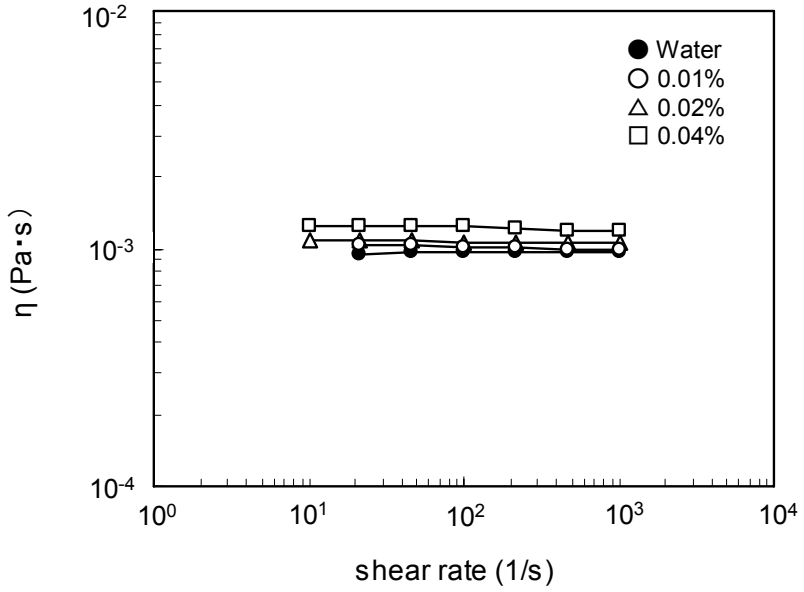


Figure 4.33 Relationship between viscosity of slurry and shear rate when cellulose nanofiber-3 was used.

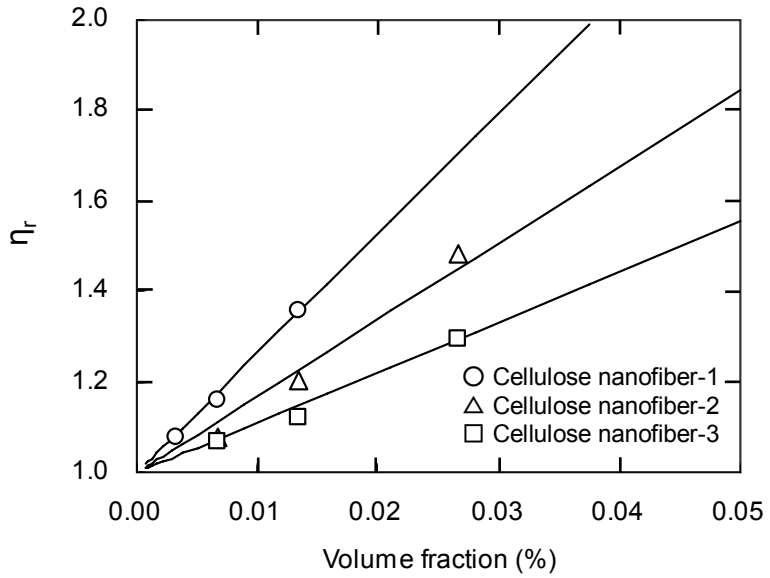


Figure 4.34 Relationship between relative viscosity of slurry and volume fraction on different cellulose nanofibers.

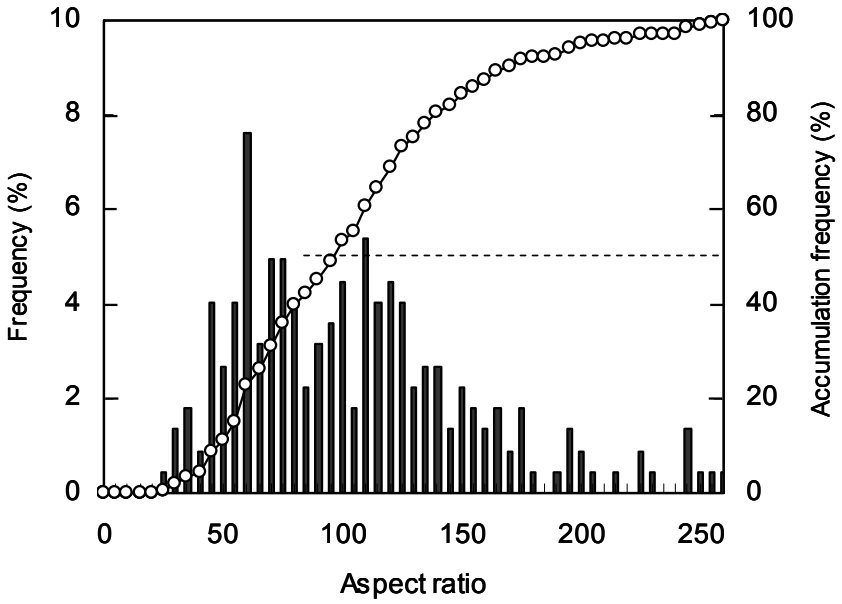


Figure 4.35 Relationship between frequency and aspect ratio when cellulose nanofiber-1was used.

まず、フロッキーテスターを用いて、パルプスラリー（0.6wt%/v%、200mL、125mL CSF）に、セルロースナノファイバーまたは CMC を全固形分に対して、0.7%添加し 120 秒攪拌後、鉄粉(12.6g)と活性炭(1.2g)を添加し、更に 30 秒攪拌、最後に PAE を 0.8%添加して 120 秒間攪拌を行い抄紙に供した。抄紙の手順及びフロック生成過程のトルク変化を Fig.4.36 に示す。PAE 添加直後のトルクは CMC 添加の場合と比較すると、セルロースナノファイバー添加において、急激に増加することがわかる。特に高アスペクト比のセルロースナノファイバーがそのトルクが高く、大きなフロックを形成している。その後、攪拌を続けるとフロックは破壊されるがほぼ一定のトルクで安定した。

その際の歩留まりは、CMC 添加が 60%、アスペクト比 188 のセルロースナノファイバーが 90%、更にアスペクト比 305 においては 95%と高い歩留まりを発現することが明らかになった。この結果はフィブリル化パルプのマトリックスにさらにセルロースナノファイバーが加わることで、より強固かつ安定なフロックが形成したものと考えられる。Fig.4.9 のフロック生成のトルク変化と比較しても、トルクの振幅が小さく極めて安定しており、シートの地合も極めて良好であった。

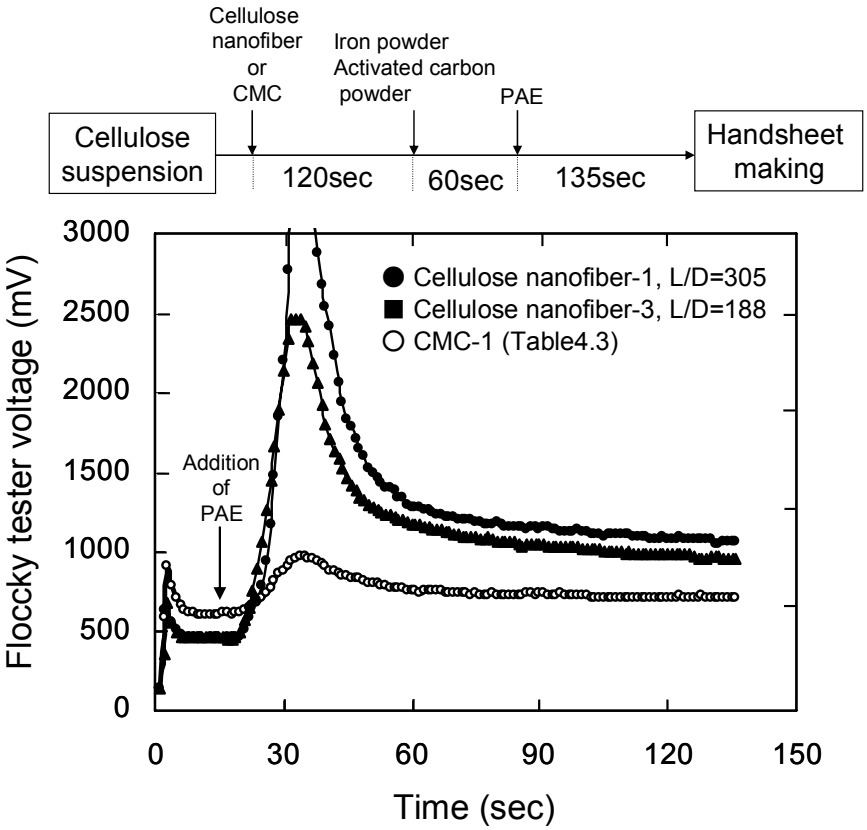


Figure 4.36 Flocculation profile of slurry with cellulose nanofibers or CMC.
The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight. The composite sheets were prepared from fibrillated SBKP at 135mL CSF.

Fig.4.37 は 4.3.5 項で調製したファインフリーSBKP に、Cellulose nanofiber-1 を添加し、その際の歩留まりを評価した結果である。PAE の添加量は 1%とし、CMC は未添加である。セルロースナノファイバーの添加量の増加に従い、歩留まりは向上し、僅か 0.6%において、ほぼ 100%の歩留まりを示した。また、得られたシートの地合も良好であった。この結果は、TEMPO 酸化によるセルロースナノファイバーは完全ナノ分散しているといった特異的な形態に加え、表面に多量に導入されたカルボキシル基と PAE のポリイオンコンプレックス形成に起因するものと考えられる。

また、Fig.4.38 にはファインフリーSBKP に、ミクロフィブリルセルロース（MFC、FD-200L、ダイセル化学工業株式会社製）を添加した際の歩留まりの結果である。PAE の添加量は 1%とし、この場合は CMC なしではフロック形成ができないため、CMC を 0.3%添加した。MFC の添加に伴い、歩留まりは向上傾向にはあるが、最大 1.2%添加しても歩留まりは 90%以下であった。

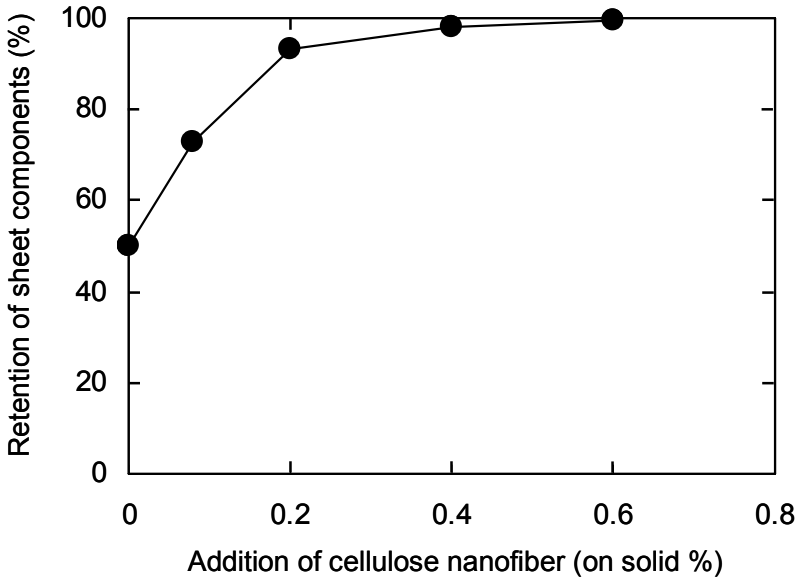


Figure 4.37 Retention of sheet components with cellulose nanofiber when PAE addition is 1.0%.

The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight. The composite sheets were prepared from fine free SBKP at 385mL CSF.

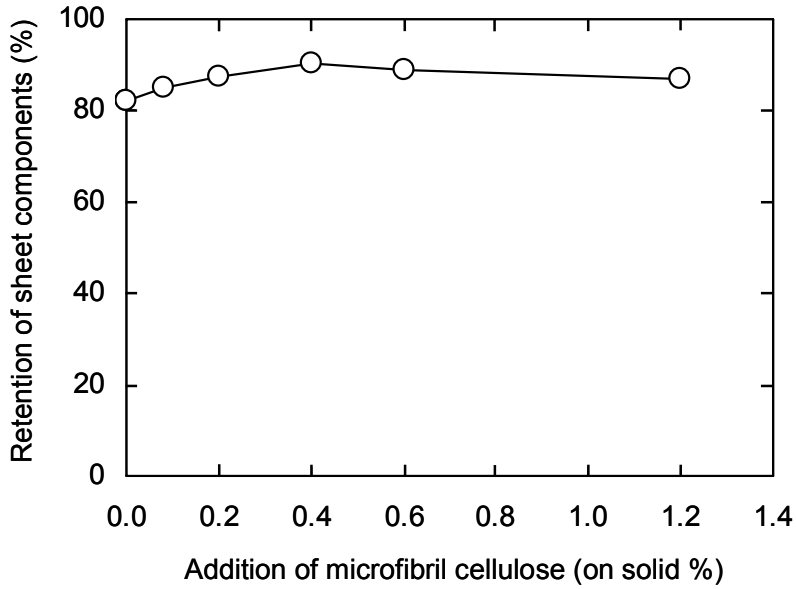


Figure 4.38 Retention of sheet components with microfibril cellulose when additions of PAE and CMC were 1.0% and 0.3%, respectively.

The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight. The composite sheets were prepared from fine free SBKP at 385mL CSF.

次に、抄紙手順を Fig.4.39 のように変化させ、その際の歩留まりを調べた。セルロースナノファイバーのアスペクト比が高くなるに従い、歩留まりが向上し、アスペクト比 305、添加量 0.8%においては、フロックが巨大化したためシート調製が不可能であった。その時のフロック生成のトルク変化を Fig.4.40 に示した。

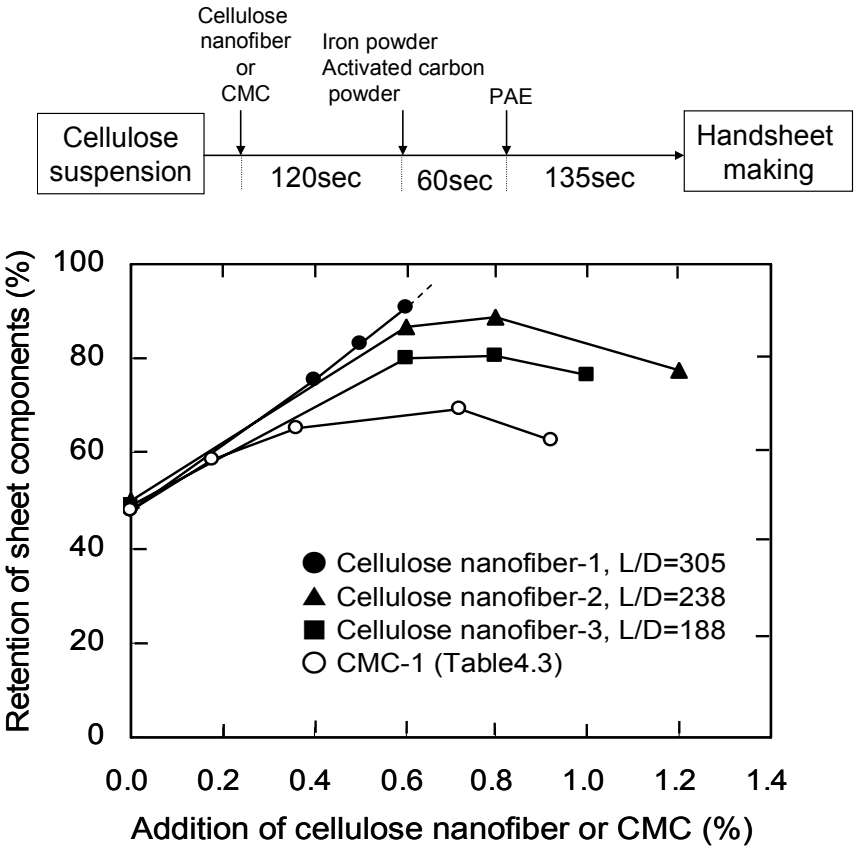


Figure 4.39 Retention of sheet components with cellulose nanofibers or CMC when PAE addition is 0.8%.

The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight, and the basis weight of the sheets at 100% retention was set to be 240 g/m^2. The composite sheets were prepared from fibrillated SBKP at 135mL CSF.

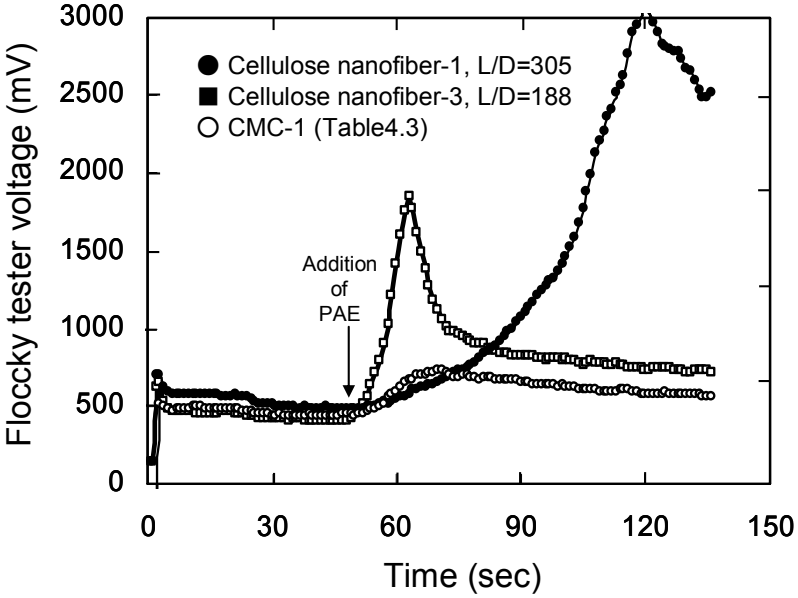


Figure 4.40 Flocculation profile of slurry with different cellulose nanofibers or CMC.
The original slurry contained iron powder/cellulose fiber/activated carbon powder of 84:8:8 by weight. The composite sheets were prepared from fibrillated SBKP at 135mL CSF.

以上の結果から、セルロースナノファイバーの高い凝集力の発現モデルは Fig.4.41 のようになる。まず、PAE を原料に添加すると、PAE はパルプ繊維と粉体の表面に静電吸着する。そこに CMC を添加した場合は、CMC の回転半径が約 40nm と小さく、他のパルプ繊維との接点が少ないため、弱いポリイオンコンプレックスしか形成できないが、セルロースナノファイバーの場合は繊維長を回転半径と仮定すると最大約 25 倍も大きい計算となり、従って、接点も多く、他のパルプとの絡み合いも生じやすくなり、強固なポリイオンコンプレックスが形成されたものと推測される。

このようにセルロースナノファイバーが抄紙用の歩留まり向上剤として、強固なフロックを形成し、その結果、高い歩留まりを達成できることが判明した。特筆すべきは、デュアルポリマーシステムにおけるアニオンポリマー（CMC）は高荷電密度で高分子量が効果的であることを 4.3.4 項で示したが、セルロースナノファイバーは CMC に比べれば低荷電量であるにもかかわらず、高い凝集性を示す点である。つまり、静電力だけではなく、セルロースナノファイバーの特徴である形態（ナノファイバー状）が支配的に機能したことを示している。この結果からも、分散しているフィブリル成分は粉体担持において、大きな役目を担っていることが明らかとなった。

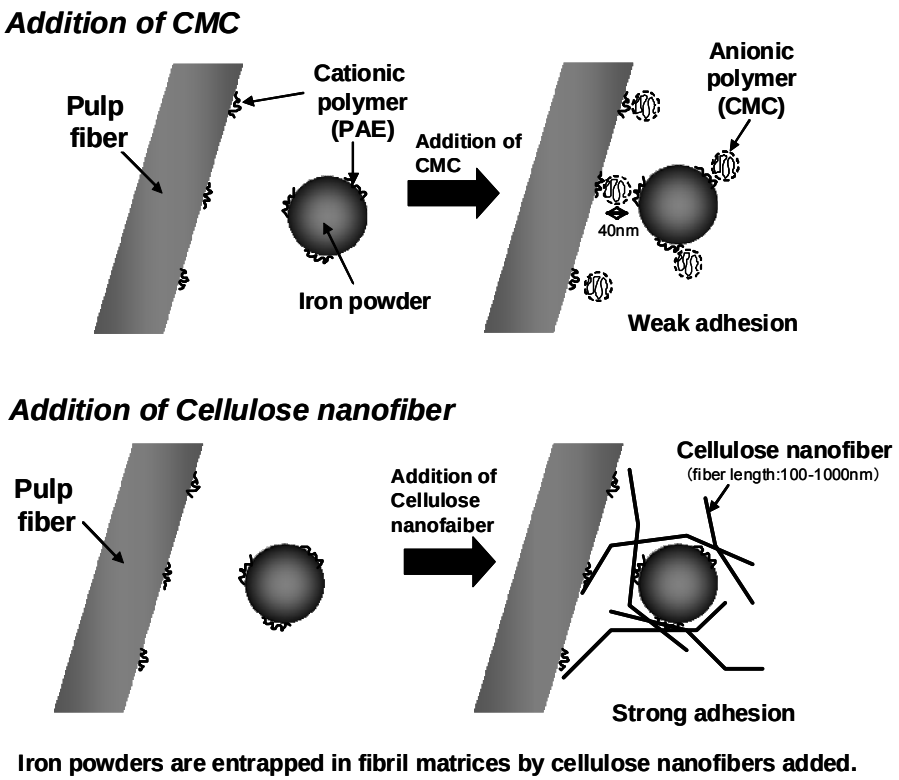


Figure 4.41 Adsorption model of iron powder on fibers by cellulose nanofibers as a retention aid.

4.4　まとめ

フィブリル化パルプ繊維への鉄粉の歩留まり機構に関して、以下のことが明らかとなった。

1)　パルプ繊維へのポリマーの吸着性

PAE は他のポリマーと比較しパルプ繊維へ高吸着する。各種ポリマーのコンフォメーション解析結果から、PAE は架橋構造を有し、分子サイズが小さく高密度のため、フィブリル表面全体に吸着され易い。一方、PDADMAC、PTMMAC、PVAm は直鎖状分子で分子サイズが大きいためにフィブリルの一部にしか吸着できないと推測された。そこで、ポリマー存在下でのフィブリル状態を光学顕微鏡を用いて調べた結果、PAE は添加量に依存せず絶えず繊維のフィブリルだけではなく、微細繊維成分も膨潤及び分散していることが判明した。これは PAE の分子末端に存在しているカルボキシル基が他の PAE とイオン結合し、分子間でのイオン結合型架橋構造をとっていることに起因すると考えられた。

2)　PAE－CMC を用いたデュアルポリマーシステムの歩留まり機構

以上の結果より、まず、第 1 段階として、PAE がフィブリル表面に高吸着し、繊維のフィブリル及び微細繊維成分を膨潤及び分散させる。そして、その膨潤したフィブリルマトリックス間に鉄粉が捕捉される。その後、第 2 段階として、高荷電密度かつ高分子量の CMC を添加し、荷電中和することにより、安定かつ強固なポリイオンコンプレックスが形成されるといったパルプのフィブリルを制御した新たな歩留まり機構が明らかとなった。

3)　TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの歩留まり向上剤としての機能

セルロースナノファイバーが歩留まり向上剤として、強固なフロックを形成し、鉄粉の定着において優れた機能を有することが明らかとなった。セルロースナノファイバーは低荷電量であるにもかかわらず、高い凝集性を示す。つまり、静電力が支配的因子ではなく、セルロースナノファイバーの特徴である形態が支配的に作用したことを示している。この結果からも、分散したフィブリル成分は粉体担持において、大きな役目を担っている。

参考文献

(1) 尾鍋史彦,ウェットエンド化学と製紙薬品の最先端技術, シーエムシー出版(**2004**)

(2) 北原文雄, 分散・凝集の解明と応用技術, テクノシステム（**1992**）

(3) 稲垣寛, 紙薬品と紙用機能材料の開発, シーエムシー出版(**2000**)

(4) Tanaka, H., Swerin, A., Odberg, L., Park, S.-B. Competitive Adsorption of Cationic Polyacrylamides with Different Charge Densities onto Polystyrene Latex, Cellulose Beads and Cellulose Fibres. *Journal of Pulp and Paper Sci.***1999**,*25*,*8*,283

(5) 朴ら, 紙力に及ぼすカチオン性ポリアクリルアミドの荷電密度の影響, **1998**, 木材学会誌,*44*,*3*,199

(6) Theo G.M.van de Ven A model for the adsorption of polyelectrolytes on pulp fibers:Retention between fiber structure and polyelectrolyte properties.*Nordhic pulp Paper Res.J.*, **2000**, *15*,*5*,494

(7) Isogai, A., Kitaoka, T., Onabe, F. Effect of Carboxyl Groups in Pulp on Retention of Alkylketene Dimmer. *J.Pulp Paper Sci.*,**1997**, *23*,5,215

(8) Kitaoka, T., Isogai, A., Onabe, F. Sizing Mechanizm of Emulsion Rosin Size-alum Systems, Part1. Relationships Between Sizing Degrees and Rosin Size or Aluminum Content in Rosin-sized handsheets. *Nordic Pulp Paper Res.J.*, **1995**, *10*,*4*,253

(9) Yoshizawa, J., Isogai, A., Onabe, F. Analysis and Retention behavior of Cationic and Amphoteric Starches on Handsheets. *J.Pulp Paper Sci.*,**1998**, *23*,6,213

(10) Kitaoka, T., Isogai, A., Onabe, F. Chemical Modification of Pulp Fibers by TEMPO-Mediated Oxidation. *Nordic Pulp Paper Res.J.*, **1999**, *14*,*4*,279

(11) Marton, J., Marton, T. Wet End Starch: Adsorption of Starch on Cellulosic Fibers. *Tappi.***1976**, *59*,*12*,121

(12) Laine, J., Lindstrom, T. Studies on Topochemical Modification of Cellulosic Fibres, Part1.Chemical Conditions for the Attachment of Carboxymethyl Cellulose onto Fibres. *Nordic Pulp Paper Res.J.*, **2000**, *15*,*5*,520

(13) Laine, J., Lindstrom, T. Studies on Topochemical Modification of Cellulosic Fibres, Part2.The Effect of Carboxymethyl Cellulose Attachment on Fibre Swelling and Paper Strength.. *Nordic Pulp Paper Res.J.*, **2002**, *17*,*1*,50

(14) Gondo, T., Watanabe, M., Soma, H., Kitao, O., Yanagisawa, M., Isogai, A. Sec-MALS Study on Carboxymethyl Cellulose (CMC):Relationship between Comformation of CMC Molecules and their Adsorption Behavior onto Pulp Fibers. *Nordic Pulp Paper Res.J.*, **2006**,*21*,*5*,80

(15) Sezaki, T., Hubbe, M.A., Heitmann, J.A., Argyropoulos, D. S. Colloidal Effects of Acrylamide Polyamopholytes,Part2:Adsorption onto Cellulosic Fibers, *Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects* **2006**, *289*,89.

(16) Wesley, L.Whipple, Maltesh, C. Adsorption of Cationic Flocculants to Paper Slurries. *J.Colloid Interface Sci.*,**2002**,*256*,33

(17) Kato, M., Isogai, A., Onabe, F. Adsorption Behavior of Aluminum Compounds on Pulp Fibers at Wet-End. *J.Wood Sci.*,**1998,***44*,361

(18) Kato, M., Isogai, A., Onabe, F. Factors Influencing Retention Behavior of Aluminum Compounds on Handsheets. *J.Wood Sci.*,**1999,***45*,154

(19) 久保島ら、填料高含有紙の製造技術に関する研究(第 1 報)、静岡県製紙工業試験場報告、**1987**、*39*、52

(20) 久保島ら、填料高含有紙の製造技術に関する研究(第 2 報)、静岡県製紙工業試験場報告、**1987**、*39*、61

(21) 桂徹ら，填料とパルプの相互作用（第 1 報）,**1987** ,*紙パ技協誌*,*41*,*8*,724

(22) 桂徹ら，填料とパルプの相互作用（第 2 報）,**1987**,*紙パ技協誌*,*41*,*11*,1135

(23) Pelton, R. A Model of the External Surface of Wood Pulp Fibers. *Nordic Pulp Paper Res.J.*, **1993**, *1*,113

(24) Ono, H., Deng, Y., Flocculation and Retention of Precipitated Calcium Carbonate by Cationic Polymeric Microparticle Flocculants. *J.Colloid and Interface Sci.*,**1997**,*188*,183

(25) Li, D., Zhu, S., Pelton, R.H., Spafford, M., Flocculation of Dilute Titanium Dioxide Suspensions by Graft Cationic Polyelectrolytes. *Colloid Polym Sci.*,**1999**, *277*,108

(26) Alince, B., Bednar, F., van de Ven, T.G.M. Deposition of Calcium Carbonate particles on Fiber Surfaces Induced by Cationic Polyelectrolyte and Bentonite. *Colloids and Surfaces*, **2001**,*190*,71

(27) Uk Cho, B., Garnier, G., van de Ven, T.G.M., Perrier, M. A Bridging Model for the Effects of a Dual Component Flocculation System on the Strength of fiber Contacts in Flocs of Pulp Fibers:Implications for Control of Paper Uniformity. *Colloids and Surfaces*, **2006**,*287*,117

(28) Gaudreault, R., Di Cesare, N., Weitz, D., van de Ven, T.G.M. Fllocculation Kinetics of Precipitated Calcium Carbinate. *Colloids and Surfaces*, **2009**, *340*,56

(29) Obogata, T., Isogai, A. ^{1}H-and ^{13}C-NMR Analyses of Aqueous Polyamideamine-Epichlorohydrin Resin Solutions. J.Applied Polymer Science, **2004**, *92*, 1847

(30) Obogata, T., Yanagisawa, M., Isogai, A. Characterization of Polyamideamine-Epichlorohydrin (PAE) Resin : Roles of Azetidinium Groups and Molecular Mass of PAE in Wet Strength Development of Paper Prepared with PAE. J.Applied Polymer Science, **2005**, *97*, 2249

(31) 磯貝明, 小保方隆夫, 齋藤継之, 湿潤紙力剤に関する最近の研究, **2005**, 紙パルプ技術タイムス, *7*, 9

(32) 植松ら, デュアルシステムによってカルボキシメチルセルロース（CMC）を定着させた紙の特性解析, **2008**, 第 75 回紙パルプ研究発表会要旨集、170-173

第５章　総括

セルロースは自然界に豊富に存在するバイオマス資源であり、近年、石油系資源や可食系資源からの脱却を目指し、その高度利用研究（セルロース誘導体、乳酸やアルコール等へのバイオ変換等）が盛んに行われている。そのようなセルロースの特徴を活かすべく利用法としては、ボトムアッププロセスにて、セルロースを特殊溶剤に溶解後、成形加工する方法とセルロースを単繊維化後、成形加工する方法（抄紙法）に２別される。また、機能材料に変換する方法としては、主にセルロースの誘導体化、ナノファイバー化、機能剤とのコンポジット化があげられる。本研究では鉄粉の酸化反応を利用した既存のマット状発熱体（粒状混合物）に対する機能性向上研究を目的とした。鉄粉の酸化反応には、酸素と水が必要である。パルプ繊維は水分を保持することができ、また、繊維マトリックスによって多孔構造化（酸素の通過経路）することも容易である。つまり、抄紙法を使い、パルプ繊維を用いることによって、鉄粉の酸化反応において最適な反応場を構築できるかもしれないと考えた。しかしながら、初期検討において、水中におけるパルプ繊維と鉄粉の相互作用は著しく悪く、歩留まりは向上しなかった。そこで、パルプ繊維のフィブリル化に着目し検討を進めた結果、PAE と CMC の２種のポリマーによるデュアルポリマーシステムをフィブリル化パルプ繊維に適用することによって、パルプ繊維マトリックスに鉄粉を高比率で担持できることがわかった。本研究はパルプ繊維に密度の高い鉄粉がなぜ高比率で担持できるのか、その歩留まり機構を解明することを目的として、種々の解析を行ったものであり、更にはパルプ繊維を基材とした新規の機能性複合材料の創出を目指したものである。以下に総括をする。

フィブリル化パルプ繊維を用いた鉄粉の歩留まり効果

第 2 章ではフィブリル化パルプ繊維への鉄粉の歩留まり挙動について検討した。まず、水中におけるパルプ繊維への鉄粉または活性炭の吸着挙動を調べた結果、活性炭は歩留まり向上剤の無添加においてもパルプ繊維上へ極めて優れた吸着を示す一方、鉄粉はパルプ繊維上へほとんど吸着しなかった。そこで、鉄粉の歩留まりを向上させるため、パルプ繊維のフィブリル化に着目し検討を進めた結果、高フィブリル化パルプ繊維は鉄粉の歩留まりの向上に極めて効果的であることがわかった。そして、フィブリル化パルプ繊維が PAE/CMC のデュアルポリマーシステムとの組み合わせと共に用いられた場合、添加された成分の約 90%がシート中に歩留まり可能となった。そして、鉄粉、パルプ繊維、活性炭の比率が 75：16：9 のコンポジットシートを調製することができた。フィブリル化 SBKP 及

び HBKP の歩留まりについては、フィブリル化 HBKP の方が高い歩留まりを発現した。これは HBKP の短繊維化によるフィルター効果によるものと考えられた。しかしながら、フィブリル化 HBKP はその短繊維化のため、引張強度の点でフィブリル化 SBKP に劣っていた。また、フィブリル化パルプ繊維を用いた場合、バインダー成分を添加しなくても、実用性に問題ない層間接着強度を発現した。これもフィブリルによって、パルプ繊維と鉄粉集合体の結合が向上したことに起因する結果であった。さらに、いずれのフィブリル化パルプ繊維を用いた場合も鉄粉集合体はワイヤー及びフェルト面のそれぞれのシート表面に均一に分布していた。

シート構造と発熱性能の関係

第 3 章では、種々の比率で鉄粉、フィブリル化 SBKP、活性炭から構成されたコンポジットシートを調製し、そのシート構造と発熱性能について詳細な検討を行った。鉄粉、パルプ繊維、活性炭の比率が 86：6：8 のコンポジットシートにおいて、40-42℃の最適な温度曲線と最も長い 40℃以上の持続時間（>10h）を達成した。発熱の持続時間はシート中の鉄粉量と相関があり、鉄粉量が低いと発熱持続時間及び最大発熱温度も低いことが判明した。鉄粉、パルプ繊維、活性炭の 3 角相図を作成した結果、3 成分の最適な比率の範囲は極めて狭いことが明らかとなった。この結果はシート中の 3 成分の比率の安定化とスラリー中の 3 成分の歩留まりを向上させるための抄紙プロセスのより高度な制御の重要性を示した。また、コンポジットシートとマットサンプルの発熱及び蒸気発生能を比較した結果、コンポジットシートの方が優れた性能を示した。この性能の差はコンポジットシート構造に起因するものと考えられた。つまり、コンポジットシートはパルプ繊維マトリックスに鉄粉と活性炭が均一かつ密に担持された多孔構造である。従って、酸素の供給も均一であり、パルプ繊維に保持された NaCl 水溶液も鉄粉に効率的に作用することが推測された。そこで、発熱後の鉄粉の反応率を調べた結果、コンポジットシートの方がマットサンプルと比較し、約 2 倍酸化が進行していることが判明した。これは抄紙プロセスによって形成されたパルプ繊維多孔構造が鉄粉の酸化反応に好適な反応場として作用したことを支持する結果であった。

デュアルポリマーシステムを用いた鉄粉の歩留まり効果

第 4 章では、パルプ繊維に密度の高い鉄粉がなぜ高比率で担持できるのか、その歩留まり機構を解明することを目的として、種々の解析を行った。まず、パルプ繊維へのポリマーの吸着性を調べた結果、PAE は PDADMAC、PTMMAC、PVAm のポリマーと比較しパ

ルプ繊維へ高吸着することが明らかとなった。これはポリマーのコンフォメーション解析結果から、PAE は架橋構造を有し、分子サイズが小さく高密度のため、フィブリル表面全体に吸着され易いためと考えられた。そこで、ポリマー存在下でのフィブリルの状態を調べた結果、PAE を高吸着したフィブリルは膨潤していることを支持する結果が得られた。これは PAE の分子末端に存在しているカルボキシル基が他の PAE とイオン結合し、分子間でのイオン結合型架橋構造をとっていることに起因すると考えられた。

以上の結果より、フィブリル化パルプ繊維と PAE/CMC のデュアルポリマーの歩留まり機構について、以下のようにまとめることができた。まず、第 1 段階として、PAE がパルプのフィブリル表面及び微細繊維成分に高吸着し、フィブリル及び微細繊維成分を膨潤化する。そして、その膨潤化したフィブリルマトリックス間に鉄粉が捕捉される。その後、第 2 段階として、高荷電密度かつ高分子量の CMC を添加し、荷電中和することにより、安定かつ強固なポリイオンコンプレックスが形成され、その結果、高い歩留まりが可能となった。

さらに、TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの歩留まり向上剤としての作用を調べた結果、歩留まり向上剤としての機能を有することが判明した。TEMPO 酸化セルロースナノファイバーは CMC と比べれば低荷電量であるにもかかわらず、高い凝集性を示したことから、静電力だけではなく、セルロースナノファイバーの特徴であるナノサイズで完全分散している形態が支配的に作用したと考えられた。従来の高荷電ポリマータイプとは一線を画する新規の歩留まり向上剤として期待できる。

本研究において、パルプ繊維のフィブリルを制御した新たな歩留まりシステムのほぼ全容が解明されたと考えている。このシステムは鉄粉以外の機能性粒子にも適用可能である。今後もますます材料開発は複合化の方向に進むであろう。既存の機能性粒子をそのまま用い、抄紙工程を制御することによって、反応に好適な構造形成を行い、性能が大幅に向上することを示した本研究もまた今後の複合材料開発の一つの方向性を示したに違いない。

投稿論文

(1) “ Steam-generating composite sheets prepared using techniques in the papermaking process.1.Effective retention of iron powder in a sheet using fibrillated cellulose fibers ”
Ind. Eng. Chem. Res. 2009, Vol.48, No.22, 9922-9929.
Y.Kumamoto, M,Ishikawa, H.Kawajiri, T.Najajima and A.Isogai

(2) ” Steam-generating composite sheets prepared using techniques in the papermaking process.2. Relationship between sheet structures and steam generation behavior ”
Ind. Eng. Chem. Res. 2009, Vol.48, No.22, 9930-9935
Y.Kumamoto, M.Ishikawa, H.Kawajiri, K.Nakanishi and A.Isogai

参考文献

(1) “ 抄紙法を用いた機能性発熱シートの開発 ”
熊本吉晃、石川雅隆、宇賀神徹、大賀英俊、河尻浩宣
紙パ技協誌 60 (10), 1492-1497 (2005)

(2) “ 抄紙法を用いた機能性発熱シートの開発 ”
石川雅隆、熊本吉晃、宇賀神徹、大賀英俊、河尻浩宣
機能紙研究会誌 44, 61-66 (2005)

(3) “ 抄紙法を用いた機能性複合材料の開発 ”
熊本吉晃、石川雅隆、河尻浩宣
Cellulose Communication 14 (3), 106-109 (2007)

(4) “ 抄紙法を用いた機能性発熱シートの開発 ”
熊本吉晃、石川雅隆、宇賀神徹、河尻浩宣
繊維学会誌 63 (9), 292-295 (2007)

(5) “ 抄紙法を用いたセルロース発熱シート ”
熊本吉晃
セルロース利用技術の最先端, シーエムシー出版, 251-257 (2008)

(6) “ Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers prepared by TEMPO-Mediated Oxidation ”
Hayaka Fukuzumi, Tsuguyuki Saito, Tadahisa Iwata, Yoshiaki Kumamoto, and Akira Isogai
Biomacromolecules 10, 162-165 (2009)

学会発表

(1) “ The Development of a Heating Sheet Using a Papermaking Technique ”
Yoshiaki Kumamoto, Masataka Ishikawa, Hironobu Kawajiri, and Akira Isogai
2nd International Cellulose Conference, Tokyo, Japan, October 2007

(2) “ New Heating Elements Prepared Using Papermaking Technique ”
Yoshiaki Kumamoto, Masataka Ishikawa, Hironobu Kawajiri, and Akira Isogai
7th International Paper & Coating Chemistry Symposium, Hamilton, Canada, June 2009

(3) “ Development of Heating Sheets Prepared Using Papermaking Technique ”
Yoshiaki Kumamoto, Masataka Ishikawa, Hironobu Kawajiri, and Akira Isogai
15th International Symposium on Wood, Fibre and Pulping Chemistry – ISWFPC 2009
Oslo, Norway, June 2009

(4) “ The Effects of Hot Compresses Applied to the Lumber Region to Relieve Constipation ”
Mchihito Igaki, Yoshiaki Kumamoto, Masataka Ishikawa, Noriko Hishinuma
The 1st International Nursing Research Conference of World Academy of Nursing Science, Tokyo, Japan, September 2009

(5) “ 抄紙法を用いた機能性発熱シートの開発 ”
熊本吉晃、石川雅隆、宇賀神徹、大賀英俊、河尻浩宣
平成 17 年度紙パルプ技術協会年次大会、新潟、2005 年 10 月

(6) “ 抄紙法を用いた機能性発熱シートの開発 ”
石川雅隆、熊本吉晃、宇賀神徹、大賀英俊、河尻浩宣
第 44 回機能紙研究会、徳島、2005 年 11 月

(7) “ 抄紙法を用いた機能性複合材料の開発 ”
熊本吉晃
セルロース学会第 12 回ミクロシンポジウム、京都、2007 年 1 月

(8)“ 抄紙法を用いた機能性発熱シートの開発 ”
熊本吉晃、石川雅隆、宇賀神徹、河尻浩宣
平成 19 年度繊維学会年次大会　技術賞受賞講演、東京、2007 年 6 月

(9) “ 抄紙法を用いた発熱シートの開発 ”
熊本吉晃、石川雅隆、河尻浩宣、磯貝明
セルロース学会第 14 回年次大会、静岡、2007 年 7 月

(10) “ 抄紙法を用いた脱酸素シートの開発 ”
熊本吉晃、石川雅隆、小田嶋信吾、河尻浩宣
第 16 回日本包装学会年次大会、東京、2007 年 7 月

謝辞

本論文は筆者が 2007 年 4 月から 2010 年 3 月までの 3 年間、東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻製紙科学研究室の博士課程社会人選抜の学生として研究した成果および 2001 年から 2007 年までの 6 年間、花王株式会社加工・プロセス開発研究所において行った研究成果の総まとめとしての論文です。本研究を進めるにあたり、多くの方々から、ご指導、ご鞭撻、ご協力を賜りました。ここに感謝の意を表し、御礼申し上げます。

本研究期間、研究に関する多くのご指導、ご鞭撻をいただき、また、本論文の審査では主査を勤めていただきました磯貝明教授には心より感謝申し上げます。磯貝明教授には研究内容をはじめ、人生の師として、公私に渡り、ご指導いただきましたこと、筆者にとって永久の財産となりました。また、論文のご審査と多くのご助言、ご意見をいただきました空閑重則教授、木村実特任教授、岩田忠久准教授、江前敏晴准教授に心より感謝申し上げます。特に木村実特任教授、江前敏晴准教授には、製紙科学の基礎から先端研究まで数々のご教示をいただきました。空閑重則教授、岩田忠久准教授には、生物材料研究の奥深さを多く学ばせていただきました。また、齋藤継之助教には TEMPO 酸化セルロースナノファイバーという世界初のナノ材料に関して、数多くのご指導、ご助言を賜り、その素材に触れることができましたことに深く感謝いたします。

また、筆者が本研究に携わる機会と環境を与えていただきました花王株式会社と上司、先輩、同僚の方々にこの場を借りまして深く感謝申し上げます。特に、加工・プロセス開発研究所の片田直樹所長、河尻浩宣副所長、小田嶋信吾研究室長には社会人博士課程入学の機会と本研究へのご理解、そして研究環境を整えていただきましたことを深く感謝いたします。そして、共同研究者として、常にご支援、ご助言いただきました石川雅隆氏、宇賀神徹氏、前澤貴浩氏、中島武士氏、向井健太氏に厚く御礼申し上げます。

また、製紙科学研究室の皆様には惜しみない多くのアドバイスをいただきありがとうございました。特に、小保方隆夫博士には PAE に関するご教示、植松武彦氏には SEC-MALLS の測定に関しまして大変お世話になりました。皆様の今後のご活躍をお祈り申し上げます。

ここにお名前を書ききれなかった方々も含め、皆様のご指導、ご支援、ご協力がなければ本論文の完成はありませんでした。本当にありがとうございました。最後に、研究生活を応援してくれた両親、常に健康を支えてくれた妻和子、こころの支えになってくれた娘かれんに感謝いたします。