

# 表面サイズ剤のイオン性とその機能

製紙用薬品事業部 技術開発部 開発課

藤原 崇弘

## 1. 緒言

近年、古紙のリサイクルの高まりや用水使用量低減といった環境意識の高まりから、紙、板紙に関わらず、抄紙系は中性化、高温化、高電気伝導度化へ変化してきており、従来から使用されている内添のサイズ剤の効果が発揮し難くなってきている。このような状況において、外添薬品である表面サイズ剤に対する重要度はますます高まっていると言える。しかも、抄紙系の変化は表面サイズ剤の使用環境にも大きな影響を及ぼしており、例えば硫酸バンド（Alum）の減少は紙中のAlカチオンの減少、古紙配合率の上昇は高灰分化（炭酸カルシウムなど）やパルプの総表面積の増加に繋がっている。なかでも紙中のAlumや炭酸カルシウムは表面サイズ剤の機能発現に直接的に影響を及ぼす因子として極めて重要である。

表面サイズ剤はイオン性（アニオン、カチオン）、外観（水溶液、エマルジョン）、成分（合成高分子、低分子油脂（AKDなど））によって分類される。本研究では最も広く使用されている水溶性合成高分子系の表面サイズ剤に焦点を当て、そのイオン性と機能について最近得られた検討結果を報告する。

## 2. 表面サイズ剤のサイズ発現機構（一般説）

アニオン性表面サイズ剤（以後、A-SFSと略す）はパルプがアニオンの電荷を有していることから直接反応することは出来ず、紙中に存在するAlumのようなカチオン性部位を介して吸着、配向することによってサイズ性を付与すると言われている（図1）。一方、カチオン性表面サイズ剤（以後、C-SFSと略す）はパルプの持つアニオン基に対して直接イオニックな相互作用で吸着してサイズ性を発現することが知られている（図2）。このような違いから、原紙にサイズ性を付与させる際にそれぞれのイオン性特有の利点と欠点を有している。

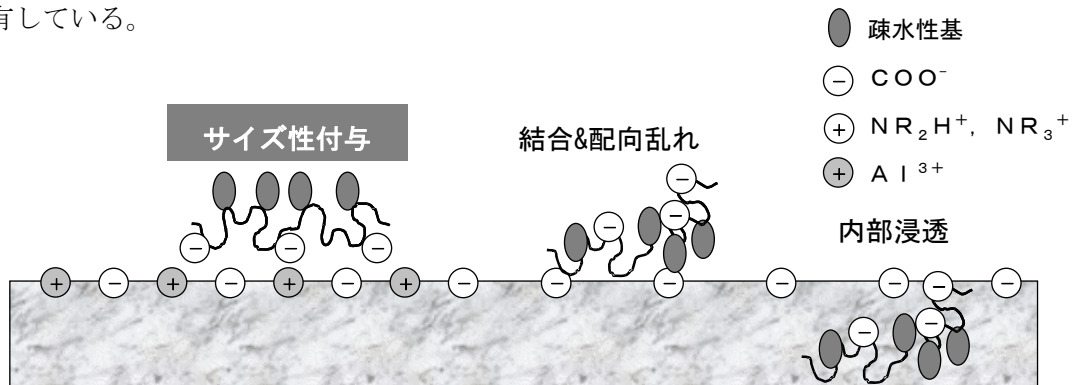


図1 A-SFSのサイズ発現機構のモデル図

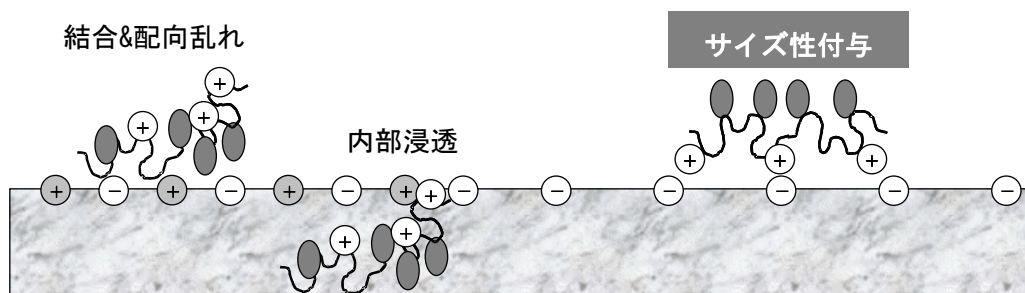


図2 C-SFSのサイズ発現機構のモデル図

### 3. 塗工紙の作製

#### 3. 1. 原紙の作製

カナダ標準型濾水度 (CSF) ≒ 400 mL に叩解した LBKP を用いて、以下に示す条件にて坪量  $85 \text{ g/m}^2$  の原紙を作製した。薬品の添加順序は、炭酸カルシウム→カチオン澱粉→Alum とした。なお、炭酸カルシウム添加量がゼロで Alum を添加する条件においては、水酸化ナトリウム希薄水溶液にて pH の調整を行った。

- ・ 定着温度 :  $35^\circ\text{C}$  , 定着 pH : 7.5
- ・ カチオン澱粉 : 1% (対固形パルプ添加量)
- ・ 炭酸カルシウム : 0, 10, 20% (対固形パルプ添加量)
- ・ 液体 Alum : 0, 1.5, 3% (対固形パルプ添加量)
- ・ 乾燥 : 回転式ドラムドライヤー  $105^\circ\text{C} \times 2$ 分

#### 3. 2. 塗工紙の作製

3. 1 で作製した各種条件の原紙に対して、以下に示す条件にて塗工紙を作製した。

- ・ 塗工 : バーコーター No. 6 片面塗工
- ・ 酸化澱粉 :  $1.2 \text{ g/m}^2$
- ・ 表面サイズ剤 :  $0.12 \text{ g/m}^2$  (標準条件)
- ・ 乾燥 : 回転式ドラムドライヤー  $90^\circ\text{C} \times 90$ 秒

### 4. 結果および考察

#### 4. 1. 表面サイズ剤のイオン性とサイズ性

図3 (a) には A-SFS 塗工紙について炭酸カルシウム (以後、炭カルと略す) 添加量を変えた際の Alum 添加量とステキヒトサイズ度の関係を示した。Alum の存在はサイズ度を向上させたが、炭カルは A-SFS にとってサイズ度を低下させる因子であることが分かった。

一方、図3 (b) には C-SFS 塗工紙について同様の実験結果を示したが、炭カルが

少ない場合はAlumの増加によってサイズ性が向上した。また、このグラフで別の見方をすれば、Alumが少ない時は炭カルがC-SFSのサイズ効果に寄与していると言える。図2に示したサイズ発現機構では説明できない現象である。ところが、炭カルが多い条件ではAlumの増加によってサイズ度は低下した。このように、C-SFSは、紙中のAlumおよび炭カルの二つの因子が適量であればサイズ性を向上させるという、互いに競合するかのような興味深い現象が観察された。カチオン性の物質同士が互いに影響を及ぼし合うとは考え難く、未だ解明されていない機構が作用していると推測される。

以上のように、紙中に存在するAlum、炭酸カルシウムともに、塗工される表面サイズのイオン性によって及ぼす作用が異なることが明らかとなった。

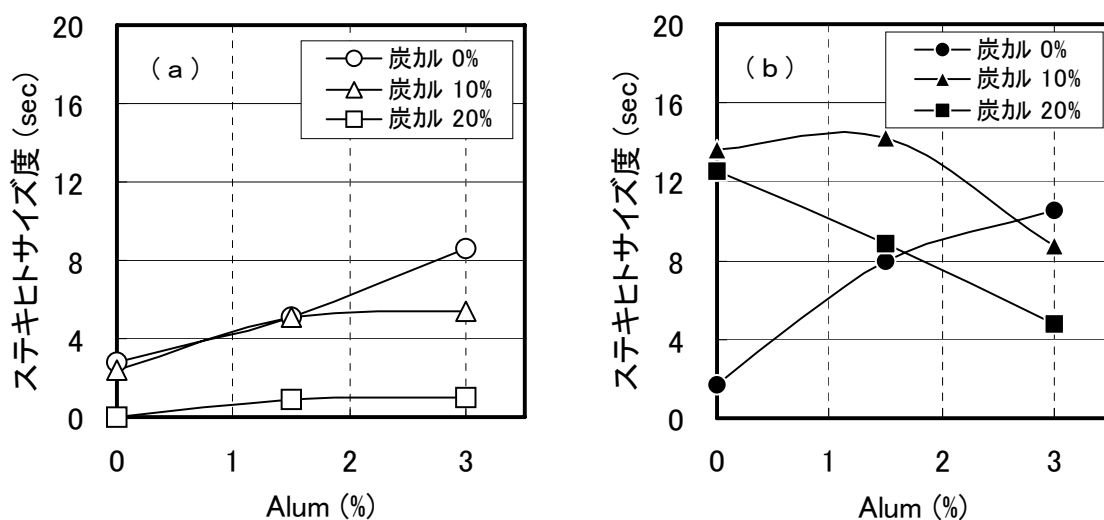


図3 塗工紙のサイズ度に及ぼす原紙中の炭カルとAlumの影響；  
(a) : A-SFS塗工紙, (b) : C-SFS塗工紙

図3に示したステキヒトサイズ度は紙の表裏面二方向から内部へと浸透してきた水が出会う時間を目視で計測する方法であり、紙表面に加えて紙内部におけるサイズ性付与の様子を見ている。

紙の表面一方向からの水の接触に限定し、機器分析を用いて紙表面のサイズ性をより詳細に確認することを目的として、表面&サイジングテスター (EST, Mutek社製) を用い、塗工紙への水の浸透挙動を調べた。なお、参考としてEST測定に供した塗工紙のステキヒトサイズ度 (秒) の数値を図中に表記した。

図4および図5には各イオン性表面サイズ剤塗工紙の水への浸漬時間と超音波のシグナル強度の関係を示した。シグナル強度の減衰、すなわちカーブの傾きが大きいほど紙への液体の浸透が早いと解釈することが出来る。

図4 A-SFS塗工紙への水の浸透性及び炭カルとAlumの影響；

原紙 (a) : 炭カル0%

(b) : 同10%

(c) : 同20%

A-SFS塗工紙の場合は図4 (a) に示すように、炭酸カルシウムがない条件ではAlum量に関係なく、超音波のシグナル減衰カーブがほぼ同じように推移し、紙表面の水の浸透速度がほぼ同程度抑制されていることが分かる。

Alum量が多いほどステキヒトサイズ度が、2.8→5.1→8.6秒と上昇したことから、A-SFSはAlumの増加により、まず紙表面から、そして紙内部へとサイズ性を付与していくことを示唆している。

図4 (b), さらに図4 (c) のように炭カルが増加していくと、紙表面での水の浸透速度が上昇し同時にステキヒトサイズ度も低下した。

以上の結果から、A-SFSはAlumの存在によって紙表面から紙内部へとサイズ効果を付与していくが、炭カルが存在すると紙表面からの水の浸透を阻止できなくし、サイズ効果を低下させていると考えられる。

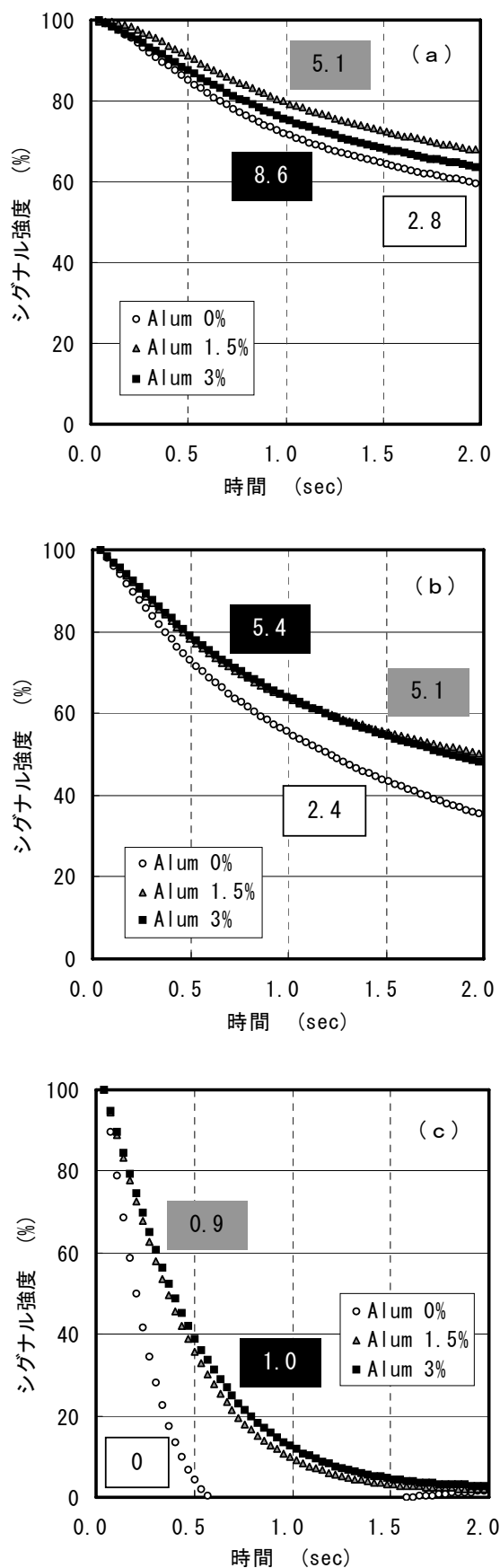


図5 C-SFS塗工紙への水の浸透性及び炭カルとAlumの影響；

原紙 (a) : 炭カル0%

(b) : 同10%

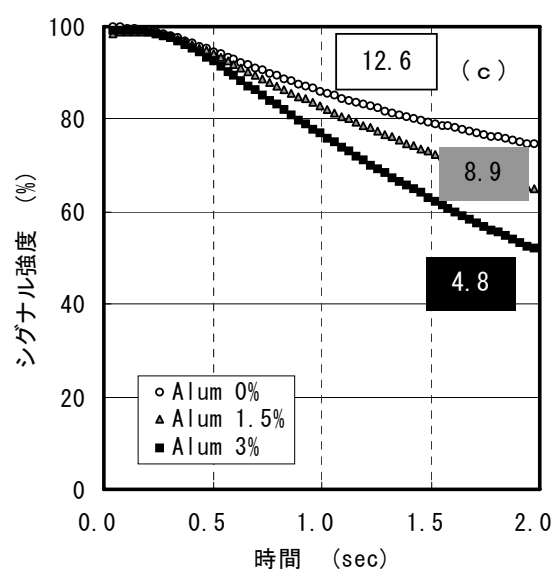
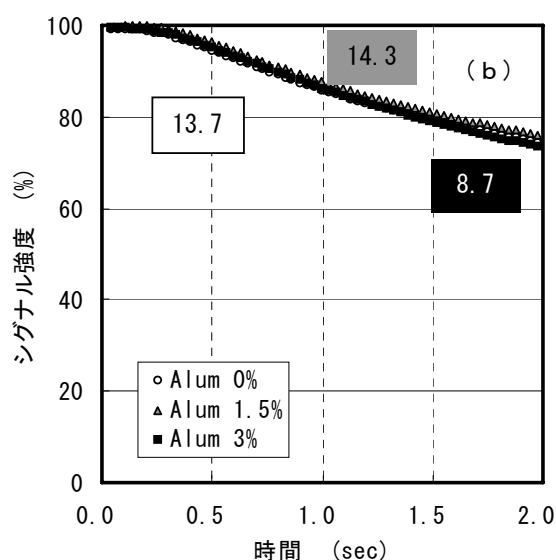
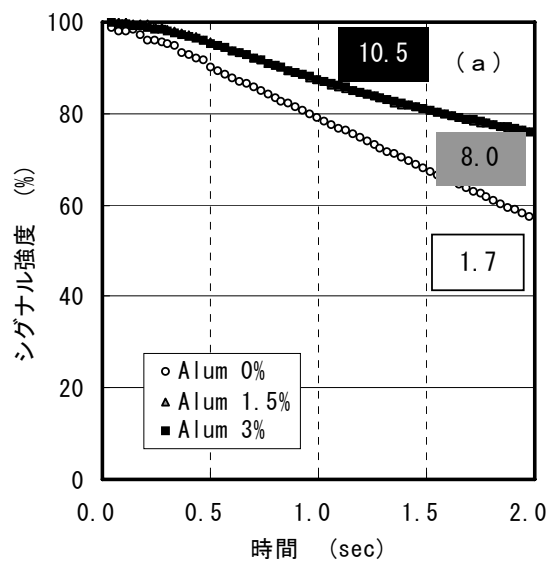
(c) : 同20%

一方、C-SFS塗工紙の場合は図5(a)に示すように、炭カルがない条件ではAlumの存在によって紙表面の水の浸透が抑制された。またAlumが多いほどステキヒトサイズ度が高い結果から、A-SFS同様、紙表面から紙内部へとサイズ性を付与していると考えられる。

炭カルが10%添加されても(図5(b))紙表面での水の浸透が抑制されており、ステキヒトサイズ度が上昇したことから、紙内部のサイズ効果が高められていると言える。しかしながら、Alumが3%存在すると紙表面での水の浸透速度は変わらないが、サイズ度が下がったことから、内部のサイズ性が阻害されたと考えられる。

炭カルが20%の条件(図5(c))では、この傾向はより顕著になり、Alum量の増加に伴って紙表面からの水の浸透速度、ステキヒトサイズ度とも低下した。ここでも、A-SFSを塗工した紙とは異なり、Alumと炭カルが競合的に作用する様子がうかがえる。

以上の結果から、C-SFSについては、従来から知られていたような「紙中のカチオン性物質によってサイズ度が低下」する現象は如何なる条件でも起こりうるのではなく、紙中のAlumと炭カルの比率の違いによって、これら二つの因子が競合的に作用し、サイズ挙動が変化する可能性があ



ると言える。

#### 4. 2. 表面サイズ剤のイオン性と原紙への浸透性

表面サイズ剤が原紙に浸透する速度がサイズ度に影響するかどうかを確認することを目的として、4. 1.とは方法を変えて、塗工前の原紙に対する表面サイズ剤塗工液の浸透性をESTにて測定した。

なお、塗工液中の酸化澱粉および表面サイズ剤の濃度は塗工紙作製時と同条件とした。

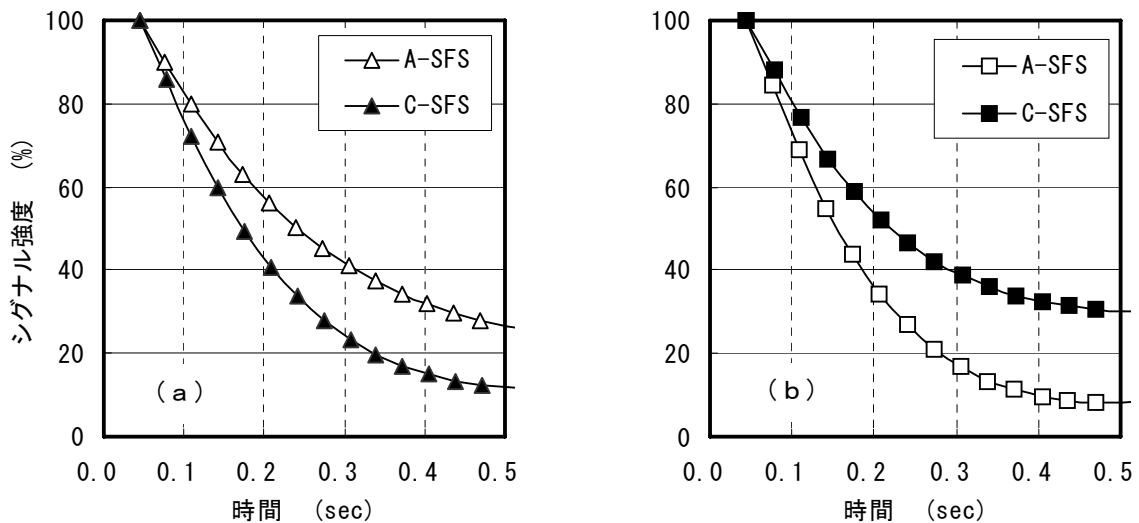


図6. 原紙への塗工液（酸化澱粉／表面サイズ剤＝2.0％／0.2％）の浸透性；  
原紙：(a) 炭カル10％，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>3％，(b) 炭カル20％，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1.5％

図6 (a) に示した炭カル量が少なくAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の多い原紙に対しては、A-SFS塗工液の浸透よりもC-SFS塗工液の浸透の方が早かった。このような条件での塗工紙は多少の差異はあるものの、一定のサイズ効果を発現していた。

一方、図6 (b) のように、炭カル量が多くAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の少ない原紙に対しては、A-SFS塗工液の方が浸透が早くなるという逆転現象が観察された。また、このような条件ではA-SFS塗工紙はほとんどサイズ効果を示さない。

以上の結果から、イオン性の異なる表面サイズ剤のサイズ発現モデルを図7に示した。

A-SFSは紙表面からAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応しながら疎水化していくため、サイズ度を発揮しやすい条件のときは浸透速度が低下する。しかしながら、紙中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が少ないとサイズ効果を付与できず紙中に無秩序に拡散していき塗工液の浸透が早くなったと考えられる。それに加えて炭カル粒子表面のカチオン電荷にトラップされてセルロース表面の被覆率が低下している可能性も無視できない。このような条件ではサイズ性を発現しない。

一方、C-SFSは紙中にAlumが多い系ではセルロースのアニオン電荷がある程度中和されているため速やかに紙中へ浸透するのだが、Alumによるサイズ度の障害を受け難いことは図3および図4の結果から推測できる。Alumが少ない系では紙表面からセルロースのアニオン電荷と反応しながら疎水化していくため、浸透速度が低下する。たとえ原紙中の炭酸カルシウム粒子が多くても、本実験のような理想的な条件では炭カル表面は同じカチオンに帯電しているためA-SFSと比べてトラップされる可能性は低く、サイズ発現も出来ると考えられる。

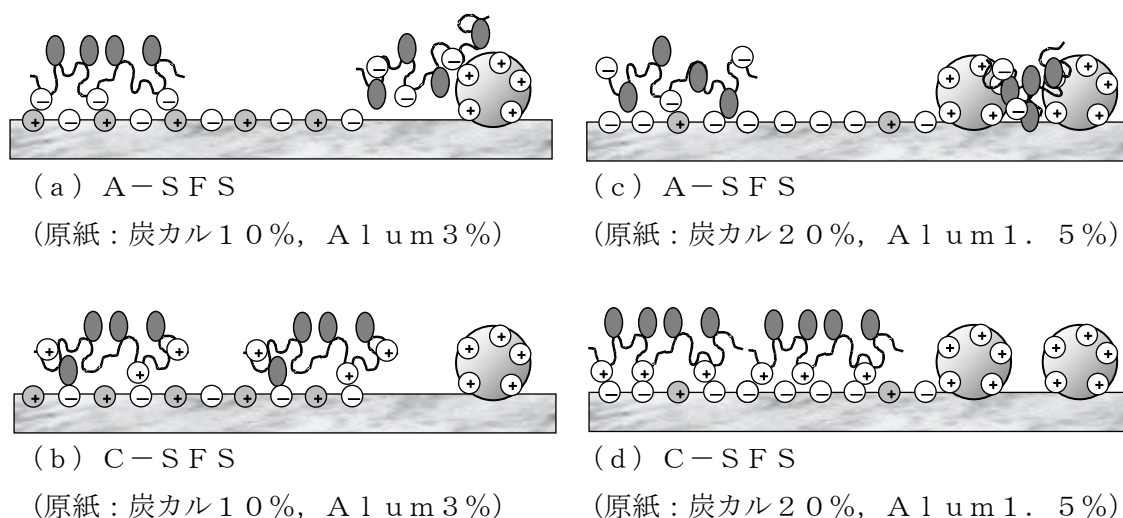


図7. 原紙の炭カルおよびAlum条件と表面サイズ剤の定着仮説

ただし、このような表面サイズ剤の存在場所に関する機構の説明はあくまでも表面サイズ剤塗工液の浸透性とサイズ度との関係から推測した仮説である。図6に示したESTから得られたデータも単なる水の浸透を見ているに過ぎない可能性もあるため、別の観点から表面サイズの紙中での存在場所を検証しておく必要がある。

#### 4. 3. 表面サイズ剤のイオン性と存在場所

いわゆる粒子のような密度と界面を持った物質であるならば現在の分析技術で比較的容易に観察できるが、微量の分子そのものを直接観察するには大変な困難を伴うことが多い。紙中に存在する物質を観察する手法としては、蛍光物質で染色し塗工紙の内部構造やインキの浸透状態を共焦点レーザー顕微鏡による分析<sup>1)</sup>、紙中の紙力増強剤を特定の重金属で染色して電子顕微鏡による観察<sup>2)</sup>が報告されている。これらの手法は使用した染色物質が対象物と相互作用した場合にのみプローブ（探針）として信号を発するという前提が重要である。合成高分子を研究対象とする場合には、染色物質を直接官能基としてポリマー鎖に結合させることで、対象物の存在位置はより確かなものとなる。

著者らは図8に示す方法によりピレンという蛍光物質を化学構造中に有するモノマーを合成し<sup>3)</sup>、これを他の表面サイズ剤を構成するモノマー成分と共重合させることにより、蛍光ラベル化した表面サイズ剤を合成した。

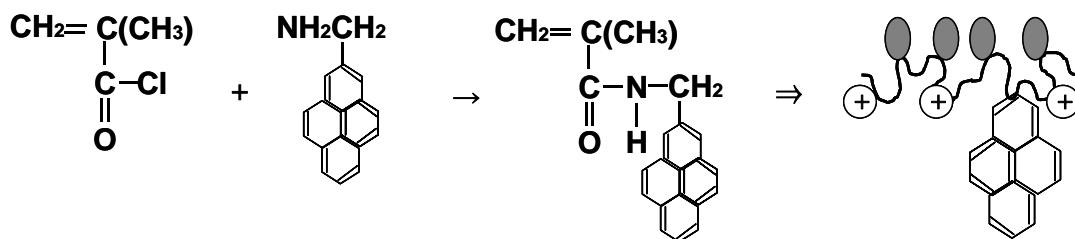


図8 蛍光モノマー<sup>3)</sup>および蛍光表面サイズ剤の合成 (例)

表面サイズ剤塗工紙をセクションング蛍光顕微鏡 (Axio Imager. Z1+Apotome, Carl Zeiss社製) を用いてまず紙表面を観察した。蛍光顕微鏡は特定の蛍光物質のみ励起する波長のみ照射し、その蛍光物質由来の特定波長の蛍光しか受光しない。そのため、図9 (a) のように一般の表面サイズ剤を塗工した紙ではパルプ繊維の輪郭がかすかに確認できるだけであったが、図9 (b) の蛍光表面サイズ剤を塗工した紙では非常に強い蛍光を発する様子を捉えることに成功した。

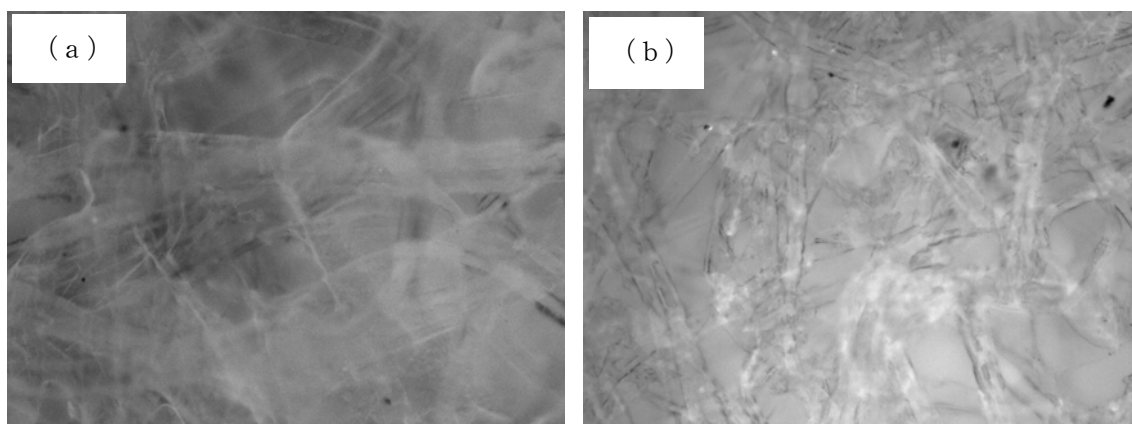
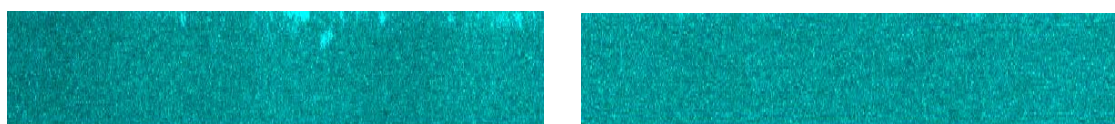


図9 塗工紙表面のセクションング蛍光顕微鏡写真；  
(a) 一般表面サイズ剤塗工紙, (b) 蛍光表面サイズ剤塗工紙

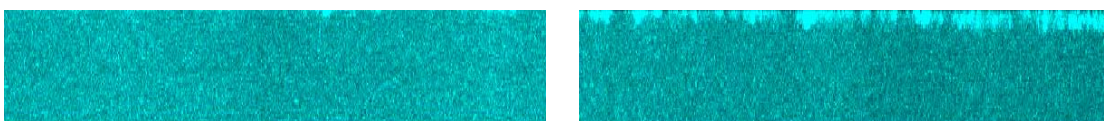
ただし、4. 2. で提起した表面サイズ剤の紙の厚さ方向での分布状態についての仮説を検証するためには、紙の断面の観察を行う必要がある。ところが、紙は大小種々のパルプ繊維が絡み合った多数の空隙を含む構造体であり、一般のフィルム材料などに比べると物理的に断面を切削する際に構造が破壊しやすい。また今回の分析対象である表面サイズ剤は紙に対してたかだか1%以下の分子レベルで存在する高分子であり、イオンビームの

ような強い熱履歴を受ける化学的な切削方法では分子が分解や変性する可能性が高い。セクショニング蛍光顕微鏡は一般の蛍光顕微鏡としての使い方に加えて、焦点距離を変えて複数の画像を取り込み、それを画像解析することによって非破壊で対象物の断面方向での画像を得ることが出来る点で有用な機器である。これを用いて蛍光表面サイズ剤塗工紙のごく表層付近の断面の様子を図10に示した。



(a) 蛍光A-SFS塗工紙  
(炭カル10%, Alum3%)

(c) 蛍光A-SFS塗工紙  
(炭カル20%, Alum1.5%)



(b) 蛍光C-SFS塗工紙  
(炭カル10%, Alum3%)

(d) 蛍光C-SFS塗工紙  
(炭カル20%, Alum1.5%)

図10 塗工紙断面のセクショニング蛍光顕微鏡写真 (幅330 $\mu$ m $\times$ 深さ50 $\mu$ m)

図10(a)では紙の表面付近に光が局在している箇所が存在したが、図10(b)ではそのような局在は見られなかった。これは炭カル10%, Alum3%の原紙に対してA-SFSが紙の表面に多く存在していることを示している。一方、炭カル20%, Alum1.5%の原紙に対しては、図10(c)と図10(d)を比較すると明らかなように、C-SFSが紙表面に局在していることが分かった。このように、紙の厚さ方向での表面サイズ剤の存在状態を可視化できるといいたいへん意義のある知見が得られた。またこの結果は図6で示した原紙への表面サイズ剤塗工液の浸透挙動と、その結果から提起した表面サイズ剤の定着機構に関する仮説(図7)の妥当性を強く支持するものであった。

## 5. おわりに

本研究では水溶性合成高分子系の表面サイズ剤について、そのイオン性の観点から特性を比較検討した。従来から経験的にアニオンタイプとカチオンタイプの挙動の違いが知られていたが、それをより深く掘り下げることにより、紙への表面サイズ剤の浸透挙動や存在場所に関する極めて有用な知見を得ることが出来た。

今後、製紙業界全体において、ますます内添薬品から外添薬品へのシフトが進んでいく

と予測される。新しい考え方や分析機器を駆使することにより、あらゆる原紙に最適な表面サイズ剤を設計することはもちろんのこと、微量の薬品の紙中での働きやその機構の解明にも尽力していく所存である。

## 謝辞

本研究を進めるに際してセクショニング蛍光顕微鏡を貸して下さいました神戸大学大学院教授、大久保政芳先生並びに同研究室の学生の皆様、蛍光物質についてアドバイスを頂戴しました奈良女子大学大学院教授、岩井薫先生、兵庫県立大学大学院助手、遊佐真一先生に心から謝意を申し上げます。

## 引用文献

- 1) 最近では, K. Hirai, D. W. Bousfield, The 73rd Pulp and Paper Research Conference Proceedings, 106 (2006)  
Y. Ozaki, D. W. Bousfield, S. M. Shaler, The 73rd Pulp and Paper Research Conference Proceedings, 112 (2006)
- 2) M. Aoki, H. Ishigaki, H. Doki, T. Igarashi, JAPAN TAPPI Annual Meeting Proceedings, 159 (1994)
- 3) Y. Morishima, Y. Tominaga, M. Kamachi, T. Okada, Y. Hirata, N. Mataga, J. Phys. Chem. **95**, 6027 (1991)