ノート

(平成元年 2 月 28 日受理)

アルギン酸繊維紙の性質に及ぼすウロン酸構成比 及び金属イオンの影響

四国工業技術試験所 福岡 聡・松尾 隆吉・上 嶋 洋・小林 良生

THE EFFECTS OF URONIC ACID RATIO OF ALGINATE AND METAL IONS ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF ALGINATE FIBER PAPER

By Satoshi Fukuoka, Ryukichi Matsuo, Hiroshi Kamishima
and Yoshinari Kobayashi

(Government Industrial Research Institute, Shikoku, 2-3-3, Hananomiya-cho,
Takamatsu, 761 Japan)

ABSTRACT

The effects of the ratio of mannuronate (M) and guluronate (G) (M/G ratio) of alginate on the physical properties of alginate fiber paper were investigated, by using five kinds of divalent metal ions, Cu, Ba, Ca, Ni, and Zn as the coagulant of alginic acid gel. At the same M/G ratio, the calcium- and nickel-coagulated fiber papers had similar strengths. Burst strength and breaking length increased with the increase in M/G ratio. On the other hand, tear strength decreased with the increase in M/G ratio except a few samples. These findings mean that the effect of the increase in M/G ratio on Ca- or Ni-alginate fiber pulps is the same as that of beating on cellulose fiber pulp, within the range of M/G ratio of this experiment. Electron microscopic observation revealed that little fibrillation occurred with the alginate paper with a M/G ratio of 1.19 but the fibers seemed to adhere in fusion. Thus the interfiber cohesion is thought to be a cause of mechanical strength of alginate fiber paper and the adhesion is governed by M/G ratio and by kind of metal ions.

(Received February 28, 1989)

1. 緒 言

著者ら¹⁾はアルギン酸繊維をアルギン酸がカルシウムなど多価の金属イオンによってゲル化することを利用して、湿式紡糸法で製造し、次に、繊維を適当な長さに裁断し、離解などの工程を経た後に抄紙することでアルギン酸繊維紙を製造している。これまでに、アルギン酸繊維は再生繊維でありながら、繊維間で自己接着が起こり、セルロースパルプに匹敵する強度の紙を与えることを明らかにした。また、アルギン酸繊維紙はこれまでにスピーカーコーン紙²⁾あるいは酵素固定化紙³⁾として応用可能であることを報告した。このような特殊な用途があるにも関わらず、アルギン酸繊維紙の物性と繊維を構成するアルギン酸の微細構造との関係など基本的な特性は明らかにされていない。アルギン酸繊維紙の物性に影

響を及ぼす要素は、紡糸及び抄紙条件に留まらず、先に報告した¹⁾アルギン酸の分子量の他に、アルギン酸のマンヌロン酸 (M) とグルロン酸 (G) による構成比³⁾(以下、M/G 比とする)、ゲル化に用いる金属イオンなど多数存在する。本研究では M/G 比の異なるアルギン酸がアルギン酸繊維紙の強度特性にどのように影響しているかを金属イオンをパラメーターとして検討するとともに、繊維表面の形態を電子顕微鏡により観察したのでその結果について報告する。

2. 実 験

2.1 アルギン酸及び金属イオン

アルギン酸は M/G 比が 0.15, 0.72, 1.19 の 3 種を用いた。何れも褐藻類 (*Lessonia flavicans*, 0.15; *Lessonia nigrescens*, 0.72; *Laminaria japonica*, 1.19) より抽出し

たものでアルギン酸ナトリウムとして実験に用いた。

ゲル化反応に利用した金属イオンは Cu^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} の塩化物で、これらはアルギン酸との親和性の高い順に示されており Haug が⁵⁾ 報告している。また、この順序はアルギン酸の M/G 比には影響されない。

2.2 アルギン酸繊維紙の製造

アルギン酸繊維は既報¹⁾の方法に準じて製造した。その概略を記す。4.0%のアルギン酸ナトリウム溶液をポアサイズが $50\mu\text{m}$ のセラミックフィルターでろ過後、湿式紡糸機（東邦化工機(株)製）を用いて孔径 0.1mm 、孔数1,000の円型ノズルから5.0%の金属塩化物の水溶液に吐出し延伸倍率1.4倍で紡糸した。繊維は3mmの長さに切断後、離解し6/1000インチのフラットスクリーンを通過した繊維を用いて JIS P 8209 に準じて抄紙し実験用の試料とした。

2.3 物性測定

アルギン酸繊維紙の物性は JIS の紙パルプ試験法に準じて測定した。強度に関しては裂断長、比破裂強さ、引裂強さを調べ、強度指数は Cunningham ら⁶⁾の方法により求めた。

2.4 電子顕微鏡観察

観察用の試料は Comer ら⁷⁾の紙パルプのカーボンレプリカ作成法に準じて作成した。アルギン酸繊維紙のステンレスプレートでプレスされた平滑面に白金/パラジウム合金 (80/20) をシャドウイングした後、カーボン補強し、アルギン酸繊維紙を72%硫酸溶液中で溶解除去することによりレプリカ膜を得た。観察は透過電子顕微鏡（日立製作所(株)製、H-800）を用いて行なった。

3. 結果と考察

3.1 アルギン酸繊維紙の諸特性

アルギン酸ナトリウム3種類と金属塩化物5種類をそれぞれ組み合わせて製造した繊維紙の特性を表1に示した。20°C、60%RHにおける含水率はM/G比による相違はほとんど無かったが、金属イオンにより幾分か異なり、 Ba^{2+} が低い値を与えた。平滑度は Cu^{2+} を除いてM/G比とともに増大した。一方、スピーカーコーン紙に応用する場合に重要な要素となる紙の密度は、M/G比が0.72のアルギン酸のときに低い値になったが、何れの組合せの場合も著しい差異はみられなかった。また、密度と含水率には相関性はなかった。これらの結果から、M/G比が高いと2価の金属イオンにより形成されたゲルが柔らかく⁸⁾、従って紙を構成する繊維化ゲルがその柔らかさのために、抄紙時にステンレスプレートによりプレスすると繊維は自由に変形して繊維間接着面積

を増大させ高い平滑度を与えたと考えられる。この事は不透明度がM/G比とともに低下することで支持される。

Table 1 Characterization of alginate fiber paper.

M/G ratio		0.15	0.72	1.19
Bulk density (g/cm^3)	Cu	0.53	0.45	0.47
	Ba	0.53	0.55	0.51
	Ca	0.55	0.46	0.55
	Ni	0.54	0.56	0.63
	Zn	0.75	0.52	0.52
Water content (% at 60% R.H.)	Cu	23.4	22.7	22.7
	Ba	19.8	19.7	18.8
	Ca	22.9	23.0	23.0
	Ni	23.3	23.6	23.8
	Zn	22.1	21.4	21.8
Opacity (%)	Cu	91.1	92.5	66.1
	Ba	80.9	55.7	39.6
	Ca	69.3	50.7	59.9
	Ni	74.2	34.2	38.0
	Zn	81.7	73.1	44.0
Printing roughness (%)	Cu	23.6	18.8	25.1
	Ba	27.3	54.2	65.6
	Ca	60.7	95<	95<
	Ni	27.0	95<	95<
	Zn	30.0	31.0	47.2

Fig. 1 The dependence of the physical properties of alginate fiber paper on M/G ratio and divalent metal ion.

Symbols: ---○---, Cu; ---□---, Ba; ---△---, Ca; ---◇---, Ni; ---▽---, Zn.

3.2 物理的強度

図1に裂断長、比破裂強さ、引裂強さおよび強度指数を示した。何れの強度特性も M/G 比ばかりではなく金属イオンとの組合せによって著しく異なり、アルギン酸と金属イオンとの親和性の順序とは必ずしも一致しないことが分かった。強度特性のなかで裂断長及び比破裂強さは類似した傾向を示し、 Ca^{2+} と Ni^{2+} では M/G 比の増加により強度も向上したが、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} の場合は逆に低下した。強度指数は M/G 比とともに増大した。 Ba^{2+} と Cu^{2+} の場合は MIT 耐折の測定が可能な強度を有していなかったことから、強度指数は得られなかった。比引裂強さは何れの金属イオンの場合も M 含量の増加とともに低下した。このことは叩解によりセルロースパルプの比破裂強さと引張り強さは増加するが、比引裂強さは低下する⁹⁾ことに類似しており、 Ca^{2+} と Ni^{2+} を用いた場合には M/G 比の増加は叩解処理を行なったのと類似の意味を有していると推測される。しかし、M/G 比の最も高い1.19の試料について引張り強さや破裂強さが著しく増加するにも関わらず、引き裂き

強さも0.72の試料よりやや増加していることから、アルギン酸繊維紙の強度発現機構が通常のセルロースパルプにおける場合とは異なると推測される。以上の結果から、アルギン酸繊維紙の物性は M/G 比と金属イオンとの組合せによって制御可能であることが示唆される。

3.3 繊維の電子顕微鏡観察

繊維紙の強度特性などの測定により Ca^{2+} と Ni^{2+} が類似の挙動を示す事が分かった。しかし、この2種の金属イオンの化学的な性質は異なっていることから、繊維紙の強度特性などと繊維表面の形態との関係を調べることを目的に、電子顕微鏡による観察を行なった。 Ca^{2+} を用いて製造した繊維紙のレプリカ像を図2に、 Ni^{2+} を用いた場合の結果を図3に示す。図2Aから明らかなように M/G 比が0.15のアルギン酸では叩解を行っていないにもかかわらず、離解などの工程で生じたと考えられるフィブリル化 (b) 及び繊維 (a は個々の繊維を示す) 間での絡み合いが明瞭に観察される。しかし、図2Bの M/G 比が1.19の場合は微細繊維はほとんど無く、繊維は膨潤ゲルが融解接着したような構造を示している。つまり、 Ca^{2+} の場合 M/G 比が大きくなると強度的には叩解したのと類似の挙動を示すが、形態的にはフィ

Fig. 2 Electron micrographs of calcium alginate fiber paper. Picture A: M/G ratio 0.15, B: 1.19. Arrow indicates the direction of shadowing. Symbols: a, Fiber; b, Fibril

Fig. 3 Electron micrographs of nickel alginate fiber paper. Picture A: M/G ratio 0.15, B: 1.19.

ブリル化を生じているわけではない。 Ni^{2+} の場合(図3)はM/G比0.15についても Ca^{2+} と比べるとフィブリル化は著しくなく、また、1.19では個々の繊維が明瞭に区別出来ない程、繊維間の接着が著しくなっている。

以上の結果から、M/G比が高くなるとフィブリル化は起こりにくいが繊維間での接着が進むために強度が高くなったと考えられる。つまりアルギン酸繊維紙の強度はセルロースパルプのように叩解によりフィブリル化され、その結果増加する表面張力¹⁰⁾によるのではなく、繊維そのものの接着によってもたらされていると推測される。

付記：試料のアルギン酸ナトリウムを提供いただいた紀文フードケミファ株式会社に深謝致します。また、物性測定に協力していただいた福岡ひさ子氏に感謝致します。

文 献

- 1) Y. Kobayashi, R. Matsuo, and H. Kawakatsu, *J. Appl. Poly. Sci.*, **31**, 1735 (1986).
- 2) 小林良生, 川原文雄, 工業材料, **35**, 19 (1987).
- 3) Y. Kobayashi, R. Matsuo, T. Ohya, and N. Yokoi, *Biotechnol. Bioeng.*, **30**, 451 (1987).
- 4) A. Haug, B. Larsen, and O. Smidsrød, *Carbohydr. Res.*, **32**, 217 (1974).
- 5) A. Haug, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1794 (1961).
- 6) R. L. Cunningham, T. F. Clark, W. F. Kwolek, I. A. Wolff, and Q. Jones, *TAPPI*, **53**, 1697 (1970).
- 7) J. J. Comer, H. W. Stetson, and S. C. Lyons, *TAPPI*, **38**, 620 (1955).
- 8) 原 実, *New Food Industry*, **28**, 10 (1986).
- 9) 上野桂助, 「紙の強度」, 丸善, P. 201 (1955).
- 10) W. Campbell, *TAPPI*, **32**, 265 (1949).