研 究 報 文

填料の分布状態とシートの性質（第4報） 歩留り向上剤添加の影響

三菱製紙株式会社中央研究所 桂 徹

京都大学農学部 村上浩二

How Filler Distribution Affects Paper Properties (4) The Influence of a Retention Aid on Structure and Properties of Paper

Toru Katsura

Mitsubishi Paper Mills, LTD., Research Laboratory, Tokyo

Koji Murakami

Faculty of Agriculture, Kyoto University, Kyoto

The influence of a retention aid (cationic polyacrylamide) on structure and properties of filler loaded papers was investigated. Handsheets were prepared under the following conditions: (A) without retention aid, (B) with the addition of 0.02% retention aid to the furnish, (C) preflocculated filler (containing retention aid). Geometrical parameters of filler aggregates were evaluated by image analysis of cross and parallel sections of handsheets. The results are summarized as follows:

- (1) The deterioration of the light scattering coefficient of handsheets containing retention aid is closely related to the decrease of z-directional count of filler aggregates.
- (2) A comparison between x-y directional and z-directional geometrical parameters showed that the shape of filler aggregates differs according to the condition of retention aid addition.
- (3) The count of filler aggregates decreases but the area of filler aggregates increases with retention aid addition. At the same time the filler aggregates tend to be located near the fiber surface.

A similar study using machine-made papers was also carried out. The effects of retention aid were clearly observed in the x-y directional width and area of filler aggregates and in the degree of two-sidedness. However no influence on z-directional count or width was observed.

Keywords: Filler loaded paper, Filler aggregates, Retention aid, Image analysis, Light scattering coefficient, Machine-made paper, Two-sidedness, Preflocculation

1. 緒 言

歩留り向上剤を添加したシートでは、地合の悪化や不透明性の低下がしばしば認められる。これは歩留り向上剤が填料、微細繊維、長繊維を相互に凝集させることにより、ワンパスリテンションや口水性を向上させていることに起因する。歩留り向上剤の作用機構に関しては架橋機構^{1)~3)}、パッチモデル⁴⁾等の提案、また添加方法に関してはデュアルポリマー添加⁵⁾⁶⁾、填料的な凝集の研究^{7)~9)}など数多くの報告がある。他方、添加のネガティブな面が現れやすいと考えられるシートの構造や性質に関しても重要な知見が蓄積されつつある。Marton¹⁰⁾、Heath and Hofreiter¹¹⁾、Tanaka et al.¹²⁾は歩留り向上剤を添加したシートにおいて填料分布の表裏差が減少することを示し、またPummer¹³⁾、Robinson¹⁴⁾らは填料含有シートの不透明性が低下することを報告するなど、シートの性質についてはかなり明らかになっているが、シートの構造に関してはなお解明を要する多くの問題が残されている。

本研究ではシート切片のノマルスキー型微分干渉顕微鏡写真を画像解析する方法¹⁵⁾により、シートのX-YおよびZ方向における填料的分布状態を評価し、歩留り向上剤の添加がシートの構造および性質に及ぼす影響を明らかにしようとした。

2. 実験方法

2.1 試 料

パルプとして口湿度 450 ml c.s.f. まで叩解した LB KP、填料として沈降性炭酸カルシウム(カルサイト)、歩留り向上剤としてカチオン性ポリアクリルアミド(分子量約 500 万)を供試し、填料含有率の異なる手すきシート(坪量 65 g/m²)を調製した。ただし、歩留り向上剤の添加率あるいは添加方法は次の3種類とした。(1)歩留り向上剤無添加、(2)パルプと填料に対し 0.02% の歩留り向上剤をシート形成の1分前に添加、(3)あらかじめ填料に対し 0.02% の歩留り向上剤を添加したプレ凝集填料を紙料に添加。なお、前報¹⁵⁾と異なりカチオンでんぶんは添加していない。

2.2 填料歩留り

手すきシートにおける填料歩留りは、紙料中の填料量(A)に対するシート中の填料量(B)の比(B/A)から求めた。

2.3 填料集合体の幾何学的特徴量の計測

填料集合体の幾何学的特徴量として、Z方向における数と幅および面積分率(断面切片の場合、幅 1 μ m

のシート断面に存在する填料集合体の面積の和、面切片と比較する場合、シート単位面積当たりの填料集合体面積)を取上げ、前報¹⁵⁾で述べた方法に従った。すなわち、まずエポキシ樹脂(Epok 812)で包埋した試料から厚さ 2 μ m の切片を作製し、ノマルスキー型微分干渉顕微鏡による写真を撮影する。次いで、得られた写真から填料集合体の部分を抜き出し、画像解析装置(ニレコ、ルーゼックス 500)により幾何学的特徴量を計測する。

3. 結果および考察

3.1 填料歩留り

図1には手すきシートの填料歩留りを填料添加率に對しプロットした。歩留り向上剤無添加および紙料に歩留り向上剤を 0.02% 添加した場合、歩留りはほぼ一定であり、無添加のシートで 30~40%、0.02% 添加シートで 60~70% であった。なお後者の場合、歩留り向上剤を 0.02% 以上添加しても填料歩留りの向上は認められなかった。これに対して、プレ凝集填料を添加した場合、填料添加率の増加に伴い、填料歩留りが低下することから、填料歩留りの機構が前二者と異なることが推定される。

Fig. 1 Change in filler retention in hand-sheets with increasing amount of filler addition. (○: without retention aid, △: with retention aid (0.02%), ▲: preflocculation of filler)

3.2 シートの性質

シートの比散乱係数と填料含有率の関係を図2に示す。填料含有率の増加に伴い、いずれのシートでも比散乱係数の増加が認められるが、その増加の程度は無添加のシートで最も大きく、紙料に歩留り向上剤を添加した高含有率のシートではかなり小さくなる。Robinson¹⁴⁾、Brill and Hecklau¹⁸⁾らは二酸化チタンを含むシートについて同様の結果を得ており、歩留

Fig. 2 Change in light scattering coefficient of filler loaded papers with increasing filler content. (Symbols are the same as in Fig. 1.)

り向上剤の添加による填料凝集状態の変化がその原因であると指摘している。これに対して、プレ凝集填料を添加したシートでは低含有率で比散乱係数の増加程度が小さいが、高含有率では紙料に0.02%歩留り向上剤を添加したシートの比散乱係数に近づく。填料分散液において形成された粗大な凝集物が低含有率シート中にもそのまま存在することに起因すると推測する。

インターナルボンドテスター (熊谷理機工業) により測定したシートの内部結合強度と填料含有率の関係を図3に示す。填料含有率の増加に伴い内部結合強度は低下するが、その程度は歩留り向上剤無添加のシートでやや大きい。分散した填料が繊維間結合の形成を妨げる結果であると推定する。紙料に0.02%歩留り向上剤を添加したシートとプレ凝集填料を添加したシートの強度低下には差がなく、クレーをアニオン性ポリアクリルアミドでプレ凝集した場合について Bown⁷⁾

Fig. 3 Change in internal bond strength of filler loaded papers with increasing filler content. (Symbols are the same as in Fig. 1.)

Fig. 4 Change in z-directional count of filler aggregates with increasing filler content. (Symbols are the same as in Fig. 1.)

らが示したようなプレ凝集填料の添加による強度低下の減少効果は認められない。添加した歩留り向上剤の種類や量の違いによる⁸⁾と思われる。

3.3 填料集合体の幾何学的特徴量

シート断面切片:

填料含有率の異なるシート断面切片について計測した填料集合体のZ方向における数を図4に示す。填料含有率の増加に伴い、Z方向における数は増加するが、その程度は歩留り向上剤無添加のシートで最も大きく、プレ凝集填料添加シートでやや小さい。これらの傾向はシートの比散乱係数の増加傾向 (図2) とよく対応しており、歩留り向上剤の添加により填料の凝集状態が変化した場合においても、填料の種類が異なる場合¹⁷⁾のように、填料集合体のZ方向における数とシートの比散乱係数の間に密接な関係が存在することを示唆する。なお、Z方向における数と比散乱係数の間の

Fig. 5 Change in z-directional width of filler aggregates with increasing filler content. (Symbols are the same as in Fig. 1.)

Fig. 6 Change in area fraction of filler aggregates with increasing filler content. (Symbols are the same as in Fig. 1.)

相関係数は0.958であった。

図5には断面切片について計測した填料集合体のZ方向における幅を示す。歩留り向上剤無添加シートと紙料に0.02%添加したシートの場合、Z方向における幅は水に分散した沈降性炭酸カルシウム二次粒子の直径を下限とし、填料含有率の増加に伴いほぼ一定の割合で増加する。しかし、プレ凝集填料添加シートのプロットは、各填料含有率において、他のシートのそれより約 $0.6\mu\text{m}$ 大きく、填料含有率0%へ内挿した値はプレ凝集時の二次粒子の大きさを示唆すると推定される。なお、二次粒子の直径を填料集合体の光学的に有効な最小単位と仮定することにより、断面形態とシートの比散乱係数を関係づけることの可能性については、前報¹⁷⁾で示したとおりである。

図6にはシート断面から求めた填料集合体の面積分率を示す。前報¹⁵⁾で述べたように、填料集合体の密度が含有率によって変化しないと仮定すると、一連のシートのプロットは原点を通る直線上に存在することになり、その直線の勾配は填料集合体の密度を表わす。歩留り向上剤無添加シートの直線の勾配が最も大きく、填料集合体の密度が小さいことを示す一方、直線がX軸上で交差していることから、アラゴナイト形沈降性炭酸カルシウムの場合¹⁶⁾と同様、微細な填料の一部分が計測されなかったことを示唆する。このような微細な填料の存在が填料含有率の増加に伴う内部結合強度の低下を引き起こすものと推測される。紙料に0.02%歩留り向上剤を添加したシートに比べ、プレ凝集填料添加シートの直線の勾配の方がやや大きい。プレ凝集填料は主として填料のみから成る集合体を形成するのに対し、紙料に歩留り向上剤を添加した場合は填料と

Fig. 7 Z-directional distribution of filler aggregates for 16% filler loaded papers. (Symbols are the same as in Fig. 1.)

微細繊維から成る集合体を形成し、その組成や二次粒子の大きさが相互に異なる。このため、直線の勾配が大きいにもかかわらず、プレ凝集填料添加シートの比散乱係数が紙料に歩留り向上剤を添加したシートより低いと推定される。

シート断面および面切片の比較：

ここでは断面切片における面積分率と填料含有率が歩留り向上剤の添加方法にかかわらず、ほぼ等しくなる試料（填料含有率約16%）を用いて、歩留り向上剤を添加したシート中での填料集合体の分布状態やその構造をさらに詳細に検討した。図7には各シート填料集合体のZ方向における分布を示す。なお、図の縦軸は含有する填料全体を100とした場合の各位置における填料的体積分率を表わす。歩留り向上剤無添加および紙料に0.02%歩留り向上剤を添加したシートではZ方向における填料的分布はほぼ均一であり、歩留り向上剤添加による影響は認められない。これに対して、プレ凝集填料添加シートではフェルト面から約 $70\mu\text{m}$ の位置に極大値が存在し、表裏差がやや大きい。填料的歩留りに際し、静電的あるいはコロイド化学的作用より、ロ過作用が寄与していることを示唆すると考えられる。

次いで、面切片（厚さ $2\mu\text{m}$ ）を作製したが、面切片は各シートの填料含有率がほぼ等しいフェルト面（表面）から $10\mu\text{m}$ の位置から切り取ることにした。シート断面切片および面切片について計測した填料集合体の幾何学的特徴量を表1に示す。ここで、面切片の値は試料同一位置の連続した3枚の切片（大きさ $0.3 \times 0.3\text{mm}$ ）についての平均値である。填料集合体のX-Y方向における数と幅の値は断面切片と面切片ではほぼ一致している。これらは、歩留り向上剤の添加によりX-Y方向における数が減少し、幅が増加することを示している。Z方向における数と幅の関係は、前

Table 1 Comparison of geometrical parameters for filler aggregates, cross section and parallel section of 16% filler loaded papers.

	X-Y directional		Z-directional		Average area, μm^2	Area fraction, $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}$
	Count, count/100 μm	Width, μm	Count, count/100 μm	Width, μm		
Without retention aid						
Cross section	2.7	2.8	4.5	2.7	12.5	0.120
Parallel section	3.1	2.9	—	—	10.8	0.094
With retention aid (0.02%)						
Cross section	2.0	2.8	4.3	2.7	12.7	0.112
Parallel section	2.4	3.5	—	—	14.8	0.087
With preflocculation						
Cross section	2.4	3.5	3.4	3.5	19.2	0.121
Parallel section	2.0	4.0	—	—	18.9	0.083

節で示したように添加方法により異なる。紙料に歩留り向上剤を 0.02% 添加したシートでは数は減少するが、幅は変化しない。また、プレ凝集填料添加シートでは数の減少と幅の増加が認められる。以上の事実から、紙料に歩留り向上剤を 0.02% 添加したシートでは填料集合体の幅が X-Y 方向のみ増加し偏平な形状になるのに対し、プレ凝集填料添加シートでは両方向の幅が増すためほぼ球状になることが推測される。このことは、断面切片および面切片から計測した填料集合体面積のデータによっても支持される。これら集合体における形状の違いは、紙料に対する添加とプレ凝集で、填料の凝集機構が異なることに起因すると考えられる。なお、断面切片からの面積分率が面切片からの値に比べ大きい理由は、面切片作製位置の填料含有率がシート全体の平均値より小さいことにありと推測される。また、断面切片から求めた面積分率が類似したシートを供試したこともあり、面切片から求めた面積分率の

シート間での差は小さい。

3.4 面切片における填料集合体の分布状態

各シート面切片のノマルスキー型微分干渉顕微鏡による写真を図 8 に示す。歩留り向上剤無添加のシート (図 8 A) では微小な填料集合体が繊維ネットワークの空間部分に均一に分布している。一方、紙料に 0.02% 歩留り向上剤を添加したシート (図 8 B) およびプレ凝集填料添加シート (図 8 C) では繊維の幅より大きい填料集合体も多く認められ、それらは繊維の外周に接触して存在している。これらの結果は歩留り向上剤の添加が填料集合体の数や大きさのみでなく、それらの分布位置にも影響を与えることを示唆しており、填料を含む繊維懸濁液に歩留り向上剤を添加した際に認められる填料が繊維の周囲に集まる現象^{9),10)}を反映している。

次いで、填料集合体の分布位置の定量化を試みた。填料含有率 16% のシートから作製した面切片の填料

Fig. 8 Micrographs of parallel sections for 16% filler loaded papers taken by Nomarski differential interference microscope; A) without retention aid, B) with retention aid (0.02%), C) with preflocculated filler.

Fig. 9 Distribution (within x-y plane) of distance between filler aggregates for 16% filler loaded papers. (Symbols are the same as in Fig. 1.)

Fig. 10 Change in area fraction of filler aggregates for 16% filler loaded papers by superimposing parallel sections. (Symbols are the same as in Fig. 1.)

集合体像について計測した集合体間の空間幅を累積分布曲線として図9に示す。分布の幅は歩留り向上剤無添加のシートで最も小さく、プレ凝集填料添加シートで最も大きい。すなわち、歩留り向上剤の添加により分布が不均一になることを示している。

さて、面切片の連続写真を用い、試料の同一位置で写真を重ね合わせると、重ね合わせ枚数の増加に伴っ

て填料集合体の面積分率が增大する。図10にはその結果を示す。面積分率の増加は歩留り向上剤無添加のシートで最も著しい。このことは繊維ネットワーク中に填料集合体がランダムに分布しているため、重ね合わせた像と同じ位置に填料集合体の存在する確率が小さいことを示す。これに対し、歩留り向上剤添加シートでは面積分率の増加程度が小さい。填料集合体の面積が大きく、それらが繊維の外周に接触して存在するため、集合体像の重なりを生じ易いことを反映していると考えられる。

3.5 長網抄紙機で抄造したシート

填料のワンパスリテンションが異なる条件で、長網抄紙機（抄速 350 m/分）を用いて抄造された3種のシートを入手した。填料として重質炭酸カルシウムと沈降性炭酸カルシウムの混合物（7:3）、坪量 66 g/m² ワンパスリテンションは歩留り向上剤の添加率を変えることにより変化させたものである。填料のワンパスリテンション、シートの比散乱係数およびシート断面

Fig. 11 Z-directional distribution of filler aggregates for machine-made papers: (A) Filler retention 22.1%, (B) Filler retention 52.5% (○: volume percent of filler, ●: x-y directional width of filler aggregates)

Table 2 Geometrical parameters of filler aggregates for machine-made papers.

Retention aid, %	One-pass retention of filler, %	Filler content, %	Light scattering coeff., cm ² /g	X-Y directional		Z-directional		Average area, μm ²	Area fraction, μm ² /μm
				Count count/100 μm	Width, μm	Count, count	Width, μm		
0.02	22.1	24.3	514	2.9	4.6	4.3	3.2	24.0	14.0
0.04	33.5	24.6	496	2.7	5.0	4.0	3.6	28.8	14.4
0.06	52.5	27.0	492	3.1	6.2	4.3	3.5	31.8	15.0

切片から計測した填料集合体の幾何学的特徴量を一括して表2に示す。歩留り向上剤添加率の増加により填料のワンプスリテンションは大きく増加するが、シートの比散乱係数はそれほど低下しない。填料集合体のZ方向における数や面積分率の変化が小さいことと対応する。これに対して、填料集合体のX-Y方向における幅および面積はワンプスリテンションの増加に伴って明らかに増加している。歩留り向上剤の添加による填料集合体の偏平化が手すきシートより顕著に現れることを示している。

図11にはワンプスリテンション22.1%および52.5のシートの断面切片について計測した填料集合体のZ方向における分布を示す。図中の白丸印は断面に含まれる填料全体を100とした場合の、各位置における填料の体積分率を示し、黒丸印は各位置の填料集合体のX-Y方向における幅を示す。歩留り向上剤添加率の少ないシート(図11A)では填料がフェルト面(表面)に多く、表裏差の大きい傾向が認められるが、歩留り向上剤を多く添加したシート(図11B)ではZ方向における填料の分布が平均化している。また、填料集合体のX-Y方向における幅は全体に後者の方が大きい。手すきシートと異なり機械すきシートの場合、歩留り向上剤の添加が填料のZ方向における分布に大きな影響を及ぼすことが認められる。

4. 結 論

填料として沈降性炭酸カルシウム、歩留り向上剤としてカチオン性ポリアクリルアミドを供試し、歩留り向上剤無添加、紙料に0.02%歩留り向上剤を添加、およびブレ凝集填料添加の3条件で坪量65g/m²のシートを調製した。次いで、シート切片を画像解析することにより、填料集合体のX-YおよびZ方向における幾何学的特徴量の計測を行った。その結果、歩留り向上剤の添加がシートの構造と性質に及ぼす影響に關し、以下の点が明らかになった。

- (1) 歩留り向上剤の添加により認められるシートの比散乱係数の減少には、填料集合体のZ方向における数の減少が密接に関連している。
- (2) 歩留り向上剤の添加による填料集合体のX-YおよびZ方向における幾何学的特徴量の変化から、紙料に添加する場合は集合体の形状が扁平になり、またブレ凝集填料添加の場合は球状になることを認めた。

- (3) 歩留り向上剤の添加により填料集合体の数は減少し大きさは増加するが、同時にそれらの分布位置も変化し、繊維の外周付近に集まる傾向が認められた。

填料のワンプスリテンションの異なる条件で長網抄紙機で抄造したシートについても同様の検討を行った。機械すきシートの場合、歩留り向上剤添加の影響は填料集合体のZ方向における数や幅よりX-Y方向における幅、面積、および表裏差に顕著に現れることを認めた。

引用文献

- 1) Williams, D. G. Tappi 56 (12) : 144 (1973)
- 2) Britt, K. W. Tappi 56 (10) : 46 (1973)
- 3) Moore, E. E. Tappi 56 (3) : 71 (1973)
- 4) Goosens, J. W. S. and Luner, P. Tappi 59 (2) : 89 (1976)
- 5) Britt, K. W. and Unbehend, J. E. Tappi 59 (2) : 67 (1976)
- 6) Andersson, K. and Larsson, H. 紙パ技協誌 38 (10) : 12 (1984)
- 7) Bown, R. Wochen. Pap. (6) : 195 (1979)
- 8) Hayes, A. J. Paper Tech. (4/5) : 129 (1985)
- 9) Riddel, M. C. and Waring, I. Paper Tech. (4) : 76 (1976)
- 10) Marton, J. Tappi 57 (12) : 90 (1974)
- 11) Heath, H. D. and Hofreiter, B. T. Tappi 61 (12) : 21 (1978)
- 12) Tanaka, H., Luner, P. and Cote, W. Tappi 65 (4) : 95 (1982)
- 13) Pummer, H. Tappi 56 (4) : 112 (1973)
- 14) Robinson, J. V. Tappi 59 (2) : 77 (1976)
- 15) 桂 徹, 村上浩二 紙パ技協誌 40 (7) : 663 (1986)
- 16) 桂 徹, 村上浩二 紙パ技協誌 40 (11) : 1058 (1986)
- 17) 桂 徹, 村上浩二 紙パ技協誌 40 (12) : 1145 (1986)
- 18) Brill, H. C. and Hecklau, F. L. Tappi 43(4) : 229 A (1960)
- 19) Bown, R. "Papermaking Raw Materials" ed. by V. Punton p. 543 (1985) MEP

(受理: 61. 6. 9)