概 論*

九州大学農学部 田 中 浩 雄

An Introduction to Fundamentals and Applications in Wet-end Operation

Hiroo Tanaka

Faculty of Agriculture, Kyushu University

The occurrence of charges on solid surfaces and the properties of electrical double layer were explained first, and some kinetic aspects on polymer additives in the wet-end were described.

Under turbulent flow conditions the adsorption of polymers on fibers and fillers is very rapid occurring in less than 1 second. The adsorbed polymers will reconform to a less expanded configuration which attains equilibrium state within 2-3 minutes. The reconformation process influences the flocculation efficiency of the adsorbed polymer. When the flocs are destroyed by the turbulence, the retained polymers can transfer between fibers and fillers, and the polymer chains can also be cleaved. The penetration of adsorbed polymers into fiber pores occurs very slowly.

It is possible that both the retention and the formation can be improved simultaneously, though the two are usually antinomic phenomena. But most of them are dependent on an ability of engineers at the paper mills.

1. はじめに

ウェットエンド技術の基礎を理解し、これを上手に応用すれば、1) 紙の諸性質を向上させ、2) 製紙の生産性・経済性も向上させることができる。これは最終の目標である。今でも、ウェットエンドの技術は種々の有益性を発揮しているが、理想の達成にはまだ解決すべき課題が多い。

紙は周知のように植物繊維などの原料を網で漉し、乾燥させたシート状の物質である。針葉樹パルプが豊富な時代には、紙の強度も不透明度も容易に得られた。

当時は酸性抄紙が主流であり、硫酸バンド (Alum) がウェットエンド助剤として十分に機能した。しかも、マシンは低速であり、ウェットエンド技術はさして重要ではなかった。

製紙における近年の動向として、

- 1) 広葉樹パルプと二次繊維の増加
- 2) 填料の増配
- 3) 抄紙 pH の上昇と中性 (アルカリ) 抄紙への移行
- 4) マシンの高速化に伴う high shear による歩留まりの低下ならびに高濾水性の確保
- 5) Twin-wire former の増加
- 6) 白水系のクローズド化による溶解成分や an-

*第4回製紙技術セミナー講演

ionic trash の蓄積

などを挙げることができる。

例えば、紙の印刷適性や不透明性を向上させるために填料が多用されている。図1にワイヤー網目、パルプおよび填料の大きさの関係を示した。何か工夫をしないと填料が網目を通過してしまうのは明白である。この解決の有効な手段がウェットエンド技術である。

製紙における Alum の重要性は依然として大きい。上記の要因1)~6)により、これのみでは満足に機能できなくなった。これを補強あるいは代替するものとして合成あるいは天然高分子が多く使用されるようになった。これらが有効に機能するには、パルプや填料との適度な相互作用が重要である。相互作用の主な原動力は静電間力であり、ゼータ電位など界面動電現象に関する知識が必要である。最近ではさらに水素結合力や疎水結合も注目されるようになった。

高分子薬剤は製紙原料の劣悪化を補う紙力増強剤や pH の上昇に伴う中性サイズ剤の歩留システムにおいても重要な役割を演じている。

図1 Size of wire mesh, filler and fiber

2. 界面電気現象^{1)~8)}

2.1 界面電気の発生

固液界面は種々の要因で電荷を有している。

2.1.1 固体本来の性質に起因するもの

(1) 電離基を有する物質

例えば、パルプはカルボキシル基を有するので、これが水中で電離して電荷をもつ。

(2) 粘度 鉱物

クレイ ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) やタルク ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) の主成分はケイ酸塩である。鉱物生成過程で Si^{4+} の一部が他の類似イオン (Al^{3+} や Mg^{2+}) などで置換され正の原子価が欠けるためマイナスに帯電する。

(3) 酸化物

シリカ、アルミナ、 TiO_2 などの酸化物は水中で表面は水和して水酸基が存在している。 TiO_2 は水中で

はマイナスに帯電する。

(4) イオン結晶

CaCO_3 や BaSO_4 などの難溶性塩は水溶液中に構成イオンが存在すると、これを取り込んで結晶成長しようとする (図2)。

多くの填料はマイナスに帯電しているが、沈降性炭酸カルシウムは Ca^{2+} 過剰で合成するとプラスに帯電する。

図2 CaCO_3 粒子表面の Ca^{2+} 析出による帯電

2.1.2 イオンの選択的吸着に起因するもの

一般に陰イオンは陽イオンより水和しにくく粒子として小さいので、固体表面の欠陥部に固着しやすい。

2.2 電気二重層の生成と性質

水分散系の固体表面は上記の理由でふつうマイナスに帯電している。系全体ではプラスとマイナスのイオンは全く等しい (電気的中性の原理) ので、表面の陰イオンを中和しようとして表面に近い程多くの陽イオンが引き付けられる。表面近傍では陽イオンと陰イオ

図3 拡散電気二重層とその厚さ

表 1 拡散電気二重層の厚さ

塩類	純水	NaCl (10^{-3} M)	NaCl (10^{-2} M)	NaCl (10^{-1} M)	Alum (200 ppm)	平均的白水 ($l=0.01$)
厚さ ($1/\kappa$) nm	973	9.7	3.1	0.97	4.6	3.1

ンの濃度が異なって分布することになるが、この状態を界面電気二重層と呼んでいる（図3）。電位（ ψ ）は表面から離れるにしたがって減少するが、その様子は(1)式で示すことができる。 ψ_0 は表面電位、 x は表面からの距離、 κ はイオン強度

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \dots\dots\dots (1)$$

の関与するパラメータである。 $1/\kappa$ を二重層の厚さと定義する。(1)式の x に $1/\kappa$ を代入すると $\psi(1/\kappa) = \psi_0/e$ となるが、 e は自然対数の底 ($2.71 \cdots$) であり、表面電位が $1/e$ になる距離が二重層の厚さである（図3）。

電気二重層の厚さはイオン強度が高い程小さいが、それらの例を表1に示す。

なお、現状では表面電位（ ψ_0 ）は実測できないので、代わりにゼータ電位を測り、動電現象の指標にしている。ゼータ電位は実測の際、固液間で実際に起こるずり面の電位である。

3. 原 料

3.1 パ ル プ

製紙の主原料であるパルプの形態、組織、成分に関する知識はウェットエンド技術を有効に利用する上で重要な要素である。

木材組織、細胞構造、微細構造の模式図、細胞壁の成分分布、パルプをそれぞれ図4～9に示す。

木材の三大成分はセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンである。パルプの主な荷電はヘミセルロー

スの有するカルボキシル基に起因している。

パルプは叩解によって、フィブリル化する（図9）。

(1) 機械パルプ

木材を磨砕する際にヘミセルロースや樹脂酸の一部が溶出し、また微細成分も生成するので、anionic trashが多い。パルプには大部分のヘミセルロースが残存するので荷電密度が高い。

(2) 未晒し化学パルプ

リグニンの大部分とヘミセルロースの相当部分が溶出する。かなり多孔性となる。

(3) 晒し化学パルプ

漂白とアルカリ抽出を行うので、さらにセルロース含有率が上がると共に多孔性が進む。

各種パルプの溶質排除法により求められた細孔分布を図10に示す。パルプの荷電密度は樹種や蒸解・漂白度によってかなり変動するが、概略値を表2に示した。

晒しパルプの表面積を 200 m^2 、また荷電（カルボキシル基）は等間隔で分布すると仮定すると、荷電密度 $41 \mu\text{eq/g}$ の場合、荷電間距離は 2.8 nm となる。

3.2 填 料

填料は紙の地合、白さ度、不透明度、平滑度、印刷適性、寸法安定性、コスト減を計るために使用されている。主な填料は TiO_2 、カオリン、タルク、 CaCO_3 、有機フィラーである。

TiO_2 の粒径は $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 、屈折率は2.55（アナターゼ）、2.76（ルチル）であるが、その他は粒径

図 4 広葉樹の電子顕微鏡写真

図 5 木材細胞構造

図 6 木質成分の微細配列構造

図 7 細胞壁中の主化学成分分布

(a) 針葉樹 (b) 広葉樹

図 8 化学パルプ⁸⁾ 図 9 未叩解および叩解パルプ⁸⁾

図 10 KP の溶質排除曲線

表 2 パルプ荷電密度の概略値

	MP	UKP	BKP
$\mu\text{eq/g}$	100-150	50-80	30-60

0.5~3 μm , 屈折率 1.6 前後である。

CaCO_3 の分散液は微アルカリ性では、遊離の Ca^{2+} が存在するので、粒子はこれを取り込みゼータ電位はプラスになる (図 2, 11)。他の填料はマイナスのゼータ電位を持つ。しかし、これは平均値であり、粒子にはプラスとマイナスの部分があることに注意すべきである。

なお、タルクの表面は疎水性が大で、ピッチを良く吸着する。

図 11 沈降性 CaCO_3 のゼータ電位と遊離 Ca^{2+} 濃度の関係⁷⁾

3.3 ウェットエンドで用いられる薬剤

Alum, サイズ剤, 濾水・歩留向上剤, 乾燥紙力増強剤, 湿潤紙力増強剤, 分散剤, スライムコントロール剤がある。それぞれ詳細は以下の章で述べられるであろう。ここでは同じカテゴリーに属する薬剤でも調製法によって内容が異なることを示すためにアクリルアミド系ポリマーについて述べる。

アニオン性ポリアクリルアミド (A-PAM) は PAM の加水分解または AM とア (メタ) クリル酸との共重合によって合成されている。カルボキシル基の分布は前者では均一であるが、後者では不均一である。

カチオン性 PAM (C-PAM) はマンニヒヒ反応, ホフマン反応またはカチオン性モノマーとの共重合によって造られている。カチオン基の分布は前二者では均一となるが、共重合では不均一である。例えば、下式の共重合を QDM : AM = 1 : 9 (モル比) の仕込み

図 12 The change of QDM in C-PAM (polymer H) with the conversion of copolymerization.

Notes : QDM : AM = 0.1 : 0.9 (mol%).

Legend : ■ = QDM

で行った場合、平均のカチオン化度は当然 0.1 である。しかし、QDM の反応性は AM のそれより高いので、重合初期に QDM が優先的に反応し、カチオン化度は 0.3 程度になる。重合率が 70% を越えるとポリマーは実質的にカチオン性を消失する (図 12)。

4. 固体表面におけるポリマー吸着の動力学

いずれの薬剤もそれが機能するには、先ずパルプなどの表面に吸着しなければならない。また、実際の抄造では、紙料は薬剤を添加された後 30 秒～2 分程度でワイヤーパートに達する。一方、白水中の微細繊維や填料は薬剤を付着させたまま長時間循環している。さらに、製紙工程はポンプによる攪拌や移送など動的であることも重要な因子である。

薬剤が原料に添加されて以降どのような挙動を取るのか、C-PAM を例として説明しよう。

4.1 ポリマーの吸着速度

Falk ら⁹⁾はパイプにパルプ懸濁液を一定速度で流しパイプの途中から蛍光ラベルしたカチオン性ポリアクリルアミド (C-PAM) を注入した。抽出する場所を変えてパルプとポリマーの接触時間を変化させた。パルプ 1 g に対し 400 μg のポリマーが 0.5 秒後にはすでに吸着し、これは数秒間は一定であった (図 13)。吸着はきわめて迅速に起こることが多くの研究で知られている。

4.1.1 吸着速度とポリマーの分子量

ポリマーは一般に広い分子量分布を有している。例えば、分子量が 50 万であってもこれは 1 万～千万の平均値である。静的条件ではポリマーの吸着は拡散律速であるから当然分子量の小さいもの程早く起こる。

図 13 The adsorption of a fluorescent high molecular weight cationic polyacrylamide at short times. ● Dosage 1,100 $\mu\text{g}/\text{g}$ fibre. ○ Dosage 550 $\mu\text{g}/\text{g}$ fibre.

荷電密度 (0.71 meq/g) は同じであるが、分子量は著しく異なる C-PAM を合成した。分子量は 1.1×10^4 と 1.7×10^6 で 155 倍の差があった。分析の目的で前者に僅少の蛍光ラベルを行った。填料のモデルとして用いた単分散ポリスチレンラテックス (PSL) への DDJ 500 rpm 下での吸着結果を図 14 a に示す¹⁰⁾。

分子量の小さい方が僅かに吸着量は多いが、これは PSL 表面に存在する小さい凸凹のためである。パルプに関する結果を図 14 b に示した。時間 0 への外挿値に分子量の差は認められなかった。時間とともに吸着量が増すのは細孔への進入のためで、これは後で再度論じる。動的条件下では吸着速度に及ぼす分子量の影響はないことが分かった。

4.1.2 吸着速度とポリマーの荷電密度

前述のように、共重合体では両モノマーの反応性が異なるので荷電基の分布が不均一になる。

分子量は近似しているが、荷電基密度の約 5 倍異なる二種の C-PAM を用いた結果を図 15 a, b に示す。動的な条件下 (DDJ : 500 rpm) では分子量と同様に吸着速度に及ぼす荷電基密度の影響は無視できるほど小さいことが分かった。

4.1.3 紙料とポリマーの衝突頻度

静的な条件であれば、衝突頻度は高分子の拡散速度に支配されるから、例えばパルプ濃度 0.5%、ポリマー濃度 0.001% (対パルプ 0.2%) であれば吸着には時間のオーダーの長さを要する。しかし、抄紙系は動的な条件である。

Saffmann と Turner¹¹⁾ は衝突因子に関し、次の理論式を提案している。

$$N_{12} = 1.294 (a_1 + a_2)^3 \cdot G \cdot n_1 n_2 \dots \dots \dots (2)$$

N_{12} : 粒子 1 と粒子 2 との衝突頻度

図 14 Competitive adsorption of mixed polymers (high MW C-PAM and low MW DC-PAM) onto (a) polystyrene latex particles (PSL) and (b) cellulosic fibres from a bleached kraft pulp. PSL 5.0 g/l, fibres 5.0 g/l, polymer 0.025 g/l (C-PAM 0.0125 g/l, DC-PAM 0.0125 g/l; 0.5% on PSL, 0.5% on fibers), 500 rpm. $\square$ =from polyelectrolyte titration; $\triangle$ =from fluorescence intensity; $\circ = \square - \triangle$. Note: Fig.14 a, time in min; Fig.14 b, time in sec.

図 15 Competitive adsorption of mixed polymers (high CD=DC-PAM; 2.9 meq/g and low CD=C-PAM; 0.62 meq/g, but same MWs; 3.9×10^5) onto (a) PSL and (b) cellulosic fibres from bleached kraft pulp. PSL 5.0 g/l, fibres 5.0 g/l, polymer 0.022 g/l (DC-PAM 0.004 g/l, C-PAM 0.018 g/l; 0.44% on fibers), 500 rpm. $\square$ =from polyelectrolyte titration; $\bullet$ =from fluorescence intensity; $\triangle = \square - \bullet$. Note: Fig.15-a, time in min; Fig.15-b, time in sec.

a_1, a_2 : 粒子 1 および粒子 2 の半径

G : 水力学的剪断速度

n_1, n_2 : 粒子 1 および粒子 2 の個数

(計算例)

パルプ: 5 kg/m^3 ($5 \times 10^{10} \text{ fibers/m}^3$; equivalent radius $60 \mu\text{m}$)

ポリマー: 1 g/m^3 (対パルプ 0.02%; $1 \times 10^{17} \text{ molecules/m}^3$; radius $0.1 \mu\text{m}$)

G : 500 S^{-1} (ポリマーの添加場所の G は $100 \sim 1,000 \text{ S}^{-1}$)

これらの数値を上式に代入すると, $N_{12} = 7 \times 10^{17} \text{ collisions/m}^3 \cdot \text{s}$ の結果が得られる。ポリマー数が 1

$\times 10^{17}$ であるのに対し、1秒間の衝突回数が 7×10^{17} であるから、単純に計算すると0.14秒に1回の衝突が起こることになる。抄紙系におけるパルプとポリマーの衝突は極めて高い頻度で起こることが分かる。

ただし、水には粘性があるので、水素結合や疎水結合のような弱い相互作用の場合、衝突しても吸着が起こるかどうかはさらに検討を要する。

4.2 紙料表面におけるポリマーのコンフォメーション変化

ポリマーは一般に緩い糸毬状で溶解している。吸着の瞬間はこの状態であるが、次第に固体表面へ接触する部分が増して扁平状へと変化し、平衡に達する。平衡に達するまでの間に他の表面と結合して凝集を起こす。また、抄紙系は動的であるから、剪断力によって凝集塊が破壊される時、ポリマーの転移や主鎖の切断が起こる。また小さい分子ほど繊維細孔へ進入しやすい。これらの諸現象がどのような時間のオーダーでどのくらい起こるかを知ることは、薬品の添加場所の選定に際し、重要な因子となろう。

図16, 17はWagbergら¹²⁾の結果である。CPの吸着量をコロイド滴定、対イオン(Br)をイオン電極

図16 Kinetics of adsorption and adsorption stoichiometry, Q%, for the 3,6-ionene on pulps.

図17 Kinetics of adsorption and adsorption stoichiometry, Q%, for the C-PAM on pulps.

図18 Pictorial representation of the conformation of adsorbed polyelectrolytes⁸⁾.

で追跡した。荷電密度が高く、分子量の低い(約6千)3,6-イオネンのごく初期に吸着したCPのアミノ基のうち70%の対イオンが遊離、すなわちパルプに結合し、その後わずかに増加するのみである。これは溶液中でも延びて溶解していたポリマーがそのまま扁平に近い状態で吸着したことを示している(図16, 18の下図)。一方、濾水・歩留り剤として使われている分子量400万、荷電密度2.6 meq/gのC-PAMの結果を図17に示す。このC-PAMは水中で緩い糸毬状を呈している。吸着の初期(10秒)では、カチオン基の約5%がパルプと結合しているのみであるが、その後急速に結合量を増して、1分後には約60%に達した。さらにゆっくり増加するが、10分後も約70%である。かなりのアミノ基がループやテイル部に存在し、パルプとは結合していないと考えられる(図18の上図)。

なお、吸着点の結合は固定されているのではなく、動的状態にある。これはポリマーの交換反応が起こることから証明された¹³⁾。

4.3 剪断力による紙料凝集塊の破壊時のポリマーの挙動

ポリマーの添加により紙料は大なり小なり凝集を起こすが、ポンプなどによる攪乱を受けると凝集塊の一部は破壊される。破壊の程度は攪乱の大小とこれを受ける時間に影響される。ヘッドボックス中で紙料が層流化されると再凝集の傾向を示すが、この程度は剪断の前歴、すなわちポリマーの存在状態によって決まるものと考えられる。

図19はパルプに吸着したC-PAMとPSLへの転移の結果である¹⁴⁾。ポリマー添加20秒後にPSLを加えると転移は急速に起こるが、20秒を2分、24時間と前吸着時間が長くなるほど転移速度がずっと低くなる。この間にポリマーのコンフォメーション変化と繊維細孔への進入が起きている。

図 19 Transfer of DC-PAM from fibers to PSL particles at three adsorption times for DC-PAM on pulps. 1.0% pulps, 0.1% DC-PAM on pulps. 0.5% PSL, 1,000 rpm

4.4 転移に伴うポリマー主鎖の切断

前節の実験で、ポリマーの転移 200 分後に (図 19), 回収した PSL 懸濁液に界面活性剤を添加して吸着しているポリマーを置換脱着後、膜で濾別した。このサイズ排除クロマトグラフィーにより分子量を求めた。

結果を図 20 に示す。転移によって分子量が低下することから主鎖が切断されていることが分かる。前吸着時間が長い程、吸着ポリマーはパルプ表面で平坦な形に近づき、すなわちループやテイルの長さが小さくなるので切断数も多くなる。図 20 の例では 8~10 ケ程度の切断が起こり、当初の分子量が 500 万でも転移

図 20 Molecular weight distribution of DC-PAM transferred from fibres to PSL particles at three pre-adsorption times for DC-PAM on fibre. For the experimental conditions, see Fig.19. Below molecular weight 10^5 there is interference from wood polymers leaching from the cellulosic fibres.

後は 50~65 万になっている。これが架橋機構による濾水・歩留りの向上が凝集塊の破壊により不可逆となることの一つの理由である。

4.5 ポリマー繊維細孔への進入

PSL およびパルプに対する C-PAM の吸着量の時間的変化をすでに図 14 a, b に示した。孔を有しない PSL では吸着量の時間的変化はない。一方、多孔性のパルプでは時間とともに吸着量は増加してゆく。しかし、この実験は液中に存在する未吸着のポリマーが時間とともに吸着してゆくことを示すのみで、一旦吸着したポリマーが蠕動運動によって細孔深く進入できるかどうかの判断には役立たない。

この点をポリマー交換反応によって検討した。吸着したポリマーの固定表面での結合点は固定されているのではなく、切れたり、着いたりの動的平衡にある。したがって、一旦吸着したポリマーも同種の多量のポリマーを追加すると一部が交換される。この交換反応は表面に存在するポリマーほど起こりやすく、細孔内部に存在するポリマーでは困難である。

C-PAM を合成し¹⁵⁾、これを二つに分けて、一方に吸着性が変化しない程度に軽度蛍光ラベルした (DC-PAM)。蛍光は感度が高いので分析精度は十分に高かった。まず、PSL またはパルプに DC-PAM を全て吸着する条件に加え、一定時間後に蛍光を有しない C-PAM を吸着した DC-PAM の 10 倍量加えた。交換反応が起こり DC-PAM が液中に遊離されるので、濾液の蛍光が次第に増大する。この結果を図 21, 22 に示す¹⁶⁾。PSL の場合、前吸着時間が 5 分と 50 分では交換の程度が少し違うが、これは DC-PAM のコンフォメーション変化によると考えられる。2 時間と 1 週間で変化はない。しかし、パルプでは前吸着時間の

図 21 Effect of time between adsorption and displacement on polystyrene latex. Time between adsorption and displacement: ○ 5 min, ● 50 min, △ 2 hr, ▲ 1 week. From Tanaka and Ödberg (1989).

図 22 Effect of time between adsorption and displacement on cellulosic fibres. Time between adsorption and displacement: ○ 5 min, ● 1 hr, △ 15 hr, ▲ 1 week, □ 3 weeks. From Tanaka and Ödberg (1989).

長さとともに交換され難くなり、これは3週間後もなお続いている。すなわち、ポリマーはゆっくりゆっくり細孔へ進入することが出来ることを示している。

パルプ表面ではフィブリルがランダムに配列し、数十 nm の沢山の網目のあることが原子間力顕微鏡で観察されている。

4.6 小 括

固体表面におけるポリマーの動力学的挙動を要約すると次のようになる。

吸着：～1 秒、コンフォメーション変化：～数分、凝集塊の破壊に伴うポリマーの転移：比較的容易に起こる、転移に伴う主鎖の切断：かなり起こる、細孔への進入：～月

これらの挙動はパルプや填料の種類、ポリマーの分子量・荷電密度、攪乱の強さ、用水の質など様々な要因に影響される。したがって、操業条件によって歩留りや濾水性は大きく変動するものと予想される。本稿で述べた結果は塩が存在しない系で得られたものである。実機では当然種々の塩や他の夾雑物が含まれるので、現象的にはさらに複雑であろう。

5. PEO-PFR 歩留システム^{17)~19)}

ポリエチレンオキサ이드 (PEO)-フェノールホルムアルデヒド樹脂 (PFR) 凝集システムは初め水処理に利用されたが、1980 年頃から新聞抄紙にも応用されるようになった。新聞抄造系には anionic trash が多く存在し、カチオン性ポリマーはパルプよりこれらと反応しやすく、歩留剤として旨く機能しないからである。

PEO は繊維には吸着しないが、PEO のエーテル状

酸素と PFR やクラフトリグニンのフェノール性水酸基との水素接合を介してネットワークを形成する。このネットワークが微細成分を捕集しつつ成長し、パルプのフィブリルなどと結合して歩留まりを向上させるらしい。詳細な機構はまだ不明であるが、大変興味深い方法である。

6. 歩留と地合の関係

製紙の理想は高歩留一良地合であるが、これは二律背反的な関係にある。歩留まりと地合の関係を定量的に取り扱った研究はきわめて少ない。大抵の工場で歩留向上剤が利用されているが、ほとんどは感と経験で操業されているのが現実であろう。

Albinson ら²⁰⁾は CaCO_3 の歩留まりと地合の関係を Blade former (図 23) のワイヤーテンションを変えて検討した (図 24)。テンションを大きくすると、歩留まりには影響ないが、地合が改善されたと述べている (図 24 中の Formation no. は小さい程地合は良い)。紙料に対する高い作用力がシートの構成成分を再配列させ、地合が良くなったと説明している。まだ、

図 23 Blade former

図 24 炭酸カルシュームの歩留りと地合指数に及ぼす歩留り向上剤とワイヤー張力の影響

この分野の研究は遅れているが、マシンの操業条件を工夫することにより高歩留一良地合の可能性を示し興味深い。

7. おわりに

以上、主としてポリマー吸着の動力学について述べた。吸着量に及ぼす荷電密度・pH・塩類の影響；架橋凝集・パッチ型凝結・デュアル・マイクロパーティクルシステム；乾燥紙力剤・湿潤紙力剤・サイズ剤の調製や作用機構などについては紙面の都合で割愛した。これらの多くは以下の章で説明されると思われる。また後掲の文献や成書などを参照されたい。

文 献

- 1) 北原文雄，渡辺昌（編）：「界面電気現象—基礎・測定・応用」共立出版，1972.
- 2) 山田博：「製紙工程の界面電気現象」紙業タイムス，1979.
- 3) Hunter, R. J. : "ZETA POTENTIAL IN COLLOID SCIENCE, *Principles and Applications*" Academic Press, London, New York, 1981.
北原，古澤，尾崎，大島・「ゼータ電位，微粒子界面の物理化学」サイエンティスト社，1994.
- 4) Fleer, G. J., Cohen Stuart, M. A., Scheutjens, J. M. H. M., Cosgrove T. and Vincent B. : "Polymers at Interfaces" Chapman & Hall, London, 1993.
- 5) Eklund, D and Lindstrom, T. : "PAPER CHEMISTRY An Introduction" DT PAPER SCI. PUB, Grankulla (Finland), 1991.
- 6) Roberts, J. C. ed. : "PAPER CHEMISTRY" Blackie, Glasgow, London, 1991.
- 7) Scott, W. E., : "Principles of Wet End Chemistry" Tappi Press, Atlanta, GA, 1996.
- 8) Roberts, J. C. : "The Chemistry of Paper" The Royal Soc. Chem., Cambridge, 1996.
- 9) Falk, M., Odberg, L., Wagberg, L. and Risinger, G. : *Colloids Surfaces* **40**, 115

- (1989).
- 10) Tanaka, H., Swerin A., Odberg, L. and Park, S.-B. : *J. Pulp Paper Sci.*, **23**, j 359 (1997).
- 11) Saffmann, P. G. and Turner, J. S. : *J. Fluid Mech.* **1**, 16 (1956).
- 12) Wagberg, L., Odberg, L., Lindstrom, T. and Aksberg, R. : *J. Colloid Interface Sci.*, **123**, 287 (1988).
- 13) Tanaka, H., Odberg, L., Wagberg, L. and Lindstrom, T. : *J. Colloid Interface Sci.*, **134**, 229 (1990).
- 14) Tanaka, H., Swerin, A. and Odberg, L. : *Tappi J.* **76** (5), 157 (1993); *Colloid Surfaces A*, **86**, 201 (1994); *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **10**, 261 (1995).
- 15) Tanaka, H. and Odberg, L. : *J. Polym. Sci. Chem.*, **27**, 4329 (1989).
- 16) Tanaka, H. and Odberg, L. : "Fundamentals of Papermaking" Trans. Ninth Fundam. Res. Symp. at Cambridge ed. by C. F. Baker and V. W. Punton, Mech. Eng. Publ. Ltd. London, p.453; Odberg, L., Tanaka, H. and Swerin, A., *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **8**, 6 (1993); 田中浩雄，山川一秀，紙パ技協誌 **44**, 911 (1990).
- 17) van de Ven, T. G. M. and Alince, B. : *J. Pulp Paper Sci.*, **22** (7), j 257 (1996).
- 18) Xiao, H., Pelton, R. and Hamielec, A. : *J. Pulp Paper Sci.*, **22** (12), j 475 (1996); *Tappi J.*, **79** (4), 129 (1996).
- 19) Swerin, A. and Odberg, L. : "Some aspects of retention aids" in The Fundamentals of Papermaking Materials, Trans. 11 th Fundam. Res. Symp. at Cambridge, 1997.
- 20) Albinsson, C.-J., Swerin, A. and Odberg, L. : *Tappi J.*, **78** (4), 121 (1995).