

論文の内容の要旨

生物材料科学専攻
平成 15 年度博士課程 入学

氏 名 後藤 至誠
指導教員名 磯貝 明

【論文題目】

Fundamental studies on dual-component flocculation systems

-Interactions between nonionic poly (ethylene oxide) and phenolic cofactors in flocculation of colloidal materials-

(2成分系凝集システムに関する基礎研究ーコロイド物質の凝集における非イオン性ポリエチレンオキサイドとフェノール性コファクターの相互作用ー)

【要旨】

1. 背景と目的

抄紙工程の中性化、クローズド化対策が進むにつれて、抄紙系内にアニオン妨害物質が蓄積し、従来のイオン性凝集剤は効果を発揮し難くなっている。この対策として、非イオン性高分子であるポリエチレンオキサイド (PEO) の利用が挙げられる。PEO はフェノール性化合物をコファクター (CF) として用いることで、アニオン妨害物質の多い系でも強い凝集を引き起こす。しかしながら、その凝集機構は未だ不明瞭である。更に、取り扱いが難しいこと、形成される凝集塊 (フロック) がせん断力に弱いこと、脱墨パルプ (DIP) に対する歩留り向上効果が低いこと等の問題から、実機利用は限られていた。

そこで、PEO/CF 凝集システムに対する更なる知見の獲得と同システムの有効利用を目的として、1) 同システムによって形成されるフロックの物性とシェア耐性、2) CF の性質と各種コロイドに対する凝集挙動、3) PEO と CF 間の相互作用と付着挙動、4) DIP での歩留り低下原因の解明に関する研究を行った。

2. フロック物性とシェア耐性に関する研究

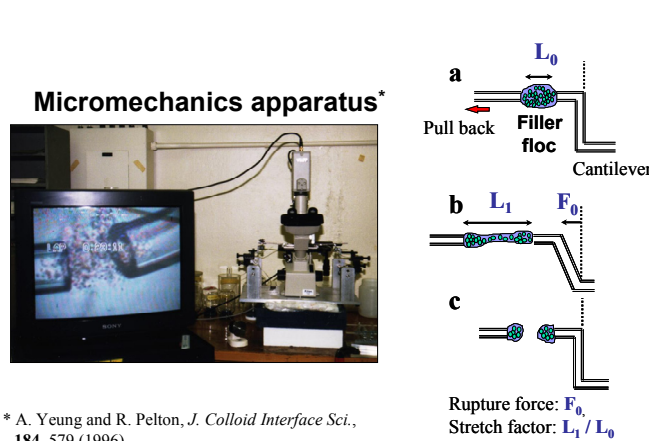
コファクター/PEO による軽質炭酸カルシウム (PCC) 粒子の凝集機構について、1) PCC フロックの物性、2) コファクターの構造とフロックのシェア耐性の点からマイクロマンジュピレーション装置 (MMA : 図 1) をと光分散分析器 (PDA) を用いて調べた。

<フロックの物性>

- ・フロック強度はコファクター/PEO 比 (C/P 比) が 2~3 となるときに最大となった。
- ・PCC フロックは、破断時の分裂様式からテンションに対して強い“弾性フロック”と弱く伸び

る“粘性フロック”に分類できた（図2）。

- ・ C/P 比が低い場合には粘性フロックが主体であり、C/P 比の増加と共に弾性フロックの比率が増加した。弾性フロックの比率とフロック強度は高い相関関係にあり、従ってフロック強度は弾性フロックに起因していた。
- ・ 粘性フロック分裂時の粒子間距離は $30 \mu\text{m}$ に達しており、PEO 単分子の大きさに比べて非常に大きかった。従って、複数の PEO 分子が結合に関与する凝集機構が存在すると考えられた。



* A. Yeung and R. Pelton, *J. Colloid Interface Sci.*, 184, 579 (1996).

図1 MMA と引張試験の概要

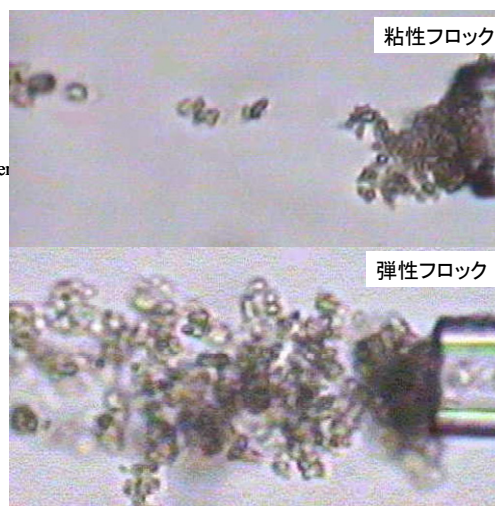


図2 フロック分裂様式

<コファクターの構造とシェア耐性>

- ・ 構造の異なるコファクター MVA、ACS では、粘性フロックの伸長性に大きな違いがあった。
- ・ フェノール性水酸基密度の高い ACS はより緊密なフロックを形成し、同密度の低い MVA はより緩やかなフロックを形成していた。大きく緩やかな MVA フロックは長時間の強撹拌に対して弱く、小さく緊密な ACS フロックはシェア耐性が高かった。
- ・ シェア耐性はコファクターの構造と C/P 比により大きく異なり、C/P 比の増加と共にシェア耐性は向上し歩留り向上効果も大きくなった。従って、弾性フロックの増加がシェア耐性の向上に対して有効であると考えられた。
- ・ これらの結果よりコファクターは PEO の分子内・分子間架橋点としてフロック形成に寄与していると考えられた（図3）。

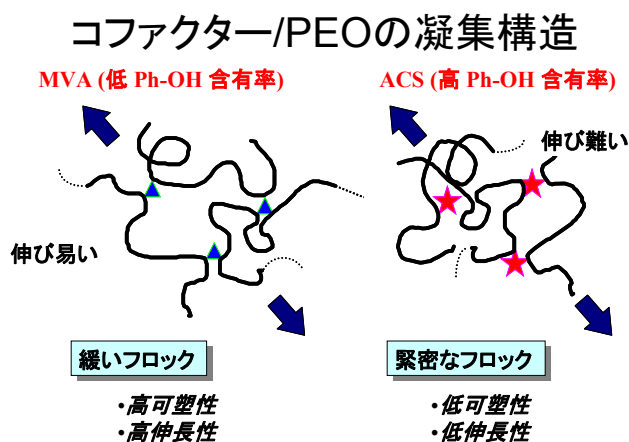


図3 PEO/CF 複合体モデル

3. CFの性質と各種コロイドの凝集挙動に関する研究

新たに低分子環状アルキルフェノール及び電荷の異なるコファクターを用いて、各種コロイド粒子の凝集挙動を調べた。

<環状フェノールと PEO による凝集挙動>

- ・ 3 種類の環状アルキルフェノールのうち、MCRA は PEO と共に添加することで高い PCC 凝集能を示したが、似た構造を持つ C4AS および C6AS は凝集能が低かった。これらのフェノール類の水酸基の配置と溶解性が PEO との相互作用と凝集能の発現に関係していると考えられた。
- ・ MCRA の PCC 凝集速度は他の CF に比べて遅く、凝集機構が異なっていることが示唆された。

<電荷の異なる CF と PEO による各種コロイドの凝集挙動>

- ・ カチオン性の PCC 粒子に対しては、弱アニオン性 CF の DEA が最も凝集効果が大きく、アニオン性の二酸化チタンやラテックスに対しては、強カチオン性 CF である VBT が最も効果的であった。最も凝集しやすい粒子は表面に両方の電荷を持つクレーであった。
- ・ 粒子の表面電荷と反対の電荷を持つ CF を添加した場合に高い凝集効果が得られたことから、粒子とコファクターの間の電氣的相互作用が凝集発現に寄与していると考えられた。

4. PEO と CF 間の相互作用と付着挙動に関する研究

近年開発されたエネルギー消散測定が可能な水晶振動子マイクロバランス (QCM-D : 図 4) を用いて、PEO 及び CF の付着挙動と付着層の物性、PEO/CF 相互作用について調べた。更に、交互膜法に基づいて環状 CF の分子配向を制御し、PEO との複合体形成について調べた。

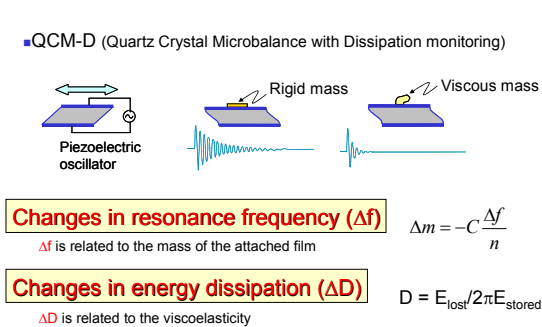


図 4 QCM-D の原理

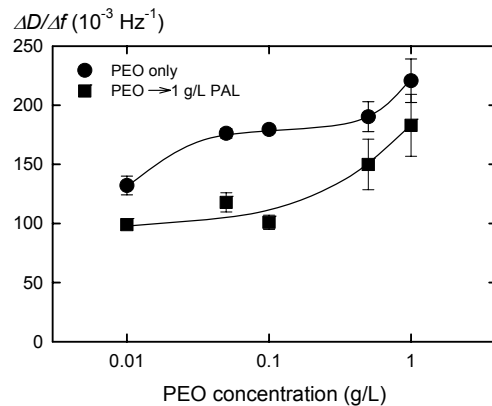


図 5 PEO 及び PEO/CF 複合体の粘弾性変化

<PEO と CF の付着挙動と付着層の構造解析>

- ・ センサー表面への水和した PEO 分子の付着量は導入 PEO 濃度によらずほぼ一定となったが、その後に添加したアニオン性の CF である PAL の付着は初期 PEO 濃度に依存しており、PEO 濃度の上昇にともなって PAL 付着量は増加した。
- ・ 粘弾性解析より、PEO 付着層の粘弾性は濃度の増加に伴って上昇していた。PEO/PAL 複合体の

付着層は、PEO 単体の付着層よりも、膨潤し、且つ、固くなった形態をとるものと考えられた。

- ・ PEO と PAL を予め混合した溶液をセンサーへ導入した場合、PEO 単体を導入した場合に比べてより粘弾性が低くなること、混合 C/P 比が 2 前後の場合に最も低くなることが分かった。
- ・ これらのことから、水中で安定な PEO 分子に CF が会合することで PEO 分子のコンフォメーションが変化し、PEO が表面に付着し易くなることが凝集能の発現に寄与していると考えられた。

<環状 CF と PEO との複合体形成>

- ・ PEO との組合せによる粒子凝集能の低い C6AS を交互膜法によってセンサー表面に固定した場合、PEO は C6AS 表面に付着することができた。一方、C6AS と PEO を混合して添加した場合は、PEO の付着がほとんど観察できなかった。
- ・ 従って、親水性の高い C6AS では、スルホン基による立体障害により PEO との複合体形成が困難であること、及び、形成された C6AS/PEO 複合体は親水性が高く水中で安定になるため、粒子を凝集することができないものと考えられた。

5. 脱墨剤が PEO 凝集システムに与える影響に関する研究

これまでの研究からエチレンオキサイド基をもつ脱墨剤によって PEO システムの凝集効果が低減されることが明らかになっている。そこで、CF が脱墨システムに与える影響を脱墨実験にて確認し、PEO 及び CF と脱墨剤との相互作用について QCM を用いて調べた。

<CF が脱墨システムに与える影響>

- ・ アニオン性 CF の PAL を脱墨薬品と共にトナー印刷物に添加し脱墨実験を行った場合、トナーの剥離性と除去性が共に悪化した。アニオン性の界面活性剤を添加した場合、脱墨性は変化しなかったことから、PAL は脱墨剤と何らかの相互作用を起し、機能を阻害すると考えられた。

<PEO 及び CF と脱墨剤との相互作用>

- ・ PEO は脱墨剤が吸着しているセンサー表面に全く付着することができなかった。一方、PAL は脱墨剤吸着面に付着した。PAL 吸着後に PEO を添加した場合は、PEO の付着が認められた。
- ・ PEO が付着表面に脱墨剤を添加した後に PAL を添加した場合、CF の付着量は脱墨剤を添加しない場合と同程度となった。
- ・ これらのことから、界面活性能の高い CF を用いることで DIP に対する PEO の歩留り向上効果を高めることができると考えられた。

6. まとめ

PEO/CF 凝集システムについて、その特性と凝集機構について調べた結果、その凝集能は CF の構造・性質に大きく影響されていた。主な機構としては、水中で安定化している PEO 分子に CF 分子が衝突し複合体を形成することで、PEO 分子のコンフォメーションが変化し、不安定化することで凝集能が発現するものと考えられた。シェア耐性及び DIP に対する課題についても、CF の性質を変えることでより高い性能を持つ凝集システムを得ることができると考えられた。