

球状多孔質炭酸カルシウム粒子の調製と製紙への応用

（東大 院農生命）○江前敏晴、辻野浩司

PREPARATION OF SPHERICAL CALCIUM CARBONATE PARTICLES AND THEIR APPLICATION TO PAPERMAKING

Toshiharu Enomae and Koji Tsujino
Graduate school of Agricultural and Life Sciences
The University of Tokyo
e-mail: enomae@pulpgxa.fp.a.u-tokyo.ac.jp

ABSTRACT

Spherical particles made of calcium carbonate were reported to be available by the interfacial reaction method. When a potassium carbonate aqueous solution / benzene emulsion at a W/O ratio of 3:7 is poured in a sufficient volume of calcium chloride solution, spherical and sometimes hollow particles of calcium carbonate develop, maintaining the shape of emulsified droplets. The surfactant concentration and emulsifying conditions in dispersion and homogenization determined particle shape, size and distribution. Crystallographically, a portion of them was in vaterite form and the rest of it was in calcite form. When closely observed in a scanning electron microscope, individual particles appeared to have a rough surface, packed with fine primary particles 50 nm in diameter. Prepared spherical particles were tried to be applied to paper making as a filler and were compared with some kinds of ground calcium carbonate and a coagulated precipitated type that are all of the commercial grade and of a similar particle size. Spherical particles were observed to disperse well within a sheet together with cubic particles that may have developed from spherical ones during a long dwelling time in water. Their loading increased specific light scattering coefficient though reduction of sheet density was suppressed. This effect was greater than other fillers of ground calcium carbonate. The coagulated type provided the highest increase in light scattering coefficient, presumably because of the high retention. The effect of the spherical particle is considered to stem from a rough surface, thus leading efficient light scattering.

1. 緒言

炭酸カルシウムは製紙産業にとって最も多く使用される填料及び塗工顔料の一つである。通常立方体（あるいは紡錘形）の結晶形を持つカルサイトが最も多く使用される。また二次凝集構造を持った機能的な粒子形態も開発され使用されている。本研究では新たな粒子形態として球状の多孔質炭酸カルシウム粒

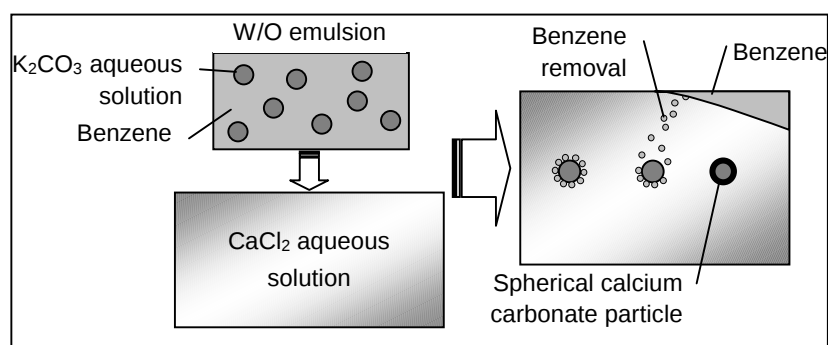


Fig.1 Predicted mechanism to produce spherical calcium carbonate particles by the interfacial reaction method.

子を調製し、製紙用途向けの活用法を探った。この球状の炭酸カルシウムの製造法は中原ら¹⁾が最初に関与したもので、エマルションの界面での反応を利用する方法（界面反応法）である。図1に中原らが推測しているこの界面反応のメカニズムを示す。エマルション粒子表面で炭酸カリウムと塩化カルシウムの2つの水溶液が反応し、生成した炭酸カルシウムの一次微粒子が二次集合体となって球状

構造を形成する。また条件によって中空構造となる。球状炭酸カルシウム粒子の製紙への応用は、中空構造を持たせることによる軽量化や機能材のマイクロカプセル化などが考えられるが、ここでは多孔質性を利用して内添によって紙の光学特性をどの程度改善できるかを調べた。

2. 実験

2.1 球状炭酸カルシウム(spherical particles)の調製

球状の炭酸カルシウムは界面反応法によって調製した。最初にノニオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンソルビタンモノオレート (polyoxyethylene sorbitan monoolate (Tween-80)) の 0.5 %ベンゼン溶液 14.5 mL に、1 mol/L の炭酸カリウム水溶液 6.2 mL を加えた。すなわち、このときの W/O 体積比は 3:7 である。この混合物を 100 mL 容器に入れ、超音波を 10 分間照射し、さらにホモジナイザーを用い $15,000 \text{ min}^{-1}$ で 10 分間分散し乳化した。装置はそれぞれ、国際電気(株)製超音波発生装置 U0300FB, 26 kHz / 300 W 及び日本精密(株)製ヒスコトロン NS-20 を使用した。このエマルションを、攪拌している 0.2 mol/L 塩化カルシウム水溶液 50 mL 中に徐々に注ぎ込んだ。このときの塩化カルシウム量は炭酸カリウムの 2 倍の化学当量に相当する十分な量を入れてある。生成した球状の炭酸カルシウム粒子は遠心分離 (1500 G で 5 min) して回収した後、残存する界面活性剤を取り除くためにエタノールで 1 回洗浄し、さらにアセトンで 1 回洗浄し同様に遠心分離した。収率は理論量の約 80 %であった。

2.2 抄紙

球状炭酸カルシウムの特性を評価するために、これを内添で加えた手抄き紙を調製した。手順は JIS P8222 に従った。広葉樹漂白クラフトパルプ (LBKP) を PFI ミルで 5000 回叩解し、歩留まりを上げるためにあらかじめカチオンポリマー (日本 PMC(株)製 polyamideamine-epichlorohydrin resin WS-570) を対パルプ 0.1 wt. %添加し、十分攪拌した後、炭酸カルシウムを紙料に加えた。添加量は対パルプ 30 wt. %であった。比較のために乾式重質炭酸カルシウム、ソフトン 1500、ホワイトン P-50、ホワイトン H、及び軽質で二次凝集構造 (ウニのような形状) を持つ PCX-850 (以上、東洋ファインケミカル(株)及び白石工業(株)製) も同様に内添した手抄き紙も調製した。同一種類のシートは 3 ~ 5 枚調製して物性測定に供した。これらの炭酸カルシウム粒子の平均粒径及び比表面積を表 1 に示す。

Table 1 Particle properties of calcium carbonate

Filler type	Mean diameter, μm	Specific surface area, m^2
Spherical particles	3.0	
Softon 1500	1.5	15.0
Whiton P-50	3.2	7.0
Whiton H	5.0	4.5
PCX-850	3.5	28.0

* Some data are based on manufactures' information; and the others approximately on SEM observation.

2.3 シート特性

坪量 (g/m^2)、見かけ密度 (g/cm^3) を測定した。

密度の計算に用いる厚さは通常のマイクロメータ式の紙厚計で測定した。光学的性質である白色度及び比光散乱係数 (m^2/kg) は、試験片を 1 枚ずつ反射率計に置き、裏当てとして標準白色板 (白色度 93.0) 及び黒色筒を置いたときの反射率をそれぞれ測定し、式(1)及び(2)に従って計算により求めた。この式は濱田ら²⁾によってクベルカ-ムンク式から導かれたものである。

$$SW = \frac{1}{1/R_{\infty} - R_{\infty}} \ln \frac{(RR_g R_{\infty} - RR_{\infty}^2 - R_g + R_{\infty})}{(RR_g R_{\infty} - R - R_g R_{\infty}^2 + R_{\infty})} \quad \text{Eq.(1)}$$

$$R_{\infty} = \frac{c - \sqrt{c^2 - 4}}{2}, \quad \text{where } c = \frac{(R_{g1} + R_2)(R_1 R_{g2} - 1) - (R_1 + R_{g2})(R_2 R_{g1} - 1)}{R_1 R_{g2} - R_2 R_{g1}} \quad \text{and } R_1 < R_2 \quad \text{Eq.(2)}$$

ここで、

R_{∞} : シートの白色度

S : 比光散乱係数

R_i : 裏当てとして反射率 R_{gi} の面を置いたときの試験片の反射率. 添え字 i は、黒色筒の場合が 1、標準白色板の場合が 2.

R_{gi} : i 番目の裏当ての面の反射率

W : 坪量

3. 結果と考察

3.1 球状炭酸カルシウム粒子の性状

写真 1(a)は調製した球状炭酸カルシウム粒子の走査型電子顕微鏡写真である。写真から判断して粒径（直径）はどの粒子もほぼ $2 \mu\text{m}$ 以下であり、 $0.5 \mu\text{m}$ 程度の細かい粒子も含まれていることがわかる。実際に抄紙に使用した炭酸カルシウムはこれよりもやや粒径が大きく約 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ であった。エマルションの粒径がそのまま炭酸カルシウムの粒径に反映されるようである。写真 1(b)は個々の粒子の表面をさらに拡大した写真で、 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 径の紡錘形と立方体の一次粒子が表面を密に埋め尽くしている様子が観察される。またこの写真にはないが、約 50 nm 径で長さ約 300 nm の屈曲したひも状の粒子も観察された。

高収率で球状粒子を生成させるには、炭酸カリウム / ベンゼン エマルションの安定性の影響が大きいことから考えると、界面活性剤濃度が最も重要な要因であると考えられる。界面活性剤が過剰に存在する $1.5 \text{ wt. \%}$ ベンゼン溶液からエマルションを調製しようとしても 2 層に分離し、乳化は進まなかった。このような状態で塩化カルシウム水溶液と反応させると、一次粒子は生成せず、大きな板状粒子が凝集して $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 径の球らしき形態を持つ凝集体を形成した。界面活性剤濃度が $0.5 \sim 1.0 \text{ wt. \%}$ では、回収した炭酸カルシウムの約 95% は球状粒子であった。エマルションを調製する際の分散方法も粒径に影響を及ぼす。ホモジナイザーによる分散処理では粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子を多く生成した。また超音波照射はこのような小粒径粒子を生成することはないが大きな粒子を $3 \mu\text{m}$ 程度か、あるいは

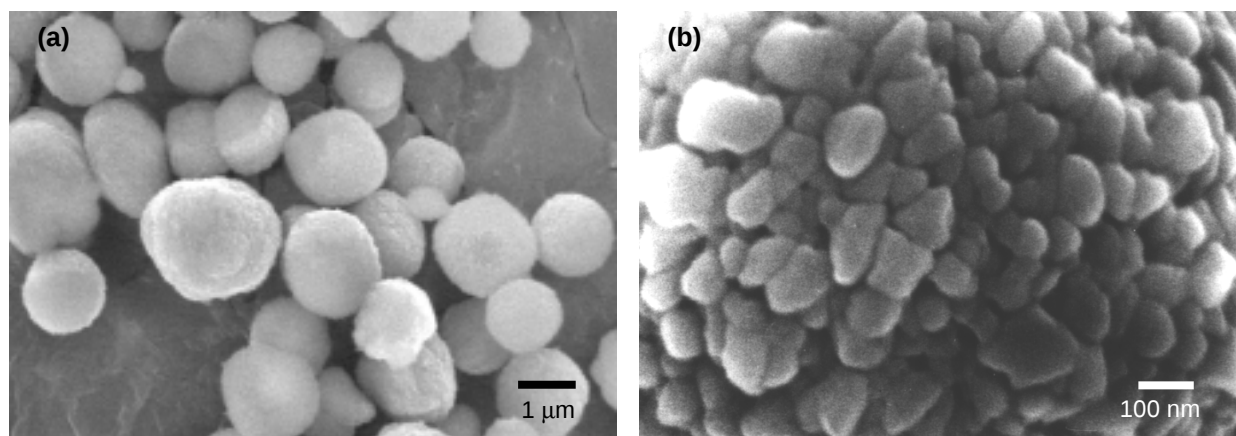


Photo.1 Scanning electron micrographs of spherical particles of calcium carbonate prepared by the interfacial reaction method (a) and a close-up of a particle surface (b).

はそれ以下にした。

炭酸カルシウムには 3 種類の結晶形がある。カルサイト、アラゴナト及びバテライトである。バテライトは常温、常圧化の水溶液反応では通常生成しない。しかし界面反応法ではかなり高い割合でバテライトが生成し、後の部分はカルサイトである。図 3 は球状及びカルサイト 100 %の炭酸カルシウムの X 線回折図で、球状炭酸カルシウムはカルサイトの他にバテライトの回折ピークを示した。中原ら³⁾は、バテライトの生成比率は 50 %にまで達するが、塩化カルシウム及び炭酸カリウムの濃度に依存すると報告している。これらの塩濃度はまた球状粒子の生成比率にも影響を及ぼすという。

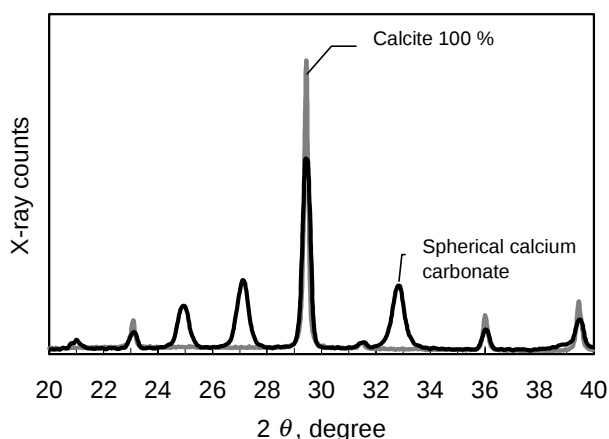


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of spherical particles of calcium carbonate and pure calcite.

3.2 球状炭酸カルシウム粒子を内添した紙の特性

表 1 にそれぞれの炭酸カルシウムを内添したシートの坪量、密度、白色度及び比光散乱係数を示す。光学的な性質は、異なったバッチのパルプを使用するとその都度変化し微妙な差異をとらえるのが難しく、未充填シートですら 2 回のトライアルで異なった比散乱係数を示した。そこで光学特性に及ぼす影響を評価するために、同一バッチのパルプを原料として調製した未充填シートと比較してどの程度比光散乱係数が上昇したかを効果の指標とした。

一般に填料の内添は繊維間結合を阻害するためシートがかさ高となる。

特にカレンダーリング処理

を行わない手抄き紙では

填料自体が高密度である

にも関わらず内添量が増

えるほど低密度シートに

なる。繊維間結合面積の

小さい低密度シートは光

の散乱量が必然的に増え

るので散乱係数は大きく

なる。表 2 に各充填シートの密度減少

及び比光散乱係数の上昇を示す。球状

粒子は密度減少が少なく抑えられてい

るにもかかわらずかなりの比散乱係数

の増加が認められた。3 種の重質炭酸カ

ルシウムのうち、ソフトン 1500 は粒径

Table 1 Physical and optical properties of carbonate loaded handsheets

Filler type	Basis weight, g/m ²	Density, g/cm ³	Brightness, %	Specific scattering coefficient, m ² /kg
-----Trial 1 -----				
Spherical particles	69.4	0.622	78.4	37.4
Softon 1500	70.7	0.623	82.7	37.3
Whiton P-50	74.0	0.617	82.9	35.3
Whiton H	76.0	0.620	81.1	35.8
Unloaded	68.0	0.633	80.3	35.7
-----Trial 2 -----				
Spherical particles	65.9	0.675	87.0	35.1
PCX-850	65.6	0.659	82.5	43.9
Unloaded	62.0	0.684	79.0	32.6

Table 2 Filling effect of calcium carbonate

Filler type	Decrease in density, g/cm ³	Increase in specific scattering coefficient, m ² /kg
Spherical particles	0.010	2.1
Softon 1500	0.010	1.5
Whiton P-50	0.016	-0.5
Whiton H	0.013	0.1
PCX-850	0.025	11.3

が小さいので密度の低下が抑えられ、かつ比散乱係数は増加した。ホワイトン P-50 及び H は、密度低下がある割には比散乱係数の向上効果が小さかった。PCX-850 は密度の低下も大きかったが、比散乱係数の増加が大きかった。未測定であるが、形態（写真 2(e)参照）及び微粒子が少ないことから考えて歩留まりが他の炭酸カルシウムに比べて高いことが予測され、そのためにこのような結果になったと考えられる。

写真 2(a)～(e)はそれぞれ 5 種類の炭酸カルシウムを内添したシート表面の走査型電子顕微鏡写真である。球状炭酸カルシウム(a)は、シート中に分散して定着していたが、微小な凝集体となっている立方体の粒子もほぼ同数存在することが観察された。試料中に長く懸濁している間に球状粒子が立方体

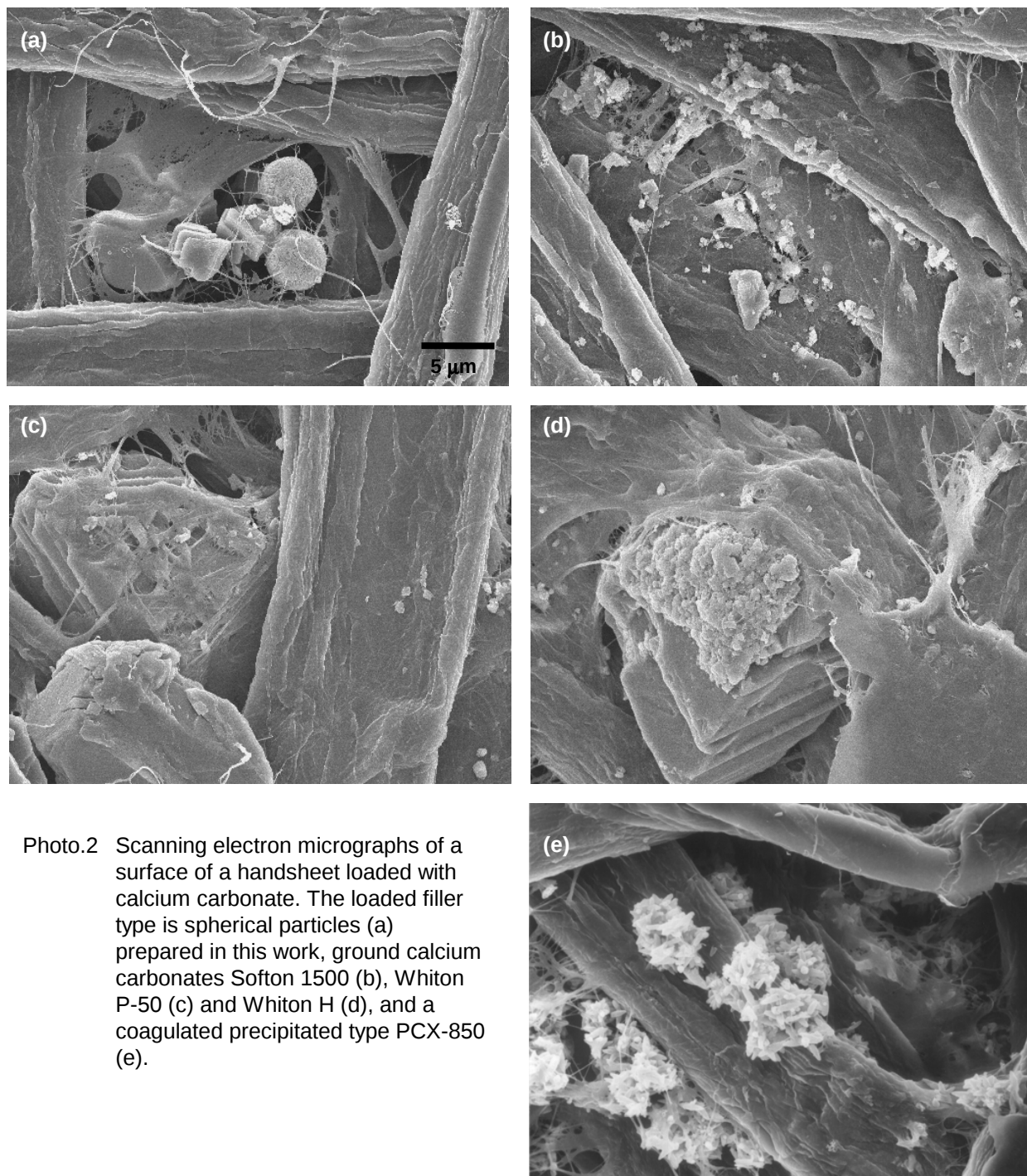


Photo.2 Scanning electron micrographs of a surface of a handsheet loaded with calcium carbonate. The loaded filler type is spherical particles (a) prepared in this work, ground calcium carbonates Softon 1500 (b), Whiton P-50 (c) and Whiton H (d), and a coagulated precipitated type PCX-850 (e).

粒子に変化したのではないかと考えられる。粒子形状の変化は内添で利用する場合の問題点になるかもしれない。ソフトン 1500 (b)は、微粒子が繊維表面に付着している様子が観察されたが、まれに繊維交点に定着している 10 μm 径程度の大きな粒子も見られた。ホワイトン P-50 (c)、ホワイトン H (d) はさらに大きな粒子が繊維に挟まれるように定着していた。PCX-850 (e)は繊維の交点以外にも表面に付着した粒子が多数観察された。シート内部にある繊維表面にも多数の粒子が付着していると考えられ、これが繊維間結合を阻害し、歩留まりを高くしているものと考えられる。これは、ウニ状の形態の二次構造が繊維に付着しやすい特性を持つためであると考えられる。

結論

界面反応法によって球状炭酸カルシウム粒子が高収率で得られた。カルサイト及びバテライトから成る約 50 nm 径の一次粒子が球状の二次構造を作っていた。手抄き紙に内添したところ、密度低下が少なく、比光散乱係数を上昇させ、多孔性に由来する特性と考えられた。この光学的效果は従来の重質炭酸カルシウムよりも高かったが、比表面積の大きい凝集した二次構造を持つ市販の軽質炭酸カルシウムよりも低かった。

謝辞

本研究の一部はクリタ水・環境科学振興財団の平成 10 年度萌芽的研究助成を受けて行われました。ここに謝意を表します。炭酸カルシウム試料及び情報を頂いた白石工業(株)の細井和幸博士並びに石本一彦氏に感謝します。

また実験に際し、多大な協力と助言を頂いた東京大学製紙科学研究室の濱田仁美さんに感謝します。

文献

- 1) 中原佳子，多沢敏夫，宮田謙一，“界面反応法により調製された炭酸カルシウムの性質”，日本化学会誌，1976(5)，732-736
- 2) Hamada, H., Enomae, T., Onabe, F. and Saito, Y., “Colloidal properties of hollow latices and their roles in controlling colorimetric parameters of coated paper surface”, Proceedings of Pre-symposium of the 10th ISWPC, Korea, 309-314(1999)
- 3) 中原佳子，“水 / 油界面を利用した機能性無機微粉体の合成”，粉体工学会誌，32(2)，97-104(1995)

