

## 紙漿懸濁液中疎水性膠體物質與陽離子高分子凝集劑間凝集反應的可視化

蘇裕昌\*

### Visualization of the Interaction among Hydrophobic Colloidal Substances and Cationic Fixing Agents in a Pulp Suspension

Yu-Chang Su\*

#### Summary

By establishing a dyeing technology of the hydrophobic colloidal substances (HCS) with fluorescent dye and labeling cationic polymer with Fluorescein-4-isothiocyanate, visualization of HCS and cationic polymer is achieved. The interactions between HCS and cationic fixing agents in pulp suspension were visualized by a confocal laser scanning microscopy. Observation results showed that in the fiber suspensions after addition of the cationic polymer, HCS were mainly adsorbed on the external fibrils of fibers. In addition, adsorption behaviors of HCS were dependent on the cationic polymer species added. Results confirmed that this technique can be applied for the elucidation of adsorption behaviors of HCS of paper stock. It also can be applied as a countermeasure of fixing sticky materials with cationic polymers.

**Key words:** hydrophobic colloidal substances, cationic fixing agents, stickies control, fluorescent dye, labeled with Fluorescein-4-isothiocyanate.

#### 一、緒言

近年來，由省資源、或環境保護、成本的觀點，紙料中 DIP 的高配合率在造紙工業中有逐年增加的趨勢。但是，廢紙的品質逐年有顯著的降低，且廢紙中所含之黏著物造成的問題在紙機上頻發的趨勢。因此，黏著物的處理對策日益重要。一般，使用為黏著物的對策藥品或材料主要有滑石粉、酵素、凝集劑等，其中以凝集劑最被廣為應用(蘇，1998)(蘇，2012a)。

黏著物一般依據粒子的大小可以將其區分為粗大黏著物 (Macro-stickies)、與微細黏著物 (Micro-stickies)。粗大黏著物的評估或定量的方法已經確立如 (Doshi, 1997)(蘇，1998)(Macneil et al.,2006)，可以應用使用 DIP 的備漿工程中的設備單獨或組合散漿設備、篩選設備、或淨漿設備、或氣泡氣去除設備等除去(金澤，2005)(金澤，2006)。相反的，微細黏著物則使用溶劑抽出法、附著法、或使用簡易的陽離子要求量、或以濁度定量評估(蘇，2012 b)，再利用各種離子性高分子(單獨或、雙高分子)凝集劑 (エッサー et al.,2005) 等更配合微粒子 (如膨皂土、膠體二氧化矽、或木質素磺酸鹽寡量體粒子) 將微細黏著物粒子、或凝集體定著在纖維上

帶出系統(エッサー et al.,2005) ( Holik, 2006) (蘇，2012b) (村田 et al.,2012)。一般在生物學、或細胞學的研究上常以螢光染料做為疎水性物質的染色，使用流式細胞儀 (flow cytometry)、或螢光的強度等進行微細為粒子數目的定量，其方法極為複雜、且有精確度考量。目前沒有方法能完全滿足微粒子定性、定量、簡便性測定方法的存在，在進行微細黏著物粒子對策的考量、與檢索去除方法時，無法明確評估出對策的效果，以克服黏著物沉積等問題。

因此日本製紙的大岡與後藤(日本製紙株式会社，2007)(大岡與後藤，2011)，使用水晶振動子的新測定法開發微細黏著物的微量定量、及附著性的評估方法，由夾雜異物在水晶振動子表面附着時振動數變化 ( $\Delta f$ ) 及測定消散值 ( $\Delta D$ ) 判定工程中夾雜異物沈積的程度。更由於測定夾雜異物的黏彈性可以判定沈積夾雜異物是硬質或軟質。

但是，該評估法與前述方法等同樣的由漿液之濾液的評估，由評估陽離子要求量、或濁度、流式細胞儀等之評估方法為主(エッサー et al.,2005)(村田 et al.,2012)。但是無法對凝集劑添加前後漿液中黏著物粒子的變化、舉動等加以把握。其理由為在進行凝集劑效果的評估，是在含有微細黏著物凝

集劑的漿液中添加後，採取漿液的濾液，測定由於凝集劑的添加後，微細黏著物是否以微細的狀態在纖維上定著，或是呈過度的凝集而變大的現象等(エッサー et al.,2005)(村田 et al.,2012)。

實際上，在紙機上進行凝集劑處理，常會導致導致操作惡化，其原因的多數為微細黏著物的過度凝集所導致，如何明確了解其舉動極為困難。 Sarja 等人(Sarja et al.,2006)，為了明確瞭解漿液中黏著物存在的位置，開發將漿液區劃為 3 個劃分(長纖維、微細纖維、水)，在分別以溶劑抽出的方法，但是以此法評估也無法明確瞭解黏著物在纖維的定著狀態。

一般漿液中疎水性微細粒子的粒徑分布在 0.2 ~ 50 $\mu\text{m}$  的範圍內，在此粒徑範圍時使用壓力篩、及淨漿機等均很難發揮去除效果。使用陽離子性高分子凝集劑將樹脂粒子定著在纖維上有一些會被剪力拉開，再游離到系統中的可能性，粒子是否會被拉開決定於定著結合合力與剪力間的平衡有關，在一定的定著結合合力下大粒子較小粒子容易被拉開。連續的、重複的發生定著與被拉開的現象，因此自纖維表面會發生陽離子性高分子化合物純移轉 (Net Transfer) 到粒子表面的現象。所移轉陽離子性高分子化合物的量到一定量時會造成粒子的不安定化的發生。因此，由於不安定化之粒子

間的碰撞導致大凝集體的形成，結果降低了樹脂粒子定著能力。實際上大凝集體也會被纖維匹 (Mat) 以機械性的捕捉黏著物在紙匹中，但可能會造成紙製品的缺陷、或在系統內沉積的原因。為了避免凝集體的形成與不安定化粒子的沈積，必須防止纖維與疎水性粒子間高分子化合物的轉移。更必須以定著劑進行纖維與粒子間的結合合力及膠體粒子安定性的控制(エッサー et al.,2005)(村田 et al., 2012)( Holik, 2006)。但對凝集劑的添加結果無法預知與確認，而常有使用不當的顧卓劑及不當的添加量的發生導致無法達到抑制膠體粒子的過度凝集及提升去除的效果。

因此，本報告是為了瞭解並把握上述漿液中微細黏著物的舉動，應用螢光染料尼羅紅(Nile Red)對疎水性膠體物質(HCS: Hydrophobic colloidal substances)的染色及以螢光標識技術以螢光素-4-異硫氰酸酯 (Labeled with Fluorescein-4-isothiocyanate : FITC)進行高分子的標誌化，使用共焦雷射顯微鏡 (CLSM: Conforcal laser scanning microscopy)，觀察並討論在將為微細粒子凝集體定著在纖維上時，即觀察疎水性的膠體物質與陽離子性高分子間的相互作用、與其在纖維上的定著情形與狀態，以作為判定是否能有效地將膠體粒子凝集而帶出系統(大岡與後藤，2011)。

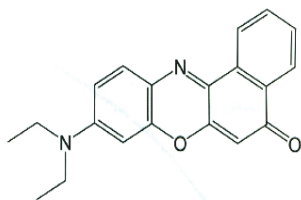


圖 1 螢光染料尼羅紅(Nile Red)的化學式

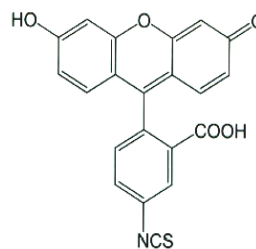


圖 2 螢光標識試藥 FITC 的化學式

## 二、試驗料及試驗方法

### (一)、以疎水性螢光染料尼羅紅 (Nile Red : NR) 進行疎水性膠體物質 (HCS) 的可視化處理

尼羅紅的化學構造如 Fig.1，為一種疎水性螢光染料，在疎水性的環境下發紅色螢光，但在水中結晶化且不呈螢光。因此，在 DIP 漿料中添加以乙醇溶解的 NR 染料，在 HCS 上吸著之 NR 呈紅色螢光，HCS 上若無吸著 NR 則不發螢光，因此只能使有吸著 NR 的 HCS 可視化(大岡與後藤，2011)。

### (二)、以帶氨基酸基螢光標識試藥螢光素-4-異硫氰酸酯 進行陽離子性高分子的可視化處理

螢光素-4-異硫氰酸酯 的化學構造如 Fig.2，是帶有 NCS 基的螢光性試藥為水溶性高的黃綠色螢光染劑。因能容易與氨基酸基反應，適於使用為陽離子性高分子的螢光標識上使用。但是，丙烯醯胺類無法使用本技術，這是因丙烯醯胺具有消光分子的機能(大岡與後藤，2011)。

**(三)、試驗材料**

使用如表 1 的市售各種陽離子性高分子(不同分子量及不同離子濃度)。疎水性螢光染料尼羅紅 (Nile Red : NR) 購自日本和光純藥工業。所使用具氨基酸基螢光標識試藥 FITC 購自日本同仁化學研究所。

**(四)、疎水性膠體物質的螢光染色**

以新聞/雜誌廢紙為原料之 DIP 以清水稀釋到 0.5%。其後,以 500 網目的篩網過濾後收集濾液。在此濾液 100 ml 中加入經乙醇稀釋之 0.1% NR 1 ml, 經攪拌 5 分鐘後, 得到經染色之疎水性膠體。

表 1 試驗中採用之市售各種陽離子性高分子(不同分子量及不同離子濃度)(大岡與後藤, 2011)

Cationic polymers	Estimated molecular weight (kDa)	Charge density (meq./g)
PAM	10,000	1.8
DADMAC/AM <sup>1)</sup>	2,000	3.2
PVAm <sup>2)</sup>	400	4.5
PAH <sup>3)</sup>	60	11.7

<sup>1)</sup> Poly (dlallyldlmethylammonium chloride)/ acrylamide copolymer

<sup>2)</sup> Poly (vinylamine)

<sup>3)</sup> Poly (allylamine hydrochloride)

**(五)、陽離子性高分子的螢光標識化**

將螢光素-4-異硫氰酸酯以丙酮溶解並稀釋成 0.1%。其後,以陽離子性高分子 : FITC= 20 : 1 (w/w) 的比例, 在陽離子性高分子中添加 FITC。其後,經磁石攪拌器攪拌 10 分鐘後放入冰箱中靜置一晚, 由上述步驟可以製得經螢光試藥標記的陽離子性高分子。另外, 並確認未定著的 FITC 不會在纖維上定著。

**(六)、經螢光試藥標記的陽離子性高分子在 HBKP 纖維上的定著**

將標記後的 PAH 加入 HBKP (csf =490 ml), 其添加量為 0.5-10%, 經磁石攪拌器攪拌 10 分鐘後, 以 200 mesh 的篩網過濾、洗滌, 所得完全洗淨之濾渣即為經標識化的 HBKP。

**(七)、螢光染色之疎水性膠體物質及標識化陽離子性高分子在長纖維上的定著**

如 Fig. 3 的流程所示的步驟, 首先將 HBKP (c.s.f= 490 ml) 中加入上節所得之螢光染色疎水性膠體物質 (以 HBKP : 疎水性膠體物質 = 4 : 1 的比率添加), 經攪拌 5 分鐘。接著, 將標識化 PVAm 對紙料添加 5%, 經攪拌 10 分鐘後, 再經 200 mesh 篩網過濾、洗淨, 得到濾渣即為螢光染色之

疎水性膠體物質及標識化陽離子性高分子定著在長纖維。

**(八)、螢光染色疎水性膠體物質及 FITC 標識化陽離子性高分子在長纖維/微細纖維上之定著**

如 Fig. 4 的流程所示, 首先, 在 HBKP (c.s.f= 350 ml) 中, 添加 10% 碳酸鈣, 其後加入在上節中製得之經螢光染色之疎水性膠體物質 (HCS), 以 HBKP : HCS = 4 : 1 的比例添加入將料中, 在經攪拌器攪拌 5 分鐘後, 再以分別以陽離子性高分子 (FITC 標識化 PAH、PVAm) 對紙料 0.02 - 0.5% 的添加量添加入紙料後再攪拌 10 分鐘。其後, 為了確定疎水性膠體物質的存在位置, 首先先經 200 mesh 的篩網過濾, 得到殘餘的長纖維(稱之長纖維劃分)。其後, 再將濾液以 500 mesh 的篩網過濾之, 得到濾渣為微細纖維(稱之微細纖維劃分), 與濾液(稱之膠體劃分)。

**(九)、以共焦雷射顯微鏡對疎水性膠體物質與標識化陽離子性高分子的觀察**

螢光染色之分散膠體物質的螢光使用共焦雷射顯微鏡 (Leica TCS-SP 5), 在勵起/檢出波長 A 分別為 561/ 620-650 nm 的條件下觀察, 尼羅紅的螢光為紅色的擬似色。經螢光試藥標記的陽離子性高分子的螢光在 勵起/檢出波長 A = 488 / 510-530 nm 的條件下觀察, 可看到綠色的擬似色。另外, 並同時進行光學顯微觀察。

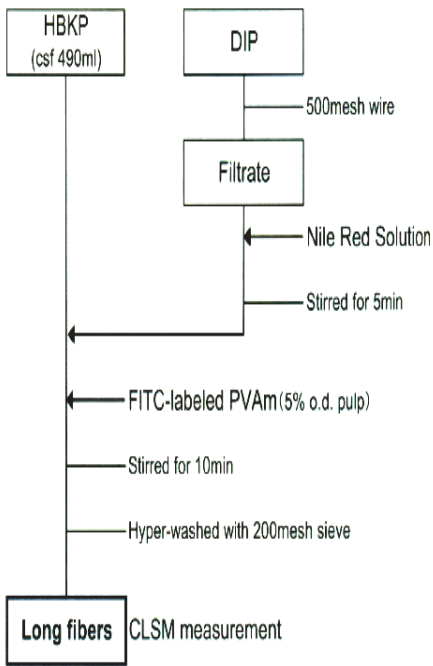


圖 3 疎水性膠體物質及標識化陽離子性高分子 PVAm 在長纖維上的定著流程(大岡與後藤，2011)

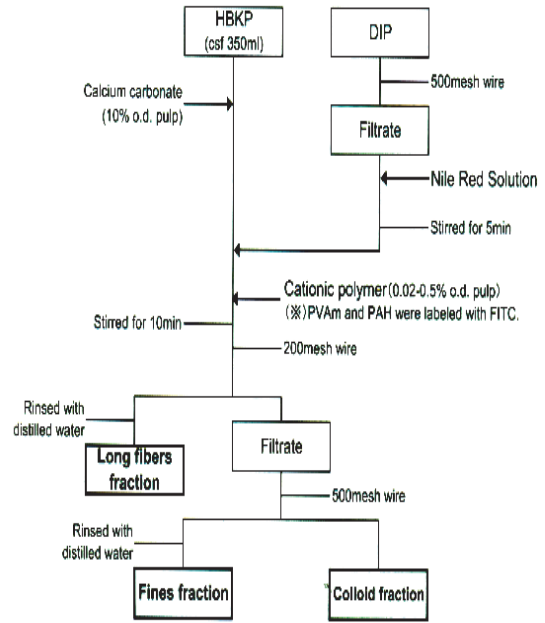


圖 4 以螢光染色疎水性膠體物質及 FITC 標識化陽離子性高分子在長纖維/微細纖維上之定著流程(大岡與後藤，2011)

### 三、試驗結果及討論

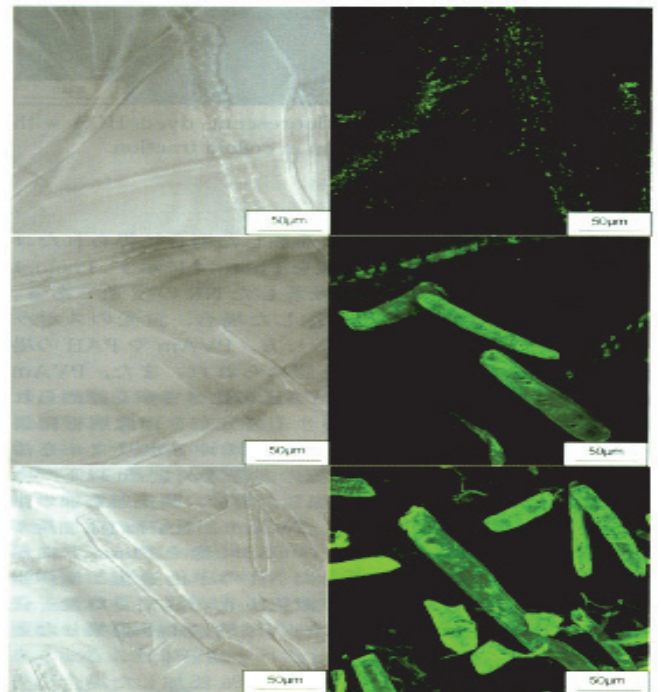
#### (一)、HCS 及 PAH 的 CLSM 影像

照片 1 顯示長纖維的光學影像與長纖維上吸著之標識化 PAH 綠色螢光。PAH 的添加量較 0.5% 少時，PAH 在纖維呈塊狀吸著。PAH 添加率在 5% 時則纖維全部有螢光反應，因此可確認 PAH 在纖維的全部吸著。添加率更增加到 10% 則經 NR 染色之 HCS 的紅色螢光如照片 2 所顯示，確認在本條件下可以觀察到 NR 的螢光。HCS 添加入 HBKP 後在 200 mesh 的篩網中完全洗淨時，無法觀察到來自 HCS 的螢光。因此說明 HCS 與纖維間沒有相互作用，HCS 在篩網中洗淨時同時被移除。

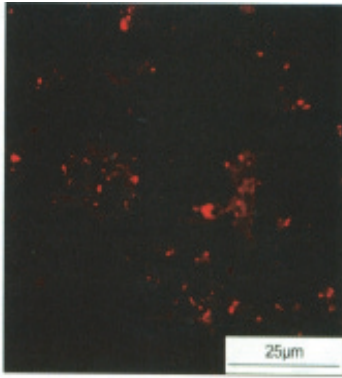
#### (二)、HCS 及標識化 PAH 在纖維上的定著

經 NR 染色之 HCS (如照片 2) 及經 NR 染色之 HCS 和及 FITC 標識化 PVAm 在纖維上定著時的 CLSM 影像 (如照片 3)。由如照片 2 及照片 3 所顯示，可以確認出在 HCS 上吸著之 NR 的紅色螢光及在纖維上定著之標識化 PVAm 綠色螢光。在左邊的低倍率照片可以判別，也可以確認出 HCS 的凝集現象。若添加量超過 5% 即過剩的 PVAm 添加時即照片白色點線部分放大如右側照片，可清楚的在纖維外部纖毛 (Fibril) 上觀察到凝集的 HCS。但是在沒

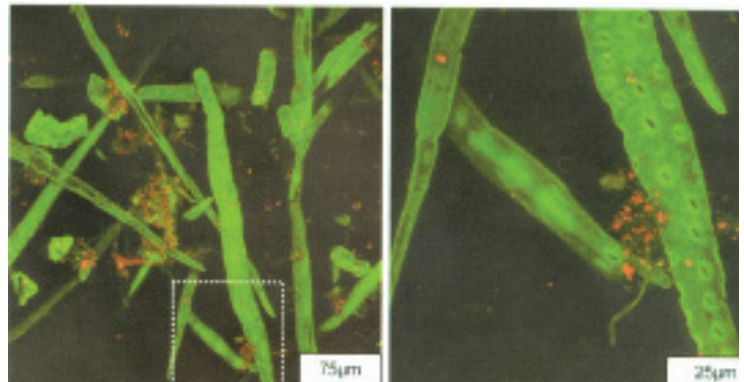
有纖毛部分 HCS 幾乎不存在，而得到 HCS 主要是吸附在纖維的外部纖毛的結論。



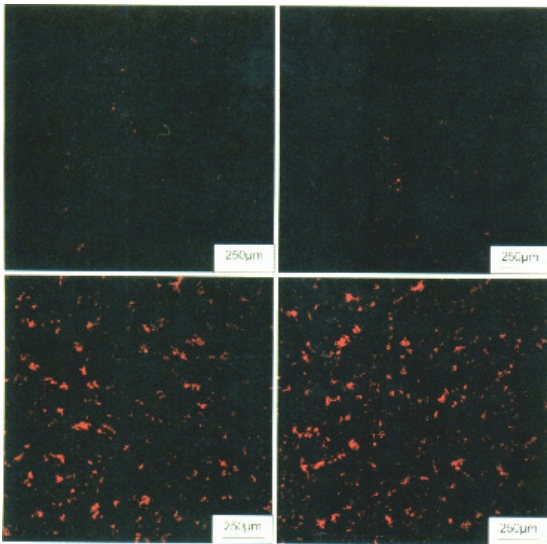
照片 1 長纖維的光學影像(左)與長纖維上吸著標識化 PAH 的綠色螢光影像(右)(大岡與後藤，2011)



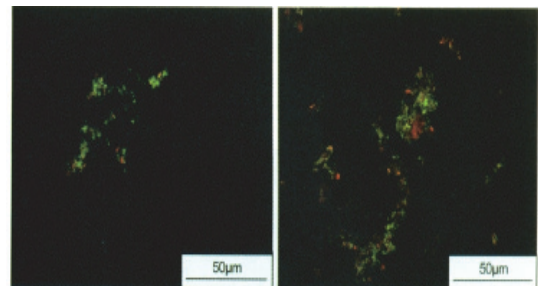
照片 2 經 NR 染色之 HCS (大岡與後藤，2011)



照片 3 經 NR 染色之 HCS 及 FITC 標識化 PVAm 在纖維上定著時的 CLSM 影像(大岡與後藤，2011)



照片 4 陽離子性高分子添加 0.02% 時的膠體劃分HCS的 CLSM 影像(大岡與後藤，2011)



照片 5 PVAm 或 PAH 的添加量在 0.1% 時的螢光染色膠體分子及FITC標識化高分子的 CLSM 影像(大岡與後藤，2011)

### (三)、長纖維 /微細纖維 /膠體粒子劃分(濾液)中的所存在 HCS 的形態

在前節，為了單獨觀察在長纖維上定著之 HCS，瞭解微細纖維 / 膠體粒子劃分中存在之 HCS 的舉動。因此依據 Fig 4 的方法添加 HCS 與各種陽離子高分子 0.02-0.5%，並將紙料分為長纖維、微細纖維、及濾液(膠體粒子劃分)。

膠體粒子劃分的濁度如 Fig.5 所示。陽離子性高分子無添加者之空白組的濁度約為 220 FTU。添加 0.02% PAM 及 DADMAC/AM 時濁度可降低約90%，添加PVAm 或 PAH 者其濁度分別降低 50% 及 10%。陽離子性高分子添加率為 0.5% 時其濁度則有更進一步的降低。

陽離子性高分子添加 0.02% 時得到的膠體劃分的 HCS 之 CLSM 影的像如 照片 4 所示。與 照片 1 同樣，紅色螢光在 HCS 上吸著為 NR 的螢光。添加 PAM 或 DADMAC/AM 時，沒有觀察到有多數的螢光斑點。相反的，PVAm 或 PAH 添加時，螢光斑點數則有多數被確認。另外，添加 PVAm 者之 HCS 較 PAH 添加者多。因此進行 HCS 凝集塊的尺寸分布的影像分析，其結果如 Fig 6 所示。無陽離子性高分子添加的組別的凝集塊大部分為 5µm 以下。陽離子性高分子添加組別則顯示凝集塊的大小有變大的現象。

照片 5 為 PVAm 或 PAH 的添加量在 0.1% 時的膠體分子部分的 CLSM 影像。由上述結果，觀察到 HCS 上吸著 NR 的紅色螢光上有與標識化 PVAm 與標識化

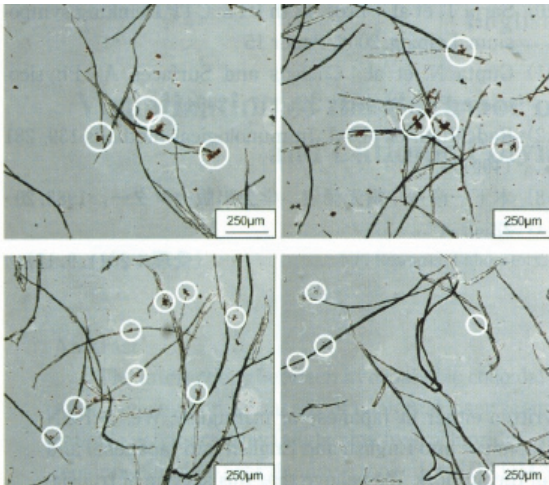
PAH 的綠色螢光。因此推論 HCS 由於陽離子性高分子的添加其間有凝集反應的發生。陽離子性高分子添加 0.02% 時之長纖維劃分的 CLSM 影像如 照片 6，微細纖維劃分的 CLSM 影像如 照片 7。本影像為 纖維光學顯微影像與 HCS 螢光影像的重疊影像。 確認在添加 PAM 與添加 Poly AM/DDMAC 時與 HCS 凝集後在長纖維上定著(左上與右上)。 在添加 PAM 與添加 Poly AM/DDMAC 時 微細纖維劃分中，觀察到 HCS 同時與微細纖維一起凝集。與此相對

的，由 PVAm(左下)與 PAH(右下) 添加時 確認到 HCS 則呈小而分散的狀態，在長纖維或微細纖維上定著。

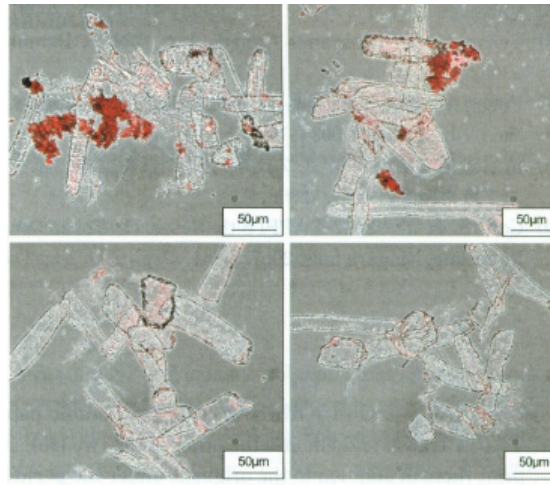
根據以上的結果歸納如 Table 2。添加分子量高的 PAM 或 DDMAD/AM 時，HCS 凝集後在長纖維或微細纖維上定著，膠體分子劃分之濁度變低。相反的，添加較低分子量的 PVAm 或 PAH 時 HCS 呈分散狀，在長纖維或微細纖維劃分上定著，但在膠體分子劃分之濁度依然很高。

表 2. 添加分子量高的 PAM 或 DDMAD/AM 時，HCS 凝集後在長纖維或微細纖維上定著的情形及膠體分子劃分之濁度變化(大岡與後藤，2011)

Cationic polymers	Fraction		
	Long fibers	Fines	Colloid
PAM	agglomerate	agglomerate	low turbidity
DADMAD/AM	agglomerate	agglomerate	low turbidity
PVAm	dispersed	dispersed	high turbidity
PAH	dispersed	dispersed	high turbidity



照片 6 陽離子性高分子添加 0.02% 時之長纖維劃分的 CLSM 影像與光學影像重疊圖(大岡與後藤，2011)



照片 7 陽離子性高分子添加 0.02% 時微細纖維劃分的 CLSM 影像與光學影像重疊圖(大岡與後藤，2011)

在添加 PAM 與添加 Poly AM/DDMAC時與 HCS 凝集後在長纖維上定著(左上與右上) PVAm 與 PAH(左下與右下)

在添加 PAM 與添加 Poly AM/DDMAC時微細纖維劃分中，觀察到 HCS 同時與微細纖維本身一起凝集(左上與右上)。與此相對的，由 PVAm(左下)與 PAH(右下) 添加時 確認到 HCS 則呈小而分散的狀態的在微細纖維上定著

#### 四、結論

由疎水性膠體物質的螢光染色及陽離子性高分子的螢光標識化，確立疎水性膠體物質與陽離子性高分子的可視化技術。結果可確認 HCS 由於陽離子性高分子的添加，主要被吸附在纖維外部纖毛。另外，將將料劃分為長纖維、微細纖維、膠體物質等區劃，觀察到疎水性膠體物質的定著舉動，會因陽離子性高分子種類有大的差異。由以上的結果，確認本技術可以應用為探討紙料中 HCS 的吸附舉動。另外也可應用為黏著物對策時所使用之陽離子性高分子時的效果檢驗及評估。

#### 五、參考文獻及資料來源

1. 蘇裕昌 1998 抄紙系統中黏著物的形成與定量。漿紙技術 4(1) :1~14。
2. 蘇裕昌 2012a 脫墨漿製備時的省能及黏著物去除對策-日本相川鐵工株式会社の各項省能及黏著物去除設備及技術-。漿紙技術 16(1) : 1-19
3. 蘇裕昌 2012b 陽離子性高分子定著劑及其疏水性修飾體在樹脂及黏著物粒子去除上之應用。漿紙技術 16(1) : 21-29
4. 金澤 毅 2005 DIP における黏著除去へのアプローチ。紙パ技協誌 59 (7) : 993-1005
5. 金澤 毅 2006 低品質古紙の利用拡大と求められる技術的な対応。紙パ技協誌 60 (7) : 995-1004
6. 小菅雅徳，森尻哲央，藤井基治，小川正富 2004 板紙系におけるピッチ低減方法。紙パ技協誌 58 (4) : 468-477。
7. エッサー アントン、小林千益、日向 敏 2005 ポリビニアミンの新知見ーポリビニルアミンをベースにした定著劑。紙パ技協誌 59 (8) : 1174-1180。
8. 村田奈穂，境健自，古塩弘行，三井翔平，吉岡井美 2012 高機能な複合型カチオンポリマーの製紙用葉劑への展開。紙パ技協誌 66 (5) : 471-476。
9. 日本製紙株式会社 2007 夾雜異物の沈積度合を測定する方法。特開 2007-271545 (P2007-271545A)
10. 大岡康伸，後藤至誠 2011 紙漿懸濁液中疎水性膠體物質與陽離子高分子間作用的可視化。紙パ技協誌 65(12) : 1316-1322
11. Doshi, M. R. 1997 "Concentrate and quantify contaminants" in paper recycling challenge Vol I. stickies Ed. by. M.R.Doshi and J.M.Doyrer. Published by Doshi Associate Pp.183-184
12. Holik H. 2006 Fixing Agents & Additives for Pitch and Deposit Control in "Handbook of Paper and Board." H. Holik (Ed.) And published by WILEY-VCH Verlag gmbh & Co. Kгаа, Weinheim Pp. 130-131 & Pp. 132-134.
13. MacNeil, D.; Sarja, T.; Reunanen, M.; Xu, C.-L.; Holmbom, B. 2006 Analysis of stickies in deinked pulp. Part I: Methods for extraction and analysis of stickies. Professional Papermaking 1: 10-12, 14.
14. Sarja, T., MacNeil D., Messmer, M., Reunanen, M., Niinimäki, J. 2006 Analysis of stickies in deinked pulp, Part II: Distribution of stickies in deinked pulp. Professional papermaking, 1/2006, p. 15-19

---

\*蘇裕昌 國立中興大學森林學系教授

\*Dr. Yu-Chang Su, Professor, Dept. Of Forestry, National Chung Hsing University.