

## 聚丙烯酰胺分支结构对纸张性能的影响

### Effect of Branching Structure of Polyacrylamide on Paper Properties

星光 PMC 株式会社

造纸用化学品事业部 茨木 英夫  
技术总部 外城 稔雄

#### 1. 序言

在造纸工业中，从环境保护和资源有效利用的角度出发，废纸利用在不断普及。然而，由于回收的废纸浆中的纤维长度减少（细小纤维含量增加），纸浆表面的原纤维数量减少，导致纸强度下降、助留和滤水变差等问题。为弥补使用废纸造成的纸强度下降，我们通常会使用干强剂。干强剂除了能提高纸强度以外，还具有提高助留、滤水等附加效果，在造纸过程中不可或缺。干强剂大致分为淀粉类和聚丙烯酰胺（PAM）类。其中 PAM 类干强剂在提高纸强度上效果明显，包括阴离子型、霍夫曼型、曼尼希型和共聚型等多种类型，目前共聚型（共聚 PAM）已成为主流（图 1）。

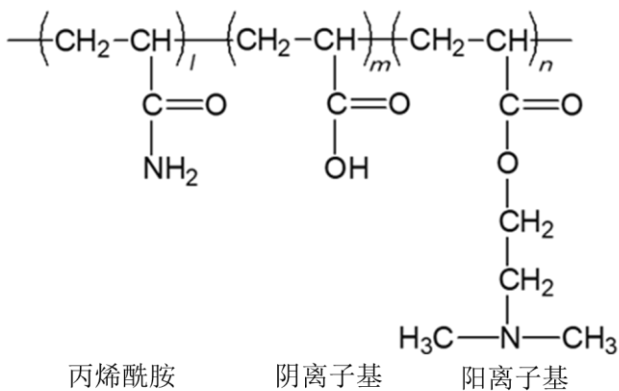


图1.共聚PAM结构式

共聚 PAM 是通过其主要成分丙烯酰胺、阴离子单体和阳离子单体在水溶液中进行自由基共聚反应获得，产品形式为水溶液。共聚 PAM 在稀释后添加到纸浆中（内部添加），通过向纸浆中定着发挥作

用。酰胺基部分起到提高纸张强度的作用，阴离子基和阳离子基部分起到向纸浆纤维定着的作用。与其他类型相比，共聚 PAM 的分子量、分子结构和离子基的排布易于控制，可根据抄纸条件优化产品设计，至今也被进行了多种改良。

本报告首先对共聚 PAM 的结构进行分析，并讨论其产品物性，之后将对其用作干强剂的性能评估结果进行说明。

#### 2. 共聚 PAM 的结构与物性

在相同离子组分下，通过改变反应条件合成的共聚 PAM 的试样 A-F 的物性如表 1 所示。产品粘度使用 B 型粘度计检测，重均分子量 (Mw) 和旋转半径用连接了多角度光散射 (MALS) 检测器的凝胶渗透色谱 GPC (GPC-MALS) 进行检测，固有粘度使用乌贝洛德粘度计进行检测。图 2 显示了将分子量与试样浓度调整为 10% 时的 B 型粘度的关系。图中显示尽管试样 A 和试样 B 的分子量几乎相同，但 B 型粘度却有很大差异。还可以看出尽管试样 B 和试样 F 的 B 型粘度几乎相同，但分子量却有很大差异。

表1. 共聚PAM试样的物性

试样	浓度 (%)	B型粘度 (mPa · s/25°C) 20%/10%	重均分子量	回转半径 (nm)	固有粘度 (dL/g)
A	10	- / 50,000	280万	67	3.5
B	20	7,000 / 440	260万	55	1.5
C	20	18,000 / 1,100	380万	65	2.0
D	20	73,000 / 4,900	590万	76	2.6
E	20	3,500 / 210	330万	55	1.2
F	20	7,000 / 400	560万	64	1.9

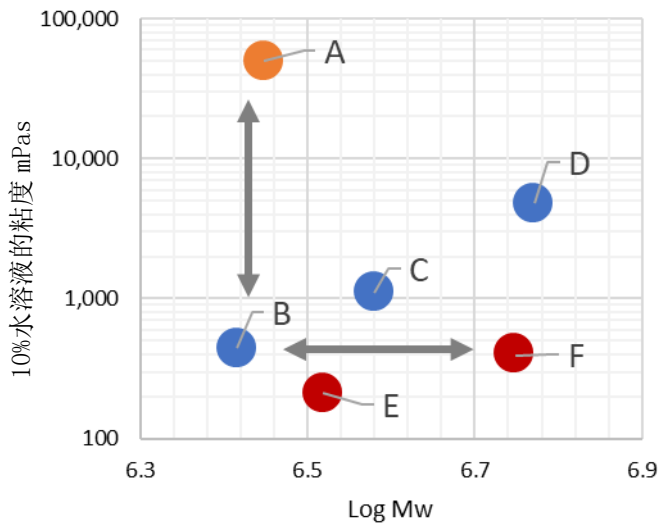


图 2. 共聚 PAM 的分子量与 10%水溶液的 B 型粘度

这些共聚 PAM 试样之间的分子量和 B 型粘度差异源于聚合物结构的不同。通过 GPC-MALS 获得的信息，可以了解聚合物的结构。图 3 显示了通过 GPC-MALS 测得的共聚 PAM 的分子量和旋转半径。这两种共聚 PAM 分别是试样 A（红色）和 B（蓝色），同时还显示了它们的分子量分布。通过比较，我们可以发现尽管两者分子量几乎相同，但回转半径却不同。如果将聚合物结构分支化，在相同分子量下的旋转半径将变小。增加聚合物的分支度回转半径会进一步减小。

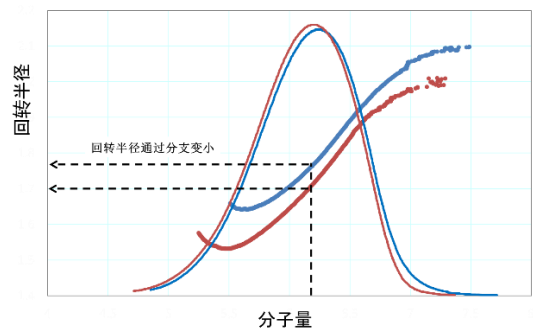


图 3. 共聚 PAM 的 GPC-MALS 检测结果

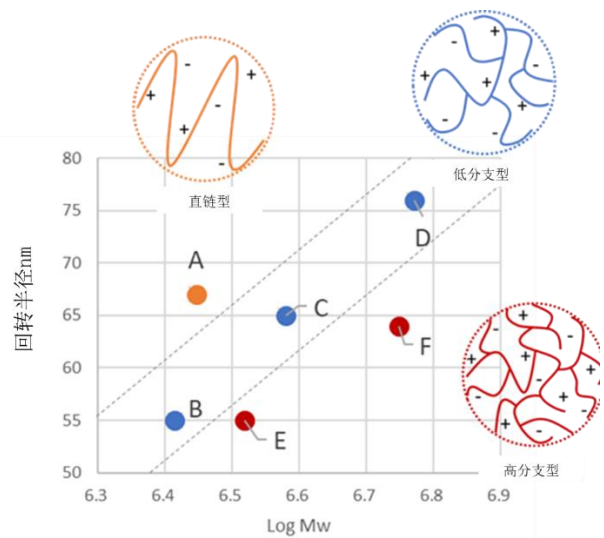


图 4. 共聚 PAM 的分子量与回转半径

通过使用 GPC-MALS 进行结构分析，本次合成的共聚 PAM 可以分为三种类型。图 4 显示了每个试样的平均分子量和平均回转半径，可以按类型划分

区域。样品 A 为直链型，样品 B 至 D 为低分支型，样品 E 至 F 是高分支型。

由此我们证明了共聚 PAM 的分子量和结构是可以任意控制的，并且也可以对其进行分析。接下来，我们将展示所获得的共聚 PAM 用于干强剂的性能对比结果。

### 3. 用于干强剂的性能评估

#### 3-1. 评估方法

使用瓦楞纸板浆 (CSF350)。调节纸浆浓度 (2.4%) 和电导率 (150mS/m) 后，在搅拌下向纸浆中添加硫酸铝和共聚 PAM，生产 pH 值为 7 的手抄纸。基于纸浆干重，硫酸铝和共聚 PAM 各自用量为 1%。使用动态排水罐 (DDJ) 根据从纸浆中的排水量达到 100mL 所需的时间进行评估。手抄纸的共聚 PAM 的定着率是通过纸在室温 23°C、湿度 50%、24 小时调湿后的纸质检测和氮量的定量计算。

#### 3-2. 滤水

滤水性的评估结果如图 5 所示，纵轴的数值越小代表滤水性越好。直链型 A 的滤水性最好，低分支型 B-D 与高分支型 E-F 的滤水相同，结果可以看出，分子量越高滤水性越好。滤水速度的顺序与各试样的固有粘度呈负相关。固有粘度以 dL/g 为单位，代表每单位重量聚合物在溶液中所占据的体积。固有粘度高的共聚 PAM，即使在纸浆中也呈广泛分布，并能通过有效凝固纸浆纤维来提高滤水

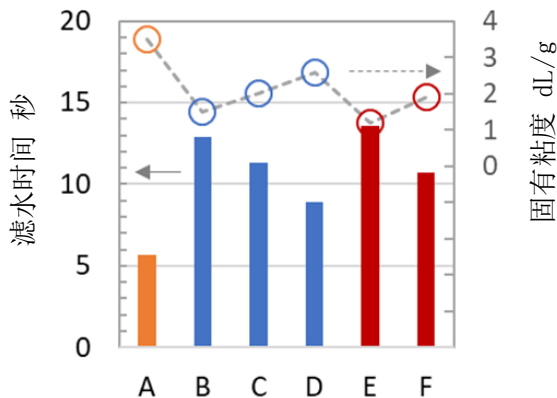


图 5. 滤水评估

聚丙烯酰胺支化结构对纸张性能的影响性。但 B 型粘度过高会影响送料，无法实际应用。结果显示试样 F 在实际应用粘度范围内且滤水性良好。

#### 3-3. 纸强度

前述手抄纸的共聚 PAM 定着率与纸强度 (干耐破强度) 的关系如图 6 所示。结果显示，低分支型 B-D 分子量越大纸强度越好，高分支型 E-F 也同样，高分支型且分子量也大的 F 的纸强度提高效果最佳。直链型 A 与低分支型 B 的纸强度相当。除 A 以外，结果显示，纸强度与 PAM 定着量有关。直链型 A 的滤水性以及向纸浆纤维的定着良好，但过度絮聚导致纸的均匀度变差，因此，与相同 PAM 定着量的分支型相比，纸强度下降。此结果证实了共聚 PAM 通过提高支化结构和高分子量化，能提高向纸浆纤维的定着，用于干强剂能发挥有效性能。

共聚 PAM 通过高分子量和高支化，提高纸浆纤

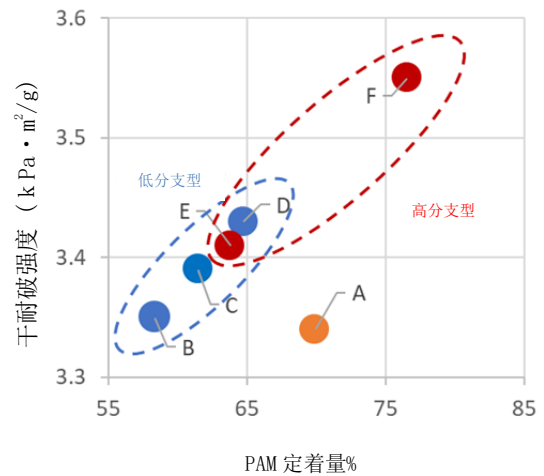


图 6. PAM 定着率与纸强度

维定着性和纸张强度的要素如图 7 所示。试样 C 为与试样 B 聚合物结构相同的高分子量化聚合物。通过高分子量化，一条聚合物链中所含定着部分的离子基就会增加。定着部分增加，就能提高向纸浆纤维的定着性能。试样 E 为与试样 C 的分子量相同的高分支化聚合物。在这种情况下，在一条聚合物链中所含定着部分的离子基数量虽然相同，但由于高分支化，试样 E 比试样 C 的离子基密度高。该差异是因为 zeta 电位的不同，可以看出试样 E 的 zeta

电位 (+9.3mV) 高于试样 C (+5.9mV)。我们认为，增加离子基的密度有助于提高共聚 PAM 对纸浆的定着。

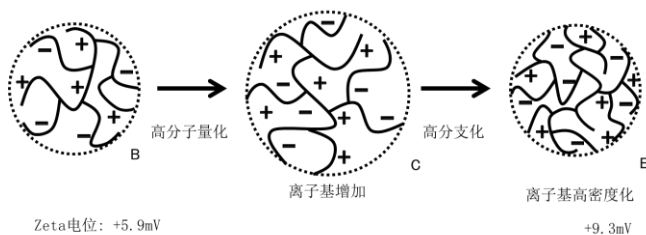


图7. 共聚PAM的高分子量化与高分支化效果

我们公司运用本报告中的共聚 PAM 结构控制技术开发了内添干强剂 DS 系列。DS 系列的产品阵容如表 2 所示。可以根据纸种和抄造条件提供各种相应功能的产品。

表2. DS系列产品阵容与特长

产品名	特长
DS4433	泛用型产品。在多种条件下的纸强度改善效果良好。
DS4434	在抄纸系统导电度高、硫酸铝用量少的条件下效果良好。
DS4431	滤水、助留性能高，能提高施胶剂或染料的定着。
DS4817	通过引入特殊官能团，即使在不添加硫酸铝的抄纸系统也能发挥优异效果。
DS4356	面向酸性抄纸系统。能提高与硫酸铝的相互作用。
DS4424	面向中性抄纸系统。使用碳酸钙的条件下，纸强度与助留良好。
DS4845	主要用于西纸，能提高向纸浆的定着、抑制向碳酸钙定着。

#### 4. 结语

用作干强剂的共聚 PAM 的分子量和结构是可控的，并且可使用 GPC-MALS 进行分析。通过共聚 PAM 的分支结构，可大幅度降低水溶液粘度，从而提高产品浓度。与此同时，高分子量化可提高滤水性和纸强度，这表明共聚 PAM 的结构控制是提高干强剂性能的重要因素。

在环境保护和资源节约的需求将持续增长的情势下，造纸环境变差，包括干强剂在内的造纸化学品的效果发挥受到阻碍，因此需要更进一步提高干强剂的性能。我们本着“生态科技创造未来”的理念，致力于技术创新，旨在向用户提供符合要求的高性能造纸化学品，为造纸工业发展做出贡献。

#### 研究员简介



星光 PMC 株式会社  
造纸用药品事业部  
技术统括部  
千叶研究所  
部长代理 茨木 英夫  
(Hideo Baraki)



星光 PMC 株式会社  
技术总部  
分析部  
千叶研究所  
部长代理 外城 稔雄  
(Toshio Hokaajo)