

ポリアクリルアミドの分岐構造が紙特性に与える影響

Effect of Branching Structure of Polyacrylamide on Paper Properties

星光PMC株式会社

製紙用薬品事業部 茨木 英夫

技術本部 外城 稔雄

1. はじめに

製紙産業においては、環境保護や資源の有効利用の観点より、古紙の利用が進んでいる。リサイクルされた古紙パルプでは、パルプ繊維の繊維長の低下(微細繊維分の増加)やパルプ表面のフィブリルが減少する。そのため、得られる紙の強度の低下や、歩留り、濾水が悪化するなど操業性の低下が起こる。古紙使用時の紙の強度低下を補うために、乾燥紙力増強剤が使用されている。乾燥紙力増強剤は、強度向上以外にも、歩留りや濾水も向上させる副次的な効果を有する薬品であり、抄紙工程において必要不可欠なものとなっている。乾燥紙力増強剤は、澱粉系とポリアクリルアミド(PAM)系に大別される。紙力向上効果は PAM 系が優れる。PAM 系にはアニオンタイプ、ホフマンタイプ、マンニツヒタイプ、共重合タイプなどいくつかのタイプがあるが、現在の主流は共重合タイプ(共重合 PAM)となっている(図 1)。

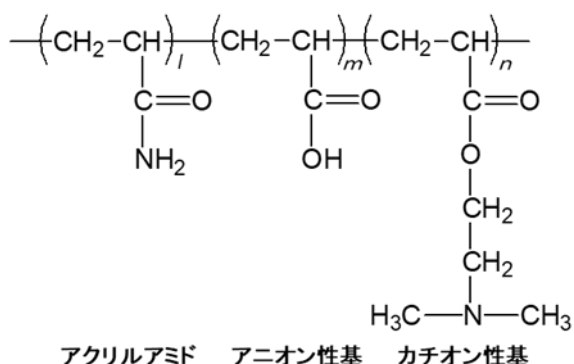


図 1. 共重合 PAM の構造式

共重合 PAM は、主成分であるアクリルアミドとアニオン性モノマー、カチオン性モノマーを水溶液中でラジカル共重合を行うことで得られ、水溶液の製品形態で供給される。共重合 PAM は、希釈した後、パルプスラリーに添加(内添)され、パルプに定着することで機能を発現する。アミド部位は紙力向上部位、アニオン基およびカチオン基のイオン性基はパルプ繊維への定着部位として機能する。共重合 PAM は、他のタイプと比べ、分子量、分子構造、イオン性基の配置などを容易にコントロールできるため、抄紙条件に応じた製品設計の最適化が可能であり、これまでも様々な改良が行なわれている。

本レポートでは、共重合 PAM の構造に関する解析と製品物性について述べた後、紙力増強剤としての性能評価を行った結果を説明する。

2. 共重合 PAM の構造と物性

表 1 に同じイオン組成で、反応条件を変え合成した共重合 PAM サンプル A~F の物性をまとめた。製品粘度は B 型粘度計、重量平均分子量(Mw)および回転半径は多角度光散乱法(MALS)検出器を接続した GPC(GPC-MALS)、固有粘度はウベローデ粘度計でそれぞれ測定を行った。

分子量とサンプル濃度を 10%に合わせた場合の B 型粘度の関係をプロットしたものを図 2 に示す。サンプル A とサンプル B の分子量はほぼ同じであるにも関わらず、B 型粘度は大幅に異なるものである。また、サンプル B とサンプル F は、B 型粘度はほぼ同じにも

表 1. 共重合 PAM サンプルの物性

サンプル	濃度 (%)	B型粘度 (mPa・s/25°C) 20%/10%	重量平均分子量	回転半径 (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

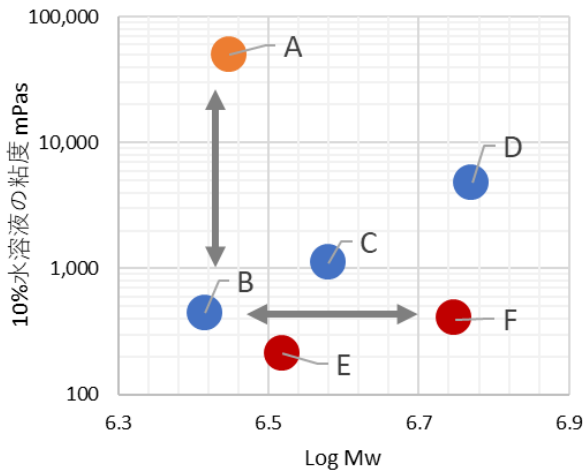


図 2. 共重合 PAM の分子量と 10%水溶液の B 型粘度

関わらず、分子量は大きく異なることが分かる。

これら共重合 PAM サンプル間の分子量と B 型粘度の違いはポリマー構造の違いに由来するものである。ポリマーの構造については、GPC-MALS で得られる情報を解析することで知ることができる。図 3 は GPC-MALS で求めた共重合 PAM の分子量と回転半径を示したものである。2 つの共重合 PAM は、サンプル A(オレンジ)と B(ブルー)であり、分子量分布も重ねて示している。両者の比較により、分子量はほぼ同じで、回転半径が異なることが分かる。ポリマー構造を分岐させた場合、同じ分子量での回転半径は小さくなる。ポリマーの分岐度を高めることで、回転半径は更に小さくなる。

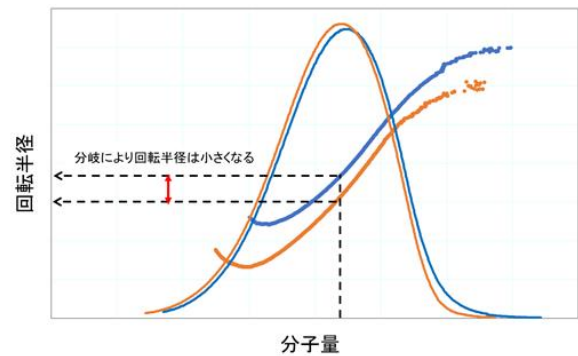


図 3. 共重合 PAM の GPC-MALS 測定結果

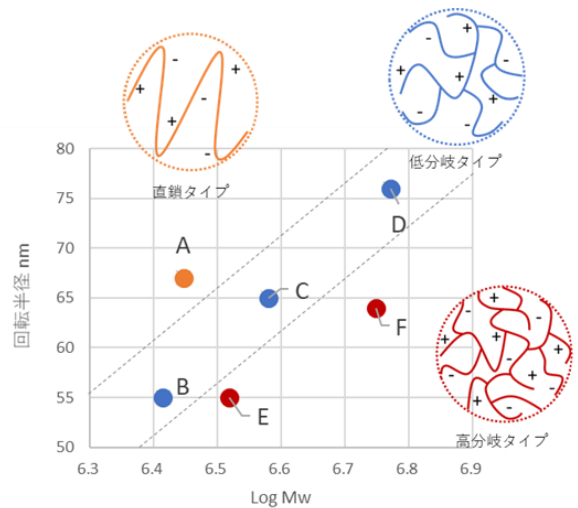


図 4. 共重合 PAM の分子量と回転半径

今回合成した共重合 PAM は、GPC-MALS による構造解析より、3 つのタイプに分類することができた。各

サンプルの平均分子量と平均回転半径をプロットした図 4 において、タイプ別の領域分けが可能であり、サンプル A は直鎖タイプ、サンプル B~D は低分岐タイプ、サンプル E~F は高分岐タイプにそれぞれ分類し、モデル図も合わせて示した。

ここまでは、共重合 PAM の分子量および構造は任意に制御することが可能であり、その解析も可能であることを示した。次に、得られた共重合 PAM を紙力増強剤として性能比較を行った結果を示す。

3. 紙力増強剤としての性能評価

3-1. 評価方法

パルプは、段ボール古紙パルプ(CSF350)を使用した。パルプ濃度(2.4%)、電気伝導度(150mS/m)を調整した後、攪拌下でパルプスラリーに対し、硫酸バンドおよび共重合 PAM を添加し、pH7 の条件で手抄き紙を作成した。硫酸バンドおよび共重合 PAM はそれぞれ、パルプの乾燥重量に対し1%使用した。濾水性は、ダイナミックドレネージジャー(DDJ)を用い、パルプスラリーからの濾水量が 100mL となるまでの時間で評価を行った。手抄き紙については、室温 23℃、湿度 50%の条件下で24 時間調湿した後の紙質測定と、窒素量の定量から共重合 PAM の定着率を計算した。

3-2. 濾水

濾水性の評価結果を図 5 に示す。グラフの縦軸(右)の数値が小さい程、濾水性が優れていることを示している。直鎖タイプの A が濾水性能は最も優れた。低分岐タイプの B~D を比較した場合、分子量が大きい程、濾水性は向上する結果であった。高分岐タイプの E~F も同様の傾向であった。濾水速度の序列は、各サンプルの固有粘度の値と負の相関が認められた。固有粘度はその単位(dL/g)が示すように、単位重量あたりのポリマーが溶液中で占める容積を表している。固有粘度が大きい共重合 PAM は、パルプスラリー中においても、大きく広がった形態をとることができ、パルプ繊維を効率よく凝集させることで濾水性

が向上したと考えられる。なお、B 型粘度が高すぎるものは、共重合 PAM 使用時の送液が困難になるなどハンドリングが悪く実用化できない。実用化可能な

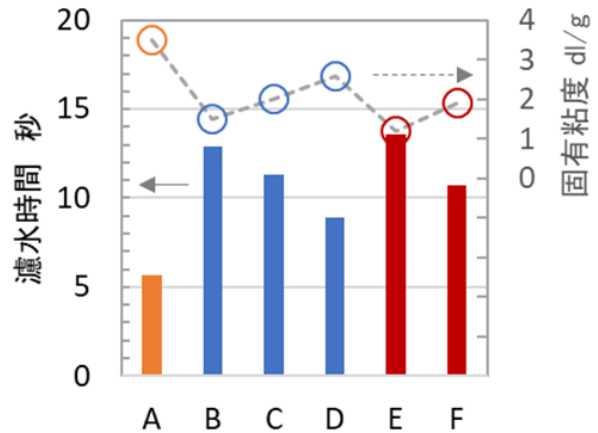


図 5. 濾水評価

粘度範囲内で濾水性が優れるものはサンプル F であった。

3-3. 紙力

得られた手抄き紙の共重合 PAM の定着率と紙力(乾燥比破裂強さ)の関係を図 6 に示す。低分岐タイプの B~D では、分子量が大きいものほど、紙力は優れた。高分岐タイプの E~F でも同様の結果であり、高分岐タイプで分子量が大きい F が最も紙力向上効果が優れるものであった。直鎖タイプの A は、低分岐

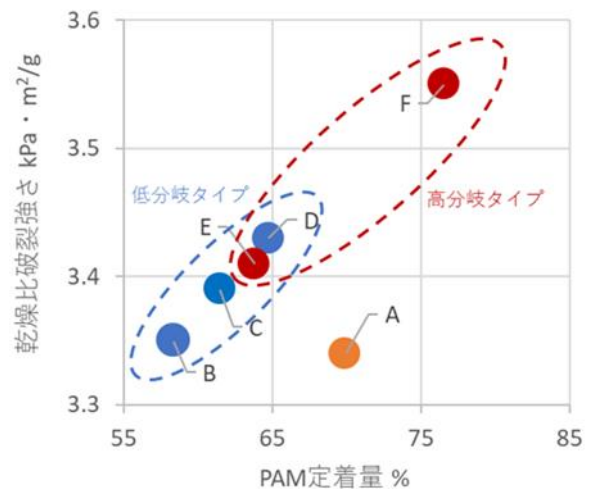


図 6. PAM 定着率と紙力

タイプのBとほぼ同等の紙力であった。Aを除くと、紙力はPAM 定着量と相関していた。直鎖タイプのAは、濾水性やパルプへの定着に優れるものの、パルプを過凝集させるため、紙の地合いが悪化していた。そのため、同じPAM 定着量の分岐タイプと比べ、紙力は劣る結果であった。共重合PAMは、分岐構造で高分子量化させることで、パルプへの定着性が向上し、紙力増強剤として優れた性能を発揮することが確認できた。

共重合PAMの高分子量化および高分岐化により、パルプ繊維への定着および紙力性能が向上した要因について、図7で説明する。サンプルCは、サンプルBとポリマー構造は同じで高分子量化したものである。高分子量化により一本のポリマー鎖中に含まれる定着部位であるイオン性基の数が增加する。定着部位の増加により、パルプへの定着性能が向上する。サンプルEはサンプルCと分子量が同じで、高分岐化したものである。この場合、一本のポリマー鎖中に含まれる定着部位であるイオン性基の数は同じで

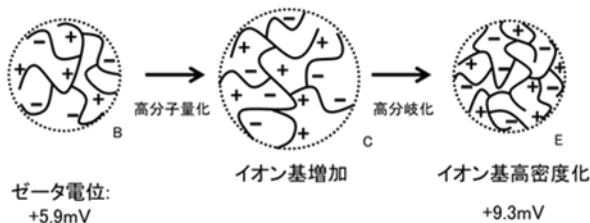


図7. 共重合PAMの高分子量化、高分岐化の効果

表2. DSシリーズのラインナップ

品名	特長
DS4433	幅広い条件で紙力向上効果に優れる汎用品
DS4434	抄紙系の電気伝導度が高い条件や硫酸バンドの使用量が少ない条件での効果良好
DS4431	濾水、歩留り性能を高めたタイプ サイズ剤や染料の定着向上
DS4817	特殊官能基の導入により、硫酸バンド無添加の抄紙系でも優れた効果を発揮
DS4356	酸性抄紙向け 硫酸バンドとの相互作用を強化
DS4424	中性抄紙向け 炭酸カルシウムが使用される条件で紙力と歩留りが良好
DS4845	主に洋紙で使用、パルプへの自己定着能を高め、炭酸カルシウムへの定着を抑制したタイプ

あるが、高分岐化したことでサンプルEはサンプルCと比べ、イオン性基の密度が高い状態となる。この違いはゼータ電位の違いとして確認することが可能であり、サンプルEのゼータ電位(+9.3mV)はサンプルB(+5.9mV)と比べ高いものであった。イオン性基の高密度化は、共重合PAMのパルプへの定着性向上に寄与していると考えている。

当社では、本レポートで紹介した共重合PAMの構造制御技術を応用し内添紙力剤DSシリーズを展開している。表2にDSシリーズの製品ラインナップの一部を示した。DSシリーズでは紙の種類および抄紙条件に応じ、様々な特長ある品番を用意している。

4. まとめ

乾燥紙力増強剤として使用される共重合PAMは、分子量および構造の制御が可能であること、またその解析はGPC-MALSで可能であることを示した。共重合PAMは、分岐構造とすることで水溶液の粘度を大幅に低下させることができ、製品濃度の高濃度化が可能となる。更に高分子量化することで濾水および紙力が向上し、共重合PAMの構造制御が紙力増強剤の高性能化の重要な因子であることを示した。

環境保護、省資源化の要求は今後もますます高まっていく。そのような状況下では、抄紙環境も悪化し、紙力増強剤をはじめとする製紙用薬品の効果発現を妨げる方向に進むことから、乾燥紙力増強剤の更なる高性能化が求められる。当社では、“エコテクノロジーで未来を創る”というビジョンのもと、技術革新に取り組み、ユーザーニーズにマッチした高性能な製紙用薬品を供給し製紙業界の発展に貢献していく所存である。

研究者プロフィール



星光 PMC 株式会社
製紙用薬品事業部
技術統括部
千葉研究所
部長代理 茨木 英夫
(Hideo Baraki)



星光 PMC 株式会社
技術本部
解析グループ
課長 外城 稔雄
(Toshio Hokajyo)
