

製紙プロセスを改善する両性ポリアクリルアミド

“PM シリーズ”について

PM Series: Amphoteric Polyacrylamide to Improve Paperboard Manufacturing Processes.

星光 P M C 株式会社
製紙用薬品事業部 山戸 海里
中島 修
久米田 和寛

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。日本での紙および板紙生産における古紙利用率は約 65%(%は重量%である。以降も同様)である。古紙原料中には、填料として用いられる炭酸カルシウム、雑誌の背糊やラベルの接着剤に由来する樹脂成分(ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステルなど)、段ボールの貼合に使用される澱粉糊などが含まれ、これらは抄紙工程において様々なトラブルの原因となっている。例えば、炭酸カルシウムは抄紙 pH を上昇させる。現在の板紙抄造時の抄紙 pH は 6.5 を超え、7 付近を示す抄紙系もある。このような抄紙 pH では、内添薬品の定着剤として使用されている硫酸バンドは失活し¹⁾、紙力低下やサイズ不良が発生する。内添薬品の定着低下を補うために硫酸バンドを増量すると、抄紙系の電気伝導度の上昇、石膏スケールの発生(マシン汚れや紙欠点の原因)や、硫酸分解物に由来する臭気発生、マシンの腐食進行などの悪循環に陥るケースがある。このような悪循環を断ち切るには、硫酸バンドを使用しないことが望ましい。しかしながら、硫酸バンドは内添薬品の定着剤以外にも、ピッチコントロールによる抄紙工程の清浄化、脱水性の改善により操業性を高める効果があり、更にロジンサイズ剤のサイズ発現のためには必須である。そのため、硫酸バンドの使用量を減らすことは容易ではない。

以上から、ロジンサイズ剤を使用した板紙抄造において、紙質および操業性を低下させることなく、硫酸バンドの使用量を大幅に減らすことを目的に、新規な両性ポリアクリルアミド(両性 PAM)を主成分とする製紙用添加剤として「抄紙工程改善剤 PM シリーズ」の開発を行った。本報では、両性 PAM の基本特性と、「抄紙工程改善剤 PM シリーズ」について報告する。

2. 両性 PAM の設計と性能

両性 PAM とは図 1 に示したような、カチオン性基とアニオン性基を有する両イオン性の水溶性高分子である。両性 PAM は紙力向上に加え、濾水性の向上や、微細繊維の歩留り向上により操業性を高める効果なども有する多機能薬品であり、これまでに様々な改良が行われている^{2~5)}。両性 PAM の設計が紙質および操業性に及ぼす影響について、以下の観点から説明する。両性 PAM は、カチオン性基とアニオン性基間のイオン相互作用によりポリイオンコンプレックス(PIC)を形成することができるが、PIC の形成挙

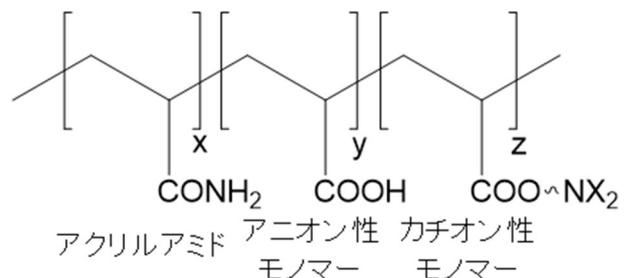
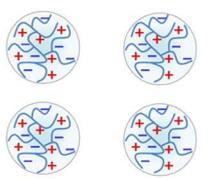
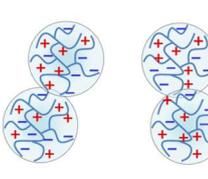
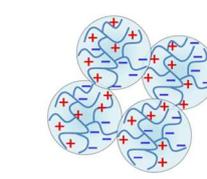


図 1. 両性 PAM の構造

表 1. ポリオンコンプレックス(PIC)形成と性能

ポリオンコンプレックス形成			
	なし	弱	強
両性PAMの希釈液外観			
パルプへの定着割合 (定着量/添加量、wt/wt)	0.72	0.90	0.95
乾燥比破裂強さ (kPa・m ² /g)	2.81	2.96	2.75

動は両性 PAM の分子量、ポリマー中のカチオン性基とアニオン性基の比、ポリマー中のイオン導入部位の局在化度合い等によって異なる。PIC の形成挙動の差異がパルプへの定着と紙力向上効果に及ぼす影響について調べた(表 1)。PIC 形成により見かけの分子量が増加することで、パルプへの定着能力を高めることができると考えられる。PIC 形成が強い程、パルプへの定着が向上するものの、過度な PIC 形成により、比破裂強さは低下する。この場合の比破裂強さの低下は、紙の地合い悪化に起因することが多い。地合い形成は操業条件の影響も大きく受けることから、使用条件に適した PIC 形成の制御は、両性 PAM の設計において重要な因子である。

次に、両性 PAM の分子量が濾水性と搾水性に及ぼす影響について調べた結果を図 2 に示す。ダイナミックドレーネージテスター(動的濾水試験)での濾水速度をグラフの左軸に、湿紙のプレス後の水分率(搾水性)をグラフの右軸に示している。濾水速度は両性 PAM の分子量を高めることで一様に向上したのに対し、搾水性は分子量がある一定値を超えると悪化した。歩留剤として使用されている高分子量のカチオン性 PAM あるいはアニオン性 PAM は、パルプを凝集させ、フロックを形成することで濾水や歩留りを向上させるが、過度に大きなフロックを形成した場合、フロック中に取り込まれた水分が抜けにくくなり、プレスパートでの搾水性が悪化し、乾燥性が低下するケースがある。両性 PAM の場合も同様に、分子量の増大に伴いパルプのフロックサイズは大きくなるため搾水性

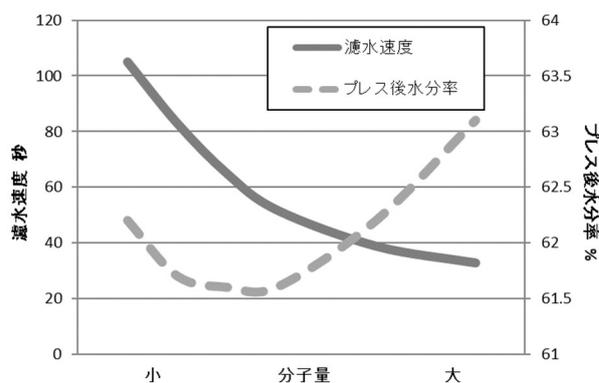


図 2. 両性 PAM の分子量と濾水及び搾水への影響

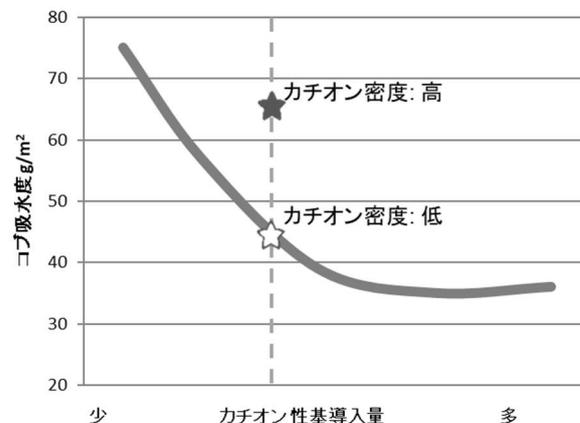


図 3. 両性 PAM のカチオン性基導入量とサイズが悪化する。抄紙機の操業性を高めるには、濾水と搾水のバランスが重要であり、両性 PAM の分子量に最適範囲が存在する。最後に、カチオン性基の導入量がサイズ性に及ぼす影響について調べた結果を図 3 に示す。カチオン導入量を増やすことでコブ吸水度の値は小さくなり、サイズが向上する。しかし、カチオン導入量がある一定値を超えた場合、それ以上のサイ

ズ度の向上は認められなかった。またカチオン性基の導入量が多い両性 PAM を使用した際は、抄紙系の電荷が陽転し、歩留りへ悪影響を及ぼす場合もあった。カチオン導入量にも最適範囲が存在することが分かる。

また、PAM 分子鎖中のカチオン性基の密度(分布)もサイズ度に影響を与える。カチオン性基の密度の高い PAM(図 3 の黒星)はサイズ剤の均一なパルプへの定着を阻害し、サイズ度が向上しづらくなるケースもあるため、注意を要する。

3. 抄紙工程改善剤 PM シリーズの開発

板紙の中でも、ロジンサイズ剤が使用され高いサイズ性が要求されるライナーの抄造において、硫酸バンドの使用量を低減するには、以下の課題を解決する必要がある。

- ①サイズ効果の低下
- ②脱水性の低下
- ③マシン汚れの増加

これらの課題に対し、両性 PAM の設計を最適化することで、新規の製紙用添加剤として抄紙工程改善剤 PM7460 を開発した。抄紙工程改善剤では、従来の両性 PAM とは異なる PIC 形成制御を行うための新たな技術を導入した。表 2 に抄紙工程改善剤 PM7460 の基礎物性を示す。PM7460 は従来品と比較し、カチオン量比が大きく、分子量が小さい設計である。

表 2. PM7460 の基礎物性

	PM7460	従来品
不揮発分 (%)	20	20
粘度 (mPa・s)	4,000~10,000	4,000~10,000
pH	2.5~4.5	2.5~4.5
イオン性	両性	両性
カチオン量(指数)	200	100
アニオン量(指数)	100	100
分子量(指数)	50	100

PM7460 と従来の両性 PAM 系紙力剤を手抄き評価した結果を表 3 に示す。パルプは板紙系原料を用

い、硫酸バンドは対パルプ 3%と 0.5%、紙力剤は 0.5%、ロジンサイズ剤は 0.4%添加した。従来品では硫酸バンドの添加率を 3%から 0.5%に減らした場合、紙力(比破裂強さ)、サイズ(コブ吸水度)、濾水性(濾水時間)、歩留り(紙中灰分)全ての項目において悪化が見られた。一方 PM7460 は、硫酸バンドを 0.5%に減らした条件においても、紙力および濾水性は同等、サイズは良好な結果が得られた。

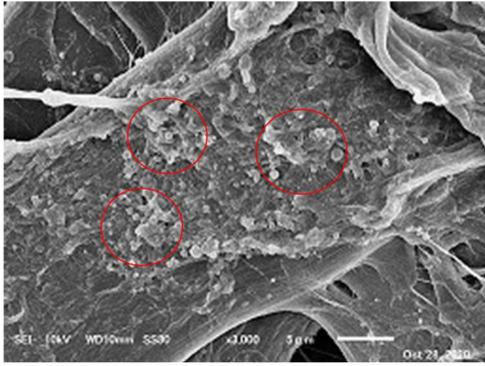
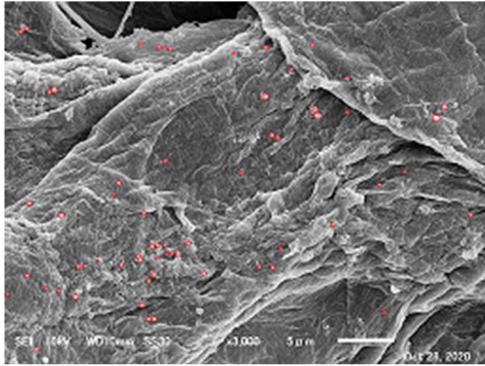
表 3. 手抄き評価結果

処方	従来品/PM	添加率[%]	従来品	従来品	PM7460
			0.5	0.5	0.5
操業性	硫酸バンド	添加率[%]	3	0.5	0.5
	濾水時間	[秒]	30	78	37
紙質	紙中灰分	[%]	11.5	10.9	11.6
	比破裂強さ	[kPa・m ² /g]	2.73	2.55	2.78
	コブ120	[g/m ²]	61	93	43
	紙中ロジン	[%]	0.36	0.32	0.37

サイズ効果の向上理由について詳しく調べた結果、PM7460 では硫酸バンドの添加率を大幅に減らした条件においても、紙中ロジン量の低下は無かった。また、ロジンサイズ剤の分布を調べるため、風乾した手抄き紙の SEM 観察を行った(表 4)。エマルジョンタイプのロジンサイズ剤は風乾しても溶融しないため、パルプ繊維上にエマルジョン粒子の状態で存在する。硫酸バンドの使用量が多い条件で従来品を使用した場合、ロジンサイズ剤の粒子は凝集して定着している様子が多くの箇所で見られた(図中赤丸)。一方、PM7460 ではロジンサイズ剤粒子の凝集物がほとんど見られず、ロジンサイズ剤がより均一に分布している様子が観察された。PM7460 を使用することで、硫酸バンドの使用量が少ない条件においても、ロジンサイズ剤が定着しづらくなることなく均一な分布状態となるため、良好なサイズ度を確保できたと考えている。

次に硫酸バンドの添加率を変えた際の濾水速度の変化を示す(図 4)。PM7460 は、従来品と比較し、硫酸バンドの量の変化による濾水への影響が少なく、硫酸バンドが無い場合でも濾水速度が優れていた。

表 4. ロジンエマルジョン粒子の分布状態の比較

	従来品	PM7460
硫酸バンド添加率	3.0%	0.5%
紙中ロジン	0.36%	0.37%
SEM写真		

搾水性の評価を行った結果を図 5 に示す。水分率の異なる湿紙を作成し、プレス後の水分率の変化を比較した。プレス前の水分率が同じであっても、プレス後の水分率は PM7460 の方が低くなり、搾水性が優れることが確認できた。PM7460 は実機テストにおいて、硫酸バンド低減条件であっても抄速の向上が可能な結果が得られている。

最後に PM7460 による抄紙系内の清澄化効果を表 5 に示す。評価として、脱墨パルプスラリーに所定量の薬品を添加後、スラリーをろ過し、ろ液のイオン化

度と濁度を測定した。薬品は PM7460 に対して、硫酸バンド、従来の両性 PAM 系紙力剤、カチオン性高分子である凝結剤を比較した。イオン化度はパルプスラリーのろ液中のコロイド状のアニオン性物質の量を示し、濁度はろ液に残存するコロイド状の微細成分の量を示している。イオン化度について、硫酸バンドを対パルプ 0.5% 添加したときのイオン化度と、PM7460 を 0.1% 添加したときのイオン化度が同等である。従って、この添加率において両者は同等のアニオン性物質の封鎖効果を示す。さらに上記条件において、PM7460 の濁度低下効果は硫酸バンドを上回っていた。

表 5. 薬品別イオン性物質封鎖性能と濁度低減効果

薬品	硫酸バンド	なし	従来品	PM7460	凝結剤
添加率(%)	0.5	0	0.1	0.1	0.05
イオン化度 (meq/L)	-0.20	-0.23	-0.23	-0.20	-0.12
濁度(NTU)	60	500	40	15	25

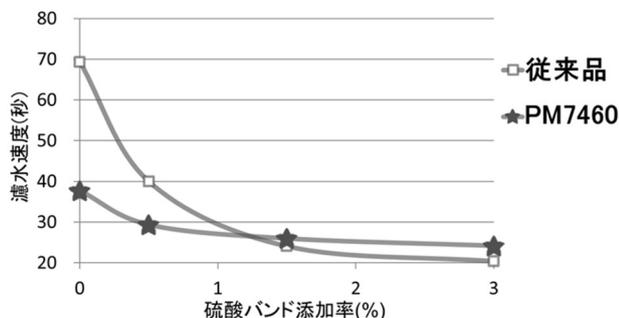


図 4. 濾水性評価結果

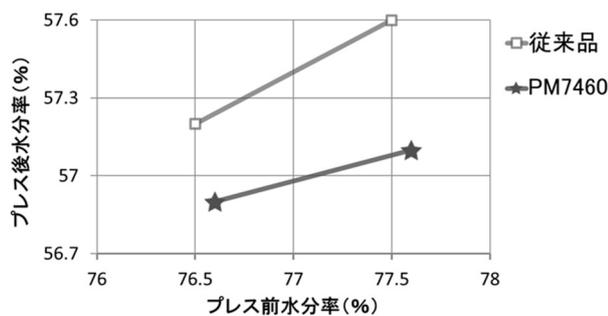


図 5. 搾水性評価結果

4. まとめ

板紙、特にライナー抄造での硫酸バンド使用量の低減を目的に新規な抄紙工程改善剤 PM7460 を開発した。硫酸バンドの使用量を低減した際の課題となる、サイズの低下、脱水性の低下、マシン汚れの増加は、抄紙工程改善剤の採用により解決できる可能性を示した。PM7460 により、現在の板紙の抄紙条件における硫酸バンドの過剰使用によるデメリット、トラブルを回避し、板紙の安定操業に貢献できると考

えており、現在、製紙会社への積極的な展開を進めている。

<参考文献>

- 1) P.R.Proxmire and R.A.Stratton : *Proceeding of 1988 Papermakers Conference*, p131(1988).
- 2) 下吉孝幸, 千明史枝, 東浦収, 飯田嗣郎, 石田正久 : 紙

パ技協紙, **55**(11), 1555 (2001).

- 3) 飯田嗣郎, 下吉孝幸, 関口尊文, 小国正祥 : 紙パ技協誌, **64**(7), 810 (2010).
- 4) 茨木英夫 : 紙パ技協誌, **67**(5), 538(2013).
- 5) 小国正祥, 茨木英夫 : 紙パ技協誌, **68**(10), 1097(2014).



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
山戸 海里



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
中島 修



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
久米田 和寛