

中性抄造系における 紙力増強剤の特性に関する研究

Characteristics of Dry Strength Agents in Neutral Papermaking

吉川和秀 / 製紙用薬品事業部 技術開発部 部長代理
Kazuhide Yoshikawa Research & Development Department, Paper Chemicals Division



1 はじめに

国内の製紙業界における近年の動向としては、紙・板紙の内需量は2000年をピークに横ばい状態で推移していたが、2007年より減少に転じており、その減少挙動は紙の方が顕著である。

図1には紙の銘柄別内需指数(2000年を指数100)と紙内需量の推移を示した。図1からも明らかなように印刷・情報用紙の内需量は2006年まで順調に伸び続けていたが近年では減少傾向にある。

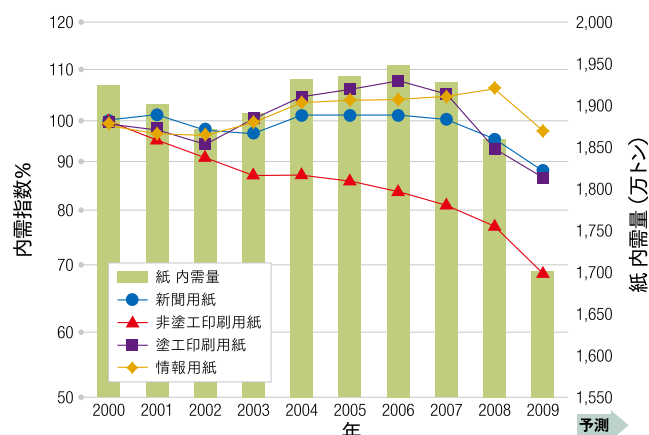


図1：銘柄別の内需指数と紙の内需量推移

特に2008年は価格修正や景気後退(世界的な金融危機)の影響で内需減少が加速した。2009年の紙内需量は、2008年対比で約150万トン減少する予測(日本製紙連合会の報告資料)を立てており、中でも塗工印刷用紙と非塗工印刷用紙の減少が顕著である¹⁾。このような状況下、塗工印刷用紙分野では収益改善とコスト競争力強化を目的に中性抄造における炭酸カルシウムや古紙パルプの増配および高生産性最新マシンの新設により対応している。ただ、このような対応は抄造系をさらに中性化(高pH化)、高電気伝導度化およびリテンション低下をさせることになり、紙力増強剤の効果発現を妨げることになる。

本報では印刷用紙、新聞用紙の抄造系の変化に対応するため、中性抄造系におけるポリアクリルアミド系紙力増強剤(PAM系紙力剤)の特性について紹介する。

2 硫酸バンド、PAM系紙力剤の表面電荷

硫酸バンドは安価なカチオン性薬剤であり、サイズ剤やPAM系紙力剤などの効果発現への補助的役割や濾水・歩留り向上、ピッチ抑制といった多岐に渡る効果を有しているため、酸性～中性抄造系という広範囲で使用されるケースが多い。また、硫酸バンドはpH変化により形態が変化することが知られており、pH上昇に伴いアルミニウム塩の解離原子価は低くなり、カチオン強度が低下する方向へと推移する。この挙動を粒子電荷計(Mutek社製:PCD電位計)による表面電荷測定で検証した結果、硫酸バンドの最大凝集点と言われているpH5.0～5.5付近で表面電荷はゼロを示し、中性抄造領域(pH6.5～8.0程)ではマイナス電荷を示した(図2)。

参考までに中性用に設定したPAM系紙力剤(高カチオン導入タイプ)の表面電荷を測定した結果、pH7.0付近で表面電荷はゼロを示し、硫酸バンドで検証した特性からすれば最大の凝集性を示すpHということになる(図3)。

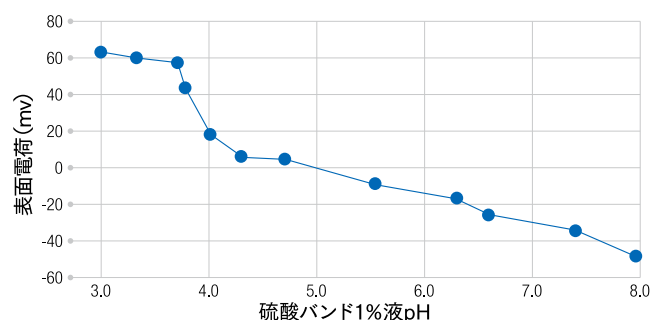


図2：硫酸バンド1%液pH変化時の表面電荷

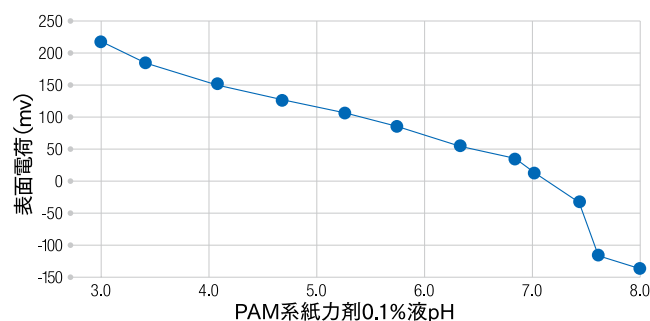


図3：紙力剤0.1%液pH変化時の表面電荷

PAM系紙力剤の等電点pH

PAM系紙力剤の表面電荷と等電点pHの関係を以下に述べる。PAM系紙力剤の中でも両性紙力剤はカチオン性基とアニオン性基がポリマー構造中に存在しているためイオン性基間の相互作用が生じ、ポリイオン錯体が形成される。この場合、アニオン性、カチオン性紙力剤ではポリイオン錯体は形成されない。

両性紙力剤の希釈液pHを変化させていくとイオン性基の解離や加水分解などによる影響でイオンの相互作用が変化し、電荷的にゼロとなるpH（ポリマー全体の電荷が相殺されるpH）で最大のポリイオン錯体を形成するものと考えている（図4）。

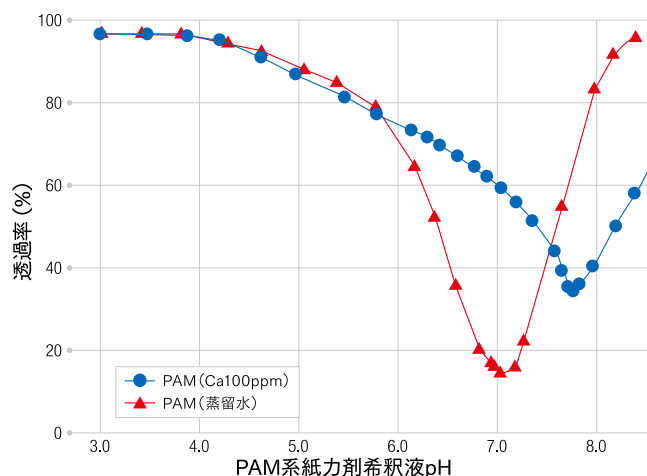


図4：紙力剤希釈液pH変化時の透過率挙動

このpHを等電点と表現しており、UV計を使用して両性紙力剤希釈液のpHを変えて透過率を測定することで確認が可能である。図3で適用したPAM系紙力剤の透過率挙動を示したものが図4であるが、透過率が最も低下（白濁）した等電点pHは7.0付近であり、図3の表面電荷がゼロになるpHとほぼ一致する²⁾。

また、中性抄造系で一般的に使用されている炭酸カルシウムは溶解することで弱アルカリ性を示し、中性領域でも一部が水溶化している。このような状況を踏まえ、カルシウムイオンの存在がPAM系紙力剤に与える影響（硬水安定性）を、合成硬水（カルシウムイオン濃度100ppm）を使用して等電点pHを確認した結果、等電点pHは高pH側へシフトする傾向と透過率が高くなる傾向が観察された。この現象はカルシウムイオンとポリマー中のアニオン性基間の相互作用による影響で水溶性が低下したこととカチオン、アニオン性基間のポリイオン錯体形成が妨げられたことによるものと考えられる。前述した挙動も考慮し、中性抄造条件で使用する炭酸カルシウム（カルシウムイオン）の影響を受け難いPAM系紙力剤を設計することが、安定した効果発現に繋がるものと考えられた。

PAM系紙力剤のカチオン導入量と分子量

中性抄造系ではPAM系紙力剤の表面電荷（図3）や活性カチオン量（コロイド滴定で測定）の低下する挙動が観察される。そのため中性用PAM系紙力剤のカチオン導入量は多めの設定とするのが一般的である。ただ、カチオン導入量が増加した場合には、カチオン性モノマーの立体障害が大きいために反応性が低下し、それに伴い平均分子量の低下傾向が観察される。

図5と図6には中性用PAM系紙力剤のカチオン導入量、平均分子量とインターナルボンドの関係を示した。中性抄造系での適用であるため自己定着性を高めた高カチオン導入タイプのPAM系紙力剤が有効となるが、過剰導入すると平均分子量の低下とアミド結合部位の減少により強度低下する傾向が観察される。ただ、平均分子量を高めることに関しては繊維との結合部位が増加することになるため強度の上昇傾向が観察されている。従って、カチオン導入量と平均分子量の最適化を図ることができれば中性抄造系での優れた効果発現が期待できると考えられた。

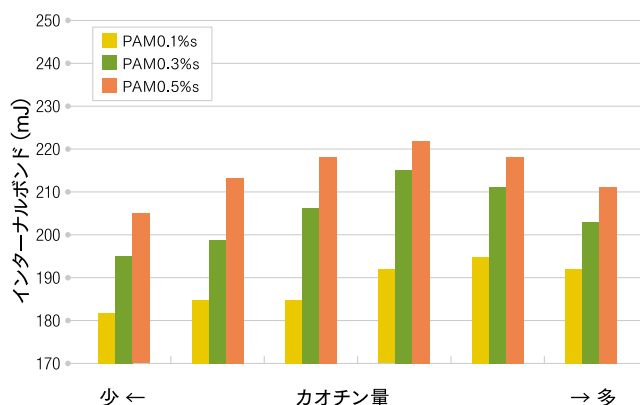


図5：紙力剤のカチオン量とインターナルボンド

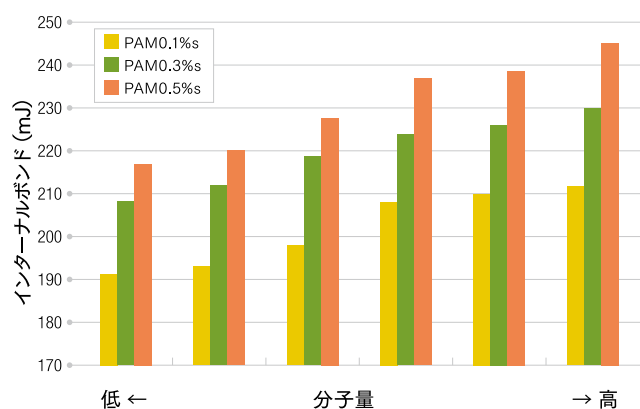


図6：紙力剤の分子量とインターナルボンド

PAM系紙力剤の耐加水分解性

PAM系両性紙力剤の希釈液pH変化時における活性カチ

オン量指数の関係を図7に示した。希釈液pHが上昇するに従って活性カチオン量は低下傾向を示しているが、この現象はカチオンの失活(カチオン性基の加水分解)とアニオン性基の解離の影響であると考えられる。中性抄造系におけるPAM系紙力剤は自己定着力が重要な役割を担うため、活性カチオン量の多いことが紙力剤の効果にも反映することになる。

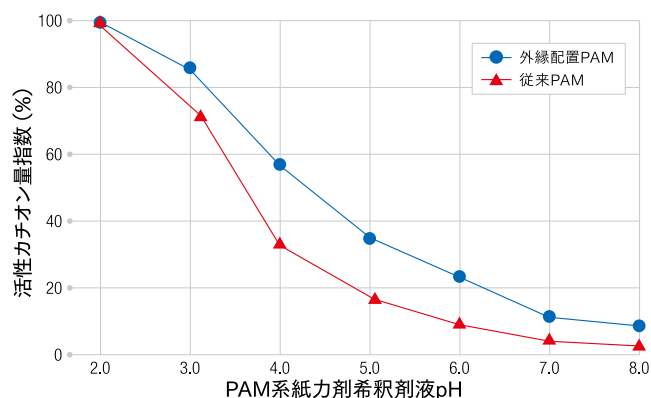


図7: 紙力剤希釈液pHと活性カチオン量指数

活性カチオン量を高める方法として、カチオン性基を外縁配置型(局在化)のポリマー設計とすることを前提にカチオン導入量を増加させる対応を行ってきた³⁻⁴⁾。

ただ、中性領域下ではカチオン性基の加水分解による分子鎖の切断に伴う分子量低下や活性カチオン量低下が引き起こされ、過剰なカチオン量を局在配置したときほど顕著となる。この現象を緩和するにはカチオン性基をより均一にポリマーの末端に配位させることが有効と考えて反応効率を高めたカチオン性基の導入や架橋構造のコントロールを行うことで耐加水分解性に優れた新規PAM系紙力剤を設定することができた。

図8には新規PAM系紙力剤と従来のPAM系紙力剤を適用した耐加水分解性評価結果を示した(40℃、pH7条件での保存)。図からも明らかなように新規PAM系紙力剤は経時の活性カチオン量の低下が緩やかであり、両者は経時に伴って差異が大きくなる傾向を示した。この挙動は白水循環系で蓄積されるPAM系紙力剤成分の活性カチオン量が

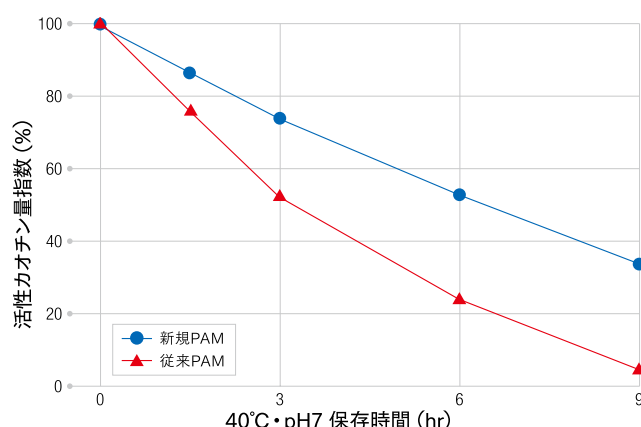


図8: 紙力剤保存時間と活性カチオン量指数

高くなるため、強度と濾水・歩留りの改善、即ちPAM系紙力剤の原単位低減に繋がるものと考えられた。

この考え方を検証するためにPAM系紙力剤の標準条件と加水分解処理(40℃、pH7、3時間保存)した希釈液を使用して抄造実験を行った。実験結果を図9に示したが、新規PAM系紙力剤は従来のPAM系紙力剤に対して、加水分解処理による強度の低下度合いが少なくなる傾向が観察されていることから原単位低減が期待できる。ワンパスの抄造実験で大きな効果差が得られていることから、実機でのnパスによる白水循環系ではさらに大きな効果差となって現れるものと考えられる。

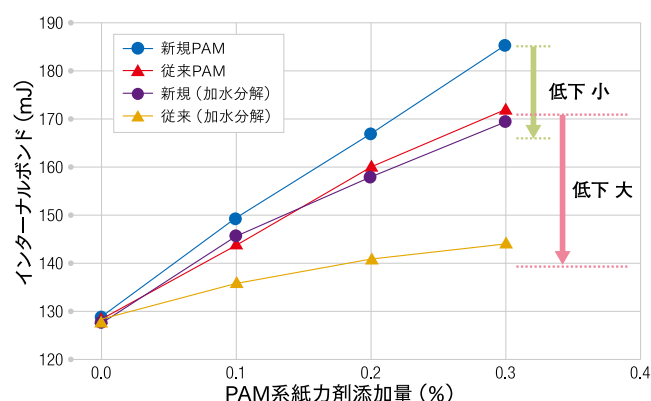


図9: 紙力剤添加量とインターナルボンド

6

おわりに

本報では中性抄造化が進んでいる塗工印刷用紙分野で適用される紙力増強剤の中でも、強度、操業性(濾水・歩留り)に優れる中性用PAM系紙力剤の特性について概要を説明した。塗工印刷用紙分野では今後さらに収益改善や環境保護を目的に、中性抄造における炭酸カルシウムや古紙原料の増配が進むものと思われ、より強度や濾水・歩留りに特化(差別化)したPAM系紙力剤の開発、上市が望まれるものとする。PAM系紙力剤の特性を明確化し、効果に反映させていく手法として等電点pHや耐加水分解性に着目して検討を行った。

その結果、両性PAM系紙力剤の等電点pHを抄造pHに合わせる設計とすること、自己定着性を高めるために分子量を上げると共に分子中のカチオン量を最適化すること、さらにカチオン性が失われやすい中性抄造条件下で加水分解性を抑制し、活性カチオン量を維持したPAM系紙力剤の設計が重要であることを示した。

今後も継続して薬品の原単位低減に向けた新規PAM系紙力剤の開発に取り組んでいく考えである。

<参考文献>

- 1) 日本製紙連合会、2009(平成21)年 紙・板紙内需試算報告資料
- 2) 吉本康秀、岩佐佳明、藤原崇弘、第71回紙パルプ研究発表会 P.122(2004)。
- 3) 林田裕一、平成13年度紙パルプ技術協会 年次大会講演要旨集 P.531(2001)。
- 4) 岩佐佳明、藤原崇弘、第70回紙パルプ研究発表会 P.112(2003)。