

紙力増強剤のパルプへの定着状態分析と開発への応用

製紙薬品事業部 研究開発部
油谷 謙介



開発統轄部 開発推進部
東谷 仁史



1 はじめに

近年、製紙業界では原料古紙の悪化、コストダウン、環境問題への対応という流れの中で、少量で効果を発現する薬品が求められている。我々は、より高い紙力効果を発現する新規なポリアクリルアミド(PAM)系紙力増強剤の開発を行っており、そのために、紙中におけるPAM系紙力増強剤のパルプ繊維表面への定着状態を調べ、紙力効果発現のメカニズム解明を進めている。

今回、SPM（走査型プローブ顕微鏡）を使用することで、紙力増強剤の種類や抄紙条件の違いにより、パルプ繊維表面上に形成されるPIC（ポリイオンコンプレックス）の定着状態が異なることを見出し、これらの知見に基づいて電気伝導度の高い抄紙系に適応する新規PAM系紙力増強剤を開発したので報告する。

2 PAM系両性紙力増強剤とPIC

PAM系両性紙力増強剤は、分子中にカチオン性官能基とアニオン性官能基を有する水溶性のポリアクリルアミドであり、プラスとマイナスの両方の電荷を有する。PAM系両性紙力増強剤は特定の条件(pH、電気伝導度)で水に不溶となり白濁化する。これは、反対の電荷を持ったポリマー同士が静電相互作用により

PICを形成するためであり、PICが形成される条件で抄紙することで、高い紙力効果を発現すると考えられる。そのため形成されたPICが実際にパルプ繊維のどの部分にどのような形態で定着しているのかを明らかにできれば、目的とする紙力増強剤を設計しやすくなると考えられる。

3 パルプ繊維表面のSPM観察

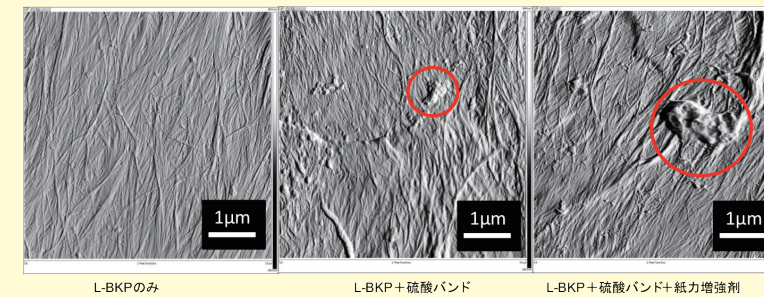


図-1 薬品添加前後のパルプ繊維表面(高さ微分像)

紙力増強剤添加率1.0%、硫酸バンド添加率2.0%、
電気伝導度0.3 mS/cm、pH6.3、20℃
L-BKPIに対する薬品添加順：硫酸バンド→紙力増強剤

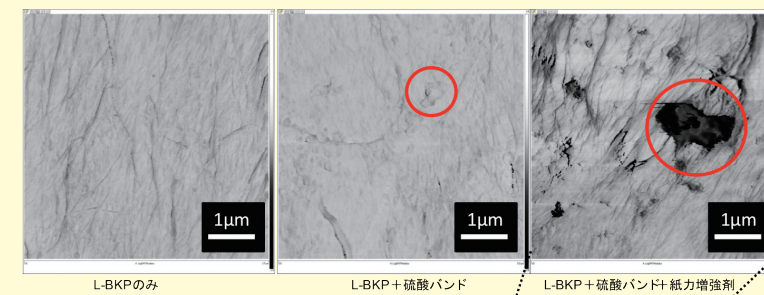


図-2 図-1の弾性率像

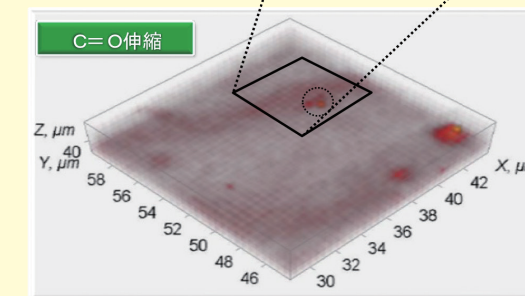


図-3 顕微ラマン分光装置によるパルプ繊維表面のC=O (PAM系紙力増強剤由来)伸縮散乱ピークのマッピング

パルプ繊維表面の状態はSPMにより観察できる。SPMはプローブを一定周期で振動させ、試料表面をタップしながら走査、プローブの動きを読み取ることで試料表面の情報を得ることができる走査型プローブ顕微鏡である。図-1、2にL-BKPスラリーのみの試料、L-BKPスラリーに硫酸バンドを添加した試料、L-BKPスラリーに硫酸バンドおよび紙力増強剤を添加した試料の液中SPM観察による高さ微分像と弾性率像を示す。高さ微分像では凹凸を明瞭に観察でき、弾性率像では弾性率の高低が判断できる(明るいほど弾性率が高い)。L-BKPスラリーのみの試料ではフィブリルの様子が確認できるが、表面には粒子状物は存在しなかった。L-BKPスラリーに硫酸バンドを添加した試料では、パルプ表面に粒子状物を確認することができた。この粒子状物が硫酸バンドの不溶化物と考えられる。L-BKPスラリーに硫酸バンドおよび紙力増強剤を添加した試料では、弾性率が低い粒子がパルプ繊維表面に定着した画像が複数の部位において観察されている。この試料を乾燥させ、顕微ラマン分光装置により繊維表面を分析し、C=O伸縮散乱ピークでマッピングした。結果を図-3に示す。大きさ1~2μmの微粒子からPAM由来のラマンスpekトルが得られており、液中SPMで観察された微粒子は紙力増強剤のPICであると判断できる。

紙力増強剤のパルプへの定着状態分析と開発への応用

製紙薬品事業部 研究開発部 油谷 謙介
開発統轄部 開発推進部 東谷 仁史

4 種々の条件下におけるパルプ繊維上のPICのSPM観察

4-1 pHの違いによるPICの状態について

両性PAM系紙力増強剤希釈液は、pHの違いにより濁りが変化する。図-4にSPMにより得られた弾性率像と紙力増強剤1%希釈液の濁りの状態を示す。pH4に調整した試料では大きさが100~200nm程度のPIC、pH6に調整した試料では大きさが0.3~1 μ m程度の

PIC、pH8に調整した試料では大きさが~3 μ m程度のPICがパルプ繊維表面に定着している様子が観察された。これらのことからpHが高くなるほど紙力増強剤希釈液の濁りが強くなり、パルプ繊維表面に定着するPICも大きくなる事が確認された。

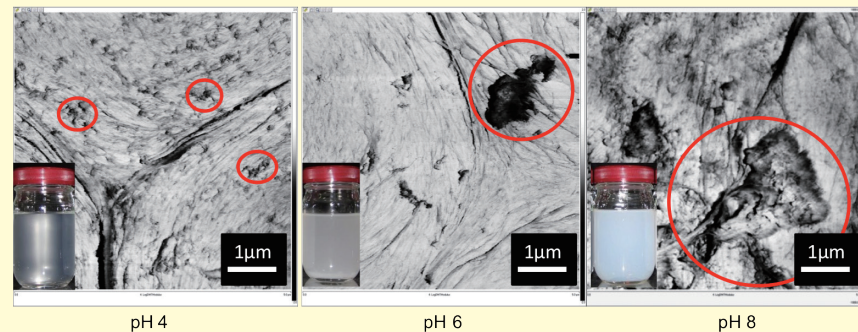


図-4 各pHにおける紙力増強剤希釈液の濁り状態とパルプ繊維表面(弾性率像)

L-BKP、紙力増強剤添加率1.0%、硫酸バンド添加率2.0%、電気伝導度0.3 mS/cm、20℃、L-BKPIに対する薬品添加順：硫酸バンド→紙力増強剤

4-2 紙力増強剤の分子量とPIC定着状態について

両性PAM系紙力増強剤A (Mw:300万)、B (Mw:250万)、C (Mw:150万)をL-BKPスラリーに添加した試料の結果を図-5、6に示す。紙力増強剤Aを添加した試料では大きさが0.2~1.5 μ m程度のPIC、紙力増強剤Bを添加した試料では大きさが0.3~1 μ m程度のPIC、紙力増強剤Cを添加した試料では大きさが0.1~0.4 μ m程度のPICが観察された。パルプ繊維に定着したPICの大きさは紙力増強剤の分子量が高いほど大きくなった。一方、紙力増強剤Cでは、高

さ像で粒子上の物質が確認できないにもかかわらず、パルプ繊維表面の弾性率が小さくなっている領域が存在した。これは、PICがパルプ繊維表面には存在せず、マイクロフィブリルの隙間等からパルプ繊維壁内部に入り込んだ結果と考えられる。紙力増強剤Cにのみ観察された現象であることから、分子量が低い紙力増強剤は小さいPICを形成するためにパルプ繊維壁内部に入り込み易いものと考えられる。

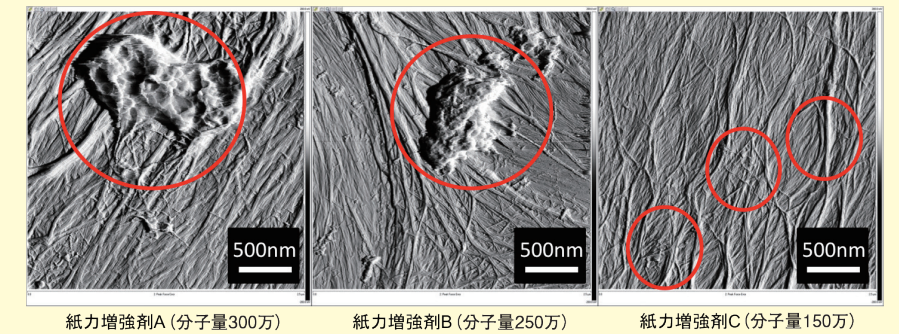


図-5 紙力増強剤添加時のパルプ繊維表面(高さ微分像)

L-BKP、紙力増強剤添加率1.0%、硫酸バンド添加率2.0%、pH6.3、20℃、電気伝導度0.3 mS/cm、L-BKPIに対する薬品添加順：硫酸バンド→紙力増強剤

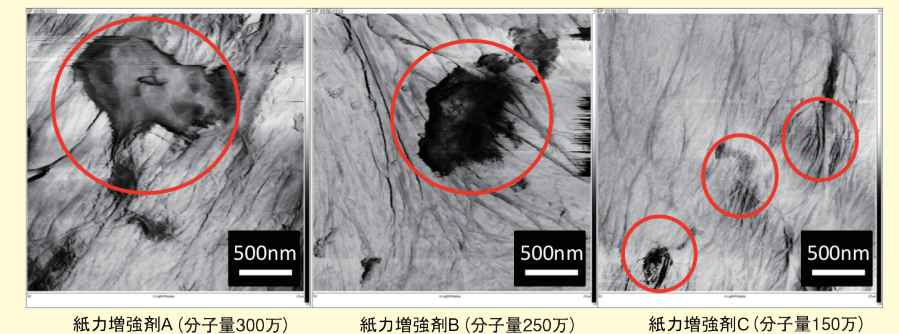


図-6 図-5の弾性率像

紙力増強剤のパルプへの定着状態分析と開発への応用

製紙薬品事業部 研究開発部 油谷 謙介
開発統轄部 開発推進部 東谷 仁史

5 パルプ繊維表面への紙力増強剤定着量

パルプ繊維表面への紙力増強剤定着量を確認するために、紙力増強剤A、B、Cをそれぞれ添加して調製した手抄き紙について、パルプ繊維表面の紙力増強剤量をESCA (X線光電子分光装置) による窒素量 (紙力剤由来) より測定した。パルプ繊維表面の窒素量測定結果を図-7に示す。紙力増強剤A、Bに対し紙力増強剤Cの試料は紙全体の窒素量は同等であるが、パルプ繊維表面の窒素量が少ない結果であった。液中SPM観察結果からの推測通り、紙力

増強剤CはPICがパルプ繊維壁内部に入り込んでいることがわかった。また、試料のリングクラッシュおよび引張強度を比較した結果を図-7中の折れ線グラフに示す。パルプ繊維表面の窒素量が多い紙力増強剤Aで強度が最も良好であり、パルプ繊維表面の窒素量が少ない紙力増強剤Cで強度が最も低い結果が得られた。紙力増強剤の定着位置が異なることで紙力に差が出ているものと考えられる。

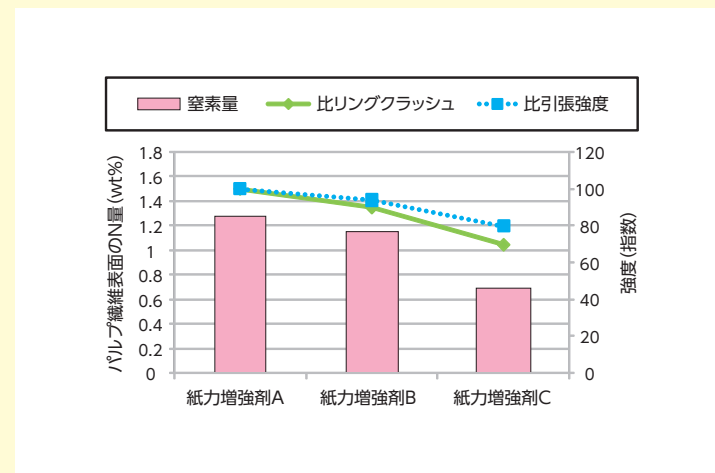


図-7 ESCAによる紙表面窒素量測定と手抄き紙の紙力比較

電気伝導度0.3 mS/cm、pH6.3、20℃、硫酸バンド添加率1.0%、L-BKPIに対する薬品添加順：硫酸バンド→紙力増強剤

6 新規PAM系紙力増強剤

6-1 新規PAM系紙力増強剤の性状

SPMによる新規な分析技術を活用することで、抄紙条件や紙力増強剤種によりPICのパルプ繊維への定着状態が異なることを可視化することができた。さらにPICが小さい場合、パルプ繊維壁内部に入り込むことも確認できた。パルプ繊維壁内部に紙力増強剤が入り込むと紙力効果が発現しにくいことから、より大きなPICを形成させパルプ繊維表面に定着させることができれば、紙力効果が向上するものと考えられる。

今回これらの知見に基づき高電気伝導度条件下でも高いPIC形成能を有し、

高い紙力効果を発現する新規PAM系紙力増強剤を開発した。その物性を表-1に示す。高電気伝導度条件下では、夾雑イオン物が多く存在するために紙力増強剤中のイオン性基が遮蔽され、PIC形成能が低下し紙力効果が低くなる。新規紙力増強剤は、主にイオン性基密度を制御し、かつ高分子量化することとした。得られた新規紙力増強剤は従来品対比で希釈液の濁りが強く、高電気伝導度下にて高いPIC形成能を有する (図-8)。

	従来品	新規品
濃度 (%)	20	20
粘度 (mPa·s)	9,000	9,000
pH	3.3	3.3
分子量	300万	350万
紙力増強剤希釈液の濁り (4.5mS/cm)	弱	強

表-1 新規PAM系紙力増強剤の物性

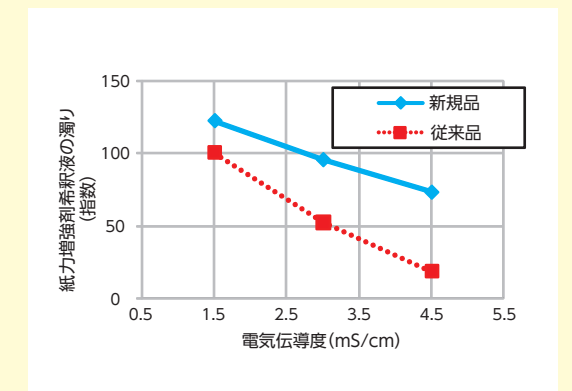


図-8 紙力増強剤希釈液の濁り評価

6-2 新規PAM系紙力増強剤の性能

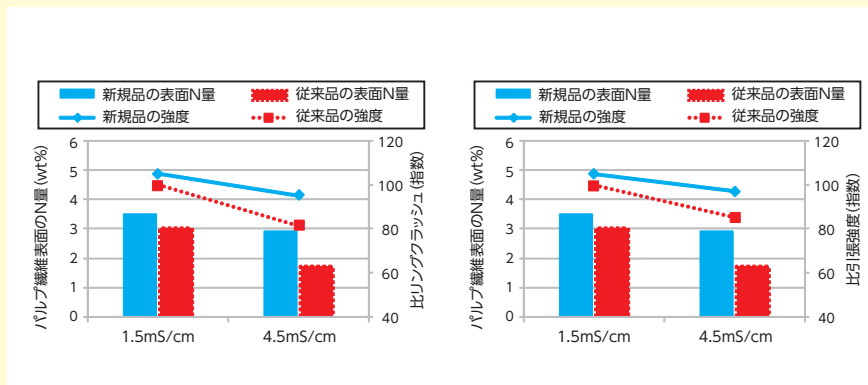


図-9 ESCAによる紙最表面窒素量と手抄き紙の比リングクラッシュ強度

紙力増強剤添加率3.0%、硫酸バンド添加率3.0%、pH6.3、35℃、古紙原料に対する薬品添加順：紙力増強剤→硫酸バンド

図-10 ESCAによる紙最表面窒素量と手抄き紙の比引張強度

紙力増強剤添加率3.0%、硫酸バンド添加率3.0%、pH6.3、35℃、古紙原料に対する薬品添加順：紙力増強剤→硫酸バンド

新規紙力増強剤の性能を確認するため、電気伝導度を1.5、4.5mS/cmに調整した古紙原料スラリーに従来品または新規紙力増強剤を添加して手抄きし、紙の最表面窒素量および、紙力を測定した。結果を図-9、10に示す。1.5mS/cm条件下では両者の繊維表面窒素量は略同等であり、リングクラッシュ強度および引張強度も略同等であった。一方4.5mS/cm条件下では、新規紙力増強剤の繊維表面窒素量が高く、紙力も高い結果が得られた。新規PAM系紙力増強剤は目標通り高電気伝導度下でもPIC形成能が高く、その結果パルプ繊維表面の紙力増強剤量が増加し、紙力効果が高まっているものと考えられる。また、液中SPM観察により高電気伝導度下でのPIC

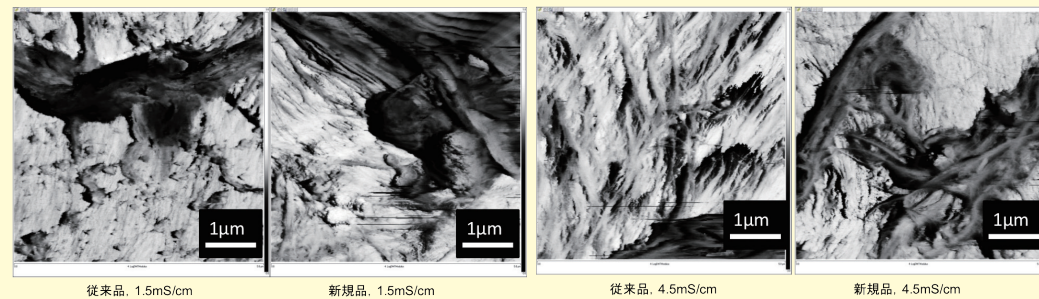


図-11 新規紙力増強剤添加時のパルプ繊維表面(弾性率像)

紙力増強剤添加率3.0%、硫酸バンド添加率3.0%、pH6.3、35℃、古紙原料に対する薬品添加順：紙力増強剤→硫酸バンド

の定着状態を観察したところ、新規紙力増強剤では従来品対比、4.5mS/cm下においても大きなPICがパルプ繊維に定着している様子が観測できた(図-11)。

7 まとめ

我々はSPMによるパルプ繊維表面観察方法を改善することにより、pHや電気伝導度紙力剤種によってPICが異なる形状・状態でパルプ繊維に定着している状態をより鮮明に可視化した。これらの知見をもとに開発した新規PAM系紙力増強剤は従来品対比でPIC形成能が高く、大きなPICが定着した様子がSPM

観察により確認でき、紙力効果が高い結果であった。今後も、種々の抄紙条件下でパルプ繊維表面へのPIC定着状態を観察し、効率的に紙力効果を高めるPIC定着形態の検証を進め、更なる新規PAM系紙力増強剤の開発に活用していきたい。