

異種イオン構造両性PAMブレンド体の抄紙歩留向上性能と水溶液中会合現象

高分子材料研究所 ポリマーグループ 森 嘉男

製紙工程でのパルプ、填料の歩留率を向上させる為にポリアクリルアミド (PAM) 系超高分子量水溶性ポリマー (歩留向上剤) が使用される。最近では古紙配合比率の増大に伴う微細繊維や無機塩類の増加により、歩留性能が劣る傾向にあり、又、高速抄紙下でも紙の均一性 (地合) を損なわない高機能の歩留向上剤が求められている。

本研究では、凝集フロック生成時の応力挙動の解析等から、イオン構造の異なる特定両性PAMをブレンド併用することが上記課題の解決策となることを明らかにした。又、上記の応力解析に加え各種の水溶液特性を測定した。その結果、両性PAMブレンド体には相当する非ブレンド体と比較して、水中でそれらポリマーのイオン相互作用に基づく特異なイオン会合が確認され、これが歩留率と地合性の高バランス性をもたらしている要因であると考察された。

1 緒言

製紙工程でのパルプ、填料の歩留率を向上させる為にポリアクリルアミド (PAM) 系超高分子量水溶性ポリマー (歩留向上剤) が使用される。この歩留向上剤の役割は微細パルプや炭酸カルシウム等の填料を凝集粗大化させることで、抄紙ワイヤー上に出来るだけ多くの原料を歩留らせ製紙工程歩留を向上させることにある。

しかし最近では古紙配合比率の増大に伴う微細繊維や無機塩類の増加により、現行の歩留向上剤では、その効果が不十分になる傾向にある。又、生産性向上を目的とした高速抄紙下にも紙の均一性 (地合) を損なわない高機能の歩留向上剤が求められている。

上記課題に対しては従来からカチオン性PAMに続きアニオン性PAMを添加併用する DUAL SYSTEM¹⁾ が解決策として適用されてきた。その他最近では、MICRO-PARTICLE SYSTEM²⁾³⁾と総称される方法が脚光を浴びている。具体的にはカチオン性PAMとベントナイトの2液併用による HYDROCOL SYSTEM や、カチオン性澱粉又はPAMとコロイダルシリカによる COMPOSIL SYSTEM が挙げられる。これらに共通することは、異種イオン性ポリマー (化合物) を2段添加、併用しプロセスエンジニアリング的に凝集性を制御していることにある。

本研究では、上記DUAL SYSTEM及びMICRO-PARTICLE SYSTEMの考え方をベースに置き、これらを特定異種イオン構造の両性 (アニオンとカチオン基の両方を有する) PAMブレンド体1液に置き換えた場合の歩留性能に及ぼす効果について、凝集過程における応力解析、これらブレンド体の特異なイオン相互作用に基づく会合現象を解析することにより検証した。⁴⁾⁵⁾

2 実験

2.1 各種イオン性PAMの合成

ステンレス製反応容器に、ジメチルアミノエチルアクリレート塩化

メチル4級塩 (DAC) 水溶液、アクリル酸 (AA) 水溶液及びアクリルアミド (AM) 水溶液を、DAC/AA/AM = 42/5/53mol%で固形分40wt%となる様に仕込んだ。続いて、窒素ガスを60分間溶液に吹き込みながら温度を10℃に調節後、全単量体固形分重量を基準として、アソビスアジノプロパン塩酸塩 (V-50) を1000ppm、亜硫酸水素ナトリウムを40ppmとなるように加えて、反応容器の上方から、100Wブラックライトを用いて6.0mW/cm²の照射強度で60分間照射して重合を行い、含水ゲル状の水溶性両性高分子を得た。得られた両性高分子を容器から取り出し、乾燥・粉砕して粉末状の両性 カチオンリッチ 両性PAM (CR-1) を得た。

モノマー組成をTable1に従って変更する以外は上記と同様に重合反応を行い、'アニオンリッチ 両性PAM (AR-1)'、'共重合 両性PAM (CO-1)'、又比較用に汎用弱アニオン性PAM (A-1) 及び低カチオン性PAM (C-1) を得た。

Table 1 Compositions of PAMs

Name	DAC	AA(Na)	AM	0.5% salted
	(mol%)	(mol%)	(mol%)	visc. (mPa.s)
CR-1	43	5	52	38
AR-1	31	35	34	30
CO-1	38	15	47	35
C-1	10	0	90	36
A-1	0	20	80	32

2.2 両性PAMブレンド組成物の調製

カチオンリッチ両性PAM (CR-1) とアニオンリッチ両性PAM (AR-1) をCR-1/AR-1=70/30wt%の比率でドライブレンドし、両性PAMブレンド組成物 (BL-1) を得、下記歩留試験に使用した (Table2)。

Table 2 Samples for Examination

Name	amphoteric PAM(wt%)		C/A	0.5% salted visc. (mPa.s)
	cationic rich	anionic rich		
BL-1	CR-1(70)	AR-1(30)	2.63	36
CO-1	CO-1(100)	-	2.63	35
C-1	-	-	-	36
A-1	-	-	-	32

2.3 歩留試験方法

脱墨パルプ(DIP, 1wt%)スラリーを使用し、ダイナミックドレネージジャーを用い11000rpmで攪拌しながら、下記1)~3)の薬剤を10秒間隔でこの順に添加し、歩留率(ワンパスリテンション:OPR)を測定した。又、地合性は歩留向上剤添加後のパルプスラリーを使用して、坪量36~64g/m²で抄紙調製し、得られた紙についてフォーメーションテスターMK3D型(MKシステムズ社製)によって地合指数を測定した。

- 1)軽質炭酸カルシウム:15%(対パルプ)
- 2)硫酸バンド:1.7%(対パルプ)
- 3)歩留向上剤:200ppm(対パルプ)

2.4 凝集フロクの応力変化解析

フロッキーテスターODA-10-W-95型(コーエイ工業社製)を用い、攪拌速度180及び360rpmでのフロク生成過程におけるトルク変化をモニターした。

2.5 ポリマー水溶液の極限粘度とHuggins係数の測定

<固有粘度の測定>

2.1で得られた各種PAMの0.2%水溶液(pH=5.5)を調製した。その溶液を2N-硝酸ナトリウム水溶液と50/50wt%で混合後、続いて1N-硝酸ナトリウム水溶液にて0.02~0.08wt%のポリマー/硝酸ナトリウム水溶液を調製した。それらの溶液をキャノン・フェンスケ粘度管を用い、30±1で落下時間(秒)を3回測定しその平均値を求めた。

<Hugginsプロットと極限粘度の外挿>

各ポリマー溶液濃度(c)と上記で得られた比粘度をポリマー濃度で除した値を還元粘度としてプロットした。それらを一次直線近似し、その傾きをK、その濃度=0に外挿した切片から極限粘度(η₀)を求めた。

<Huggins係数の算出>

Huggins式は下記で表される。

$$sp/c = [\eta] + kh \cdot c \quad \text{【Huggins equation】}$$

{ sp/c:還元粘度, [η]:極限粘度, kh:Huggins係数, c:濃度, }

このHuggins式と上記の一次式は下式の関係が成り立つ。

$$kh = K' / [\eta]^2$$

これら式から各ポリマーのHuggins係数(kh)を算出した。

2.6 ポリマー水溶液の水中拡散速度の測定

pH=8に調整した水1000ml中に600rpmで攪拌しながら0.2wt%ポリマー水溶液を添加して、所定時間後、生成したイオンコンプレックスを濾過し拡散ポリマー水溶液を得た。コロイド滴定法によってそれらのカチオン当量を求め、その値から水中に拡散したポリマー量を見積もった。

3 結果と考察

3.1 歩留性能比較

両性PAMブレンド体BL-1は、同イオン組成のランダム共重合両性PAM及びカチオン/アニオン併用系(Run3)と比較して歩留率(OPR)と濾水性(CSF:JIS-P-8121)共に優れていた(Table3)。

Table 3 OPR and CSF of Each Ionic PAMs

Run	1	2	3
Retention aid 1	BL-1	CO-1	C-1
Retention aid 2			A-1
Dosage(ppm)	200	200	150/50
OPR(%)	90.5	83.1	88.6
CSF(ml)	400	320	360

*DIP=100%, Alum=1.7%, pH=6.9 alkaline paper making

3.2 フロク生成過程の応力変化解析

Figure1は歩留向上剤の違いによる、紙料フロク生成時の攪拌トルク変化を解析したものである。トルク値の大きさと生成フロク粒径は比例すると仮定できる。トルク値の極大点はフロクが最大に成長した点であり、更に攪拌を続けると減衰し始めフロクが破壊されて行くことを意味する。

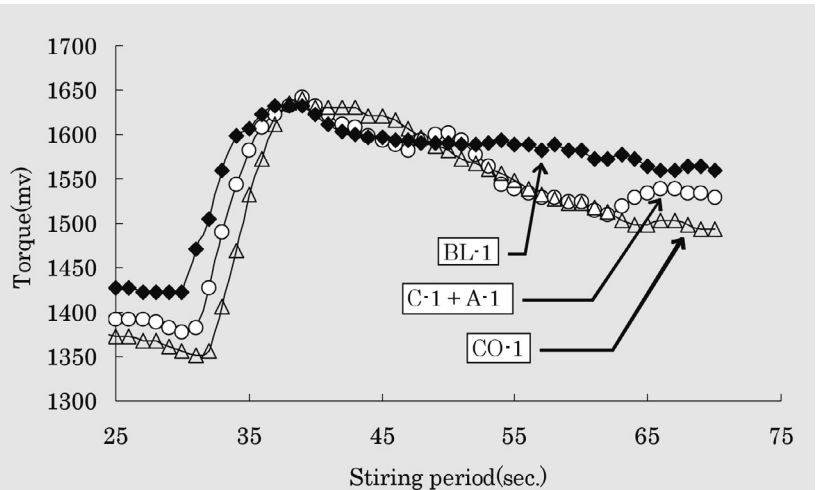


Figure 1 Torque change analysis in floc generation process

両性PAMブレンド組成物からなる歩留向上剤を用いた場合、トルク最大値(ベースラインから最大値までの高さ)は比較的小さく、極大点を過ぎてもその減衰率は小さいことが判る。つまり、本ブレンド組成物では比較的小粒径のフロクが生成し、攪拌を続けてもフロクは崩れないか又は再凝集しているものと予想される。

これに対し、相当するランダム共重合両性PAMを用いた場合、イオン当量の比が両性ブレンド体と同じであるにも関わらず、トルク最

大値がかなり大きく、その後の攪拌で急激に値が低下している。これは巨大なフロックが生成し、顕著な破壊が起こっているものと解釈できる。

以上の結果は、アニオンリッチとカチオンリッチ両性PAMブレンド手法の特長が顕著に表れているものとして注目に値する。

一方、従来法であるカチオンPAM/アニオンPAM(Dual System)の2液系の場合でも、比較的大きなフロックが生成後、アニオンPAM添加(45秒)によって再凝集はするものの、その後急激にフロックが破壊していることが判る。

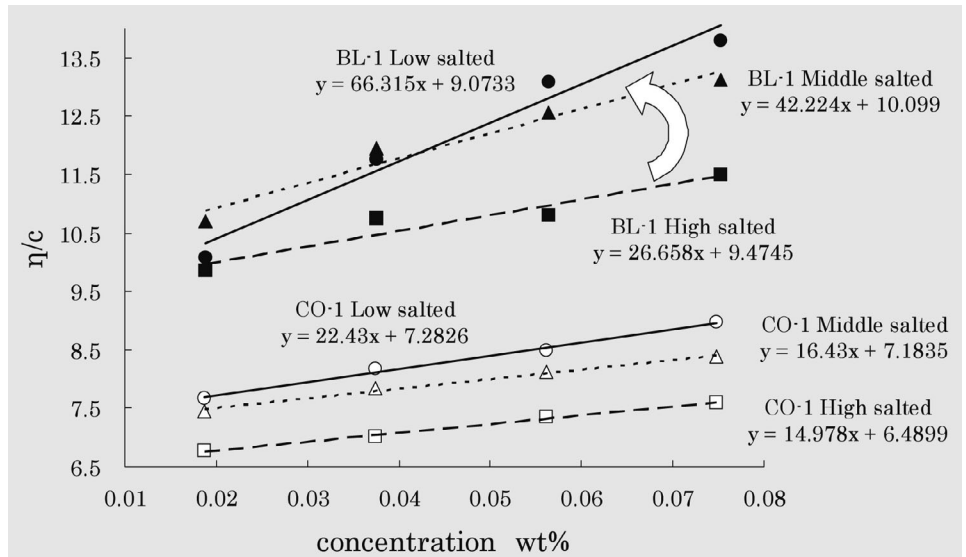


Figure 3 Huggins plots of BL-1 and CO-1 with varying salt concentration in water

3.3 フロック生成過程の応力変化と地合の関係

Figure2はフロック生成過程の応力変化と各ポイントで調製された紙の地合を比較したものである。この結果から、紙の地合性とフロック生成過程における応力挙動には相関があることが判る。つまり、応力変化の激しい系で得られる紙は地合性に劣ると言える。従って、両性PAMブレンド組成物が地合性に優れるのは、フロックが極端に大きく成長せず、成長したフロックが破壊され難いか再凝集が起こっている為だと予想される。

紙の地合性は生成フロックの粒径とその粒度分布に依存するものと仮定できる。この様に考えた場合、巨大なフロックが生成することは好ましい方向ではなく、フロックに再凝集性を付与し凝集再凝集を繰り返すことで粒径の比較的小さな均一性の高いフロックが生成するシステムが望まれる。両性PAMブレンド組成物はその基本性能を具備しているものと予想される。

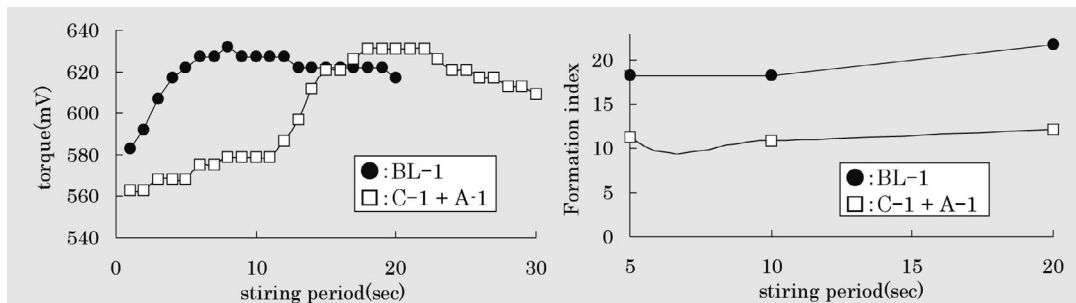


Figure 2 Torque change analysis (left) and formation analysis(right)

3.4 両性ブレンド体の水溶液会合現象

Figure3に水中塩濃度を变化させた場合の両性ブレンド体BL-1とそれと同一イオン組成のランダム共重合体CO-1のHuggins plotを示した。又、Table4にFigure3のデータから求めたkhと[η]を纏めた。

Table 4 Kh, k' and [η] value

	kh	k'	[η]
BL-1			
High salted	0.30	26.7	9.5
mid salted	0.41	42.2	10.1
low salted	0.81	66.3	9.1
CO-1			
High salted	0.36	15.0	6.5
mid salted	0.32	16.4	7.2
low salted	0.42	22.4	7.3

BL-1は水中塩濃度の低下に伴いHuggins plotの傾き(k')が26.7から66.3と急激に大きくなる現象が観測された。相当するCO-1の各プロットラインが塩濃度に関係なくほぼ平行であることと比較すると対照的である。

水中塩濃度の低下は溶解ポリマーのイオン性効果が発現することを意味することから、BL-1が構成される両性PAM間のイオン相互作用が特異な会合現象の要因と解釈することができる。

このことは固有粘度[η]の違いが考慮されたHuggins係数khからも確認された(BL-1:0.30 0.81、Table4)。

Figure4は、BL-1及びCO-1に相当するポリマーのノニオン変性体を用いた場合のHuggins plot結果である。

いずれの塩濃度でもブレンド体のk'が相当する共重合体のものよりも高く、会合度が高いことを示した。このことはkhからも確認できた(Table5)。又、ノニオン変性体からなるサンプルを用いた場合には、Figure3で観測された様な水中塩濃度低下に伴うk'の急激な上昇が見られなかった。つまりブレンド体の高会合現象はノニオンセグメントによる相互作用効果が強く現れたものであり、非ノ

ニオン変性体の両性PAMブレンド間のイオン相互作用とは対照的である。

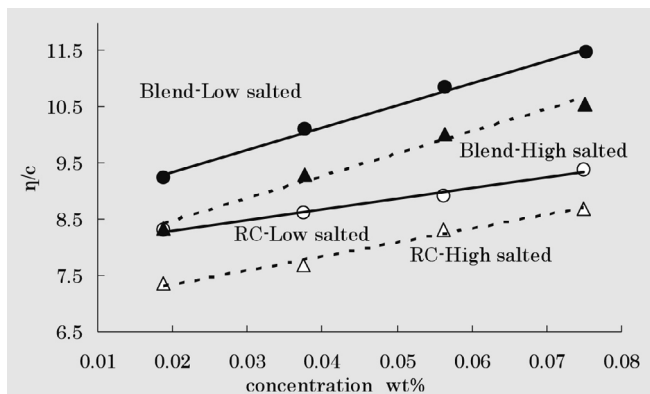


Figure 4 Effect of nonionic modification for Huggins plots with varying salt concentration in water

Table 5 k_h of each nonionic modified polymers

	Blend-LS	RC-LS	Blend-HS	RC-HS
k_h	0.54	0.30	0.67	0.52

3.5 両性PAM及びそれらブレンド体の水中拡散速度検討
ブレンド体及びそれらを構成する両性PAMの水中拡散速度を検討した。

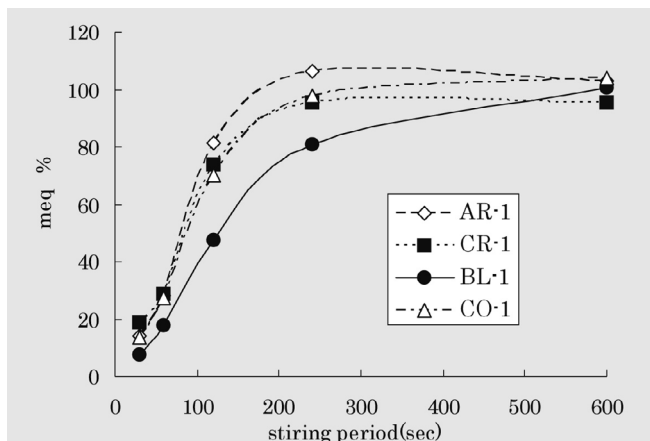


Figure 5 Diffusion speed of each amphoteric PAMs in water (pH=8)

Figure 5は予めpH=5.5に調製した各両性PAM水溶液をpH=8

の水中に添加し、経時でイオンコンプレックスの形成速度を観測したものである。この図は、コンプレックスを濾過分別後の可溶部のカチオン当量(C_v)をコロイド滴定によって求めてプロットしたものであり、 C_v の増大スピードが遅いもの程水中拡散速度が遅いことを意味する。

いずれのポリマーでも最終的には水中に完全に拡散した。しかし、ブレンド体BL-1の拡散速度は、それら構成成分であるカチオンリッチCR-1やアニオンリッチAR-1より先極端に遅かった。

又、カチオンリッチ両性PAM (CR-1)の拡散速度がアニオンリッチ両性PAM (AR-1)より先速かった。これは、前者はカチオン/アニオン比率が高いのに対し、後者はカチオン/アニオン比率がほぼ1で、より後者にイオン相互作用が顕著に表れる為と解釈できる。

以上の結果から、1)両性PAMブレンド体はイオンコンプレックスが形成されていること、2)両性PAMブレンド体によるコンプレックスは比較的マイルドで、それらはせん断力により徐々に解きほぐされることが判った。

3.6 凝集機構

両性PAMブレンド体使用時の比較的低い凝集応力とその維持力 (Figure 1)、水中での特異な会合現象 (Figure 3)及び水中拡散速度の低さ (Figure 5)から著者らはポリマー間の相互作用モデルとしてFigure 6を提唱した。

従来法Dual systemでは、カチオンPAMとアニオンPAMはイオン相互作用により強固な会合体を生成する (Figure 6-左)。一方、両性PAMブレンドシステムでも同様な相互作用が発生する。異なるのはカチオンとアニオンの「引力」だけでなく同イオン同志の「反発」効果が期待できる点である (Figure 6-右)。両性ブレンドシステムではこの「引力」と「反発」の両効果が同時に発現することにより、Dual systemと比較してマイルドな凝集効果が期待できる。

バルブや填料が凝集するのは添加される歩留剤により接着されるからである。この接着現象が可逆的であれば、外部のせん断力により凝集と破壊が繰り返されブロックが均一化していくであろう。これが両性ブレンドシステムの優位性の原因と推察される。

4 結 言

アニオンリッチ及びカチオンリッチ両性PAMブレンド体からなる組成物は、1液型の抄紙用歩留向上剤として歩留性と地合性を高度にバランス化出来た。この高地合性はフロック生成過程の応力変化と相関があり、その特異なイオン構造により、生成フロックが小粒径で再凝集性を有している為と予想された。これらブレンド体は、水中で特異なイオン相互作用による会合体を形成している可能性が示唆された。

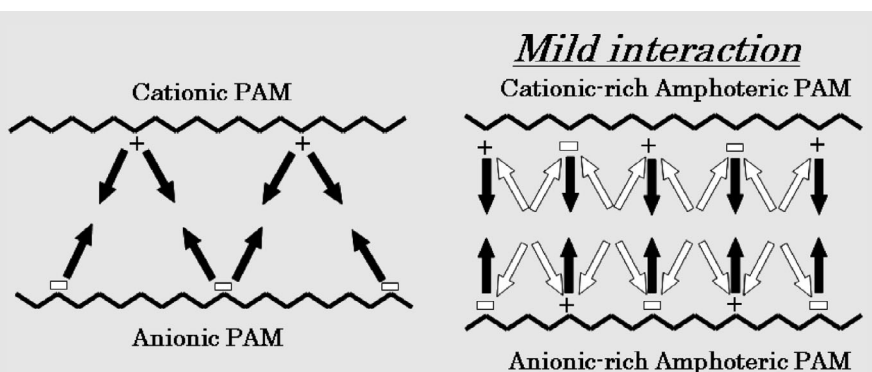


Figure 6 Electrostatic interaction models of Dual system (left) and Amphoteric blending system (right)

その会合体は比較的相互作用力が弱く、相当するイオン組成のランダム共重合体よりも水中での拡がりが大きかった。このことは一種の(サブ)マイクロパーティクルとして働き、水中で徐々に拡散する特性を有していると解釈できる。この特性が、歩留向上剤として用いた場合、紙料フロックの「再凝集性」的な現象として発現され、地合性向上に寄与しているのではないかと推察された。

引用文献

- 1) 若松英之, 'ハイモツインズシステムの紹介', 紙パ技協誌, 56(8), p1158(2002)
- 2) Lindstrom, T., 'Some Fundamental Chemical Aspects on Paper Forming,' in Fundamentals of Papermaking, Mechanical Engineering Publ. Ltd.: London, 1,309-412, 1989.
- 3) Hedborg, F., Lindstrom, T., *Nordic Pulp & Paper Res. J.*, 11:4, 254-259(1996)
- 4) 森 嘉男 第71回紙パルプ研究発表会講演要旨集 2004, p.114.
- 5) 森 嘉男 et.al. ,第72回紙パルプ研究発表会講演要旨集, 2005 p.28.