研 究 報 文

カチオン性ポリマー添加によるロジンエマルションサイズ剤の
紙への歩留りとサイズ発現効果

栗田工業株式会社 紙パ開発課 大 草 優 子

The Effects of Cationic Polymer Addition on Size Retention and
Paper Sizing Performance in Rosin Emulsion Sizing

Yuko Okusa

Pulp & Paper Industry Section, Kurita Water Industries Ltd.

Various cationic polyacrylamides (C-PAM) were added to pulp slurries for fixing rosin emulsion size, and the polymer properties influencing size retention ratio and paper sizing performance were studied. C-PAM with a high cationic density improved the retention ratio of rosin size, although paper sizing performance was low compared with C-PAM having a low charge density. These results show that sizing performance is influenced by not only rosin size content in handsheets but also the properties of C-PAM co-added to pulp slurries.

When calcium carbonate filler and C-PAM with a high charge density were used, rosin emulsion size tended to adsorb on not only pulp fibers but also the filler. Both size retention and paper sizing performance were improved, when C-PAM was added after the rosin emulsion size addition to pulp slurries rather than the inverse addition sequence. Furthermore, the longer the duration time between rosin emulsion size and C-PAM additions was, the lower the size retention as well as the sizing degree of the rosin-sized paper were. These results suggest that C-PAM should be applied to pulp slurries after the addition of rosin emulsion size for achieving more efficient paper sizing performance.

Keywords : C-PAM, rosin emulsion, fixing agent, sizing degree, retention

分類 : L₁ 紙料処理・調成一般, W₄ サイズ剤

1. 緒 言

近年、古紙やコートブロークの配合量増加、用水原単位の低下などにより、白水循環系中のピッチ、アニオントラッシュが増加している。これに伴い、内添薬品の効果が低下し、原料歩留の低下や、紙質の低下、欠点、汚れ、断紙トラブルが引き起こされている。こ

のような、操業性、生産性に関わる課題に対し、有機凝結剤によるアニオントラッシュ対策が重視され、その適用が広まりつつある。これは主に、機械パルプや古紙、損紙などの原料から持ち込まれるアニオントラッシュを対象とし、繊維へ定着させる目的で原料系へ凝結剤を添加する方法である¹⁾。

一方、繊維への定着不良や過剰添加によって系内に

濃縮した内添薬品は、新たな阻害物質となって白水系を循環し、様々なトラブルを誘発していると考えられる。このような問題に対し、内添薬品の定着に関する技術への関心が高まりつつあり²⁾、中性ロジンエマルジョンサイズ剤の定着剤として硫酸バンドを用いた研究が報告されている³⁾。そこで今回、定着剤としてカチオン性ポリマーに着目し、最適物性、および、添加方法に関する検討を行った。

2. 実 験

2.1 紙 料

中性上質紙をモデルとしてカナディアン・スタンダード・フリーネス (CSF) 450 mL に叩解したLBKP 1% を紙料として用いた。

2.2 手抄きシートの作製

1% に調整したスラリーに、順次薬品 (硫酸バンド、中性ロジンエマルジョンサイズ剤、カチオン性ポリマー)、填料 (炭酸カルシウム) を添加し、JIS P 8209 に準じて手抄きシートを作製した。プレス後の手抄きシートをドラム式ドライヤーで 115℃、2 分の条件で乾燥後、恒温恒湿室 (23℃, 50 RH) で保存した。作製したシートの坪量は 80 g/m² であった。各種薬剤の添加間隔は、特に断りが無い限り 20 秒とした。

なお、SEM によるシート中のサイズエマルジョン粒子の観察用には、風乾したシートを作製した。抄紙 pH の調整には、硫酸または水酸化ナトリウムを使用し、スラリーとシートマシン内のパット水の両方を調整した。

2.3 分 析

手抄きシート中のサイズ剤含有率はオンラインメチル化による熱分解 GC 法にて求めた⁴⁾。シートのサイズ性は、JIS P 8122 に準じてステキヒトサイズ度で評価した。シート中のサイズエマルジョン分布は、SEM で観察した。

2.4 除濁試験

除濁試験法は、サイズ剤の SS 成分 (繊維、填料) への定着量を簡易的に測定する方法である⁵⁾。手抄きで使用したスラリー 50 mL を 3500 rpm で 2 分間遠心分離を行い、上澄み液の濁度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 サイズ剤定着量とサイズ性発現

3.1.1 内添薬品によるサイズの定着と紙のサイズ性発現効果

サイズ剤は、親水性であるパルプへサイズ性を付与するための機能性薬品である。よって、その定着剤は、

単にパルプ繊維へのサイズ剤の定着を促進するだけでなく、定着したサイズ剤がその機能を最大限に発揮できるものでなくてはならない。そこでまず、サイズ剤の定着剤に求められる機能を調べるため、従来から使用されてきた硫酸バンド、または、カチオン化澱粉のみを定着剤として用いた場合について、抄紙 pH を酸性～中性に調整し、サイズ剤の定着とサイズ発現効果の関係について調べた。

定着剤として硫酸バンドのみを用いて作製した手抄きシートの各 pH におけるサイズ剤定着率とサイズ度の関係を Fig.1 に示す。pH の上昇に伴い、シート中

Fig.1 Effect of pH of pulp suspension on sizing degree and rosin retention of handsheet prepared with alum and rosin emulsion. Alum : 10 kg/t, rosin emulsion : 5 kg/t

Fig.2 Effect of pH of pulp suspension on sizing degree and rosin retention of handsheet prepared with cationic starch and rosin emulsion. Cationic starch : 5 kg/t

Photo. 1 SEM microphotographs of surfaces of handsheet prepared with cationic starch and rosin emulsion. The pH values of pulp suspension were adjusted to 4.5 and 7 for A and B, respectively.

のサイズ剤含有率は低下し、ステキヒトサイズ度も低下した。サイズ剤の定着を担う硫酸バンドのアルミニウムイオンが、pH上昇とともに $\text{Al}(\text{OH})_3$ となり、カチオン荷電が減少した結果、サイズ剤の定着量が低下したと考えられ、サイズ度低下の主要原因は、サイズ剤の定着量低下によると推定される。

一方、カチオン化澱粉のみを定着剤として用いた場合 (Fig. 2) は、抄紙 pH に関わらず、シート中のサイズ剤含有率はほぼ一定量であり、カチオン化澱粉によるサイズ定着効果は抄紙 pH の影響を受けないことがわかった。しかしながら、シート中のサイズ含有率は一定であっても中性領域において、サイズ度が低下する現象が見られた。

以上の結果から定着剤として使用する薬剤によって、サイズ剤の定着効果や、サイズの発現性が異なることが明らかとなった。

3.1.2 サイズ剤のシート内分布とサイズ性

シート中のサイズ剤含有率が一定に関わらず、サイズの発現性が異なる理由を調べるため、SEM によるサイズエマルジョン粒子のシート内分布観察を行った (photo. 1)。観察を行った手抄きシートのサイズ度およびサイズ剤含有率を Table 1 にまとめる。

抄紙 pH 4.5 で作製したサイズ度 30 秒のシートで

は、サイズエマルジョン粒子が細かい状態で観察されているのに対し、pH 7 で作製したサイズ度 0 秒のシートでは、画像中に観察される粒子の量は pH 4.5 のそれよりも多く、一部に凝集している様子も観察された。これら 2 枚のシートはサイズ剤の含有率が全く同じであることを考慮すると、サイズが発現しないシートでは、一方ではサイズ剤がまったく観察されない領域が存在、つまり、サイズ剤の局在化が起きていると考えられ、シート中のサイズ剤分布はサイズ度へ大きく影響することが示唆された。

以上の結果から、サイズ剤の定着剤に求められる機能として、サイズ剤の定着促進だけでなく、パルプ表面へ効率的 (均一) にサイズ剤を定着させることが重要と考えられる。

3.1.3 ポリマーの物性とサイズ定着効果

抄紙系に添加される歩留ろ水向上剤や紙力剤には合成ポリマーが使用されており、これらポリマーは分子量やイオン性、荷電密度によって作用機構や適用対象が異なる。そこで、ポリマーの物性と、サイズ剤のパルプ繊維への定着効果との関係を除濁試験法により調べた。

ポリマーのイオン性によるサイズ定着効果への影響を Table 2 に示す。イオン性で比較すると、カチオン

Table 1 Condition of the handsheet for photo. 1

	A	B
pH of pulp suspension	4.5	7
Rosin content in handsheet (%)	0.34	0.36
Sizing degree (s)	30	0

sizing agent : 10 kg/t, cationic starch : 5 kg/t

Table 2 Effect of polymer charge on size fixing

Polymer	Charge	A rate of turbidity decrease (%)
A	+	97
B	-	0
C* ¹	±0	50

Polymer dosage : 200 g/t

*¹ : phenol resin/PEO=1,000/200 g/t

Fig. 3 Effect of molecular weight of C-PAM on rosin fixing on pulp fiber.
(Charge density of C-PAM : 5.0 meq/g)

性のポリマーが最も高いサイズ定着効果を示し、アニオン性を示すポリマーでは効果が全く見られなかった。ノニオン性ポリマー（フェノールレジン/PEO）は除濁性を示したが、カチオン性ポリマーに比べると効果は劣った。このことから、アニオン性であるロジンサイズ剤の定着には、カチオン基が有効であることがわかる。

次に、コロイド当量値が等しいカチオン性ポリマーについて、サイズ定着へ与える分子量の影響を調べた。分子量の指標には、固有粘度を用いた。固有粘度の上昇に伴い、除濁率が低下したことから、サイズ剤の定着には、ポリマーの分子量が大きく関与し、分子量が低いほど定着効果が高いことがわかった（Fig. 3）。これは、ポリマーの分子量が低くなるほど、添加量あたりの分子数が多くなり、サイズ剤との反応効率が高まるためと考えられる。

3.1.4 炭酸カルシウムのサイズ剤定着への影響

中性抄紙系では、填料として、あるいは、古紙配合により炭酸カルシウムが存在する。一般に、この炭酸カルシウムの存在はサイズ効果を低下させることが知られている。そこで、炭酸カルシウムの添加量を変えて除濁試験を行い、サイズ剤の定着に与える炭酸カルシウムの影響を調べた。

Fig. 4, 5 に示す通り、ポリマー非存在下では、炭酸カルシウムの添加量を変動させても濁度は一定であり、本実験に用いた炭酸カルシウムとサイズ剤との反応は起こらないことが確認された。一方、ある一定量

Fig. 4 Effect of calcium carbonate on rosin fixing on pulp fiber.
(Charge density of C-PAM = 6.0 meq/g)

Fig. 5 Effect of calcium carbonate on rosin fixing on pulp fiber.
(Charge density of C-PAM = 2.5 meq/g)

Table 3 Intrinsic viscosity of C-PAM used in Fig. 6 and 7

Polymer	Intrinsic viscosity (l/g)
D	0.8
E	2.5
F	4.9

以上のポリマーが存在すると、炭酸カルシウムの添加量増加とともに濁度は低下し、その影響は、カチオン度が高いポリマーほど顕著となった。この結果から、カチオン度が高いポリマーを定着剤として使用すると、サイズ剤はパルプ繊維だけでなく、炭酸カルシウムにも相当量定着することが示唆された。

3.1.5 カチオン性ポリマーによるサイズ剤の定着とサイズ発現効果

上記 3.1.1 の結果から、サイズ剤の定着とサイズ発現効果は、定着剤として使用するポリマーの物性によっても異なることが予測される。そこで、分子量による効果の違いを明らかにするため、コロイド当量値が等しく、分子量が異なるカチオン性ポリマー (Table 3) を定着剤として用い、手抄きシートのサイズ含有率 (Fig. 6) とサイズ度 (Fig. 7) の関係を調べた。

サイズ剤の定着能力は、低分子量のポリマー D が最も高く、分子量の増加とともに定着能力は低下した。この結果は、3.1.3. で示された結果と同様の傾向である。ポリマーの低添加領域 (Fig. 6, Fig. 7 中①の領域) ではサイズ剤含有率とサイズ度には相関が見られ、サイズ剤の定着量が多いほど、高いサイズ度が得られ

Fig. 6 Rosin content of handsheet prepared with polymer D, E, F.

Rosin emulsion : 5 kg/t, pH value : 7.0

Fig. 7 Sizing degree of handsheet prepared with polymer D, E, F.

Rosin emulsion : 5 kg/t, pH value : 7.0

た。

定着剤の添加量を増加すると、いずれのポリマーを用いた場合でもサイズ剤含有率は一定となった (Fig. 6, Fig. 7 中②の領域)。しかしながら、得られたサイズ度はポリマーの分子量によって大きく異なり、サイズの発現に対して最適な分子量域が存在することがわかった。サイズ剤の定着効果が高い低分子量ポリマーは、得られるサイズ度の上限が低く、サイズ剤の機能が十分発揮されない形態、すなわち、サイズ剤自身を凝集させた状態、あるいは、炭酸カルシウムへの定着が起こり、サイズの発現性を低下させた可能性が考えられる。

一方、高分子量のポリマー F では、サイズ剤含有率は他のポリマーと同じであるが、サイズ度は著しく低かった。高分子量のポリマーでは、サイズ剤のパルプへの定着よりも、パルプ、填料の凝集能力が支配的になり、シート中のサイズ剤はパルプとのイオン結合ではなく、パルプの凝集によってシート内に取り込まれた可能性がある。カチオン性を持たないフェノールレジン/PEO システムによってシート中にサイズ剤を含有させても、サイズは全く発現しなかったことより、非イオン結合によってシート内に取り込まれたサイズ剤は、サイズ発現に寄与しない可能性がある。

以上の結果から、定着剤として用いるポリマーは、分子量によってサイズの発現効率が異なり、サイズ発現に最適な分子量があること、および、シート中のサイズ含有率とサイズ度は必ずしも一致しないことが明らかとなった。

Fig. 8 Schematic flow for study of the additive point of polymer.

3.2 添加場所の検討

ウエットエンドにおける各種薬剤の添加場所は、効果面のみならず、他の薬剤への悪影響や、それに伴う生産性・操業性トラブルを防止する上でも、重要な検討課題である。

ウエットエンドでは、様々な薬剤が添加されているが、ポリマーをサイズ剤の定着剤として使用する際、その最適な添加場所に関する知見はほとんど得られていない。そこで今回は、性能面での最適な添加場所について検討した。

3.2.1 添加順序

Fig. 8 に示すように、ポリマーの添加場所を炭酸カルシウム前 (point A)、硫酸バンド前 (point B)、サイズ剤前 (point C)、サイズ剤後 (point D) とし、サイズ剤の定着効果とサイズ度を比較評価した。最も高いサイズ度が得られたのはサイズ剤添加後 (point D) であり、 $C > B > A$ の順でサイズ度は低下した (Fig. 9)。Point C, D においては、ポリマーとサイズ剤間の添加間隔は同じ 20 秒一定であるにも関わらず、point C において、point D と同等のサイズ効果を得るためには、二倍量のポリマーを添加する必要がある。Point C, D の添加条件で作成した手抄きシートのサイズ定着率

Fig. 9 Effect of additive point of C-PAM on sizing degree.

を確認した結果、二つの添加場所によるサイズ度の違いはシート中のサイズ剤含有率に起因し、ポリマーの添加場所がサイズ定着効果に影響を与えることがわかった (Fig. 10)。

3.2.2 サイズ剤とポリマー間の添加時間

添加場所によるサイズ定着効果の違いは、パルプ存在下において、添加されたポリマーとサイズ剤が接触するまでの時間が影響を与えた可能性が考えられる。

Fig. 10 Effect of additive point of C-PAM on rosin retention and sizing degree. The difference between point C and D.

Fig. 11 Effect of stirring time between rosin emulsion and C-PAM on sizing degree.

Fig. 12 Effect of stirring time between C-PAM and rosin emulsion on sizing degree and size fixing. C-PAM was added at point C.

そこで、point C、Dにおいて、ポリマー/サイズ剤間の添加時間を変え、サイズ度に違いが見られるか調べた。

Fig. 11 に示すように、添加時間によるサイズ度の違いは、point C でのみ見られ、添加時間が長くなると、サイズ度は低下した。また同条件での除濁試験においても、添加時間の経過とともに濁度が上昇し、ポリマーの添加からサイズ剤添加までの時間は、サイズ剤の定着にとって重要なファクターであることがわかった (Fig. 12)。

サイズ剤非存在下では、ポリマーを添加した瞬間から、パルプや填料との反応が起こり、サイズ剤の定着に必要なカチオンが消費されたものと考えられる。ポ

リマーは、サイズ剤の後に添加することで、パルプや填料に消費されるカチオンの量が最小限に抑えられ、サイズ剤の定着に有効に働くものと考えられる。

4. おわりに

十分量のサイズ剤がシート中に留まっても、その存在形態によってサイズの発現性が大きく異なることがわかった。サイズの発現性は定着剤として用いる薬剤によっても異なり、カチオン性ポリマーを定着剤として使用した場合、ポリマーの物性を変化させることで、サイズ剤の定着効果や、発現性をコントロールできる可能性が示された。また、添加方法の検討結果から、他の内添薬品との位置関係や添加時間間隔がポリマーの性能発現に影響を与えることが明らかとなり、添加方法に関するノウハウの重要性が改めて示された。

今回得られた結果は、実機で起こる一部の現象を示したに過ぎず、実際に適用する際には、様々な要因を考慮した上で最も効果的となる処方を見出さなければならない。当然ながら、対象となる薬品、原料の種類によっても、適したポリマーの物性が異なることも予想される。これら影響因子を抑え、その変動に対して最適な定着剤の物性・組成についてさらに検討していくとともに、定着剤によるサイズ発現効果のメカニズムを追究していく必要がある。

謝 辞

本研究にあたり、ロジンサイズ剤の定着・発現機構、および、サイズ剤の分析技術について多大なご指導・ご協力をいただいた東京大学・磯貝教授、九州大学・田中名誉教授、北岡助教に厚くお礼申し上げます。

References

- 1) Chen J. : 2002 JAPAN TAPPI Annual Meeting proceedings, p 187
- 2) Seki J., Kamijo Y. and Miyanishi T. : Japan Tappi Journal 54 (10) 1414 (2000)
- 3) Ito K., Isogai A. and Onabe F. : J. Wood Sci. 45, 46 (1999)
- 4) Ishida Y., Ohtani H., Kato T., Tsuge S. and Yano T. : Tappi Journal 77 (3) 177 (1994)
- 5) Tahara T. : Japan Tappi Journal 50 (2) 120 (1996)

JAPAN TAPPI Journal accepts scientific papers written either in Japanese or in English. We, JAPAN TAPPI, translate them into the other of the two languages (Japanese into English and English into Japanese) and print them in addition to the originals under the permission of the authors. We believe that this service of translation, though it is costly, will help our subscribers to find and understand the scientific value of the original paper more clearly, and will contribute to the development of science and technology in the paper industry.

- Regarding figures and tables, refer to the original article in Japanese.
- The copy right of the translated version belongs to JAPAN TAPPI.
- If there is any inconsistency between the two versions, the original is always true.
- JAPAN TAPPI is not responsible to any outcomes based on the translated version.

1. Introduction

White water which is recycled in paper making contains pitch and anion trash materials. Their contents in white water are increasing due to increasing use of recycled paper and coated paper broke, and declining use of fresh water. This trend deteriorates the effect of wet end additives and causes many kinds of troubles such as low stock retention, inferior sheet quality, increasing number of sheet defects and frequent sheet breaks.

To counter these problems which affect machine operation and productivity, controlling anion trash content using organic coagulants is regarded very meaningful and becomes in use these days¹⁾. The method focuses on anion trash materials originating mainly from mechanical pulp and recycled paper, and coagulates them onto fiber surface by adding coagulants in wet end stock¹⁾.

If coagulants are in excess or inefficiently used, they will circulate and build up in white water and

cause many kinds of problems, being themselves as new trouble makers. So, research on fixing and retaining wet end additives on pulp is attracting attention²⁾, and some paper reported on using alum as a fixing agent for neutral rosin sizing³⁾. We studied on using cationic polymers for rosin emulsion sizing and report on its optimum property as fixing agent and an optimum point of addition in wet end operation

2. Experiment

2.1 Pulp stock

LBKP of 450 ml csf was used at 1 % slurry as a model of neutral sheet forming for fine paper

2.2 hand sheet preparation

The pulp slurry was mixed in sequence with chemicals (alum, neutral rosin emulsion sizing agent and cationic polymer) and filler (calcium carbonate). Hand sheets were prepared from the slurry by JIS P 8209. After pressed, the sheets were dried with a drum dryer of 115 degree C for 2 minutes, and were kept in a controlled room (23 degree C and 50% RH). The ba-

sis weight of the sheets was 80 g/m². If not specified, the chemicals were added in sequence at the interval of 20 seconds.

Some hand sheets were air dried to observe size emulsion particles by SEM. The pH of pulp slurry and that of water in a sheet forming machine vat were adjusted to one prescribed by adding sulfuric acid or sodium hydroxide

2.3 Analysis

The sizing agent used in this paper was rosin emulsion size. Its content in a hand sheet was measured with pyrolysis-gas chromatography after on-line methylation⁴⁾. Sizing degree was evaluated by Stöckigt test of JIS P 5122. The method measures time needed for water to penetrate from the backside of the sheet to its surface side. Size emulsion particle distribution in a sheet was observed by SEM.

2.4 Turbidity test

Turbidity test is to measure how much sizing agent is absorbed on SS components (pulp and filler) in a simple and convenient way⁵⁾. 50 ml of the pulp slurry prepared for hand sheet making was centrifuged for 2 minutes at 3500 rpm. Then, the turbidity of its decanted liquid was measured.

3. Results and discussions

3.1 Sizing agent retention and size effect

3.1.1 Fixing agents and their effect

Pulp is hydrophilic in nature and a sizing agent is a functional chemical to change pulp character to so called sized. To make pulp sized, a fixing agent is usually used in sizing processes. It should not only help sizing agent retention on pulp but also enhance size effect (size performance) to its maximum. To study the effect of them, we took alum and cationic starch in our study, which were common chemicals. By adjusting pH at sheet forming to several levels from acidic to neutral, the relation between sizing agent retention and sizing degree was studied with those two chemicals.

Fig. 1 shows the sizing agent retention and sizing degree at a different pH, using alum as a fixing agent. As pH increased, the sizing agent content in the sheet decreased, and its sizing degree also decreased. It is considered that some part of aluminum ions which help sizing agent retention turned to Al (OH)₃ in a

higher pH. This change resulted in less cationic ions and reduced the sizing agent retention. The lower sizing degree was due to the less sizing agent retention.

On the other hand, in Fig. 2 where cationic starch was used as a fixing agent, the sizing agent content was almost constant at a different sheet forming pH. It meant that the sizing agent retention was not affected by pH with the cationic starch. Though the sizing agent content in a sheet was almost the same, the sizing degree of the sheet made in a neutral pH was less than others.

It is concluded that each fixing agent behaved different in its job of retaining the sizing agent and making sheets sized.

3.1.2 Sizing agent particle distribution in a sheet and its sizing degree

To study why the sizing degree was different in spite of the same sizing agent content, rosin emulsion size particles in a sheet were observed by SEM (photo. 1). Table 1 summarizes the sizing degree and sizing agent content of every sheet observed.

The sheet which was formed at pH 4.5 and had the sizing degree of 30 sec. showed that its size emulsion particles were finely dispersed. On the other hand, the sheet formed at pH 7 and whose sizing degree was 0 sec showed that the rosin emulsion particles were coagulated to certain areas though the number of the particles observed seemed to be larger than that of the sheet at pH 4.5. Remembering that these two sheets had the same sizing agent content, and taking into account that the sheet of no size effect had the area where no sizing particles existed (in other words, the size particles were localized in this sheet), it is suggested that the distribution of sizing agent particles in a sheet will affect its sizing degree. Therefore, the fixing agent for sizing should not only increase the retention of a sizing agent but also distribute its particles uniformly on the pulp surface.

3.1.3 Property of polymer and its effect on sizing agent retention

In a paper making process, wet end additives like retention aids and sheet strength agents are commonly used. They are usually synthetic polymers, and have their own functional purposes. Their properties like ionic character and charge density are controlled for their specific uses. So, the effect of those proper-

ties on sizing agent retention was studied by the turbidity test.

Table 2 shows the effect of ionic character of polymers. The cationic polymer gave the highest size effect, and the anionic polymer did not do any thing at all. The nonionic polymer (phenol resin/PEO) reduced the turbidity. But, it did not give so much size effect as the cationic polymer did. So, it is concluded that cationic function will work efficiently for the retention of rosin sizing agents which are anionic in its character.

Next, two cationic polymers which had the same charge density and were different in molecular weight were tested for their ability of sizing agent retention. The intrinsic viscosity was used as an index of its molecular weight. As the intrinsic viscosity went up, so the turbidity decreased. This suggests that the polymer molecular weight is influential for sizing agent retention and the lower molecular weight helps the retention (Fig. 3). If its molecular weight is low, the number of molecule per unit weight of the polymer will be larger. If there are more molecules, the chance of reacting with the sizing agent will increase.

3.1.4 The effect of calcium carbonate on sizing agent retention

Calcium carbonate is present in a paper making process as filler and residue of recycled pulp. It is known that calcium carbonate deteriorates sizing effect. Its effect on sizing agent retention was studied by the turbidity test, varying its amount in the pulp slurry.

If the polymer was not present, the turbidity was constant as in Fig. 4 and 5. It meant that the calcium carbonate used in this experiment did not react with the sizing agent. When the polymer existed above a certain concentration, the turbidity decreased with increasing calcium carbonate dosage. The polymer of higher cationic charge showed this trend more prominently. This result suggests that a polymer of high cationic charge makes a sizing agent retained not only on pulp but also on calcium carbonate to a considerable extent.

3.1.5 Sizing agent retention and size effect by cationic polymer

As expected in 3.1.1, the property of a polymer used as a fixing agent will affect sizing agent reten-

tion and size effect (size performance). Three cationic polymers of different molecular weight and of the same charge density (Table 3) were used as fixing agents to clarify the effect of the molecular weight. Resulting sizing agent contents and sizing degrees are in Fig. 6 and Fig. 7 respectively.

Regarding the ability of the retention, the polymer D which was of the lowest molecular weight gave the best values. This result is like what was in 3.1.3. In the region of low polymer dosages (the region marked with ① in Fig. 6 and 7), there was a correlation between sizing agent contents and sizing degrees, and the higher sizing agent contents corresponded to the higher sizing degrees.

When the dosage of each fixing agent was increased above a certain level (the region marked with ② in Fig. 6 and 7), the sizing agent contents were constant in each case. The sizing degrees, however, differed greatly depending on the polymer molecule weights. There existed an optimum molecular weight for getting the best sizing degree. The polymer of low molecular weight, which gave the best sizing agent retention, saturated its sizing degree at a low level. It may be probable that the low molecular polymer retained the sizing agent in a less efficient manner like causing coagulation of the sizing agent itself or inducing retention on the calcium carbonate, and resulted in less sizing degrees.

On the other hand, the polymer F, which was of high molecular weight, gave very low sizing degrees, though its sizing agent contents were almost the same as the others. This polymer might coagulate pulp and filler more dominantly than induce sizing agent retention on pulp. So, the sizing agent might be trapped in the coagulated pulp, not being bonded by ionic charge. In our experiment with phenol resin/PEO which was not cationic, the sheet did not give any size effect though it contained enough sizing agent in it. It may be that a sizing agent which is trapped by non-ionic bonding will not work for size effect.

It is concluded that the molecular weight of a retention aid polymer affects size performance and there is an optimum molecular weight. The sizing agent content in a sheet dose not always promise the same sizing degree.

3.2 Point of adding fixing agent

Several chemicals are usually added at wet end. It is very important to add them at a right point and at a good timing to make the best use of them and to prevent harmful side effects which may cause troubles in operation. There are, however, few research works on where a fixing agent for sizing should be added. So, it was our next topic.

3.2.1 Sequence of addition

As in Fig. 8, the fixing agent polymer was added at four different points, namely, ahead of calcium carbonate addition (point A), ahead of alum addition (point B), ahead of sizing agent addition (point C) and after sizing agent addition (point D). Size contents and sizing degrees were measured in each case. The highest sizing degree was obtained after sizing agent addition (point D), and the value went down in a following order, C>B>A (Fig. 9). At point C, the sizing agent was added in 20 seconds after the polymer addition. At point D, the polymer was added in 20 seconds after the size addition. To get the same sizing degree, point C needed twice as much polymer as point D. The sizing agent content in each hand sheet (point C and D) was measured. It was found that the difference in sizing degree came from the difference in sizing agent content in each sheet. So, the point of addition was very influential for size effect (Fig. 10) t.

3.2.2 Time interval between sizing agent addition and fixing agent addition

We found that the point of adding the fixing polymer affected resulting sizing degree. It might be probable that time interval between polymer addition and size addition may affect sizing efficiency in the presence of pulp. So, the time interval was varied at point C and D.

As in Fig. 11, the time interval affected only at point C, and the sizing degree decreased with the longer interval. The turbidity test results at point C also showed that the turbidity increased with the

longer interval. These facts suggest that at point C, the time interval between the chemical additions was very important factor (Fig. 12). Without any presence of the sizing agent at point C, the fixing agent polymer immediately reacted with the pulp and filler and its cationic functional groups were consumed before contacting the sizing agent. When the polymer was added at point D (after size addition), its cationic groups worked efficiently with the sizing agent with minimum consumption by the pulp and filler.

4. Conclusions

Size effect was greatly influenced by how a sizing agent distributed in a sheet, even though there existed a plenty of it. Types of polymer for sizing also affected size effect. When a cationic polymer was used as a fixing agent, size effect could be controlled to an optimum by adjusting its properties. Our research on the point of addition suggested that interaction with other wet end additives affected size effect, and where and when a fixing agent should be added was a very important know-how.

Our findings demonstrated only a part of what happened in normal operation, and many other factors should be taken into considerations to practice them in mills. It is expected that pulp stock and chemicals used in mills may ask a different kind of polymer to get the best result. Variation in everyday operation may need to modify polymer properties to some extent. To cope with these requests, further study to clarify the mechanism of sizing with fixing agent polymers is needed.

Acknowledgments

The authors thank Professor Isogai (The University of Tokyo), Professor Emeritus Tanaka (Kyushu University) and Assistant Professor Kitaoka (Kyushu University) for their guidance and suggestion on sizing mechanism and size analysis.