水溶性高分子化合物に関する研究 (第7報)

ポリエチレンイミンの製紙工業への利用について (2)*

町田 誠之**・吉井 典***・山田 秀人***

Studies on the Water-Soluble Polymers VII

On the Application of Polyethyleneimine to Paper Making (2)*

Seishi Machida,** Ten Yoshii***and Hideto Yamada***

(**Chemical Laboratory of Textile Fibers, Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Kita-ku, Kyoto.)

(***Seiko Kagaku Kogyo Co., Ltd., Akashi City, Hyogo Prefecture.)

The application of polyethyleneimine to paper making was studied in succession to the previous work. Polyethyleneimine was found to be combined with anionic water-soluble polymer such as sodium alginate, carboxymethyl cellulose and starch derivatives in aqueous solution to give a high molecular complex compound. The complex compound indicated the properties of cationic polyelectrolyte as a whole in many cases, because the cationic properties of polyethyleneimine are stronger than the anionic properties of above-mentioned polymers. The cationic complex polyelectrolyte was readily adsorbed at pulp fibers, for the fibers are slightly acidic in water. The adsorption was sufficiently effective in not only acidic but neutral and alkaline media.

In paper making, the complex compound was found to be useful for fixing of strengthening agents of paper on pulp fibers in the presence or absence of aluminium sulfate, and gave an excellent dry and wet strength to the paper.

Polyethyleneimine was also found to be useful for fixing of sizing agent on pulp fibers. It is especially effective interesting that it was effective to the sizing of paper of chemical fibers.

Polyethyleneimine was able to be applied to the complete fixing of all kinds of sizing agent on paper.

Sizing agent made of petroleum resin had been known to have a defect in comparatively easy blurring of ink in spite of its good Stöckigt's sizing effect on paper. The defect was removed by using the fixing action of polyethyleneimine.

1. 緒 論

前報¹⁾において、ポリエチレンイミン (以下PEIと記す) とポリアクリルアミド部分加水分解物とを配合して優れた凝集作用を示す複合体の生成することを見出し、その製紙工業への応用に関して報告した。本報ではさらに、PEIの広範な利用について研究した結果について報告する。

従来、いわゆる紙力増強剤としてよく用いられる物質は、ポリアクリルアミド部分加水分解物のほか、アルギン酸ナトリウム、セルロースまたはデンプンの誘導体などであるが、これらはいずれもアニオン性の高分子電解質が多く、普通はパルプに定着し難く、一般

には硫酸アルミニウムの作用を借りて定着が行なわれる²⁾。そして硫酸アルミニウムを定着剤として使用する場合には、パルプスラリーのpHを5.5~4.0の酸性としなければ効果が少なく、中性またはアルカリ性ではほとんど効果がない。また紙力増強剤の種類によっては多量の硫酸アルミニウムを必要とし、これはかえって紙質に悪影響を与えることにもなるなどの不便も多い。そこで硫酸アルミニウムのかわりにPEIを定着剤に用いる実験を行なった結果、優秀な結果が得られた。

さらに、PEIをサイズ剤の定着剤にも応用したところ、これもまた非常に興味ある効果を示し、一般の紙はもちろん、従来至難とされていた化学繊維紙のサイジングまではほぼ完全な効果を修める方法が見出された。これらに関して報告する。

* 原稿受付 昭40.4.15

** 京都工芸繊維大学繊維化学教室

*** 星光化学工業株式会社

2. 実験および結果

2-1 試 料

PEI は前報¹⁾ と同一の試料を用いた。

パルプはLBKP とNBKP との等量混合物を叩解して使用した。

ビスコースレイヨンはブライトスフ（繊度1.5d）を約3mmに切断したものを用いた。

紙力増強剤には市販のジアルデヒドデンプン(DAS) とカルボキシメチルセルロース(CMC) とを用いた。前者は酸化度92.5%, 後者はグルコース単位当りのエーテル化度0.45であった。またアルギン酸ナトリウム

とジャガイモデンプンも市販品をそのまま使用した。

サイズ剤には市販のロジン系サイズ剤と石油樹脂系サイズ剤とを使用した。

2-2 PEI の紙力増強剤の定着作用

(i) DAS を用いた場合

湿潤パルプ(25°SR)の、成紙に換算して1.2gに相当する量を500ccの三角フラスコに入れ、50ccの水を加えてよくふりまぜ、これにジアンジアミド・ホルムアルデヒド縮合物(DASの定着剤として公知の物質)またはPEI、つぎにDAS、最後に硫酸アルミニウムの順序にそれぞれ所定量(表1参照)を添加し、よくふりまぜてから、TAPPI標準抄紙機で常法通り

Table 1 Fixing effect of polyethyleneimine to dialdehyde starch on paper

Experiment No.	Addition amount of reagent (% to paper)				Bursting strength (kg/cm ²)	
	Dicyandiamide-formaldehyde resin	Polyethyleneimine	Dialdehyde starch	Aluminium sulfate	Dry	Wet
1—1	0	0	3	0	1.89	0.29
1—2	0	0	3	2	2.28	0.41
1—3	0.25	0	2.75	0	1.77	0.34
1—4	0.25	0	2.75	2	2.55	0.47
1—5	0	0.25	2.75	0	3.21	0.79
1—6	0	0.25	2.75	2	3.44	1.09
1—7	0	0.25	0	0	1.94	0.29
1—8	0	0	0	0	1.81	0.20

Table 2 Fixing effect of polyethyleneimine to carboxymethyl cellulose on paper

Experiment No.	Addition amount of reagent ((% to paper)			Bursting strength at dry state (kg/cm ²)
	Carboxymethyl cellulose	Polyethyleneimine	Aluminium sulfate	
2—1	1.0	0	2.08	2.12
2—2	0.75	0.25	0	2.82
2—3	0.75	0.25	2.08	2.27
2—4	0.75	1.0	0	2.50
2—5	0	0	0	1.83

Table 3 Fixing effect of polyethyleneimine to sodium alginate on paper

Experiment No.	Addition amount of reagent (% to paper)			Bursting strength at dry state (kg/cm ²)
	Sodium alginate	Polyethyleneimine	Aluminium sulfate	
3—1	2.0	0	2.08	1.69
3—2	1.75	0.25	0	2.14
3—3	1.75	0.25	2.08	2.13
3—4	0	0	0	1.83

Table 4 Fixing effect of polyethyleneimine to potato starch on paper

Experiment No.	Addition amount of reagent (% to paper)			Bursting strength at dry state (kg/cm ²)
	Potato starch	Polyethyl-eneimine	Aluminium sulfate	
4—1	2.0	0	2.08	2.48
4—2	1.8	0.2	0	2.93
4—3	1.8	0.2	2.08	2.75
4—4	0	0	0	1.76

Table 5 Fixing effect of polyethyleneimine to sizing agent on viscose rayon paper

Experiment No.	Sizing agent		Fixing agent		Effect	
	Type	Addition amount (%)	Compound	Addition amount (%)	Water	Ink
5—1	Rosin	3.0	Aluminium sulfate	3.0	×	×
5—2	Rosin	3.0	Polyethyl-eneimine	0.3	×	×
5—3	Petroleum resin	3.0	Aluminium sulfate	3.0	△	△
5—4	Petroleum resin	3.0	Polyethyl-eneimine	0.3	○	○

○ Excellent (Completely repellent)

△ Fair (Slightly repellent)

× Bad (Blurring)

Table 6 Fixing effect of polyethyleneimine to sizing agent on ordinary paper

Experiment No.	Sizing agent		Fixing agent		Effect	
	Type	Addition amount (%)	Compound	Addition amount (%)	Stöckigt's (sec.)	Ink floating (sec.)
6—1	Petroleum resin	1.0	Polyethyl-eneimine	0.25	28.2	2,700
6—2	Petroleum resin	1.0	Aluminium sulfate	2.5	28.5	930
6—3	Rosin	1.0	Aluminium sulfate	2.5	28.5	2,300

抄紙した。成紙 (60g/m²) は前報¹⁾と同様にして、乾燥時と湿潤時の破裂強度を Müllen 型測定機によって測定した。その結果は表1のごとくである。

(ii) CMC を用いた場合

前記の実験に準じて CMC を用いて実験を行なった。ただし薬品の添加順序は、CMC, PEI 硫酸アルミニウムの順である。結果は表の通りである。

(iii) アルギン酸ナトリウムを用いた場合

前記と同様にして、アルギン酸ナトリウム, PEI, 硫酸アルミニウムの順に添加して実験した。結果は表3に示す通りである。

(iv) ジャガイモデンプンを用いた場合

前記と同様にして、ジャガイモデンプンを使用した

結果は表4の通りであった。

2-3 PEI のサイズ剤の定着作用

(i) 化学繊維紙の場合

ビスコースレイヨン紙料 1.2 g を 500cc の三角フラスコに入れ、50cc の水を加えてふりまぜ、フィブリポンド (接着用ポリビニルアルコール繊維) の 0.05 g を加えてさらにふりまぜる。これにサイズ剤および定着剤の所定量 (表5参照) を添加してよくふりまぜてから、TAPPI 標準抄紙機で抄造し、常法通り成紙を得た。成紙の上に水および筆記用インクの一滴を滴下してにじみを観察した。その結果を表5に示す。

(ii) 普通紙の場合

湿潤パルプを成紙に換算して 1.2 g に相当する量を

とり、前記と同様にして抄紙した。成紙について、インク浮ベサイズ度と Stöckigt 法サイズ度とを測定した。その結果は表 6 の通りである。

3. 考 察

PEI 自身はすでに紙に添加して湿潤強度を増加させる作用のあることは知られており、この場合はパルプに対して 0.5% 以上の量を添加しなければ効果がない。しかも乾燥強度には無関係である³⁾。

しかし本研究の結果により、紙力増強の目的でパルプスラリーに添加される物質に対して、きわめて少量 (0.5% 以下) の PEI を定着剤として加えることにより顕著な作用を示すことが明らかになった。

この作用は PEI の強力な陽イオン性による定着作用⁴⁾と、陰イオン性高分子化合物と PEI との複合体の形成⁵⁾による相乗作用の結果であると思われる。複合体生成の機構は前報¹⁾の場合 PEI と同じ形式によると考えられる。

デンプン誘導体、アルギン酸ナトリウムなどは、水中では微弱な陰イオン性を示すので、PEI と結合して複合体を形成しやすいが、PEI は強い陽イオン性⁵⁾があるために、PEI の量が少しでも過剰の場合はこの複合体は全体としてカチオン性を示し、その結果、アニオン性のパルプに吸着されるものと推量される。

本実験の条件下では、PEI の単独使用の場合³⁾と異なり、パルプに対して 0.5% 以上の添加は定着作用の上からは無意味で、むしろ有害である。またパルプスラリーの処理は中性またはアルカリ性でも十分効果があると推量され、硫酸アルミニウムの併用も可能であり、硫酸アルミニウム使用による欠点を成紙に与えることがないようである。

また PEI の強力なカチオン性はサイズ剤の定着にもきわめて有効なことが明らかにされた。

一般にロジンサイジングの場合にも、定着剤として硫酸アルミニウムが広く使用されており、その作用機構は、ロジンの微粒子とアルミナフロックとの複合体がパルプ繊維に定着するものと考えられている⁶⁾。パルプセルロースに微量に存在するカルボキシル基⁷⁾がこの複合体の定着する座を与えるものと考えられている。木材パルプの叩解によるフィブリル化は多くのこの座を生成するのに反して、化学繊維は化学的にも物理的にも安定で堅固な構造をもつから、フィブリル化も困難で陰イオン性も微弱である。そのためにロジンサイズの有効な定着が困難であると考えられる。

ところが PEI は強力なカチオン性の化合物であるために、硫酸アルミニウムに比較して遙かに少量で十

分にサイズ定着効果を示すことが予想される。しかし前報¹⁾で報告した結果によれば、PEI はロジン系サイズ剤の定着に対しては予期したほどの満足な効果は与えない。これは PEI の陽イオン性が強烈すぎてロジンの凝集粒子が巨大化し、満足なサイズが行なわれないものと思われる。あるいは分子量の関係かも知れないと思われ、この点については検討を要する課題である。

しかし、石油樹脂系サイズ剤⁸⁾を用いる場合は、表 5 および表 6 に見られるように非常に良好な結果が得られる。石油樹脂系サイズ剤は、一般に接着力はロジン系サイズ剤に匹敵し、撥水性はむしろロジン系サイズ剤に優るものであるが、硫酸アルミニウムを定着剤とした場合にはパルプへの定着性が劣る。これに対して本実験のごとく PEI を定着剤とするときには優秀な定着が行なわれることは非常に興味深いことである。しかも硫酸アルミニウムを定着剤に使用する場合は、パルプスラリーの pH が 5.5~4.0 の酸性の領域においてのみ効果があるが、PEI を使用するときには、これが中性またはアルカリ性でも差支えない。

また、現在市販の石油樹脂系サイズ剤⁸⁾は、一般の紙の場合には良好な撥水性を与えても、インクにじみの点でロジンよりもかなり効果が劣ることが欠点とされている。PEI を定着剤とするときに、この欠点が完全に除かれることは非常に重要な意義をもつものと思われる。

このように、PEI を紙力増強剤またはサイズ剤の定着に利用することは、さらに広い応用分野を開拓するものと思われる。

4. 総 括

紙力増強剤の定着剤として硫酸アルミニウムのかわりに PEI を用いると、ごく少量 (<0.5%) で著しい効果を示すことを見出した。これは PEI が紙力増強剤と反応して高分子量の複合体を形成し、PEI の陽イオン性が強力なために複合体は全体としてカチオン性を示し、陰イオン性のパルプ繊維によく吸着されるためであると思われる。パイプスラリーの処理が中性またはアルカリ性の場合でも十分効果があり、硫酸アルミニウムの併用も可能で、硫酸アルミニウム使用による欠点を成紙に与えることがなかった。

また PEI をサイズ剤の定着剤として利用しても有効であり、化学繊維のサイズ定着剤として優秀な効果が見られた。ことに石油樹脂系サイズ剤の定着に応用すると、従来の欠点であったインクにじみを完全に除くことが認められた。(参考文献は p21 につづけて掲載)

6. 結 語

Table 5 は今日ディファイブレータ方式により生産されている、種々のタイプのパルプを製造するに必要な木材、蒸気、動力、薬品の、おおよそについて示したものである。この表に示されている動力消費量は、蒸解、ディファイブレーション、およびリファイニングだけでなく、デパーキング、チップングなどの調木工程、スクリーニング、セントリクリーニング、ウェットマシンなどの抄造工程などを含めた全工程の動力消費量である。

今日種々のパルプがディファイブレータ方式により世界各地で年間 400 万トン生産されているが、その生

産量はさらに急速に伸びるとみられている。比較的经济的な工程と設備の簡易さで、高品質のパルプの製造が可能のため、この方法は広く知られるようになり、最近の亜硫酸パルプ化法へのリバイバルの一助となっている。

参 考 文 献

- 1) Andersson, O., Pulp & Paper International Aug. 1964
- 2) Evans, C. W., P.T.J. Aug. 24, 1959
- 3) Cederquist, K. N., Paper Mill News Mar. 9, 1964
- 4) P.T.J. Feb. 24, 1964
- 5) Asplund, A. & Reinhall R., P.P.I. Nov. 1963
- 6) 滝沢政治, 紙パ技協誌 Vol. 18 No. 12 (1964)
- 7) Wise, L. E., Wood Chemistry p. 773 (1944)

p 30 よりつづく

文 献

- 1) 町田, 吉井, 山田, 本誌 (紙パ技協誌), 19, 第 7 号 (1965)
- 2) 中村, “紙のサイズ”, p. 100, 北尾書籍 (1963)
- 3) W. Brecht, *Svensk Papperstidn.*, 50, No. 11B, p. 63 (1947)
- 4) H. Wilfinger, *Wochbl. Papierfabr.*, 76, 135 (1948); *Das Papier*, 2, 265 (1948); P. E. Trout, *Tappi.*, 34, 539 (1951)
- 5) E. J. Sheperd, J. A. Kitchenner, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2448
- 6) G. Jayme, W. Seidel, *Das Papier*, Heft 21/22, p. 500 (1957); R. G. Guide, *Tappi.*, p. 734, (Sep. 1959); R. W. Davison, *Tappi.*, 47, 609 (1969)
- 7) 町田, 本誌 5, 406 (1951)
- 8) 町田, 化学の領域, 18, 117 (1964); 吉井, 吉岡, 田淵, 本誌, 18, 161 (1964)

付記: 本研究に対してご援助を賜った星光化学工業株式会社の川本時雄博士に対して深甚の謝意を表する。

国内紙パ技術雑誌の主要記事

紙パルプ工業 4 月号

- 武井 洋児: ポリコーティングとコーティングの課題 P 9~13
- 吉岡 正明: 紙パルプ工業の技術援助契約とその背景 P 14~17
- 編集部: 紙, パルプ, 板紙, セロハン製造機械装置副資材関係技術提携一覧表(2) P 18~20
- 日本ゼオン: ラテックスによる紙加工 P 21~22
- 松井 満夫: 加工紙に必要な塗工剤と塗工方法の選択 P 32~34

紙パルプ技術タイムス 5 月号

紙加工機械資材特集

- 稲垣 寛: プラスチック・ラミネート紙の接着 P 13~18
- 辻 亮: ラテックス含浸紙の製造 P 19~22
- 編集部: 紙加工および紙加工品に関する主要海外文献録 (1960 年以降) P 23~25
- 石黒久三郎: 抄紙機の課論と実際 毛布の影響 P 26~30
- 堀 洗: 現代和紙製造技術講座, 故紙のパルプ化, 脱インキを伴うパルプ化 P 32~36
- 神鋼電気: SCR 静止レオナード方式による抄紙機セクショナルドライブの運転 P 37~43

紙パルプ技術タイムス 6 月号

RGP 法展望

- 中島 繁男: メカニカルパルプの動向と問題点 P 13~16
- 田辺 明朗: アメリカ, カナダにおける RGP の実施状況 P 17~31
- J. C. ショブリン: メカニカルおよびケミメカニカルパルプの製造におけるチップリファイニングの発展と現状 P 32~35
- 小林 昭訳: ダブルディスクリファイナーによる高級 GP 製造法 P
- 堀 洗: 現代和紙製造技術講座 脱インキによる故紙のパルプ他 P 51~56
- 石黒久三郎: 抄紙機の課論と実際 P 58~62
- 編集部: 台湾製紙工業の現状 P 68~73

製紙工業 5 月号

- 小泉 信義: 非木材パルプ資源 (29) P 19~23
- だんちく, とうもろこし, 大豆茎, 棉茎など
- 森谷 康平: 計装技術基礎講座 流量の測定 P 24~29