上質紙の填料添加についてのスウェーデンの最近の研究

—生産と品質について—

スウェーデン エカAB社 シェル・アンデルソン

ハンス・ラルソン

New Chemicals Systems for Filled Fine Paper

—Views on production and quality—

Kjell Andersson and Hans Larsson

Eka AB S-445 01 SURTE SWEDEN

本文は上質紙の抄紙機ワイヤー上のリテンションに関して Eka 社の最近の研究資料をスウェーデン大使館から提供をうけ翻訳したものである。

(門屋 卓)

1. 緒 言

この論文は抄紙時のリテンションを改善し、また紙の乾燥強度を向上させた高填料紙を製造するための新しい化学的手法について紹介している。すなわち、上質紙の製造においてカチオン性でんぷんとアニオン性のケイ酸とポリアクリルアミドとを混合し、上質紙の生産性と品質に及ぼす効果について行った Delax Fiber's PM 10 の操業試験を中心に説明している。

最近、製紙工業ではセルロース繊維に代替する材料について強い関心が持たれてきた。その主な理由は繊維成分を節減してパルプの価格をおさえることにある。そこで、紙に添加する填料の量を増加させることに強く関心が高まり、これに関する研究が推進されてきた。この研究の1例はスウェーデン林産研究所 (STFI) が行った高填料紙のプロジェクトである¹⁾。このプロジェクトの実験においてカチオン性でんぷんのような既存の紙力増強剤は填料内添紙の乾燥強度に大きな効果を及ぼすという基本的知見を得た。また、ポリアクリルアミドのようなアニオン性リテンション剤とでんぷんとを組合わせることによって填料とでんぷんとを強く保留させ大量の紙力増強剤 (4~5%) を加えることが可能であることが示された。このように添加量をも高めることによって研究室では50%の高い填料を持

ち、乾燥強度 (引張、Z方向強度) は15%の填料を含む最近の一般アンコーテッド紙と同程度の“超填料含有紙” (“super-filled” paper) が製造できた²⁾。

最近、また製紙薬品工業の面ではリテンションと乾燥強度を改良するため、マーケットを開発し進出が始まっている。その新しい試みの1例はカチオン性でんぷんとアニオン性のコロイド状ケイ酸とを組み合わせた系で、このシステムは現在多くの抄紙機に使用され実際に“超填料含有紙”が製造できることを大規模な工場実験において示されている。

しかし、カチオン性でんぷんとアニオン性リテンション剤をベースとした系を用いた場合、ドレネージや地合のような性質に及ぼす影響についての研究はまだ公表されていない。

そこで、この研究では乾燥強度やドレネージ、リテンション及び地合と種々の薬品系との影響を評価することを試みた。このような性質の変化を知ることは紙のメーカーにとって薬品系の価値を評価する上に極めて重要なことである。

2. 実験方法

2.1 薬 品

この研究において以下のような2つの異った化学薬品系が検討された。

- 1) カチオン性でんぷんとアニオン性ポリアクリルアミド
- 2) カチオン性でんぷんとアニオン性コロイド状ケイ酸

Fig. 1 Monomer silicic acid molecule.

Fig. 2 Colloidal silicic acid consists of spherical macromolecules.

カチオン性でんぶんは窒素含有量 0.35% のばれいしょを原料とし極めて高度にカチオン化したものである。このタイプのでんぶんは以下の2つの系列に用いられた。

使用したポリアクリルアミドは弱アニオン性で比較的高い分子量のものである。

アニオン性ケイ酸は15%の溶液では微小なコロイドで径は約 $50 \text{ \AA}$ である。このコロイドは四面体を形成し図1のように中心はシリコン原子で、4つの周辺は酸の原子である。この四面体は共有末端で連続し図2のような巨大な球状分子を形成している。弱酸性あるいは中性の状態では、この球、すなわちコロイドの性質はアニオン性で約 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ という高い比表面積を持っている。コロイド状のケイ酸の調成の原料は1~20の四面体で形成された微小なケイ酸塩イオンで出来たアルカリ性のケイ酸ナトリウム溶液である。

数千ケの四面体が細密に充填して出来上った球状巨大分子であるコロイドは酸性か中性かの状況の中で重合反応によって得られる。

この方法で注意深く調成され出来上った製品は完全な分子量分布と例えば荷電のような極めて一定の表面特性を持っている。

2.2 原料と紙の品質

試験は60%のカバ BKP と40%のマツ BKP のパルプに炭酸カルシウム(チョーク) 22.5%を加えた原

料について実施した。

工場実験で製造した紙はアルキルケテンダイマーでビータサイズし、サイズプレスは行わないアンコーテッド紙である。

工場実験中はブロークの配合は20%と一定にした。

2.2.1 マシン

この研究は実験用としてスウェーデン Deje の Delax Fiber PM 10 長網抄紙機を用いて行った。この抄紙機はエッシヤウイスの高乱流ヘッドボックス、2段のプレスセクションと54本のドライヤシリンダと1本のヤンキードライヤで構成され、抄速は $300 \sim 330 \text{ m/min}$ である。

2.2.2 薬品添加位置

カチオン性でんぶんはマシンチェストの前に添加し、アニオン性リテンション剤はプレッシュスクリーンの後で直接加えた。

2.2.3 他の薬品

pH を $7 \sim 7.5$ の範囲に一定に保つためワイヤピット内に硫酸を加え回流することを行った。消泡剤、スライムコントロール剤などの薬品は現在研究しているシステムに出来るだけ支障を来さないように最小の量に抑えた。

2.2.4 添加量

カチオン性でんぶんとアニオン性リテンション剤はリテンションの効果が最適になるよう添加した。図3はこの最適化の方法を図形化したものである。カチオン性でんぶんの量が最適の点では原質系の電気泳動の易動度はゼロに接近する。この添加量が少いと荷電はマイナスとなり、多いとプラスとなる。荷電した原質系では填料が反撥し合ってリテンションが悪くなる。

Fig. 3 The addition of anionic retention agent displaces the optimum retention to towards increased addition of starch.

○ 0% anjoniskt

△ 0.3% anjoniskt retentions medel

Fig. 4 The retention maximum in the test without anionic retention agent was 0.8% of the cationic starch added.

カチオン性のリテンション剤が存在すると最適点は多量でんぶんを添加する方に移ってゆく。このことは、多量のカチオン性でんぶんを荷電をゼロにするために必要となり繊維と填料のフロック中に多数の結合が生じるために全体のリテンション（シングルパス）の値が増加するという意味がある。

この理論の比較的よい証明は Delax Fiber PM 10 における実験結果によって得られている。図4はアニオン性リテンション剤を使わない場合のカチオン性でんぶんの添加量とリテンションの関係を示したものである。この場合、でんぶん添加量約0.8%でリテンションの最大値が得られている。

2.2.5 測定プログラム

種々の比率の薬品量の添加において以下の性質が測定された。

- (1) リテンション：“シングルパス”リテンションはヘッドボックス濃度と白水濃度とを測定して求めた。
- (2) 乾燥強度：引張強さ、Z方向強さ、引裂強さ及び表面結合強さ
- (3) ドレネージ：この性質は以下の3つのパラメータで特性づけた。
 - 速度
 - ワイヤー負荷（モータ電流、クーチ）
 - 真空度（ウェットサクシジョンボックス、ドライサクシジョンボックス及びクーチ）

試験中スチームゲージは作動しなかったのでスチーム消費量はドレネージ効率の尺度として用いなかった。しかし、別な評価の方法によってドレネージの効率を求める着想が得られた。

- (4) 地合：STFI の図形解析法を用いて測定した。この方法は紙の灰色の明暗の階調の変動を測定する

ものであり、一定面のシートに渡って灰色の階調の変動は試料の不均一性の尺度であり、理想的に均一なシートの変動はゼロである。

3. 結果

試験中極めて大量のデータが記録された。ここで示される図5、6は夫々の薬品系に対して評価され、図形として要約されたものである。円の中のマークは原料や紙の状態特性に及ぼす各薬品の影響を示したものである。円がオーバーラップしたところは2つの薬品の相互効果をそれぞれの薬品系に対して示したものである。

この場合、カチオン性でんぶんの添加量は1.5%と極めて高く、かなりの強い乾燥強度が得られた。アニオン性リテンション剤の添加量は荷電をゼロにして最大のリテンションになるよう選ばれた。アニオン性ポリアクリルアミドの場合0.1%の添加量を意味し、コロイド状ケイ酸では0.3%である。すなわち、前者はより強いアニオン性であることを意味する。

それぞれの性質の影響を低、中、高の3つに区分すると以下ようになる。

全リテンション：20~80%

乾燥強度：填料22.5%で25~35 Nm/gの引張強さを示す

地合：STFIの図形解析では170~10の値を示す

地合のよい紙は灰色の階調の変動が少く良い地合であるということを意味する。

ドレネージを定量化することは水位の区分が比較的ラフなので困難である。

3.1 コロイド状ケイ酸/カチオン性でんぶんシステム

このシステムでは高度のリテンションが得られる。ケイ酸やカチオン性でんぶんはそれぞれ独自では一定の添加量ではリテンションには影響を与えない。このことは、2つの薬品の間には相互作用があることを意味する。ドレネージについても同様な結果が見られ、またカチオン性でんぶんだけ添加すると引張強さやZ方向強さは明瞭に影響を与えるが、ケイ酸はプラスにもマイナスにも影響がない。

地合に関しては単独で薬品を加えた影響と比べて、この薬品系によってある程度マイナスの効果となる。このことは多分2つの薬品が作用して繊維-填料のフロック間の結合能力が増すためであろう。

3.2 ポリアクリルアミド/カチオン性でんぶんシステム

Fig 5

Fig 6

Fig. 5-6 Graphical presentation of the test run results.

The marking in the circles indicates the performance level of each chemical in respect of the chemicals is shown where the circles overlap.

以上述べたと同様に、リテンションという点ではアニオン性ポリマーとカチオン性でんぶんの相互作用がこの系に生じている。しかし、ドレネージの効果はケイ酸系の場合よりかなり少ない。これはケイ酸とでんぶん系と比較して抄紙速度が10%低下することを意味する。

カチオン性でんぶんの乾燥強度の増強効果は、一定量のアニオン性ポリアクリルアミドがある場合には減少する。前述の系と比較すると地合に対する影響はさらにマイナスの効果を示す。

4. 議 論

以上の研究結果からカチオン性でんぶんとアニオン性リテンション剤をベースとした紙力増強剤は紙と原質の特性にかなりの影響を与えそれはアニオン性成分

Fig. 7 The anionic polyacrylamide/starch system detracts from formation at high retention. This does not occur with colloidal silicic acid/starch.

の選択に依存することが分った。その最も大きな違いは地合、乾燥強度およびドレネージである。

図7に2つのシステムのリテンションと地合との関係を示した。この結果はカチオン性でんぶんとアニオン性ポリアクリルアミドの共用はリテンションが高い場合、地合を悪くすることを示している。これは、コロイド状ケイ酸とカチオン性でんぶんを用いた場合には生じない。

また、引張強さに及ぼすポリアクリルアミドのマイナスの効果は地合がかなり悪くなるために起きるのではないかと考えられる。図8は2つのでんぶんの添加条件に対して地合と引張強さとの関係を示した。

Fig. 8 The tensile strength deteriorates with reduced formation. Formation in accordance with the STFI graphical analysis technique.

- △ 1.5% Katjon. Stärkelse
- 1.0% Katjon. Stärkelse Fyllmedelshalt: 22.5%

この結果から機能的な紙力増強剤は物質的には地合を悪くしないことを意味する。大量のカチオン性でんぶんがコロイド状ケイ酸の存在下で加えられると、リテンションを高め、乾燥強度を強め、ドレネージが改善され一応の地合の紙が得られる。このような関係のもとでケイ酸系のユニークな性質はコロイド状ケイ酸の固有な物理的性質によってもたらされている。ポリアクリルアミドのような hidrocarbon をベースとした物質は長鎖状の分子で水溶液中では濃度や塩の含有量などの多くの因子に依存する形態で出来ている。

一方、コロイド状ケイ酸は変形しない3次元の巨大分子である。

ある理論によればでんぶんのゾル中のカチオン性グループに対する僅かのコロイド (50Å) の効果は比較的高いとされている。このことは、フロキュレーションの過程に比較的小さく密なフロックが発生し地合やドレネージを高めていることを意味している。リテンション剤の微視的物性と例えばフロックの寸法や構造などの製紙原料についての微視的物性特性との関係を一層深く研究することが緊急の研究課題であろう。

ケイ酸システムの工場への利用

アニオン性コロイド状ケイ酸は Compozil システムにおける BMA の設計の下で Eka AB で開発した。

このケイ酸システムは現在西ヨーロッパと米国の15の紙、板紙工場で使われている。研究で述べられた効果はこのシステムを用いて3年間の実動データの中から提出したものである。コロイド状ケイ酸とカチオン性でんぶん系は製紙原料と紙に多くの有効な特性を与える。リテンション、乾燥強度及びドレネージに関する特性は薬品の添加量を変えることによって種々の品質の紙の固有の要求を最大限満足させるようにできる。したがって薬品系の全コストは適応範囲によるが紙トン当たり 15~70 Skr (スウェーデンクローネ) になる。これは上質紙の工場において乾燥強度を低下させずに填料を10%増大したとすると原料コストは紙トン当たり 200~300 Skr 減少し同時に抄紙機の操作性を増大することができることを意味する。一方、生産性を高めようと考えている板紙やライナーのメーカーはドレネージを改善することができる。プレスでの固形分量は1~2%上昇し有益な増収が生れる。これは板紙で 50~300 Skr/t の生産利益となる。

カチオン性でんぶんとコロイド状ケイ酸との併用は Eka AB で特許化されている。

参考文献

- 1) Ingrid Fineman, Svensk Papperstidning, (1983): 10, 40.
- 2) Lindstrom and Petter Kolseth, Paper. (1983): 5, 34.