ファインと紙力剤のリテンションに影響を及ぼす因子の解析

日本製紙株式会社 技術研究所 小野 裕司, 宮西 孝則

The Effect of Wet-end Parameters on the Retention of Fines and Dry Strength Agent

Hiroshi Ono and Takanori Miyanishi

Pulp and Paper Research Laboratory,
Nippon Paper Industries Co., Ltd.

小野裕司

宮西孝則

Much research has been done to find a correlation between different wet-end parameter measurement and optimum papermaking without universal applicability. We investigated the effect of several wet-end parameters on the retention of fines and dry strength agent. Zeta potential and total organic carbon correlated well with fines retention when alum and pDADMAC were used as a coagulant. At a certain neutralization of total cationic demand, maximum adsorption of dry strength agent was obtained. It was postulated that accessibility of polymer into the fiber pore was different between retention aid and dry strength agent because of its molecular weight.

It is of interest to consider the kinetics of coagulant adsorption on the anionic trash and the fibers and to compare it to the collision frequencies between these particles. The aluminum ion adsorption on the anionic trash was favoured over the adsorption on the fibers. Conversely, the pDADMAC adsorption on the anionic trash was preferred over the adsorption on the fibers. These theoretical results agreed well with experimental results. In the case of alum, anionic trash was neutralized before the fiber, while the pDADMAC neutralized the fiber before anionic trash.

Keywords : Anionic trash, Collision Frequency, Alum, pDADMAC, Coagulant, Retention, Cationic demand, Zeta potential

分類 : W₆ 紙力増強剤, W₁₀ 収率向上剤・歩留向上剤, L₀ その他

1. 緒 言

抄紙機のウェットエンドにはパルプ由来のリグニン、ヘミセルロース、樹脂酸、脂肪酸、トリグリセリドなどのリテンション阻害物質が多量に存在し、リテンションの阻害要因になっていることが知られている。こ

れらの阻害物質の指標として、ゼータ電位、電導度、全有機炭素 (TOC)、カチオン要求量、UV 吸光度、濁度等があるが、統一した見解や普遍的な理論を導き出すには到っていない。

例えば、パルプの電荷が操業条件に及ぼす影響については、以下のような様々な報告がなされている。

Strazdins¹⁾は、硫酸バンドの添加あるいはポリアミンを添加した後にカチオンPAMの歩留向上剤を添加し、パルプ表面電荷を等電点に近づけることにより、ろ水度が最適になることを報告している。また、Strazdins²⁾は、硫酸バンドのカチオン電荷密度が水酸化ナトリウムの添加量やアルミニウムイオン濃度、インレット温度に影響されることを報告している。Trksak³⁾は硫酸バンドやポリアルミニウムクロリド (PAC) のカチオン電荷密度はpH 7.5では経時的に減少し、硫酸バンドの場合は60分でほとんど消滅し、PACは減少速度が遅いことを示している。Farley⁴⁾は共存イオンが硫酸バンドのカチオン化度に及ぼす影響について検討し、Ca²⁺イオンが存在すると硫酸バンドの等電点が高pH側にシフトすることを報告している。PattonとLee⁵⁾は中性上質紙工場でのリテンションやサイズ度が低下し、サイズプレス断紙が多発した原因を調査した結果、ウエットエンドのパルプ電荷が陽転していたことを見出し、ヘッドボックスのパルプのカチオン要求量を0~5 $\mu\text{eq/L}$ にすることによりサイズ度を最適化できたと報告している。St.John⁶⁾は抄紙機のフォーミングセクションとワイヤーセクションでデポジットの発生や紙の穴や欠陥が多発してリテンションが変動した原因がブロークシステムのカチオン要求量の変動に起因することをつきとめ、ブロークシステムの処理方法を変更して抄紙機の操作性を安定させたことを報告している。Brouwer⁷⁾は、ろ液の電荷とパルプの表面電荷をそれぞれ、カチオン要求量とゼータ電位として測定し、それらの値をゼロに近づけることがウエットエンドを安定させるために重要であることを報告している。Sanders⁸⁾は、地合の変動と断紙の発生の原因がヘッドボックスのゼータ電位の変動に起因するので、信頼性の高いオンライン電荷測定機器を開発してゼータ電位を制御する必要があることを主張している。Penniman⁹⁾は、オンライン流動電位計を開発し、ヘッドボックスの流動電位の変動幅と断紙の発生頻度に相関があることを報告している。また、オンラインの流動電位は既にコートブロークの電荷の制御に使用されており、コートブローク由来の操業変動が軽減されたことを報告している。Bley¹⁰⁾はオンラインカチオン要求量測定装置により、カチオン要求量をゼロ付近に制御することで用紙の印刷適性が向上したこと、カチオン要求量とワンパスリテンションには相関が見られたこと、白水の電荷が若干アニオン傾向の場合にカチオン要求量の変動が減少し、スポット数や断紙数が劇的に減少したことを報告している。

以上のように、パルプの電荷と操作性に関しては

様々な報告があるが、各種ウエットエンドパラメーターがファインリテンションや紙力剤の定着率に及ぼす影響について統一した見解がない。そこで、ファインの量が多いGPを主体としたパルプに、硫酸バンドとカチオンPAMを使用したシングルポリマーシステムとpDADMACとカチオンPAMを使用したデュアルカチオンシステムのモデル実験を行い、ファインリテンションと紙力剤定着率を最適化するウエットエンド指標を調査した。

2. 実験

2.1 試料

硫酸バンド：硫酸アルミニウム 14~16 水和物、和光純薬工業(株)

pDADMAC：Alcofix 182, 協和産業(株)

歩留向上剤：DR-1500, ハイモ(株)

カチオン澱粉：Cato-F, 王子コーンスターチ(株), 電荷密度 0.6 meq/g

PAM系モデル紙力剤：田中¹¹⁾らの方法によりPAMをホフマン変性した後にダンシルクロリドで蛍光修飾した。電荷密度 1.1 meq/g

PCC：アルパカ HO, SMI

2.2 各種ウエットエンドパラメーターがリテンションに及ぼす影響

晒 DIP 60%, 晒 TMP 20%, 晒 GP 10%, 針葉樹晒 KP 10%, PCC 5% から構成される 0.5% のパルプサスペンションを準備した。500 ml のパルプを 1,000 rpm で攪拌しながらダイナミックドレネージャー (DDJ) でファインリテンションを測定した。本実験では凝結剤として、硫酸バンドを 0~4.0%, pDADMAC を 0~1.2% 添加し、凝集剤としてカチオン PAM を 300 ppm 添加した。DDJ で採取した白水は ZetaSizer 3 (MALVERN) によるゼータ電位の測定に使用し、更に 5 B のろ紙でろ過した後に、CHARGE ANALYSER II (RANK BROTHERS Ltd.) でカチオン要求量を、UV-265 FS (島津製作所(株)) で濁度と UV 吸光度を、CBVP-2 (協和界面科学(株)) で表面張力を、CM-30 V (東亜電波工業(株)) で電導度を、TOC-5000 (島津製作所(株)) で全有機体炭素 (TOC) を測定した。

2.3 カチオン澱粉定着率の測定

晒 DIP 60%, 晒 TMP 20%, 晒 GP 10%, 針葉樹晒 KP 10%, PCC 10% から構成される 0.5% のパルプサスペンションを準備した。200 ml のパルプを 1,000 rpm で 15 秒間攪拌した後に硫酸バンドを 0~4.8% 添加し、15 秒後にカチオン澱粉を 0.5% 添加したもの、

同様な添加スキームで硫酸バンドの代りにpDAD-MACを0~0.48%添加し,15秒間攪拌した後にカチオン澱粉を0.5%添加したものをそれぞれ5Bのろ紙でろ過してパルプマットを作成した。0.2gのパルプマット紙料を秤量し,バイオセンサーBFDP(王子計測機器株)で紙中澱粉量を定量して定着率を計算した。

2.4 PAM系モデル紙力剤定着率の測定

カチオン澱粉と同様の添加スキームで,カチオン澱粉の代りにPAM系モデル紙力剤を0.2%添加し,15秒攪拌した後に5Bのろ紙でろ過したろ液を採取し,Fluorometer model 450 (TURNER)により,励起波長360nmを用い,蛍光波長515nm以上を検知し,予め作成した検量線から定着率を決定した。PAM系モデル紙力剤の合成は,田中ら¹¹⁾の方法を用い,PAMをホフマン変性した後に,タンシルクロリドで蛍光修飾した。パルプのろ液中のPAM系モデル紙力剤濃度を測定する場合には,溶存リグニンなどの蛍光物質の影響を受けるので,蛍光修飾していないカチオンPAMを蛍光修飾したカチオンPAMと同量添加したろ液を比較試料として使用した。

3. 結 果

3.1 硫酸バンドを凝結剤として使用した場合のファインリテンションと各種ウェットエンドパラメーターの関係

硫酸バンドを凝結剤として0~4.0%使用した場合のファインリテンション及び各種ウェットエンドパラメーターの変化を表1に示した。硫酸バンドの添加に従って,ファインリテンションは48%から84%まで直線的に上昇した。ゼータ電位は硫酸バンドの添加により,直線的に増加した。しかしながら,4%の添加でもゼータ電位は-16.6mVから-13.9mVへと上昇幅は僅かであった。カチオン要求量は硫酸バンドの0.25%の添加により急激に低下し,それ以上添加しても殆ど変化しなかった。TOCは硫酸バンドの0.25%の添加により急激に減少し,それ以上添加した場合には緩やかに減少した。硫酸バンド4%の添加によるTOCの減少率は40%であった。UV吸光度は硫酸バンドの添加により直線的に減少した。4%の添加によるUV吸光度の減少率は50%であった。濁度は,UV吸光度と同様に,硫酸バンドの添加によ

Table 1 Coagulant additive effect on the several wet end parameters

a. Alum										
Dosage %	Retention aid ppm	Zeta potential mV	pH	Conductivity μ S/cm	TOC mg/l	Surface tension mN/m	UV adsorption	Turbidity FTU	Cationic demand μ eq/l	Retention %
0.00	300	-16.6	8.0	38.8	74	63.5	0.37	0.15	152	47.5
0.25	300	-16.5	8.0	39.1	60	61.0	0.35	0.11	39	56.0
0.50	300	-15.9	7.9	36.3	58	60.7	0.33	0.10	46	57.8
1.00	300	-15.8	8.0	35.5	57	61.5	0.32	0.11	18	62.2
2.00	300	-15.2	7.7	37.4	48	59.4	0.28	0.04	25	71.4
4.00	300	-13.9	7.7	35.7	44	63.1	0.25	0.03	31	84.2
b. pDADMAC										
Dosage %	Retention aid ppm	Zeta potential mV	pH	Conductivity μ S/cm	TOC mg/l	Surface tension mN/m	UV adsorption	Turbidity FTU	Cationic demand μ eq/l	Retention %
0.00	300	-16.6	8.0	38.8	74	63.5	0.37	0.15	152	47.5
0.05	300	-16.4	7.8	53.2	50	63.1	0.33	0.10	162	86.4
0.10	300	-14.1	7.8	52.6	52	56.8	0.32	0.04	167	84.0
0.20	300	-10.8	7.8	53.0	48	59.6	0.29	0.08	177	91.3
0.40	300	-0.8	7.9	53.4	49	65.4	0.28	0.05	81	84.0
0.80	300	10.2	8.0	54.7	50	65.5	0.23	0.04	94	75.7
1.20	300	16.4	8.0	55.3	59	59.4	0.18	0.04	7	67.0

り直線的に減少した。4%の添加による濁度の減少率は80%であった。電導度と表面張力は硫酸バンドを添加しても殆ど変化しなかった。ファインリテンションとウェットエンドパラメーターの相関を単回帰分析したところ、ファインのゼータ電位、TOC、UV吸光度、濁度とファインリテンションの間には強い相関($R^2 > 0.85$)が見られ、標準化した後の単回帰係数はいずれも高く、ファインリテンションを説明する指標になるものと思われる(表2)。

3.2 pDADMACを凝結剤として使用した場合のファインリテンションと各種ウェットエンドパラメーターの関係

pDADMACを凝結剤として0~1.2%添加した場合のファインリテンション及び各種ウェットエンドパラメーターの変化を表1に示した。pDADMACの添加に従って、ファインリテンションは48%から91%まで上昇し、0.4%以上の添加でファインリテンションは徐々に減少した。pDADMACの場合には、ファインリテンションを最大にする最適な添加量が存在する。ゼータ電位はpDADMACの添加に伴い直線的に上昇し0.4%以上の添加では陽転した。ゼータ電位が-10 mV付近でファインリテンションが最大になった。カチオン要求量はpDADMACの添加が0.2%までは殆ど変化が見られず、ゼータ電位が等電点に近づ

いてからカチオン要求量が減少した。ろ液のカチオン要求量が最小になるpDADMACの添加量とファインリテンションを最大にする添加量は一致しなかった。TOCとファインリテンションには高い相関が見られた(図1)。UV吸光度と濁度はpDADMACの添加に伴い緩やかに減少し、繊維の表面電荷が中和された後にも更に減少した。UV吸光度と濁度が最小になるpDADMACの添加量とファインリテンションを最大にする添加量は一致しなかった。電導度はpDADMACの添加により39 μ S/cmから53 μ S/cm以上に

Fig.1 Relationship between fine retention and total organic carbon of filtrate

Table 2 Correlation between fine retention and several wet-end parameters

1) Alum		
	R^2	Single correlation coefficient
Zeta potential	0.95	0.98
Conductivity	0.50	-0.06
TOC	0.87	-0.93
Surface tension	0.05	-0.07
Cationic demand	0.37	-0.64
UV absorption	0.97	-0.98
Turbidity	0.89	-0.95
2) pDADMAC		
	R^2	Single correlation coefficient
Zeta potential	0.01	-0.05
Conductivity	0.56	0.00
TOC	0.91	-1.30
Surface tension	0.04	-0.11
Cationic demand	0.07	0.14
UV absorption	0.01	-0.07
Turbidity	0.25	-0.46

上昇したが、それ以上添加しても電導度の変化は見られなかった。表面張力はpDADMACを添加しても殆ど変化しなかった。

ファインリテンションとウェットエンドパラメータの単相関を解析したところ、TOCとファインリテンションには強い相関 ($R^2=0.91$) が見られ、標準化後の単回帰係数も-1.30と高く、ファインリテンションの変動を示す指標になるものと思われる (図1)。また、ゼータ電位が-10 mV付近でファインリテンションが最大になるので、ファインリテンションを最大にするにはゼータ電位を最適化する必要があると思われる (図2)。

3.3 パルプ電荷と紙力判定着率の関係

3.3.1 パルプ電荷とカチオン澱粉定着率の関係

硫酸バンドを添加しない場合には、カチオン澱粉の定着率は75%と低いが、硫酸バンドを0.2~1.6%添

加することにより、カチオン澱粉の定着率は90%まで向上した。硫酸バンドの添加率を更に増加させるとカチオン澱粉の定着率は低下した (図3)。pDADMACを単独添加した場合は硫酸バンドと同様の傾向を示し、pDADMACの添加量が0.08%の場合に、カチオン澱粉の定着率は100%と最大になり、pDADMACを更に添加するとカチオン澱粉の定着率は減少した (図4)。カチオン澱粉定着率を最大にするゼータ電位が存在したが、凝結剤の種類により異なっており、硫酸バンドの場合は-15 mV、pDADMACの場合は-10 mVであった (図5)。一方、いずれの凝結剤を使用した場合にも全カチオン要求量 (TCD) が220~200 $\mu\text{eq/l}$ の場合 (TCDの10~20%が中和) にカチオン澱粉の定着率が最大になり、TCDが更に減少するとカチオン澱粉の定着率も減少する傾向にあった (図6)。TCDはパルプとろ液のカチオン要求量を合計したパ

Fig. 2 Relationship between fine retention and zeta potential

Fig. 3 The effect of alum on the adsorption of cationic starch onto the fiber

Fig. 4 The effect of pDADMAC on the adsorption of cationic starch onto the fiber

Fig. 5 Relationship between zeta potential and the adsorption of cationic starch onto the fiber

ルブ全体のカチオン要求量である。これらの結果から、カチオン澱粉の定着率を最適化するには、ゼータ電位よりも TCD が適しており、TCD の 10~20% 中和された場合に最大になることが示された。カチオン澱粉の表面電荷は弱カチオンであるので、パルプの表面電荷が中和されすぎると定着率が減少し、また、アニオントラッシュが存在しても定着率は減少するために、TCD の最適な中和率が存在するものと思われる。

3.3.2 パルプ電荷と PAM 系モデル紙力剤定着率の関係

硫酸バンドを添加していない場合は、PAM 系モデル紙力剤の定着率が 5% と非常に低かったが、硫酸バンドを添加するに連れて PAM 系モデル紙力剤の定着率は増加し、3.6% の添加で 100% に達した。更に硫酸バンドを添加すると PAM 系モデル紙力剤の吸着

量は減少した (図 7)。pDADMAC を添加した場合は、添加量と共に定着率が増加する傾向にあった (図 8)。

硫酸バンドを凝結剤として使用した場合にはゼータ電位が -11 mV の時に PAM 系モデル紙力剤の定着率が 100% に達した。また、pDADMAC を凝結剤として使用した場合にはゼータ電位が -6 mV 以上の時に PAM 系モデル紙力剤の定着率が 100% に達した (図 9)。このように、凝結剤の種類によって最大定着率を示すゼータ電位は異なっていた。一方、PAM 系モデル紙力剤の定着率を最適化する指標として全カチオン要求量 (TCD) を考えると、硫酸バンドを添加した場合には TCD が $167\text{ }\mu\text{eq/l}$ の時 (TCD の 30% が中和) に、pDADMAC を添加した場合には TCD が $148\sim 190\text{ }\mu\text{eq/l}$ の時 (TCD の 20~40% が中和) に PAM 系モデル紙力剤の定着率が 100% になった。従って、

Fig. 6 Relationship between total cationic demand and the adsorption of cationic starch onto the fiber

Fig. 7 The effect of alum on the adsorption of fluorescence labeled cationic PAM onto the fiber

Fig. 8 The effect of pDADMAC on the adsorption of fluorescent labeled cationic PAM onto the fiber

Fig. 9 Relationship between zeta potential and the adsorption of fluorescent labeled cationic PAM onto the fiber

PAM系モデル紙力剤の定着率最適化するには、ゼータ電位よりも全カチオン要求量が適しており、全カチオン要求量の約30%が中和された場合に定着率が最大になった(図10)。PAM系モデル紙力剤(1.1 meq/g)はカチオン澱粉(0.6 meq/g)よりもカチオン電荷密度が高いので、パルプの表面電荷が中和されてもパルプ表面に強固に吸着できる。従って、パルプ全体の電荷が中和されると共に、アニオントラッシュの電荷が完全に中和されることにより定着率が最大になるものと思われる。

4. 考 察

4.1 衝突頻度の計算¹²⁾

繊維とカチオン性高分子の二成分のモデル系を考え

Fig.10 Relationship between total cationic demand and the adsorption of fluorescent labeled cationic PAM onto the fiber

た場合、衝突頻度は以下の式で表現される。

$$f = K_{fp} \cdot N_f \cdot N_p \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 K_{fp} は速度定数、 N_f は単位体積の繊維数、 N_p は単位体積のカチオン性高分子数である。

繊維とカチオン性高分子が衝突することによりカチオン性高分子が吸着すると仮定する。この時、吸着していないカチオン性高分子の数 N は以下の式に従い減少する。

$$-dN/dt = K_{fp} \cdot N \cdot N_f \quad \dots\dots(2)$$

繊維の数は変化しないので、 N_f を定数として扱える。従って、式(2)を積分すると以下の様になる。

$$-\ln(N/N_0) = K_{fp} \cdot N_f \cdot t \quad \dots\dots(3)$$

ここで、 N_0 は単位体積のカチオン性高分子数の初期値である。

従って、単位体積のカチオン性高分子数が初期値の半分($N = N_0/2$)になる時間 $t_{1/2}$ は以下の式で表現される。式(3)に示される様に、この値は速度定数に反比例するので、 $t_{1/2}$ が小さいほど衝突頻度が高い。

$$t_{1/2} = (\ln 2) / (K_{12} \cdot N_f) \quad \dots\dots(4)$$

速度定数 K_{12} は、Smoluchowski¹³⁾のperikinetick式(ブラウン運動による衝突)とorthokinetic式(シアアによる衝突)で計算される。

$$K_{12} = (2kT/3\eta) [(a_1 + a_2)^2 / (a_1 a_2)] \quad \text{perikinetick} \dots\dots(5)$$

$$K_{12} = 4/3 G (a_1 + a_2)^3 \quad \text{orthokinetic} \dots\dots(6)$$

ここで、 a_1 、 a_2 は粒子径、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η は分散媒の粘度で一般的な抄紙系では $2kT/3\eta$ は $3 \times 10^{-18} \text{m}^3/\text{s}$ 、 G はシアレベルで、一般的な抄紙系では $100 \sim 1,000 \text{s}^{-1}$ である¹⁴⁾。

Table 3 Experimental conditions

	Concentration (%)	Particle radius (nm)	Number of particles (m^{-3})
Pulp	0.45	55,000	4.5×10^{10}
Anionic trash	0.0024	100	1.3×10^{16}
pDADMAC	0.00025	10	
Al^{3+}	0.0013	0.054	

Table 4 Half time $t^{1/2}$ in seconds for collisions among coagulant, fiber and anionic trash

		Perikinetick (s)	Orthokinetic (s)
Al^{3+}	Fiber	4.9	0.28
Al^{3+}	Anionic trash	0.0093	156
pDADMAC	Fiber	934	0.28
pDADMAC	Anionic trash	1.5	156

本実験の条件を表3に示す。平均繊維長を1 mm、粗度を1.0 mg/mとし、繊維幅15 μm と仮定して、同体積の球の粒径として粒径を計算し速度定数を決定した。アニオントラッシュ濃度は、コロイド滴定値のpDADMAC濃度に相当すると仮定して計算し、粒径は文献値の0.1 μm ¹⁵⁾を使用した。pDADMACの粒径は分子量60万のPEIの慣性半径二乗平均と同等であると仮定し10 nmとした¹²⁾。アルミニウムのイオン半径は文献値の0.0535 nmを使用した¹¹⁾。実験条件のシェアレベルはSwerin¹⁷⁾らの仮定と同様に $G=400\text{s}^{-1}$ を使用した。一般的に、乱流にさらされる場合は、粒径が1.0 μm 以上の粒子はorthokinetic式に従い、1.0 μm 以下の粒子はperikinetic式に従うことが知られている¹⁷⁾。前述の式(7)~(9)を使用して計算した $t^{1/2}$ を表4示す。計算の結果、硫酸バンドのアルミニウムイオンはアニオントラッシュ ($t^{1/2}=0.0093\text{ s}$) に先に吸着し、その後に繊維 ($t^{1/2}=0.28\text{ s}$) へ吸着する結果が得られた。従って、硫酸バンドの添加に伴い、アニオン

トラッシュの電荷が中和(カチオン要求量の減少)された後に、繊維の表面電荷が中和(ゼータ電位の上昇)されるものと思われ、本実験結果と一致した。一方、pDADMACを添加した場合は、pDADMACが繊維 ($t^{1/2}=0.28\text{ s}$) にまず吸着し、その後にアニオントラッシュ ($t^{1/2}=1.5\text{ s}$) へ吸着する結果が得られた。従って、繊維の表面電荷が中和された後に、アニオントラッシュの電荷が中和されるものと思われ、本実験結果と一致した(図11, 12)。

4.2 ゼータ電位と全カチオン要求量の関係

パルプの表面電荷の表現方法には、ゼータ電位とカチオン要求量が存在する。ゼータ電位はコロイド粒子表面の固定層と拡散層の間の電位を表現しており、真の表面電位の ψ 電位を近似している。一方、カチオン要求量は、カチオン性高分子の吸着量に相当する単位量当たりの電荷を表しており、使用するカチオン性高分子や分子量によって測定値が異なることが知られている¹⁸⁾。図13は硫酸バンドとpDADMACを添加した場合のゼータ電位と全カチオン要求量の変化を比較したものである。全カチオン要求量が減少すると共にゼータ電位は直線的に上昇したが、その傾きは凝結剤の種類により異なっていた。pDADMACの場合は、ゼータ電位の上昇率は高かったが、全カチオン要求量の減少率は低かった。一方、硫酸バンドの場合は、逆に全カチオン要求量の減少率は高かったが、ゼータ電位の上昇率は低かった。Winter¹⁸⁾らは、分子量6,000の3,6-ioneneと分子量150,000のpDADMACを比較した場合にセルロース表面へのアクセシビリティが異なるために、pDADMACの飽和吸着量が3,6-ioneneよりも少ないことを示している。これは、分子量の小さい3,6-ioneneのほうが、繊維の内部に浸透し易く、pDADMACは繊維の最表面に吸着し易いことを意味している。同様な理由で、図14のa)に

Fig. 11 The effect of Alum on cationic demand of filtrate and zeta potential

Fig. 12 The effect of pDADMAC on cationic demand of filtrate and zeta potential

Fig. 13 Relationship between total cationic demand and zeta potential

a) Adsorption of coagulants onto the fiber surface

b) Adsorption of retention aid onto the fiber surface after treated with coagulant

c) Adsorption of dry strength agent onto the fiber surface after treated with coagulant

Fig. 14 Adsorption topography of coagulant, retention aid, and dry strength agent onto the fiber surface

示したように、アルミニウムイオンはpDADMACと比較してイオン半径が小さいので繊維表面のフィブリル内部まで浸透するが、分子量の高いpDADMACはフィブリルの先端に吸着し内部にはそれ程浸透しないものと考えられる。このようにpDADMACは繊維の最表面に吸着し易いが繊維全体を中和できないので、ゼータ電位を効果的に上昇させるが、カチオン要求量を減少させる効果が低いものと思われる。一方、アルミニウムイオンは繊維内部まで浸透し易いので、カチオン要求量を効果的に減少させるが、ゼータ電位を上昇させる効果が低いものと思われる。図15に示したように、リテンションを最適化する指標にゼータ電位が適しており、全カチオン要求量が適していないのは、歩留向上剤の分子量は数百万と大きいために、フィブリル間に浸透することなく、繊維の最表面に吸着するためであると思われる。一方、紙力剤の場合は、分子

Fig. 15 Relationship between total cationic demand and fine retention

量が数十万と小さく、フィブリル間に浸透できるので、パルプの最表面の電荷状態を表現しているゼータ電位よりは、パルプ全体の電荷の状態を表現している全カチオン要求量が紙力剤の定着率を最適化する指標になるものと思われる。

5. 結 言

(1) 硫酸バンドを凝結剤として使用した場合にファインリテンションを最大にするには、ゼータ電位を約 -10 mV に近づけ、TOC や UV 吸光度、濁度を最小にすることが重要である。

(2) pDADMAC を凝結剤として使用した場合にファインリテンションを最大にするには、ゼータ電位を約 -10 mV に近づけ、TOC を最小にすることが重要である。

(3) 衝突頻度の計算から、アルミニウムイオンはアニオントラッシュに吸着した後に繊維に吸着するが、pDADMAC は繊維に吸着した後にアニオントラッシュに吸着することが示された。この結果は本実験結果や Brouwer¹⁹⁾ の実験結果と一致する。この様に凝結剤の種類によってアニオントラッシュと繊維に対する衝突頻度が異なるために、ろ液のカチオン要求量を測定してもファインリテンションを最適化する指標にはならず、繊維の表面電荷密度を表現しているゼータ電位がファインリテンションを最適化する指標になるものと考えられる。

(4) カチオン澱粉や PAM 系紙力剤の定着率を最適化する指標には、ゼータ電位ではなく、パルプ全体のカチオン要求量が指標になる。パルプ全体の電荷の 10~20% が中和されている場合にカチオン澱粉の定着率が最大になり、約 30% が中和されている場合に PAM 系紙力剤の定着量が最大になった。歩留向上剤は分子量が大きいために、パルプの最表面に吸着するのでファインリテンションを最適化するにはゼータ電位が指標と考えられる。それに対し、紙力剤は分子量が小さいために、フィブリル内部へも吸着するのでパルプ全体のカチオン要求量が紙力剤定着率を最適化する指標になるものと思われる。

引用文献

- 1) Strazdins, E., TAPPI 1976 Papermakers Conference Preprints, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 45
- 2) Strazdins, E., TAPPI 1986 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 315
- 3) Trksak, R. M., TAPPI 1990 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 229
- 4) Farley, C. E., TAPPI 1992 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 267
- 5) Patton, P. A., and Lee, D.T., TAPPI 1993 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 558
- 6) St. John, M. R., and Gallagher, T. M., TAPPI 1992 Papermakers Conference, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 479
- 7) Brower, P. J., Tappi J. 74 (1)170 (1991)
- 8) Sanders, N. D., and Schaefer, J. H., Alkaline Papermaking : a TAPPI PRESS anthology of published papers. 1982-1992, p. 75
- 9) Penniman, J. G., TAPPI 1992 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 457
- 10) Bley, L., TAPPI 1997 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 297
- 11) Tanaka, H., and Wegberg, L., J. Polymer Science : Part B Polymer Chemistry 27 : 4329 (1989)
- 12) Alince, B., Tappi J. 79 (3)291 (1996)
- 13) Smoluchowski, M. J., J. Physics Chemistry 92 : 129 (1917)
- 14) Tam Doo, D. A., Kerekes, R. J., and Pelton, R. H., J. Pulp Paper Science 10 (4)J 80 (1984)
- 15) Wegberg, L., Nordic Pulp and Paper Research J. 6 (3)127 (1991)
- 16) 鈴木周一, 向上光昭, 化学ハンドブック, p 235
- 17) Swerin, A., and Odberg, L., 11 th Fundamental Research Symposium, Cambridge, 1997, Vol. 1 p. 265
- 18) Winter, L., Wegberg, L., Odberg, L., and Lindström, T., J. Colloid Interface Science, 111 (2) : 537 (1986)
- 19) Brouwer, P. H., TAPPI 1990 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p 19

(受理 : '99. 12. 2)

品製造時の環境負荷データの整備等が今後の課題として明らかになった。

(本文 84 ページ)

ファインと紙力剤のリテンションに影響を及ぼす因子の解析

日本製紙株式会社 技術研究所 小野 裕司、宮西 孝則

抄紙機のウェットエンドにはパルプ由来のリグニン、ヘミセルロース、樹脂酸、脂肪酸、トリグリセリドなどのリテンション阻害物質が多量に存在し、リテンションの阻害要因になっていることが知られている。これらの阻害物質の指標として、ゼータ電位、電導度、全有機体炭素 (TOC)、カチオン要求量、UV 吸光度、濁度等があるが、統一した見解や普遍的な理論を導き出すには到っていない。そこで、ファイン系の量が多い GP を主体としたパルプに、硫酸バンドとカチオン PAM を使用したシングルポリマーシステムと pDADMAC とカチオン PAM を使用したデュアルカチオンシステムのモデル実験を行い、ファインリテンションと紙力剤定着率を最適化するウェットエンド指標を調査した。更に、Smoluchowski の perikinetic 式 (ブラウン運動による衝突) と orthokinetic 式 (シェアーによる衝突) から、乱流下における、凝結剤とアニオントラッシュ、及び繊維への衝突頻度を計算し、理論的な裏付けをした。

硫酸バンドを凝結剤として使用した場合にファインリテンションを最大にするには、ゼータ電位を約 -10 mV に近づけ、TOC や UV 吸光度、濁度を最小にすること、pDADMAC を凝結剤として使用した場合にファインリテンションを最大にするには、ゼータ電位を約 -10 mV に近づけ、TOC を最小にすることが重要であることが示された。衝突頻度の計算から、アルミニウムイオンはアニオントラッシュに吸着した後に繊維に吸着するが、pDADMAC は繊維に吸着した後にアニオントラッシュに吸着することが示された。この結果は本実験結果や Brouwer らの実験結果と一致した。この様に凝結剤の種類によってアニオントラッシュと繊維に対する衝突頻度が異なるために、ろ液のカチオン要求量を測定してもファインリテンションを最適化する指標にはならず、繊維の表面電荷密度を表現しているゼータ電位がファインリテンションを最適化する指標になるものと考えられる。

カチオン澱粉や PAM 系紙力剤の定着率を最適化する指標には、ゼータ電位ではなく、パルプ全体のカチオン要求量が指標になる。パルプ全体の電荷の $10\sim 20\%$ が中和されている場合にカチオン澱粉の定着率が最大になり、約 30% が中和されている場合に PAM 系紙力剤の定着率が最大になった。歩留向上剤は分子量が大きいため、パルプの最表面に吸着するのでファインリテンションを最適化するにはゼータ電位が指標と考えられる。それに対し、紙力剤は分子量が小さいために、フィブリル内部へも吸着するのでパルプ全体のカチオン要求量が紙力剤定着率を最適化する指標になるものと思われる。

(本文 92 ページ)