

ロジン系サイズ剤の サイズ発現機構と今後の中性化に 向けた取り組み



Mechanisms of Rosin Sizing and Development of Rosin Sizes for Neutral Papermaking

稲岡和茂 / 研究開発カンパニー 研究開発センター 製紙用薬品開発室
Kazushige Inaoka Paper Chemicals Development, R&D Center, R&D Company
(紙パルプ技術タイムス、2012年7月号に掲載された記事をもとに作成)

1 はじめに

環境問題が世界的に重要視されている現在、資源循環型産業である製紙産業においてもさらなる環境対応が必要となっている。現在、日本での古紙利用率は60%を超えており、世界でもトップクラスである。今後は、新たに設定された2015年度までに古紙利用率を64%とする目標達成に向け、業界全体での取り組みが求められている。

これら製紙産業の抄紙工程にて使用されている、ロジン系サイズ剤と硫酸バンド (Alum) を組み合わせたサイジングシステムは、酸性から弱酸性領域において効率よく紙へサイズ性を付与することができる。このロジン系サイズ剤は、日本国内のサイズ剤市場で大きな比率を占めている。日本国内のサイズ剤市場を図1に示した。しかし弱酸性領

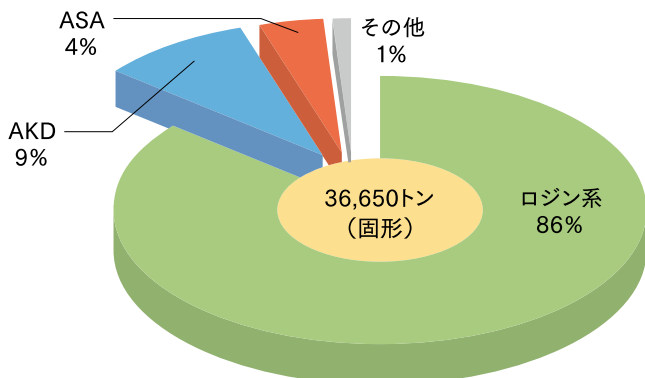


図1 2010年の日本のサイズ剤市場 (2012年紙パルプ産業白書より)

域にて使用されるロジン系サイズ剤では、近年の抄紙pHの上昇やAlum使用量の低減といった使用環境の変化により、十分なサイズ効果が得られなくなる場合も出てきている。AKD (アルキルケテンダイマー) サイズ剤や ASA (アルケニル無水コハク酸) サイズ剤の適用により解決できる場合もあるが、サイズ剤の安定性や紙の摩擦係数の維持といった操業性やサイズ性以外の品質への影響を考慮する必要がある。

ロジン系エマルジョンサイズ剤は、Alumの使用と最適な薬品の選定が必要となるものの、中性領域でのサイズ性付与も可能である。このため、弱酸性領域での使用環境の変化に対しては、薬品種や使用条件の最適化によってサイズ性を改善できる可能性が高い。本報告では、ロジン系サイズ剤のサイズ発現機構、当社での弱酸性から中性領域を対象としたロジン系エマルジョンサイズ剤に関する技術的な取り組みと考え方を述べるとともに、その開発状況を紹介する。

2 ロジンとロジン系サイズ剤の特徴

ロジンは松科の植物に多量に含まれる松脂の不揮発性の成分であり、樹脂酸とよばれるアビエチン酸に代表される各種異性体を成分としている。図2に代表的なロジン成分の構造を示した。

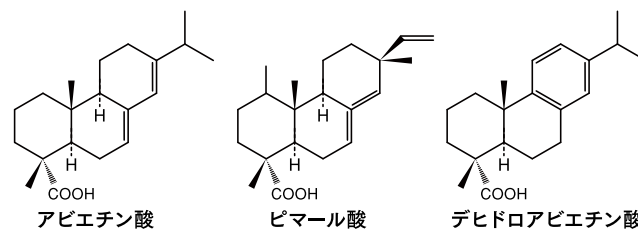


図2 代表的なロジン成分の構造

国内のロジン系サイズ剤は、ロジンを金属石鹸にした液体サイズ剤、ロジン類を乳化分散させたエマルジョンサイズ剤があり、ロジン類をアニオン性の高分子乳化剤で分散させたアニオン性エマルジョンサイズ剤が主流となっている。一方、当社がサイズ剤を供給している国別市場をみると、米国ではロジン系サイズ剤、AKDサイズ剤、ASAサイズ剤の市場がほぼ均等、中国ではAKDサイズ剤、ブラジルではロジン系サイズ剤が主流となっている (いずれも当社調べ)。また米国や中国およびブラジルのロジン系サイズ剤では、カチオン性の乳化剤で分散させたカチオン性

エマルジョンサイズ剤が主流となっている。各国で主流となっているサイズ剤が異なるのは、各国でのサイズ剤使用環境が異なるためと考えられる。表1に、ロジン系サイズ剤、AKDサイズ剤、ASAサイズ剤の特徴を示した。ロジン系エマルジョンサイズ剤は、AKDサイズ剤やASAサイズ剤に対して、取り扱いや保存安定性に優れる点や、抄紙系での汚れの発生が少ないといった点が特徴である。

表1 製紙用サイズ剤の種類と特徴

サイズ剤種	ロジン系		AKDサイズ剤	ASAサイズ剤
	液体サイズ剤	エマルジョンサイズ剤		
長所	<ul style="list-style-type: none"> ・安価 ・UKPでの効果高い 	<ul style="list-style-type: none"> ・取り扱い容易 ・サイズ度管理が容易 ・抄紙系の汚れが少ない 	<ul style="list-style-type: none"> ・サイズ効果高い ・Alum添加不要 	<ul style="list-style-type: none"> ・サイズ効果高い
短所	<ul style="list-style-type: none"> ・多量のAlum必要 	<ul style="list-style-type: none"> ・Alum添加必要 ・高pH域の効果低い 	<ul style="list-style-type: none"> ・保存安定性が低い ・摩擦係数低下 ・サイズの立ち上がり ・抄紙系の汚れが多い 	<ul style="list-style-type: none"> ・オンサイト乳化が必要(設備が複雑で高価) ・抄紙系の汚れが多い

3 ロジン系サイズ剤のサイズ発現機構

現在、弱酸性から中性領域における抄紙系は、夾雑物質の増加や雑誌古紙の配合比率上昇による炭酸カルシウム（炭カル）混入量の増加により、Alumの定着剤としての機能が低下しつつある。このような条件下での内添薬品とサイズ剤との相互作用を検討し、サイズ剤の歩留りからロジン系サイズ剤のサイズ発現機構を考察した¹⁾⁻²⁾。抄紙実験では、パルプ（LBKP）、アニオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤、Alum、填料（炭カル）、カチオン澱粉（CS）、ポリアクリルアמיד（PAM）系歩留り剤を条件に応じて使用し、手抄き紙を作製した。また紙中のサイズ剤は、熱分解ガスクロマトグラフ（PY-GC）にて定量分析し、手抄き紙のサイズ度との関係を調べた。なお薬品は、パルプに対する添加量として、Alumは液体硫酸バンド（Al₂O₃：8%）、他の薬品は固形換算の添加量を表記している。

3.1 サイズ剤成分の歩留りとサイズ性の発現

炭カル、Alum、CS、アニオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤を添加した手抄き紙（坪量：64g/m²）のステキヒトサイズ度を図3に示した（抄紙pH 7.5）。AlumもしくはCSのみの添加量を増加させてもサイズ性は得られず、これらの併用によりサイズ性が得られている。手抄き紙のサイズ剤の歩留り率を図4に示した。Alumの添加だけではサイズ剤の歩留り率の上昇は低く、CSを添加した場合には歩留り率の上昇がみられた。またAlumを添加しない場合、CSやPAM系歩留り剤の添加によりサイズ剤の歩留り率は向上するが、得られるサイズ性は低い。サイズ性の発現にはAlumの添加が必要となっている。

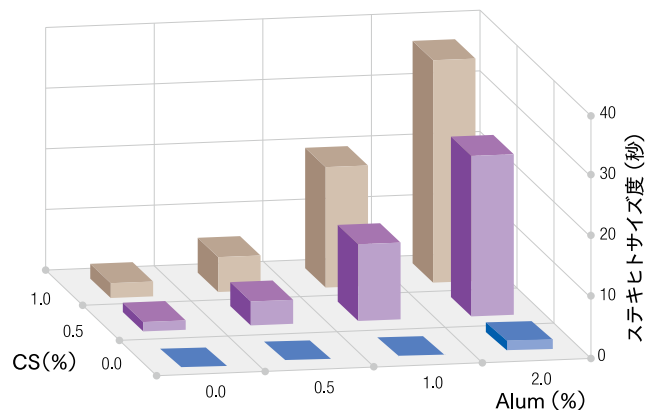


図3 手抄き紙のサイズ度（炭カル：10%、サイズ剤：0.5%）

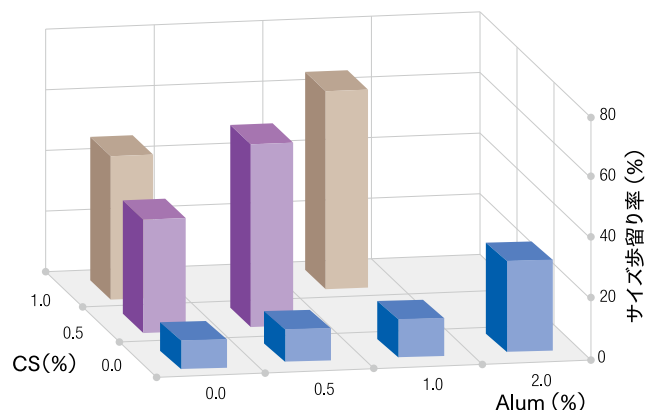
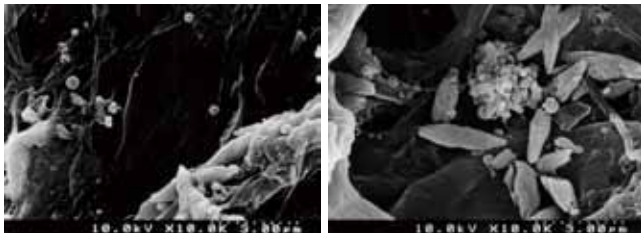


図4 手抄き紙中のサイズ歩留り率（炭カル：10%、サイズ剤：0.5%）

上記のAlumとサイズ剤のみの添加では、Alumのカチオン性が失活し、サイズ発現に必要なパルプ上へのサイズ剤の歩留り量が低下していると考えられる。このような場合には、歩留り機能を有する薬剤を併用することにより、パルプ上へのサイズ剤の歩留り率を増加させることが必要である。またAlumを添加しない場合にはサイズ剤の歩留り率が高い場合でも得られるサイズ性が低いため、サイズ性の発現にはサイズ剤の歩留り量に加えてAlum成分との相互作用を考える必要がある。

3.2 Alumの添加とサイズ性の発現

Alumによるサイズ剤の分布状態への影響を調べるため、填料として炭カルを使用し、Alum、アニオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤、CSやPAM系歩留り剤を添加して、手抄き紙を作製した。このときAlum添加の有無による紙中サイズ剤量の差はほとんどみられなかったが、サイズ度には大きな差がみられた。またサイズ度の差は自然乾燥時にもみられ、ドライヤー乾燥することによりAlum添加紙のサイズ度が大きく上昇した。これらの手抄き紙中のエマルジョン定着状態をSEMにて観察した結果を図5に示した。Alum添加紙ではエマルジョンが均一に分布し定着していたが、Alum未添加紙では凝集して定着しているものが観測された。これより、Alumの添加は、サイズ剤の紙中での均一な分布や定着に影響していると考えられる。



Alum 添加量 : 2.0% Alum 添加量 : 0.0%
 サイズ度 : 22秒(自然乾燥)、42秒(ドライヤー) サイズ度 : 3秒(自然乾燥)、3秒(ドライヤー)
 サイズ歩留り率: 66% サイズ歩留り率: 61%

図5 Alum 添加の有無によるエマルジョンサイズ剤の定着状態 (炭カル: 10%)

4 弱酸性から中性領域を対象としたロジン系エマルジョンサイズ剤の開発状況

4.1 填料とロジン系エマルジョンサイズ剤との相互作用

弱酸性から中性領域においては、古紙中に含まれる填料成分によるサイズ性への影響を考える必要がある。填料は比表面積が大きいことに加えて、ワンパスリテンションの低い抄紙系では、エマルジョンサイズ剤の填料への吸着特性がサイズ剤の歩留りに対して無視できない因子になる³⁾。填料の種類と特性を表2に示した。pH 7.5における填料の

表2 填料の種類と特性

填料種	一次粒子径 (μm)	BET 比表面積 (m ² /g)	ゼータ電位 (mV)	
			pH4.5	pH7.5
カオリン	0.5-5	0.5-1	-37	-64
タルク	1-10	3-10	-2	-10
炭カル(PCC)	0.2-5	5-6	-8	+22

ゼータ電位を比較すると、炭カル(PCC)はプラスに帯電しているが、その他はマイナスに帯電している。このため、国内で一般的に使用されているアニオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤のサイズ効果については、炭カルとのイオニックな相互作用を抑制する必要があると考えている。

アニオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤の填料への吸着性を評価した結果を図6に示した。サイズ剤の填料への吸着性は、蒸留水中で填料とサイズ剤を混合した後、遠心分離により填料と水中に分散しているサイズ剤を分離し、分離後の上澄みの透過率から填料へ吸着されていない成分の濃度(残存サイズ剤濃度)を算出した。混合時の温度は40℃、遠心分離は1000rpm、10分とした。なお本条件では填料は100%沈降し、ロジン系エマルジョンサイズ剤は沈降しないことを確認している。炭カル以外の填料では、遠心分離後の上澄みのサイズ剤濃度に変化がみられないことから、大部分のサイズ剤は填料に吸着していないことが

示唆される。一方、炭カルでは、添加量の増加にともなって上澄みのサイズ剤濃度が低下した。

また図7には、Alumが存在した場合のロジン系エマルジョンサイズ剤の填料への吸着性を評価した結果を示した。

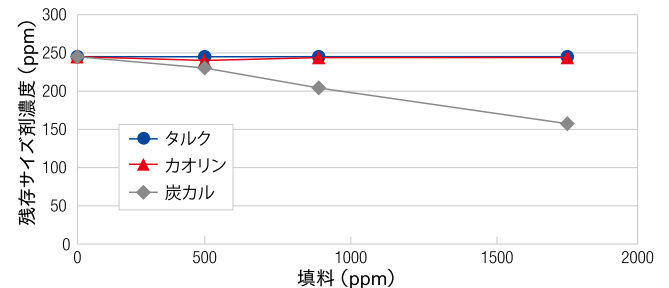


図6 エマルジョンサイズ剤の填料への吸着性 (Alum無し)
 サイズ剤: 244ppm、pH 7.5 (炭カルは pH 9.5)

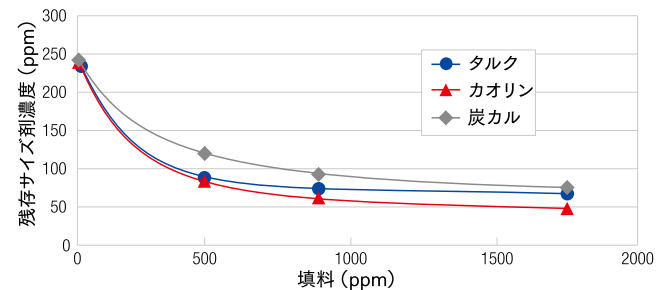


図7 エマルジョンサイズ剤の填料への吸着性 (Alum有り)
 Alum: 600ppm、サイズ剤: 244ppm、pH 4.5 (炭カルは pH 7.5)

Alumの添加により、タルク、カオリン、炭カル共にサイズ剤が吸着する現象がみられた。これは、まずAlumが填料に吸着すると考えられ、填料粒子表面がプラス電荷を帯びた後、サイズ剤がイオニックに吸着していると推測される⁴⁾。

これら填料へのエマルジョンサイズ剤の吸着は、ワンパスリテンションの低い抄紙系でのサイズ剤の歩留り低下に加え、紙中における均一なサイズ剤成分の定着阻害に繋がりが、サイズ発現の点では不利となる。このため、炭カルに代表される填料を使用する場合や古紙から填料成分が混入する抄紙条件で使用されるロジン系エマルジョンサイズ剤には、サイズ剤の填料への吸着性を抑制することが重要と考えられる。

4.2 填料(炭カル)とロジン系エマルジョンサイズ剤との相互作用の抑制

弱酸性や中性領域にて使用されるロジン系エマルジョンサイズ剤には、サイズ剤の填料への吸着性を抑制することが重要である。このため当社では、使用する樹脂や高分子乳化剤を最適化することにより、填料への過剰な吸着を抑制させたロジン系エマルジョンサイズ剤を開発している。当社の弱酸性領域を対象としたアニオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤2種(サイズ剤①、サイズ剤②)について、炭カルへの吸着性評価結果を図8に示した。サイズ剤②は、サイズ剤①に対して残存サイズ剤濃度が上昇している。サ

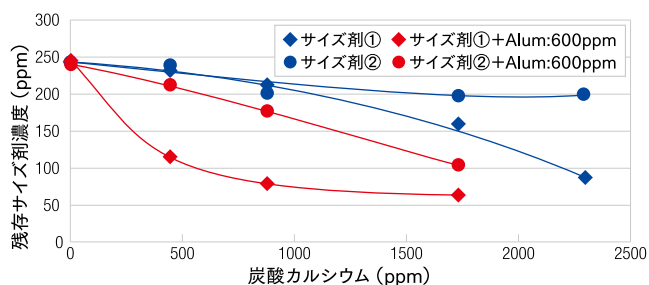


図8 エマルジョンサイズ剤の炭カルへの吸着性抑制

サイズ剤②では、炭カルとサイズ剤との相互作用が抑制された結果として、炭カルへの吸着量が減少したと考えている。また、Alumを使用したタルクやカオリンにおいても同様の効果が得られている。填料成分への過剰な吸着に起因する、ロジン系エマルジョンサイズ剤の凝集やサイズ剤成分の歩留り低下がみられる場合には、サイズ剤②の適用が効果的である。

今後は、洋紙を中心として、填料の高配合化がさらに進むと予想される。この高配合化においては、サイズ剤②の開発で得られた知見を活用し、填料とサイズ剤との相互作用を抑制することや、サイズ剤の歩留りや定着状態を改善することにより、対応していきたいと考えている。

4.3 今後の中性化に向けた取り組み

ハリマ化成グループにおいて、国内のロジン系エマルジョンサイズ剤はアニオン性の製品にて展開している。しかし海外では、米国 (Plasmine Technology, Inc.) やブラジル (Harima do Brasil Industria Quimica Ltda.) を中心にカチオン性の製品を展開している。これは自己定着機能を有するカチオン性の製品が各国での抄紙条件に適しているためである。

これらロジン系エマルジョンサイズ剤のイオン性によるサイズ性への影響を調べるため、LBKPを使用し、抄紙pH 7.5にて、Alum添加後にアニオン性エマルジョンサイズ剤を添加するまでの時間を調整した手抄き紙を作製した。pH調整にはNaOHを使用した。Alumとサイズ剤との添加時間の差とサイズ性およびサイズ歩留り率を図9に示した。Alumとサイズ剤との添加時間の差が大きくなるにつれ、サイズ歩留りが低下し、サイズ性も低下した。また紙中の

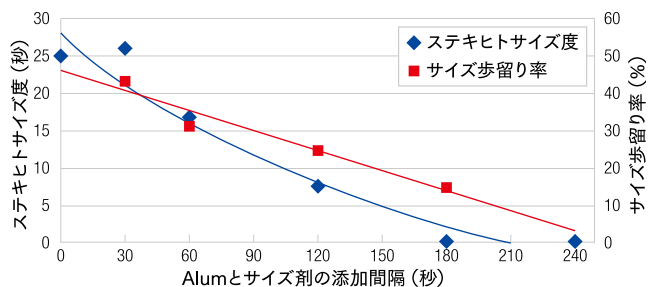


図9 アニオン性エマルジョンサイズ剤のサイズ性とサイズ歩留り率 (Alum : 2.0%, サイズ剤 : 0.5%)

アルミニウム量は、ほぼ一定の値であった。この結果として、Alumのカチオン性低下によりサイズ歩留り量が減少し、サイズ性が低下したと考えられる。しかしカチオン性エマルジョンサイズ剤はパルプ繊維への自己定着が可能のため、Alumが定着剤として機能しない場合や歩留り剤が使用されていない抄紙系においてもサイズ効果を発揮しやすい。

図10には、図9の条件にてアニオン性とカチオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤の効果を比較した結果を示した。

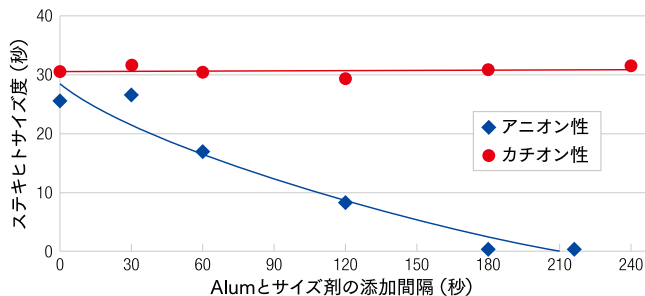


図10 アニオン性とカチオン性エマルジョンサイズ剤のサイズ性 (Alum : 2.0%, サイズ剤 : 0.5%)

この条件では、Alumによるサイズ剤の定着機能が低下した場合でも、サイズ性は低下しないことが確認された。またカチオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤の歩留りには低下がみられなかった。

現在、日本ではAlumとともに紙力増強剤や歩留りシステムが使用されているため、海外で適用されているカチオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤のメリットを得られる抄紙系は少ないと考えている。しかしAlum使用量の低減といった抄紙条件の変化によっては、カチオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤のニーズが高まることも考えられ、国内への展開に向けた検討にも取り組んでいる。

5

おわりに

ロジン系サイズ剤は最も知られているサイズ剤であり、ハリマ化成グループでは製紙用薬品を展開している米国や中国、ブラジルといった海外拠点と技術協力して、ロジン系エマルジョンサイズ剤の開発や改良に取り組んでいる。

日本国内における内添サイズ剤の使用環境は今後も変化していくと予想しているが、当社では薬剤の機能性発現機構に基づき、抄紙系全体での薬品の最適化（トータルウェットエンドシステム）を考慮することによって、さまざまな変化や要求に対応できるようなロジン系サイズ剤の製品開発に取り組んでいく所存である。

<参考文献>

- 1) 稲岡和茂, 岩佐 哲, 中田智彦, 第67回紙パルプ研究発表会講演要旨集, 38 (2000)
- 2) 稲岡和茂, 岩佐 哲, 中田智彦, 第68回紙パルプ研究発表会講演要旨集, 50 (2001)
- 3) 中田智彦, 糸瀬龍次, 酒井一成, 平成15年度紙パルプ技術協会年次大会講演集, 35 (2003)
- 4) L.Odberg et. al., J.Pulp Sci., 21 (7), J251 (1995)