

資料

デュアル・ポリマー・システムを利用した蓄光顔料内添抄紙技術について

小平琢磨 森川政昭

Papermaking Technology of Paper containing Photoluminescent Pigments
based on Dual Polymer System

KOHIRA Takuma and MORIKAWA Masaaki

機能性材料として紙との内添による複合化が検討されていない蓄光顔料を使用し、歩留向上剤の添加量、添加順序等による種々の効果について検討した。本研究では、分子量及び電荷の異なる歩留向上剤を用いて機能紙を試作した結果、蓄光顔料の歩留まり量及び機能紙の地合い向上が確認された。

キーワード: 蓄光顔料、歩留向上剤、地合、デュアル・ポリマー・システム

はじめに

中小製紙業は小ロット多品種の商品開発に加え、更なる差別化商品として、機能性材料を利用した機能紙の製造にシフトしてきている。しかし、価格の高い機能性材料を効率的に紙に内添し、その機能を有効に発現させる技術が確立されていないため、商品化が進んでいない。そのため、機能性材料を効率よく原料パルプに定着させ、抄紙乾燥後においても機能阻害を生じさせない内添抄紙技術の開発が求められている。

填料の歩留まり向上技術として、濾過作用(叩解度の制御)、吸着作用(ゼータ電位の制御)、架橋作用(歩留向上剤の選択的使用)の3つがあり、歩留向上剤を使用した技術の1つにデュアル・ポリマー・システム(DPS)がある¹⁾。DPSは、妨害物質を低分子量高カチオン性高分子電解質で填料や繊維に再吸着、沈殿させ、アニオン性高分子ポリマーで架橋作用により填料を繊維に定着させるシステムである。アニオン性高分子ポリマーには架橋アニオンポリアクリルアミド(A-PAM)が用いられる。これは比表面積が大きくアニオン性が強い上に合成高分子であるので、アニオン性と構造を容易にコントロールできることが特徴である。低分子量高カチオン性高分子電解質には硫酸バンド(硫酸アルミニウム)やカチオンポリアクリルアミド(C-PAM)などが用いられる。

本研究では、機能性材料として紙との内添による複合化が検討されていない蓄光顔料を使用し、歩留向上剤の添加量、添加順序等による種々の効果について検討し、蓄光顔料の歩留まり向上と内添薬品の効率的な機能発現についての最適な条件について検討したので報告する。

実験方法

1. 蓄光顔料

機能材料として蓄光顔料 S-2(株ルミナス製)を使用した。

蓄光顔料 S-2 の特性を表1に示す。

表1 蓄光顔料 S-2 の特性

成分	MgO, CaO, SrO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Eu ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃			
粉体色	乳白色			
発光色	萌黄色			
励起波長	200 ~ 450nm			
発光波長	520nm			
残光輝度 (mcd/m ²)	1分後 1424	10分後 180	30分後 73	60分後 20
励起時間	10分			
粒度	15 ~ 25 μm			
比重	3.4			
化学安定性	優秀			
水安定性	水に不溶、耐水性が悪い			

2. 供試パルプ

針葉樹化学パルプ(NBKP)と広葉樹化学パルプ(LBKP)をPFIミル(熊谷理機工業株)により叩解し、配合率 N/L=50/50で使用した。

3. 添加薬品

シングル・ポリマー・システム(SPS)による抄紙試験では、硫酸アルミニウム 14~18水(特級 和光純薬工業株製)及び濾水歩留剤 RD7108(C-PAM、分子量約1000万、星光PMC株製)を希釈して使用した。

DPSによる抄紙試験では、カチオン性液状高分子凝集剤 Q-101(ポリアミン系、分子量約3万、ハイモ株製)及びアニオン性液状高分子凝集剤 V-310(A-PAM、分子量約1200万、ハイモ株製)を希釈して使用した。

4. パルプの調成

- (1)NBKP 30g(絶乾重量)を標準パルプ離解機にて離解後、濃度10%まで濃縮し、全量を300gとした。
- (2)PFIミルにてクリアランス0.2mmで、1000, 2000, 5000, 10000, 15000rpmにてそれぞれ叩解し、濾水度を測定した。

この研究は、「機能性材料内添抄紙技術開発研究」の予算で実施した。

(3)LBKP も同様に叩解処理した。

(4)叩解した NBKP、LBKP を配合し、所定の叩解度のパルプを調成した。

5. シングル・ポリマー・システムによる抄紙試験

(1)紙料調成

NBKP(520CSF) 50%、LBKP(470CSF) 50%の混合パルプと蓄光顔料を20%、40%、60%配合したものをシートマシン抄紙用紙料とし、坪量 80g/m²を目標として試作した。

上記混合パルプを絶乾換算で2~4g取り、ミキサーにて離解後、2ℓの透明なプラスチック容器に入れ、約1ℓに希釈して0.2~0.4%のパルプスラリーを調成した。次に、メカニカルスターラー (SIBATA PROMIX PR-1200) を用いて攪拌速度400rpmで紙料を緩やかに攪拌し、硫酸アルミニウムを所定量添加し、微細繊維を凝結させた。約3分後、予めマグネチックスターラーで攪拌した蓄光顔料1~3g/100mlを添加して紙料中に分散させ、約3分後にC-PAM RD7108を所定量添加して約3分間攪拌し、パルプと蓄光顔料を凝集させ、シートマシン抄紙用紙料とした。

なお、薬品の希釈以外は水道水を使用した。

(2)シートマシンによる抄紙試験

上記で作製した紙料を、約5~10分後に80メッシュのワイヤーを使用し、角型シートマシン(25cm×25cm)にて水道水で抄紙し、回転型乾燥機にてタッチをかけて105で約2分間乾燥した。抄紙濃度は約0.025%であった。

(3)蓄光顔料の歩留まり測定

蓄光顔料無添加紙(対照)の抄紙歩留まりからパルプの歩留まりを求め、シート重量から概算で蓄光顔料の歩留まりを求めた。

6. デュアル・ポリマー・システムによる抄紙試験

SPSによる抄紙試験と同様の手順で抄紙試験を行った。硫酸アルミニウムに代えてカチオンポリマーQ-101を、C-PAM RD7108に代えてA-PAM V-310を使用して紙料を調成した。

7. 地合測定

上記で抄紙した試料について、シートフォーメーションテスター(株)東洋精機製作所)を用いて地合測定を行った。

8. 残光性試験

抄紙した蓄光顔料内添紙を透写台(4000~5000ルクス)で20分以上光を照射した後、暗箱中に置き、デジタル一眼レフカメラ Nikon D100 で撮影した。撮影条件²⁾は、絞りf=5.6、シャッター速度1秒とし、撮影画像を Adobe Photoshop で解析して残光輝度を概算で求めた。

なお、撮影は温度 23、相対湿度 50%の雰囲気で行った。

結果と考察

1. 濾過作用による蓄光顔料の歩留まりについて

濾過は、マシン上での紙料の脱水時の濾過作用および Campbell 効果による表面張力により、微細繊維および微粒

子がパルプ繊維ネットワーク上に機械的に捕集され定着するものである。そのため、濾過作用にはパルプの叩解度が大きく影響する。そこで、叩解度の異なる2種類のパルプ(N/L=50/50、250CSF、500CSF)を原料とし、歩留向上剤を無添加の状態では蓄光顔料を20%、40%、60%添加した時の歩留まりについて測定した。その結果を図1に示す。

20%添加では、叩解度の違いによる歩留まりの差はほとんどなかったが、添加量が増加するにつれ、濾水性の良い(叩解度の大きい)パルプの歩留まり低下が大きくなった。

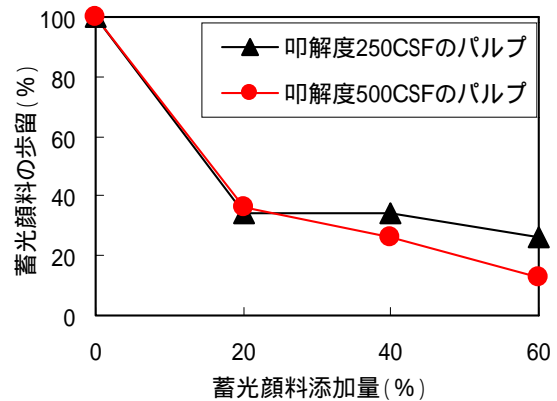


図1 パルプの叩解度と蓄光顔料の歩留まり

2. 歩留向上剤による蓄光顔料の歩留まりについて

(1)シングル・ポリマー・システムによる抄紙試験

硫酸アルミニウム及び歩留向上剤 C-PAM RD7108(分子量約1000万)を添加するSPSによる抄紙試験を行うにあたり、硫酸アルミニウム添加量を決定するため、まず叩解した2種類のパルプ(NBKP、LBKP)をそれぞれパルプ濃度約2%にし、硫酸アルミニウムを対パルプ1~5%添加した時のゼータ電位を、ゼータ電位計 SZP06(Mitek社)を用いて測定した。この結果を図2に示す。

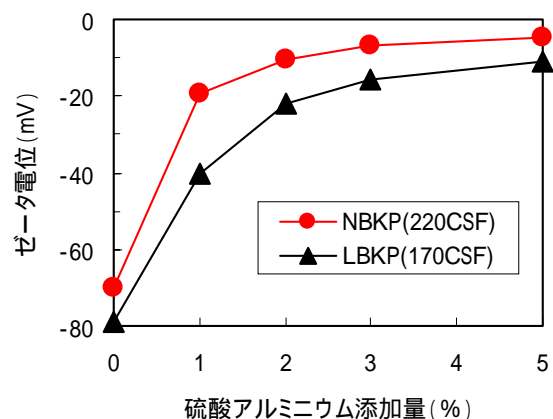


図2 パルプの硫酸アルミニウム添加によるゼータ電位の変化

これより、硫酸アルミニウム添加量の増加と共にゼータ電位がプラス方向に変化していることが分かる。1%添加の効果に

比べ、2%添加の効果が小さいことから、1%添加で十分な効果があると推測された。そこで、硫酸アルミニウム添加量を対パルプ1%に固定し、表2の配合条件で蓄光顔料の歩留まりについて検討した。この結果を図3に示す。

表2 SPS による抄紙試験の配合条件

蓄光 顔料率 (%)	パルプ (500CSF) (g)	硫酸アル ミニウム (g)	蓄光 顔料 (g)	C-PAM RD7108 (mg)
0	5	0.05	0	4
20	4	0.04	1	4
40	3	0.03	2	4
60	2	0.02	3	4

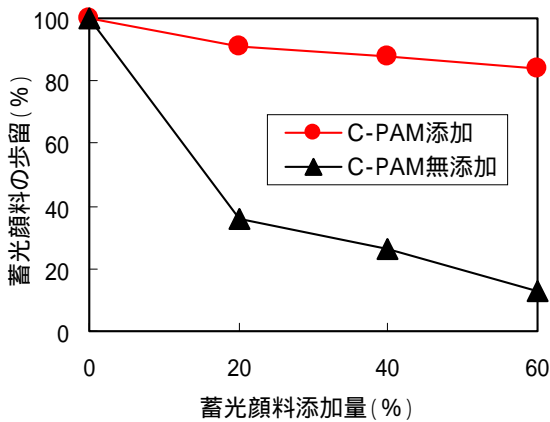


図3 C-PAM 添加による蓄光顔料の歩留まり

蓄光顔料 20%添加で 91%、40%添加で 88%、60%添加でも 84%と高歩留まりとなった。しかし、繊維の凝集が起こり、紙の地合は悪くなった。

(2)デュアル・ポリマー・システムによる抄紙試験

カチオンポリマー-Q-101 (分子量約3万) 及び A-PAM V-310 (分子量約1200万) を添加するDPS による抄紙試験を表3の条件で行った。

表3 DPS による抄紙試験の配合条件

蓄光 顔料率 (%)	パルプ (500CSF) (g)	カチオン Q-101 (mg)	蓄光 顔料 (g)	A-PAM V-310 (mg)
0	5	0~36	0	0~5
20	4		1	
40	3		2	

蓄光顔料添加時のゼータ電位の状態及びQ-101を加えたときのゼータ電位の変化を知るため、蓄光顔料 20%、40%の紙料について、ゼータ電位測定を行った。この結果を図4に示す。

蓄光顔料自体がプラスの電位であるため、蓄光顔料を加えるとゼータ電位は0に近づくことが分かった。また、蓄光顔料 20%、40%の紙料ともに、Q-101 を 10~20mg 加えるとプラスに転じることが示唆された。

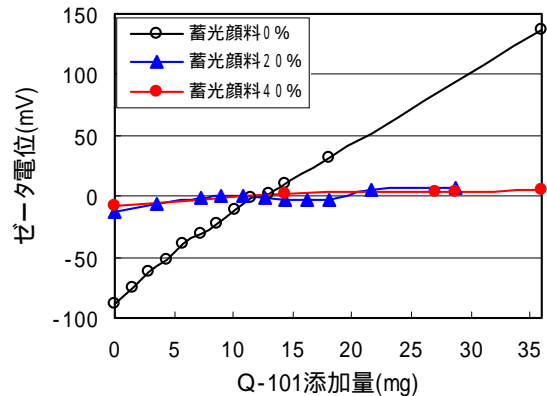


図4 カチオンポリマー添加によるゼータ電位の変化

次に、蓄光顔料率 40%の抄紙条件について、上記のゼータ電位結果を元に検討を行った。A-PAM V-310 を 2mg に固定し、Q-101 添加量を変化させたときの蓄光顔料の歩留まりの結果を図5に示す。

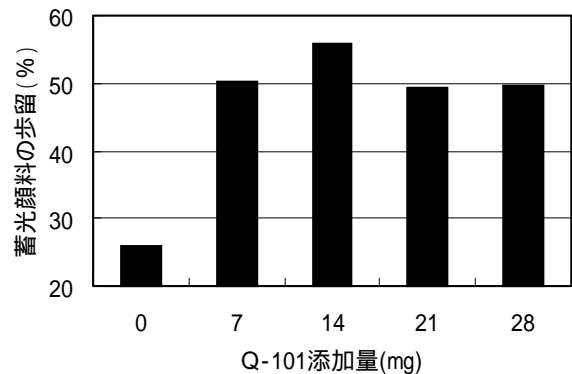


図5 カチオンポリマー添加による蓄光顔料の歩留まり (蓄光顔料率 40%、V-310 2mg)

Q-101 を 14mg 添加したとき、蓄光顔料の歩留まりが 56% で最大となったので、Q-101 を 14mg に固定し、V-310 添加量を変化させたときの蓄光顔料の歩留まりの結果を図6に示す。V-310 を 4mg 添加したとき、蓄光顔料の歩留まりが 68% で最大となった。地合は見た目には良好であった。

蓄光顔料 20%についても検討したところ、Q-101 が7mg、V-310 が1mg のとき、歩留まりが 74% で最大となった。

歩留向上剤の添加量には、最適な量が存在し、過剰、不足添加条件では歩留まりが悪くなることが分かった。上記の蓄光顔料の歩留まりは、SPS の抄紙試験での歩留まりに比べて低く、このままでは実用化しづらいが、坪量を 120~150 g/m² まで大きくすれば歩留まりはさらに向上すると考えられるため、DPS による抄紙条件は利用可能であると考えられる。

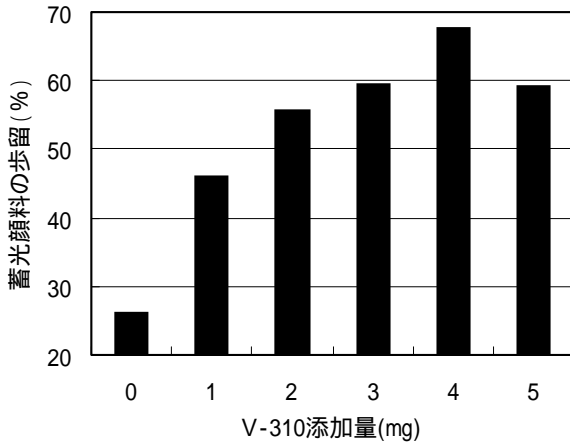


図6 A-PAM 添加による蓄光顔料の歩留まり (蓄光顔料率 40%、Q-101 14mg)

3. 地合について

SPS、DPS による抄紙試験で作製したシートの地合測定結果を図7に示す。また、図8に蓄光顔料 40% 添加紙の表面写真を示す。

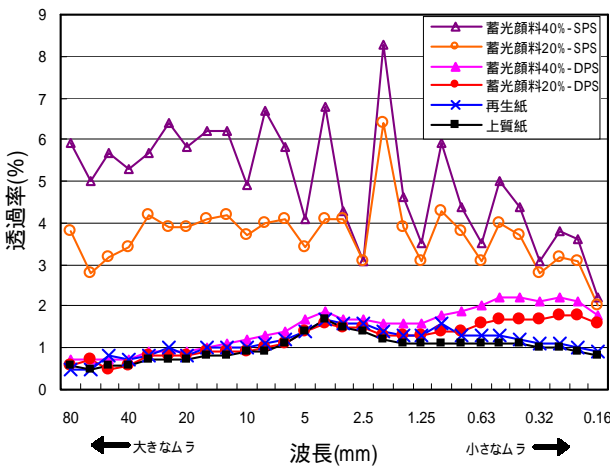


図7 地合試験結果



図8 蓄光顔料 40% 添加した紙 (左 SPS、右 DPS)

上質紙や再生紙に比べて、DPS 抄紙シートは小さなムラが多少見受けられるが、SPS 抄紙シートは大小のムラが数多く存在することが確認された。

抄紙の理想は高歩留まり、良地合であるが、これは二律背反的な関係にあるため、より精密な紙料調成が必要であるが、

地合の悪さを活かせる用途でなら SPS による抄紙条件が有効であり、地合の良い商品用途でなら DPS による抄紙条件が有効であると言える。

4. 残光性について

SPS、DPS による抄紙試験で作製したシートの残光性試験結果を表4に示す。人間の目で認識可能な輝度は約 2 mcd/m² 以上であると言われている。

表4 蓄光顔料シートの残光輝度 (mcd/m²)

試料	経過時間 (min)			
	0	1	5	10
蓄光顔料粉末のみ	1325	111	8	2
蓄光顔料 20% - SPS	95	6	2	1
蓄光顔料 20% - DPS	19	2	2	1
蓄光顔料 20% - 歩留剤なし	25	3	1	1
蓄光顔料 40% - SPS	1089	111	6	2
蓄光顔料 40% - DPS	201	18	3	1
蓄光顔料 40% - 歩留剤なし	100	6	1	1

蓄光顔料自体の輝度と比べ、すべてのシートにおいて輝度が低下した。これは、使用した蓄光顔料が耐水性の悪いものであるため、抄紙時の水との接触により性能低下を引き起こしていると考えられる。この性能低下を防ぐには、抄紙直前に蓄光顔料を水に分散させる、蓄光顔料が水と接触しないようマイクロカプセルに内包してから抄紙する、などの改良が必要である。

また、DPS 抄紙シートに比べ、SPS 抄紙シートの方が照射後 0 分の輝度が高いのは、凝集部分に蓄光顔料が集まっていること及び歩留まりが高く蓄光顔料量が多いことに起因していると考えられる。

まとめ

機能性材料である蓄光顔料を内添したシートの抄紙条件について、歩留向上剤の添加量、添加順序等による種々の効果を検討し、次の結果を得た。

1. カチオン性高分子凝集剤 (分子量約 1000 万) を用いたシングル・ポリマー・システム (SPS) による抄紙試験では、地合は悪いが、蓄光顔料が高歩留まりとなるシートが得られることが分かった。
2. カチオン性高分子凝集剤 (分子量約 3 万) 及びアニオン性高分子凝集剤 (分子量約 1200 万) を用いたデュアル・ポリマー・システム (DPS) による抄紙試験では、SPS による抄紙シートと比べて蓄光顔料の歩留まりは良くないが、地合が良好なシートが得られることが分かった。
3. 蓄光顔料内添紙の地合の悪さを活かせる用途でなら SPS による抄紙条件が有効であり、良地合の用途でなら DPS による抄紙条件が有効であることが分かった。

4. 蓄光顔料の残光性については、抄紙時の水との接触による性能低下を防ぐ改良が必要である。

文 献

- 1) 滝沢一郎他:紙パルプ製造技術シリーズ 紙料の調成(紙パルプ技術協会)p.115-121(1992).
- 2) 岩田利枝,塚見史郎:CCD カメラの光環境計測への応用技術,照明学会誌,81-3,246-249(1997).