

ポリアクリルアミド (PAM) 系ピッチ コントロール剤の開発とその効果

Development of novel polyacrylamide-based pitch control agent and its effect



袖山卓司 / 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
Takuji Sodeyama Paper Chemicals Development, R&D Center, R&D Company

1 はじめに

製紙工程において使用されるサイズ剤や紙力増強剤は、紙に対して耐水性や強度といった機能を付与する重要な機能性薬剤である。一方、製紙産業は地球温暖化 (CO₂ 排出量削減) 対策としてエネルギー原単位の低減、省資源・省エネルギー化という課題をつねに抱えており、当社の製品開発における新たなコンセプトとして着目したのが「操業性の改善」である。製紙工程の操業性が改善できれば、生産性の向上によって消費エネルギーの削減につながり、このニーズを満たす製品のひとつに、工程改善薬剤として区分けされる「ピッチコントロール剤」がある。

製紙工程におけるピッチとは、木材パルプ中の樹脂成分や、古紙から混入する雑誌の背糊やラベルの粘着剤などに由来する合成樹脂などの凝集した粘着性物質を指す。このピッチが製紙工程内の各設備周辺や配管内に付着、堆積すると設備類の汚損を招き、また紙に付着すると品質や最終製品化率 (生産性) の低下を引き起こす (図1)。このような現象を抑制する方法としては、古くから粘土鉱物であるタルクへ吸着させる方法や、界面活性剤で樹脂を分散させて安定化する方法など、さまざまな成分や作用機構を持つ薬剤が用いられている。

しかしながら、これらの方法は一時的なピッチ対策として有用ではあるが、結果的に用水循環系内にピッチ成分が濃縮されていくことになり、恒久的な対策とは言いがたいのが現状である。

当社が新たに開発したポリアクリルアミド (PAM) 系ピッチコントロール剤は、これらピッチの原因となる樹脂

を微細な状態で安定分散化させるとともに表面の粘着性を制御し、紙に定着させる機能を持っている。実際に、当社のPAM系ピッチコントロール剤「ASシリーズ」は、ピッチの粘着性を大幅に抑制できることが確認され、国内における複数の製紙会社にて高い評価を得ている。

また、間接食品添加物としてFDA (米国食品医薬品局) の認証を取得している製品もあり、米国でもその効果が確認されている。本稿では、PAM系ピッチコントロール剤「ASシリーズ」の設計コンセプトや機能、実機への適用にて品質向上がみられた事例について紹介する。

2 ピッチ成分ならびにピッチコントロール剤

2-1 木材パルプと古紙パルプに含まれるピッチ成分

木材パルプに含まれ、ピッチトラブルにつながる成分は、木材中の脂肪酸や樹脂酸およびそのエステル化物であり、アルカリ条件である蒸解工程やその後の漂白工程においてパルプから遊離する低分子成分である。また、これらの成分はpH低下などの系内の条件変化によって水への溶解度が低下することが知られ、アルカリ条件下では比較的安定に存在しているが、周辺環境の変動によって水への溶解度が低下する環境では成分が析出して粗大化し、粘着性を有するようになる。

一方、古紙パルプに含まれるピッチ成分は、製紙工程で添加されるサイズ剤や消泡剤、コート紙を製造する際に塗工されるラテックス、古紙中に混入する梱包用テープやラベルに含まれる粘着剤やホットメルト接着剤などである。これらは、パルパーでの離解やスクリーンおよびクリーナーで除塵する工程で、古紙から剥離された天然および合成樹脂から構成され、物質の種類としては多岐にわたる。特に粘着剤や接着剤は疎水性が比較的高く、水中では熱力学的に不安定であるため、表面積を小さくしようと用水循環の工程で凝集して粗大化しやすい。

2-2 ピッチコントロール剤

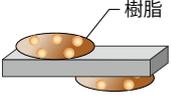
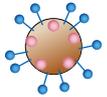
ピッチコントロール剤はピッチトラブルにつながる樹脂の粗大化を抑制する薬剤であり、その作用によって分類さ



図1 堆積・付着したピッチと紙面欠点

れる。代表的な従来のピッチコントロール剤について、その目的と特徴、ピッチ成分となる樹脂への作用を示す模式図を表1に示した。

表1 従来のピッチコントロール剤と特徴

種類 (模式図)	タルク 	界面活性剤 	Alum カチオンポリマー 
目的	粘着性の低下	分散性の向上	電荷の中和
特徴	○安価 ×歩留まり効果がなく、 用水中で濃縮 ×粉体のため、難作業性 ×摩耗による設備劣化	○短時間で効果発現 ×歩留まり効果がなく、 用水中で濃縮 ×発泡性が高い	○パルプに歩留めることが可能 ×系のカチオン化 (電荷バランスを崩す)
樹脂への作用			

タルクは、古くから使われている層状の粘土鉱物で粒子表面が疎水性（親油性）を示し、その粒子表面に樹脂を吸着させることで粘着性を下げる働きがある。タルクは安価であるが、それ自体に歩留まり効果がなく、洗浄および脱水工程で脱落して用水中で濃縮される。また無機物の粉体であるため、均一に添加するためには水に分散させる作業が必要となることや、それ自体の硬さのために設備を摩耗させるというデメリットがある。

界面活性剤は、樹脂の表面に吸着して水中に分散させる働きがあり、ピッチトラブルが発生したときに使用すると比較的短時間で改善する効果を有している。しかし、タルクと同様に歩留まり効果がないために用水中で濃縮され、発泡トラブルを起こしやすい、といったデメリットがある。

硫酸バンド（Alum）やカチオンポリマーは、樹脂表面のマイナス電荷を中和する働きがあり、樹脂をパルプに歩留めることができる。ただし、多量に添加すると中和を通り越して電荷バランスを崩し、製紙工程での歩留まりや水切れの阻害を起こすことがある。

なお、いずれのピッチコントロール剤においても、一度粗大化したピッチを再度微細化し分散させることは困難である。このため、当薬剤の使用にあたっては樹脂が粗大化する前に添加し、微細な状態のままで系外へ排出することが重要となる。

3 PAM系ピッチコントロール剤「ASシリーズ」

3-1 開発コンセプト

従来からさまざまなピッチコントロール剤が使用されているが、使用上のデメリットがなく、幅広い条件下で効果

を示す薬剤は存在しない。当社で新たに開発を進めるにあたり、まずピッチコントロール剤が適用されるパルプ工程および抄紙工程の用水環境を調査した（表2）。

製紙工程は、表2に示したとおりパルプ工程（木材チップや古紙からパルプを製造する工程）と抄紙工程（パルプから紙を製造する工程）の2つに大別されるが、それぞれの用水環境は大きく異なっており、各工程のさまざまな場所で生じるpHや電気伝導度および温度の変化によるショックが、ピッチを不安定化させる要因であると推察した。そこで、用水環境の変化に対応可能な素材を適用することによって、従来にはなかった幅広い条件下で優れた機能を有する薬剤が設計できると考えた。

具体的には、図2に模式化した設計コンセプトのように、ピッチトラブルの発生につながる前の（微細な樹脂の）段階で樹脂表面に保護層を形成し、用水環境が変化しても凝集することなく安定に分散させ、微細な状態でパルプに歩留めることを理想とし、開発に着手した。

表2 パルプ工程および抄紙工程の用水環境

項目	パルプ工程			抄紙工程
	KP (クラフトパルプ)	GP (機械パルプ)、 TMP (サーモメカニカルパルプ)	WP (古紙パルプ)	
pH	9~12	6~8	5~12	4~8
電気伝導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	200~8,000	200~2,000	500~2,000	1,000~4,000
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	60~80	60~80	40~60	30~50

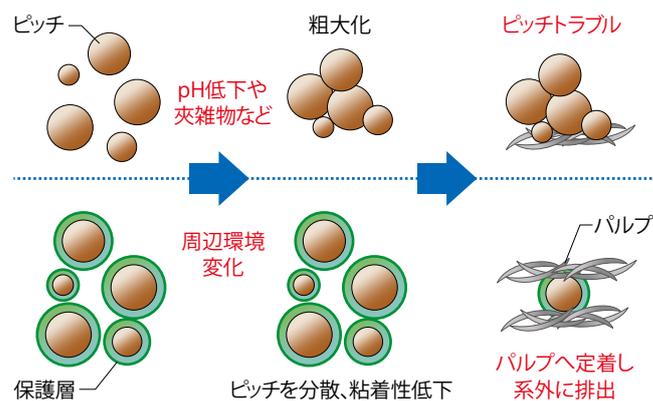


図2 ピッチトラブルの発生機構(上段)と「ASシリーズ」による効果発現機構(下段)

3-2 「ASシリーズ」の特長と性状

新規ピッチコントロール剤の開発においては、当社の主力製品であるPAM系紙力増強剤の研究開発にて培った分子量制御技術や電荷量、凝集性制御技術を駆使しながら鋭意検討を進めた。その結果、耐熱性や耐アルカリ性に優れ、用水環境が変化しても安定した効果を発揮するPAM系ピッチコントロール剤「ASシリーズ」の設定に至った（ASという製品名にはAnti-Stick〈非粘着〉の意味を込めている）。ASシリーズは、ピッチの原因となる樹脂を微細な状態で

水（パルプスラリー）中に分散、安定化させるとともに樹脂表面の粘着性を抑制し、パルプに歩留める機能を兼ね備えている。

また、ASシリーズは抄紙工程だけでなく、高温、高pHといった薬品にとって過酷な環境にあるパルプ工程に対しても十分適用可能であることも特長として挙げられる。現在ASシリーズとしては、表3に示した製品一覧のとおり、分子量やイオン性の異なる3品種を展開しており、適用対象のパルプ種や用水環境に応じて最適な品種を推奨している。

表3 ASシリーズ製品一覧と性状

製品名	AS-02*	AS-10	AS-50
固形分 (%)	20	20	25
pH	3.0~5.0	3.0~5.0	2.5~5.0
粘度 (mPa・s, 25℃)	3,000~10,000	3,000~10,000	500以下
イオン性	両イオン	両イオン	カチオン
分子量	大	中	小

※AS-02：FDA認証取得品

4

PAM系ピッチコントロール剤「ASシリーズ」の効果

4-1 木材パルプに含まれるピッチ成分への効果

攪拌下の水中に木材パルプ由来のピッチを滴下し、5分間経過したときの状態を図3に示した。水道水中ではピッチが不安定なため凝集して粗大化したが、AS水溶液中ではピッチがASによって微細な状態で安定化し、分散状態を維持した。図3のサンプル液中にPETフィルムを挿入して引き上げ、PETフィルムへのピッチの付着状態を観察した（図4）。水道水中ではピッチの粘着性が高いためにPETフィルムへ付着するピッチが多い。しかし、AS水溶液中ではピッチの粘着性が抑制されているため、PETフィルムへ付着するピッチは大幅に減少した。

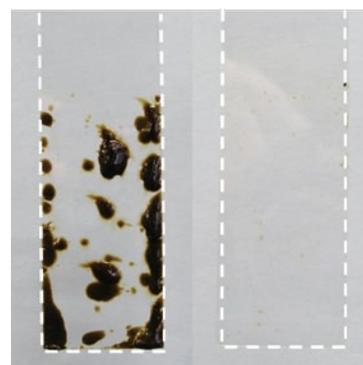
次に、漂白パルプのスラリーを攪拌しながら木材パルプ由来のピッチを添加し、続けてピッチコントロール剤を添加した。その後スラリーを吸引濾過し、濾紙上に作製したパルプシートにおけるピッチの状態を観察した結果を図5に示した。

まずピッチコントロール剤として市販のカチオンポリマータイプを添加した場合、褐色のピッチがパルプシート上に点在しており、パルプには歩留まっているもののピッチが粗大化している様子が観察された。また、界面活性剤タイプを添加した場合には、パルプシートの外観が白く、濾液にピッチ由来の濁りがみられた。これはピッチを分散させる効果が高いものの、パルプに歩留らずに濾液へ抜け落

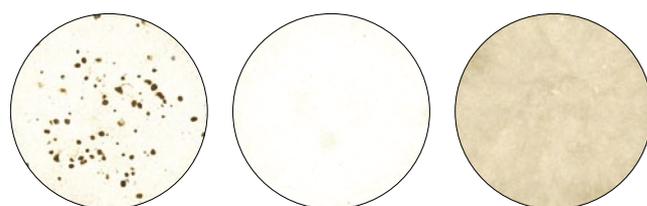
ちたことを示している。一方、ピッチコントロール剤としてASを用いるとパルプシート全体がむらなく褐色を示しており、微細な状態で分散したピッチがパルプに均一に歩留まっていることが確認された。



水道水 AS 水溶液
図3 水中におけるピッチの分散性



水道水 AS 水溶液
図4 PETフィルムへのピッチ付着



カチオンポリマータイプ 界面活性剤タイプ AS
図5 各種ピッチコントロール剤を添加したパルプを濾紙上に展開して作製したシート

4-2 古紙パルプに含まれるピッチ成分への効果

古紙パルプに含まれるピッチ成分に対しても、ASが有効であることを紹介する。古紙パルプ中では、ピッチトラブルにつながる樹脂がパルプ中の填料や微細繊維などと凝集しているため、樹脂成分に対する評価ではなく、スラリー中に存在しているピッチに対する評価を行う必要がある。図6に当社が開発したピッチ付着試験の模式図を示した。この試験では、特殊な疎水性の粘着フィルムを取り付けた攪拌羽根をパルプスラリーに挿入し、一定時間攪拌後、粘着フィルム表面に付着したピッチの量を計測している。

ピッチは疎水性が高いため、同じく疎水性が高い粘着フ

フィルムに付着しやすい。しかし、ピッチ表面が親水化されて分散性が向上したり、パルプへ歩留まったりすると、フィルムに付着する量が減少する。図7に示す写真は、ピッチが付着した試験後の粘着フィルム表面の外観を画像処理（二値化処理）したものである。ピッチコントロール剤を添加していないブランクでは、フィルム表面に多量のピッチが付着したが、ASを添加したパルプスラリーではピッチがほとんど付着しないことが確認された。

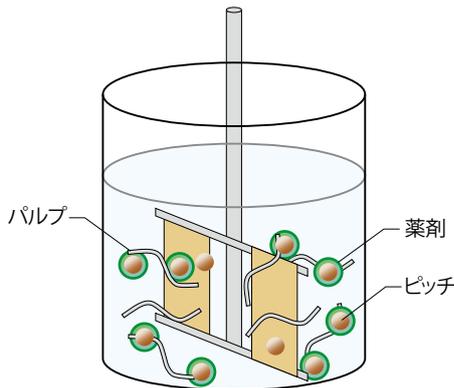
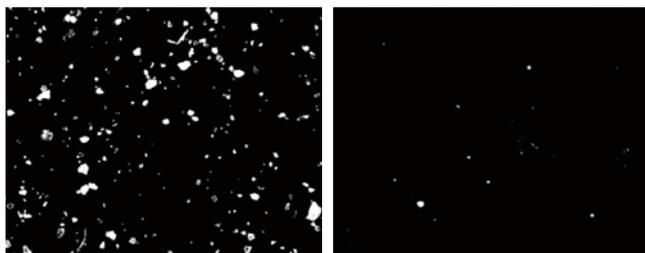


図6 ピッチ付着試験の模式図



ブランク AS 添加

図7 試験後の粘着フィルムの外観 (いずれも二値化処理後)

5 パルプ工程における適用事例

国内製紙会社の複数社において、パルプ工程を対象としたASの実機テストを行い、その効果を確認している。図8に実機テストにおけるピッチ付着試験の結果を示す。横軸はサンプリングの時系列、縦軸はピッチの付着面積率を示している。なお縦軸のピッチ付着面積率は、粘着フィルムの全観察面積に対するピッチ付着面積の割合（たとえば、図7の全面積に対する白抜け部の面積の割合）を算出している。

図8中の網掛け部分がASを添加していた期間であり、ピッチ付着面積率が少ない値で推移していることが分かる。しかし、ASの添加を停止した後から、その値が急激に上昇する傾向が確認された。これは、添加したASがピッチを安定に分散させたことと、パルプにピッチを歩留めたことにより、パルプスラリー中の不安定かつ粘着性を有するピッチが減少したことを示している。加えて、ピッチ付着試験に用いたステンレス容器の内壁の状態を図9に示す。

ピッチコントロール剤を添加していないブランクでは、容器の内壁にピッチが付着していることが確認できる。一方、ASを添加すると容器の内壁にピッチは付着していない。これはASによってピッチの粘着性が低下していることを示している。

実機テストを行ったこのパルプ工程では、ASの使用によって設備（計測機器や容器、配管の内部）の汚れやパルプシート表面の欠点の明確な低減、抑制効果が確認され、ピッチトラブルが大幅に減少しており、現在も継続して使用いただいている。

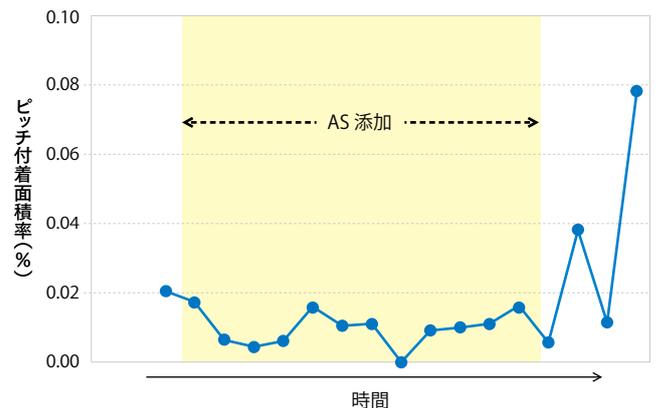
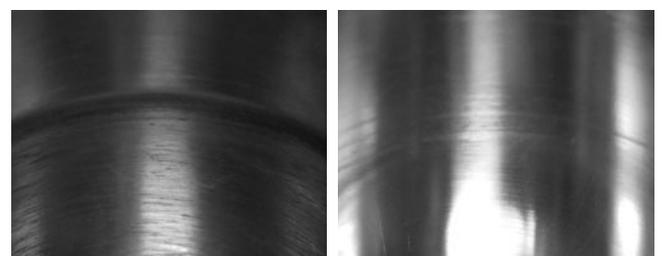


図8 実機テストにおけるピッチ付着面積率の推移
網掛け部分がASを添加した期間



ブランク AS 添加

図9 ピッチ付着試験に使用したステンレス容器の内壁

6 おわりに

今回紹介した新規PAM系ピッチコントロール剤「ASシリーズ」は、ピッチを安定に分散させるとともに表面の粘着性を抑制し、パルプに歩留める、という優れた機能を有している。また、特許の出願も完了しており、木材パルプから古紙パルプに至るまで、数多くの実証試験を経て、お客様への展開を積極的に進めている。

今後の製紙産業においては国内外を問わず、エネルギー原単位削減につながる生産性の改善が可能な薬剤への需要が高まると想定している。私たちは「自然の恵みをくらしに活かす」というハリマ化成グループの企業理念のもと、省資源・省エネルギー化に貢献する製品の開発を通じて、豊かで住みよい社会が創造できるよう、その一翼を担っていきたいと考えている。