

聚丙烯醯胺類乾燥紙力增強劑的基礎、開發及應用技術

蘇裕昌*

Fundamentals, Technological Development and Applications of Polyacrylamide Dry Strength Reagents

Yu-ChangSu

Summary

Recent trends of the papermaking industry such as increased waste paper utilization rate in furnish causing low fiber quality and more strictly paper-machine operating conditions such as high speed, neutral papermaking, and whitewater closure (higher anionic trash, and high electric conductivity of whitewater). Factors above resulting in problems of low operation efficiency and low paper quality. Higher dependence of paper chemicals is needed to achieve designed operation efficiency and to meet paper quality requirements.

Using conventional type polyacrylamide (PAM) paper strength agents, even in high dosage, showed difficulty to acquire strength enhancement. Technological developments of PAM were made to satisfy the above requirements, in particular, higher fixing properties, and higher enhancing effect in paper strength and acceptable operation efficiency.

This review firstly introduces manufacture and application trends of PAMs, such as changes of manufacturing method of PAM, performance, features, advantages, etc., and describes new PAM with higher molecular weight and more uniform molecular weight distribution by using this new PAM achieve controlled formation. And a 2-liquid-combination system wherein two kinds of PAM, having different flocculation characteristics, are introduced. And results in well balanced freeness and paper formation of unifying size during papermaking, thereby improving paper strength efficiency.

Key words : Paper strength reagent, PAM paper strength agent, PAM 2-liquid-combination system

一、緒言

自 1960 年代前後起開始有聚丙烯醯胺 (Polyacrylamide ; PAM) 乾燥紙力增強劑的開發及應用，但是因最早的 PAM 製品品質不安定性、與價格太高之故，即使能提供高紙力增強效果，其需求並無太大的增加。近年來由於原料丙烯醯胺單體價格的大幅下降、合成技術的進步與改良、及 PAM 紙力劑性能的安定性改善，目前 PAM 類紙力劑已經是價廉、高紙力增強效果之乾燥紙力增強劑的主流(鈴木，2011)。近年製紙業界由於廢紙配合率的增加、白水的密閉化的進行、抄紙的中性化 pH 的上昇，其結果導致抄紙系統中陰離子性夾雜物的增加、電導度上昇等不利的抄紙環境，導致濕端的各種添加藥劑包括紙力劑等的定著性變差，無法達到預期的紙力劑添加發揮對紙力提升效

果，同時對紙張性質及抄紙機的操作效率有嚴重的影響。

本論了解說聚丙烯醯胺類乾燥紙力增強劑的開發及應用技術的變遷，並說明在各時期因應抄紙條件的變化所導致的定著不良、或凝集性的降低，各階段所對應的紙力劑的需求設計或變更，如高分子量化、構造變化(直鏈到具側鏈)、離子性(陰離子性、陽離子性、兩性)、離子性基的量及分布(隨機、或局部)等所開發成功的各種 PAM 類紙力劑的製造方法、性能、特徵、優點及應用方法等。除此之外，並介紹較均一分子量分布的新型 PAM 紙力劑的製備，由所使用凝集性不同之 PAM 紙力劑的併用，可同時達到改善紙張交織、與增加凝集性的新型二液併用的處方的應用技術。

二、紙力形成及紙力增強效果的發現機制

紙力增強劑添加入抄紙濕端的漿液中，經過抄紙作業後提升成紙的乾燥強度或濕潤強度的方法，稱之內部添加法。內部添加法之紙力增強效果的紙力發揮機制還沒有完全明確確認(田中，1994)(田中，1995)，在進入本文以前，首先說明紙張乾燥強度與濕潤強度的增強的作用機構的基本知識。紙張的強度受(1)構成紙張的纖維的數目及纖維本身的強度。(2)纖維間的纏繞絡合程度。(3)纖維間的結合強度(纖維間的接著強度與纖維間作用之化學結合的強度)等因子影響。在抄紙作業前的備漿作業與抄紙的各種作業如濾水、壓榨、乾燥等複雜的綜合作用而產生具有強度的紙張。其中纖維本身的強度由所使用的原木、木片、製漿及漂白的材料及條件決定，纖維間的結合強度則受打漿的方法、打漿的程度、及抄紙時的各種條件影響。

抄紙階段的網部脫水及壓榨部時二纖維素分子間具有多分子水層鬆散的結合，其後，乾燥部時隨乾燥的進行隨纖維素分子間成單分子水層較緊密的結合，最後在二纖維素分子直接行程氫鍵結合(圖1)。隨著進入網部脫水及壓榨部的壓水作業後的進行，紙匹中的水分降低使纖維間的負壓增加，相反的纖維間的引力增加最後達到平衡(圖2)。紙匹的強度隨抄紙階段紙漿含水率比的降低依次形成網狀構造、毛細管引力(Capillary force)；水層表面張力所引起的內聚力又稱Campbell force)、及化學力(Wahlström, 2009)。其中，纖維間的化學性結合中，最重要的為氫鍵結合如圖3所示，主要有纖維素分子及半纖維素分子中存在的氫氧基(-OH基)間的氫原子與氧原子間所形成的氫鍵、及凡德瓦爾力等。紙漿纖維的帶化纖毛邊緣之多數氫氧基，與另一纖維或纖毛上之氫氧基之間在紙張的脫水乾燥工程隨著水分的去除及蒸發，同時由於水的表面張力將二者之距離拉進到 $2\sim 3A(10^{-8})$ 之間以形成氫鍵結合及凡得瓦爾力，以分子間結合力使纖維連接在一起而賦與紙張強度。紙張的乾燥強度中的大部分是由上述的氫鍵結合及凡得瓦爾力等所貢獻，雖然化學結合力主要是來自纖維間的氫鍵與凡得瓦爾力等結合，但共價鍵、離子鍵等也可能扮演相當的助力的角色(石黑，1984)、(田中，1995)、(蘇，2001)。雖然紙張的乾燥強度的大部分來自為氫鍵結合，但是纖維間形成氫鍵結合的領域，若有水分子的侵入，則侵入之水分子與纖維素分子的氫氧基間形成新的氫鍵結合，而使纖維素分子間的氫鍵結合之分子間的距離變大，而逐次的變弱終致消滅(Wahlström, 2009)。

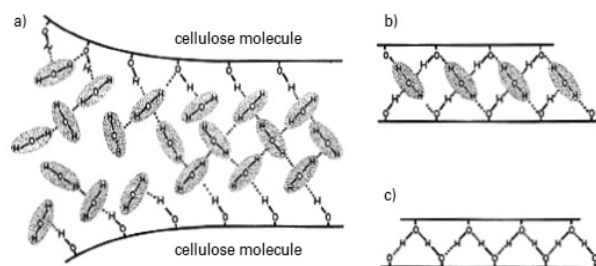


圖1.抄紙階段中二纖維素分子間氫鍵的形成(Wahlström, 2009)

- a：分子間多分子水層鬆散的結合，b分子間單分子水層較緊密的結合，
c：二纖維素分子直接結合

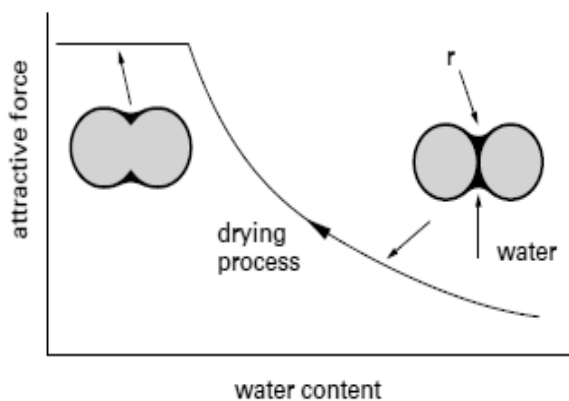


圖2. 乾燥過程中水分降低使纖維間的負壓增加，相反的纖維間的引力增加最後達到平衡(Wahlström, 2009)

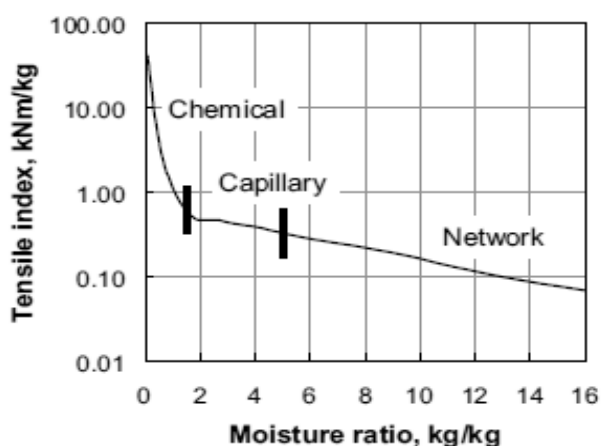


圖3.抄紙階段紙漿含水率比與抗張強度的相關(Wahlström, 2009)

三、提高紙張乾燥強度的方法

為了提高紙張得乾燥強度，提高氫鍵結合的質與量是

改善紙力之主要對策，一般的方法有二，①、適當巧妙的打漿賦予紙漿的柔軟性與結合性。②、有效地活用紙力增強劑。但一般是以兩法併用得以儘量提昇其最大潛力。打漿或磨漿(Refining或beating)作業是將纖維進行機械的處理及修飾，以抄紙後得到所需品質的紙張或紙板。對於高品質的紙張或紙板而言，準備造紙纖維時，磨漿是一個最重要的單元操作，其主要目的標是來改善纖維的鍵結能力，以形成具有高強度、良好印刷適性、且平滑的紙張。打漿對紙的強度有的變化如圖4，大多數的紙張強度性質如抗張強度、破裂強度、耐摺強度等隨打漿程度得增加而增加，只有撕裂強度是例外，因此如希望同時有高的撕裂強度和高的抗張強度的話，僅靠打漿是很難達到的，但是由於紙力劑的添加兩種紙力可同時達到提升(如圖5)(Scott, 1996)(蘇，2010)。

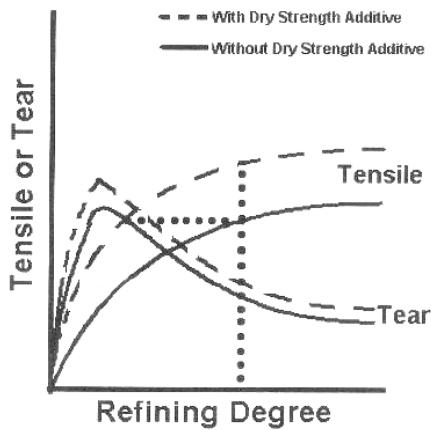


圖4. 避免過度打漿影響紙力添加紙力劑同時提升抗張及撕力(Scott, 1996)

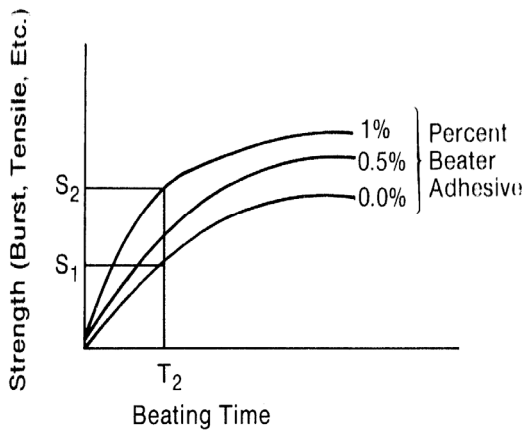
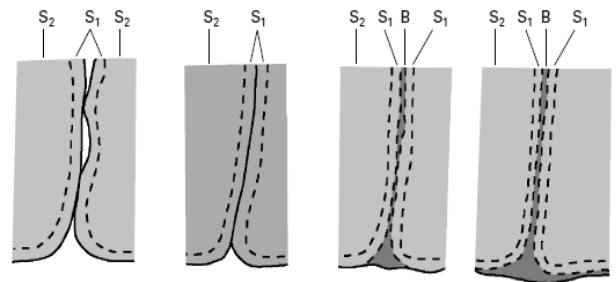


圖5. 典型乾燥強度增強劑的添加量對強度的改善例(Scott, 1996)

打漿會使纖維產生內部帶化、及外部帶化，前者主要可增加細胞壁的水合能改善纖維的膨潤性、增加纖維的柔軟性等。而外部帶化則可改善纖維與纖維的可繞性、提升纖維與纖維間的結合性及結合強度等。也另外，打漿作業也會形成微細纖維，所形成的微細纖維可以填滿二纖維間的坑洞(如圖6)使纖維間結合更為緊密而提高紙力。前述的各項主要可以增加纖維間氫鍵的數目、或增加纖維間之的交錯、結合的數目、及結合力等，兩者均可因增加纖維間的結合面積而增加結合強度等(圖7)。

雖然打漿作用可顯著的改善纖維間的結合性及成紙紙張的強度性質。但是利用打漿作業以改善紙力有之優點但是過度打漿可能發生下列之缺點。①.動力的消耗，②.紙料漿的濾水性質變差，③.微細纖維的增加，④.紙張密度變高，但孔隙度減少，⑤.紙張的高度及剛度變差，⑥.不透明度變差，⑦.撕裂強度變差，⑧.纖維長變短、纖維本身的強度變差(Page,1969)(Dasgupta, 1994)。為了避免上述各種缺點，而想提高紙力的上昇，此時則以採用紙力增強劑的添加為一相當好的手段(蘇，2002)。



S1、S2、S3:二次壁的内、中、外層，B:微細纖維
由左到右磨漿的程度增加

圖6. 二纖維間結合示意圖(Wahlström, 2009)

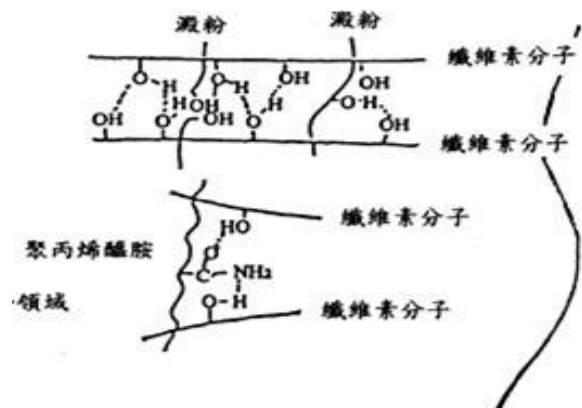


圖7. 紙力劑的主要機能示意圖(土屋，1981)

如上述氫鍵結合紙張的強度上扮演極重要的角色，在使用紙力增強劑提升紙力增強效果上重要的因子。一般常使用的乾燥紙力增強劑為澱粉、植物性膠、或聚丙烯醯胺等，因為這些強度助劑的分子內是帶有氫氧基(-OH)、或醯胺基(-CONH₂)構造的高分子化合物，這些氫氧基、或醯胺基本身相互的、或與纖維素或半纖維素分子中的氫氧基間可以形成氫鍵結合，添加此類紙力劑可藉由增加纖維間作用之氫鍵結合的數目，再加上高分子間作用的分子間的凝集力因而增加了紙張的乾燥強度(圖5)。Leech等人提出提升紙力的各種因子的貢獻率，其中的15%來自增加纖維間的結合面積，25%來自交織的改善，殘餘的60%則來自纖維間結合強度的增加(土屋，1981)。除了上述因子以外，紙力劑的也添加了纖維間的接點、也使紙料成分產生適度的凝集增加微細纖維的留存而改善了紙力。

目前市售的紙力增強劑的種類很多，應用技術均已非常成熟，但無萬能之藥劑。甲工廠應用非常良好的藥劑，及使用同樣的配方也許在乙工廠並不能發揮相同的效能。藥劑效果的發揮視工廠的抄紙機的抄造條件，及抄紙環境而異，這些條件對藥劑的紙力劑性能的發揮以外，對紙力劑的定著性(留存)及一次留存率、凝集性(影響成紙的交織)等有相當大的影響。一般的紙力增加劑除了對紙力提升效果以外，對濾水性、乾燥性，纖維及化學添加劑的一次留存率等也同樣有改善效果，可以提升抄紙機的生產效率，降低排放水的負荷等次要功能。最近為了提升廢紙利用率抄紙系統的密閉化之趨勢，而使原料纖維的強度變差，抄紙系統中各種溶解物質的增加等的影響，而無法充分表現紙力增強劑的效果，但是添加少量的紙力改善劑而將紙力提昇為2倍的夢想應該還是可以期待的(田中，1994)(田中，1995)。因而對能在上述環境背景下開發能發揮高度紙力增強的效果的優良紙力增強劑的及應用是紙業界及造紙化學業追求的目標。

四、聚丙烯醯胺(PAM類紙力劑：以下簡稱PAM)乾強劑

聚丙烯醯胺(PAM類紙力劑)是在丙烯醯胺單體(Acrylamidemonomer)水溶液中加入聚合起始劑後，在氮氣氣流中以50~70℃的溫度下進行約2~5小時的聚合反應，生成具長鏈構造的PAM高分子，提高PAM的分子量也會提升紙力增強效果，分子量愈大則高分子間的引力(凝集的能

力)愈大，但分子量過大則高分子間凝集力可以提升紙料的濾水性，但可能會使紙張的交織變差。PAM高分子分子量的分布非常寬，由數千到數千萬，平均分子量約數十萬，除了可以做為紙力增強劑外，尚可以做為濾水/留存助劑，低分子量的PAM高分子也可應用為凝集劑(或稱之定著劑；Fixingagent)，已被廣泛地在許多造紙單元原操作上應用。在造紙製程上做為紙力增強劑的應用時最適當的分子量為20~50萬左右，假使PAM高分子若分子量過低則低分子量部分會嵌入纖維的孔隙，則很難發揮紙力增強劑的效果。但分子量過大則凝集作用過大，會影響紙張的交織、濾水性、留存率等，而相反的，降低紙力增強效果(圖8、圖9)。藉由為紙力增強劑PAM分子量的設計、聚合條間等的調節之如反應起始劑、終止劑的種類與添加量、及分子量調整劑的添加量、聚合溫度時間等。

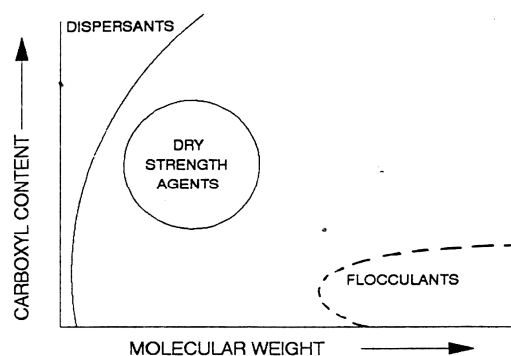
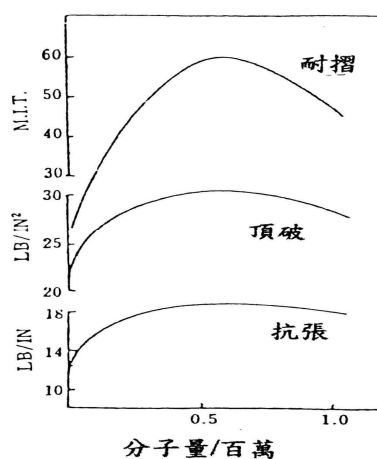


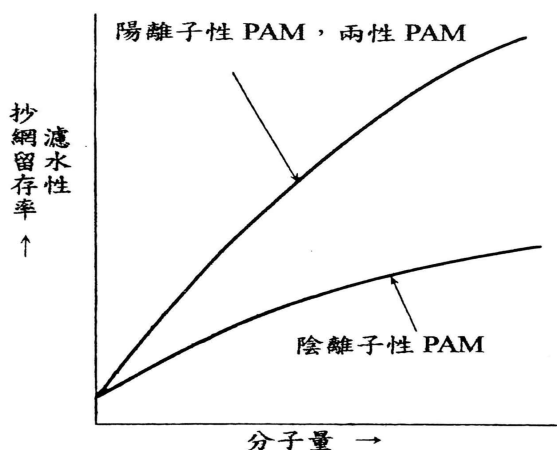
圖8. PAM類紙力劑之羧基含量及分子量對凝集及紙力增強性質的影響



抄紙條件：66g/m², SP/AP=60/40

0.5%PAM, 1.5%alum, pH=4~7

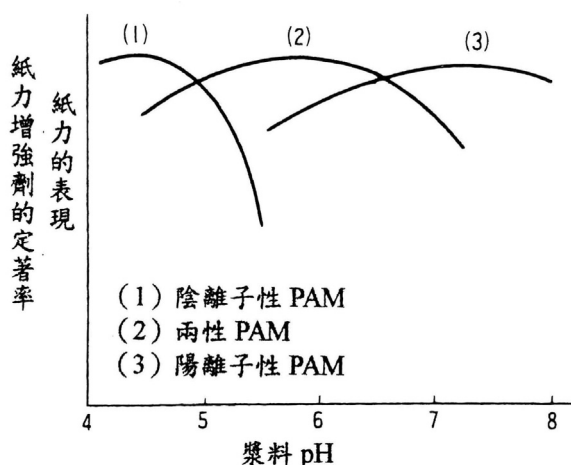
圖9. PAM類紙力增強劑的分子量對紙張強度的影響(荒川，1981a)



抄紙條件:SP/AP=60/40、

硫酸鋁(Alum) 1.5%, pH=4.7, PAM=0.5%

圖10. 紙力增強劑的離子性及分子量對濾水性與網部留存率的相關關係(中島, 1998)



抄紙條件:SP/AP=60/40、

硫酸鋁(Alum) 1.5%, pH=4.7, PAM=0.5%

圖11. 紙力增強劑的離子性及pH對吸著性的相關關係(中島, 1998)

五、PAM類類紙力劑的技術發展

聚丙烯醯胺樹脂除了可做為印刷用紙、牛皮紙的乾燥紙力增強劑也可做為裱面紙板等工業用紙的紙力增強劑，其使用範圍廣泛，除了紙力增強效果以外，也具對填料、微細纖維等的微細粒子的定定性改善，提升濾水性等的附加效果，其使用量年年增多。最早使用之聚丙烯醯胺(PAM)類系紙力劑為非離子性，因此幾乎無法以離子性的

定著吸附在纖維上因而其定著性不佳，為此PAM類高分子常進行陰離子化、陽離子化或兩性化的變性加工，使PAM紙力劑粒子帶電以改善其定著性。隨著時代的發展PAM類也有其演變的軌跡，樹脂的製備及應用方法經過①.陰離子性PAM、②.曼尼西PAM(Mannich PAM)、③.霍夫曼PAM(Hoffmann PAM)等陽離子變性PAM(田中 et al., 1976)(田中 et al., 1977)(伊藤 et al., 1992)(田中, 1994)(李, 1995)、④.陽離子性共聚合PAM、⑤.兩性共聚合PAM等的發展與演變，大幅度的改善做為紙力劑提升紙力的性能、及適合各種抄紙應用環境的PAM紙力劑(島本, 2005)，使用方式也多有改善如陰離子性陽離子性樹脂的併用、混合使用、添加Alum等處理，分別對紙張的交織、紙機的濾水性、或紙力改善方面上(圖10、圖11)，各有其優缺點(中島, 1998)(島本, 2005)(鈴木, 2011)。

更由於近年來抄紙原料的日益變差，系統白水的密閉化抄紙環境的變化導致紙力劑的定著性不佳、或凝集性降低，因此以目前的抄紙條件，添加一般的PAM紙力劑不易發揮紙力提升。因此必須從紙力劑的設計階段開始，針對紙力劑的各種影響因子進行紙力劑的改造，如高分子量化、化學構造上的變化如從直鏈構造變化呈具側鏈(側鏈)構造(具低粘度小粒徑)、高分子中的同時具有陽離子性基與陰離子性基的兩性PAM，並從離子性基的種類、數量、分布、平衡等進行最適化處理，以製備最符合需求的紙力劑，如12為PAM紙力劑因應抄紙技術的發展與變遷、使用者的需求、抄紙條件的變化，及使用技術所進行開發及變遷的軌跡。其間，為了因應紙力劑添加後對作業性的改善、紙力效果的提升、交織的改善、加工適性的改善等造紙技術人員的需求、或抄紙機抄紙條件的改變等的需求，因此，PAM的構造與性質也必須有適當的變化來因應。

過去的30年所使用的PAM紙力劑的依序為①.從單獨陰離子性PAM的處方。到②.陰離子性PAM/曼尼西(Mannich)變性PAM的併用處方。③.直鏈共聚合PAM(陽離子性、與兩性PAM)。④.具分枝構造的共聚合PAM(高分子量、高濃度型)。⑤.具分枝構造的共聚合PAM(高凝聚型)。⑥.新型具分枝構造的共聚合PAM(分子量分布窄的PAM)。⑦.新型具分枝構造的共聚合PAM(高凝集型)發展。⑧.因應抄紙紙料、環境等的上述⑦及⑧型PAM的二液併用技術等(島本, 2005)。

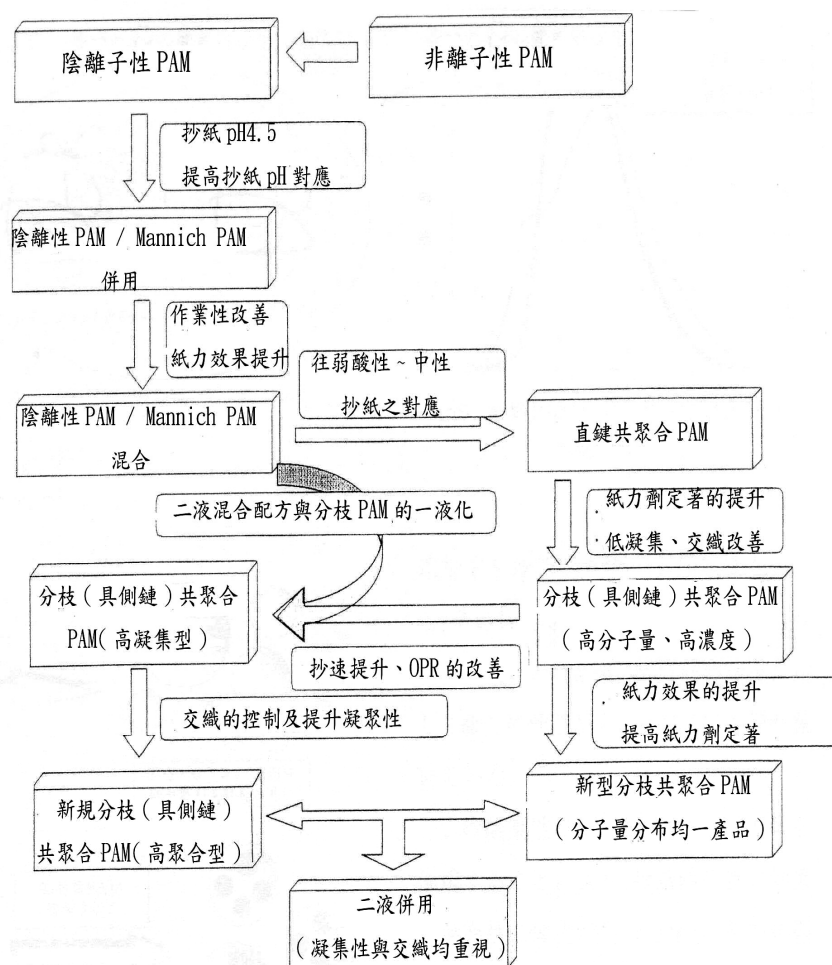


圖12. PAM類乾燥紙力增強劑應用的變遷(島本，2005)

(一)、陰離子性PAM

PAM類紙力劑在水中呈非離子性，因此為了增加在纖維上之定著性將一部分的醯胺基變成陰離子性的羧基(-COOH)。陰離子性變性的方法為將PAM水溶液中加入氫氧化鈉進行加水分解，或以丙烯酸或間丙烯酸(Meta-acrylic Acid)與丙烯醯胺(Acrylamide)單體經共聚合而製得(圖13、圖14)(白井，1985；田中，1995)。但是，僅使用A-PAM無法將其定著在纖維上，必須借助硫酸鋁(Alum)做為定著劑

或其他陽離子性定著劑，並需在適當的pH下才能將其定著在紙上(圖15)。但若陰離子性變性的程度過大(羧基含量過高)，則降低與纖維素的羥基與醯胺基(R-C(=O)-NR1R2)構造間的的氫鍵結合形成能力，因此降低了紙力增強效果(如圖16)。陰離子性PAM的變性度約以10% mole左右最能發揮高紙力提升效果等(荒川，1981a)。

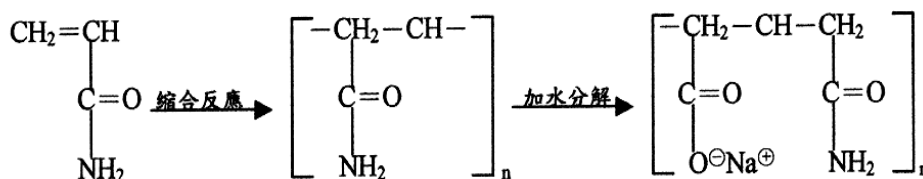


圖13. 以PAM類進行加水分解製備陰離子性PAM(白井，1985)(土屋，1987)

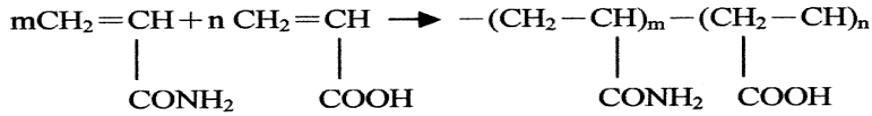
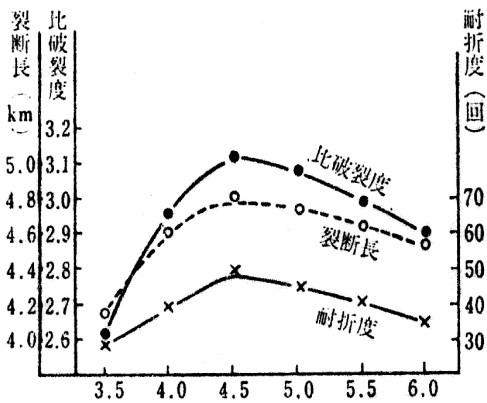


圖14. 以丙烯醯胺與丙烯酸單體的共聚合反應製備陰離子性PAM(田中，1995)(土屋，1987)



定著時的pH

圖15. 添加紙力劑時的pH對紙力的影響(荒川，1981a)

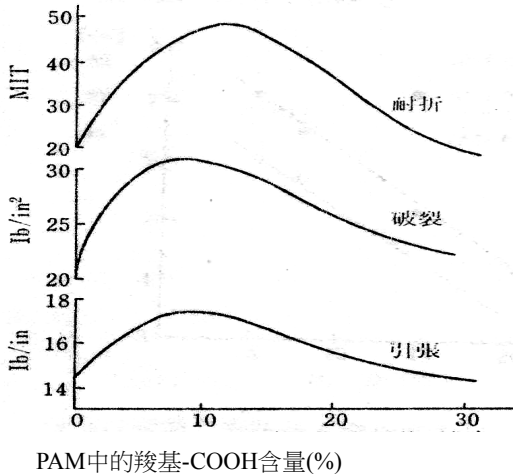


圖16. PAM中的羧基量與紙力的相關 (荒川，1981a)

(二)、陽離性PAM類 (C-PAM類) /兩性PAM類系紙力增強劑

如上述的各種原因，使用非離子性PAM類無法滿足應

用的需求之外，各種其他理由也限制了A-PAM/硫酸鋁 (Alum)系統的應用，如罐頭包裝用紙箱不能使用硫酸鋁 (Alum)等，而促使廣為採用陽離性PAM(C-PAM)作為紙力劑，其主要的目的是為了因應即使在惡化的抄紙環境下，也能提升紙力增強劑的定著性，因而進行PAM的陽離子性變性、或兩性變性是提升效果的改良手段。PAM的陽離子性變性(兩性變性)在應用上有的能達到應用的需求，也有多數不能達到效果，以下將其分類整理而分類成下述6類。

1. PAM與陽離子性三聚氰胺樹脂、或陽離子性性尿素樹脂的反應生成物製備陽離子性PAM(土屋，1981)

此產品確實製品價廉的優點，但製品含有甲醛製品及使用時間短為其缺點。

2. PAM與PEI的反應生成物製備陽離子性PAM(土屋，1981)

日本荒川化學早就想將其商業化，目前使沒有販賣，陽離子變性使用之PEI價格較高，且目前已經有很多變性方法被開發而不被事長需求。

3. PAM的曼尼西(Mannich)變性及其4級化物胺鹽陽離子變性產品

變性時所使用之二烷基胺(Dialkylamine)價格較高，但即使在低置換度下其紙力增強性能依舊良好，製造成本較低，此型的陽離子性或兩性紙力增強劑在80'~90'年代為最大量的PAM，各造紙藥品公司均有生產及販售。此法是利用PAM類與甲醛及二甲基胺(Dimethylamine)等二級胺混合製得(如圖17)(田中，1995)(泥谷，1996)(白井，1985)，目前此法所製備之PAM也尚在使用，但其紙力增強效果未能百分之百滿意，而且尚有甲醛游離等問題。雖不會有未反應的甲醛、二烷基胺或經甲基化胺(Methylolamine)殘存，如何將但是製品的可使用時間(Potlife)延長為必需考量之點(荒川，1981b)。

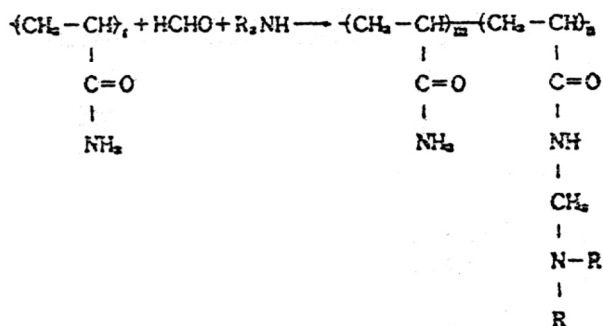


圖17. PAM的曼尼西(Mannich)變性(荒川, 1981b)

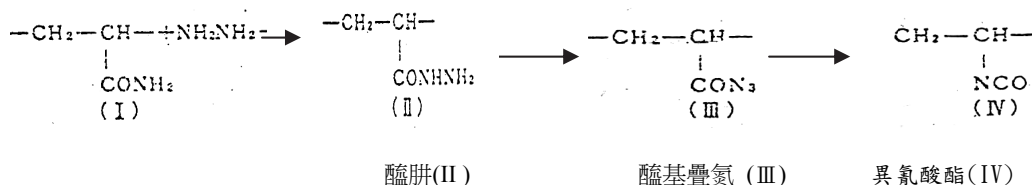


圖18. PAM與肼 (hydrazine : H₂NNH₂) 的變性及變性反應生成物 (荒川, 1981b)

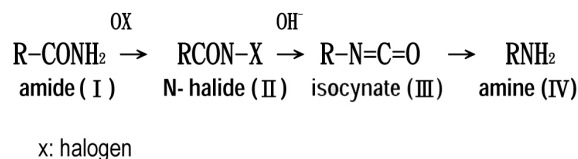
5. PAM的赫夫曼分解生成物

(1).赫夫曼分解變性PAM

有關赫夫曼分解變性PAM已經有多項的研究，以PAM類經次氯酸鹽在鹼性條件下使部分醯胺基變成胺基的赫夫曼反應(Hoffmann reaction)法製成之陽離子性PAM類(田中 et al., 1976; 1977)(伊藤 et al., 1992)(田中 et al., 1994)(李, 1995)。一般的赫夫曼分解經由醯胺(amide : RCONH₂)依序轉換為氮-鹵化物(N-halide)、異氰酸酯(isocyanate)、胺(amine)等3步驟進行(圖19)。作為紙力增強劑使用時只要部分進行胺化反應(amination)就足夠(圖20)，即使在以往在紙漿上的定著困難之磨木機械漿(GP)、半化學漿(SCP)等也可顯示優良的定著性、發揮紙力增強效果，但是此製品具有經時劣化的現象儲存性差、可使用時間短的缺點(荒川, 1981a)(荒川, 1981b)。赫夫曼分解PAM的構造特徵是在主鏈上直接結合的四級胺基(圖19)，此胺基是機能性發現的主要來源，但會與隣接胺基反應形成5員環構造的內醯胺(lactam)，而有經時性使一級胺基因副反應消失的劣化問題(圖21)。

4. PAM與肼(hydrazine : H₂NNH₂)的反應生成物

PAM 與 肼 反應 首 先 生 成 醯 肼 (Hydrazide : R₁R₂NN(R₃)C(=O)R₄ ; II)，進行簡單的生成醯基疊氮(Acidazide)(III)，再加熱後生成異氰酸酯(Isocyanate)(IV)，是屬於反應性紙力增強劑的範圍(圖18)。但是原料的肼為高價，且非多量使用不可再加上具毒性因此未達實用化(荒川, 1981b)。



X : 四級陽離子性基

圖19. PAM的赫夫曼分解反應及生成物 (荒川, 1981b)

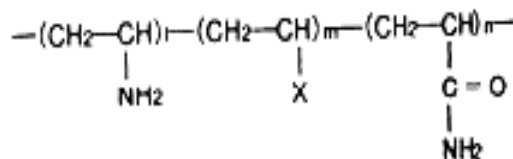


圖20. 赫夫曼陽離子性PAM的製備

圖22為各種陽離子性力增強劑及兩性系紙力增強劑的紙力增強效果比較。其中以4的赫夫曼變性PAM較其他市售紙力增強劑有較佳的乾燥紙力增強效果。圖23為採用PAM類的典型的變性方法曼尼西變性、赫夫曼分解變性、陽離脂變性的C-PAM的紙力增強劑的添加量與比環壓強度指數間的比較。由圖中的結果顯示紙力的增加，似乎與變性的方法無關，但是若比較PAM的陽離子性與陽離子/陰離子性的比率則不同的變性方法則有不同的紙力增強效果。



圖21. 赫夫曼PAM經時5員環構造的內醯胺的形成(龜岡 et al., 2001)

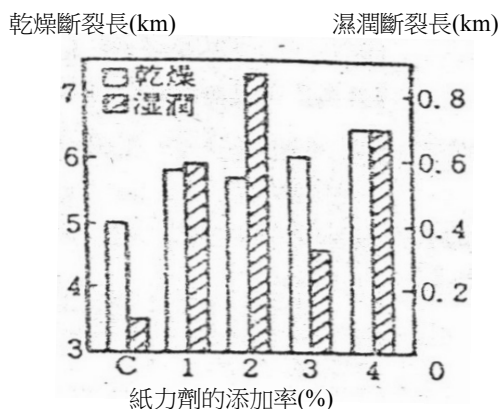


圖22. 各種陽離子性力增強劑的紙力增強效果比較(荒川, 1981b)

- C: 空白組, 1: 陽離子性三聚氰胺樹脂
 - 2: 聚丙烯醯胺環氧氯丙烷樹脂,
 - 3: 陽離子性聚丙烯醯胺樹脂,
 - 4: 陽離子性聚丙烯醯胺樹脂(赫夫曼分解).
- 添加率: 對紙漿(0.5%)

(2). 新型赫夫曼PAM的合成及應用

日本三井化學為了解決赫夫曼PAM的經時劣化的現象及儲存性差、可使用時間短等缺點，進行試驗檢討的結果，顯示將以赫夫曼PAM原製法即進行在低溫、長時間反應，改為在高溫、短時間(數秒)的反應方法合成新型赫夫曼PAM(伊藤 et al., 1992)(龜岡 et al., 2001)，其構造及定著機制如表1。因此，就在紙力劑使用當時前進行赫夫曼變性，由此達到解決赫夫曼PAM經時劣化的問題。並利用接枝、架橋聚合等高度技術等，提昇製備出大幅度提升性能的"Core-Branch"型赫夫曼PAM。另外，更由於賦與具側鏈樹脂構造、大幅度提高分子量、控制高分子的慣性半徑，達到製品使用濃度自12.5%提高到20%。圖24為舊型赫夫曼PAM與新開發的新赫夫曼PAM的示意圖。由增大絕對分子

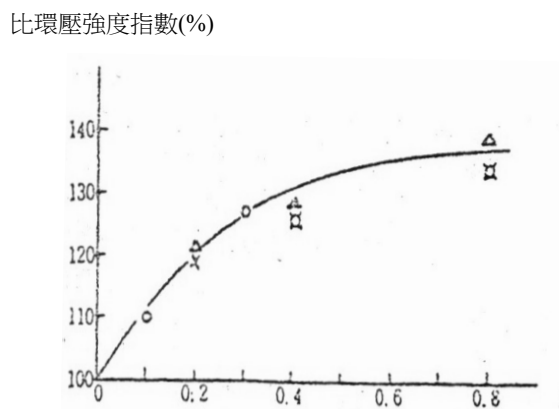




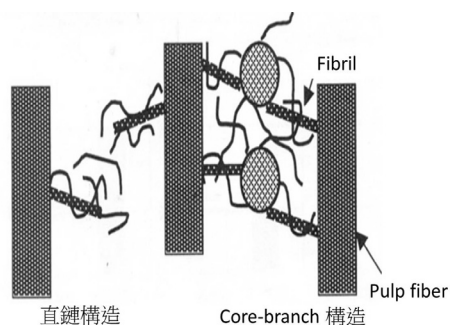
圖23. 不同方法製備C-PAM的之添加量與比環壓強度指數的紙力增強效果比較(荒川, 1981b)

- ×: 曼尼西變性、
 - : 赫夫曼分解變性
 - △: 與陽離子單體之共聚物
- Alum添加率: 對LUKP紙漿(2.0%)

量達到紙力發揮性能提升、慣性半徑大則能使高分子的凝集力提高增強其濾水性。高分子的作用機制如表1所示，新型Core-branch構造的新赫夫曼PAM與舊型直鏈者的定著狀態有很大的不同，新型新赫夫曼PAM反映其構造的特色與紙漿纖維間有多數的吸著點。新型高分子的芯部具有自芯部有放射狀的擴散接枝，側鏈的部分造與紙漿纖維的纖毛間較舊型直鏈構PAM有較多的吸著，換句話說，與纖維間的間結合，有更多結合的接點、與更大的接著面積而貢獻更大的紙力增強效果。

表1. 新赫夫曼PAM舊型直鏈構造與新型Core-branch構造的性質及作用機制比較(龜岡 et al., 2001)

	舊型	新型
構造	直鏈	Core-branch
分子量	40萬	150萬
慣性半徑	30nm	50nm
製品濃度	12.5%	20%
構造示意圖		



新赫夫曼PAM在纖維上的定著機制的第1階段時陽離子性胺基因與纖毛上的陰離子性基的靜電引力的相互作用接近而與紙漿纖維與吸著(圖24-①)。第2階段時1級胺基與紙漿表面纖毛的表面上氫氧基形成氫鍵結合，而產生非

可逆性的吸著(圖24-②)。第3階段時則高分子與高分子間主鏈上結合之疎水性1級胺基間所形成的的氫鍵結合而有多層吸著(圖24-③)，繼而引起紙漿間的凝集反應形成大凝集體，達到紙力的發揮及高濾水性(龜岡 et al., 2001)。

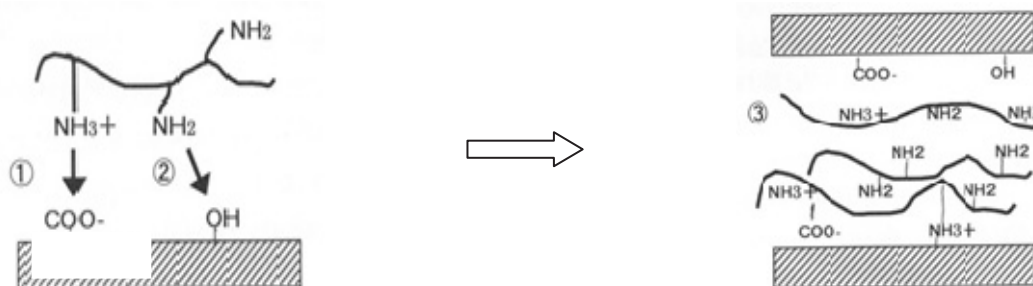


圖24. 新赫夫曼PAM的構造及推定的定著機制(龜岡 et al., 2001)

a. 新型Core-branch構造新赫夫曼PAM的實驗室試驗及實際抄紙機試驗評估

新型Core-branch構造新赫夫曼PAM的實驗室試驗結果及實際抄紙機的試驗結果圖25及圖26(龜岡 et al., 2001)。

(a) 實驗室試驗評估

瓦楞廢紙為原料進行實驗室試驗其試驗結果如圖24。

對造比較的紙力劑為曼尼西陰離子性PAM、及舊型直鏈構造新赫夫曼PAM。數據均為以無添加的空白組的提升率。結果顯示無論比破裂強度、比壓縮強度、濾水性其性能提升效果均較曼尼西陰離子性PAM、或直鏈構造赫夫曼舊型PAM為優。

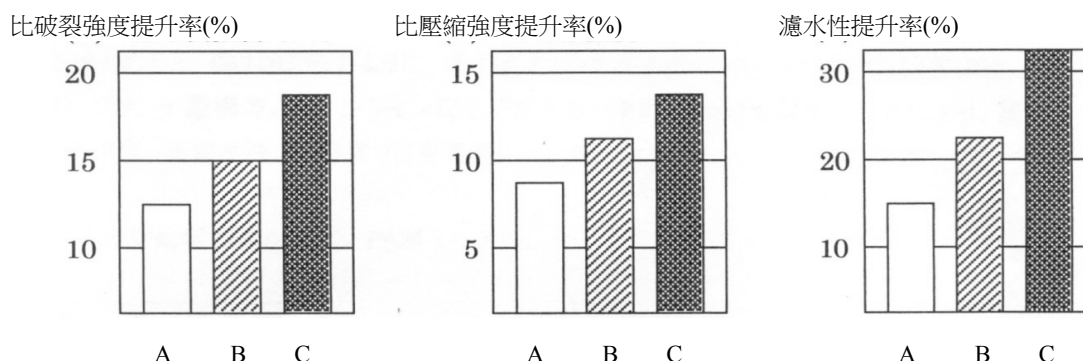


圖25. 使用不同紙力劑的紙力性能提升比較(實驗室試驗)(亀岡 et al., 2001)

Note : A : 曼尼西A-PAM , B : 舊型直鏈新赫夫曼C-PAM , C : 新型Core-branch新赫夫曼C-PAM

(b)抄紙機實機試驗評估

瓦楞廢紙為原料進行實機試驗抄製基重220g/m²裱面紙板之試驗結果如圖25, 採用現行的陽離子性共聚合PAM做對

照組比較以指數表示之。結果顯示比破裂強度, 比壓縮強度、濾水性能、上膠度等均較目前採用的紙力劑性能有大幅度的提升, 此現象已經另外再經實驗室試驗確認。

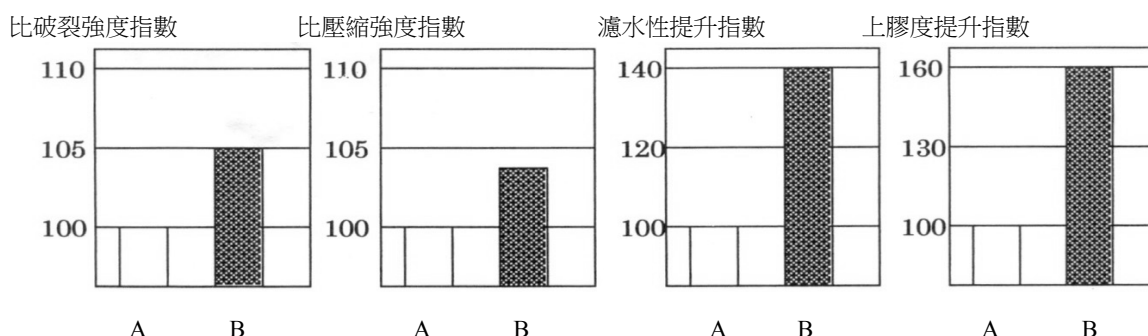


圖26. 使用不同紙力劑的紙力性能提升比較(實驗室試驗)(亀岡 et al., 2001)

Note : A : 陽離子性共聚合PAM , B : 新型Core-branch構造新赫夫曼PAM

六、陰離子性PAM/曼尼西(Mannich)變性PAM(陽離子性PAM)的二液混合配方的應用

代表性PAM類紙力劑配方, 是將具有不同荷電之2種PAM類混合(圖27)使其形成具複合離子錯化合物(Polyionic complex)之巨大高分子, 但具有較舊型一般陰陽離子性PAM併用的配方具較高凝集力、對紙漿具高定著性、高紙力提升效果(圖29)(中島, 1998; 長田, 1991)。

這種方法較以傳統紙力增強劑有較佳的紙力改善效果, 並且可以改善紙匹的濾水性及網部留存。特別是在硫酸鋁(Alum)添加後, 添加紙力增強劑之處理特別能在高濾水

性、網部的留存、層間強度等方面均發揮相當優良的輔助結果。再進一步藉由調整陰離子性紙力增強劑與陽離子性紙力增強劑的混合配方中的陰、陽離子的比例, 可以調整紙張的交織, 而改善紙力劑的定著率, 提升紙力增加之效果, 並可依抄網或抄紙機的種類、抄造條件等而調整使其最適化。即使是在會妨害紙力增強劑吸著的含多量夾雜物抄紙系統, 由於陰陽離子性紙力劑混合配方, 能達到紙力劑定著率的提升及紙力的改善。其主要原因是容易受夾雜物影響的陰離子性紙力劑在加入漿料前已經被陽離子性紙力劑的錯離子捕捉之故。這種混合配方無論濾水性或網部留存都有大幅度提升而達到生產效率的改善, 並能發揮對紙張層間強度或內部強度的提升效果(中島, 1998; 長田, 1991)。

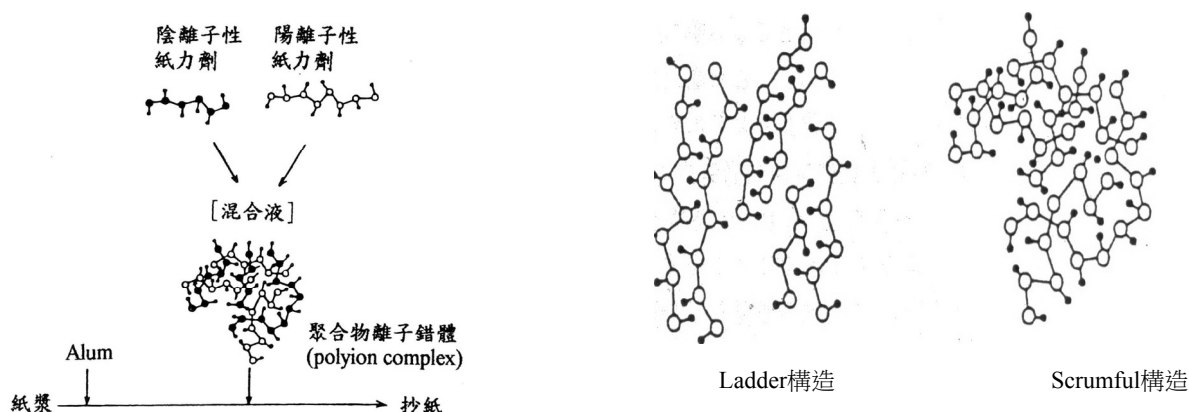


圖27. 陰離子性PAM/陽離子性PAM的二液配方及高分子複合離子錯化合物的構造(中島, 1998)

表2. 混合處方的紙力效果(中島, 1998)

紙力劑處方		濾水量 (ml)	比壓縮強度	比破裂強度	層間強度 (kg/inch ²)
添加方法或順序	併用比例				
C-PAM	—	503	15.5	2.23	16.0
A-PAM/硫酸鋁/C-PAM	3/1	515	16.8	2.46	19.9
	1/1	521	17.3	2.50	21.3
硫酸鋁/A-PAM/C-PAM	3/1	530	17.2	2.50	21.5
	1/1	563	18.0	5.52	23.6
A-PAM/C-PAM/硫酸鋁混合	3/1	520	17.0	2.50	20.4
	1/1	524	17.6	2.57	22.0

瓦楞紙箱廢紙(430 ml C.S.F), 基重120 g/m², 硫酸鋁(Alum)1% (pH5.5),

抄紙溫度35°C; 紙力劑添加率: 0.4%

6. 陽離子性共聚合PAM

使用丙烯醯胺單體(acrylamide monomer; AM)與代表性的陽離子性單體N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯(Dimethylaminoethyl methacrylate, DM)進行PAM共聚合物(AM/DM共聚合PAM)的製備。以上述的原料及各種不同陽離子性單體如圖28進行C-PAM的製備, 顯示此類的C-PAM有優越的定著性, 其中以4級陽離子性胺鹽做為陽離子性基製備成的聚合物聚二甲基二烯丙基氯化胺(Polydimethyl diallylammonium chloride; PolyDADMAC)即使在0.01的低取代度下, 在pH=4~10.5的範圍下幾乎有100%定著(圖29)。PAM類與陽離子化藥劑(METAMS)反應製得陽離子性共聚合PAM, 其

陽離子性基≤10% (Scott,1996)。

目前一般C-PAM類製法往使用10摩爾百分比的陽離子性基單體與丙烯醯胺共聚合反應製備C-PAM。近年來各類陽離子性單體比較容易取得, 且在較的離子性基低置換度(DS<0.1)下也顯示高定著性的優越性能(圖30, 圖31)(田中, 1995)(Scott, 1996), 此型紙力增強劑今後應有大的發展。除此之外, 在合成PAM時添加甲基丙烯酸酯(methyl methacrylate)、或丙烯酸作為第二、第三單體進行共聚合反應的變性方法可製得兩性共聚合PAM(圖32)。

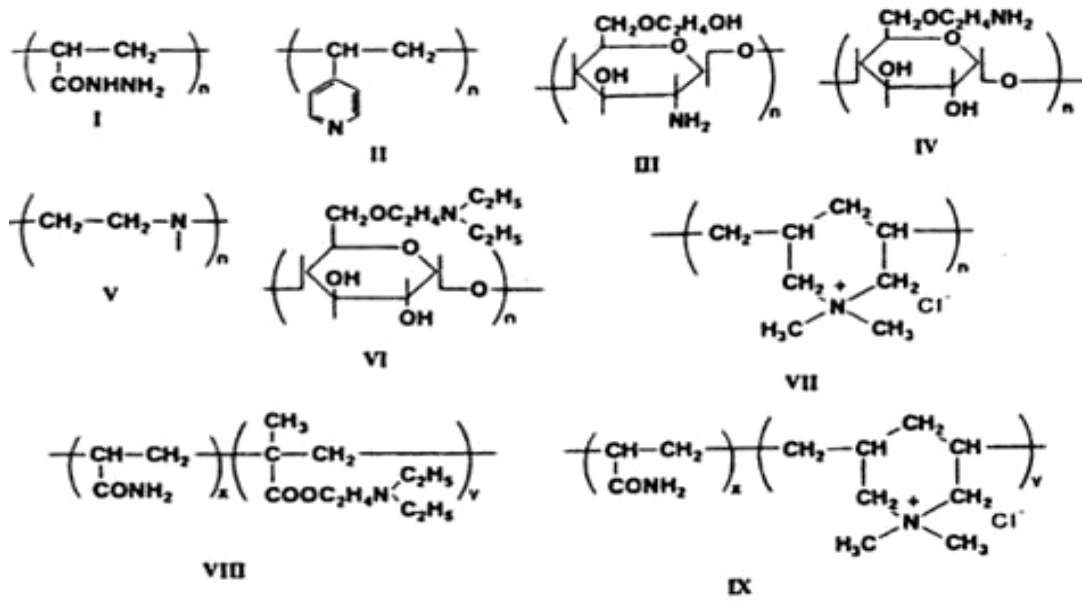
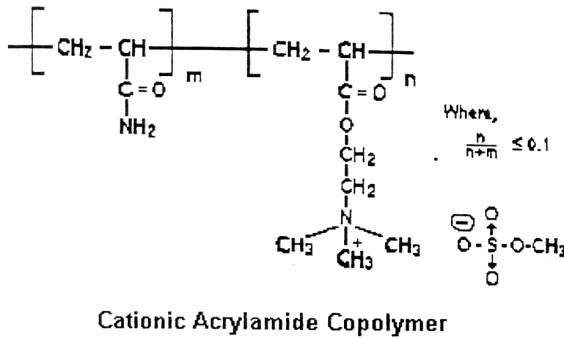


圖28. 製備陽離子性PAM所採用的陽離子性基 (田中, 1995)



PAM與陽離子化藥劑(METAMS)反應製得陽離子性

圖29. 共聚PAM其陽離性基 $\leq 10\%$ (Scott, 1996)

添加高分子的吸著率

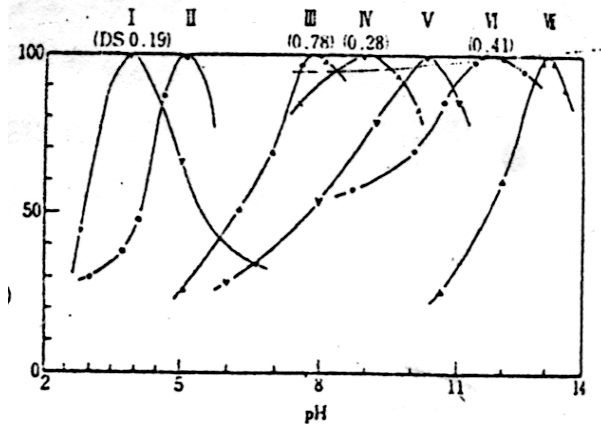


圖30. 陽離子性基種類及取代度對高分子的吸著性與pH相關(荒川, 1981b)

添加高分子的吸著率

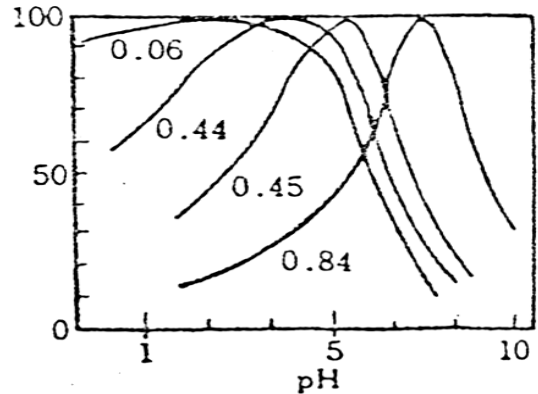


圖31. 共聚陽離子性高分子的吸著性與pH及取代度間的相關 (荒川, 1981b)

(1).直鏈共聚PAM往具側鏈聚合PAM(以下稱側鏈PAM)的變遷

使用陽離子性單體(如圖28)與丙烯醯胺單體共聚之PAM紙力劑,適合在弱酸性~中性域的抄紙環境下使用能得到高紙力提升效果。在弱酸性~中性領域使用曼尼西PAM,其陽離子性會大幅度的降低,是因為而共聚PAM的陽離子單體的陽離子性不易降低之故。在高電導度、陰離子垃圾多量存在的抄紙系統,為了提高紙力劑在紙漿上的定定性,檢討由提高PAM的分子量來解決。但是,添加高分子量直鏈高

分子PAM導致紙漿纖維過度的凝集而使成紙交織變差，降低紙力提升效果。另外，更由於使用高分子量直鏈高分子PAM，由於高黏度製品使用必須設定在低濃度，而提升了成本。高分子的構造由直鏈構造轉變成為具側鏈構造後其製品的

粘度不會變高，產品可高量化，又較直鏈型PAM有較高紙力劑定性。因而有高度的紙力效果的提升，但凝集性容易降低(表3)。

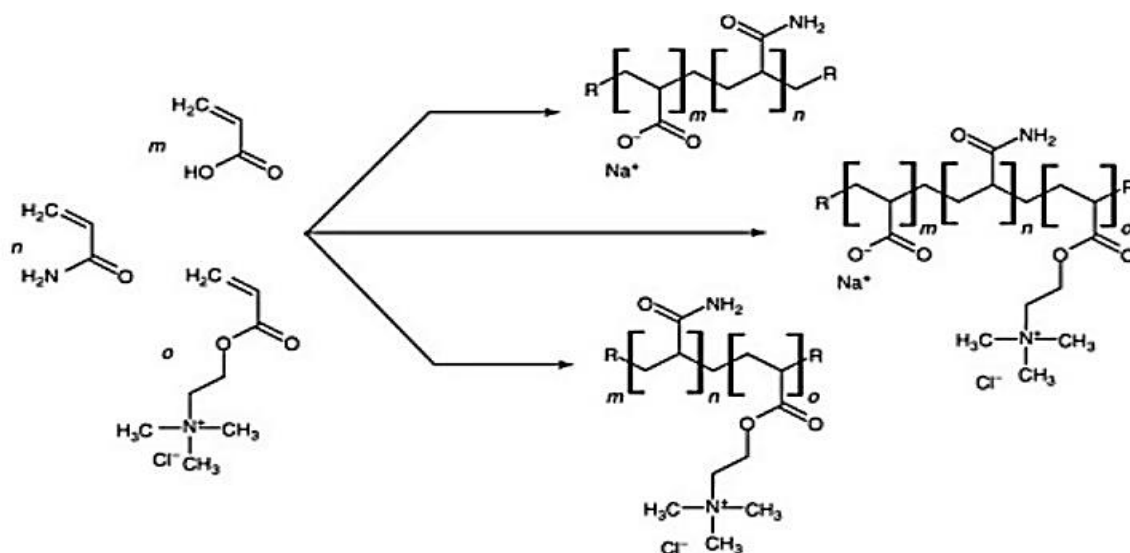


圖32. 陽離子性共聚合PAM與兩性共聚合PAM的製備(Jenkins, 2009)

直鏈型高分子量PAM紙力劑具高粘度，無論在輸送上或應用上均有相當之限制，最高使用濃度為10~20% 左右。為了解決這種運輸“水”的不經濟性，及提升PAM性能而開發成功可高濃度使用之紙力增強劑。日本三井東壓化學公司以控制不同分子構造(具高度分枝構造)的不同，成功的開發高性能、且低粘度的紙力增強劑，其開發成功的產品在濃度30% 以上也可應用(圖33)。

圖34為在不同濃度30%、15%使用之二種PAM，約在相同粘度下，絕對分子量與紙力(比破裂強度)上升率之相關圖

可知如果應用30% 濃度之PAM得當的話，對紙力的提升可與在濃度15% 應用的PAM有類似的紙力改善結果。圖35以新法合成之具側鏈之紙力增強劑的抄紙及紙力增強效果。明顯顯示，較直鏈PAM，在30% 濃度應用下，濾水性有明顯的改善且對紙力之改善也明顯的提高。此效果主要是由於增大PAM的分枝構造，縮小分子鏈的長度，減少其在水中的凝聚反應，改善了濾水性並大幅改善紙力的增強效果(土岐 et al., 1995)。

表3. 紙力劑的製品與特性 (中島，1998)

紙力劑	分子量	製品濃度(%)	粘度(cps)	構造概念圖
具側鏈高分子	350萬	15	5000	
直鏈高分子	250萬	7	10000	

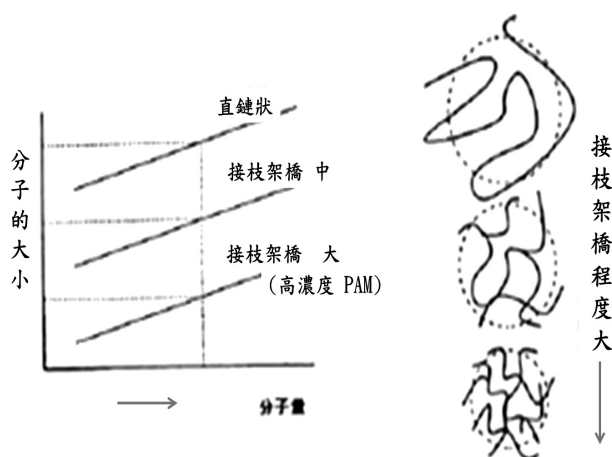
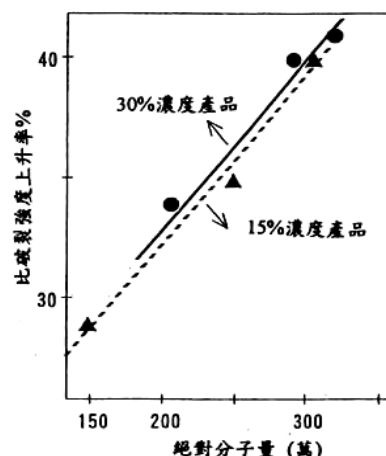


圖33. 高分子接枝架橋度大小與分子大小的相關(土岐 et al., 1995)



L-BKP硫酸鋁1%, pH=6PAM添加量0.5%

圖34. PAM分子量與紙力的相關(土岐 et al., 1995)

(2). 新型具側鏈共聚合PAM(以下簡稱新型具側鏈PAM)

PAM紙力劑不是具有單一分子量之單分散高分子，而是具有不同分子量混和存在的高分子化合物的混合物是屬於具分子量分布之多分散高分子。舊型的具側鏈PAM是將具側鏈構造導入高分子量、高濃度化之故，紙方劑合成時會生成相當量的低分子量及超高分子量PAM，要抑制上述兩者的生成極為困難。因為低分子量PAM在紙漿上的定定性不佳、及具往紙漿纖維內滲透之性質而使對紙力增強效果的貢獻降低，超高分子量PAM類則容易導致交織不良、而降低紙力。

新型具側鏈PAM與舊型具側鏈PAM比較，雖然其中的構成成分相同，但是使用新型的聚合方法，所生成的產物能夠抑制導致PAM中對紙力增強效果低的低分子量生成物、與導致影響交織的的超高分子量物生成物等的生成，因此合成分子量分布狹窄的PAM紙力劑(圖36)可以有效增加紙力強效果高，即開發出在一定容積下高度集中的分子鏈的PAM，那就是說，使用具側鏈構造的高密度分子型PAM，以降低紙力劑在系統中所引起之凝集作用，另外粘度低的PAM也可得到較佳的應用性(可以高濃度使用)，且抑制交織不良的發生，而達到大幅度的提升紙力效果。

具側鏈PAM紙力劑較同組成的直鏈紙力劑分子鏈的擴散較低而具較低凝集性，因此適合重視交織知道林紙等地用途上使用，但是對紙力效果以外也提升濾水性、留存性等，但對重視對操作效率的紙板機等的操作條件並不太適合。為了維持具側鏈PAM紙力劑並提高凝集性對策以導入的概

念。換句話說，在具側鏈兩性共聚合高分子內分子內導入離子性基局部分布，由於在同一高分子內局部分布的陰離子部分與陽離子部分的偏在，分子間形成複合離子而達到提高凝集性。由改變離的局部分布的程度可以控制紙力劑的凝集性。導入局部離子性基分布者較均勻離子性基分布的具側鏈PAM紙力劑，因可形成分子間複合離子而有維持良好強度且其濾水性，大幅度的提升。

兩性PAM類紙力劑的留存機制，是藉由所導入高分子的離子性基(陽離子性、或陰離子性基)直接與在帶負電荷的紙漿纖維反應、或藉由做為定著劑的硫酸鋁的陽離子電荷的定著能力而吸附在紙漿上。所導入的離子性基的種類、或離子性基的量、均能左右或改變PAM類紙力劑的特性(岩佐及藤原，2003)(吉本 et al., 2004)。換句話說，如何有效控制及應用紙力劑的離子性基對有效的提升紙力劑的效果是重要的因子之一。依據研究的結果，僅僅變離化子性基的配置狀態對PAM的特性即會有很大的影響。

進一步，導入形成複合離子(Polyionic complex)的概念分別將陽離子性基局部化與陰離子性基局部化進行調整，無論①.在同一高分子內的離子性基局部配置化。②.在不同高分子間離子性基局部配置化(圖37)。均可以任意控制使其具有形成巨大分子的複合離子的潛能，並達到製品在高濃度高下，也能大幅改善凝集性。

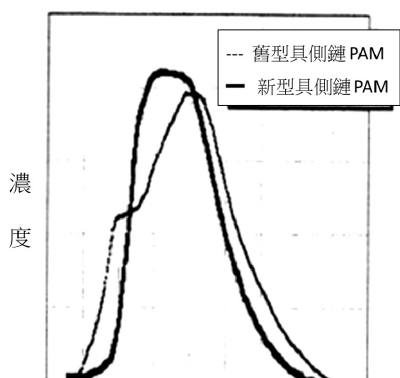
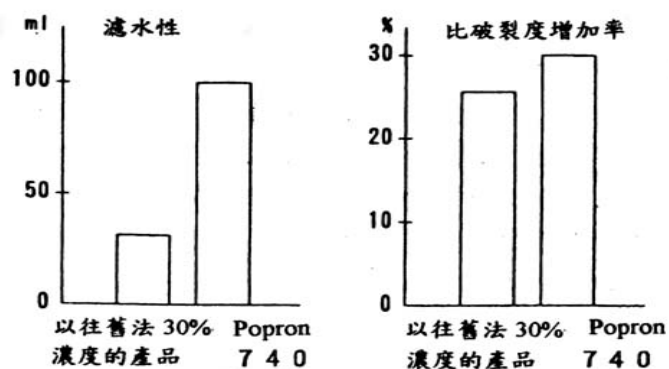


圖36. PAM具側鏈高分子的分子量分布(島本, 2005)



抄紙條件:瓦楞廢紙、硫酸鋁(Alum)1%,pH=6,PAM=0.3%)

圖35. 新法合成高濃度加粘度PAM的分子大小與抄紙性能之關係(土岐 et al., 1995)

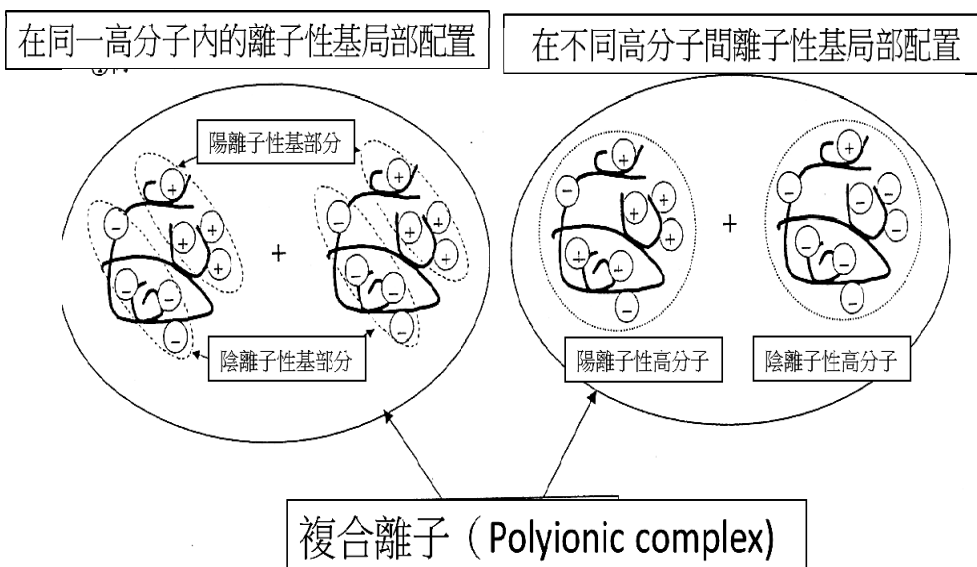


圖37. 高分子內局部分布的陰離子部分與陽離子部分的偏在形成高凝集性PAM(島本, 2005)

七、交織與凝集性兩方面均重視的二液併用配方的應用技術

日本荒川所開發出新型具側鏈的PAM可達到高紙力提升的效果,但是紙力增強效果的同時,對抄紙機的作業性重視的紙板機等更要求對濾水性的提升。為了因應上述需求檢討由添加方法的改善而提出,由使用凝集性比較低的新型具側鏈PAM(紙力增強型)、與新型高凝集具側鏈PAM(濾水改善型)的二液併用配方,達到交織與作業性兩方均優的效果(下吉etal.,2000)。以往在添加PAM紙力劑時,一般常在儲漿槽、或扇泵等位置進行一次添加,但是無論添加哪一類型的紙力劑,有時為了提升紙力增強效果而增加添加率,雖然改善了凝集性,但同時也可能導致使交織惡化的傾向,其最終

結果顯示即使紙力劑的多量增添也無法相對的得到預期的紙力的增強效果。因此由調整具不同凝集性紙力劑的併用得到改善的效果。抄造時若在紙力效果上、或作作業性發生變化時可依照其紙機的發生狀態即時因應。具體的因應添加方法為在選定紙力劑後,分別設定最適的紙力劑添加率及併用比率(紙力增強型、濾水改善型PAM),若紙力不足時則增加紙力型PAM的添加率,濾水性及紙漿游離度等因子導致作業性的降低則可增加濾水型PAM的添加率。

(一)、應用二液併用配方添加PAM紙力劑的牛皮紙實驗室抄紙及抄紙機試驗評估

本試驗以重視紙張交織的牛皮紙抄紙機,在高電導度抄

紙白水系統下較難紙力發揮效果的的環境中進行紙板抄造 (實施要求重視高凝集性即高滲水性的目的)評估。

(1).PAM試樣：採用舊型具側鏈PAM-1、PAM-2與新型具側鏈PAM-A紙力劑的基本性質如表4。

1.試驗材料及試驗方法

表4. 試驗採用的PAM試樣的基本性質(島本，2005)

試樣	固形分(%)	粘度(mpa.s)	分子量分布	離子性基的局部化*
舊型具側鏈PAM-1	20	8000	大	1
舊型具側鏈PAM-2	20	8000	大	3
新型具側鏈PAM-A	20	8000	小	1

*離子性基的局部化程度分為5個等級，離子性基越局部化其凝集性越大
凝集性(大) $5 > 4 > 3 > 2 > 1$ (小)

(2).原料紙漿:使用經磨漿後游離度450ml的N-UKP。

藥品添加方法及添加順序：參照圖38。

(3).抄紙條件電導度：0.8mS/cm，抄紙pH=4.5

藥品添加率：Alum=1.5%，PAM=0.3%、0.6%(%對絕乾紙漿重量)

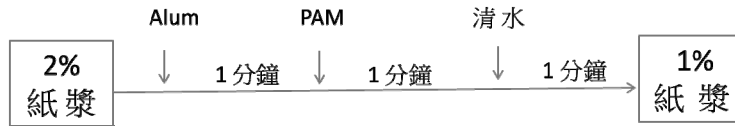


圖38. 抄造牛皮紙時二液併用配方法添加PAM紙力劑的添加順序(島本，2005)

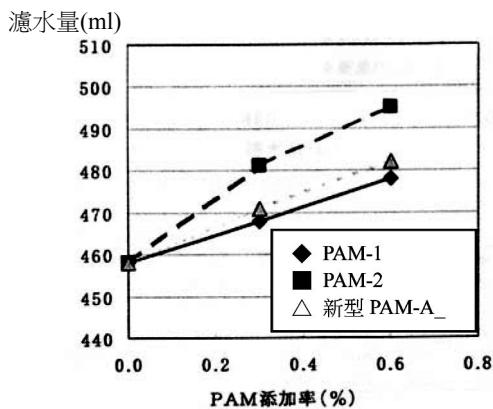


圖39. PAM添加率與紙料濾水性間的相關(島本，2005)

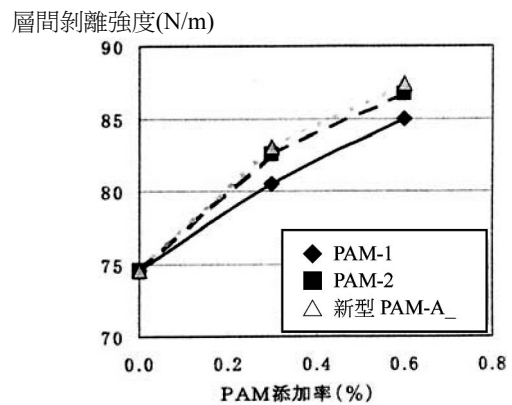


圖40. PAM添加率與紙張層間剝離強度間的相關(島本，2005)

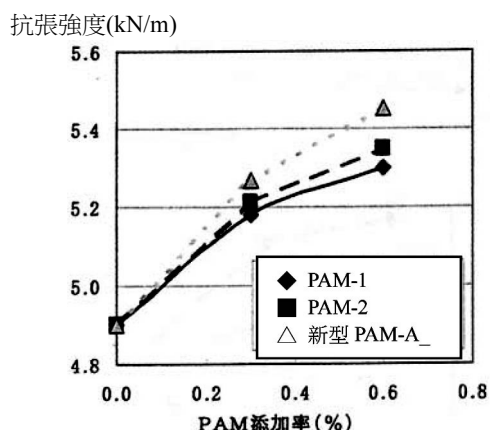


圖41. PAM添加率與紙張抗張強度間的相關(島本，2005)

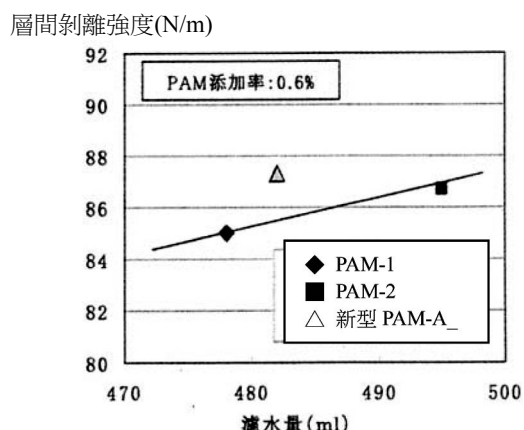


圖42. 紙料濾水性與紙張層間剝離強度間的相關(島本，2005)

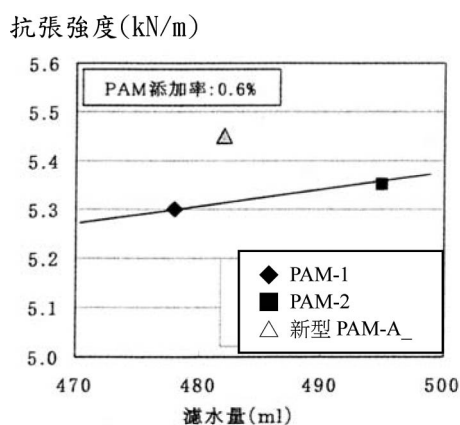


圖43. 紙料的濾水性與抗張強度間的相關(島本，2005)

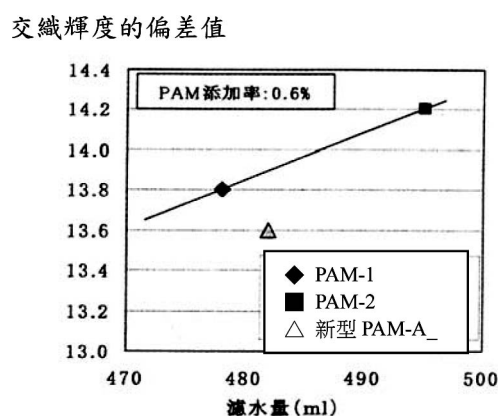


圖44. 紙料的濾水性與紙張交織間的相關(島本，2005)

*交織是由交織輝度的偏差值評估(數值越低表示交織越佳)。

2. 應用二液併用配方添加PAM紙力劑的牛皮紙實驗室抄紙試驗評估結果

試驗結果顯示新型PAM-A及舊型PAM-1、PAM-2，PAM的離子性基局部化越大其濾水量越大(圖39)。與舊型PAM-1比較，在約略具同等的濾水性時，添加新型PAM-A者具較佳的層間剝離強度與抗張強度(圖40、圖41)。以濾水量對層間剝離強度、抗張強度作圖，則顯示添加新型PAM-A較舊型的

3. 應用二液併用配方添加PAM紙力劑的牛皮紙抄紙機試驗評估

圖45的紙力劑添加的方法添加新型具側鏈PAM(新型PAM-A)紙力劑對牛皮紙的層間剝離強度良好之結果，較舊

PAM-1、PAM-2在相同濾水量時紙力效果較高如圖42、圖43。另外，在相同濾水量下新型PAM較舊型PAM具有較佳交織的傾向(圖44)。由上述結果可推論紙力提升效果及交織的優化主要是因在合成新型PAM時已經先將無法貢獻提升紙力的低分子量、與誘發混亂交織的超高分子量物部分去除，也就是藉由PAM高分子的設計而賦與適當的凝集及紙力提升的作用。

型具側鏈PAM-1，約略可降低10%的使用量(如表5)。分析成紙與實驗室試驗結果，在維持與舊型處方相同的濾水性的狀況下得到交織較佳的結果。

表5. 牛皮紙實機評估結果(島本，2005)

紙力劑	PAM添加比	層間剝離強度比	抗張強度比		交織(輝度偏差)
			縱	橫	
PAM-1	100	100	100	100	13.3
PAM-A	100	109	106	107	13.4
PAM-A	87.5	103	101	102	13.1

電導度：1.25mS/cm

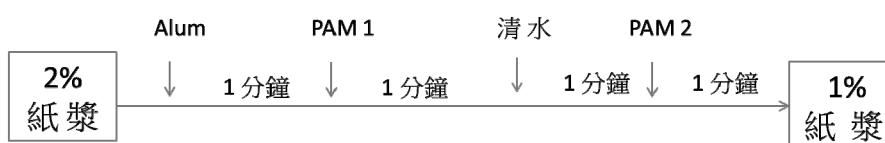


圖45. 紙板漿料中PAM二液併用配方的抄紙機實機試驗評估時紙力劑的添加順序(島本，2005)

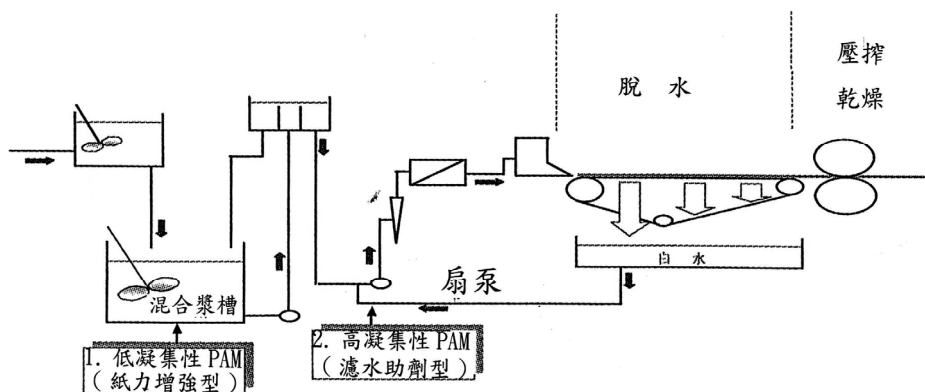


圖46. PAM紙力劑二液併用配方的抄紙機實機試驗評估時的推薦添加位置(島本，2005)

為了配合紙料高凝集性(高濾水性需求)的抄造條件時，一般在紙機之儲漿槽(Machine chest)、或扇泵(Fan pump)等位置一次添加高凝集性PAM，但無論添加位置均提升了紙料的凝集性，但也同時使所得紙張的交織變差，而且有PAM添加率愈高愈顯著的傾向。二液併用的配方中紙力劑添加位置如圖46，第一段在儲漿槽得漿料中加入凝集性比較低新型分枝(具側鏈)PAM，使其在最初時形成小且均一的凝聚體，接

著在扇泵等位置一次添加高凝集性PAM，將在前段中形成小且均一的凝聚體集成均一的較大凝聚體，所得紙張的交織不會變差(圖46)。整理二液併用配方的凝集機制如下『二液併用配方的第一段在儲漿槽的漿料中添加低凝集性的紙力增強型PAM，使其形成小且均一的凝聚體，其後在扇泵進行第二次添加具高凝集性的濾水改善型PAM，則凝集前段生成之小且均一的凝聚體則不容易發生交織不良的現象』(圖47)。

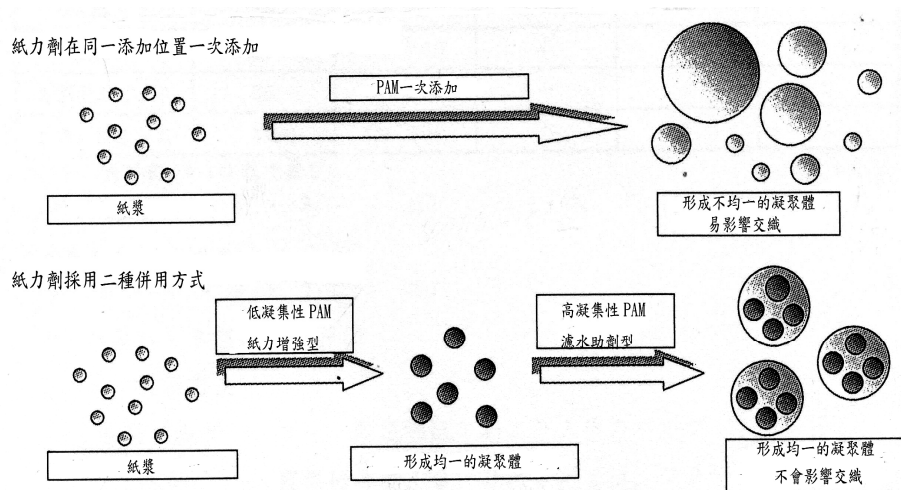


圖47. 二液併用配方添加PAM紙力劑的凝集機制 (島本，2005)

(三)、在板抄紙機上紙板漿料(抄製裨面紙板紙及強化芯紙)
採用二液併用配方法添加PAM紙力劑進行實驗室抄紙及抄紙機時機試驗評估。

1. 試驗材料及試驗方法

(1). 所採用PAM紙力劑試樣

擬檢討之PAM紙力劑樣本的性質如表6所示。

表6. 試驗採用的PAM試樣的之本性質(島本，2005)

	製品固形分(%)	製品粘度(mpa.s)	分子量分布	局部化離子性基
PAM-3	20	10000	大	2
PAM-4	20	10000	大	5
新型				
PAM-B(紙力型)	20	10000	小	1
PAM-C(濾水型)	20	10000	小	4
PAM-D(濾水型)	20	10000	中	5

*：新型PAM-B為接枝產品，設計有較高的離子性基，實驗室評估結果顯示在纖維上的定著性較新型PAM-A高。

**：PAM的離子性基的局部化程度分為5個等級，離子性基越局部化其凝集性越大。

PAM凝集性(大)5>4>3>2>1(小)

(2).抄紙條件

原料紙漿：經打漿後游離度370ml的瓦楞廢紙。

抄紙白水電導度：2.4mS/cm。目標抄紙：pH=6.5

藥品添加率：Alum1.5%，PAM0.3~1%(對絕乾紙漿的重量%)

二液併用配方法添加PAM紙力劑的添加率如表7所示。

表7. 新型PAM二液併用處方試驗時的紙力劑添加率(島本, 2005)

總紙力劑添加率	新型PAM-B(紙力型)	新型PAM-C,D(濾水型)
0.3%	0.15%	0.15%
0.6%	0.45%	0.15%
1.0%	0.85%	0.15%

2. 實驗室試驗結果

PAM紙力劑添加的二液處方的主要特色, 就是可以分別控制所必要的濾水性/紙力提升效果, 在濾水性差時可額外增加濾水型PAM, 紙力不足時可額外增加採用紙力型PAM。二液併用處方時為了保持作業性添加一定的濾水型PAM, 由紙力型PAM控制紙力紙力劑添加率的增加可抑制濾水量的增加(圖48)。在同一紙力劑添加率時之紙力提升效果的幅度, 較舊型具側鏈PAM之一液處方者大, 可由圖49、圖50。一般

凝集性越低破裂強度越高, 凝集性越高則壓縮强度高越高的傾向。實施二液併用處方時, 凝集性不同之PAM紙力劑的相互作用影響凝集的機制使漿料的能維持在最適凝集性範圍, 因此可發揮良好的紙力提升效果及具良好的交織。由比較濾水量的觀點紙力效果或交織則兩者在一液處方時比二液併用處方良好(圖51~圖53)。新型PAM類二液併用處方所使用之PAM紙力劑的添加率如表8。

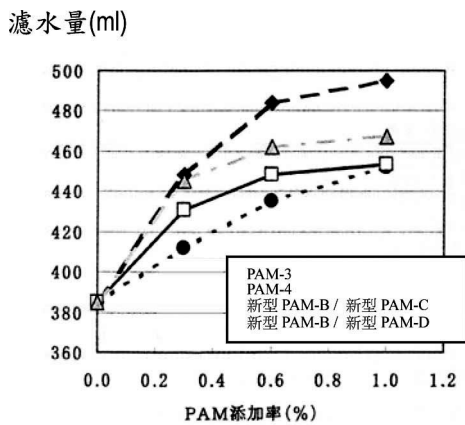


圖48. PAM添加率與紙料濾水性間的相關 (島本, 2005)

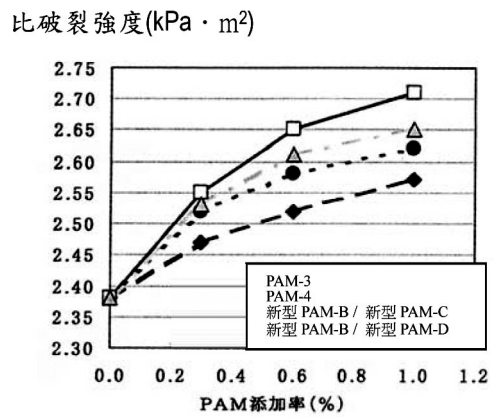


圖49. PAM添加率與紙張的破裂強度比間的相關(島本, 2005)

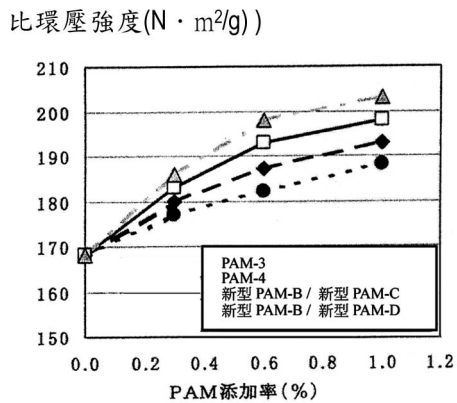


圖50. PAM添加率與紙張的比環壓強度間的相關 (島本, 2005)

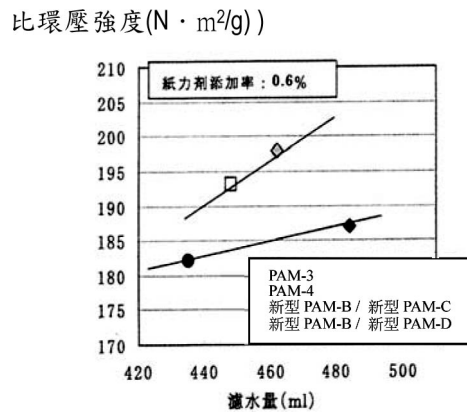


圖51. 紙料濾水性與紙張的比環壓強度間的相關 (島本, 2005)

比破裂強度(kPa · m²)

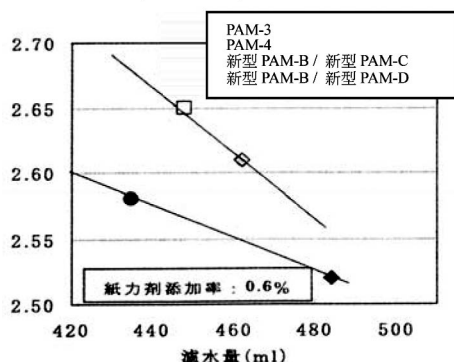


圖52. 紙料濾水性與紙張的比破裂強度間的相關 (島本, 2005)

交織輝度的偏差值

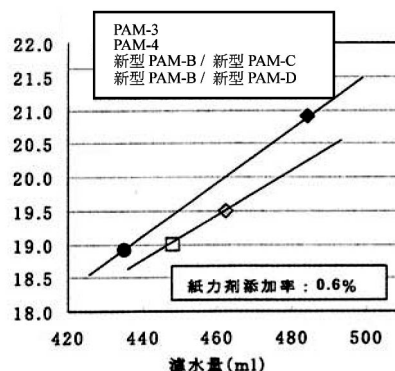


圖53. 紙料濾水性與紙張交織間的相關 (島本, 2005)

4.紙板機應用二液併用處方AM紙力劑添加的抄紙機的實機評估結果

紙板機上的應用評估例有多種如表面紙板、芯紙、白紙板等。各種紙品的抄造產品與舊型具側鏈PAM添加相較，在同一紙力提升效果下平均可以降低10~15%的紙力劑的添加率。降低添加率可能的理由與實驗室驗結果相同，同樣的在維持高濾水性的同時，成紙也具有良好的交織。另外，成紙上紙方劑也呈安定的發揮紙力的結果，二液併用處方的併用添加比率雖然必須配合抄紙機的特色，但是，在一般抄造試驗例中使用紙力型PAM的添加率遠高於濾水型PAM的添加率。

另外，二液併用處方的特色，在多層抄紙的條件各層的原料配比、原料濾水性、抄紙pH等條件有時不同，為了因應

這種多樣性，採用二液併用比率也可達到效率性的添加。

表8、表9分別顯示K-裱面紙板與強化芯紙抄紙機的實機評估結果。在抄製K-裱面紙板時添加必要量濾的水型PAM可確保抄紙機作業性、與適當的一次留存(OPR)，再配合適當的紙力型PAM的添加控制紙力。但是雖說濾水型PAM的添加可以控制一次留存與交織的效果，但是紙力的提升也是重要因子。

強化芯紙抄紙機時的PAM二液併用處方添加較製備裱面紙板時，將濾水型PAM凝集性設定在較高的範圍(較一般添加時使用較高比率的濾水型PAM)，可達到對橫向環壓縮強度的提升。推論這是由於這纖維配向的變化而增加纖維在紙機橫向配向分布之故。

表8. PAM二液併用處方實機(K-裱面紙板)抄造試驗評估結果(島本, 2005)

	添加率 (指數)	併用比率 紙力型/濾水型 (紙機儲漿槽/扇泵)	破裂強度比 (指數)	橫向環壓強 度比(指數)	交織* 輝度偏差 (%)
舊型PAM-2	100	0/100	100	100	17.1
新型PAM-C/PAM-D	100	80/20	105	104	16.5
	85	65/20	100	100	16.3

*交織輝度偏差值越低時交織越佳，同時其抄紙機的作業性約略同程度變佳

表9. PAM二液併用處方實機試驗(強化芯紙)評估結果 (島本, 2005)

	添加率 (指數)	併用比率 紙力型/濾水型 (紙機儲漿槽/扇泵)	破裂強度比 (指數)	橫向環壓 強度比 (指數)	交織* 輝度偏差 (%)
舊型PAM-3	100	0/100	100	100	22.3
新型PAM-C/PAM-D	100	70/30	104	105	21.2
	85	55/30	100	99	20.8
	85	45/40	99	101	21.4

* 交織輝度偏差值越低時交織越佳, 同時其抄紙機的作業性約略同程度變佳(新型PAM-D添加率40時其作業性有若干的提升)。

七、結論

較舊型具側鏈PAM紙力劑, 分子量分布狹窄的新型具側鏈PAM對紙力提升的發揮提供較大的貢獻。另外, 由於低凝集性的新型具側鏈PAM類(紙力型)與高凝集性具側鏈PAM類(濾水型)的併用, 確認可以同時得到高凝集性(高濾水性)、與良好紙力提升效果的兩種功能。另外, 因應各種抄紙環境的變化, 可以調整兩種性質紙力劑的併用比率。更因應日益惡化的抄紙環境, 新開發的新型具側鏈PAM與二液併用處方的添加策略的應用及其他新開發的應用技術, 可以因應改善因原料惡化及抄紙環境惡化所導致的瓦楞原紙的罅線割裂、貼合不良等不良等加工適性等問題發生。

八、參考文獻

- 蘇裕昌 2001 抄製紙張的基礎。漿紙技術, 5 (1) : 33-42
- 蘇裕昌 2002 紙力增強劑的發展與應用及紙力增強的機制。漿紙技術, 6 (2) : 1-25。
- 蘇裕昌 2010 磨漿的基本理論及低強度磨漿技術。漿紙技術 14(4):1-19。
- 李璜桂 1995 造紙濕端用聚丙烯醯胺衍生物之製備與研究 第一報 霍夫曼降解製備陽離子性聚丙烯醯胺樹脂。漿紙技術1 (1) : 23-33.
- 田中浩雄, 鈴木恭治, 千手諒一 1976カチオン性高分子の合成とその應用 (第 3報)部分アミノ化ポリアクリルアミドの紙力增強効果。紙パ技協誌 30 (9) : 37-45.
- 田中浩雄, 鈴木恭治, 千手諒一 1977カチオン性高分子の合成とその應用 第2報 ホフマン分解によるポリアクリルアミドの部分アミノ化。紙パ技協誌 30 (7) :

50-58.

- 土屋道典 1981紙力增強劑について。紙パルプ技術タイムス26 () : 7-14
- 荒川化學工業株式會社 1981a 紙力增強劑について。紙パルプ技術タイムス26 (1) : 17-20.
- 荒川化學工業株式會社 1981b 紙力增強劑について(2)。紙パルプ技術タイムス26 (3) : 53-56.
- 荒川化學工業株式會社 1985 中性抄紙用サイズ劑および紙力增強劑について。紙パルプ技術タイムス28 () : 26-28.
- 白井征之 1985 製紙用藥品の現状と將來。紙パ技術タイムス 28(4) : 39~57。
- 伊藤 博、高木斗志彦、松原次男、岩崎晃三 1992 新規紙力增強劑-新ポフマンPAM。紙パ技協誌 46 (1) : 70-73.
- 長田正 1991 紙力增強劑の動向-新規紙力發現機構--紙力劑/カチオン紙力劑混合処方。紙パ技協誌45(2):29-33.う
- 長田正 1991 紙力增強劑の動向-新規紙力發現機構--紙力劑/カチオン紙力劑混合処方。紙パ技協誌45 (2) : 29-33.
- 田中浩雄 1994 紙力增強劑の機能發現。紙パ技協誌 48 (5) : 16-24.
- 田中浩雄 1995 紙力增強劑の開發動向。紙パ技協誌 48 (7) : 7-12.
- 土岐宏俊、大柳俊樹、石垣一志、伊藤 博 1995高濃度

- 紙力増強剤—ポリアクリルアミド溶液物性と紙力發現性能。紙パルプ研究発表會講演旨集Pp.403-411.
18. 梶原洋一 1997 内添紙力増強剤の設計について。紙パルプ研究発表會講演旨集Pp. 271-277
 19. 中島正人 1998 PAM系紙力剤の技術動向について 紙パ技協誌 52 (12): 45-52
 20. 下吉孝辛、千明史枝、東浦収、飯田嗣郎、石田正久 2000 高濃水性紙力剤について—抄造系の變動因子が濃水性と地合及び紙力効果に及ぼす影響。紙パルプ研究発表會講演旨集 Pp.515-525.
 21. 林田 裕一2001 板紙用紙力剤について。紙パルプ研究発表會講演旨集531-539.
 22. 亀岡泰治、大山晉、伊藤博、土岐宏俊、淀谷隆坂本直哉、松原次男、吉田堅吾 2001 新ホフマンPAM「H520B」について。紙パルプ研究発表會講演旨集 Pp. 541-547.
 23. 岩佐佳明、藤原崇弘 2003 PAM系紙力剤の薬品効果におけるイオン性基の役割。紙紙パルプ研究発表會講演旨集Pp. 112-115
 24. 吉本康秀、岩佐佳明、藤原崇弘 2004 ポリアクリルアミド系紙力増強の機能に関する研究。紙パルプ研究発表會講演旨集 Pp. 122~125
 25. 森 嘉男 2004 異種両性 PAMのフブレンドと抄紙歩留・地合の高バラシス化。紙パルプ研究発表會講演旨集 Pp. 114-117.
 26. 島本勝浩 2004 PAM系紙力剤の新しい展開。紙パルプ研究発表會講演旨集455-464.
 27. 島本勝浩 2005 PAM系紙力剤の技術動向。紙パルプ技術タイムス38 (7): 17-23.
 28. 鈴木洋 2011 PAM 系乾燥紙力剤の技術動向。紙パルプ技術タイムス 54(7):17-24
 29. Dasgupta S. 1994 Mechanism development of paper tensile-strength due to pulp beating. Tappi 67 (6): 158-166
 30. Lars Wågberg. 2009 Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 3. . chapter 6. On the Mechanisms behind the Action of Dry Strength and Dry Strength Agents. Edited by Monica Ek, Goran Gellerstedt, Gunnar Henriksson, published by Walter de Gruyter GmbH & Co., Berlin Pp.169-184
 31. Jenkins S. 2009 Chapter 7 The Improvement of Dry Strength by Synthetic Polymer in 「Applications of Wet-End Chemistry Second Edition」 Edited by Ian Thorn and Che On Au published by Springer Science+Business Pp. 137-146
 32. Page, D. H. 1969 A theory for the tensile strength of paper. Tappi J., 52 (4): 674-681.
 33. Scott W.F. 1996 Dry Strength Additives In “Principle of Wet-end Chemistry”. TAPPI Press . pp.49~60。
 34. Wahlström T. 2009 chapter 3 Development of Paper Properties during Drying. in. . Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 4 Products Physics and Technology. . Edited by Monica Ek, Goran and, Gunnar Henriksson. Published by Walter de Gruyter GmbH & Co. KG ,Pp 69-108
-
- *蘇裕昌國立中興大學森林學系教授
*Dr.Yu-ChangSu,Professor,Dept.ofForestry,NationalChungHsingUniversity.