

兩性共聚合聚丙烯醯胺類乾燥紙力劑的技術發展 及機能性 PAM 紙力劑的開發應用

蘇裕昌*

Technological Developments of Amphoteric PAM Copolymer Dry Strength Reagents and Applications of Some Functional Co-Amp PAMs

Yu-Chang Su*

Summary

Polyacrylamide (PAM) resin is known as multi- functional chemicals and widely applied in various purposes in papermaking such as retention aids drainage aids and strength aids depending on its structure molecular weights and ionic distribution and etc. This paper introduced the development on the manufacturing, and application of amphoteric PAM Copolymer (Co-Amp PAMs) functioned as dry strength reagents. Changes of PAMs in past 3 decades used were listed, and some case studies of certain PAMs application were compared. PAMs with different polymer structure such as Linear, Low branched, highly branched and with various molecular weight and different ionic amounts were tested at different chemical environment results of strength performance, formation and drainage were also discussed. The higher degree of branching with more compact of polymer chain, resulting in decreasing the viscosity of PAM aqueous solution. The high-branched amphoteric PAMs with ionic species distributed the outer edge of polymer were much easily to form poly ionic complexes compared to ionic species random distributed ones even in severe environment (high salt concentration, higher pH and high shear).

Evaluation of PAMs with different molecular structure from the comparative paper machine operation efficiency vs. of resulting paper properties such as drainage vs. formation index, internal strength, breaking length were evaluated. Moreover, newly developed technologies and application of some functional PAMs such as PAM with high performance drainage, PAM for highly filler filled paper, and PAM equipped with fixing property of anionic trash were introduced and case studies were also discussed.

Key words: Amphoteric PAM Copolymer, Dry Strength Reagents, functional Co-PAMs

壹、兩性共聚合聚丙烯醯胺類乾燥紙力劑的發展趨勢

一、共聚合聚丙烯醯胺 (PAM; Polyacrylamide) 類紙力劑及兩性共聚合 PAM (Amphoetic PAM Copolymer; Co-AMP PAM) 類紙力劑的演進

自 1950 年代以來由於石油化學工業的發展聚丙烯醯胺單體 (Acrylamide monomer) 的生產量增加且價格降低。更由於，近年來造紙工廠為了提升生產性，降低環境負荷或省資源化之故，①.廢紙使用率更進一步提升而增大 脫墨漿 (DIP) 或損紙紙漿的配合量的增加。②. 抄紙機高速化、寬

幅化。③. 抄紙用水的密閉化而降低清水使用量。④.紙及紙板的輕量化或價廉填料的高配合比等演進。上述各項現象導致 ⑤. 來自廢紙原料的陰離子垃圾的增加。或 ⑥. 抄紙系統內電導度的上升嚴聚影響紙漿原料及藥品的留存。 ⑦. PAM 類紙力劑的使用環境也隨之惡化。 再加上，⑧. 紙及紙板生產量急遽地增加，尤其是大型且高速闊幅最新銳的高速抄紙機導入生產系統。 除此之外，⑨. 用水硬度高，取水、排水的規定日趨嚴格，系統密閉化日趨完全。 因此，抄紙用白水中存在有無機鹽及有機物的多量溶解 (或呈分散的膠體粒子存在)，在此狀態下，PAM 類紙力劑的重要性也日益增高，使用一般直鏈型的 PAM 類紙力劑往往無法充分發揮紙力增強效果的案例也呈日益增加的趨勢 (蘇，2014)、(鈴

木, 2011)、(島本, 2005)。

PAM 類紙力劑如其名 PAM 的主成分為丙烯醯胺單體，如圖 1 所示具有醯胺基 (-CONH₂) 構造，通常，PAM 類紙力劑是在濕端添加入漿液中使其定著在紙漿上。這些官能基與紙漿纖維的氫氧基間形成氫鍵結合發揮優越的紙力提升的效果 (如圖 2)。PAM 類紙力劑必須導入離子性基 (陰離子性基、或陽離子性基)使其定著在紙漿的反應位置上。纖維素帶陰離子性之故，PAM 類紙力劑的陽離子性基與在纖維素表面的陰離子性基由於靜電的相互作用而在紙漿纖維上定著，或是陰離子性 PAM 類紙力劑與具有陽離子性基的硫酸鋁等藉由與纖維素陰離子性基的靜電相互作用使 PAM 類紙力劑定著在紙漿纖維 (圖 3)。

近年的乾燥紙力劑以共聚 PAM 為紙力劑應用之主流 (岩佐&藤原, 2003)，有很多共聚 PAM 及其修飾產品被開發及應用。共聚 PAM 的製備是使用丙烯醯胺單體 (Acrylamide; AM) 為主成分，配合與代表性的陽離子性單體 (與 N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯 (Dimethylaminoethylmethacrylate; DM) 進行 PAM 共聚物 (AM/DM 共聚 PAM) 的製備 (蘇, 2014)、(鈴木, 2011)、

(泥谷, 1999)、(島本, 2004)。

另外，分別採用各種機能性單體陰離子性單體、陽離子性單體等分別製備共聚陽離子性 PAM (Co C-PAM)、共聚陰離子性 PAM (Co A-PAM)，並採用變化離子性基的種類及導入量、變化高分子構造如直鏈、或具接枝 (側鏈) 構造製備低粘度高分子量 PAM 等 (中島, 1998)、(土岐 et al., 1995)。

兩性共聚 PAM (Co-Amp PAM) 藉由所導入高分子的離子性基 (陽離子性基、與陰離子性基)，陽離子性基直接與在帶負電荷的紙漿纖維反應，陰離子性基藉由做為定著劑的硫酸鋁的陽離子電荷的作用而吸附在紙漿上，所導入的離子性基的種類、或離子量、均能左右或改變 PAM 類紙力劑的特性 (林田, 2002)、(泥谷, 1999)、(吉川, 2009)。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。另外，更由於 PAM 類紙力劑的陽離子性基及陰離子性基間的靜電相互作用，在分子間形成巨大分子化之複合離子錯化合物 (Polyionic complex) 的形成能力也會影響其在紙漿上 PAM 的物理性的定著 (中島, 1998) (下吉 et al., 2001)。

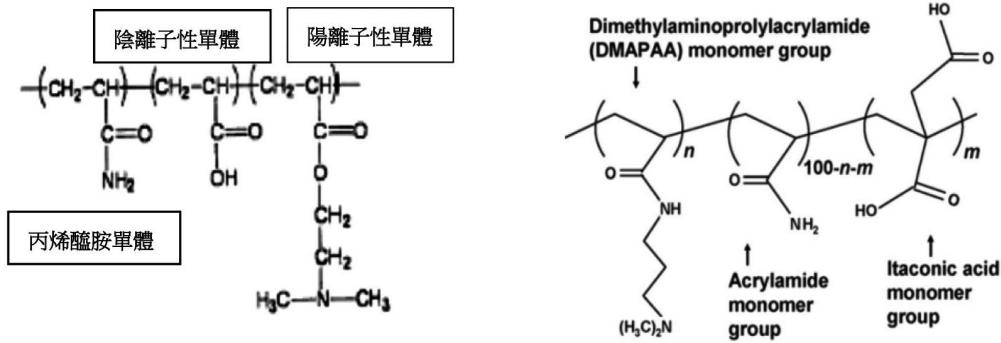


圖 1. 兩性共聚 PAM 紙力劑的化學構造及基本型兩性 PAM 的高分子構造

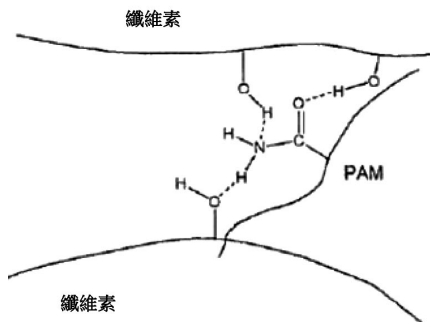


圖 2. PAM系紙力劑的紙力發揮機制 (渡邊, 1998)

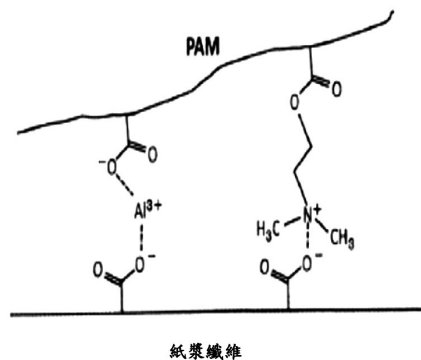


圖 3. PAM 類紙力劑在紙漿纖維上的定著機制 (鈴木, 2011)

共聚醯胺 (Acrylamide copolymer) 高分子類乾燥紙力增強劑約在 20-30 年前開發成功，無論在紙種紙張、紙板的製造上均有廣泛的應用，此類紙力劑除了必須具備 ①. 低離子性、②. 高分子量、③. 低粘度等特性等。除此之外，具有 又對 ④. 高留存與有效的發揮紙力提升、⑤. 不易受抄紙條件的變動影響、⑥. 低添加量到高添加量均能安定的發揮紙力效果等應用特性(木村&浜田，1992)。在 10 年前已經為在紙張紙板上應用共聚合紙力劑的主流 (林田，2000)。但是，在特別需要高滲水性的紙板機所應用的紙力劑，直到最近還是主要採用陰離子性 PAM 與曼尼西 (Mannich) 陽離子性變性 PAM 的兩液併用的處方(蘇，2014)、(島本，2005)。但是在曼尼西變性時採用目前造成環境問題的甲醛殘留的疑慮，有重新檢討的必要，再加上為

了改進紙力發揮效果面上的考量，而切換到兩性共聚合 PAM 的使用 (蘇，2014)、(島本，2005)。(泥谷，1999)。

兩性 (雙離子性) PAM，具有陰、陽兩方面離子性定著機制，分為藉由硫酸鋁進行定著的陰離子性基，藉由具有之自我定著性陽離子性基在紙漿上的定著。一般，在應用上必須因應完成漿料品質、抄造條件、要求性能等而調整紙力劑的設計要素如表 1，更可依據使用的目的調整分子量、導入不同離子性基的種類及不同離子量 (一般陰陽離子性基的的量为醯胺基的數 mol %) (Marton,1991)、(岩佐 & 藤原，2003)，以適合不同需求及不同的使用環境條件，如因應抄紙 pH 的變化、抄紙白水系統高電導度下以設計出適合抄紙條件的紙力劑以能發揮優良的紙力增強效果 (林田，2001)。

表 1 抄紙機的條件及紙力劑的設計要素對 PAM 特性的影響 (林田，2001)

抄紙機的抄造條件	紙力劑的設計要素
紙漿：種類、叩解度 (游離度) 等	離子性：離子性單體、離子性基量、陰離子性基與陽離子性基的比率
定著：pH、硫酸為鋁量、溫度、添加方法	離子性基的分布：隨機、局部、外緣
添加藥品：填料、上膠劑、消泡劑、濾水留存助劑	分子量：高分子的構造
抄紙機：種類、抄速、壓榨等	

圖 4 原為日本荒川株式會社的PAM的開發經驗，實際上與PAM發展有相同的階段發展趨勢。各階段的發展及目的如圖所示之開發重點如下述：

①、陰離子性直鏈 PAM 與兩性直鏈曼尼西 (Mn) PAM 之二元液混合處方。

本處方是日本荒川代表的紙力劑處方。以不同荷電之二種 PAM 以生成複合錯離子巨大分子，較舊型的併用處方具有高凝集力、與在紙漿上之定著性而發揮高紙力效果。

②、兩性直鏈共聚合 PAM

使用陽離子性單體與丙烯醯胺共聚合之PAM，即使在弱酸性~中性領域下的抄紙環境也可發揮高紙力效果。曼尼西(Mn)PAM 的陽離子性在弱酸性~中性領域下會極端降低，導入陽離子性單體之共聚合PAM之陽離子性不易降低之故因而可發揮高紙力效果。

③、具分枝構造兩性共聚合 PAM

高分子構造具分枝因而 PAM 製品粘度不會因高分子量化而提高，較直鏈兩性共聚合 PAM 而提高紙力劑的定著性，繼而發揮高紙力效果，但無法改善凝集性。

④、高凝集性具分枝構造兩性共聚合PAM

由導入階段一的概念，將陰離子性基與陽離子性基局部配置在高分子構造，而使、PAM 稀釋液有效的生成複合錯離子巨大分子也提高了凝集性。

⑤、新開發高凝集型具接枝構造兩性共聚合 (高濃度) PAM 與新開發具接枝構造型兩性共 (高分子量、高濃度) PAM 可分別提高抄紙速度及改善一次通過留存及提升凝集性且可控制交織。

二、高濃度兩性共聚合 PAM 的技術的開發與應用

近年來，由於廢紙配合率的增加、及辦公室廢紙雜誌廢紙等廢紙中含有多量碳酸鈣被帶入抄紙系統。因此，抄製紙板時由於硫酸鋁的使用常會導致結垢問題的發生，為了解決本問題降低硫酸鋁的使用量、或由酸性抄紙轉換成弱酸性抄紙。另外，為了紙張及文書類的保存性及抑制紙張的劣化，更開始將酸性抄紙轉換成中性抄紙。也更為了降低對環境負荷的觀點，進展到抄紙用水的密閉化。

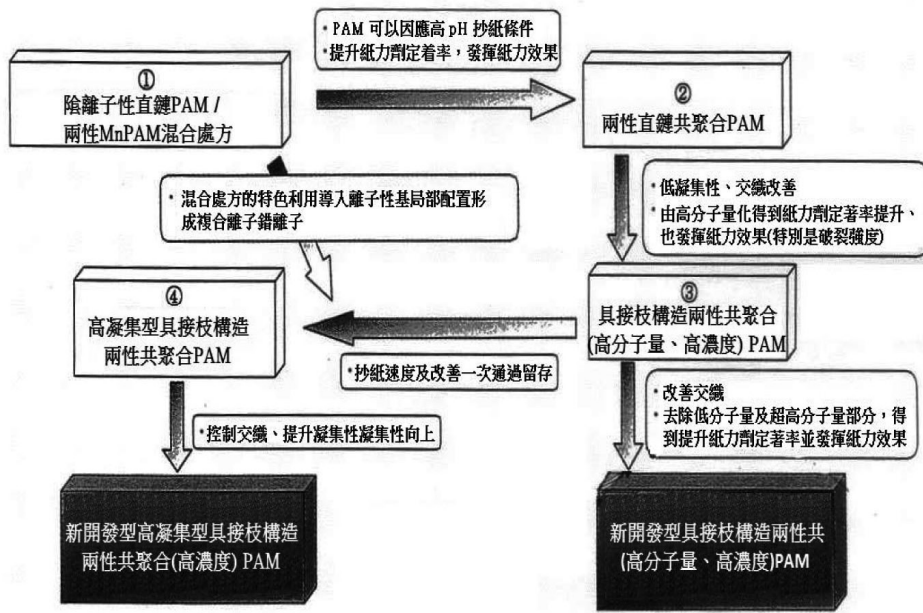


圖 4. 两性PAM紙力劑的發展趨勢 (島田, 2004)

两性共聚合 PAM 開發的初期以具直鏈的低濃度型 (7~15%) 為主流, 若提高直鏈型的两性共聚合 PAM 分子量、或提高濃度到 20~30% 時其製品粘度變高, 導致運輸及操作上的困難度。由 PAM 的高分子量化可提高在纖維上定著性而提升紙力增強效果 (土岐 et al., 1995)。但是, 單純的將直鏈型高分子量化會使 PAM 水溶液的粘度變高, 影響輸送時及使用時操作性, 而增高實際在應用時的困難度, 而且, 添加紙力劑所引起對漿液的凝集力過強之故, 導致成紙交織的不良而招致紙力的降低。

為了改善這些問題, 必須抑制 PAM 高分子分子鏈的過度擴展、而能達到紙力劑的高分子量化, 且其溶液的粘度必須不能提高。在如此的背景下, 因此有接枝構造 PAM(接枝型 PAM) 開發 (土岐 et al., 1995)。這類可在高濃度两性共聚合 PAM 由於其分枝架橋構造使高分子構造變的較為緊密, PAM 製品的粘度也不會因高分子量化、及高濃度化時粘度不會變得太高 (圖 5)。更由於增加了每 1 高分子的定著位置 (離子性基), 達到改善紙力劑在紙漿上之的定著性, 同時也較不會因抄紙系統內夾雜物而產生定著阻礙的問題 (鈴木, 2011)、(土岐 et al., 1995)、(中島, 1992)。

1990 年以後, 两性共聚合 PAM 更發展為局部化配置陰離子性基及陽離子性基, 以形成高分子量化會合體 (擬巨大分子間複合離子錯化合物) 而提高在紙漿上的定著性、及適度的漿液的凝集以提升紙力的發揮、或濾水性的提升 (圖 6) (林田, 2002)、(下吉 et al., 2001)。

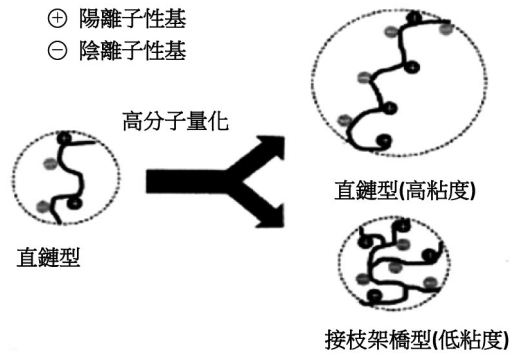


圖 5. PAM 往高分子量化、高濃度化及高度接枝架橋化發展 (鈴木, 2011)

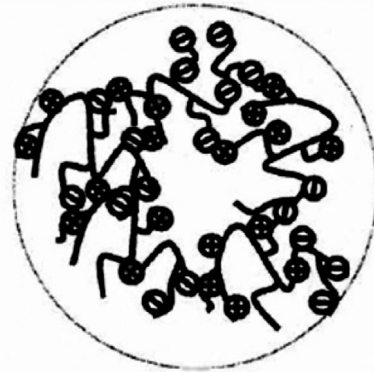


圖 6. 離子性基局部化配置 PAM 高分子合體的生成 (鈴木, 2011)

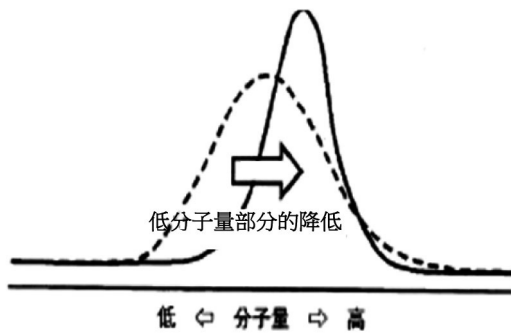


圖 7. 降低 PAM 高分子的低分子量部分 (鈴木, 2011)

在 2000 年以後，為了降低紙力劑中對紙力貢獻度較少的成分及在紙漿上定著性較差之低離子性部分(低分子量部分)的高分子成分的比率，由聚合方法的研究進一步達到提高了紙力提升效果的比率 (圖 7) (島本, 2005)、(鈴木, 2011)。其後，也因廢紙品質的更為惡化，抄紙機的高速化，印刷機、或瓦楞紙機的增速理由，而對紙張品質得要求提高，因此，更適合在嚴格環境的紙力劑性能的提升更顯重要。例如，為了因應抄紙系統內的高電導度條件，使用不易失掉陽離子性的 4 級氨鹽型陽離子性單體，及導入較硫酸鋁間的相互作用更強的二塩基酸型的陰離子性單體 (Diprotic acid type monomer)，進行高性能化兩性共聚合 PAM 的製備與應用 (Hubbe et al., 2007)。

三、兩性共聚合 PAM 的製備時變化離子性基的配置狀態及荷電的狀態對所生成之 PAM 的影響

(一)、研究背景

共聚合 PAM 為近年成為主流的紙力劑，共聚合 PAM 可以分為低離子性基導入型、低粘度、高分子量型 PAM 等。更由於分子量、導入離子性基的種類，離子性基的量的最適化，而可因應廣泛為的應用 (如因應抄紙 pH、電導度等的變化) 而達到優越特性的發揮。PAM 類紙力劑的留存機制，高分子上導入離子性基 (陰離子性基或陽離子性基)，藉由由具定著劑作用的硫酸鋁定著在帶負電荷的紙漿上、或直接與紙纖維結合。到目前為止的研究結果，僅變化離子性基的配置狀態，PAM 的特性就會有很大的改變 (岩佐 et al., 2003) (吉本 et al., 2004)。

本節擬討論變化高分子上離子性基的配置狀態、電荷狀

態等，並檢討這些高分子紙力劑的特性。另外，PAM 類紙力劑高分子化合物並非均一的高分子成分而是高分子的集合體。因此，也將變化離子性基的配置狀態的高分子紙力劑劃分為不同分子量 (低分子量、中分子量、高分子量) 部分，並同時檢討各分子量成分的紙力劑效果的發揮情形。

(二)、試驗材料及試驗方法

1. 兩性共聚合 PAM 的合成

在水性媒體中進行自由基聚合反應 (Radical polymerization)，在合成時設定之導入離子性單體陽離子性基/陰離子性基 (C/A) 摩爾比= 70/30，反應時由變化導入基的方法，以得到具不同離子性基配置狀態的 PAM。並將製備成的接枝型 (具側鏈) 兩性共聚合 PAM 配製 20 % 水溶液。所製備出 PAM 之重量平均分子量為 250 ± 10 萬。表 2 為所製備之 PAM 即下數實驗慈採用之兩性 PAM 的概要。

表 2. 試驗中採用紙力樣品

代號	離子性基的配置狀態
PAM-R	離子性基隨機配置
PAM-C	陽離子性基局部配置
PAM-A	陰離子性基局部配置

2. 兩性共聚合 PAM 的分子量劃分

將兩性共聚合 PAM 分別以甲醇稀釋到適當的濃度，並進行沈澱劃分，劃分為高分子量劃分成分部 (重量平均分子量 = 400 ± 50 萬)，中分子量劃分成分部 (重量平均分子量 = 200 ± 30 萬)，低分子量劃分成分部 (重量平均分子量 = 15 萬)。

3. PAM 水溶液特性的評估

(1). PAM 稀釋液的透過率的測定

以蒸餾水將 PAM 稀釋到 1.0wt%，並將 pH 調整所定值後，再以分光光度計測在可視光波長 550nm 照射值時的透過率。

(2). PAM 稀釋液的流動電位測定

以蒸餾水將 PAM 稀釋到 1.0 % 並將 pH 調整所定值後，使用粒子電荷量測儀 (Particle Charge Detector) 測定 PAM 稀釋液的流動電位。

4. PAM 紙力劑的添加對紙力的發揮性能評估

(1). 手抄紙抄造及游離度測定

試驗使用 LBKP (CSF=420 ml) 紙漿、白水電導度 (300 μ S/cm) 調製 3% 紙漿漿料,在攪拌條件下分別在紙漿漿料中添加硫酸鋁,分別調整 pH = 5.0、6.0、7.0 後,添加 0.5~1.0% 的 PAM 後,抄製基聚 100g/m² 的手抄紙。另外在同樣的在藥品定著後的漿料,使用加拿大標準游離度測試儀測定游離度。並在變化定著的 pH= 5.0、6.0、7.0 後分別測定漿料的游離度以做漿液濾水性的判定。

(2). PAM 紙力劑添加後對紙力發揮及漿液性質之評估

所抄製的手抄紙進行破裂強度與層間結合(剝離)強度的評估。以凱氏氮法 (Kjeldahl method) 進行氮的定量,並藉此計算 PAM 紙力劑的留存。另外,漿料的 Zeta 電位以 SZP-06 Zeta電位計進行測定。

(三)、試驗結果與討論

1. 三種兩性共聚合 PAM 的性質評估及添加效果

(1). PAM 水溶液在不同 pH 下對三種兩性共聚合 PAM 高分子特性的影響

以蒸留水將 PAMs 分別稀釋至 1.0%,並調整到一定的 pH 後,以分光光度計測定 PAM 溶液在可視光波長 550 nm 的透過率,圖 8 顯示 PAM 水溶液的 pH 與可視光透過率間的相關關係。兩性高分子之離子性基間的相互作用,因為在等電點附近的 pH 範圍時會有複合離子錯化合物集合體的析出,導致水溶液變的混濁、或有沉澱的發生而有透過率急遽下降(複合離子錯化合物的形成)的現象。離子性基局部配置之 PAM-C、PAM-A 高分子在特定的 pH 下會呈高混濁狀、或有沈物的澱的生成,較離子性基隨機配置之 PAM-R 者明顯。因此,可得知離子性基的配置狀態影響高分子的等電點、及複合離子錯化合物形成能的差異。

流動電位是顯示膠體粒子表面的帶電狀態,圖 9 顯示 PAM 稀釋液的 pH 與流動電位間的相關關係。各 PAM 帶正荷電的高低順依序為 PAM-A > PAM-R > PAM-C,即由於離子性基局部配置使高分子膠體粒子帶有高的活性陽電荷,推論陽離子性基的局部配置使高分子膠體粒子帶陽電荷因此得到抑制。

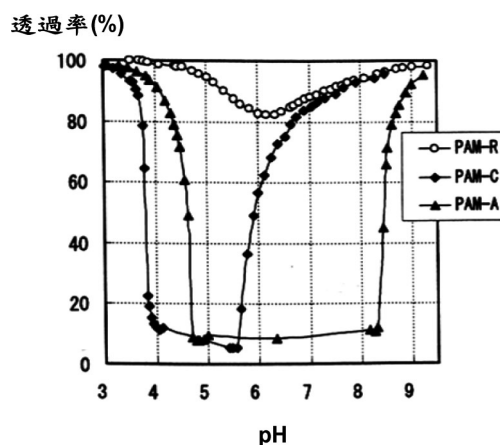


圖 8. PAM 水溶液在不同 pH 下之可視光 (550nm) 的透過率(吉本 et al., 2004)

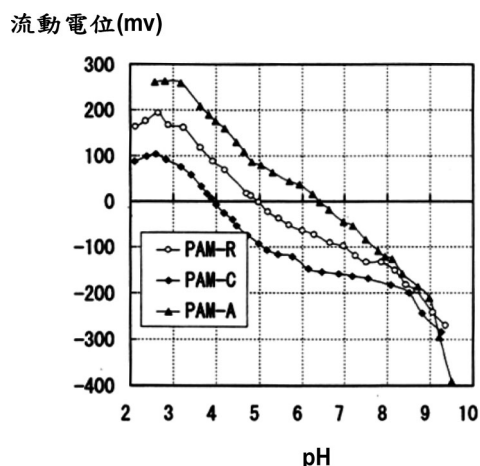


圖 9. PAM 水溶液的 pH 與流動電位的相關(吉本 et al., 2004)

(2). 在不同 pH 下添加 PAM 紙力劑後對漿液濾水性的影響

圖 10 顯示不同的定著 pH 與漿料游離度的相關關係,圖 11 則顯示當時紙料的 Zeta 電位。不同的 PAM 紙力劑能提供的電荷量顯得有明顯的差異,系統荷電反轉為帶陽電時 (pH=5.0 時的 PAM-R、PAM-A),或負電荷過大時 (pH=7.0 時的 PAM-C) 漿料的游離度變低。雖然各高分子具相同程度的 Zeta 電位,但其對游離度也有差異的影響,

複合離子錯化合物 (Polyionic complex) 形成能高的離子性基局部化型的 PAMs 較離子性基隨機排列的 PAM-R 有較高濾水性。游離度的變化以圖 8 的 pH 與透過率的相關關係無法說明。但是，各高分子溶液之複合離子錯化合物形成能的差異，推論可能是對漿液電荷量變化的是重要的影響因子。將紙漿荷電往正移動能力的高低順序依序為 PAM-A > PAM-R > PAM-C，與測定 PAM 稀釋液之流動電位正電荷強度有相同的順序。

2. PAM 紙力劑的分子量大小對紙力效果發揮的影響

圖 12~圖 15 顯示使用分割出之不同分子量的 PAM 紙力劑在紙中的 PAM 定著量與比破裂強度間的關係。PAM-R 與 PAM-C 的留存率相當，但比破裂強度則以 PAM-C 者為佳，即 PAM-C 對紙力發揮的效率較佳。另外，PAM-A 的留存、比破裂強度均與 PAM-R 者相當，比破裂強度則以陽離子性基局部化者 PAM-C 對的紙力發揮的效果較高。

高、中、低分子量劃分之評估結果顯示愈高分子量留存愈佳，比破裂強度也呈相同的傾向。分子量愈高對紙力發揮效率愈高的原因，不只是高分子量化提升在紙漿上的留存，紙力發揮也可能是高分子具有較優勢及較多的吸著位置之故。另外，相同分子量，變化離子性基的配置狀態，陽離子性基局部配置狀態的 PAM 在所有的的分子量 (高、中、低) 劃分均較離子性基隨機配置者、與陰離子性基局部配置有較佳的比破裂強度，紙力發揮效果較佳的原因，推論是由於較高分子量者具有較優位的吸著位置之故。

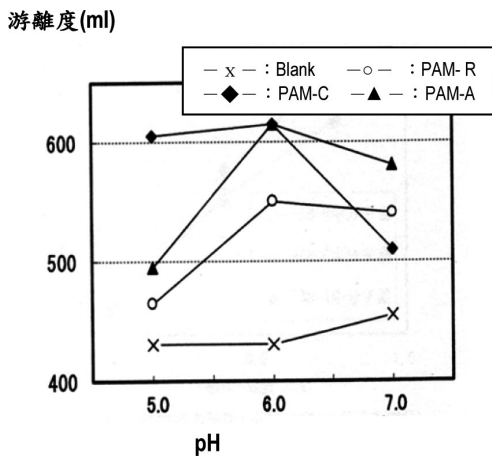


圖 10. PAM 紙力劑定著時的 pH 與游離度的相關 (吉本 et al., 2004)

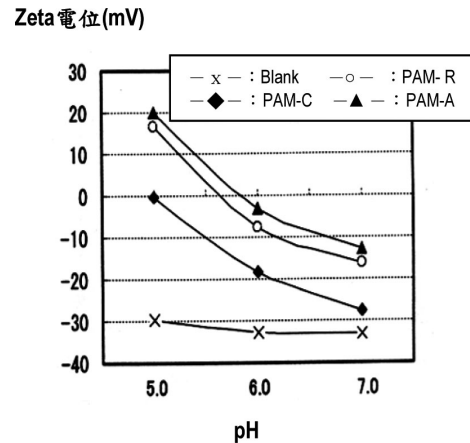


圖 11. PAM 紙力劑定著時的 pH 與 Zeta 電位的相關 (吉本 et al., 2004)

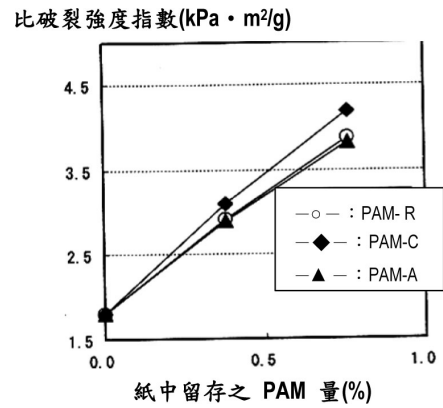


圖 12. 紙中PAM 紙力劑定著量與比破裂強度間的相關 (吉本 et al., 2004)

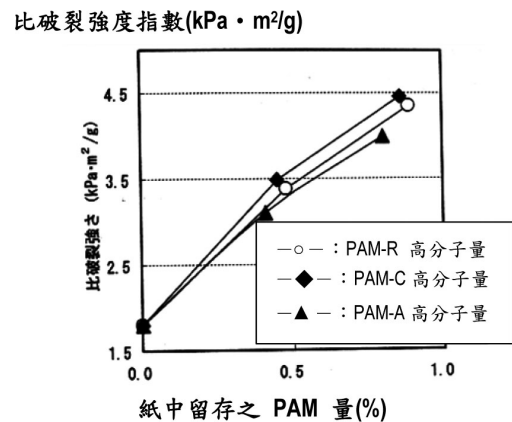


圖 13. 高分子量 PAM 紙力劑的定著量與比破裂強度間的相關 (吉本 et al., 2004)

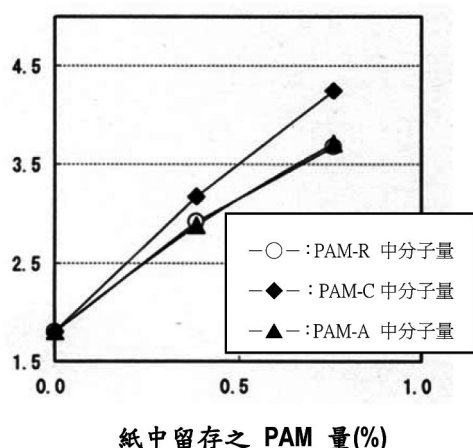


圖 14. 中分子量 PAM 紙力劑的定著量與比破裂強度間的相關 (吉本 et al., 2004)

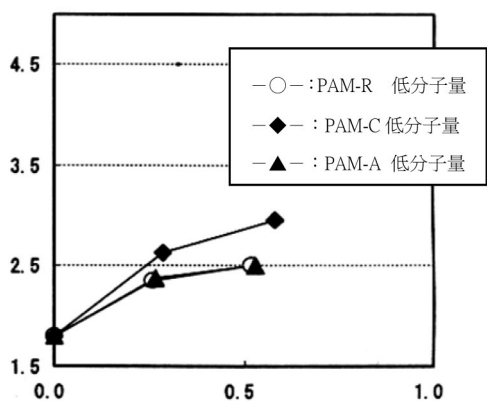


圖 15. 低分子量 PAM 紙力劑的定著量與比破裂強度間的相關 (吉本 et al., 2004)

(四). 小結

由上述結果，分子量及離子性基的導入量相同的 PAM，由變化離子性基的配置狀態則可觀察到 PAM 的複合離子錯化合物形成能，或因等荷電狀態不同之 PAM 特性上的變化對紙力或濾水性有很大的影響。高分子的分子量分劃為高、中、低部分後評估紙力劑的添加對紙力提升結果，顯示紙力發揮效果以高分子量成分者紙力發揮越高越佳。離子性基的配置狀態則以離子性基局部化者顯示優越的紙力提升效果，推論紙力發揮是因離子性基位於優位的狀態下而使紙力劑與纖維之間有較佳、或較多的結合所導致。

四、因應高度白水密閉化的抄造系統對使用之兩性共聚合 PAM 類紙力劑的改良

(一)、研究背景

20 世紀末起地球環境問題高騰，進入 21 世紀後地球環境問題也是最重要議題及課題，循環型資源的代表性產品「紙」的循環利用已經推動至全體社會，在此社會情勢的背景中，紙板製造工場的抄紙環境近年來也有相當的變化，如原料面的廢紙（雜誌廢紙、辦公室廢紙等）的配合比率朝增加的方向進行，廢紙的品質卻往低階（低品質）化變遷。用水方面，都市地區工業用水價格的上昇與因應降低對環境的負荷，工場之排放水朝降低量的方向，降低工業用水使用量、與白水而往再利用方向進展朝更高密閉化發展，導致抄紙環境的惡化，如抄紙系統之電導度的上升，因而更為顯著。更因隨著抄紙條件及抄紙環境的惡化，導致在抄紙工程中使用之上膠劑、及紙力增強劑等製紙用藥品因定著不良、降低強度發揮效果、或降低凝集性等而難得到預期的紙力劑等化學藥劑的添加效果（藤岡，2009）（林田，2002），在此條件下希望能開發出在目前的惡劣的造紙環境下也能發揮效果的高性能製紙藥劑。

(二)、最近的造紙濕端環境

目前的濕端環境如何？最近鄰近都市地區的製紙工場的抄造系統的電導度的變化日趨增高（藤岡，2009）。電導度（電導率）是表示測定液體的電流通過難易度。抄造系統中電導度高即表示系統內溶存之導電物質的濃度高之意。另外，抄造系統不只有導電性電解質，除此之外，澱粉即可溶性木質素等有機成分的蓄積量也同樣的上升。密閉抄造系統的污染狀態的指標之一的抄造系統的電導度，由最近的電導度變化明確的日漸上升，即朝抄造條件惡化方向進行（如表 3）。

*電導度：斷面積 1 cm^2 ，距離 1 cm 的配對電極間之特定溶液所具有之電阻的倒數。

單位: S (Siemens)/cm，通常以 S/cm、mS/cm、或 $\mu\text{S/cm}$ 表示之。

(三)、PAM 紙力劑的高分子構造 (林田，2002)

1. 基本高分子構造 (圖15-a)

高分子構造為具適度接枝，適當量的陽離子性基及陰離子性基、離子性基為隨機配置均一基分布。

2. 高離子性基型 (圖15-b)

高分子構造的形狀與基本型相同、增加陽離子性基及陰

離子性基的導入量，主要是為了強化離子性基之間的相互作用。高離子性基的導入的缺點為高分子的分子量的降低，與在高添加量時系統中漿液的 Zeta 電位恐怕有反轉離子性的可能，過度的高離子性化的紙力劑較難達到應用上的控制。

3. 低接枝度型 (圖15-c)

將高分子的構造變為低度接枝度型 (直鏈狀具側鏈高分子)，可將高分子的分子的尺寸擴散而使凝集變大以提升濾水性，除了高度效果的發揮以外，但產品的高粘度之故，而需能降低製品濃度。

4. 離子性基不均一配置型 (圖15-d)

調整離子性基的導入部位，使部分的陽離子性基與陰離子性基的局部不均一配置，以強化離子性基與離子性基間的

相互作用，企圖進一步提高高分子與高分子間的相互作用，以提升紙力劑的效果的發揮。

5. 離子性基外緣配置型紙力劑 (圖15-e)

即將特定的離子性基的局部集中配置在高分子紙力劑分子的外緣，由於合成技術的改進，可隨意改變高分子內的離子性基的配置與密度、以提高離子性基間的作用，同時也使高分子與高分子具較強的相互作用 (林田，2001)。

由於最近抄造系統的白水密閉化的程度特高，甚至，在紙廠中運作一般的抄造系統操作之時導電度達到 $4000\mu\text{S}/\text{cm}$ ，即使以現有的基本改良型 PAM (如圖16- a) 也會發生其紙力提升效果不足的狀況。因此，擬進一步將 PAM 高分子改良成離子性基不均一型，以改善提升其性能。

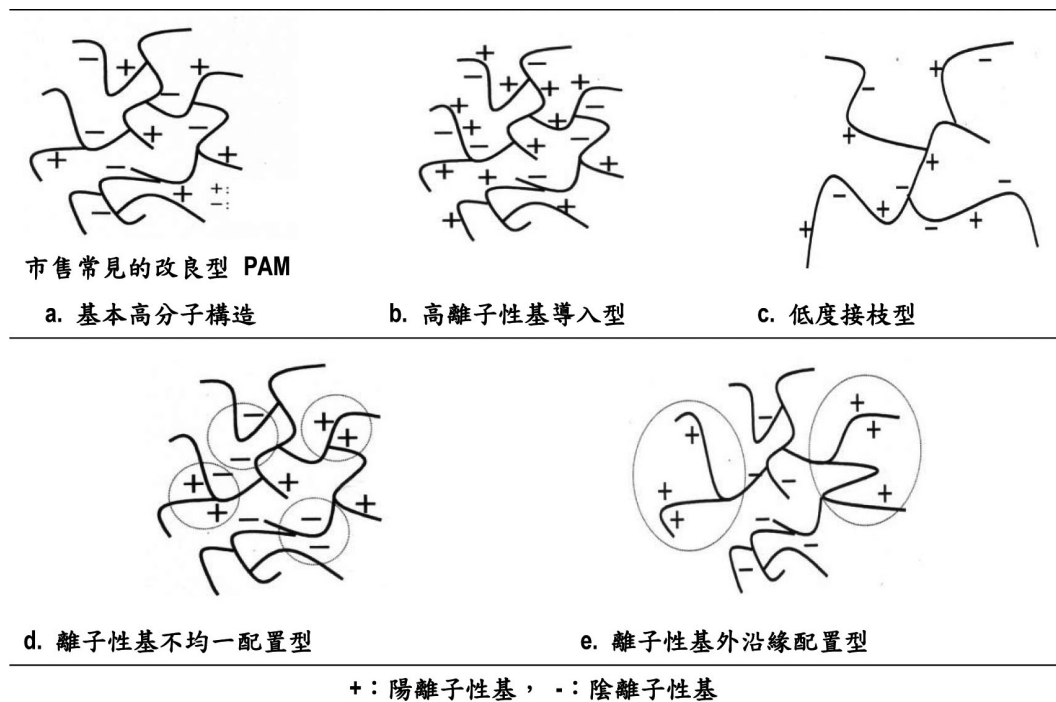


圖 16. PAM 紙力劑的高分子構造 (林田，2002)、(林田，2001)

(四)、試驗材料與試驗方法

以製備適用高密閉化紙板抄造系統濕端中使用之 PAM 紙力劑為目的，進行變化離子量、高分子構造、離子性基強化型等各種之共聚合類紙力劑的製備、及效果評估、並檢討條件變化時對效果發揮變動的影響。

1. 試驗材料

(1). 紙漿樣本

因在探討時在試驗抄製手抄紙製備時，在使實驗室離解段調整原料，較難實現密閉化之循環系統中的無機、有機成分之再現性之故，因此由使用瓦楞廢紙之原料在具電導度的條件下進行抄紙作業之製紙工場提供之紙漿進行評估。

(2). 紙力劑樣本：表 3 為進行評估之 PAM 紙力劑的一覽表。

表 3. 試驗使用之各種類型 PAM 紙力劑的諸元 (林田, 2002)、(林田, 2001)

樣品	型式	離子性	構造	固形分(%)
PAM-A	基本型	兩性	接枝構造	20
PAM-B	高離子性基型	兩性	接枝構造	20
PAM-C	具低側鏈(低接枝構造)型	兩性	直鏈~低接枝構造	10
PAM-D	離子性基不均一型	兩性	接枝構造	15
PAM-E	離子性基外緣配置型	兩性	接枝構造	15

2. 試驗方法

採用如表 4 的方法及條件進行紙力劑的添加及後續的抄紙作業，並進行濾水性及成紙的力學性質評估。

表 4. 試驗所採用的抄紙條件 (林田, 2002)

原料紙漿 : 瓦楞廢紙游離度 = 400 ml	抄造溫度 : 30 °C
電導度: 4000 μS/cm,	抄紙機: 角型手抄紙機,
目標基重: 100g/m ²	抄網網目: 40 mesh
定著溫度: 30°C	
定著順序: 基本定著順序及添加時間	脫水: N026 濾紙 x 2 張, 壓輾來回 2 次
依規定時間序列進行添加	壓榨: N026 濾紙 x 1 張 No 1 濾紙 1 張
0 分鐘離解紙漿	壓力: 5 kg/cm ² 、1 分鐘
1 分鐘 添加硫酸鋁→紙力劑 ①	乾燥: 鼓式回轉乾燥 105°C 2.5分鐘
2 分鐘	調溫、調濕: 23°C, 50% RH
3 分鐘添加紙力劑 ②	
4 分鐘量測游離度	
抄紙	

(四)、抄紙環境對離子性基外緣配置型 PAM 紙力劑紙力發揮的影響

1. pH 對紙力劑的陽離子性的影響

兩性 PAM 是同時具有陰離子性基與陽離子性基的紙力劑、一般陽離子性的成分較多、PAM 全體的離子性呈陽離子性。如測量聚丙烯醯胺水溶性高分子鏈中活性陽離子量的指標為，高分子鏈中存在陽離子 1 mol 所占分子量(即陽離子 1 mol 所占的克數)。測定時以甲苯胺藍 (Toluidine blue) 溶液做為指示劑，進行 PVS_K (Polyvinyl potassium sulfate ; 聚乙烯醇硫酸鉀) 膠體滴定 (田中, 1994)。使用本方法分析比較不同離子性基配置紙力劑的活性陽離子量與 pH 的關係，活性陽離子量隨著 pH 的上昇，陽離子性基失活、與陰離子基的解離有急遽的降低 (圖 17)。使用同種類、同陽離子性基的低接枝度 (具側鏈) 型顯示有相同的傾向，低 pH 時陽離子性強的高離子導入型的增加的部分，也因 pH 的影

響與基本型有同樣的傾向。與此相對的離子性基外緣配置型之活性陽離子量，較基本型者有較多的殘留陽離子基可以有效的定著紙力劑。

2. pH 對紙力劑在稀釋液混濁程度 (離子性錯化合物形成能) 的影響

為了比較紙力劑的陰、陽兩離子性基間發生的相互作用程度，將紙力劑稀釋到一定濃度，可以由比較在稀釋時發生混濁 (白濁) 程度的差異的方法判定 (如圖 18)。藉由變化稀釋液的 pH 以提高離子基間的相互作用，在當量點 (等電點) 附近領域時會生成巨大分子化的複合離子性錯化合物，此時稀釋液會變混濁、或產生沈澱。此混濁 (白濁) 程度受離子基的強弱、與由平衡變化，推論之活性陽離子量也同樣得受 pH 影響。基本型的 PAM 無論 pH 的大小沒有發生混濁的現象。相反的，不均一型與緣配置型發生混濁的現象，特別是離子性基外緣配置型的 PAM 則自低 pH 領域起就有產生混濁的現象。推論這是因為高分子的離子性基的強力作用在廣範圍的 pH 領域下形成安定的複合離子性錯化合

物。由以上解析結果，推論離子性基外緣配置型 PAM 因具有多數的活性離子基殘留，具有較強的離子性錯化合物形成能 (林田，2001)、(岩佐&藤原，2003)。

3. 在一般抄紙條件下的評估

在一般的抄造條件下，紙漿以清水的稀釋調製漿液，並調整至電導度至 2,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，比較評估共聚合類 PAM 紙力劑 (如表 3) 的添加效果 (圖 19)。在一般的條件下，各種改良型 PAMs 紙力劑均同時具濾水性提升效果，特別是具低側鏈 (接枝構造) 的 PAM-C 與離子性基外緣配置的 PAM-E 的濾水提升效果較大。高離子性基導入型的 PAM-B 在高添加量下略有下降，推論為電荷不平衡所致。紙力提升效果以基本型的 PAM-A 隨添加量的增加呈安定的成長，高濾水性的 PAM-C 與 PAM-E 添加者因過度的凝集導致交織的惡化而使強度降低。

活性陽離子性量

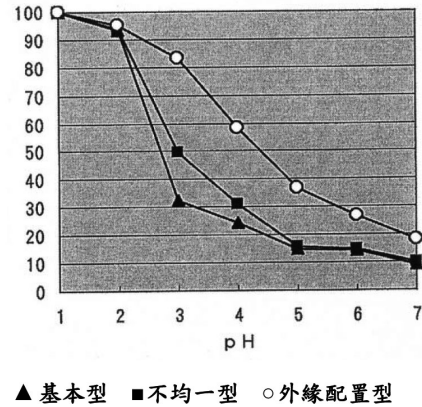


圖 17. pH 對不同離子性基配置 PAM 中活性陽離子性量的影響 (林田，2002) (岩佐&藤原，2003)

透過率 (%)

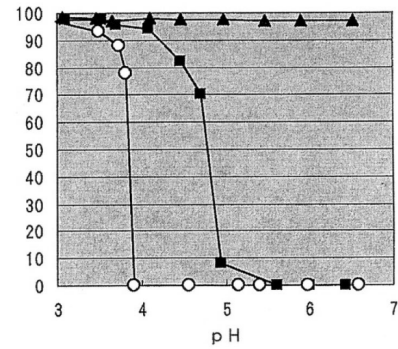
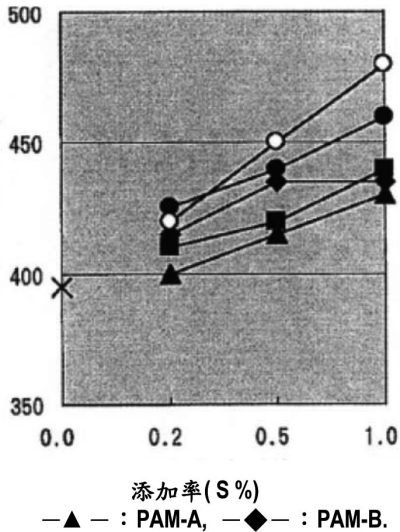


圖 18. PAM 稀釋液的光透過率與 pH 間的相關 (林田，2002)(岩佐&藤原，2003)

濾水度(ml)



比破裂強度(%)

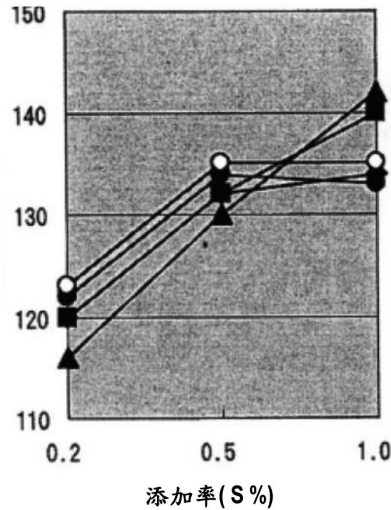


圖 19. 一般條件下(2,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 添加紙力劑對濾水性及比比破裂強度的評估結果 (林田，2002)

2. 高密閉化濕端條件下(高電導度)之紙力劑添加評估

在高密閉化的抄造條件下，紙漿以清水的稀釋調製漿液，並調整至電導度至 $4,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，比較評估共聚合類 PAMs 紙力劑的添加效果 (如圖 20)。在高密閉化濕端條件時，濾水性提升效果低的基本型 PAM-A 與高離子性基導入型的 PAM-B，具低側鏈 (接枝構造) 型的 PAM-C 及離子性基外緣配置型的 PAM-E 均呈高濾水效果。紙力則隨著濾

水性的降低、交織的回復，在高添加組有改善的趨勢，紙力劑對強度賦與率的增加與濾水性增加相同的傾向。在密閉化抄紙系統中漿液中所含之各種可溶成分對紙力劑定著有妨害的效果，但 PAM-C 與 PAM-E 對此影響不大，主要是是具低側 (低接枝構造) 型，具較大的高分子分子的擴散。離子性基在外緣配置型者 PAM-E 則具高離子性的作用之故。

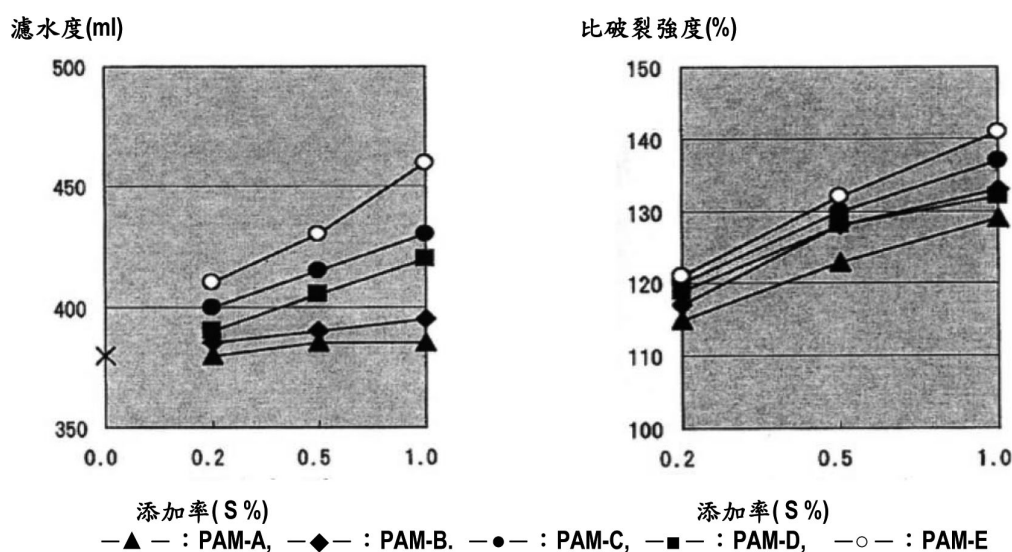


圖 20. 高密閉化濕端條件下 ($4,000\mu\text{S}/\text{cm}$) 添加紙力劑對濾水性及比破裂強度的評估結果 (林田, 2002)

3. PAM 紙力劑在高添加領域下的評估(高密閉化濕端條件下)

為了更明確了解各型紙力劑的效果差異，高密閉化條件下，提高添加量 (1.0% 以上) 確認其效果的趨勢 (圖 21)。在高添加條件下，除了濾水性的提升，以外緣配置的 PAM-E 隨添加量的增加有顯著的提升，可確認高添加量下外緣配置型 PAM 的高濾水效果。相反的，其他類型者也有若干的提升、或相反的呈降低的傾向，紙力的提升效果則以顯示大幅度提升濾水性之 PAM-E，因過度的凝集導致交織惡化而降低，其他類型的 PAMs 則呈較緩的變動。

4. 添加位置的影響(設定在 machine chest→headbox)

一般紙力劑的添加位置以可以將漿液充分分散混合的貯漿槽 (M/C) 位置為適當，但是在頭箱 (H.B)、扇泵 (Fun Pump) 等位置，離抄網較近的位置添加法凝集力較強的紙力

劑的可提高濾水性 (圖 22)。高密閉化條件下，其他類型 PAM 即使添加位置變更到後側也都會對濾水提升有明顯的提升效果發生，離子性基外緣配置 PAM-E 則因反應性較高而顯示高提升效果，因此推論，由添加離子性基外緣配置型 PAM 時添加位置設定在頭箱添加可以更有效的提升濾水性。

(五)、小結

比較各型共聚合 PAMs 類紙力劑的添加效果，在電導度低 (密閉化率低) 的條件下時無論哪一型何均可發揮效果，而可確認基本型 PAM 紙力劑具有對紙力與濾水性兩者平衡之有效性。在以高度密閉化濕端系統中 (電導度極高之抄造系統) 為對象時，使用以往之紙力劑難發揮其效果，若不採用降低接枝程度使高分子能擴大之低接枝度型 PAM、或以特定之離子性基集中配置在分子的外緣之離子性基外緣配置型，則明確的無法充分得到效果。在上述 2 類型中

的低接枝度型 PAM 的高分子構造上，必須降低有效成分而有生產及輸送上的限制。相反的，離子性基外緣配置型 PAM，特別是對濾水性的性能有大幅度的提升，但是，過度的凝集導致交織惡化的問題，濾水性與紙力平衡的提升才為重要，設計上自由度大，可視需求加以調整。但是，在實機抄造條件時各種不同密閉化程度下，通常操作也會變動抄造條件，必須十分考量其主要影響因子。紙板採用原料廢紙量的增加與廢紙低品質化及抄紙系統的密閉化有日趨嚴格的趨勢，隨之對紙力劑所要求的機能，如紙力發揮、濾水性、

降低乾燥負荷等作業性的改善等有高度的要求。

本節中所檢討比較各類型的紙力劑在高度密閉化紙板抄紙系統中，變化高分子構造成低分接枝度型、及強化離子性基作用強化複合錯離子生成型作用之離子性基外緣配置型較為有效。由結果顯示複合錯離子效果不僅是陰離子性基與陽離子性基的化學量論的反應，而是加上離子性基的配置、電荷密度等高分子構造性的因子等的複合作用所影響，適切調整上述因子可以得到大幅提升紙力及將料的濾水性。

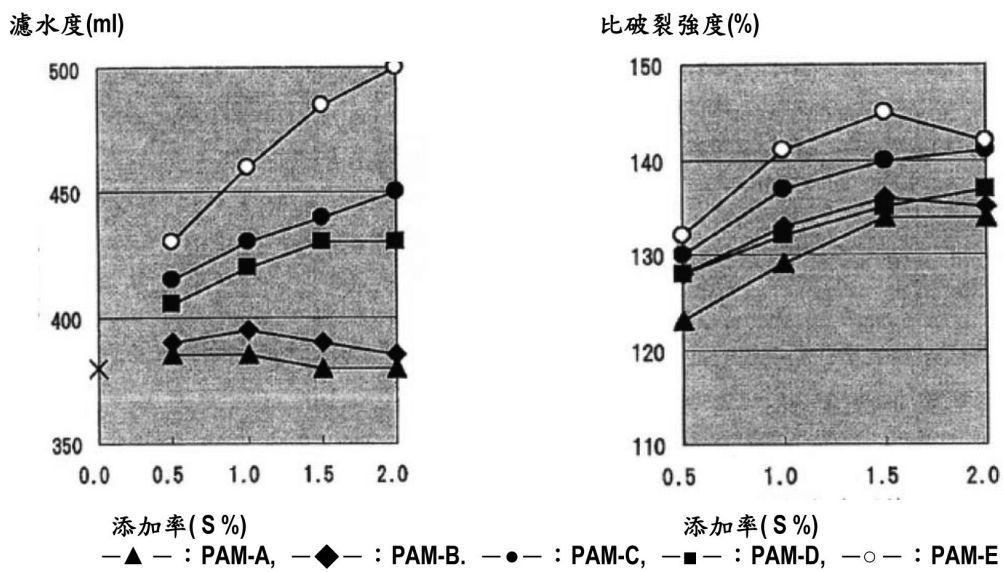


圖 21. 在高密閉化濕端條件下 (4,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$)高紙力劑添加率下之濾水度及比破裂強度的評估 (林田，2002)

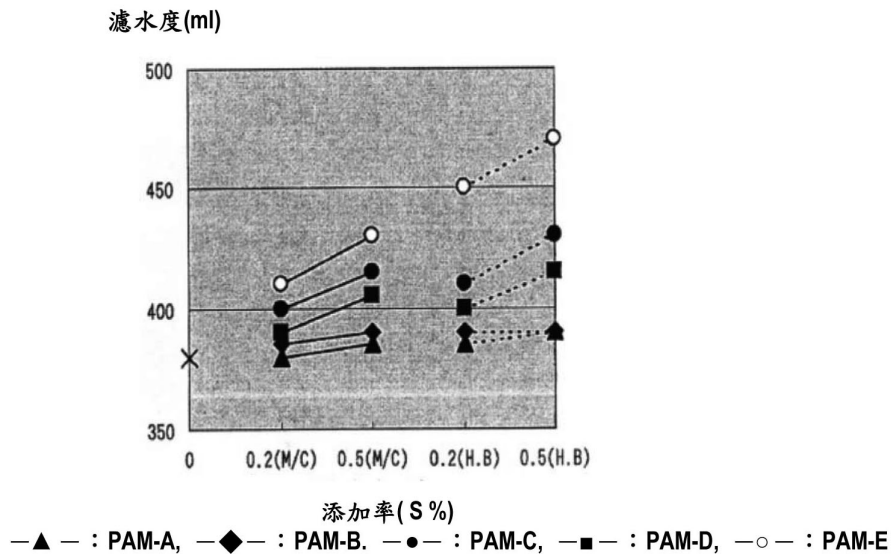


圖 22. 紙力劑的添加位置對對濾水性的影響 (林田，2002) (添加位置設定在 machine chest (M/C) \rightarrow headbox (H.B.))

五、兩性共聚合 PAM 類的高分子構造的控制及其對紙性的影響

(一)、研究背景

兩性 PAM 類紙力劑主要成分為丙烯醯胺在加上陰離子性單體、陽離子性單體及各種機能性單體製備出各種兩性 PAM，以水溶液的製品形態供給使用，可以應用在紙張及紙板等各類紙張的內部添加時施用，不僅可以提升紙張的乾燥紙力，也可提升濾水性及壓水性，而達到改善抄紙機的操作性、提升上膠劑等內添藥品如碳酸鈣等、填料的留存也有很大的貢獻 (下吉 et al., 2013)。

由 PAM 的高分子量化可提高在纖維上定著性而提升紙力增強效果，但是，單純高分子量化會使 PAM 水溶液的粘度變高，影響輸送時及使用時操作性而增高實際使用的困難度。而且，所引起對紙漿的凝集力過強之故，導致紙張交織的變差而招致紙力的降低。為了改善這些問題，抑制 PAM 高分子分子鏈的過度擴展、且達到高分子量化，而且其溶液的粘度必須不能提高。在如此的背景下，因此有接枝構造 PAM(接枝型 PAM) 開發。同時由控制接枝型 PAM 在高分子鏈中離子性基的配置，藉由離子性基的靜電相互作用力而生成複合離子錯化合物 (Polyionic complex)，由於複合離子錯化合物的生成，也必須探討接枝型 PAM 對濾水性的影響。但是，由於回收廢紙的添加使用比率的增高、抄紙機大型高速化、抄紙用水密閉化的進展同時又因用水之電導度的上昇等導致製紙用藥品的使用環境惡化，因此到目前為止，即使是接枝型兩性 PAM 類紙力劑很難得充分的效果為

目前的狀況。因此，進行適合上述條件下可得到優良效果的兩性 PAM 類紙力劑的開發。主要由檢討 PAM 分子鏈的擴展、分子量、高分子構造如接枝程度等變數等開發製備高性能化兩性 PAM 類系紙力劑。

(二)、試驗材料與方法

1. 兩性 PAM 的製備

陰離子性單體使用衣康酸 (2-Methylene Butanedioic acid; Itaconic acid)、陽離子性單體使用 N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯 (N-dimethylaminoethyl methacrylate)，導入固定量的離子性單體量，以游離基聚合反應合成具有不同分子量、構造、不同分子鏈擴展的 6 種兩性 PAM。表 5 為兩性 PAM 樣品的物性與構造的分類。

2. GPC-MALS 測定裝置

使用高速液體層析 Prominence UFLC (島津製作所社製) 接上 RI 濃度檢出器 RI-101 (Shodex 社製)、與多角度光散亂檢出器 DAWN EOS (Wyatt Technology 社製) 裝置進行測定。

3. 粘度測定

使用 B 型粘度計 TVB-10 (東機產業社製) 裝上旋轉器，設定 25°C 下進行 PAM 的粘度測定，回轉器轉數依樣品的粘度變更。

表 5. 試驗中採用之兩性 PAM 的種類與性質 (茨木, 2013)

PAM	MW x104 a	MW/Mn	Rg b (nm)	[η] C (dL/g)	Viscosity d (mPa · s)	Structure
I	280	2.8	55	1.5	7000	Low-branched
II	380	3.9	65	2.0	18000	Low-branched
III	590	4.1	76	2.6	73000	Low-branched
IV	280	3.0	67	3.5	50000	Linear
V	530	2.9	55	1.2	3500	High-branched
VI	560	4.2	64	1.9	7000	High-branched

a : Determined by GPC-MALS, b : Calculated from a Huggins plot, measured at 25°C

c : 10% Polymer solution ,measured at 25°C, d : 20% Polymer solution, measured at 25°C

4. 固有粘度的測定

兩性 PAM 以 4% 氯化鈉水溶液調整到一定濃度後，使用 Ubbelohde 型毛在 25℃ 下測定兩性 PAM 水溶液在細管粘度計的流下時間，所得到比粘度是經由 Huggins 作圖計算樣品的固有粘度 $[\eta]$ 。

5. 兩性 PAM 稀釋液的光透過率測定

以硫酸鈣二水合物調整離子交換水配製電導度 = 150 mS/m 水溶液，並配製濃度 0.1% 的兩性 PAM 稀釋液。使用 0.05 N 硫酸將兩性 PAM 稀釋液調整到 pH = 3 後，使用裝著有 pH 電極及光度檢出器 (620 nm) 之自動滴定裝置 COM-2500 (平沼產業社製)。添加 0.1N NaOH 水溶液，測定 pH 與光透過率的變化。另外，在電導度 = 150 mS/m 的稀釋水加入氯化鈣二水和物，使用稀釋水將電導度調整到 650 mS/m，進行同樣的測定。

6. 抄紙試驗及紙張性質評估

紙漿使用廢瓦楞紙箱回收漿 (CSF = 350 mL)。紙漿濃度 (2.4%)，調整電導度 = 150 mS/m 後，在一邊攪拌一邊添加硫酸鋁 (添加率 1%：對紙漿)，接著添加 1.2% 兩性 PAM 樣品稀釋液 (上記 I~IV，添加率 1%：對紙漿)，在 pH = 7 的條件下抄製手抄紙。另外，分別添加藥品的漿液，使用動態濾水器 (Dynamic Drainage Jar) 過濾，收集濾水初期的濾液 100 mL 並進行濾水性的評估。手抄紙在室溫 23℃、濕度 50% 的條件下調溫、調濕 24 小時後，進行各種紙張性質的測定。

7. 兩性 PAM 的留存試驗

採用微量全氮素分析裝置 TN-110 進行手抄紙中含有之氮素量測定。所得氮素量減去兩性 PAM 無添加之空白組手抄紙中所含氮素量後換算成兩性 PAM 量，並計算兩性 PAM 的留存量。

(三)、試驗結果及討論

1. 兩性 PAM 的特性

(1). 兩性 PAM 的構造

圖 23 顯示以 GPC-MALS 求得兩性 PAM 之聚量平均分子量 (Mw) 與分子鏈的擴展 (回轉半徑, Rg) 的相

關，可求得每個分子量之分子鏈的擴展，據此解析可比較不同高分子構造 (不同接枝度) PAM 的分子鏈的擴展。兩性 PAM，不同分子量但具相同程度的分子鏈的擴展 (例如比較 VI、II、VI)，分子量越高者具高度接枝構造。相同分子量不同分子鏈的擴展 (例如比較 III、VI)，分子鏈的擴展越小者越具高度接枝構造。進行各 PAM 樣品的解析，可確認 I~III 為約略具有相同接枝度的兩性 PAM。由圖 23 中的相關關係，可以大分為直鏈構造、低接枝度構造及高接枝度構造等。樣品 IV 為直鏈構造，樣品 I~III 屬於低接枝度構造、樣品 V~VI 屬於高接枝度構造。圖 24 顯示相同分子量不同子構造兩性 PAM 的分子鏈的擴展模式 (離子性基配置也以模式圖顯示)。

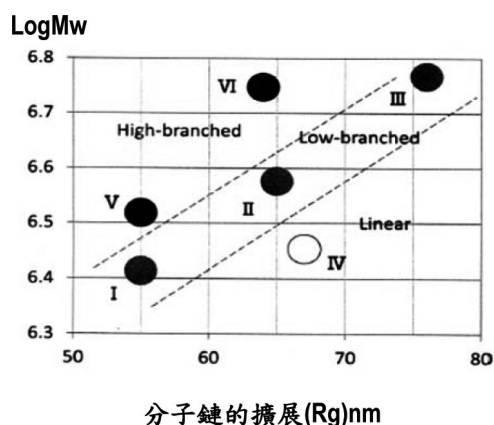


圖 23. 兩性 PAM 聚量平均分子量 (Mw) 與分子鏈的擴展 (Rg) 間的相關 (茨木, 2013)

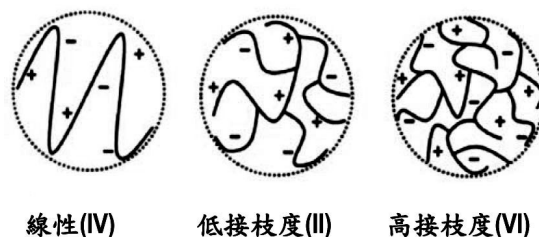


圖 24. 相同分子量不同高分子構造兩性 PAM 的分子鏈之擴展模式 (茨木, 2013)

(2). PAM 溶液的粘度

比較由 GPC-MALS 法所求得的分子鏈擴展約略相同的樣本 IV、II、VI 的溶液粘度，具直鏈構造樣本 IV 的溶液粘度在相同固形分濃度下，粘度高到幾乎無法測定，低接

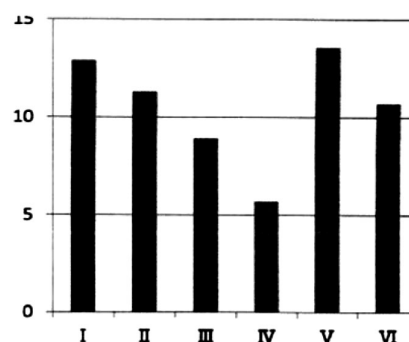
枝構造樣本 II、高接枝構造樣本 VI 則顯示提高接枝度促使高分子溶液粘度降低 (參照表 5)。目前市售兩性 PAM 類系紙力劑的物性 (分子量、接枝度、回轉半徑、溶液粘度等) 約略與樣品 I 低接枝構造者相同。將低接枝構造 PAM 高分子量化之樣品 II、樣品 III 等分子鏈的擴展變大,但高分子溶液粘度變的太大很難達到工業實用化的水準。具高接枝構造之高分子量之樣品 VI 的溶液粘度約略與樣品 I 相同,顯示將兩性 PAM 的接枝度提高,可達到控制分子鏈的擴展、及溶液粘度到工業實用化可能的範圍內。

2. 兩性 PAM 類紙力劑的性能發揮評估

(1). 濾水性

添加兩性 PAM 後漿液的濾水性的評估結果顯示如表 6 及圖 25。比較低接枝構造的兩性 PAM (樣品 I~II) 增大分子鏈的擴展 (因應分子鏈的擴展而提高分子量) 則濾水性有提升的結果。高接枝構造樣品也有同樣的傾向 (比較樣品 V 與 VI)。比較分子鏈擴展約略相同的兩性 PAM (樣品 VI、II、IV), 具直鏈構造的樣品 IV 最優, 低接枝構造的樣品 II 與高接枝構造的樣品 VI 約略有相同的結果。分子量相同構造不同的兩性 PAM (樣品 I 與 IV、II 與 V、III 與 VI) 的比較, 添加接枝度低、或直鏈構造的兩性 PAM, 其濾水性有較優的結果。這些樣本的濾水性高低的序列並非依據分子鏈的擴展或分子量的大小, 而與固有粘度有高度的相關 (參照表 5)。固有粘度的單位為 dL/g , 表示單位聚量高分子溶液中所占容積, 在同一高分子濃度下本值越大則高分子鏈與高分子鏈間的絡合程度越大。因此, 固有粘度大的兩性 PAM 在添加入漿料中經攪拌後高分子鏈與高分子鏈間的絡合程度越強, 而促使紙漿凝集的程度越大因而提升濾水性。

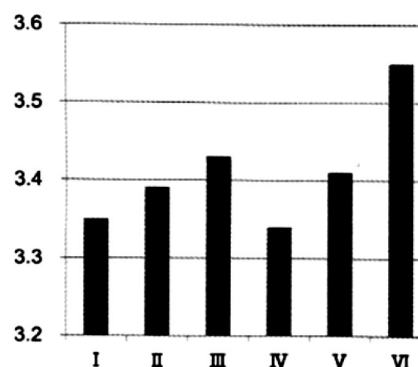
Drainage time(s)



Amphoteric PAM (dosage 1%)
紙漿：廢瓦楞紙板, 電導度：150 mS/m

圖 25. 添加不同高分子構造兩性PAM對濾水性的評估 (茨木, 2013)

Dry burst index (kpa · m²/g)



Amphoteric PAM (dosage 1%)
紙漿：廢瓦楞紙板, 電導度：150 mS/m

圖 26. 添加不同高分子構造兩性PAM對破裂強度指數的影響 (茨木, 2013)

表 6. 手抄紙的性質與不同高分子構造兩性PAM 的留存 (茨木, 2013)

PAM	濾水性 (%)	乾燥破裂指數 (kPa · m ² /g)	交織指數	PAM 的留存 (%)
I	12.9	3.35	88.3	44.9
II	11.3	3.39	89.7	47.3
III	8.9	3.43	92.6	49.8
IV	5.7	3.34	97.5	53.8
V	13.6	3.41	86.2	49.1
VI	10.7	3.55	89.3	58.9

(2). PAM 紙力與定著的相關

圖 26 為添加不同兩性 PAM 對手抄紙的破裂強度的比較結果。具相同構造的兩性 PAM 樣品 I~III 間的比較時分子鏈的擴展增大時 (因應擴展提高分子量) 紙力有提升的現象, 樣品 V 與 VI 間的比較可以說有同樣的傾向。接著, 具比較相同擴展性、不同構造的兩性 PAM (IV、II、VI), 分子量高的樣品, 即接枝度高的兩性 PAM 具有優良紙力提升效果。I 與 V 型也具相同的傾向。評估所採用的兩性 PAM 即使其離子組成相同, 可確認變化高分子構造對紙力提升性能間會有差異的產生。紙力的發展約略與兩性 PAM 的留存相關 (圖 27)。

兩性 PAM 高分子量化及高度接枝化, 則提升 PAM 在紙漿上的定著性所對應得到紙張強度也隨著提升。相反的, 直鏈構造者的高分子之擴展性大的樣品 IV, 引起紙漿凝集的能力 (絮凝體形成能) 高, 在兩性 PAM 自身定著之微細纖維分以大絮凝體物理的留存。因此, 兩性 PAM 的留存高者其紙張的交織大變差, 紙力也隨之降低。具接枝構造之 PAM 即使其分子鏈的擴展大時也不會對紙張的交織有不良的影響。

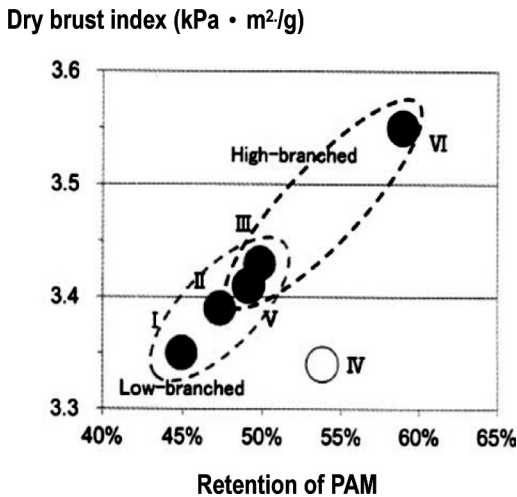


圖 27. 不同高分子構造兩性PAM的留存與乾燥紙力劑紙力發揮的相關(茨木, 2013)

(3). 高分子量化·高度接枝化 PAM 的效果

以樣品 I、II、V 為例, 討論兩性 PAM 的高分子量化、及高度接枝化 PAM 對紙力性能的提升要因進行考察 (圖 28)。樣品 II 是與樣品 I 構造相同的高分子量化樣品。由於

高分子量化之接枝高分子鏈中所含定著部位, 即離子性基的數目增加。另外, 分子鏈的擴展也變大之故, 兩性 PAM 與紙漿間的接觸頻度也變高。因此, 夾雜物對兩性 PAM 產生對紙漿定著之阻也較難, 因而提升在紙漿上之定著性。

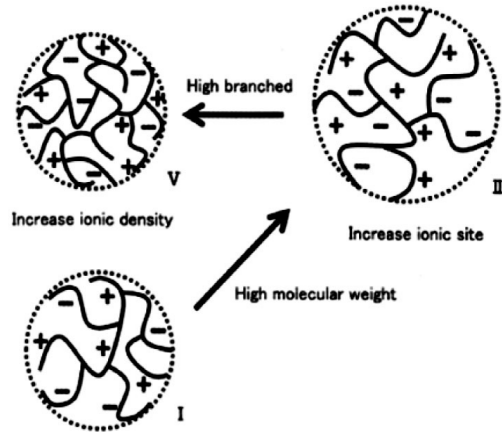


圖 28. 不同高分子構造兩性PAM的高分子量化及高接枝化對性能的提升要因討論 (茨木, 2013)

相對的, PAM 樣品 V 是與 樣品 II 約略相分子量下將構造高度接枝化產品。兩者之接枝高分子鏈中含有的離子性基數目相同, 高接枝構造 V 較低接枝構造 II 之分子鏈的擴展變小。因此, 樣品 V 的離子性基較樣品 II 有較高的密度存在, 上述之離子性基的密度變化可由 Zeta 電位的不同確認之, 測定樣品 II 與樣品 V 在 10 mM 氯化鈉水溶液中的 Zeta 電位的結果如表 7。雖然, 樣品 II 與樣品 V 的分子量與離子性基相同, 但高接枝構造的樣品 V 較低接枝構造樣品 II 有較高的 Zeta 電位。離子性基的高密度化也是提供對兩性 PAM 在紙漿上的定著性的提升因子。

表 7. 兩性 PAM 溶液的 Zeta 電位 (茨木, 2013)

樣品	電位(mV)*
II	+ 5.9
V	+ 9.3

*: 在 10 mM NaCl 水溶液中量測

(4). 電導度對複合離子錯化合物 (Polyionic complex) 的形成的影響

同時, 具陰離子性基及陽離子性基的兩性 PAM, 由於

離子性基間的靜電相互作用，在分子間可形成複合離子錯化合物。兩性 PAM 的構造由低接枝構造變成高接枝構造時，預測與 Zeta 電位變化同樣的兩性 PAM 形成之複合離子錯化合物的狀態也會隨之變化。上述的預測證明結果如下，以硫酸鈣調整電導度至 150 mS/m 之兩性 PAM 的稀釋液，變化 pH 時對溶液光透過率變化的結果如圖 28。在光透過率降低的領域（此時 PAM 稀釋液呈白濁狀）即顯示是在此條間下可以形成複合離子錯化合物的程度與範圍，由圖中可確認高接枝構造 (V) 較低接枝構造 (II) 可在較寬廣 pH 領域形成複合離子錯化合物。

更進一步，在稀釋液添加氯化鈣使電導度增加為 650 mS/m，低接枝構造 (II) 因多量存在之無機鹽會使離子性基間之靜電相互作用遮蔽，因而無法形成或形成較少的複合離子錯化合物。相反的，高接枝構造 PAM (V)，在電導度高的條件下可形成複合離子錯化合物。高接枝構造兩性 PAM 因離子性基以較高密度存在，因而無機鹽導致靜電相互作用的遮蔽效果較小。

高度接枝化引起的離子性基的高密度化，在高無機鹽的條件下可增大有效的離子量、及複合離子錯化合物形成能。因此，高接枝構造的兩性 PAM 即使在抄紙系統的電導度高的條件下，也有提高紙力提升效果可能性。使用硫酸鈣及氯化鈣分別變化電導度至 150、350、及 550 mS/m，進行低接枝構造 PAM (II) 與高接枝構造 PAM (V) 添加比較結果如圖 29 (紙力劑添加率=0.5%)。隨電導度的上昇隨伴而來的是紙力降低效果，其降低幅度以高接枝構造 PAM (V) 之降低幅度較小。

Light transmittance (%)

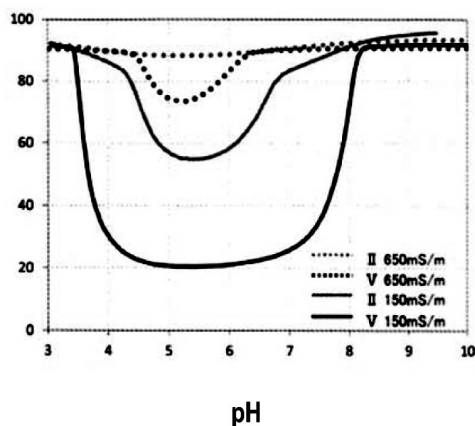


圖 29. 兩性PAM 的稀釋液變化 pH 對光透過率的影響 (茨木, 2013)

Dry brust index (kPa · m²/g)

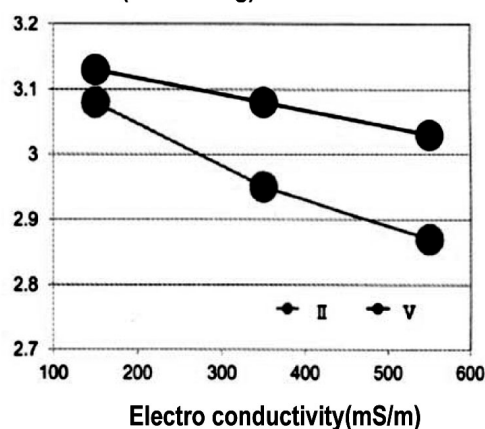


圖 30. 變化電導度對添加兩性PAM後紙力發揮的影響 (茨木, 2013)

(三)、小結

導入一定量離子性單體、變化分子鏈擴展 (回轉半徑)、分子量、及不同接枝度合成兩性 PAM 類紙力劑。改變為接枝構造能使 PAM 溶液粘度不會太高，且達到高分子量化但分子鏈的擴展增加不大。更進一步提高接枝度，達到目前為止很難製備之分子量高、且分子鏈的擴展相對較小(較大)的兩性 PAM (相當於樣品 VI)之工業化製備，進行兩性 PAM 構造的控制，可達到提升紙力性能的提升。由於兩性 PAM 的構造控制使 PAM 紙力劑高性能化的聚要因子歸納如下述 3 點。

1. 構造相同高分子量化 (分子量與分子鏈的擴展同時變大) 對紙力劑性質的提升

增加高分子鏈中的定著部位 (離子性基)，更進一步由於分子鏈的擴展變大提升兩性 PAM 在紙漿上定著性。隨著兩性 PAM 的定著量的增加，紙力也因而提升。

2. 相同分子量提高接枝度 (高度接枝化) 對紙力劑性質的提升

由提高高分子鏈中離子性基的密度，而提升 PAM 在紙漿上的定著性。隨兩性 PAM 的定著量的增加紙力也因而提升。這類兩性 PAM 中的離子性基較不因無機鹽的存在 (即電導度的提高) 而被遮蔽，可貢獻有效的離子量 (活性離子性基)、或增大複合離子錯化合物形成能，較不會因抄紙系統的電導度上升而有不良影響。

3. 高度接枝化與高分子量化同時進行對紙力劑性質的提升

由上述 1 及 2 的效果顯示優良的紙力性能。今後的抄紙環境會影響紙力劑等造紙藥品的定著而妨礙紙力效果的發揮。必須更進一步進行技術革新，配合需求供給高性能製紙用藥品因而貢獻製紙業界的發展。

五、高度接枝化兩性共聚合 PAM 紙力劑的開發與應用

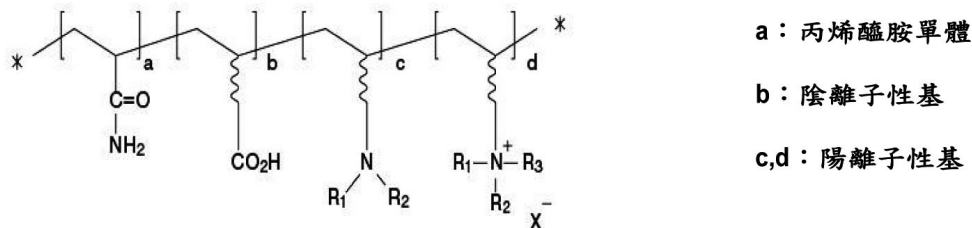
(一)、開發背景

由於近年廢紙中所含碳酸鈣量的增加，特別是紙板的抄造的 pH 較以往的 pH 在 >5 到 pH=6 為高，目前常採用 pH < 7 甚至 pH > 7 的條件下抄造紙張。而且，由於，硫酸鋁及硫酸的多用導致抄紙系統內的電導度上昇、及發生石膏結垢生成的問題，因而有積極不使用硫酸鋁的案例有明顯的增多，或發展在少量使用的條件也能發揮效的兩性共聚合 PAM 的抄紙系統 (福永，1999)。另外，紙板及紙張的往輕量化變遷的趨勢，要求在兩性共聚合 PAM 在紙漿上有更高的定著性。兩性共聚合 PAM 由於接枝架橋構造而能

達到高分子量化、提高在紙漿上定著性、及增加紙力提升效果等上述之應用結果已被確認。因此，著手使用新的聚合方法進行更高度接枝的化兩性共聚合 PAM (高度接枝構造 PAM) 的研製 (星光 PMC 株式会社，2010)，特別以高分子量化及高分子的擴散 (回轉半徑) 為聚心進行開發。成功開發的產品之高度接枝構造 PAM 確認可在不使用或只使用少量硫酸鋁的條件下可以發揮優的紙力提升效果。

(二)、兩性 PAM 類紙力劑的合成

日本星光PMC株式會社在製備兩性PAM 類紙力劑時採用精密聚合技術(游離基聚合技術)進行 PAM 的性質控制，可自由自在的控制分子量及分子量分布。不只能控制離子性基導入量，也可控制高分子中離子性基的分布(圖31)、(圖32)。在製備兩性PAM類紙力劑時對分子量、分子大小及高分子構造(分枝度)的控制。該公司進行精密重合反應製備之兩性PAM系樹脂，可同時可以自由自在控制兩性AM系樹脂的分子量、分子量分布、分子的尺寸、構造(接枝度)、離子性基分布等。由上述等的技術而可達到兩性PAM系樹脂複合離子形成能 (星光 PMC 株式会社，2010)。



- a : 丙烯醯胺單體
- b : 陰離子性基
- c,d : 陽離子性基

圖 31. 兩性 PAM 的化學構造 (星光 PMC 株式会社，2010)

1. 分子量分布的控制達到 (如圖31左)

- (1). 同一分子量 (Mw) 下、可控制Mw/Mn 例如：由構造 (a) 變化到構造 (b)。
- (2). 在相同 Mw/Mn下、可控制分子量 (Mw) 例如：由構造 (b) 變化到構造 (c)。

2. 高分子構造 (分枝度) 的控制 (圖32 右)

例如以構造 (a)為基準時，在相同分子量下控制分子大小、分子構造 (接枝度)：由構造 (a) 變化到構造(b)、構

造(f)。經任意設計分子大小、分子構造 (接枝度) 而可再將其高分子量化：由構造 (a) 變化到構造 (c)、(e)、(d)。

3. 離子性基分布的控制 (圖33)

可任意控制離子性基的分布，將分子鏈中離子性基均一分布配置 (a)，到離子性基高程度的局部配置 (b) 均可。

4. 高分子複合錯離子形成的控制

控制高分子複合錯離子在任意 pH下形成，也可任意控制高分子複合錯離子的粒徑、及分散狀態 (圖34、圖35)等。

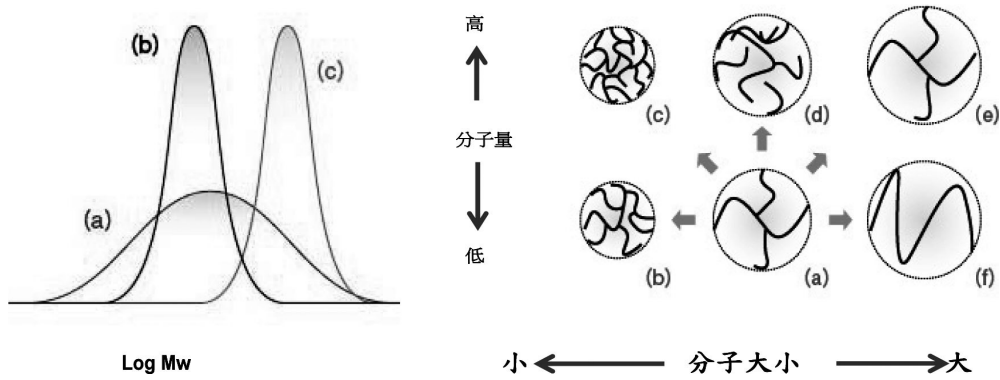


圖 32. 兩性PAM分子構造的控制及分子量分布的控制(星光 PMC 株式会社，2010)

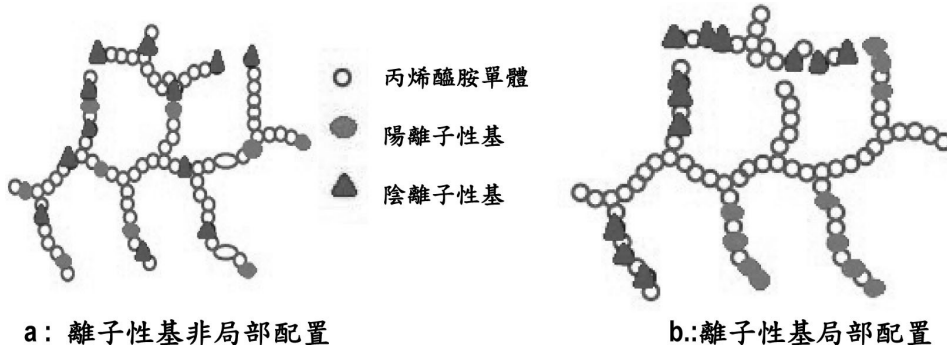


圖 33. 兩性PAM 紙力性基的離子性基分布的控制 (星光 PMC 株式会社，2010)

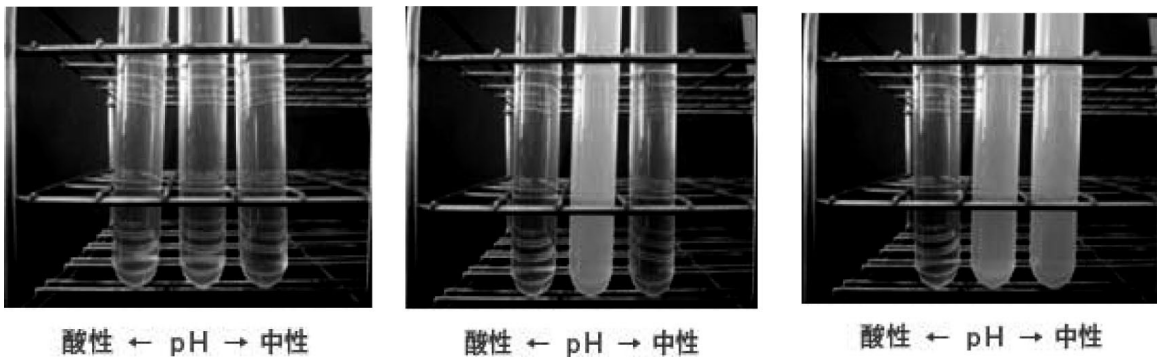


圖 34. 可控制高分子複合錯離子在任意 pH下形成(星光 PMC 株式会社，2010)