

# 新型 ASA 上膠劑的應用

蘇裕昌\*

## Application trend of ASA size

Yu-Chang Su\*

### 摘要

中性抄紙時使用 ASA 上膠劑上膠可達到提升上膠效率，減少沉積物並降低成本。藉由調整粒徑之 ASA 上膠劑、使用高分子乳化劑及新乳化攪拌系統達到減少沉積物的沉積量，與超高分子量的留存助劑併用，更可達到更可提高紙機操作性及生產性。

### 一、緒言

近年由於廢紙的多量使用、與碳酸鈣等多量的添加等原因，要提升紙機的生產性及操作性等漸呈困難。高廢紙配合使用率帶來多量的來自原料的印刷油墨等有機汙染物及來自塗布紙的高嶺土、碳酸鈣、乳膠、澱粉等無機物，因而形成複雜的陰離子性的垃圾。此等物質若混入抄紙系統內對紙機的操作性、生產性及成紙的品質均會產生嚴重的障礙。

如在此狀況下加入之各種濕端藥劑，因抄紙系統內陰離子性垃圾的混入，而無法發揮所添加之功能性藥劑之效果，其主要的原因是因這此陰離子性垃圾影響添加藥劑在紙漿上之定著。由於酸性抄紙往中性抄紙的轉換，因 pH 必須維持在中性法而無法多量添加硫酸鋁，因而產生松香類上膠劑無法達到充分的定著效果。酸性抄紙系中常用硫酸鋁進行陰離子垃圾的凝集劑。中性抄紙系中硫酸鋁無法完全達到完全去除此類陰離子性垃圾，而使用部分的高分子凝集劑，其松香上膠劑的定著則依賴陽離子性高分子來提升。

系統內本來多少含有來自原料的夾雜物的混入，爲了提升在中性抄紙下上膠劑所加入之高分子定著劑等，更使抄紙系統內更趨複雜的惡性循環。松香

類上膠劑因國際之供應、價格高騰、及上膠效果不若 AKD 及 ASA，因此推論今後松香類上膠劑的使用會日益減少。在中性抄紙常使用之 AKD 上膠劑，也因原料價格的高騰、及具有如上膠效果發現的遲緩、上膠效果不安定等品質上的問題。

除此之外，ASA 上膠劑可在從酸性到中性之寬廣的 pH 範圍下發揮高上膠效果，與松香類上膠劑上膠比較，在較少的添加量下就能發揮高上膠效果，而且也沒有如 AKD 一樣的具滑溜性或慢速硬化的問題，另外，最重要的是可期待有價格上之優勢，但即使有上述之優點，ASA 上膠劑在日本無發普及最主要的原因爲，ASA 上膠劑易污染抄紙系統，而發生紙機操業上之困擾。本論文討論 ASA 上膠劑上膠時之最大課題即機上污染的問題及其改善方法，並檢討具改善的方法的結果結論如下。

ASA 乳化時所使用之高分子乳化劑的分子量及陽離子性地須將其調整到最適化極爲重要，而且粒徑、粘度分布必須保持一定值。除此之外，本論文也確立新型乳化分散系統中發生之微包 (micell) 的安定化技術。

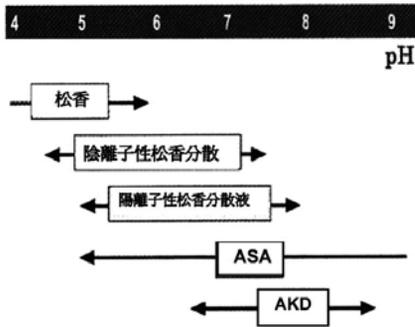


圖 1. pH of sizing processes (常川等, 2007)

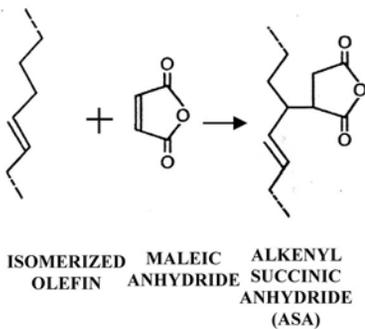


圖 2. Preparation of ASA size (Farley and Wasser, 1989)

## 二、上膠劑的使用趨勢

松香除了作為製紙用的上膠劑以外，在印刷油墨或黏著劑等領域上使用也很多，近年大多數都由中國所供應，但是中國最近數年來由於森林資源的減少、天然災害等的影響導致松香供應量的大幅度減少，更因為電子產業使用有大幅度的增加，使松香消費量遽增，因而使松香價格急速的高騰。今後松香價格高騰與供給量的不足，是可預知的事實，因而上膠劑的使用由松香轉移到使用 AKD 或 ASA 上膠劑是可以預期的結果。歐美早就已實施中性抄紙，其中使用 AKD 與 ASA 上膠劑者約占 70%，其中 20~30% 使用 ASA 上膠劑。但是，在日本僅有極少數的造紙工廠使用 ASA 上膠劑，台灣則與日本有相同之傾向。今後在紙廠要求降低成本的呼聲下，中性抄紙系統中所使用之上膠劑從松香轉移到使用 AKD 或 ASA 上膠劑是必然的趨勢。

## 三、ASA 上膠劑的製備

反應性上膠劑如 ASA 上膠劑能直接與纖維素形成共價鍵而達到上膠效果，其製備方法在 1974 年被開發而成，其製造步驟為經由催化使產生異性化轉換，將 C16~C20 烯烴 (olefins) 化合物中的雙鍵的位置轉換至  $\alpha$  位置，再加入過量的無水順丁烯二酸 (Maleic anhydride)，進行附加反應，形成具未飽合脂肪酸無水化合物即為 ASA (Alkenyl succinic anhydride) (圖 2)，通常碳素 C16~C20 的直鏈或支鏈的 ASA 最常被使用來當作反應型上膠劑，其碳數的多寡與 AKD 上膠劑對上膠的影響的原因相同，而 ASA 乳液的製備通常以陽性澱粉作為安定劑，但亦有以陽性高分子聚合物為安定劑之系統，其中以陽性澱粉為安定劑之系統，澱粉的濃度為 2~4% 最常用，在製備乳液時乳化的溫度、顆粒大小及分布是上膠劑所有的性質之關鍵所在。ASA 是另一種極為普遍應用於中鹼性抄紙的纖維反應性上膠劑，其被普遍應用的原因是 ASA 提供了 AKD 所無法達到的機上熟成特性，其熟成度可達總上膠度的 80% 以上。而 ASA 大部份應用於文化用紙及機上塗佈紙種，主要取其機上熟成特性，但它無法達到強上膠的需求，特別是需高上膠度的液體包裝紙種等。

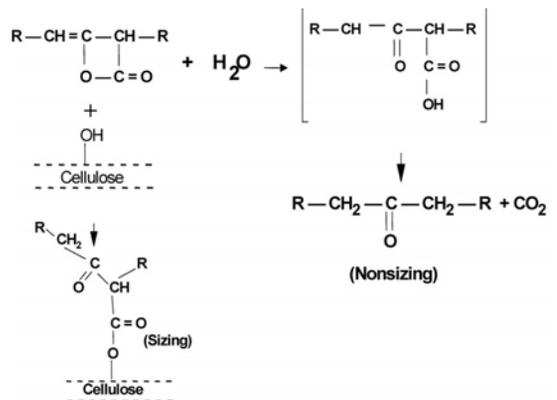


圖 3. AKD-cellulose and hydrolysis reaction of AKD (Cates *et al.*, 1989)

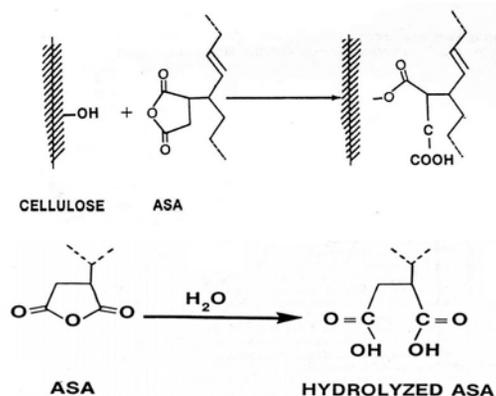


圖 4. The hydrolysis of ASA (Farley and Wasser, 1989)

#### 四、ASA 上膠劑的上膠機制

比較松香類上膠劑、AKD 上膠劑與 ASA 上膠劑，上膠效果的發生機制各自不同，其相異點也是各種上膠劑的優點或缺點。松香類上膠劑一般具有快速硬化、容易控制及添加簡單等優點，但不會與纖維素直接反應因此必須藉由定着劑才能達到上膠效果。酸性抄紙時使用松香上膠劑上膠時必須同時使用定着劑硫酸鋁。中性抄紙時則必須使用新型的陽離子性定着劑，以定着劑在纖維素上吸着，較以 AKD 或 ASA 上膠等泛應性上膠時之上膠性差，必須增加上膠劑的使用量，同時也可能會發生污染的問題。

AKD 上膠劑之化學構造具有內酯 (lactone)，與纖維素間進行化學結合(如圖 3)。AKD 與水之間也會反應生成酮 (ketone)，這是 AKD 乳液安定性差的原因。AKD 上膠劑具高上膠性，其加水分解物較不會發生沉積的優點，相反的，其使用的 pH 範圍窄、硬化反應慢因而有上膠效果不均一的缺點。與 ASA 上膠劑之特性比較顯示其貯藏安定性差、上膠性未出現時，紙張具有易滑等品質上問題等(如表 1)。

ASA 上膠劑與 AKD 上膠劑同樣具有無水環與纖維素反應。ASA 與水反應引起的加水分解生成二羧酸 (dicarboxylic acid) 如圖 4，容易與鈣、鎂離子反應形成沉積物。ASA 上膠劑的優點為具強力的上膠

效果，而且能在寬廣的 pH 範圍中發揮上膠。除此之外，尚具硬化速度快、具生分解性等優點。但是，未反應的 ASA 加水分解反應發生後之生成物，易與白水中的金屬離子反應生成沉積物，是導致系統內發生污染的原因。圖 4 中顯示纖維素與 ASA 的反應，ASA 之分子內的無水環部分與纖維素之羥基 (-OH) 基間發生酯化反應，而與纖維素間生成強力之共價結合，這是 ASA 高上膠效果的主要原因。圖 6 顯示由於加 ASA 的水分解導致沉積物的生成。由於水的存在使 ASA 的無水環開環生成羧酸(-COOH)。此羧酸再與白水中的金屬離子如鈣離子等反應，形成不溶性的高級脂肪酸鹽，而形成污染性的原因(常川，2007)，(磯貝明，1997)、(蘇裕昌，1997)。

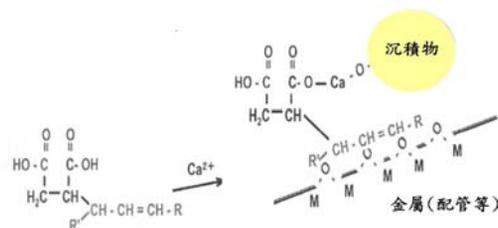


圖 6. ASA 上膠時沉積物之沉著機制之一例(常川，2007)

表 1 各種反應性中性上膠劑之特性比較

|         | AKD    | ASA    | 陽離子性<br>高分子 |
|---------|--------|--------|-------------|
| 安定性     | 安定     | 加水分解快  | 安定          |
| 添加方法    | 稀釋添加   | 必須乳化   | 稀釋添加        |
| 上膠效果的表現 | 慢      | 快      | 快           |
| 紙張的磨擦係數 | 降低     | 無變化    | 無變化         |
| 上膠劑添加量  | 0.1%以下 | 0.1%以下 | 0.2%以下      |
| 對紙機的污染  | +      | +      | -           |
| 價格      | 高      | 低      | -           |
| 上膠效果持久性 | 慢      | 劣      | -           |

### 五、影響 ASA 上膠劑上膠的因子

ASA 最適合使用的抄造條件是 pH 6.5 ~ 7.5，比 AKD 的適用酸鹼度稍低，而在反應性上膠劑中 ASA 的反應性最快，但水解速率也最快，乳液在乳化後數小時即失去活性，因此一般 ASA 的乳化都是在紙廠內進行，並且需要昂貴的乳化設備，ASA 進行乳化後通常會加入一些酸如硫酸鋁併用，一方面使 pH 降低，延長 ASA 的活性降低水解速率。

ASA 與纖維間的反應速率快，水解速率也快，其中影響水解反應速率甚大的有 pH 及溫度等，在 25°C 下 pH 值愈高水解速率也愈快；而在 pH 值等於 3.5 時，溫度愈高水解速率也愈快(圖 6，圖 7)。

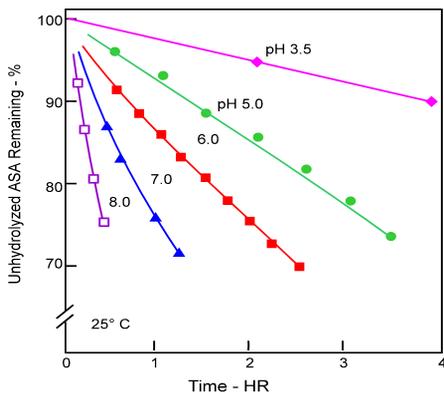


圖 6. ASA 在不同 pH 下的水解速率(Farley and Wasser, 1989)

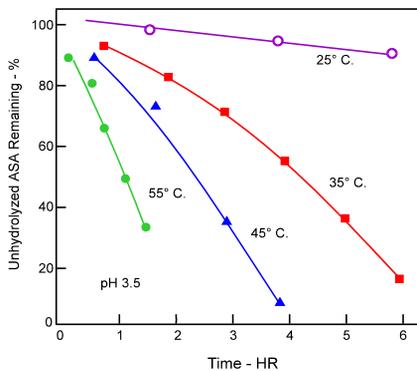
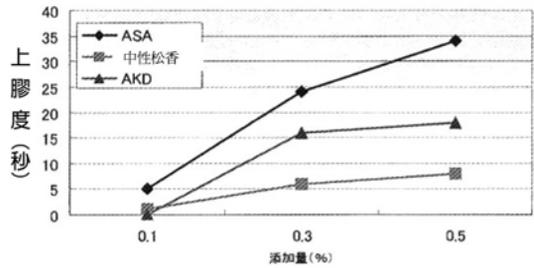


圖 7 .ASA 在不同溫度下的水解速率(Farley and Wasser, 1989)

### 六、各種上膠劑上膠效果的比較

為了確認松香上膠劑、AKD 上膠劑與 ASA 上膠劑等的上膠效果進行實驗室上膠比較試驗。由圖 8 的實驗結果，明確的顯示 ASA 上膠劑具優越之的上膠效果，在低添加量下即能得到高上膠效果。即由於使用 ASA 上膠劑即可達到抑制添加量，而且較其他上膠劑價廉之 ASA 可期待達到節約製造成本。



|     |                   |                    |
|-----|-------------------|--------------------|
| 紙料  | NBKP              | 100%               |
| 填料  | CaCO <sub>3</sub> | 10%                |
| 硫酸鋁 |                   | 0.5 %              |
| 基重  |                   | 70g/m <sup>2</sup> |
| pH  |                   | 7.6                |
| 游離度 |                   | 400 ml C.S.F       |

圖 8.各種上膠劑之上膠效果 (常川等，2007)

### 七、ASA 上膠劑的沉積對策

如前述，ASA 上膠劑由於高上膠效果與低成本之優點。今後造紙業對節約成本的高度需求，可能有增加使用的可能，但是要達到擴大使用，對沉積物污染決的技術課題必須克服。為解決此課題，日本 Somar 公司針對從沉積物發生之機制檢討以下述的幾種方法(一) ~ (六)之概念將依序探討如何在生產、乳化及使用階段之對策以達到污染少、安定之 ASA 上膠劑之製備與上膠操作(常川等，2007)。

#### (一)選擇最適合的高分子乳化劑

乳化後 ASA 的最佳粒徑視不同的紙機系統而定，小粒徑 ASA 可獲得良好的分佈效果，但因為與水接

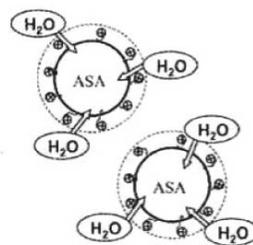
觸的面積大也同時水解的機率也會相對的提高，因此系統應保持較低的溫度及 ASA 添加點應愈靠近頭箱愈佳，ASA 在乳化泵受到太強烈的處理或界面分散劑的用量過高均會使 ASA 的粒徑偏低。較大 ASA 粒徑則會使 ASA 分佈不良，且較大粒徑的 ASA 的乳液其穩定性較差，大粒子 ASA 間容易產生絮凝而導致沈積物的發生。故在粒徑的控制上應注意在高施膠效率及發生沈積物間取得平衡。

日本 Somar 公司成功的開發污染性最小之 ASA 上膠劑，首先、應用做到開發安定且能得到均一 ASA 粒子徑之高分子乳化劑(常川等, 2007)。而且爲了維持乳化的安定性、與在上膠初期有效地與纖維素吸著，由從單體進行分子設計、加上陽離子化程度、分子量等高分子物性而達到最適的控制。乳液粒子的安定性可以由疎水性基與親水性基的平衡、與親水性基上所選定使用之陽離子性基單體等 2 項之調整處理而達到，實際操作上由變更使用陽離子基單體的種類、陽離子強度與乳液的安定性的相關，選擇出最適合之分子構造。

(二)高乳化安定性與高分子 ASA 聚合物的設計—帶陽離子性基的 ASA 粒子

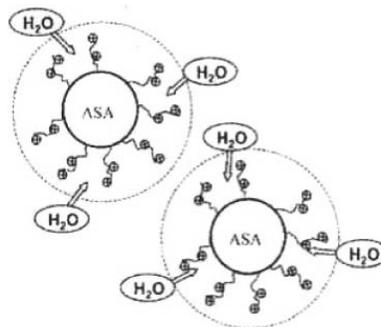
ASA 上膠時會產生沉積物得主要原因是因爲 ASA 上膠劑基本上是一種乳化困難之疎水性無水物。疎水性強的物質以水乳化時，必須使親油基與親水基達到平衡，通常爲了達到乳化的目的，通常藉由調整界面活性劑的 HLB 值達成之。另外，必須在 ASA 乳化時須使其帶陽離子性基 (Cationic group) 而賦與其對紙漿纖維之親和性，而且必須將 ASA 之分子量提高到相當之程度。爲了使疎水性強的 ASA 安定化必須更提高疎水性，而且爲了所生成之乳液粒子安定也必須使 ASA 高分子量化。除此之外，陽離子性基的導入也是重要的影響因子，在已經高分子量化的分子鏈上，導入陽離子性基的量是決定乳液粒子安定性之因子。本試驗由選定導入適當的陽

性基的單體、與陽離子性基的導入量的最適化，藉由乳液粒子上的電雙重層的形成而達到大幅改善 ASA 的安定性 (圖 9)。



- 有不同之電雙層
- 遲延與水之接觸
- 以高陽離子定著

一般乳化劑乳化之粒子



以高分子乳化劑乳化之安定化粒子

圖 9.ASA 之高分子乳化劑之效果

(三) ASA 上膠劑在紙漿纖維上之定著性的提升

ASA 乳液粒子與構成紙漿的成分纖維素分子反應，形成共價結合而達到最終完成定著反應。ASA 上膠劑所具之反應基無水琥珀酸是一具高反應性基，因此容易與水反應而進行加水分解反應，此加水分解物與白水中鈣離子或鎂離子等 2 價的金屬離子反應，形成沉積物。那就是說，ASA 上膠劑必須在加水分解之前在紙漿纖維上定著。爲了達到此目的，必須使用能抑制加水分解反應進行的安定性乳液、與導入陽離子性基的使用，使得上膠劑容易且迅速在紙漿纖維

上定著(圖 10)。更進一步的,也必須進行 ASA 上膠劑的改良,進行提升安定性的改善,更以高分子的設計達到使乳液粒子在水溶液內的安定性。

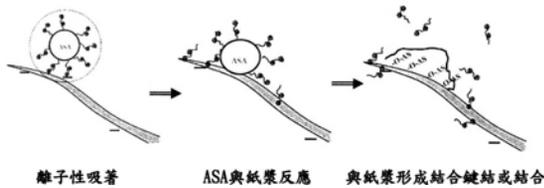


圖 10.ASA 上膠劑與紙漿間的結合(常川等, 2007)

(四)粒子直徑、粒度分布的最適化

為了達到最小量沉積物的發生,發揮最大的上膠效果,上膠劑粒子的粒徑要控制到一定的大小相當重要。對於 ASA 乳液粒徑的控制 Hercules 公司的建議如下: 平均粒徑應控制在 0.8 ~ 1.2 microns, 並控制 90% 以上的粒徑小於 2.0  $\mu\text{m}$ , 如果能夠達到 95% 以上粒子之粒徑小於 2.0  $\mu\text{m}$  則更佳(如圖 11)。另外, ASA 亦須要利用乳化均質機加以乳化分散及利用澱粉或高分子之保護膠體賦與安定乳液之功能,而經乳化均質機加以乳化分散後之乳液粒徑是影響上膠效率相當重要之關鍵。而乳液粒徑的大小受乳化均質機之轉速、澱粉搭配比例、乳化劑的用量及其它高分子助劑的配比等之影響(潘朝班, 2003)。

根據 Somar 公司的實驗結果,要達到良好的上膠效果之粒徑則必須在 1  $\mu\text{m}$  以上,粒徑太小則在纖維素纖維附着之 ASA 粒子太小,在紙面上無法變大紙漿與水之接觸角。粒徑太大則會對粒子本身之安定性有影響,而導致上膠劑粒子間的凝集的發生。ASA 上膠劑乳液粒子的粒徑分布愈狹小,則粒子間的斥力的提供使粒子達到安定化,而達到沉積物發生的抑制。圖 12 為 Somar 公司實驗室試驗機與本次開發之新型乳化分散系統之分散結果,顯示有不同粒徑及不同粒徑分布。結果明顯顯示,以新開發之新型乳

化分散系統所分散所得之粒子較為均一且具粒度分布較為狹窄。

Median : 0.720( $\mu\text{m}$ )  
 Mode : 0.721( $\mu\text{m}$ )  
 S.D. : 0.221( $\mu\text{m}$ )

GPM

Diameter on :90.00 (%) = 1.027( $\mu\text{m}$ )  
 % on Diamete :2.000 ( $\mu\text{m}$ ) = 100.000(%)  
 :1.000 ( $\mu\text{m}$ ) = 88.521(%)

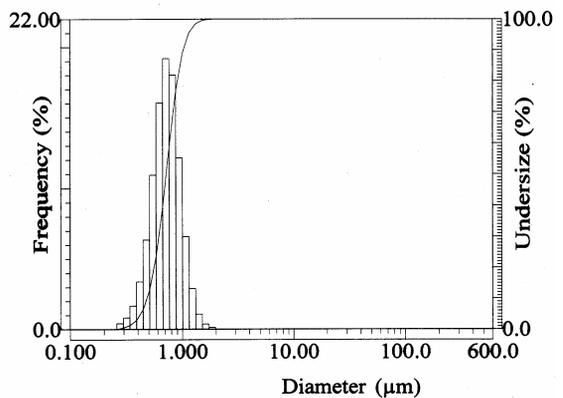


圖 11. Hercules 之 ASA (潘朝班, 2003)

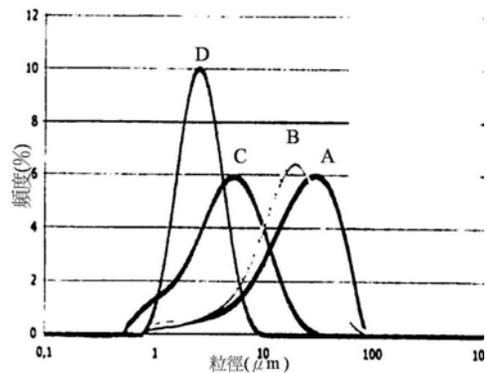


圖 12.不同分散條件下乳液的粒徑分布圖

利用 A:Blender、B:Mixer 1、C:Mixer 2、D:實驗用設備等儀器(常川等, 2007)

#### (五)分散安定化的方法

為了使 ASA 上膠劑的沉積物的沉積量達到最小值，製備 ASA 上膠劑在乳化分散時使用最好是以不加機械性剪力下進行乳化為最佳。一般在進行乳化和上膠劑分散時，會將已經由機械式剪力所形成之分散粒子，再度由於機械剪力使這些分散粒子產生凝集、或使乳化劑的脫離等現象，好不容易生成之分散粒子產生又呈不安定的狀況，此點為 ASA 上膠劑汙染發生之最重要因子之一。Somar 公司新開發之分散系統不使用機械性剪力、而採用調整粒子到一定直徑後再添入系統。此方法依據流量與壓力的可能調整達到直徑 1~3  $\mu\text{m}$  粒子乳液的製備。因此可避免因多次循環，及不使用水力剪刀而排除粒子之變形、崩壞、再形成之乳化不安定的因子，而建立新乳化分散系統可抑制沉積物發生到量最小 (圖 13)。

#### (六)與新型留存改善系統併用

為了提升上膠劑的定著性，而配合使用高功能性的留存助劑，與高功能性凝結劑所建立之新型留存改善，為實現高留存效果所建立之留存系統，是以超高分子量留存助劑、且經調整離子性到最適化。為了抑制 ASA 上膠劑上膠時沉積物的發生，提高上膠劑在紙漿上的定著是重要的關鍵。由於超高分子量留存助劑的併用，能使 ASA 上膠劑定著之微細纖維、或填料成分留存有飛躍的提升，抑制上膠劑添加量到最量，且能達到對沉積物發生的抑制。另外，在添加上膠劑前，添加高機能凝結劑以中和將系統內的陰離子垃圾、或紙漿纖維表面電荷等，而使上膠劑更有效率的定著。如此在添加進行上膠劑時，同時添加留存助劑、凝結劑等是很重要的，以最適合的組合添加，才能使各種藥劑發揮最大的效果。

## 八、結論

中性抄造時使用 ASA 上膠劑上膠可以同時達到提升上膠效果、及減低上膠成本。由於高分子乳

劑、乳化分散系統的開發成功，因此確立一將沉積物的發生抑制至最小程度之 ASA 上膠劑系統，今後抄紙條件日益嚴格，更加上對降低成本、操作性、生產性等的提升要求的對應，今後對新藥劑及系統的開發是經常性的檢討課題。

## 九、參考文獻

1. Cates, R. E. *et al.* 1989. Chapter II, alkenyl ketene dimersize in "The size of paper second edition." Ed by Walter F. Reynolds and published by TAPPI Press. pp. 33~50.
2. Farley C. E. and B. Wasser. 1989. Chapter III, sizing with alkenyl succinic Anhydride in "The size of paper second edition." Ed by Walter F. Reynolds and published by TAPPI Press. pp. 51~62.
3. 常川謙二，春日一孝，但木孝一，沼本啓良。2007。新規 ASA サイズ剤の開発とそのシステム化。紙パ技協誌 61(2)：43~47。
4. 磯貝明 1994 紙のサイズ發現関する考察(II) ASA 系，ロジソのサイズ發現，アラム，パルプのカルボキシル基の役割などー。紙パ技協誌 48(3)：424~436。
5. 蘇裕昌 1997 造紙用藥品の基礎及應用(二)上膠劑—內部上膠劑(下)。漿紙技術 1(3)：1~20。
6. 潘朝班 2003 Alkaline sizing best particle -ASA。2003 Taiwan TAPPI 造紙技術研討會，October，22~23，Taipei，pp. 105~118。

---

\*蘇裕昌 國立中興大學森林學系教授

\*Dr. Yu-Chang Su, Professor, Dept. of Forestry, National Chung-hsing University.