

## 树脂施胶剂的改良与 FCN 获准的「FA 系列」简介

Improvement of Rosin Sizing Agent and Introduction of FCN Approved "FA Series"

星光 PMC 株式会社  
造纸用药品事业部 白石 诚  
田宫 光一

### 1. 序言

我们的经营愿景是“通过生态技术创造未来”，秉持为可持续社会做出贡献的理念，我们致力于提供高性能特殊化学品、开发环保型材料以及促进资源节约和回收利用。<sup>1)</sup>在生产销售造纸用化学品方面，我们致力于开发能赋予纸张功能，能使用再生废纸原料，能减少用水量、降低能源消耗、减少废水排放等方面的化学品和化学品配方。

2015 年，在联合国通过的 SDGs（可持续发展目标）<sup>2)</sup>的一系列目标中，对使用可再生资源的纤维素的纸张期望较高，因此与纸张相关的化学品和技术也变得尤为重要。特别是赋予纸张“施胶效果”（抑制液体渗透到纸张中的性质）的“施胶剂”是赋予纸张功能的重要造纸化学品之一，近年来，其在纸代塑等需求增加的纸容器和纸包装领域中也成为了不可或缺的化学品。

施胶剂有多种类型，其中以松脂抽出物的松香为主原料的松香施胶剂已被长期使用。松香作为可再生的生物质原料，其价值重新引起了人们的关注，其有效利用也备受期待。

我们公司积极开发使用了合成高分子乳化剂的松香乳液施胶剂，并进行了各种改进，以充分发挥松香的性能。目前广泛被使用的松香乳液施胶剂主要是以松香树脂改性技术、高分子合成技术和乳化技术为基础，松香改性技术能有效发挥施胶效果，高分子合成技术能形成乳化剂，乳化技术能形成乳液。我们计划将这些技术定位为核心技术之一，并将其横向拓展到其他产品中。

在本文中，我们边回顾施胶剂和松香施胶剂的

常见功能和作用，边分享我们公司在改良松香乳化施胶剂时所获取的经验，并结合这些经验对由美国 FDA（Food and Drug Administration）FCN（Food Contact Notification）获准的新型松香施胶剂“FA 系列”的特点进行说明。

### 2. 什么是施胶剂

施胶剂是一种赋予纸张施胶效果的造纸化学品。施胶效果是指防止液体渗入（降低浸透速度）纸张的效果。对液体的渗透速度的要求因纸张用途和目的而异，施胶剂的作用是能适当控制渗透速度。如图 1 所示，通过添加施胶剂后适当控制了书写纸上墨水的渗透速度，抑制了字迹晕染。

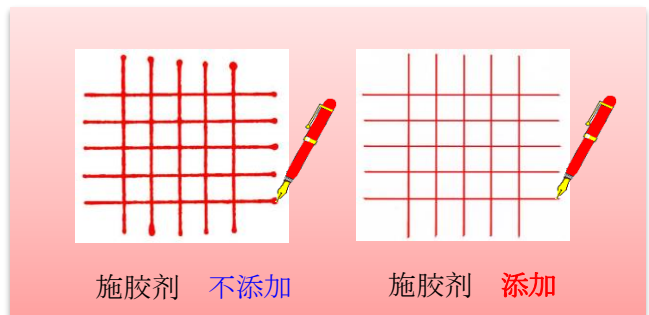


图 1 施胶剂的添加效果

施胶剂效果发挥是通过施胶剂的亲水部分定着在纸张主要成分的纤维素纤维表面上，疏水部分向相反方向排列，增加纤维素纤维表面与液体之间的接触角（见图 2）。

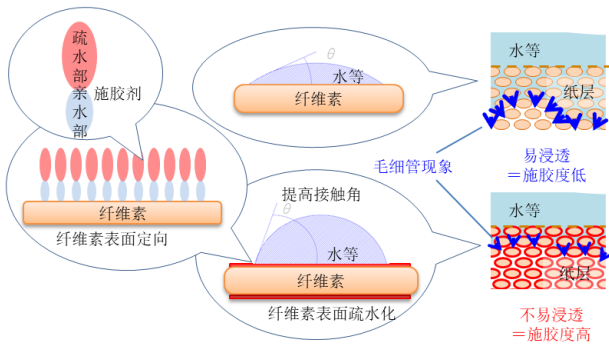


图 2 施胶效果发挥原理

施胶剂成分通常具有两个部分，能够与纤维素结合的亲水部分和增加接触角的疏水部分。具有代表性的施胶剂如图 3 所示。所有的分子中都含有疏水部分和亲水部分，其特征在于疏水部分的比例较大以及亲水部分与纤维素发生相互作用。与纤维素相互作用的机理虽还尚存争议，但在松香施胶剂中要实现施胶效果，硫酸铝不可或缺，所以可以认为是在松香分子和纤维素之间通过硫酸铝的铝离子（ $Al^{3+}$ ）形成了盐并定向排列（见图 4）<sup>3)</sup>从而实现施胶效果。

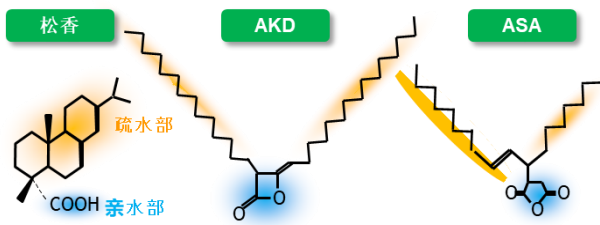


图 3 典型的施胶剂成分

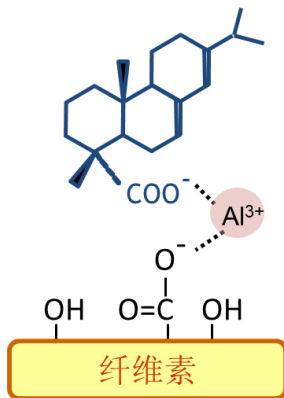


图 4 松香施胶剂成分与纤维素的相互作用（以松香酸为例）

施胶剂成分整体疏水性强，亲水性较弱，与水不相容，因此与亲水性纤维素纤维表面无法相互作用（定着），甚至无法添加到纸浆中。目前广泛使用的乳液型施胶剂是解决这个问题的其中一种方法，其能将具有疏水性施胶剂成分以乳化形式分散在水中（见图 5）。

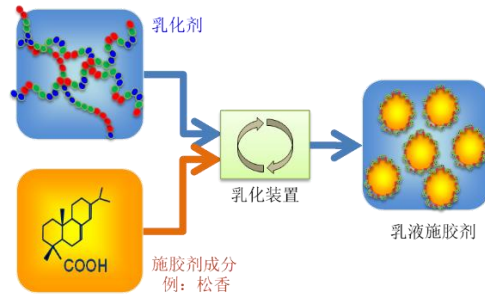


图 5 乳液型施胶剂

乳液型施胶剂通过 3 个阶段的作用机理发挥施胶效果。即，①在水介质中定着于纤维素的阶段；②通过热融化并扩散的阶段；③与纤维素相互作用并使纤维素表面疏水化的阶段。松香乳液施胶剂包含表面电荷为负极的阴离子施胶剂和表面电荷为正极的阳离子施胶剂，其作用机理如下（见图 6）<sup>4)</sup>。

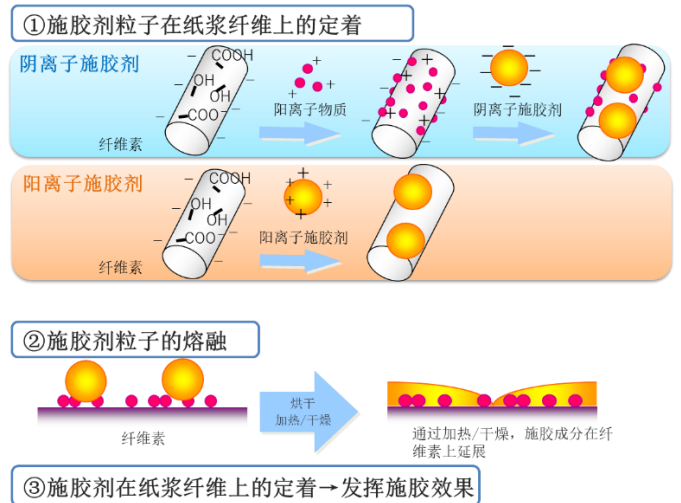


图 6 乳液施胶剂的作用机理

这些都是利用在造纸各工序中纸浆所受到的热力学作用发挥施胶效果的途径。即，浆料的制备工序，在网部、压榨部进行的湿纸制备工序，在干燥部

进行的干燥工序以及施胶压榨后干燥部进行的表面涂布工序等。

### 3. 松香乳液施胶剂

松香长期以来被作为施胶剂使用，常被称作“溶液松香施胶剂”，并以松香碱盐（松香皂）的形式被使用。所述溶液松香施胶剂，是在添加到纸浆后再加入硫酸铝来实现施胶效果的。从作用机理上讲，是在纸浆中生成松香铝盐（松香酸铝），然后盐附着于纤维素，在干燥工序中通过松香的疏水部定向来实现施胶效果的。<sup>5)</sup>

但是，由于上述溶液松香施胶剂中形成的松香铝盐会大幅度受到造纸用水的 pH 值或杂质的影响，譬如，存在 pH 值通常限制在 4-4.5 左右，或水中的钙离子等会形成不溶性盐并产生污垢的问题。<sup>6)</sup>

因此，在 30 年代开发出了一种用少量的碱乳化的松香乳液型施胶剂。这种施胶剂不像溶液松香施胶剂那样容易受到使用条件的影响<sup>7)</sup>，松香乳液型施胶剂的松香铝盐是在纤维素表面的干燥过程中形成的，而不是在浆料中形成的，因此也不容易受到用水的影响。

之后，随着将酪蛋白等天然高分子作为稳定剂的并用改良<sup>8)</sup>，在 70 年代开始使用低分子界面活性剂制造的乳化松香施胶剂。但在产品处理方面，乳化松香施胶剂不如溶液松香施胶剂，最终未能得到推广。80 年代，我们发现合成高分子乳化剂在稳定性和功能控制方面优于低分子乳化剂，随之推出了使用合成高分子乳化剂的松香乳液施胶剂<sup>9)</sup>。目前，与使用 AKD 和 ASA 的施胶剂相比，松香乳液施胶剂能在室温下稳定储存，添加设备相对不受限制，并且通过改进松香树脂的成分，可以在弱酸性至中性条件下使用，在日本被广泛使用。我们不断致力于对松香乳液施胶剂的改良，下面对其中一部分改良情况进行说明。

### 4. 乳化方法与乳化剂改良

松香是一种常温下呈固体的树脂，其乳化方式颇多，特别是松香的比重大于 1，容易沉降分离，因

此需要通过将松香微细化来增大比表面积，并增大乳液界面的静电斥力，以维持其分散状态。

目前被广泛使用的乳化方法是将松香液化，然后用乳化剂乳化的方法，譬如油性物质的乳化。松香的液化方法大致分为使用溶剂液化的“溶剂法”和将松香加热熔化液化的“无溶剂法”，但溶剂法在乳化后蒸馏去除溶剂的过程会残留少量溶剂，有可能对环境健康造成危害，因此一般会选择无溶剂法。

在日本，松香乳液的乳化剂一般为阴离子型。其原因是，在造纸用水中，松香进行酸离解，阴离子性增加，此时使用阳离子乳化剂，电荷就会被中和，导致乳液不稳定。

合成聚合物乳化剂是目前主流，它不仅有助于乳化过程中乳液的形成，乳化后仍能保留在乳液表面，在控制乳液的稳定性及控制乳液在纸浆中的活动行为方面也发挥着重要作用。这些可以通过乳化剂聚合物中的单体成分（量、类型）、分子量以及疏水基团和离子基团的分布来控制。

因此，除了改进乳化设备外，我们还对高分子乳化剂的成分进行了改进，开发出具有以下特点的松香乳液施胶剂改良产品。①在水介质中附着于纤维素。②通过加热的熔融和铺展。③通过与纤维素的相互作用，纤维素表面的疏水得到了优化。

改良品效果如下图 7 所示。改良产品 cobb 吸水率（表示在所定时间内单位面积吸收的水量值）在维持不变的情况下比传统产品减量 20%，由此表明施胶效果得到了提升。在本次改良产品开发中，乳化机的改进提高了乳化力，这一点在将高分子乳化剂设计从重视乳化力转变为重视功能性上起到了至关重要的作用。

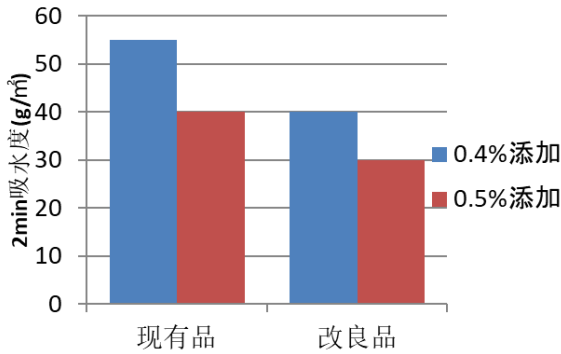


图 7 改良品的施胶效果改善结果

纸浆：纸箱废纸、抄纸 pH6.5、30℃、克重 80g/m²  
药品：硫酸铝 1%→PAM(0.1%)→施胶剂

同时，通过使用新型高分子乳化剂也提高了乳液在硬水中的稳定性。通常，硬水中的钙离子(Ca<sup>2+</sup>)、镁离子(Mg<sup>2+</sup>)等多价金属离子与阴离子乳液表面的阴离子基团相互作用，中和电荷，引起聚集、沉降，成为污垢产生和施胶性能劣化的因素。下图 8 为硬度 3000ppm 水中的乳液稀释显微镜图像，能看出新型高分子乳化剂改良品可以有效控制絮聚。近年来，造纸用水的回收利用提高硬度也增加，即使在这种条件下，通过对施胶剂乳液的絮聚控制，使其在纤维素上均匀定着，在有效发挥纸张的施胶效果的同时还能防止脏污。

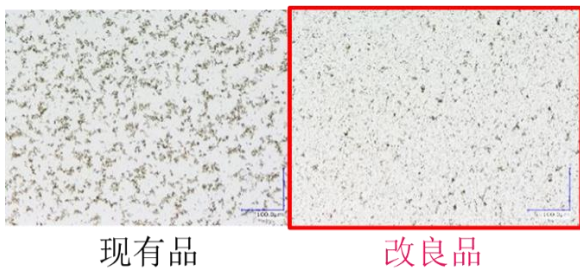


图 8 新型高分子乳化剂的絮聚抑制效果

### 5. 发挥施胶效成分（松香）的改良

通过 Diels-Alder 反应将未饱和羧酸如富马酸和马来酸加成到松香分子的共轭二烯烃上，利用增加了羧基数量的“强化松香”提高施胶效果（图 9）的这种方法为公知的，其作用机理是由于纤维素与松香之间的铝相互作用点增加（图 10）。

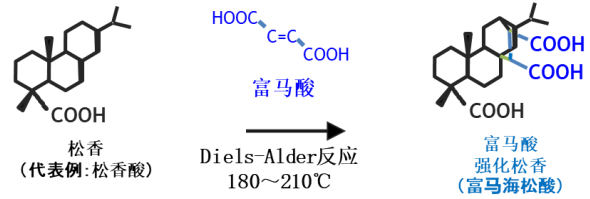


图 9 松香的强化反应

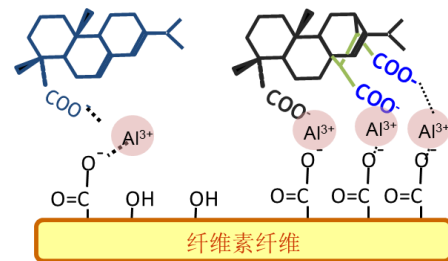


图 10 强化松香对施胶性能的改善

然而，如图 11 所示，松香、强化松香会经时产生酸解离溶解于水。此现象被称为「溶出」。溶出会导致发挥施胶效果的成分减少，松香皂化产生泡沫和浮渣引发脏污问题。因此，特别是在容易酸解离且 pH 高的条件下，这种仅使用松香或强化松香的传统松香施胶剂在使用上存在困难。

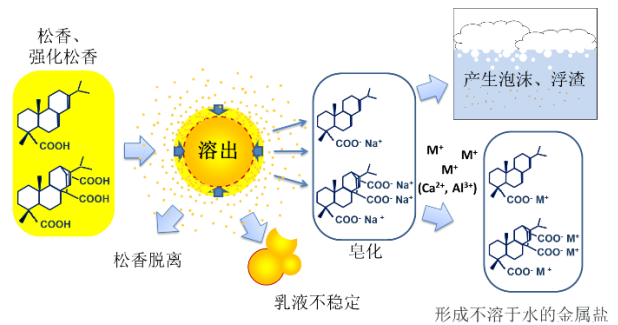


图 11 松香「溶出」产生的问题

面对上述问题，日本市场上推出了一种即使在弱酸性至中性条件下也不容易产生溶出的松香施胶剂。该施胶剂通过将松香与多元醇反应得到的疏水化松香（松香酯）混合到强化松香中抑制溶出（图 12），在适合 AKD、ASA 的高 pH 条件下也能发挥施胶效果（图 13），因此在日本，常使用这种施胶剂来解决使用 ASA、AKD 施胶剂后造成的纸面脏污或打滑和熟化时间长等问题。



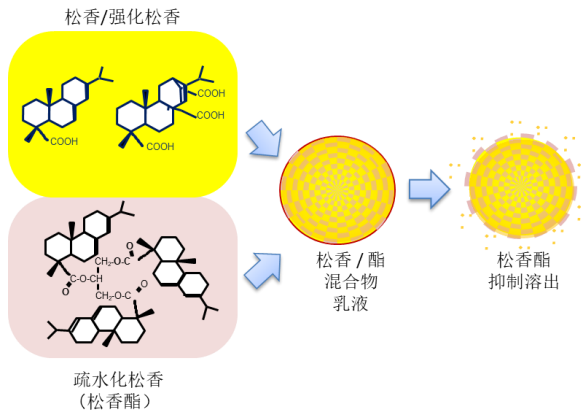


图 12 松香酯的溶出抑制

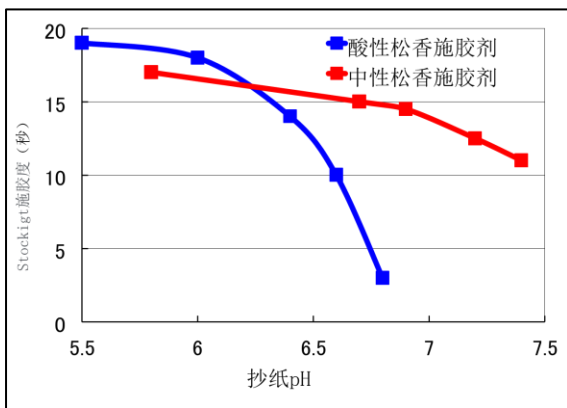


图 13 酸性·中性松香施胶剂的比较  
纸浆：BKP、克重 70g/m<sup>2</sup>、  
硫酸铝 1.5%、施胶剂 0.3%、助留剂 100ppm

虽然这种溶出抑制的作用机理还未被确定，但我们认为在以下两方面是有效的。减少乳液表面的羧基暴露面积以及抑制不溶性松香酯的物理缠结导致的乳液表面的松香脱离。

## 6. 纸机优化

如上所述，松香乳液施胶剂在湿部定着在纤维素上后，经过压榨过程和干燥过程完成纸张，在该干燥步骤中，松香施胶剂被热熔化，并且纤维素和松香分子之间通过铝离子发生相互作用，从而发挥施胶效果。

因此，为了使更多的松香分子和铝离子与纤维素相互作用，松香需要在纤维素表面上溶解并扩散，松香的热溶性就成了一个重要的因素。通常，强化松香酯在通过与铝离子相互作用增加与纤维素的作

用点，以提高施胶效果，然而，强化松香之间的分子间氢键较强，强化松香含量越多，其热溶性就越差，即在相同的干燥条件无法实现施胶效果，这就需要根据纸机和抄造条件来权衡含量和优化配方。

我们会通过预先调查和实验室试验尽可能了解造纸机的特性，为客户提供最佳施胶剂。

## 7. 美国 FCN 获准的施胶剂「FA 系列」

近年，从 SDGs 的观点出发，人们对纸代塑项目中的纸和纸包装寄予了更高的期望。特别是施胶剂用于纸质容器时，在抑制液体渗透上起着重要作用，用于食品接触的用途会随之增多，对其安全性也会要求更高。因此，我们公司推出了“FA 系列”（表 1）产品并上市。其性能与现用施胶剂 AL 系列、CC 系列相同，并获得了美国食品药品监督管理局（FDA）的间接食品添加申请（FCN）的批准。“FA 系列”产品在 FCN 许可的添加率上限为 3%（相对纸张重量），能以普通纸和纸板约 10 倍的高添加率进行使用，并能适用于对耐水性有更高要求的用途。

目前我们也在筹备申请德国的 BfR Recommendation XXXVI 和中国的 GB9685。

表 1 新型松香施胶剂「FA 系列」

	FA1140 系列 酸性 松香施胶剂	FA1160 系列 弱酸性 松香施胶剂	FA1170 系列 中性 松香施胶剂
适用pH	4.0~5.5	5.5~6.5	6.5~8.0
常规品对应型号	AL1200 系列	AL1300 系列	CC1400 系列
不挥发成分(%)	50	50	50
粘度(mPa·s)	<100	<100	<100
pH	约5~7	约5~7	约4~6
备考	FCN (美国) 获准、Chemi-net (日本) 收录 BfR (申请中)、GB (申请中)		

## 8. 海外事业拓展

去年我们在越南建立了工厂并开始运营（见图 14）。除了常规产品，我们也将计划以东南亚地区

为中心对“FA 系列”产品展开销售。



图 14 SEIKO PMC VIETNAM Co., Ltd.

## 9. 结语

松香乳化剂，特别是松香乳液施胶剂是一种来源于生物质的产品，多年来在很多用户、纸种和使用条件下积累了使用实绩，松香乳液施胶剂及其相关技术在未来将会发挥更重要的作用。

我们将继续致力于松香施胶剂的改良，在提升性能的同时也会将所获得的技术应用于其他产品，为实现可持续社会做出贡献。

### <参考文献>

- 1) 星光 PMC 株式会社，新中期经营计划「OPEN 2024」说明资料，2022/2/14.
- 2) Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development, Resolutions adopted by the General Assembly A/RES/70/1, 2015.
- 3) J. M. Gess, Tappi, 72, 77, 1989.
- 4) E. Strazdins, Tappi, 64(1), 31, 1981.
- 5) R. W. Davison, Tappi, 58(3), 48, 1975.
- 6) D. W. Meaker, Tappi, 67(4), 102, 1984.
- 7) J. M. Gess, “Soap Size vs. Dispersed Size,” The Sizing of Paper Third Edition, TAPPI PRESS, 2005, p. 137.
- 8) J. P. Casey, Pulp and Paper 2nd. Ed Vol. 2, Interscience Publishers Inc., New York, 1960, p. 1051.
- 9) 中村・池田・高桥・太田，纸浆技术协会刊，43(12), 1229, 1989.

## 研究员简介



星光 PMC 株式会社  
制纸用药品事业部  
技术统括部  
千叶研究所  
科长 白石 诚  
(Makoto Shiraishi)



星光 PMC 株式会社  
制纸用药品事业部  
技术统括部  
千叶研究所  
科长 田宫 光一  
(Koichi Tamiya)