ジメチレンエーテルビスアクリルアミドの 合成とその耐水紙への応用

Synthesis of Methylenebisacrylamide and its Application to Wet-strength Paper

九州大学農学部林産学科 田中浩雄, 森田光博, 千手諒一

Hiroo Tanaka, Mitsuhiro Morita and Ryoichi Senju

Faculty of Agriculture, Kyushu University, Fukuoka

要 旨

ジメチレンエーテルビスアクリルアミド (以下 MEBA と略記する) は, Michael 反応によって, セルロースと反応しうる二重結合を有するから, 紙力増強剤, とくに湿潤強度の向上に有効であろうと推察される。ゆえに, まず MEBA の有利な製造法について検討し, さらに紙力増強剤としての効果を試験した。

MEBA は *N*-メチロールアクリルアミドをその濃厚水溶液中で酸触媒のもとで2分子縮合させることにより, 簡単に, 収率よく製造することができる。

MEBA 処理紙の湿潤裂断長は, 未処理のものに対し, 10~20 倍向上し, 乾燥強度 (引張り, 破裂) も 15% 以上増大した。その効果は, 市販の湿潤紙力増強剤 (メラミン樹脂) をはるかに凌ぐものがあった。キュアリングにより, 二重結合の約 26% が反応していることから, 湿潤強度の向上は, MEBA によるセルロースの橋かけ反応によるところが大きいと推察される。

Dimethylenebisacrylamide (MEBA) may be applicable as paper strength agent, especially wet-strength one because it has two active double bonds which can react with OH groups of cellulose by Michael reaction.

At first a simple and easy procedure of synthesis of MEBA and then its effect as additive on improvement of physical properties of paper were investigated.

MEBA was obtained easily in reasonable yield by condensation of *N*-methyrolacrylamide in concentrated water solution in the presence of acid catalyzer.

Improvements by MEBA treatment for 10 min. at 135°C were obtained in wet breaking length of ten to twenty times and in dry tensile and bursting strength of up to 15% over the untreated controls.

About 26% of the reactive site underwent a chemical reaction during the curing, and these results suggested that the additive-cellulose crosslinking was the most important factor for increase of wet-strength properties of paper.

1. 緒 言

ビス不飽和アミドはつぎの一般式で示すように, 分子中に Michael 反応によってセルロースと反応しうる2個の2重結合を有するから, セルロースの架橋剤として有用であろう。

中でもメチレンビスアクリルアミド (上式のRが $-\text{CH}_2-$ の場合である。以下 MBA と略記する) と MEBA (R が $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ の場合である) は実用

的にも価値がある。

MBA については紡織繊維の改質処理剤として, かなり多くの研究があるが¹⁻⁴⁾, 繊維用としては塩素障害や乾燥引張り強度が低下するなどの欠点があるといわれている。

MEBA については, 紡織繊維についてもその報告はない。しかしこのような2官能性の薬剤を, 紙力増強剤, とくに耐水処理剤として応用することは興味がある。とくに MEBA は MBA にエーテル結合を導入したものであるから, MBA より水にとけ易く, 2重結合間の距離も長く, 分子もよりフレキシブルであるから, 橋かけ剤としてはより一層の効果が期待でき

る。MEBA の融点(130°C) が MBA のそれ(181°C)より 50°C も低いことも処理剤として注目さるべきである。

そこでまず MEBA の実用的な合成法を検討するとともに、その湿潤強力紙への応用を試みた。

2. ビス不飽和アミドの合成

2.1 MEBA の新しい合成法

一般に *N*-メチロール不飽和アミドを、水素イオン触媒下で脱水縮合させれば、ビスアミドが生成することはよく知られた事実である。MEBA については、つぎの (I) 式で示すように、*N*-メチロールアクリルアミド (以下 *N*-MAM と略記) から合成される。

I 式の脱水縮合反応は、水素イオンを触媒とする可逆反応であるから、触媒としては強酸を、溶媒には誘電率 (ϵ) の高い親水性の溶媒を選ぶ方が有利と考えられる。しかし誘電率の高い溶媒を使用すれば、反応は MEBA の段階にとどまらず、さらに脱ホルムアルデヒドを受けて MBA まで進んでしまう。この傾向は誘電率の高い溶媒ほどいじめるしいとされている。

触媒の酸についても、純粋な MEBA を得んとすれば、強酸は使用されない。ゆえに従来から、溶媒としては四塩化炭素、二塩化エチレン、トリクロレン、ペンゼンのような誘電率の低い不活性な有機溶媒を、触媒としても磷酸のような弱酸を使用することが条件とされている⁵⁾。しかし誘電率の低い有機溶剤は一般に沸点も低く、取扱いが危険であるから実用的でない。もっとも安価で、取扱いの簡便なものは水であるが、反応が脱水縮合反応であるだけに常識的には有利でない。実際に水媒体中で MEBA を製造せんとする試みは全くなされていない。

しかし著者らは、I 式の反応の速度論的研究によって、親水性溶媒とくに水中でも純粋の MEBA を簡便に、しかも 95% 以上の収率で製造しうることを見出した。反応の速度論的な研究は別に報告する予定であるから、ここでは実用的な水媒体を使用した場合の合成法についてその概要を述べる。

合成法の骨子は、原料の *N*-MAM と製品の MEBA の溶媒（この場合は水）に対する溶解度の差を巧みに利用するのである。*N*-MAM と MEBA の水への溶解度、縮合反応の平衡定数、活性化エネルギーなどの

速度論的データを示せば、表1～2のとおりである。

Table 1 Solubilities of *N*-MAM and MEBA in water.

Temp. (°C)	Solubility (g/100g H ₂ O)		<i>N</i> -MAM/MEBA
	<i>N</i> -MAM	MEBA	
0	73	1.4	52.1
20	157	3.0	52.3
35	330	5.7	57.9
50	720	12.3	58.6

Table 2 Rate constant, equilibrium constant and activation energy of *N*-MAM condensation reaction catalyzed with acid in water.

Temp. (°C)	k (l/mol·sec)	k' (l/mol·sec)	K	E (kcal/mol)
30	1.2×10^{-5}	0.15×10^{-5}	7.9	19.1
40	3.2×10^{-5}	0.47×10^{-5}	6.8	
50	8.3×10^{-5}	1.4×10^{-5}	5.9	

※H₂SO₄: 0.02N

表1からもわかるように、*N*-MAM の水に対する溶解度 (73~720g/100 g 水) は、MEBA のそれ (1.4~12.3g/100 g 水) に比べ約 60 倍も大きい。この事実は水溶液中での脱水縮合反応をきわめて能率化する。すなわち、*N*-MAM を飽和点近く (例えば 50°C で 700g/100 g 水) までとかし、それに触媒量の塩酸を加えれば、*N*-MAM の濃度が高いので、縮合反応は速やかに進む。生成した MEBA の溶解度が小さいので直ぐ過飽和の状態になる。ゆえに MEBA は第 2 段の脱ホルムアルデヒドを受けるいとまもなく、結晶となって反応系外に出てしまう。結晶が析出すれば平衡の法則に従って反応はますます生成系へ移動することになる。真の平衡定数は表にあるように小さくても、見かけ上平衡定数の大きい反応の場合と同じ結果になるわけである。製造法の 1 例を示せばつぎのとおりである。

N-MAM 49.0 g に水 7.0 g を加え、加熱溶解して 50℃ に保つ。それに IN 硫酸または塩酸 1 ml を加えよくかきまぜる。15~16 分後に結晶が析出し始める。その時の反応度は、速度定数、平衡定数の値から計算すれば、約 50% になる。この反応度は MEBA の溶解度から考えてすでに過飽和の状態である。したがって一度結晶が析出し始めると、それは急激に増大して数分のうちに全体がほとんど結晶でかたまってしまう。始め結晶の種を少量入れておけばさらによい。2 時間後に吸引濾過し、氷冷水で 2~3 回洗浄する。MEBA 28.5 g (65%) が得られる。濾液を 20℃ に

18時間放置すれば、さらに MEBA の結晶 5.3 g (12%) が得られる。合計の収率は 77% である。しかし 2 回目の結晶をとり出すことなく、1 回目の濾液につき原料 (*N*-MAM) を追加して反復使用すれば、*N*-MAM を定量的に MEBA に変えることができる。

なお、60°C で 12 分間、さらに 45°C で 40 分間反応させた後、結晶を濾過することなく全体を減圧乾燥すれば一度で 99% の収率で MEBA がえられる。しかしこの場合製品には 2~4% の不溶解分が含まれていた。しかし製品を紙の耐水処理剤として利用する場合には、この程度の純度で十分である。純品をえたい時には、1,2 ジクロールエタン-アセトン (7:3) で再結晶すれば融点 132°C のものが得られる。

2.2 MBA の合成

MBA は Feuer の方法⁶⁾によって合成した。すなわちアクリルアミド 7.1 g (0.10 mol), パラホルムアルデヒド 1.5 g (0.05 mol) をエチレンクロライド 30 ml にとかし、3 滴の濃塩酸を加え 20 分反応させる。1,2 ジクロールエタン-アセトン (7:3) より再結すれば融点 181°C のものがえられる。

3. MEBA の乾湿強力紙への応用

紙力増強剤には現在各種のものが使用されているが、それらは非反応性のものと、反応性のものに大別することができる。前者にはポリアクリルアミド (PAAM) またはその変性物がある。後者の中ではメラミン樹脂が代表的なものであろう。湿潤強力紙用の添加剤としては勿論後者の反応性のものが優れているが、実際に橋かけ反応がおこっているかどうかについてはなお疑問があるとされている。

ビス不飽和アミドは分子中に、セルロースの水酸基と反応しうる 2 重結合を 2 個有するので、その反応性を利用して紙の耐水化を試みることにした。

3.2 処理方法

試験用の原紙には、L-BKP, L-UKP の手すきのもの、市販の上質西洋紙および東洋濾紙 (No. 7 径 15 cm) を使用した。

所定量の MBA または MEBA (0.5~6.0%) と触媒 (NaOH, Na₂CO₃ または K₂S₂O₈: 0.5~2.0%) を含む水溶液 10 ml を原紙 2 枚にスプレーで均一に散布し、それをフェロタイプ板にのせ、写真用乾燥器を用いて 100~160°C でキュアリングした。添加量は主として重量増加量で求めたが、1 部はケルダール法による窒素の分析値と比較したが、よく一致することをたしかめた。

3.2 紙力試験

キュアリング後、試料は温度 20°C、湿度 65% の恒温恒湿室で 24 時間以上調湿し、乾燥強度 (引張り、破裂、耐析) を Tappi 法に準じて測定した。湿潤引張り強度は試料を 20°C の水に 30 分浸漬した後表面を濾紙です早く拭きとり、直ちに測定した。引張り試験機は東洋精機製ストログラフ P 型を使用した。耐析強度は 0.5 kg 荷重下での回数で示した。

3.3 吸水速度の測定

試料を幅 1 cm、長さ 12 cm の長方形に切りとり、その下端 0.5 cm を 20°C の水中に挿入し、30 分間に上昇する水の距離で示した。なお 30 分後の重量を測定して吸水量を計算した。

4. 実験結果とその考察

4.1 アルカリ触媒の種類と濃度の影響

Michael 反応は水酸イオンの触媒によって進行するので、MEBA の処理効果は、アルカリの種類と濃度によって影響をうけるはずである。まず NaOH と Na₂CO₃ の触媒能について検討した。結果を表 3 に示す。

Table 3 Comparison between NaOH and Na₂CO₃ as a catalyzer.

Catalyzer	Dry-tensile strength (kg)	Wet-tensile strength (kg)	Wet-/Dry- (%)
none	2.9	0.1	3.5
NaOH	3.2	1.3	44
Na ₂ CO ₃	3.1	1.2	39

Level of catalyzer addition based on the dry weight of paper ≒ 0.6%,

Level of MEBA addition based on the dry weight of paper ≒ 3%,

Curing temp. ≒ 136°C, Curing time = 5 min.

いずれの場合も MEBA 処理により、紙の耐水強度は著しく増加するが、NaOH の方が Na₂CO₃ より紙力向上への効果大きい。NaOH の方が Michael 反応の速度が速いことから考えれば当然のことである。しかし NaOH を使用した場合には、紙がわずかながら着色するので、Na₂CO₃ を用いることにした。Na₂CO₃ の濃度の影響については、図 1 に示す。

図 1 からわかるように、Na₂CO₃ の場合は濃度の影響が小さい。したがって Na₂CO₃ の濃度についてはあまりこまかい注意は必要がない。以後の実験には、紙に対し約 1% になるように Na₂CO₃ を添加して試験することにした。

Fig. 1 Effect of Na_2CO_3 content on dry- and wet-strength of paper.

(MEBA/paper $\div$ 2 %, Curing temp. $\div$ 136°C, Curing time=10min.)

U: untreated control.

4.2 パルプの種類 (晒と未晒) による差異

MEBA はセルロースとはよく反応するが、リグニンとは反応しにくい。したがってパルプが晒してあるか否かによってその効果が違うと考えられる。実際にも表4に示すように、MEBA による耐水効果は、晒パルプの場合は10倍以上にもおよぶが、未晒パルプでは約2倍程度しか向上しない。

Table 4 Comparison between a bleached and an unbleached pulp.

Paper	Dry-tensile strength (kg)	Wet-tensile strength (kg)	Wet-/Dry- (%)
Handsheet of L-BKP	3.1	1.2	39
Filter paper	1.9	0.7	37
Commetial printing	2.7	0.4	15
Handsheet of L-UKP	2.5	0.2	8

MEBA/paper $\div$ 3 %, Na_2CO_3 /paper $\div$ 0.6%, Curing temp. $\div$ 136°C, Curing time=5 min.

また同じ晒パルプの場合も、市販の西洋紙に見られるように、サイズなどの前処理がしてあるとその効果は著しく減退する。このように反応性の紙処理剤では、

パルプの反応基の種類や活性度も大きな因子になることがわかった。なお手抄紙と濾紙との間には、その効果についてほとんど差異が認められなかったので、以後の実験では、簡便さのために濾紙を使って耐水効果を比較することにした。

4.3 MBA と MEBA との性能の比較

Fig. 2 Comparison between MBA and MEBA as dry- and wet-strength agents for paper.

(MBA/paper $\div$ 2 %, MEBA/paper $\div$ 2 %, Na_2CO_3 /paper $\div$ 1 %, Curing time=10min.)

結果を図2に示す。予想されていたように、MEBA は MBA より効果が大きい。とくに湿潤強度に与える影響は著しい。添加量2%, 135~140°C, 10分間のキュアリングにより、湿潤強度は乾燥強度の約55%が残存している。耐水処理剤としてもっとも代表的なメラミン樹脂の場合でも、湿潤強度は30~35%が限度とされている。MEBA が MBA より有効なのは、その分子構造の差によるものであろう。

4.4 キュアリングの時間および温度の影響

図3にキュアリングの時間の影響を示す。4分までは余り効果はないが、それ以上では、乾湿引張り強度ともに増加する。破裂強度も同じ傾向を示すが、耐析

Fig. 3 Effect of curing time on dry- and wet-strength of paper.
(MEBA/paper $\div$ 4 %, Na_2CO_3 /paper $\div$ 1 %, Curing temp. $\div$ 136°C)

強度は6～7分に極大があり、それ以上長くキュアリングを行なうと次第に低下する。

キュアリングの温度の影響は図2に示す。

100°C 以下の温度ではほとんど効果がない。100～135°C の間で紙力はほぼ直線的に増加し、135～150°C で最高に達する。それ以上ではむしろ低下し始める。この傾向は MBA についても同じであるが、MEBA の場合より約 20°C 高温側にずれている。このように紙の MEBA 処理は、135°C 以上のキュアリング温度を必要とする点にやや難点があるが、高い耐水性がえられる特徴がある。

4.5 MEBA の添加量の影響

図4に結果を示す。乾燥引張り強度は添加量2～3%で極大に達し、未処理に対し約20%増加する。湿潤強度はMEBAの添加量が多いほど大きい。紙に対し約5%添加すると、残存強度率は70%に達する。未処理の原紙に対しては80%である。乾燥の破裂、耐析強度は添加量2%に極大があり、25～30%の増加を示す。2%以上の添加で破裂、耐析強度が低下するのは、紙が硬くなるためであろう。このことは後述するように伸びが低下することからも理解できる。

Fig. 4 Effect of MEBA content on dry- and wet-strength of paper.
(Na_2CO_3 /paper $\div$ 1 %, Curing temp. $\div$ 136°C, Curing time = 10 min.)

4.6 過硫酸塩触媒による影響

以上の結果からわかるように、MEBA 処理により紙の強度、とくに湿潤引張り強度の増加は顕著であるが、アルカリ性下に加熱するために、淡褐色に着色する欠点がある。この欠点をなくするには、中性以下のpHでキュアリングする必要がある。MEBAの官能基は2重結合であるから、重合触媒として過硫酸塩を添加した場合を試験した。結果を図5に示す。

乾燥、湿潤の引張り、破裂強度は Na_2CO_3 の場合と大差はないが、耐析強度はむしろ低下する。過硫酸塩触媒の場合はMEBAが4官能性のモノマーとして行為するため、架橋密度の高い三次元ポリマーを生成するためであろう。炭酸ソーダ触媒では紙の伸びが増加するのに、過硫酸塩の場合は逆に減少することからもよくわかる。(図6)

4.7 MEBA 処理紙の吸水速度

耐水処理をした紙は撥水性をともなうことがよくある。これは防水を兼ねる場合は別として、一般の耐水

Fig. 5 Effect of catalysts on dry- and wet-strength of paper.

(MEBA/paper $\approx$ 4 %, Na_2CO_3 /paper $\approx$ 1 %, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /paper $\approx$ 1 %, Curing temp. $\approx$ 136°C)

紙としては欠点になる。それゆえ、MEBA 処理紙の吸水速度と吸水量について試験した。結果を表5に示す。

MEBA 処理紙は、未処理紙より吸水速度はむしろ

Table 5 Speed of water absorption and water content of filter paper treated with MEBA.

Level of MEBA addition (%)	Catalyzer	Ascending distance of water for 30min. (cm)	Water content (%)
0	none	7.6	140
2.0	Na_2CO_3	8.0	115
5.1		9.0	110
2.1	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	8.3	107
3.7		8.5	105

Curing temp. $\approx$ 136°C, Curing time = 10 min.

Fig. 6 Effect of catalysts on stretch of paper.

(Na_2CO_3 /paper $\approx$ 1 %, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /paper $\approx$ 1 %, Curing temp. $\approx$ 136°C, Curing time = 10min.)

速い。その原因の1つは、MEBA が親水性の大きいアミド基やジメチレンエーテル基を有することによるのであろう。湿潤状態での残存強度率が50~70%あるにも拘らず、吸水速度が未処理の場合より速いのはMEBA 処理紙の大きな特徴である。一方、吸水量は未処理の場合よりやや小さい。これは炭酸ソーダ処理による紙質の変化に原因があると思われるが、セルロース分子間に架橋が生ずることにも一因があるのかもしれない。

4.8 湿潤強度発現の作用機構

MEBA 処理紙はメラミン樹脂処理紙に比べ、はるかに大きい湿潤強度を有することが明らかになった。MEBA の反応度を知るために、メルカプトエタノール法¹⁾でキュアリング後に残存する2重結合の量を測定した。即ち処理した紙にアルカリ性にしたメルカプトエタノール(チオグリコール)水溶液の一定量を加え、消費されずに残るメルカプトエタノールを、沃度滴定法で測定した。セルロース繊維に対する空試験としてはガラス繊維を使用した。得られた結果を表6に示す。

表6からわかるように、MEBA に対し不活性なガラス繊維の場合には、MEBA はほとんど反応せず、その90%が未反応のまま残存している。しかしセル

Table 6 Amount of residual double bond after curing.

Sheet	Level of MEBA addition		Catalyzer	Residual double bond after curing	
	(%)	double bond (mmol)		(mmol)	(%)
Filter paper	2.4	0.392	Na ₂ CO ₃	0.250	64
	2.3	0.376	K ₂ S ₂ O ₈	0.112	30
Glass fiber	2.5	0.408	Na ₂ CO ₃	0.368	90
	2.5	0.408	K ₂ S ₂ O ₈	0.062	15

Curing temp.=136°C, Curing time=10 min.

ローズ繊維の場合には, MEBA は64%しか残存していない。つまりその36%が反応したことになる。ガラス繊維の場合の消費量(10%)をブランクとしてさし引けば, 26%がセルロースの水酸基と反応したことになる。パルプへの添加量をもともとわずかである(約2%)上, 反応した2重結合もその一部のみが有効なはしかけ(分子間の橋かけ)であることを併せ考えれば, 紙の耐水化に化学結合による橋かけが, いかに有意義であるかがよくわかるであろう。

紙の耐水処理には反応性の高分子がよく使用されるが, それがセルロースと化学反応をおこしているということについては賛否両論がある。

Bates⁷⁾ はポリアミド-エピクロールヒドリン樹脂による加工では, 共有結合の存在を直接証明しえなかったと述べている。Head⁸⁾ もグリオキザール処理で湿潤強力紙をえたが, 反応がおこったという証明はしていない。メラミン樹脂, ジアルデヒドでんぶん, 尿素樹脂の場合についても, セルロースとの共有結合の有無については定説がない。しかし少くとも本研究における MEBA 処理では, Michael 反応によって, セルロースの水酸基との間に, 化学的な共有結合が生成したと見るのが妥当であろう。

文 献

- 1) J. L. Gardon : J. Appl. Poly. Sci., 5, 734 (1961)
- 2) J. W. Frick, W. A. Reeves and J. D. Guthrie : Text. Res. J., 27, 92 (1957)
- 3) 伊藤平八郎: 織学誌, 16, 21 (1960)
- 4) G. P., 1109135
- 5) 日本特許, 昭41-2776
- 6) H. Feuer and V. E. Linch: J. Am. Chem. Soc., 75, 5027 (1953)
- 7) N. A. Bates: Tappi, 52, 1162 (1969)
- 8) F. S. H. Head: J. Tex. Inst., 49, T345(1958)
(原稿受付 昭46. 6. 7)

58th Annual Meeting

主 催: Technical Section, Canadian Pulp and Paper Association

日 時: 1972年1月25日(火) 午後2:00—28日(金) 正午(受付は1月25日(火) 午前9:00より開始)

会 場: The Queen Elizabeth Hotel, Montreal, P.Q.

出席希望の場合の紹介先:

Mr. B. Lucciola, Room Devision Manager,
The Queen Elizabeth Hotel, 900 Dorchester
Blvd. West, Montreal, P.Q.

論文提出希望の場合の紹介先:

Mr. R. A. Joss, c/o Technical Section, CPPA,
2300 Sun Life Bldg., Montreal 110, P.Q.

その他: Meeting では例年のように生産品の陳列とシンポジウムが行なわれる。

ホテル予約は Technical Section では扱わない。