製紙に関係したポリアクリルアミドの一研究

京都工芸繊維大学 町 田 誠 之

A Fundamental Study of Polyacrylamide with
Regard to Paper Making

Seishi Machida

Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers.

The investigations of polyacrylamide concerning the paper making have been summarized. The acrylamide has been polymerized by an inverse emulsion polymerization. The modification of polyacrylamide by condensation with acetaldehyde has been studied, and the flocculation ability of the modified polymer has been discussed. For the purpose of obtaining the cationic derivatives, acrylamide has been copolymerized with 2-methyl-*N*-vinylimidazole. *N*-Dimethyl aminoethyl polyacrylamide and polyacrylic hydrazide have also been prepared with the same intention by the polymer analogous substitution of polyacrylamide. The applications of those cationic polymers to the paper making as wet end additives have been investigated. A complex polyelectrolyte has been prepared by combining the partially hydrolyzed polyacrylamide with polyethyleneimine. The complex polymer has been found to serve as a good flocculation agent and a wet end additive. The graft copolymerizations of acrylamide onto cellulose and petroleum resins have been also mentioned.

1. ま え が き

最近、紙をとりまく社会的な環境は激しく変動を続けている。原料の欠乏、公害の規制、労働力の不足などの厳しい条件のなかで、品質の向上、生産量の増加、コストの低下などの要求を満たす努力が行なわれている。この線に沿って紙の製造に高分子化合物を利用することも漸く一般化されるようになってきた。

いうまでもなく、紙はセルロース又はこれと類似の短繊維を水に分散させて薄い層にすき上げることによって製造される。この際、繊維又はフィブリル表面に生成する水素結合と繊維間の機械的な絡み合いによってその形態が保持され、性質が支配される。このような紙の本質に基いて製法を合理化し、品質を改良する有力な方法として合成高分子化合物の応用が行なわれ、いろいろな面で大きな効果が得られている。

紙が水を媒体として製造されるものであるから、これに用いる高分子は水溶性のものが最も便利である。

水溶性高分子が製紙工業に利用される直接の目的は、主としていわゆる内部添加用樹脂 (Wet end additive) として、サイジング、乾燥紙力増強、湿潤紙力増強、スライム抑制、ピッチコントロール、消泡、填料定着、撥水加工など各種に分かれる。このほか、紙の表面塗布や加工にも用いられる。その上、水溶性高

分子は廃水の浄化に有力に活用されている。

水溶性高分子のなかで、特にアクリルアミド系のポリマーが最近多く利用されている。これは、このものが他の高分子に比較して有利な特徴をもっているからである。すなわち、原料が豊富で比較的容易に安価で得られる。モノマーもポリマーも水溶性の固体で得られ、精製も取り扱いも容易である。比較的簡単に高分子量のポリマーが得られる。ポリマーは高分子反応によって多くの誘導体に変成することができる。モノマーは他のコモノマーと共重合して各種の共重合体を得られる。他の高分子にグラフト共重合を行なって、有用な化合物が合成できる。他のポリマーとブレンドして各種の用途に利用できる。などの特色がある。

筆者の研究室では、かなり以前からアクリルアミド系ポリマーに関する研究を行なってきた、その成果は製紙工業にも多く利用されている。これらの結果の一部をここに要約して何らかのご参考にお供したいと思う。

2. 重合法について

アクリルアミドは、水溶液にてラジカル重合を行ないポリマーを与える。製品は多くの場合、5～20%濃度の水溶液のままとなっている。これはポリマーを固体状に分離するのに多量の沈殿剤を必要とするなどの不便があるからである。高濃度で重合反応を行なうと

図 1 アクリルアミドの重合速度に対するイソプロピルアルコールの影響

Fig. 1 Effect of isopropyl alcohol on polymerization rate of acrylamide.

○ $[S]/[M]=0$; ● $[S]/[M]=0.121$;
△ $[S]/[M]=0.310$; □ $[S]/[M]=0.465$

溶液粘度が高くなり、重合熱を除くのが困難となり、温度の調節がむずかしくなり、時にはゲル化を生ずることも起る。ポリマーを希薄溶液のままでは工業製品とすることは、運搬、貯蔵などからも非経済的である。このために、ポリアクリルアミドを粉末製品とすることは望ましいことであるといわれている。

アクリルアミドの固相重合は多くの人によって研究されているが、橋かけ反応を伴って不溶性ポリマーを生じるなどの難点が多い。

噴霧重合は、モノマーを 15~40% の水溶液として重合開始剤を加えて、150~450°C の噴射ガス（空気など）と混合して短時間にスプレーして、直接に乾燥粉末としてポリマーを得る方法である。しかし、この方法はモノマーの損失が多く、ポリマーの重合度も低い。

水溶液重合をしたものを直接加熱する方法も、不経済である上に、高分子を分解劣化させる危険もある。また、高分子量のポリマー溶液は粘稠で取り扱いが困難となる。

水溶液からポリマーを沈殿分離させるときに、水と混和せずにかさもポリマーも溶解しない有機溶剤（たとえばトルエン、キシレンなど）と、必要ならば適当な乳化剤を加えて油中水型エマルジョンとし、次に沈殿剤（メタノール、アセトンなど）を加えてポリマーを分離する方法もある。しかし、操作が複雑である。

さらに、モノマーは可溶で、ポリマーは不溶の有機

図 2 アクリルアミドの重合に対する *t*-ブチルアルコール及び *n*-ドデシルメルカプタンの影響

Fig. 2 Effect of *tert*-butyl alcohol and *n*-dodecyl mercaptane on polymerization of acrylamide.

— *tert*-butyl alcohol
..... *n*-dodecyl mercaptane
○ $[S]/[M]=0$; ● $[S]/[M]=0.126$
△ $[S]/[M]=0.252$; □ $[S]/[M]=0.378$

溶剤（メタノール、アセトン、*t*-ブタノール、アセトニトリルなど）中で重合させると、ポリマーが自然に沈殿してくるので、これを分離する方法もある。けれども、これは多量の有機溶剤を必要とするほか、ポリマーの分子量の高いものが得られない。

乳化重合を応用する方法もあるが、アクリルアミドが水に易溶であるために、いわゆる逆相乳化重合法として、油中水型エマルジョンで重合させるのがよいと考えられる。溶剂量、熱などには経済的である。

筆者ら¹⁾はアクリルアミドの 50% 水溶液を乳化剤を以て四塩化炭素中に分散させ、過硫酸カリウム/亜硫酸水素ナトリウム系レドックス開始剤を用いて、比較的低温 (30°C) で重合させる方法を研究した。乳化剤はソルビタンモノラウレートを用い、モノマー、水、四塩化炭素、乳化剤を、それぞれ 1 : 1 : 8 : 0.33 の割合で反応させると、かきまぜによって反応熱の調節が容易で、副反応もなく円滑に重合が進行した。イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-ドデシルメルカプタンなどを連鎖移動剤として 0.1% 添加すると簡単に重合度を調節することができる。これらの実験結果は、図 1、2 及び表 1 に示される。顕微鏡によって観察すると、重合率が一定になる頃から、重合したポリアクリルアミドの不定形の微小粒子が急激に

凝集して、ほぼ均一の直径約 $1.5 \sim 2 \mu$ の球状多孔質の粒子となって得られることがみられる。ポリマーの分離は少量のメタノール（反応液の約2倍量）で足り、乾燥したポリマーは簡単に水に溶かすことができる。この実験では分散媒に四塩化炭素を用いたので、この物自身が連鎖移動剤として作用することもあって、ポリマーの重合度を十分高くするには不適当である。他の適当な有機溶剤を用いるための研究が必要であろう。

なお、逆に重合度の低いポリアクリルアミドを得る場合には、テロメル化を行なうとよい。筆者ら²⁾ はアクリルアミドを5倍量のブチルアルデヒドを溶解して過酸化ベンゾイルを開始剤として重合させ、重合度17~40のポリマー（この場合はテロマーというほうが適当である）を得た。この重合度は、開始剤の量などによってある程度調節できる。この物は分子の末端にカルボニル基（ケトン基）をもっているので、この反応性を利用して各種の用途が考えられ、今後の研究に期待している。

Table 1 Relation of molecular weight of polyacrylamide and polymerization time in the presence of isopropyl alcohol ($[S]/[M]=0.465$)

Polymerization time (hr)	Intrinsic viscosity $[\eta]$	Molecular weight	Degree of polymerization
1	2.667	692,000	9,730
2	2.638	680,000	7,560
3	2.659	689,000	9,690
4	2.592	663,090	9,320

3. 変成について

ポリアクリルアミドはノニオン性の高分子であるが、これにイオン性を与えて応用されることが多い。アミド基は部分的に加水分解しやすく、アニオン性となる。アニオン性ポリアクリルアミドを製紙に利用する場合に、その分子量やカルボキシル基含有量が添加効果に与える影響については古く W. F. Linke³⁾ の研究がある。紙力増強剤としては、分子量が50万、加水分解度10%程度のもがよく、白水凝集剤としては、分子量が更に高く、加水分解度が3~7%のもがよいという。N. T. Woodbery⁴⁾ が用途範囲を示した図3はよく引用される。使用目的に応じて、分子量や加水分解度を調節する必要がある。ポリアクリルアミドを凝集剤として用いる場合には、たとえば、A. S. Michaels⁵⁾ は重合度は高いほど良く、加水分解度は28~35%がよいと述べている。これに関しては異論も

図3 アクリルアミド系ポリマーの応用範囲
Fig. 3 Applications of acrylamide-based polymers

あるが、使用条件たとえば懸濁物の種類や添加量などによって変るのは当然である。

凝集作用は一般に粒子間の橋かけ機構によってよく説明され⁶⁾、電子顕微鏡によっても見られている⁷⁾。それでポリマーが水中で大きいひろがりを持つほど効果的であることが理解される。適当な加水分解度によってポリマー鎖にイオン性基が導入されると、分子内でイオン性基間に反発力が作用して分子が伸びた形になる。加水分解が過度になると、アニオン性が強くなりすぎて懸濁粒子（多くの場合にその表面は負に帯電している）との反発を生じて、凝集能が低下すると考えられる。

筆者ら⁸⁾ はポリアクリルアミドに高分子反応を行なって適当な原子団を導入し、分子の屈曲性を制限すれば水中で糸まり状になることなく、大きなひろがりを保ち、従って良好な凝集性を示すであろうと考えた。実験では平均重合度約1万のポリアクリルアミドを用いて、これにアセトアルデヒドを反応させた。

反応は溶液のpHに強く影響され、酸性ではゲル化を起しやすく、水溶性誘導体の得られるpHの範囲は2.6~3.3、反応温度は約60°Cであった。この条件下では、pH値の低いほど、温度が高いほど、そしてアセトアルデヒド添加量が多いほど縮合率が高い。縮合率が約70%までは水溶性誘導体得られ、それ以上では不溶性となった。縮合率が高いほど固有粘度が高くなるのは表2に示す通りである。この変成ポリアクリ

Table 2 Intrinsic viscosity of acetaldehyde-condensate of polyacrylamide

Condensation degree (%)	Intrinsic viscosity (dl/g)
0	0.098
5.6	0.165
26.4	0.174
55.6	0.179
72.4	—

図 4 アセトアルデヒド縮合ポリアクリルアミドによるカオリン分散液の凝集**Fig. 4** Flocculation of kaolin dispersion with acetaldehyde-condensate of polyacrylamide

ルアミドを用いてカオリン分散液の凝集を実験した結果は、図 4 に示す通りである。予想通り良好な凝集作用がみられ、その効果は固有粘度の高いものほど、すなわち、変成度の高いものほど顕著で、しかも、一旦凝集した沈殿が再分散することがみられないという特徴が認められた。

このように変成されたポリアクリルアミドの場合、あるいは加水分解された場合に、分子鎖に導入されるイオン性基やかさ高い原子団の含有量とともに当然その分子鎖中での分布状態も考慮すべきものであろう。これらに関する研究はまだ見出されていない。カルボキシル基の導入については加水分解の方法を調べるのも一法であるが、また、他のカルボキシル基をもったモノマーとの共重合物について比較する方法も考えられる。

筆者ら⁹⁾ はアクリルアミドにマレイン酸又はフマル酸を共重合させることを研究したが、生成する共重合体のマイクロ構造などについて検討するには到っていない。ただ、この研究から、 α 、 β -置換アクリル酸のシ

ス、トランスの立体異性体に関して興味ある発展がみられた¹⁰⁾。

水溶性高分子の凝集作用は、V. K. La Mer ら¹¹⁾ の考えによると粒子の分散状態に到るまでの一種のバイパスであるという。つまり、粒子の表面に少量の高分子が吸着した場合には、橋かけ結合による凝集を起すが、多量の高分子が粒子表面を覆うと、逆に粒子の分散を助けることになるという。この考えは、筆者ら¹²⁾ がポリアクリル酸メチル部分加水分解物を用いてパルプ繊維の分散に行なった研究の結果からも支持される。このことから当然、多量のポリアクリルアミドを添加すれば、これは分散剤として作用し、たとえば和紙抄造のネリ剤として利用できる途が開かれる。¹³⁾

4. 共重合について

抄紙は水を媒体として行なわれるが、一般に水中に分散している粒子の表面は負に帯電している。それで従来は、サイズや填料の定着などには硫酸バンドなどの水中でカチオン性の錯体を生成する物質を利用している。しかし、紙の種類によっては硫酸バンドの使用が制限される場合もあり、また、吸着や凝集の効果を高めるために、カチオン性の物質（たとえば陽性デンプンや尿素ホルマリン樹脂など）の応用が行なわれることがある。

ポリアクリルアミドにカチオン性を持たす試みもこのような要求によるものである。そこでアクリルアミドと他のカチオン性のビニルモノマーとを共重合させることがまず考えられる。カチオン性のビニル化合物は一般に不安定で合成もむずかしく、例が多くない。筆者らは 2-メチル-N-ビニルイミダゾールの重合性及び重合体の性質を研究するなか¹⁴⁾ で、この物とアクリルアミドとの共重合体が優秀なサイズ定着作用と紙力増強作用を示すことを見出した。¹⁵⁾

アセトンを溶媒としてアクリルアミド (M_1) と 2-メチル-N-ビニルイミダゾール (M_2) を共重合させると、後者の混合比が増すにつれて重合速度が低下するのがみられ、両者を等モルずつ採って 60°C で 5 時間反応させた場合、重合率は 20.8% である。単量体反応性比として、 $r_1=2.50$, $r_2=0.22$ が求められる。共重合体は塩酸性溶液中でカチオン性高分子電解質の性質を示す。

この共重合体の10%溶液を塩酸で中和し、気乾パルプ試料に対して樹脂分換算0.1%に相当する量を加え、サイズ剤を同じく0.5%、炭酸カルシウム填料30%を加えてかきまぜ、TAPPI式標準抄紙機にて抄造し、湿紙はスチーム圧3kgのドライヤー上で3分間乾燥し、標準恒温恒湿室に1日間放置してから、紙料紙片についてサイズ度をステキヒト法などで測定した。その結果は図5に示す通りである。また、これと同様な抄造法で、サイズ剤及び炭酸カルシウム填料を使用せずに、共重合体を樹脂分換算0.2%量だけ添加して抄造した試料紙について、その機械的強度を常法によって測定した結果表3を得た。ただし、表中の試料紙No. 2-9は、共重合体を添加せずに抄紙したものである。

図5 アクリルアミド/2-メチル-N-ビニルイミダゾール共重合体塩酸塩のサイズ効果

Fig. 5 Sizing effect of hydrochlorides of acrylamide copolymers with 2-methyl-N-vinylimidazole on paper.

Paper making condition:

Pulp: L-BKP 33° SR

Weight of paper: 60 g/m²

Addition amount of copolymer: 0.1% to pulp

Size: Petroleum resinsize (0.5% to pulp)

Filler: Calcium carbonate (30% to pulp)

これらの結果からみると、合成の際に2-メチル-N-ビニルイミダゾールを1%混合して共重合させたものが、すでにサイズ定着と紙力増強の両作用を示し、その効果は4~5%の混入で最高を示し、10%以上混入したものは効果がえって低下することがわかる。

Table 3 Effect of hydrochlorides of AA-MVI copolymers on properties of paper.
(Paper making conditions:—)

(Pulp: L-BRP 33° SR
Weight of paper: 60 g/m²
Addition amount of copolymer: 0.2% to pulp)

Sample paper No.	MVI content in monomer mixture (wt %)	Bursting strength (kg/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)
2-1	0	1.15	3.21
2-2	1	1.40	3.51
2-3	2	1.45	3.58
2-4	3	1.47	3.69
2-5	4	1.51	3.75
2-6	5	1.46	3.66
2-7	10	1.45	3.66
2-8	20	1.41	3.47
2-9	—	1.04	2.94

AA: Acrylamide

MVI: 2-Methyl-N-vinylimidazole

高分子を製紙用添加剤として応用する場合には、一般に分子内のカチオン性基量と平均分子量とが添加効果に直接に関係する因子となる。水中の紙料繊維の表面を中和するには少量の塩基度で十分であるから、強カチオン性の高分子は少量の添加で中和して等電点に達する。けれども、紙の乾燥強度を増すには到らない。乾燥強度を増加するに必要な樹脂量を添加すれば、塩基性が過剰になって定着効果が逆に減少する。それでカチオン性基の含有量には最適当があることになる。また、高分子の分子量が高いものは、分子内の多くの点で繊維や填料を結合し、全体として大きなフロックを形成しやすい。結合は強力になる反面、大きな塊をつくることは紙質の均一性を害する危険を伴う。それで分子量も場合に応じて調節する必要がある。このような事情は W. L. Linke⁶⁾ も報告している。

筆者らはカチオン性の他の若干のモノマーの合成についても目下研究中で、これらをアクリルアミドと共重合させると、各種のカチオン性ポリマーが得られるはずである。白水の浄化などに用いるカチオン性ポリマーは、比較的低分子量のものでも相当の効果がみられ、凝集作用は有機質汚濁物に対して殊に顕著に作用し清澄度が良い特徴がみられる。今後の開発が期待される。

5. 高分子反応について

前述のように、カチオン性モノマーは種類も少なく、一般に不安定で合成もむずかしい。それで、アクリル

アミドと共重合体をつくらせる研究も少ない。カチオン性ポリアクリルアミドを得る一つの方法として、いわゆる等重合度反応 (Polymer analogous reaction) による方法はすでに 1943 年に A. M. Schiller ら¹⁷⁾によって考えられている。

ポリアクリルアミドに次亜臭素酸アルカリを反応させて、いわゆる Hofmann 分解を行なうと、分子鎖中にアミン基が生じる。けれども、これは複雑な副反応を生じて単純な物質を得にくいことが知られている¹⁸⁾。筆者¹⁹⁾は適当な条件を選ぶことにより、分子内にアミノ基とカルボキシル基とを適当な割合に有する高分子両性電解質の得られることを見出した。

今一つの方法は、ポリアクリルアミドにホルムアルデヒドとアミンとを同時に反応させて、いわゆるマンニヒ反応を行ない、アミノメチル化誘導体に変える反応である。筆者ら²⁰⁾は、この反応を段階的に行ない合理的な反応条件を研究した。

ポリアクリルアミドにホルムアルデヒドを反応させてメチロール化する場合、トリエタノールアミンを触媒として弱アルカリ性で反応させるとよいことがわかった。酸性での反応ではゲル化しやすい。*N*-メチロールポリアクリルアミドにジメチルアミンを反応させて、ジメチルアミノメチル化物に変える反応も弱アルカリ性で円滑に反応する。メチロールポリアクリルアミドに対して 3 倍モル量のジメチルアミンを加え、70°C で 30 分間、pH 12 で反応させると、全メチロール基の約 75% がジメチルアミノ化される。これ以上のアルカリ性では加水分解によってカルボキシル基を副生し、また、酸性では高分子間の橋かけなどによってゲル化する。中間にメチロール化物を取り出すことなく、ポリアクリルアミドにホルムアルデヒド、つづいてジメチルアミンを連続して反応させると都合よく反応操作が行えることを見出した。

この種のアミノ化ポリアクリルアミド誘導体は、すでに、汙水促進剤や白水浄化剤、あるいは填料定着剤などに広く利用されている。

次に筆者ら²¹⁾は、アクリルアミドにヒドラジンヒドラートを反応させてポリアクリル酸ヒドラジドを合成する研究を行なった。

Table 4 Size-retaining and paper-strengthening effects of polyacrylic hydrazide hydrochloride

Paper making conditions:—

Pulp: L-BKP 35° SR; Weight of paper, 60 g/m²

Size: Petroleum resin size (1% to pulp) No filler

Addition amount (wt % to pulp)	Sizing effect (sec)		Bursting strength (kg/cm ²)
	Stöckigt method	Ink-floating method	
0.1	0.9	1.9	
0.2	35.3	708	
0.5	42.1	2,700	2.67
0	0	0	1.33

Table 5 Size- and filler-retaining effects of polyacrylic hydrazide hydrochloride

Paper making conditions:—

Pulp: L-BKP 35° SR; Weight of paper, 60 g/m²

Size: Petroleum resin size (1% to pulp)

Filler: Calcium carbonate (30% to pulp)

Addition amount (wt % to pulp)	Sizing effect (sec)		Ash (%)
	Stöckigt method	Ink-floating method	
0.25	50.2	414	
0.50	54.8	3,600	11.6
0	0	0	8.4

ポリアクリルアミドに対して 10 倍量のヒドラジンヒドラートを 50~55°C で反応させると、約 6 時間で最高約 85% のヒドラジド化が行なわれる。これ以上の強い条件では副反応を生じやすい。実際に製紙の内添剤に用いるにはヒドラジド化度は約 10% で十分の効果が現われる。

ポリアクリル酸ヒドラジドは、水によく溶けて高分子電解質の挙動を示し、ヒドラジド化度の高いものほど粘度が高い。そして、塩酸溶液中でカチオン性を示し、優れたサイズ定着及び紙力増強作用を示すことが発見された。一例として石油樹脂サイズの定着剤として使用した実験結果を表 4 に、また、炭酸カルシウム填料を定着する実験を行なった結果を表 5 に示す。また、紙力増強作用も強く、その効果はアルファデンプン、アニオン化ポリアクリルアミド、カチオンデンプンなどよりも遙かに高いことを見出された。

6. ポリマーブレンドについて

陽性高分子としてポリエチレンイミンについて、以前から筆者らは多くの研究を行なっていた²²⁾。これは、単量体の取扱いが不便（毒性、爆発性など）であるほか、線状で高重合度のものが得難いなどの欠点もあった。そこで、この物とポリアクリルアミド（あるいはその部分加水分解物）とブレンドして一種の複合体として利用する方法を研究した²³⁾。

Table 6 Influence of polyethyleneimine-partially hydrolyzed polyacrylamide complex polyelectrolyte upon some properties of paper

Experi- ment No.	Composition of floculationg agent		Retain- ing of filling materials (%)	Stöck- igt's sizing degree (sec.)	Bursting strength (kg/cm ²)
	5% Hydro- lyzed poly acryl- amide (%)	Poly- ethylene- imine (%)			
5-1	0	0	36.6	19.5	1.97
5-2	2	0	38.8	21.6	2.05
5-3	0	2	45.6	18.5	2.35
5-4	0.6	1.4	56.1	25.8	2.65

Table 7 Eloculation of clay by polyethyleneimine and 5% hydrolyzed polyacrylamide

Experi- ment No.	0.1% Solution of 5% hydro- lyzed polyacryl- amide (cc)	0.1% Solution of polyethyl- eneimine (cc)	Supernatant solution	
			Volume (cc)	Trans- parency
1- 1	0	0	0	—
1- 2	1.0	0	0	—
1- 3	3.0	0	40	△
1- 4	5.0	0	50	△
1- 5	10.0	0	45	△
1- 6	0	0.5	0	—
1- 7	0	2.0	8	△
1- 8	0	5.0	0	—
1- 9	4.5	0.5	40	○
1-10	4.0	1.0	50	○
1-11	1.0	4.0	40	○

○ clear; △ turbid

この複合体は、内部にカチオン性のイミノ基とアニオン性のカルボキシル基をもつ一種の両性電解質と考えられる。このイオン性は両成分の結合比、重合度、及びポリアクリルアミドの加水分解度や水溶液の水素イオン濃度によって影響を受けるので、これらの因子で調節することができる。両イオン性のバランスの取れた所では白濁を生じるが、酸又はアルカリを添加するか、加熱すれば透明になる。

この複合体は工業的に利用するときは、それぞれの成分を単独に使用するよりも応用範囲が遙かに広く、作用効果も高い。成分のポリアクリルアミドは、実際には2～10%の加水分解度のものが良く、これに対してポリエチレンイミンの混合率は95:5から20:80の範囲が適当である。これを紙料に添加すると、サイズ効果や紙力増強効果が非常に明白に現われる。一例として、パルプ (LBKP; NBKP の等量混合物, SR 34°) にロジン系サイズ2%及びこの複合体を0.5%, そして硫酸バンド2%を添加した紙の性質は表6のような結果を示す。また、白水浄化作用を示す実験として、製紙用クレーの5%懸濁液又は微細パルプ (LKP, SR 86°) の0.2%懸濁液に、ポリアクリルアミドの5%加水分解物及びポリエチレンイミンのそれぞれ0.1%溶液を加えて凝集作用を観察した結果を、それぞれ表7及び表8に示す。

この複合体の特徴は、添加効果が紙料液のpHのあらゆる範囲で現われ、硫酸バンドの使用の有無に関係せずに効果を示すことである。硫酸バンドの存在下では、従来のアニオン性高分子と同様の機構で作用し、

Table 8 Flocculation of fine pulp fibers (LKP 86° SR) by polyethyleneimine and 5% hydrolyzed polyacrylamide

Experi- ment No.	0.1% Solution of 5% hydrolyzed polyacryl- amide (cc)	0.1% Solution of polyethyl- eneimine (cc)	Supernatant solution	
			Volume (cc)	Trans- parency
2- 1	0	0	0	—
2- 2	1.0	0	0	—
2- 3	5.0	0	5	△
2- 4	10.0	0	0	—
2- 5	0	1.0	5	△
2- 6	0	5.0	10	△
2- 7	0	10.0	8	△
2- 8	4.5	0.5	45	○
2- 9	4.0	1.0	52	○
2-10	1.0	4.0	46	○

○ clear; △ turbid

また硫酸バンドのない場合には、カチオン性高分子として繊維に直接に定着作用を示す。それで、たとえば炭酸カルシウムを填料とする紙の抄造や、トロロアオイなどのネリ剤を使用する和紙の抄造、あるいは染料を用いる染紙の抄造など、硫酸バンドの使用が不可能か又は、それが制限される場合にも有効に使用できる便利さがある。

ポリアクリルアミドに対して、このような他のポリマーをブレンドして相乗的な作用を発揮させる方法も、今後に大いに研究すべき分野であると考えられる。

7. グラフト共重合について

筆者ら²⁴⁾は以前に、セルロースにアクリルアミドをグラフト共重合させる方法を研究した。その後、この種のグラフトセルロースを紙料として抄紙する研究は、多くの人によって行なわれており、興味ある発展が期待される。

筆者ら²⁵⁾は、さらにグラフト共重合の基礎的な資料を得るために、開始剤にセリウムイオンを利用し、セルロースにミクロクリスタリンセルロースを用いてアクリルアミドのグラフト重合を動力学的に研究した。そして、得られたグラフト共重合体について、そのグラフト鎖の数と長さとか、その凝集沈降速度にどのような影響を持つかを調べた²⁶⁾。これによって、セルロース繊維がポリアクリルアミドによって凝集する機構が明白になり、この種のグラフト共重合体の工業的応用の進展に指針が得られた。

アクリルアミドをセルロース以外のものにグラフト共重合させることも考えられ、筆者ら²⁷⁾は石油樹脂について研究している。石油樹脂の分子にラジカル活性点を与えるためには、ジアゾニウム塩にして分解する方法やオゾン分解法などが試みられた。水溶性のグラフト共重合体が見られるが、このものの利用については今後の研究にまたなければならない。

8. あ と が き

アクリルアミドはモノマーもポリマーも水溶性で無色無臭であることは非常に特徴である。取扱も、重合も容易で、ポリマーは各種の誘導体に変成できる。製紙工業ははじめ各方面に一層広く利用されるであろうから、これの基礎的な研究もさらに必要であると思われる。

参 考 文 献

- 1) 町田, 田中, 織学誌, 21, 536 (1965)
- 2) 町田, 西尾, 有合化, 23, 596 (1965)
- 3) W.F. Linke, Tappi., 45, 326 (1962)
- 4) N. T. Woodbery, Tappi., 44, 156 A (1961)
- 5) A. S. Michaels, Ind. Eng. Chem., 46, 1485 (1954); A. S. Michaels, O. Morelos, ibid., 47, 1801 (1955)
- 6) W. E. Wallies, J. Colloid Interface Sci., 27, 797 (1968)
- 7) H. E. Ries, B. L. Meyers, J. Appl. Polymer Sci., 65, 2023 (1971)
- 8) 町田, 芦田, 有合化, 27, 764 (1969)
- 9) 町田, 成田, 有合化, 24, 467 (1966)
- 10) K. Matsuo, S. Machida, J. Polymer Sci., A-1, 10, 187 (1972)
- 11) T. W. Healy, V. K. La Mer, J. Colloid Sci., 19, 323 (1964)
- 12) 町田, 吉野, 織学誌, 18, 142, 981 (1962)
- 13) 町田, コロイドと界面活性剤, 1, 283 (1960)
- 14) 町田, 服部, 有合化, 25, 324 (1967); 町田, 清水, 牧田, 紙パ技協誌, 21, 352 (1967); 町田, 渡辺, 同上, 22, 253 (1968); S. Machida, M. Araki, K. Matsuo, J. Appl. Polymer Sci., 12, 325 (1968) など
- 15) 町田, 斉藤, 織学誌, 23, 301 (1967)
- 16) W. F. Linke, Tappi., 51, No. 11 (1968)
- 17) A. M. Schiller, T. J. Suen, Ind. Eng. Chem., 48, 2132 (1956)
- 18) 杉浦, 越智, 谷, 永井, 工化, 72, 1926 (1969) など
- 19) 町田, 片瀬, 未公表
- 20) 町田, 西久保, 田中, 有合化, 23, 510 (1965)
- 21) 町田, 荒木, 榊原, 紙パ技協誌, 21, 401 (1967); S. Machida, Tappi., 52, 1734 (1969)
- 22) 町田, 化学の領域, 16, 865 (1962); 町田, 染色工業, 9, 632, 690, 756 (1961); 10, 18, 75, 152, 203 (1962); 町田, 内野, 町田 (潤), 加門, 堀, 織学誌, 14, 892 (1958); 町田, 吉井, 山田, 紙パ技協誌, 19, 389 (1965)
- 23) 町田, 吉井, 山田, 紙パ技協誌, 19, 353 (1965)
- 24) 成田, 内野, 町田, 織学誌, 19, 225 (1963); 20, 187 (1964); 成田, 町田, 高化, 22, 79 (1965)
- 25) 成田, 町田, 織学誌, 27, 162 (1971)
- 26) S. Machida, H. Narita, T. Katsura, Angew Makromol. Chem., 20, 47 (1971)
- 27) 町田, 西岡, 旅家, 有合化, 26, 595 (1968); 町田, 荒木, 辰巳, 紙パ技協誌, 22, 575 (1968)