U 678.8.004 : P 441.4/.44 : P 623.1/63.0.111.04/629.033.6

カチオン性高分子の合成とその応用 (第6報)
各種パルプ, 特に新聞用紙用パルプの紙力に
及ぼすアミノ化ポリアクリルアミドの効果

九州大学農学部林産学科 鈴木恭治*, 田中浩雄

**Preparation of Cationic Polymers and Their
Applications. Part 6. Effect of the Partially
Aminated Polyacrylamides on the Paper
Strength Improvement for Various Pulp
(especially for news print paper pulp).**

Kyoji Suzuki and Hiroo Tanaka

Department of Forest products, Faculty of Agriculture, Kyushu University, Fukuoka.

Partially aminated polyacrylamides (C-PAM) containing the amine units of 16 to 57 mol %, the amide units of 53 to 0 mol % and others were prepared by the Hofmann degradation of polyacrylamide (PAM), and applied to the handsheets of bleached pulp (BKP), unbleached pulp (UKP), news print paper pulp (News P) and waste paper pulp (WP) as wet-end additives. The following results were obtained :

(1) The four kinds of cationic polyacrylamides showed the nearly similar effect on the dry tensile strength. The dry strength improvements for various pulps by the addition of C-PAM increased in the following order; BKP<UKP<News P<WP.

(2) Wet tensile strengths were improved approximately in proportion to the amino group content in C-PAM for any pulps described above.

(3) The dry strength improvements of news print paper pulp handsheets treated with C-PAM at pH 4 were remarkable at the low amino group content, which showed about 30% increase at 0.5% level of addition based on dry pulp. The retention capacity of C-PAM at pH 4 decreased with the increase of its amino group content. When the amino group content increased from 15 mol % to 57 mol %, the amount of retention decreased from 95% to 50% at the 0.5% level of addition (Fig. 5).

These results indicate that the dry tensile property of news print paper pulp treated with C-PAM in an acid medium is intimately related to the amount of retention of C-PAM.

The C-PAM of low amino group content is very useful and practically hopeful because of its low cost.

* 現在, 静岡大学農学部林産学科 (Present address, Department of Forest products, Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Shizuoka)

1. 結 言

著者らは先にポリアクリルアミド (PAM) の Hofmann 分解により, アミノ基含有量 (4~95 mol %) の種々異なるカチオン変性 PAM (C-PAM) を合成することができた¹⁾²⁾。C-PAM はパルプへの定着性が良く, 紙力やパルプの汙水性を著しく向上させた³⁾⁴⁾。反応条件により, C-PAM の化学組成 (アミノ基, アミド基, 尿素結合, カルボキシル基など) は種々変化するが, 湿潤紙力と汙水性の向上にはアミノ基の多いもの, 乾燥紙力の向上にはアミノ基とアミド基の和が多いもののほど有効であった⁴⁾。

乾燥紙力の向上に対し, アミノ基とアミド基が同一の効果を有することは C-PAM の製造コスト上きわめて重要なことである。つまり, アミド基の多くをそのまま残し, 一部分を Hofmann 分解の対象にすればよいので変性に要する薬品 (NaOH と Cl_2) の量が大幅に節約される。このような部分的なアミノ化は従来の方法では不可能であったが, 著者らが開発した低温法によって, はじめて可能となった。PAM の部分アミノ化は簡単に行なうことができるので, 工業的にも利用価値が大きいものと思われる。

これまで C-PAM の応用に当っては BKP のみを取扱って来たが, その後紙力増強剤としてはむしろ UKP, 高歩留りパルプあるいは古紙パルプなどに有効なものが望ましいとの指摘を受けた。これは木材資源の高度活用の点からもっともな意見である。特に新聞用紙では, 厚みを薄くした軽量紙の実用化が検討されているようであるが, 軽量化による紙力低下を補うための強度付与が問題となる。

C-PAM はそのアミノ基やアミド基の水素結合性を利用して繊維間の接着を強固にし, 紙力の向上をはかろうとするものであるから, むしろアクセシビリティの低い低級パルプに対し, より有効であるかもしれない。よって, 本報では BKP, UKP, 古紙パルプ及び新聞用紙用パルプに対する C-PAM の紙力増強効果を改めて検討したが, ほぼ期待通りの結果が得られたので以下簡単に報告したい。

2. 実 験

2.1 原 料

PAM の Hofmann 分解は既報¹⁾の方法に準じて行なった。本実験に使用した C-PAM の化学組成を Table 1 に示す。

L-BKP (CSF 470 ml) と N-UKP (CSF 500 ml)

Table 1 Chemical composition of partially aminated polyacrylamides (C-PAM) prepared by Hofmann degradation of polyacrylamide (PAM)*.

No.	NH_2 (mol %)	CONH_2 (mol %)	COOH (mol %)	others (mol %)
1	16	58	10	16
2	32	40	10	18
3	44	21	11	24
4	57	0	11	32

* PAM contained about 5 mol % of carboxyl group and the degree of polymerization was about 10,000.

Fig. 1 Dry breaking length of bleached pulp (L-BKP), unbleached pulp (N-UKP), waste paper (WP) and news print paper pulp (News P) handsheets treated with C-PAM as wet-end additive. ○: No. 1, △: No. 2, ●: No. 3, ×: No. 4 (Table 1)

は中越パルプ工業, 古紙パルプは福岡製紙, 新聞用紙用パルプ (GP, SCP, HSP などの混合パルプ) は十條製紙の各株式会社より恵与されたものを使用した。

C-PAM の添加法や抄紙法などは既報³⁾の通りに行なった。

3. 結果と考察

3.1 各種パルプの紙力に及ぼす C-PAM の効果

アミノ基とアミド基の含有量が種々異なる C-PAM (Table 1) について、その添加量と乾燥裂断長との関係を Fig. 1 に示した。C-PAM は BKP のみならず他のパルプの紙力向上にも極めて有効であることがわかる。また、C-PAM の効果はその種類 (No. 1~4) によって若干異なり、アミノ基とアミド基の和 (74~57 mol %) が多いものほど大である。これは乾燥紙力に及ぼすアミノ基とアミド基の効果はほぼ同じであるという前報¹⁾の結果を支持するものである。

次に C-PAM の効果がパルプの種類によってどのように異なるかを、わかり易く示すために乾燥強度向上率**と C-PAM (No. 2) 添加量との関係を Fig. 2 に示した。乾燥強度向上率は次の順序で大きくなっている。

BKP < UKP < 新聞用紙用パルプ < 古紙パルプ

C-PAM は低級なパルプほどその紙力向上に有効であることがわかる。C-PAM の効果はパルプとの化学反応性でなく、単に繊維間の水素結合の促進を期待するものであるから、表面の不活性なものに、より有効であるのは当然の結果といえよう。また、例えば対パルプの 0.5% 添加によって UKP で 31%, 新聞用紙用パルプで 33%, 古紙パルプで 36% もの紙力向上が達成されたことは注目すべき結果であると思われる。

次に湿潤裂断長について、結果の一例を Fig. 3 に示す。湿潤紙力に及ぼす C-PAM の効果はそのアミノ基含有量が多いものほど高いが、これらの傾向は先に報告した L-BKP の結果³⁾とほぼ同様である。効果の最も高い C-PAM (No. 4) を対パルプ 0.5% 添加した場合、N-UKP の湿潤裂断長は約 1 km, 古紙パルプで 0.45 km と、かなりの向上がみられる。しかし、経済性を考慮した場合アミノ基含有量の高い C-PAM は、合成の際の薬品使用量が多く、製造コストが高つくき、増強剤としての実用性には難がある。湿潤紙力増強剤としては、ポリアミンエピクロルヒドリン系樹脂のような優れたものが市販されており、C-PAM はむしろ乾燥紙力増強剤としての応用が望ましい。乾燥紙力増強剤としては、製造コストや損紙の回収などの点で低アミノ基量の C-PAM (例えば No. 1) が最適であると考えられる。

3.2 新聞用紙用パルプに対する C-PAM の効果

これまでの実験では、すべて C-PAM を加えた時点ではパルプスラリーがアルカリ性 (pH 9.5 付近)

Fig. 2 Relation between C-PAM dosage and the dry strength improvement.
C-PAM: No. 2

Fig. 3 Wet breaking length of unbleached pulp (N-UKP) and waste paper pulp (WP) handsheets treated with C-PAM as wet-end additive.
○: No. 1, △: No. 2, ●: No. 3, ×: No. 4 (Table 1)

** 乾燥強度向上率 (%)

$$= \left(\frac{\text{乾燥裂断長}}{\text{control の乾燥裂断長}} - 1 \right) \times 100$$

となるので、これに酸を加えて微酸性として抄紙してきた。その主な理由は、① Hofmann 分解の原理からわかるように C-PAM はアルカリ性溶液として得られること、② アミノ基の多い C-PAM は酸性では定着性が劣るが、微アルカリ性では定着が完全で、その

Fig. 4 Tensile strength of news print paper pulp handsheets treated with C-PAM. Addition level : 0.5% to pulp
C : control, 1-4 : No. 1-4 (Table 1)
□ : adjusted to pH 4 from addition of C-PAM to preparation of handsheets.
▨ : pH of pulp slurries were adjusted to about 6 by adding 1 N HCl after C-PAM were added at alkaline state ($\text{pH} \approx 9.5$).

後酸性に移しても脱着が起きないこと、などである³⁾。

しかし、新聞用紙用パルプの場合には、これを一旦アルカリ性になると着色成分が抽出されて水質汚濁の原因になるなど、種々の難点が生じるものと予想される。よって、C-PAM 溶液を前もって酸性 ($\text{pH} 4$) となし、終始酸性状態で抄紙した場合について検討した。なお、C-PAM は **Table 1** からわかるようにカルボキシル基を少量含むので、等電点 ($\text{pH} 7 \sim 9$) で沈殿を生じる。濃厚状態のままで酸を加えると一旦生じる沈殿の溶解に時間を要するので、利用に差しつかえない範囲で、なるべく希薄にうすめた方がよい。本実験では C-PAM の原液 (6~10%) を 100~200 倍に希釈した後、3~6 N 塩酸を少量加えて pH を 4 とした。等電点付近でわずかに白濁するが、すぐに均一透明な溶液となる。

終始 $\text{pH} 4$ で抄紙したもの (A 法) と、従来通り C-PAM をアルカリ状態で加えた後 $\text{pH} 6$ に調整して抄紙した場合 (B 法) との結果を **Fig. 4** に示した。

Fig. 5 Relation between C-PAM retention and their amino group content at $\text{pH} 4$.

● : C-PAM added 0.5% to pulp
○ : C-PAM added 1.0% to pulp

B 法の場合、乾燥紙力については前述の通りであり、湿潤強度については N-UKP や古紙パルプ (**Fig. 3**) と同様にアミノ基の多いものほど効果が大きい。しかし、A 法ではアミノ基含有量の少ない C-PAM (No. 1) の効果は B 法の場合とほとんど変わらないのに対し、アミノ基が多くなるとその効果が次第に減少する。これは酸性下ではアミノ基の多い C-PAM ほどパルプへの定着性が悪いためであると考えられる。

そこで新聞用紙用パルプに対する C-PAM の定着性について検討した。結果を **Fig. 5** に示した。予想通りアミノ基の少ないもの (No. 1, NH_2 : 16 mol %) では、添加量が対パルプ 0.5% の場合定着率は 95% にも達するが、アミノ基の増加とともに減少し、No. 4 (NH_2 : 57 mol %) では約 50% に減少する。

従って、酸性側で抄紙される新聞用紙用パルプには、No. 1 のようなアミノ基の少ない C-PAM が効果的であるといえる。対パルプ 0.5% の添加で、乾燥紙力が 30% 以上も向上することは、新聞用紙に効く紙力増強剤が少ないといわれているだけに注目すべきことであろう。

4. む す び

ポリアクリルアミド (PAM) の Hofmann 分解によってアミノ基量 (16~57 mol %) とアミド基量 (58~0 mol %) の異なる 4 種類の部分アミノ化 PAM (C-PAM) を合成し、その各種パルプに対する紙力増強効果を検討した。その結果、次のことが明らかとな

った。

① 乾燥紙力の向上に及ぼす C-PAM の効果は、その種類を問わずほぼ同一であった。パルプの種類に対しては低級なパルプ程効果が高く、次の順序となった。

BKP<UKP<新聞用紙用パルプ<古紙パルプ

対パルプの 0.5% の C-PAM 添加で、乾燥紙力は 29~36% 向上した。

② 湿潤紙力の向上に及ぼす C-PAM の効果は、いずれのパルプに対してもアミノ基量の多いもの程、大であった。

③ 新聞用紙用パルプについて、C-PAM の添加から抄紙まで終始 pH 4 で行なった結果、乾燥紙力に対してはアミノ基の少ないものが有効で、対パルプ 0.5% の添加で約 30% の向上がみられた。その原因は C-PAM の定着性にあり、アミノ基の少ないものは定着率が 95% に達するのに、多いものでは約 50% であ

った。アミノ基の少ないもののほど変性に要するコストが低いので、実用的に極めて有利であることが解った。

終りに、本研究を行なうに当り種々有益な御助言を賜った九州大学名誉教授千手諒一先生、並びにパルプを恵与された中越パルプ工業、福岡製紙、十條製紙の各社に対し深く感謝いたします。

文 献

- 1) 田中浩雄, 鈴木恭治, 千手諒一: 紙バ技協誌, **30**, 392 (1976)
- 2) H.Tanaka and R.Senju: Bull. Chem. Soc. Japan, **49**, 2821 (1976)
- 3) 田中浩雄, 鈴木恭治, 千手諒一: 紙バ技協誌, **30**: 492 (1976)
- 4) 鈴木恭治, 田中浩雄: 木材学会誌, **23**, 204 (1977)

新 刊 紹 介

用途から見た

紙の基礎的性質 (THE FUNDAMENTAL PROPERTIES OF PAPER RELATED TO ITS USES)

翻訳監修: 門屋 卓 (東大教授), 大江礼三郎 (東京農工大助教授), 臼田誠人 (東大助教授)

体 裁: B 5 判・オフセット印刷 9 ポ 2 段組, 図表豊富, 上質紙使用, 1~4 分冊, 総ページ約 800

定 価: 1 組 16,000 円 (各冊の分売はしない)

発 行 所: (有) 中外産業調査会 (〒113 東京都文京区本駒込 2-13-8)

(申込先)

TEL (03) 947-3965

内 容: 本書は 1973 年 9 月ケンブリッジにおいて, TAPPI の Paper Physics 委員会と CPPA の Technical Section の研究委員会の協賛の下に, British Paper & Board Maker's Association の Technical Section の基礎研究委員会によって主催された第 5 回国際シンポジウムの総集編である。このシンポジウムのテーマは、用途から見た紙の基礎的性質であって、これまでの 4 回のシンポジウムの討論から、必然の結果であるエンドユースと紙や板紙の基礎的性質を結びつけたものである。

このシンポジウムのもう一つの特色は、17 カ国を代表する参加者が、研究機関や大学の著名人に加え、製紙に関連する広い分野の専門技術者を含めていること、最近の科学理論から、工場の操業方法改善のアイディアまで、理論から実際の分野まで幅広いことである。

紙パルプ業界、合成紙業界、装置メーカーの技術者、研究者はもとより、現場操業担当者、開発業務にたずさわっている人々の座右の書としてお推めしたい。