研 究 報 文

汙水・歩留りに及ぼすカチオン性ポリアクリル アミドの重合度と荷電密度の影響

九州大学農学部 田 中 浩 雄

Effects of Polymerization Degree and Charge Density of Cationic Polyacrylamide on Drainage and Retention

Hiroo Tanaka

Faculty of Agriculture, Kyushu University

Using 25 kinds of cationic polyacrylamides (C-PAMs) prepared by Hofmann reaction with PAMs having 5 different degrees of polymerization (DP : 610-49000) in such a way that 5 levels of charge density (1.4-8.6 meq/g) are produced for each DP, effects on drainage and retention of unbleached softwood kraft pulp (CSF : 375 ml), bleached hardwood kraft pulp (CSF : 425 ml) and thermomechanical pulp (CSF : 168 ml) have been studied. Results obtained are as follows:

(1) When an addition level of C-PAM was low, as indicated by 0.05% on pulp, the higher both DP and charge density, the greater were Canadian standard freenesses (CSF) of all pulps. As CSF became greater, lower CSF tester white water consistency, that is, higher retention was achieved.

(2) The characteristics of C-PAM showing the highest CSF and retention were gradually shifted to lower DP and/or lower charge density, as the addition level of C-PAM on pulp increased.

(3) These phenomena were explained on the basis of the balance between the bridging effect and the electrostatic repulsion of C-PAM. With an increase in DP of C-PAM, the bridging effect became greater, though the electrostatic repulsion developed at a lower addition level of C-PAM.

Keywords: Wet end chemistry, Cationic polymer, Cationic polyacrylamide,
Polymer additive, Drainage, Retention, Bridging mechanism.

本報を製紙工程の Wet end chemistry に関する研究第4報とする。
第3報 田中浩雄：紙パ技協誌 38, 965 (1984)

1. 緒 言

脱墨パルプや填料の増配、マシンの高速化、白水系クロード化の強化あるいは乾燥蒸気量の節減等に対処するため種々の技術改革がなされている。その一つとして汚水・歩留り向上剤の利用を挙げることができる。現在これらの薬剤の多くはカチオン性ポリマー(CP)である。これは(1)ポリエチレンイミンやポリアミドアミンなどの低重合度、高カチオン化度の製品と(2)高重合度、低カチオン化度のポリアクリルアミド(PAM)系に大別される。近時、白水中の微細固形分、溶解した無機物、有機物の蓄積等により薬剤の効果が得難くなり、凝集力の大きいPAM系の頭頭が著しい。

汚水性や歩留りが向上するのは、これらの薬剤の作用によって小粒子が結合し粗大化するためである。粗大化の機構として(1)パッチモデル機構¹⁾⁻⁷⁾と、(2)架橋機構⁸⁾⁻¹⁰⁾がよく知られ、CPの場合の主な作用力は静電的相互作用であるが、他に水素結合や van der Waals 力などが副次的に作用すると考えられる。

しかし、従来の考え方が通用しないケースがしばしば生じるので、薬剤メーカーでは汎用品のみで個々のユーザを満足させることは困難と考え、製品の多様化を進めているが、製造法の指針となる系統的知見はまだ得られていない。

本報では汚水、歩留りに影響する基本的要因すなわちCPの重合度とイオン基密度について各種パルプ(NUKP, LBKP, TMP)を用いて検討し、高分子薬剤の製造および使用上の基礎的知見を得ようとしたものである。

2. 実 験

2.1 試 料

パルプはすべて工場製品である。NUKP (CSF 365 ml, CSF 測定時のメスシリンダー中の白水濃度 34 ppm), LBKP (425 ml, 36 ppm) は試験用ビーターで叩解した。TMP (168 ml, 215 ppm) はそのまま使用したが、保存のため布を介して遠心脱水したので若干の微細成分が脱離したと思われる。

カチオン性ポリマーは(CP)ポリアクリルアミド(PAM)のホフマン反応により調製した¹⁵⁾。重合度の異なる5種類(数平均重合度610, 2200, 9300, 18500, 49000)のPAMについてアミド基に対するNaOClのモル比を変えて、それぞれ5種類のアミノ基密度を有するように変成した。合計25種類のカチオン性PAM(C-PAM)の分析結果を表1に示す。なお、C-PAMは水溶液の状態では保存すると次第にアミノ基

が減少するので¹⁶⁾、実験の都度粉末(塩酸塩)を溶解して使用した。

Table 1 Degree of polymerization and charge density of cationic polyacrylamides

Deg. of polym.	Density of amino group (meq/g)				
610	1.50	3.50	5.92	7.40	8.60
2200	1.49	3.40	5.76	7.35	8.52
9300	1.47	3.35	5.63	7.25	8.43
18500	1.45	3.20	5.70	7.20	8.40
49000	1.40	2.95	5.50	7.00	7.90

2.2 CSF と汚水濃度の測定

1.5%のパルプスラリー 200 ml を攪拌しながら 0.05 % C-PAM を所定量(対パルプ 0.02~0.5%)に加え、10分後に常法により汚水度を測定した。汚水度はJIS P 8121に従って標準温度 20°C 及び標準濃度 0.30% に補正し、CSF 値を求めた。メスシリンダーに移行した汚液について 600 nm の光透過率を測り、予め作製した検量線より微細繊維の濃度を求め歩留りの目安とした。

使用した水は水道水で、pH 7±0.1、電気伝導度 0.33 mS/cm (25°C) であった。

なお、パルプに対する C-PAM の添加率はその塩酸塩を基準としたので、アミノ化率の高いもの程有機物換算の添加率は記載の値より少し低いことになる。

3. 結 果

3.1 結果の整理法

本実験に使用した C-PAM の重合度は5種類(原料のPAMの重合度)である。アミノ基密度も各重合度のPAMについて一定値(1.5 meq/g, 3.0 meq/g など)にそろえるのが結果を比較するのに好都合である。しかし、最高と最低の重合度差が80倍もあり(表1)、カチオン変成時の粘度が試料によって著しく異なるなどのためそろえることができなかった。よって次の様に整理した。

図1は重合度9300、アミノ基密度1.47, 3.35, 8.43 meq/g の3種類のC-PAMについてCSFと汚水濃度に及ぼすその添加量の影響を示した結果である。同様の実験を表1に示す残りのC-PAM 22種についても行った。得られた結果より各重合度ごとに種々のC-PAM濃度についてアミノ基密度の影響を作図することができる。一例として重合度9300の場合を図2に示した。図2より添加量0.1%の場合、アミノ基密度3.0 meq/gについてCSFを読み取ると490 mlで

Fig. 1 Effect of C-PAM on Canadian standard freeness (CSF) and CSF tester white water consistency of unbleached softwood kraft pulp (NUKP). (DP of C-PAM: 9300, amino group (meq/g): ○ 1.47, ● 3.35, △ 8.43)

Fig. 3 Effect of DP of C-PAM on CSF and CSF tester white water consistency of NUKP.

(amino group: 3 meq/g, addition level on pulp (%): ○ 0.02, ● 0.05, △ 0.1, ▲ 0.2, □ 0.3, ■ 0.5)

Fig. 2 Effect of amino group density of C-PAM on CSF and CSF tester white water consistency of NUKP. (DP of C-PAM: 9300, addition level on pulp (%): ○ 0.02, ● 0.05, △ 0.1, ▲ 0.2, □ 0.3, ■ 0.5)

ある。他の重合度についても同様の操作により各添加量、各アミノ基密度における値を読み取ることができる。これらの値を用いてアミノ基密度 3.0 meq/g の場合について、CSF と汙水濃度に及ぼす C-PAM の重合度の影響を図 3 に作図した。図 3 より重合度 20000 の C-PAM 0.1% 加えた場合の CSF は 500 ml である。このようにして、所定の添加量について任意の重合度とアミノ基密度について CSF または汙水濃度の値を得ることができる。

以上の手順にしたがって作図した NUKP に関する C-PAM の添加率 0.05% の場合の CSF と汙水濃度に及ぼす重合度とアミノ基密度の影響を図 4 に示す。

3.2 NUKP に関する結果

NUKP に汙水剤を使用することは少ないであろうが、他のパルプと比較する意味で用いた。なお、C-PAM 添加の影響が大きく現われ、誤差が小さくなると考え通常より過度に叩解した (CSF 365 ml)。

既述のように、C-PAM 0.05% 添加の結果を図 4 に示した。低重合度 (500) で低アミノ基密度 (1.5 meq/g) の C-PAM の効果はきわめて小さく、CSF はわずかに 5 ml 増加した。いずれのアミノ基密度 (1.5 ~ 7.5 meq/g) についても重合度は高い程効果が大きい。

Fig. 4 Effects of DP and charge density of C-PAM on CSF and CSF tester white water consistency of NUKP at an addition level of 0.05% on pulp.

Fig. 5 Effects of DP and charge density of C-PAM on CSF and CSF tester white water consistency of NUKP at an addition level of 0.1% on pulp.

他方、重合度が同じであればアミノ基密度の高い C-PAM 程効果は大きい、その程度は重合度の低い場合に著しく、重合度 50000 ではアミノ基密度の影響はきん少であった。

C-PAM の濃度が 0.1% に高まると傾向が少し変化する (図 5)。図 5 と図 4 との比較でわかるように、重合度の最も低い 500 の場合には CSF はやはりアミノ基密度が高い程大きい、重合度が大きくなるにつれて極大の CSF が得られるアミノ基密度は次第に小さくなり、重合度の最も大きい 50000 では最小となった。CSF に及ぼす重合度の影響は、アミノ基密度の低い場合 (1.5, 3.0 meq/g) には添加量 0.05% と同様の傾向を示すが、アミノ基密度がこれ以上になると高重合度では CSF が低下し始め、中間の重合度に極大が存在するようになる。

以上のような傾向は添加量を 0.3% に増すとさらに顕著に現れる (図 6)。

添加量が 0.5% にもなると低アミノ基密度 (1.5 meq/g) で中程度の重合度 (2500~20000) の小領域では 0.3% の場合より CSF は高くなるが、全体としては CSF 低くなりマイナスの要因の存在を暗示している

Fig. 6 Effects of DP and charge density of C-PAM on CSF and CSF tester white water consistency of NUKP at an addition level of 0.3% on pulp.

Fig. 7 Effects of DP and charge density of C-PAM on CSF and CSF tester white water consistency of NUKP at an addition level of 0.5% on pulp.

(図7)。これは周知のように静電的反発作用であると考えられるが、アミノ基密度が同じであれば高重合度になる程より低添加域で発現することに注目すべきであろう。

現状では汙水剤として0.1%以上添加することはまれであるが、次第に紙力増強剤をも兼ねることも多くなり、また傾向をよりはっきりとつかむため添加量0.5%までの結果を示した。

なお、各図に汙水中の固形分濃度も示したが、CSFの大きいもの程汙水濃度が低い、すなわちワイヤー上の歩留りが高い結果が得られた。

3.3 LBKP に関する結果

添加量0.05, 0.1, 0.3, 0.5%の結果をそれぞれ図8~11に示した。

0.05%添加では重合度、アミノ基密度ともに高い程CSFは大きくなる。NUKPでは重合度が50000のように高いとアミノ基密度の影響はきん少であったが、LBKPでは明瞭に現れている。しかし、添加量が0.1%になると、NUKP 0.05%の結果に似て重合度50000でのアミノ基密度の影響がきん少となり、さらに0.3%, 0.5%と添加量が増すと効果が逆転してアミノ基密度の低いC-PAMがより有効となる。

Fig. 8 Effects of DP and charge density of C-PAM on CSF and CSF tester white water consistency of bleached hardwood kraft pulp (LBKP) at an addition level of 0.05% on pulp.

Fig. 9 Effects of DP and charge density of C-PAM on CSF and CSF tester white water consistency of LBKP at an addition level of 0.1% on pulp.

Fig. 10 Effects of DP and charge density of C-PAM on CSF and CSF tester white water consistency of LBKP at an addition level of 0.3% on pulp.

Fig. 11 Effects of DP and charge density of C-PAM on CSF and CSF tester white water consistency of LBKP at an addition level of 0.5% on pulp.

LBKP と NUKP の結果を比較すると、同一の CSF 向上効果を得るのに LBKP の方が C-PAM を多く必要とするが、重合度とアミノ基密度の影響は大まかにはよく似た傾向を有している。LBKP で C-PAM を多く要するのは NUKP より繊維が細かく、したがって表面積が広いのが主因であろう。

3.4 TMP に関する結果

C-PAM を対パルプ 0.05% および 0.1% 添加した場合は、高重合度で高アミノ基密度の C-PAM 程 TMP の CSF をより多く向上させる (図 12, 13)。これは LBKP の結果と類似している。しかし、C-PAM の添加量が 0.3%, 0.5% と増加した場合にはかなり異なる挙動を示した (図 14, 15)。LBKP では高重合度でアミノ基密度は低い程 CSF の値は大きくなったが、TMP では重合度およびアミノ基密度のそれぞれに関し CSF の最大値を与える極大値が存在した。また、添加率 0.2~0.3% で CSF が急激に上昇することがわかった。換言すれば、NUKP や LBKP では CSF と C-PAM の添加量との関係は単純な放物線となるが、TMP では添加量の低いところで立上りが遅れる。

Fig. 12 Effects of DP and charge density of C-PAM on CSF and CSF tester white water consistency of thermomechanical pulp (TMP) at an addition level of 0.05% on pulp.

Fig. 13 Effects of DP and charge density of C-PAM on CSF and CSF tester white water consistency of TMP at an addition level of 0.1% on pulp.

Fig. 14 Effects of DP and charge density of C-PAM on CSF and CSF tester white water consistency of TMP at an addition level of 0.3% on pulp.

結果の一例として重合度 20000, アミノ基密度 3.0 meq/g の C-PAM の場合を図 16 に示す。同図には汙水濃度の結果も併記した。

TMP では初期に汙水濃度が急激に減少すなわち歩留りが急増しており、これが CSF の立上りの遅れと密接に関連しているようである。

4. 考 察

ポリマー添加による汙水性や歩留りの向上は微細粒子と長繊維、あるいは微細粒子同志の凝集による粗大化に負うものである。カチオン性ポリマー (CP) による主な凝集機構としてこれまでに、(1)パッチモデル^{11)~17)}と(2)架橋作用⁸⁾⁹⁾が提案されており、ポリマーの性能を支配する因子はその分子量と荷電密度である。Stratton¹¹⁾によれば化学構造を含めたその他の因子は余り重要でない。(著者らはポリマーの化学構造が、特に夾雑物の多い系で重要な役割を演ずると考えているが、ここで詳しく述べるほどの結果はまだ得ていない。)

架橋機構は LaMer と Healy により提案された⁸⁾。この説によるとポリマーは最初一部のセグメントにより固体表面に吸着されるが、残りは長いループやテイルとして液中に伸びている。このループやテイルが他の粒子に接触、吸着されて架橋が起る。この現象が次々に起り微細粒子が粗大化して汙水性や歩留りを向上させる。架橋にはループやテイルが長い程好都合であるから、分子量が大で荷電密度の低いポリマーが高い性能を有すると一般にいわれている¹¹⁾¹²⁾。しかし、荷電密度については高い方が良いとする逆の結果もある¹³⁾¹⁴⁾。

他方、パッチモデル機構は荷電密度の高い CP を使用する場合に適用されている。この機構によると、陰荷電を有する固体上に陽荷電密度の高いポリマーが伸びた状態で扁平状に吸着され、その部分がパッチ (つぎ布) 状の陽荷電部を形成する (図 17)。この陽荷電部と固体上に残った陰荷電部が静電的に結合して凝結

Fig. 15 Effects of DP and charge density of C-PAM on CSF and CSF tester white water consistency of TMP at an addition level of 0.5% on pulp.

を起す。この機構では一般にポリマーの分子量の影響はほとんどないとされている。

以上の概念を基礎に実験結果の考察を試みよう。

通常、汙水向上剤の添加量は対固形分 0.05% 程度である。C-PAM 0.05% の添加量では NUKP (図 4), LBKP (図 8), TMP (図 12) いずれについてもアミノ基密度の大小にかかわらず重合度が高い程 CSF の向上も大であった。アミノ基密度が高い場合 (例えば 7.5 meq/g) にも重合度の影響が大きいことは注目に値しよう。アミノ基密度が高いと静電反発のため分子が伸びてポリマーは平らに近い状態で吸着し、したがって主としてパッチモデル機構により凝結が起るといわれて来た。しかし、上述の結果はこの場合でも架橋機構が強く関与していることを示唆している。

パッチモデルはせっけん薄膜中に生じるモザイク作用力の存在を仮定した Goodman¹⁷⁾ の考えを Gregory¹¹⁾ が静電相互作用にまで拡張し図 17 のように具現化したものである。この機構はその後 Sandel ら²⁾,

Fig. 16 Effects of C-PAM on CSF and CSF tester white water consistency of NUKP, LBKP, and TMP. (DP of C-PAM: 20000, amino group: 3.0 meq/g, $\square$ $\blacksquare$ NUKP, $\circ$ $\bullet$ LBKP, $\triangle$ $\blacktriangle$ TMP, solid line: CSF, dotted line: consistency)

Goossens ら⁴⁾, Lindquist ら⁵⁾ によって支持され、現在では一般に受け入れられている。

図 17 はもっともらしいモデル図で一見非常にわかり易い。しかし、この機構ではポリマー分子は電離基間の静電反発により著しく伸びて、固体表面に密着に近い状態で吸着することが前提であるが、モデル図に示されているポリマー分子は決して伸びていない。図のようにポリマーが二次元的のみ屈曲し、平面の状

Fig. 17 Patch model proposed by Gregory.¹¹⁾

態で固体表面にあたかもパッチを当てるように吸着するとは考えにくい。ポリマーが著しく伸びているのであれば、せめて地を這う蛇の形をしているべきでいけば自己矛盾である。

なお、ポリマーイオンは希薄な溶液状態ではランダムに分布するとするのが通説であるが、他にポリマーイオンと対イオンの間に強い静電的引力が作用し、ポリマーイオンの一部がネマチック液晶状に配列し (order 領域)、他の部分ではランダムに分布し (disorder 領域)、両領域が絶えず生成、消滅を繰り返しているとする説もある¹⁸⁾。パッチモデル機構があるとすれば、この説を応用して説明する方が好ましいように思われる。しかし、order 領域が三次元に広がればむしろ架橋機構が適用されるべきである。この説の規則性の動的側面や定量的知見は現在ほとんど未知であるのでこれ以上の考察は行わない。

現状で最も考え易い事はポリマーイオンが三次元的に、すなわち緩い糸まり状で吸着することである。パルプや填料など一般の固体の陰電荷密度は数百 $\text{\AA}^2$ に1個、他方電荷密度の高い CP は $20\sim 30 \text{\AA}^2$ に1個であり後者の値が数十倍高い。固体表面への CP の吸着がある限度以上は静電反発によって起らないのと同じ理由で、1個の糸まり状分子の中ではカチオン基が込み合っているから反発も強く、固体表面に短時間で密着するとは考えにくい。著者らは固体粒子のゼータ電位は CP の添加後迅速にプラス側へ上昇するが、数時間～数日にわたって再びマイナス側へ変化することを見出し、これは液中に伸びたカチオン性セグメントが次第に固体表面へ接近し、平衡に達する過程であると考えた¹⁹⁾。これと良く似た現象は白金電極上に吸着したポリスチレンスルホン酸の挙動にも見られ、吸着層の厚さが平衡に達するまでに1000分以上を必要とする²⁰⁾。均一系におけるポリカチオンとポリアニオンの反応はコロイド滴定²¹⁾に例を見るように、瞬時にしかも多くの場合化学量論的に起るが、一方が固体の場合には平衡に達するまでに相当の時間を要することはきわめて興味深い。また、ポリエチレンイミンのような荷電密度のきわめて高い CP でも、陰性の固体表面上でループやテイルを有することが、ガラスラテックス粒子間の接着力に及ぼす分子量の影響から証明されている²²⁾。

他方、懸濁液の凝集は CP 添加後数分以内に、多くの場合1分以内に起る。このような短時間では、固体表面に吸着した CP は分子量や電荷密度にかかわらず、大なり小なり溶液中に伸びたループやテイルを有すると考えるのが妥当である。すなわち汚水性や歩留りの

向上は CP による橋かけ作用に起因するものである。ただし、固体や CP の性質、組合せ、塩類濃度などの周辺環境、攪拌の大小などの外的要因によりループやテイルの大きさや、それが平衡に達する時間が異なるため実際上種々の現象が見れる。

C-PAM の添加量が0.05%のように低い場合には、NUKP, LBKP, TMP いずれも重合度とアミノ基密度がともに高まる程 CSF は向上した。重合度、アミノ基密度がともに低いと、ループが短く結節点も少ないので粒子を結合させる力が弱く CSF も余り上昇しない。重合度が低くてもアミノ基密度が増すと、ループがさらに短くなる点では架橋に不利であるが、C-PAM 1分子の固体表面で占める面積は増し、結節点が増すのでわずかではあるが CSF が増加する。一方、アミノ基密度は低いが、重合度が増すとループが長く架橋に有利となる。アミノ基密度と重合度がともに高いと結節点が多く、橋かけに与る面積が広く、ループも比較的長いので最も効果が大きい。

C-PAM の添加量が0.1%に増加するといずれのパルプについても CSF は全体に増加するが、重合度とアミノ基密度の影響はパルプの種類によって同一ではない。LBKP と TMP については0.05%の場合と類似の現象、つまり重合度とアミノ基密度が高い程 CSF は大であった。しかし、NUKP では図5からわかるように、最大の CSF が重合度500ではアミノ基密度が最も高い7.5 meq/g で、重合度2500～8000では6 meq/g、重合度20000では3.0～4.5 meq/g、そして最高重合度の50000では最低アミノ基密度1.5 meq/g で得られた。すなわち C-PAM の重合度が高くなるにつれて、アミノ基密度は逆に低い程汚水性を向上させることがわかる。これは NUKP に特有の現象ではなく、C-PAM の添加量を増せば LBKP にも見られる。LBKP に C-PAM 0.3% 添加した結果 (図10) は NUKP に0.1% 添加した結果 (図5) にきわめて近似している。また、TMP についても C-PAM の添加量をさらに増し、例えば0.5%では類似の結果となった (図15)。使用した三者のパルプの表面積は $\text{NUKP} < \text{LBKP} < \text{TMP}$ の順に大きくなる。すなわち表面積が増す程重合度やアミノ基密度に関する類似の傾向が C-PAM の高添加域へ移行するわけである。

以上述べたように、C-PAM の添加量がきわめて低い場合には重合度、アミノ基密度ともに高い方が汚水性や歩留りをより多く向上させるが、添加量が増して来ると最高の CSF、歩留りを得るための C-PAM の構造は次第に重合度あるいはアミノ基密度が低い方へずれて来る。この現象を説明するには汚水性を促進す

る架橋作用とは逆の阻害因子を考えなければならない。これは公知のように静電反発作用といえよう。この静電反発作用は添加量とアミノ基密度が同じであれば、重合度が高い程大きいことに注目すべきである。重合度が高い程ループやテイルが長く液中に伸び、自由度が高いためにカチオンとしての力価が大きいものと思われる。実験的には他の条件が同じであれば、重合度の高い CP 程固体粒子のゼータ電位を強くプラス側へ移行させることによって知ることができる¹⁹⁾²³⁾²⁴⁾。

汚水性や歩留り向上の機構として、大筋としては CP と固体間の静電引力に起因する架橋作用と CP 同志の静電反発による分散作用との兼ね合いにより説明できた。しかし、実験結果を詳細にながめると、C-PAM の添加率 0.5% までの最高の CSF が TMP 670 ml (図 15), NUKP 640 ml (図 6), LBKP 580 ml (図 10) でありパルプによる差異が認められる。また、高重合度 (50000), 高アミノ基密度 (7.5 meq/g) の C-PAM を対パルプ 0.5% 添加すると BKP では分散作用が強く、CSF が無添加の場合よりも小さくなるが (図 11), UKP (図 7) や TMP (図 15) ではそのようなことはない。同様の傾向は Lapin²⁵⁾ も見出し、パルプの汚過時間に及ぼす PEI の影響において、BKP では GP や UKP にくらべ低下率が小さいと述べている。

これらの事実は汚水性や歩留り作用にパルプの表面の性質もまた深く関与していることを暗示している。したがって、サイズ剤添加の有無や多寡、填料その他の副資材の存在によっても汚水性や歩留りに及ぼす CP の影響は変化する。さらに白水中に溶解した無機物や有機物の種類や濃度も考慮しなければならない。静的なテーブルテストの結果が動的な現場にそのまま適用できないことは周知のとおりである。

本報告は紙料の汚水性、歩留りに及ぼす CP の基礎的作用機構を明らかにし、その改良、合理的な使用方法に関する指針を得ようとしたものである。

5. 結 論

重合度の異なる 5 種類 (610~49000) のポリアクリルアミドについてホフマン分解を行い、それぞれアミノ基密度の異なるカチオン性ポリアクリルアミド (C-PAM) 5 種類 (1.4~8.6 meq/g), 合計 25 種類を合成した。パルプとして NUKP, LBKP, TMP を用い、その汚水性および汚水濃度におよぼす C-PAM の重合度とアミノ基密度の影響を検討し、次の結論を得た。

(1) C-PAM の添加率が低い場合、例えば対パルプ

0.05% ではないずれのパルプに対しても重合度とアミノ基密度がともに高まる程、CSF はより多く向上した。CSF の向上が大きい程汚水濃度は減少した。

(2) C-PAM のパルプに対する添加率が増すにしたがって、最高の CSF や歩留りを得るための C-PAM の構造は次第に低重合度あるいは低アミノ基密度へ移行した。

(3) この現象は C-PAM による相反する二つの作用、すなわち汚水性を促進する架橋作用と、阻害する静電反発作用との兼ね合いにより説明できる。他の条件が同じであれば、C-PAM の重合度が高い程架橋作用は大きい反面、濃度増大につれて顕在化する静電反発作用がより低い添加率で起きる。

謝 辞

本研究に際し、実験の一部を熱心に遂行された九州大学農学部(卒)上原直人君に対し、あつく感謝の意を表します。

文 献

- 1) J. Gregory : J. Colloid Interface Sci., 42(2), 448 (1973)
- 2) L. S. Sandel and P. Luner : J. Applied Polymer Sci., 18(8), 2075 (1974)
- 3) 永澤 満, 滝澤 章監修, “高分子水処理剤” 地人書館, 1976, p.170
- 4) J. W. S. Goossens and P. Luner : Tappi, 59(2), 89 (1976)
- 5) G. M. Lindquist and R. A. Stratton : J. Colloid Interface Sci., 55(1), 45 (1976)
- 6) M. D. Sikora and R. A. Stratton : Tappi, 64(11), 97 (1981)
- 7) Liu Jun-tai : Tappi J., 69(2), 86 (1986)
- 8) V. K. LaMer and T. W. Healy : Rev. Pure Applied Chem., 13, 112 (1963)
- 9) J. Böhm and P. Luner : “製紙における繊維と水の化学 II” 中外産業調査会, 1979, p.217
- 10) J. E. Unbehend : Tappi, 59(10), 74 (1976)
- 11) R. A. Stratton : Tappi, 66(8), 141 (1983)
- 12) 西川一哉, 高橋昭之介 : 紙パ技協誌, 34(8), 568 (1980)
- 13) J. M. Urick and B. D. Fisher : Tappi, 59(10), 78 (1976)
- 14) 川村正明, 左近義武 : 紙パ技タイムス, 24(3), 62 (1981)
- 15) 田中浩雄, 千手諒一 : 高分子論文集, 33(6), 309

- (1976) ; 田中浩雄, 鈴木恭治, 千手諒一: 紙パ技協誌, 30(7), 392 (1976)
- 16) 鈴木恭治, 黒木 薫: 木材学会誌, 29(9), 586 (1983)
- 17) J. E. Goodman: Disc. Faraday Soc., 42, 64 (1966)
- 18) 大久保恒夫: MOL, 20(2), 78 (1983) ; 化学の領域, 37(10), 779 (1983)
- 19) H. Tanaka, "Papermaking Raw Materials" ed. by V. W. Punton, Mechanical Engineering Publications, London, 1985, p. 841
- 20) 高橋 彰ら: 第37回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, 岩手, 1984, p. 114 ; 界面電気講演会資料, 名古屋, 1985, p. 8
- 21) 千手諒一, "コロイド滴定法" 南江堂, 1969
- 22) R. H. Pelton: Tappi J., 67(9), 116 (1984)
- 23) T. Lindström et al.: Tappi, 57(12), 94 (1974)
- 24) F. Onabe: J. Applied Polymer Sci., 22(12), 3495 (1978)
- 25) V. V. Lapin: Zellstoff u. Papier, 24(9), 260 (1975)
- (受理: 61. 7. 26)