カチオン性ポリマーのセルロース繊維細孔への浸透

九州大学農学部 田中 浩雄, 山川 一秀^{*2}

Penetration of Cationic Polymer into Pores of Cellulose Fibers

Hiroo Tanaka and Kazuhide Yamakawa

Department of Forest Products, Kyushu University

Cationic polyacrylamide (C-PAM) with the charge density of 2.1 meq/g and the degree of polymerization of 5650 was prepared by the modified Hofmann reaction of PAM. C-PAM was slightly dansylated (fluorescently labeled) in a homogeneous system using aqueous dimethylformamide as solvent. The fluorescent labeling had no effect on the adsorptibility of C-PAM on cellulose fibers.

The adsorption of C-PAM or dansylated C-PAM (DC-PAM) reached the saturation level after only a few days when the concentration of electrolyte was high whereas that continued even after 10 days when the concentration of electrolyte was low. The pre-adsorbed DC-PAM on fibers was exchanged by C-PAM. The exchange reactions proceeded quite rapidly when the contact time between fibers and DC-PAM was short. The exchange became more difficult with increasing contact time. In conclusion, the presented results show that cationic polymer can gradually walk into the pores of fibers by vermiculation.

Keywords : Cationic polymer, Fluorescently labeled polymer, Adsorption, Polymer exchange reaction, Penetration

1. 緒 言

紙力増強剤、汙水・歩留向上剤としてカチオン性ポリマー (CP) が広く利用されている。CP が有効に機能するには先ず繊維や填料に吸着されねばならない。CP とパルプとの間には電気的引力が作用するので、その吸着は速やかに、しかも強固に起こると考えられる。CP の機能発現上の重要な特性は分子量と荷電密度である。一般に荷電密度の高いポリマーは固体表面に偏平に近い状態で吸着し、荷電密度の低いポリマーは分子のところどころで表面に結合するが、その他の部分は液中に伸びてゆらゆらしている。液中に伸びた

分子の両端はテイル、その他の部分はループと呼ばれる。荷電密度の高いポリマーも溶液のイオン強度が大きくなると解離が抑制されてテイルやループを持つようになる。これらの現象を基礎概念として、ポリマーによる凝集、分散、汙水、歩留などの機構が論議され、多くの研究が報告されている。また総説や著書も相当数に達している^{1)~5)}。しかし、ポリマーの有効性が工場によって異なるなどの原因不明の現象が起こることもしばしばであり、作用機構が十分に明らかにされたとはいえない。

作用機構をより良く理解し、より有効に利用する方法を探るには、吸着後のポリマーの挙動を明らかにすることも重要である。吸着後の挙動は、(1)固体表面におけるポリマーのコンホメーション変化、(2)ポリマーの固体間転移、(3)ポリマーの細孔中への進入、に分けて考察するのが便利であろう。(1)に関する知見はポリ

^{*1} この報告の一部は第 56 回紙パルプ研究発表会 (平成元年 6 月) にて発表した。

^{*2} 現: 大王製紙(株)三島工場

マーによる架橋の効果を最大限に引き出す為に特に添加場所の選定上重要である。(2)は製紙が長繊維、微細繊維、填料など表面の性質や大きさの異なる原料混合系で行われ、またマシンのスピードアップによるシェアーの高まりとともに重要性を増している。これについては別報で延べることにしたい。(3)は約40-60%の白水系循環紙料の挙動や回収古紙の劣化防止策を見出す上から興味深い。

アニオン性表面におけるCPのコンホメーション変化は数十分に渡って持続するが、歩留や汙水性に重大な影響を与える部分は数分以内に起こることが明らかにされつつある^{6)~9)}。しかし、アニオン性表面に吸着されたCPが繊維細孔壁を伝って奥深くまで浸透出来るかどうかについては、その可能性を指摘した著者らの報告^{10),11)}以外には見当らない。前報^{10),11)}では純水が用いられたので、本報告では製紙白水と同程度のイオン強度の中で行った結果を中心に述べる。

2. 実 験

2.1 試 料

カチオン性ポリアクリルアミド (C-PAM) : アクリルアミドの水溶液 (200 g/1.9 l) を窒素気流下、50℃に保ち、これにイソプロパノール 50 ml および K₂S₂O₈ 水溶液 (3.5 g/50 ml) を加え 1.5 時間重合を行った。粘度法による PAM の分子量は 40 万であった。

前報¹²⁾に準じ PAM : NaOCl : コリンクロライド = 1 : 0.3 : 0.6 のモル比, NaOH 0.2 mol/kg の存在下、20℃、2 時間ホフマン反応を行った。わずかに残存している活性塩素を Na₂SO₃ で十分に還元、3 NHCl で中和した後、イソプロパノールに投入してポリマーを分離した。さらにポリマー水溶液-イソプロパノール沈澱を 2 回繰り返して精製した。その結果式(1)に示す 1 級と 4 級アミノ基を有する C-PAM が得られた。

C-PAM の蛍光標識 : 式(2)に示すように 1 級アミノ基のダンシル化により蛍光標識した。5% C-PAM 100 g を強くかきまぜながらジメチルホルムアミド (DMF) 50 ml をポリマーの沈澱が生じないようにゆっくり添加した。この際、少し発熱するので室温付近まで冷却した。これを激しくかきまぜながら 1 N Na₂CO₃ 2 ml を加えた後、ダンシルクロライドの DMF 溶液 (100 mg/5 ml) を 5~10 分かけて滴下した。そのまま 20~30 分搅拌を続けると黄色が希薄になる。これにメチルレッド数滴を加え、良く冷却した 1 N HCl で液がかすかに赤味を呈するまで中和した。C-PAM の場合と同様に、ポリマー水溶液-イソプロパノール投入沈澱を 3 回繰り返して精製した。なお、DMF を加えるのは反応を終始均一系で行う為である。

蛍光標識した C-PAM (DC-PAM) の最大励起波長は 333 nm, 最大蛍光波長は 538 nm であった。これらの波長を使って DC-PAM の検量線を作製した。検量線は良好な直線となった。

なお、1 級アミノ基は未変成のアמיד基に隣接するとラクタムを生成することが知られているので¹³⁾, C-PAM 及び DC-PAM の 0.5% 水溶液 (pH 6) を 50℃、3 時間加熱、安定化して実験に供した。

ポリマーの荷電密度はコロイド滴定¹⁴⁾により求めた。C-PAM 及び DC-PAM の重合度は、これらの極限粘度 (1 N NaNO₃ 中) が PAM のそれとほぼ同じだったので、PAM の重合度と同一であるとみなした。C-PAM と DC-PAM の特性値を表 1 に示す。

バルブ : 市販の LBKP を CSF 450 ml まで叩解して用いた。

Table 1 Properties of C-PAM and DC-PAM

	Charge density (meq/g)	Degree of polymerization
C-PAM	2.11	5,650
DC-PAM	2.06	5,650

2.2 吸着実験法

まずLBKPを純水に分散して濃度1%のスラリーを得た。これに各種濃度のNaCl水溶液と0.05%DC-PAM水溶液を加えパルプ濃度が0.5%になるようにした。NaCl濃度は0 N, 0.001 N, 0.002 N, 0.01 N, 0.05 N, 0.1 Nの6種類としたが、DC-PAMは常に対パルプ6%であった。このようにして調製した懸濁液をシェーカー（ヤマト科学SA-31型）を用いて穏やかに室温（22±2℃）で振とうした。所定時間後にガラスフィルタでパルプを汙別、ガラス栓で圧搾後、湿潤パルプを秤量・乾燥した。パルプ及び汙液中の窒素含量をケルダール法で測定し、湿潤パルプに含まれていた液中の窒素量を補正して吸着量を求めた。

2.3 ポリマー交換反応の実験法

2.3.1 DC-PAMを飽和させた場合

前節に準じパルプ濃度0.5%、DC-PAM対パルプ8%、及び各種濃度（0 N, 0.002 N, 0.01 N, 0.05 N, 0.1 N）のNaClを含む懸濁液50 mlを調製した。これを10日間振とうした後、パルプを汉別、汉液の蛍光を測定した。パルプは分散媒と同じ濃度のNaCl水溶液で汉液に蛍光が無くなるまで洗浄した。洗浄に要したNaCl水溶液は50～70 mlであった。洗浄後、所定濃度のNaCl水溶液を用いて1%パルプスラリーを調製した。これに蛍光を有しない0.3% C-PAM（パルプスラリーと同じ濃度のNaClを含む）の同量を良く振とうしながら添加した。所定時間ごとに約5 mlを採取し、孔径3ミクロンのニトロセルロース膜（アドバンテックA 300 A 025 A）で汉過し、汉液の蛍光を測定した。

2.3.2 DC-PAMを対パルプ0.5%添加した場合

LBKPを純水に分散して2%液を得た。これに同量の0.02 N NaCl水溶液を加え、パルプ濃度1%、NaCl濃度0.01 Nとした。別にNaCl（0.01 N）とDC-PAM（0.005%）を含む水溶液を調製し、前記のパルプスラリーに同量添加した。なお、NaCl 0.01 Nは日本の現場白水の平均的イオン強度に近似する¹⁵⁾。上記の試料液を5個調製し、5分、1時間、20時間、7日間及び20日間振とうした。各時間後にそれぞれパルプを汉過、洗浄し、以後前節で述べたのと同じ方法で交換反応を追跡した。実験は常に0.01 N NaCl中で行った。

2.3.3 交換率（DC-PAMの脱離率）の計算

DC-PAMの添加量（濃度）と検量線よりDC-PAMがパルプに全く吸着しないと仮定した場合の蛍光強度（A）が求められる。汉液の蛍光強度（B）は実測する。従って、（A-B）はDC-PAMがパルプから100%脱離した時の蛍光強度となる。交換反応時の所定時間に得た汉液の蛍光強度（C）を測定する。なお、蛍光標

識しないC-PAMも若干の蛍光を発するので、その検量線から汉液中のC-PAM濃度に相当する蛍光強度（D）を読み取る。（C-D）はパルプから脱離したDC-PAMの蛍光強度に相当する。よってDC-PAMの脱離率を次式より計算した。

$$\text{脱離率} = \frac{C-D}{A-B} \times 100$$

2.3.4 DC-PAMの粘度測定

溶液中におけるDC-PAM分子の拡がりの尺度として動粘度を用いた。30 ppm DC-PAMの粘度を各種NaCl濃度（0 N, 0.001 N, 0.002 N, 0.01 N, 0.05 N, 0.1 N）で、ウベローデ型粘度計を用いて25℃で測定した¹⁶⁾。

3. 結果と考察

3.1 C-PAM及びDC-PAMのパルプへの吸着：塩濃度の影響

各種NaCl濃度におけるC-PAM及びDC-PAMの吸着量の時間的変化を図1に示す。いずれの塩濃度においてもC-PAMとDC-PAMの吸着性に差は認められない。すなわちC-PAMのダンシル化（蛍光標識）によって、ポリマーのパルプへの吸着性は変化しない。これはダンシル基の置換度が0.005以下できわめて低い為であろう。しかし、蛍光分析法の精度は非常に高いので、置換度が低くても分析上何ら支障はなかった。このように蛍光標識の有無により定着性に变化がないことは次節で述べるポリマー交換反応を行う上できわめて好都合である。

図1から求めた飽和吸着量と塩濃度の関係を図2に示す。C-PAM及びDC-PAMのパルプへの吸着量はNaCl濃度の上昇につれて増加するが、NaCl 0.01 Nで極大に達し、それ以上の濃度になると低下した。吸着量が增大するのは解離基間の反発作用の抑制によりポリマーがコイル状となり、(1)吸着層の厚さが大きくなること、(2)パルプのより小さい孔中へ進入出来ることによる。極大の後、吸着量が減少するのはパルプーポリマー間の静電引力が減退し、ポリマーの運動エネルギーに勝てなくなるからである。本研究ではポリマー吸着の極大はNaCl 0.01 N付近にあったが、これはポリマーの分子量や荷電密度により変化すると考えられる。

図1において注目すべきことは、パルプへのCPの吸着量が長期に渡って増大し続けることである。Pelton¹⁷⁾は約1時間後飽和に達すると述べているが、これは著者らを含め一般に信じられて来たように思われる。0.1 Nや0.05 Nの比較的高い塩濃度では数日で

Fig. 1 Adsorption of C-PAM and DC-PAM onto cellulose fibers under various NaCl concentration.
Fibers 0.5%, pH 5.5 ± 0.3 , $22 \pm 2^\circ\text{C}$
NaCl: $\triangle$ $\blacktriangle$ 0 N, $\circ$ $\bullet$ 0.001 N, ∇ $\blacktriangledown$ 0.002 N,
 $\square$ $\blacksquare$ 0.01 N, $\circ$ $\bullet$ 0.05 N, $\diamond$ $\blacklozenge$ 0.1 N.
open marks; C-PAM, filled marks;
DC-PAM

Fig. 2 Effect of NaCl concentration on adsorption of C-PAM and DC-PAM onto cellulose fibers.

ほぼ飽和に達するが、低い塩濃度では10日を過ぎても吸着量は引き続き増大する結果となった。この現象は水溶液中における高分子の拡がりとは深く関連していると考えられる。

DC-PAMの動粘度とNaCl濃度の関係を図3に示す。塩濃度の増加につれて動粘度は急激に減少し、高分子のコイル状態はよりコンパクトに、換言すれば高分子の慣性半径が小さくなるのが分かる。分子量が小さいとパルプ細孔への進入が容易であるから、比較的高速やかに飽和に達することは良く知られた事実であ

Fig. 3 Effect of NaCl concentration on kinematic viscosity of DC-PAM at 25°C .
DC-PAM 30 ppm, The kinematic viscosity of water is 0.893 cSt (centistokes) at 25°C .

る¹⁸⁾。

塩濃度が低い場合、吸着量の増大が長期間持続するのはポリマーがパルプ細孔中へ次第に進入することによると考えられる。しかし、細孔内部へのポリマーの進入は孔中の泳動によるのか、孔壁上のぜん動運動によるのかは以上の実験結果からは分からない。

Fig. 4 Fraction of desorbed DC-PAM on cellulose fibers at various NaCl concentration.

Fibers 0.5%, DC-PAM almost saturation on fibers (see Fig. 1), C-PAM 300 mg/g on fibers, pH 5.5 ± 0.3 , $22 \pm 2^\circ\text{C}$,

NaCl : ○ 0 N, ● 0.002 N, △ 0.01 N, ▲ 0.1 N.

3.2 パルプに吸着したポリマーの交換反応

3.2.1 DC-PAM をパルプに飽和させた場合

パルプに対し 8% の DC-PAM を加え, 10 日間振とうしてほぼ吸着平衡に達せしめた後, C-PAM との交換反応を調べた。結果を図 4 に示す。

NaCl 0.01 N までは塩濃度が増すにつれてポリマー交換反応は起こり易くなった。これはパルプ・ポリマー間の静電引力が弱まることに起因するのであろう。更に塩濃度が高くなると交換反応は起こり難くなった。これは塩濃度が高い程ポリマーがより縮まり, 繊維細孔の深部まで進入しているからであろう。

中性ポリマーについては小さい分子が大きい分子に置き換わることが良く知られている^{19),20)}。しかし, 高分子電解質の固体表面における交換反応の報告はきわめて少ない。Bain ら²¹⁾ は硫酸バリウムに対するポリアクリル酸やカルボキシメチルセルロースの吸着は低い分子量部で優先的に起こるが, 71 日後でも高い分子量部に置換されなかったと述べている。同様の報告が Adam ら²²⁾, Wright ら²³⁾ によってもなされている。固体表面と反対符号の高分子電解質は偏平な形で吸着され, その結合力は非常に強いとする考えが一般的である。本研究で使用したカチオン性ポリマー (CP) の荷電密度は 2.1 meq/g (置換度に直すと約 0.2) で余り高いとはいえないが, 比較的容易に交換反応が起こる事実は大変興味深い。アニオン性表面に吸着した CP は表面にがっちりとは結合するのではなく, かなり動的状

態にあることがうかがわれる。

3.2.2 DC-PAM を対パルプ 0.5% 吸着させた場合

前節までに CP のパルプへの吸着は長時間持続すること, また CP はパルプ表面で動的状態にあることを述べた。従って, CP はアニオン性の表面をぜん動運動により移動出来ることが暗示される。これを証明する為に DC-PAM の吸着量を飽和吸着量よりずっと低い対パルプ 0.5% に下げて交換反応を行った。図 1 より分かるように, この条件ではポリマーは混合と同時にほぼ 100% 吸着される。実際に混合 1 分後の滲液にはポリマーが検出されなかった。

CP が繊維細孔壁をぜん動運動しながら奥深く浸透するのであれば, パルプと DC-PAM の接触時間を長くする程, 交換反応は起こり難くなるはずである。このような観点から行った実験結果を図 5 に示す。なお, NaCl 濃度は全て 0.01 N としたが, これはポリマーが吸着され易く (図 2), 交換もされ易く (図 4), しかも製紙白水の平均的イオン強度に近い値であるなどの理由による。

DC-PAM とパルプとの接触時間が 5 分の場合, ポリマー交換 (DC-PAM の脱離) は著しく容易で, 1 時間後に 45%, 13 日後には 90% 以上に達した。接触時間が長くなるにつれて交換反応は起こり難くなり, 20 日間の場合, 1 時間後に 7%, 13 日後に 30% しか脱離しなかった。

接触時間とともに交換反応が起こり難くなる原因と

Fig. 5 Effect of time between adsorption and displacement on polymer exchange reaction on cellulose fibers.

Fibers 0.5%, DC-PAM 5 mg/g on fibers, C-PAM 300 mg/g on fibers, pH 5.5 ± 0.3 , $22 \pm 2^\circ\text{C}$,

Time between adsorption and displacement :

● 5 min., ○ 1 hr., ■ 20 hr., □ 7 days, ▲ 20 days.

して、ポリマーの細孔中への這入以外に表面上におけるポリマーのコンホメーションの変化が考えられる。すなわち、吸着の当初ポリマーは糸まり状態で吸着されるので表面との結合点が少ない。従って交換され易い。時間の経過につれてポリマーは固体表面に潰れながら広がり、結合点を増やすので、内部に這入しなくても当然交換され難くなる。

DC-PAM とパルプとの接触時間が短い間はこの影響はきわめて大きいと予想される。しかし、アニオン性表面における CP のコンホメーション変化は数〜数十分で平衡に達する。著者⁶⁾は微細繊維やポリスチレンラテックスに CP を添加するとゼータ電位 (ZP) は急激にプラス側に大きくなるが、再び次第にマイナス側に移行し、ポリマーの吸着量が飽和量より少ない場合、ZP は 30-40 分後に一定に達することを報告した。これをポリマーのコンホメーションが平衡に達する時間と述べた。さらに Dual Polymer System における微細繊維の歩留が CP 添加からアニオン性ポリマーを加えるまでの時間が 5 分までは急激に減少するが、それ以後余り変化しないことからコンホメーション変化の大部分は 5 分以内に起こると考えた^{6), 24)}。Wågberg ら⁷⁾はパルプへの C-PAM の吸着速度とそれに伴う対イオン (Br^+) の液中への遊離速度のずれからコンホメーションの変化を論じ、数分後にはほぼ平衡に達すると述べている。その他 Mühle⁸⁾は PAM によるガラスビーズの、Smith ら⁹⁾は硫酸マグネシウムの接着力の変化から PAM のコンホメーション変化は

3~5 分で平衡に達すると報告した。

以上のことから、ポリマーの固体表面における分子形態の変化は数分以内にほぼ完了すると考えられよう。従って、本研究結果(図 5)のように DC-PAM とパルプとの接触時間が 20 日間に達しても交換反応がなお遅くなり続けることから、CP はアニオン性表面を比較的容易に移動でき、長時間に渡って繊維細孔内部へ浸透して行くと考えるのが妥当であろう。繊維のアニオン部とポリマーのカチオン部の結合は出来たり、切れたりする動的状態にあるといえる。

4. 結 論

- (1) セルロース繊維へのカチオン性ポリマー (CP) の吸着は塩類濃度が高いと数日で飽和に達するが、低いと 10 日を過ぎてもお持続して起った。
- (2) 繊維に一旦吸着した CP も別の CP によって置換された。
- (3) CP は繊維細孔内へぜん動運動によって浸透し得ることが示唆された。

謝 辞

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金 (一般研究 (B)), 課題番号 63470119, 研究代表者 田中浩雄) による。

文 献

- 1) Lindström, T.: "Fundamentals of Papermaking" ed. by Baker, C. F. and Punton, V. M.,

- Mech. Eng. Pub., London, 1989, p.311
- 2) "Paulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology" Third ed., Vol III. ed by Casey, J. P., Wiley, New York, 1981 ; (日本語訳) 大江礼三郎 : "紙およびパルプ, 製紙の化学と技術" 第3巻, 中外産業調査会, 1983
 - 3) 山田 博 : "製紙工程の界面動電現象" 紙業タイムス社, 1979
 - 4) Cohen Stuart, M. A. et al. : Adv. Coll. Interface Sci., **24**, 143 (1986)
 - 5) 高橋 彰 : 表面 **23**, 158 (1985)
 - 6) Tanaka, H. : "Papermaking Raw Materials" ed. by Punton, V. W., Mech. Eng. Pub., London, 1985, p.841
 - 7) Wågberg, L. et al. : Colloids and Surfaces, **31**, 119 (1988)
 - 8) Mühle, K. : *ibid.*, **22**, 249 (1987) ; Mühle, K. : Colloids Polymer Sci., **263**, 660 (1985)
 - 9) Smith, D. K. W. and Kitchener, J. A. : Chem. Eng. Sci., **33**, 1631 (1978)
 - 10) Tanaka, H. et al. : J. Coll. Interface Sci., **134**, 229 (1990)
 - 11) Tanaka, H. and Ödberg. L. : "Fundamentals of Papermaking" ed. by Baker, C. F. and Punton, V. M., Mech. Eng. Pub., London, 1989, p.453
 - 12) Tanaka, H. and Ödberg. L. : J. Polym. Sci. Chem. **27**, 4329 (1989)
 - 13) 鈴木恭治, 黒木 薫 : 木材学会誌, **29**, 586 (1983)
 - 14) 千手諒一 : "コロイド滴定法" 南江堂, 1969
 - 15) 田中浩雄 : 紙パ技協誌, **38**, 645, 844 (1984)
 - 16) JIS Z 8803
 - 17) Pelton, R. H. : J. Coll. Interface Sci., **111**, 475 (1986)
 - 18) Wågberg, L. et al. : Colloids and Surfaces, **27**, 163 (1987)
 - 19) Roe, R. J. : "Adhesion and Adsorption of Polymers, Part B" ed. by Lee, L. H., New York, London, 1980, p.629
 - 20) Botham, R. and Thies, C. : J. Polym. Sci., Polym. Symp. **C 30**, 369 (1970)
 - 21) Bain, D. R. et al. : J. Coll. Interface Sci., **88**, 467 (1982)
 - 22) Adam, V. S. and Robb, I. D. : J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. **79**, 2745 (1983)
 - 23) Wright, J. A. et al. : Colloids and Surfaces. **24**, 249 (1987)
 - 24) Kitamura, M. et al. : Preprint for ISWPC, Tsukuba, 1983, Vol.3, p.124

(受理 : '90. 1.18)