N-クロロポリアクリルアミドの紙力増強効果

九州大学農学部 陳 少 平, 田中 浩雄

Effects of N-Chloropolyacrylamide on Improvement of Paper Strength

Shao-ping Chen and Hiroo Tanaka

Department of Forest Products, Kyushu University

N-Chlorination of polyacrylamide (PAM, 0.5%) with NaOCl was maximized after 3~4 h at 5°C and after 15~20 min at 25°C. The lower the addition level of NaOCl, the easier the N-chlorination occurred, contrary to those of low molecular amides. This phenomenon was explained by the formation of amino and carboxyl groups, and the electrostatic repulsive forces between -CONCl and ClO^- . The maximum level of N-chlorination was 63% based on NaOCl when 10 molar % of NaOCl to the carbamoyl group was applied to an aqueous solution of PAM.

The effect of N-chlorinated PAM (N-Cl-PAM) on paper strength was compared with that of an anionic PAM (A-PAM) with the same molecular weight (7.25×10^5). Polydimethyldiallylammonium chloride (PDMDAAC) was added as a retention aid for N-Cl-PAM and A-PAM at the level of 0.1% or 0.2% on pulp. Handsheets showed an increase in dry tensile strength, for example, of 46% by the addition of N-Cl-PAM at 0.5% level based on dry pulp at slightly alkaline conditions, while of only 25% in the case of A-PAM under the same adsorption rate (77%). When N-Cl-PAM was employed at slightly acidic conditions, the retention of N-Cl-PAM reached to 90% even if the retention aid was not present, and an increase in strength was 44%. It was suggested that the paper strength was greatly improved by the formation of covalent bonds to some extent.

Keywords : Polyacrylamide, N-Chlorination, N-Chloropolyacrylamide, Paper strength agent, Wet Paper strength, Adsorption

1. 緒 言

製紙原料として機械パルプ、広葉樹パルプ、古紙パルプ、填料の比率が増している。これは、資源の活用と環境保全の面では好ましいが、紙の強度の点では不利である。これを改善するために、紙力増強剤が利用されている。紙力増強剤はでんぷん系とポリアクリルアミド (PAM) 系に大別されるが、本研究では PAM を取り扱った。

PAM 系紙力増強剤は 1955 年代に先ずアニオン系 (A-PAM) が工業的に開発され、これは現在でも過

半を占めているが、漸減しており代りにカチオン性 PAM (C-PAM) が漸増している。C-PAM では最近の傾向として Mannich 変性 PAM の使用比率は低下し、種々のカチオン性モノマーとの共重合 PAM の使用比率が伸びている。これらの紙力増強剤ではカルバモイル基 (CB 基) とセルロース水酸基との水素結合を期待したものであるため、紙力向上効果は A-PAM と類似している。また、湿潤強度の向上はほとんど期待できない。紙の乾、湿強度を向上させるには、繊維表面で共有結合をつくる方法、つまり、“反応性高分子”を利用するのが有利である。しかし、多くの

添加剤, 結合増加処理が工夫されているが, 工業的に価値のあるものはあまりない^{1)~3)}。

PAMにNaOClを加えると, CB基が容易にクロル化され, N-クロロポリアクリルアミド(N-Cl-PAM)が得られる。このN-Cl-PAMは引続き進行するHofmann転位(カチオン変成)の初期反応として興味深いので, 主としてアミノ基の生成を意識して, いろいろな条件下でPAMのN-Cl化反応が研究された^{4),5)}。本研究では, 反応の過程で生成する極めて反応性に富む中間体(イソシアネード基など)に注目して, N-Cl-PAMの紙力増強効果を詳しく検討した。反応は5℃及び常温下で行い, その紙力効果をA-PAMのそれと比較した。

2. 実 験

2.1 試 料

PAMは $K_2S_2O_8-(CH_3)_2CHOH$ を重合開始剤として10%のアクリルアミド水溶液に窒素ガスを吹き込みながら, 50℃2時間重合させて合成した。ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC), (2.7参照)により測定した分子量は 7.25×10^5 であった。NaOClは7N NaOH水溶液を冷却しつつ, 塩素ガスを吸収させて自製した。パルプはLBKPをCSF 410 mlまで叩解して用いた。

2.2 PAMのN-Cl化の追跡

所定濃度のNaOClとNaOHの混合溶液を調製し, 5℃または25℃に保つ。同じ温度の0.5%PAM水溶液15mlを激しくかきまぜながら, 上記のNaOCl溶液15mlを1~2分の間に滴下する。反応度の追跡は, (1)全活性塩素(T-Cl)の定量を常法に従ってヨード法により⁶⁾, (2)N-Cl基の定量を2%のマロン酸エチル5mlでNaOClを消去した後, ヨード法により行った⁷⁾。(3)-NH₂基, -COOH基はコロイド滴定法⁸⁾によって測定した。その結果を図1~3に示す。

2.3 N-Cl-PAMの調製

図1~3を参照し, PAMのN-Cl化率が極大のところ, (a)還元しない場合は反応液をそのまま素早く, (b)還元する場合は遊離のNaOClと当量のマロン酸エチル或は亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加え, 1分間反応させて, NaOClを消去後すぐ使用した。

2.4 抄 紙 法

(a) 弱アルカリ性抄紙: N-Cl-PAMの定着助剤としてポリジメチルジアリルアンモニウムクロリド(PDMAAC)を使用した。所定温度の1.2%パルプスラリー(pH 7.3) 1,000 mlをかきまぜながら, 0.1% PDMAACを対パルプ0.1%又は0.2%添加

した。これに実験2.3で調製したN-Cl-PAM溶液24gを加え(pH 8.8), HClでpH 7.5として常法に従って手抄きした。

(b) 弱酸性抄紙: 所定温度で(a)と同じパルプをpH 4.5にして, 実験2.3で調整したN-Cl-PAM溶液24gを添加し(pH 5.0), 常法によるシートを作製した。

(c) 比較のため, PAMの加水分解によりカルボキシル基を13%にしたA-PAMを紙力増強剤として用い, (a)と同様に或はPDMAACの代りにAlumを定着剤として手抄き紙を作製した。

2.5 紙 力 試 験

破裂強さ, 乾燥引張り強さ, 湿潤引張り強さはそれぞれJIS P 8112, P 8113, P 8135に従って行った。その結果を図4~6, 表2~3に示す。

2.6 シートの窒素含有量

ケルダール法⁹⁾により求めた。PDMAACを添加した場合のN-Cl-PAMの定着率は, 予めPDMAACのみを添加した紙の窒素量を測り, これを全体の窒素量から差引いて求めた。

2.7 N-Cl-PAMのGPCによる分子量測定

先ず, 各種N-Cl-PAMの活性塩素をNaHSO₃で還元した後, 希塩酸を用いてpH 7.5にした。これと0.6 MCH₃COOH, 0.6 MCH₃COONa混合液を等量混ぜ, GPCサンプルとした。ガラムはTSK G 6000 PW_{XL}とTSK G 3000 PW_{XL}を直列に連結し, 展開溶媒として0.3 MCH₃COOH, 0.3 MCH₃COONa混合液を流速0.6 ml/minで流した。標準物質に分子量分布の狭いポリエチレンオキサ이드(東ソー製)7種(分子量: 8.85×10^5 , 5.1×10^5 , 3.4×10^5 , 1.7×10^5 , 9.5×10^4 , 4.6×10^4 , 2.6×10^4)を用いて, スーパーコントローラ(東ソーSC-8020)により解析した。

3. 結果と考察

3.1 PAMのN-Cl化反応

PAMのN-Cl化反応の例を図1~3に示す。これらの図より, 添加したNaOClの量が多い程N-Cl基の絶対量は多くなることが分かる。しかし, NaOClに対するN-Cl化率はNaOClの添加量が少ない程高く, 対カルバモイル基11モル%で63%, 31モル%で52%, 51モル%で38%となった。図1~3を一見して分かるように, N-Cl化の進行とともにカルボキシル基(1式)¹⁰⁾とアミノ基(2式)¹⁰⁾も増加し, NaOClの添加率が高い程多い。N-Cl化極大における両者の合計はNaOClの添加率が11モル%の場合CB基の5%, 31モル%で11%, 51モル%で19%である。よって, NaOClの添加率が多くなるとN-Cl化率が低下する

原因の一つはこれらの官能基の生成に求めることができる。

しかし、N-Cl 化極大点で、NaOCl の残存率は NaOCl の添加率が高い程大きい。即ち、11 モル% で添加した NaOCl の 5%、31 モル% で 11%、51 モル% で 25% であるので、上記の N-Cl 化率の差異をアミノ基とカルバモイル基の生成のみに求めることには無理がある。その他の原因として高分子反応ではしばしば見られる電気的反発現象が考えられる。即ち、NaOCl の添加率が低い程 PAM の N-Cl 基 ($-\text{CONCl}$) 密度は低く、未反応のアミド基を攻撃する ClO^- イオンとの静電反発が弱いので、N-Cl 化反応に及ぼす妨害作用も少ない。また、N-Cl 化が極大に達する時間は、反応速度論の常識に反し NaOCl の濃度が低い程短い。この現象も ClO^- と $-\text{CONCl}$ との静電反発作用によると考えられる。

非常に類似した現象が PAM のアルカリ加水分解にも見られる。樋口ら¹¹⁾は PAM の加水分解は NaOH を大過剰に用いても、反応は擬 1 次式に合わず速度定数が次第に小さくなって行くこと、最高の加水分解度は約 60% でそれ以上進まないことを見出した。その原因はカルバモイル基の隣接位に $-\text{COO}^-$ が存在すると電気的反発により OH^- が接近できないことにあるとした。著者の一人¹²⁾は硫酸でんぶんなど高分子多価アルコール硫酸エステルアルカリ加水分解にも同様の高分子効果が存在することを報告した。

PAM の N-Cl 化反応の極大点で、例えば図 2 では NaOCl と N-Cl-PAM の活性塩素 (T-Cl) が 38% 減少した。その減少量は N-Cl 化中間体を経て生成したアミンおよび副反応生成物に変化した量である。副反応生成物の主体は、N-クロロカルバモイル基 (N-Cl-CB 基) 又はアミノ基とイソシアネート基が反応した alkyl acyl urea (3 式) 及び alkyl urea (4 式) であると考えられる。

3.2 N-Cl-PAM のバルブへの定着

N-Cl-PAM の紙力増強効果を N-Cl 化率が極大 (図 1~3) になるところの反応液を用いて検討した。

Fig. 1 Reaction of PAM with NaOCl under the condition of NaOCl/-CONH₂ in PAM = 0.11 (molar ratio).

Notes : PAM, 0.035 mol/l; NaOCl, 0.0039 mol/l; NaOH, 0.0037 mol/l; 5°C.

□, sodium hypochlorite; ●, N-chloroamide; ▲, amino group; ◆, carboxyl group.

Fig. 2 Reaction of PAM with NaOCl under the condition of NaOCl/-CONH₂ in PAM = 0.31 (molar ratio).

Notes : PAM, 0.035 mol/l; NaOCl, 0.011 mol/l; NaOH, 0.012 mol/l; 5°C.

□, sodium hypochlorite; ●, N-chloroamide; ▲, amino group; ◆, carboxyl group.

Fig.3 Reaction of PAM with NaOCl under the condition of NaOCl/-CONH₂ in PAM=0.51 (molar ratio).

Notes : PAM, 0.035 mol/l; NaOCl, 0.018 mol/l; NaOH, 0.019 mol/l; 5°C.

□, sodium hypochlorite; ●, N-chloroamide; ▲, amino group; ◆, carboxyl group.

紙力増強効果を発揮するにはまず N-Cl-PAM がパルプに定着しなければならないが、その原動力は両者間の静電相互作用である。N-Cl-PAM の有する解離基の量を図 1~3 より求めて表 1 に示した。アニオン性基がカチオン性基より多く、また、イオン性は式 5)~7) に示すように pH により変化する。

本研究では N-Cl-PAM の紙力効果を弱アルカリ性 (pH 7.5) と弱酸性 (pH 5.0) で検討したが、前者の場合アニオン性が高く、パルプに吸着しないので、紙力の向上は見られなかった。よって、定着助剤として PDMDAAC を用いた。詳しくは 3.3 及び 3.4 で述べる。

一方、弱酸性ではアミノ基のイオン化が促進され、カルボキシル基や N-Cl-CB 基のそれが抑制されるので、N-Cl-PAM の定着率は PDMDAAC を加えなくても 91% に達した。

Table 1 Contents of functional groups of N-Cl-PAMs at the maximum N-chlorination shown in Fig. 1, 2 and 3.

Functional groups in N-Cl-PAM	CONCl	COO	-NH ₂
N-Cl-PAM (Fig.1)	7.02	2.61	2.00
N-Cl-PAM (Fig.2)	16.3	5.13	5.66
N-Cl-PAM (Fig.3)	19.5	7.54	11.3

Content of functional group of N-Cl-PAM

$$= \frac{\text{Functional group of N-Cl-PAM (mol)}}{-\text{CONH}_2 \text{ of PAM (mol)}} \times 100\%$$

3.3 N-Cl-PAM の紙力増強効果：遊離の NaOCl を還元しない場合

N-Cl-PAM は活性が高いので、先ず取扱いの容易な低温 (5°C) における紙力効果を検討した。前述のように N-Cl-PAM はアニオン性でパルプに定着しないので、定着助剤として PDMDAAC を対ハルプ 0.1%あるいは 0.2%添加した。N-Cl-PAM は対パルプ 0.5%を使用した。結果をそれぞれ図 4, 図 5 に示す。

N-Cl-PAM の定着率は NaOCl/PAM=0.1 (モル比) で極大 (92%) となる (図 4)。NaOCl が増すとアニオンの荷電密度が高くなり、少ない定着量でパルプに予め吸着した定着剤のカチオンを飽和するので定着率が低下するものと考えられる。紙力も N-Cl-PAM の定着率と相似して変化し、NaOCl/PAM=0.1 では約 50% も増大した。この値は後述の A-PAM の結果 (No.4, 26%増大) より著しく高い値である。しかし、NaOCl/PAM=0.1 を越すと紙力向上の程度が減少し、NaOCl/PAM=0.5 ではブランク (無添加) よりやや低い値を示した。この場合、図 3 から分かるように遊離の NaOCl が多量に残存しているので、これによってパルプ繊維が損傷されること、及び PAM の主鎖が切断されることに起因すると予想される。前者を証明する為に、NaOCl だけを対パルプ 0.26%添加して抄紙試験を行った。その紙力は乾燥引張り強さがブランクの値より 9%、破裂強さが 8%減じた。後者を確認する為、各 N-Cl-PAM の重量平均分子量を GPC により分析したところ、NaOCl/PAM=0.1 で 5.03×10^5 , NaOCl/PAM=0.3 で 3.82×10^5 , NaOCl/PAM=0.5 では 2.33×10^5 であった。これより遊離の NaOCl が存在すると PAM の主鎖がかなり切断されることが分かった。なお、主鎖の炭素—炭素結合は非常に安定であると考えられるが、遊離の NaOCl により容易に酸化開裂を受けることは別の

Fig. 4 Effect of N-Cl-PAMs with different NaOCl/PAM on paper strength.

Notes : PDMDAAC, 0.1% on pulp ; N-Cl-PAM, 0.5% on pulp.

Relative strength

$$= \frac{\text{Strength of paper with additives}}{\text{Strength of paper without additives}}$$

□, adsorption of N-Cl-PAM ; ●, relative dry tensile strength ; ▲, relative wet tensile strength $\times 1/20$; ■, relative bursting strength.

Fig. 5 Effect of N-Cl-PAMs with different NaOCl/PAM on paper strength.

Notes : PDMDAAC, 0.2% on pulp ; N-Cl-PAM, 0.5% on pulp.

Relative strength

$$= \frac{\text{Strength of paper with additives}}{\text{Strength of paper without additives}}$$

□, adsorption of N-Cl-PAM ; ●, relative dry tensile strength ; ▲, relative wet tensile strength $\times 1/20$; ■, relative bursting strength.

実験でも知られている¹³⁾。

次に、NaOClの比率の高い場合のN-Cl-PAMの定着率を上げる目的で、PDMDAACの量を2倍(対パルプ0.2%)にした。結果を図5に示す。NaOCl/PAM=0.2~0.5における吸着率が改善され、この範囲でほぼ一定(約83%)になった。しかし、NaOCl/PAM=0.05~0.1では逆に低下した。この原因はPDMDAACがパルプに完全には吸着されず、液中に残存するためであると推察されたので、濾液のコロイド滴定を行った。その結果、定着率は約80%であった。即ち、20%が液中に遊離の状態にあり、これがN-Cl-PAMと速やかに結合し、ホリイオンコンプレックスを形成するので、パルプに定着し難いことになる。N-Cl-PAMの荷電密度が低いほど、コンプレックスの形成にあずかる比率が高いので、パルプへの吸着は逆に下がるものと考えられる。

前述のように、NaOCl/PAM=0.2~0.5で吸着率

はほぼ一定になった。その理由は次のように考えられる。NaOClの比率が高い程コンプレックス形成による吸着率の低下は小さい。しかし、逆にN-Cl-PAMの荷電密度が高いので、より少ない量でパルプの陽荷電を飽和させ、吸着率を低下させる傾向が生じる。この両者が相殺して、偶然にも吸着率が一定となったのであろう。

紙力増強効果はNaOCl/PAM=0.1まではNaOClの比率が高い程大であった。これはN-Cl-PAMの吸着率と活性基の増大に起因すると考えられる。NaOCl/PAM=0.1以上では、吸着率は一定であるから、NaOClが多い程N-Cl-PAMの増強効果は大であると予想された。しかし、結果は逆であった。それは前にも述べたように、NaOClの比率が高い程より多くの遊離NaOClが残存し、これがマイナスの効果を与えるものと考えられる。

3.4 N-Cl-PAM の紙力増強効果：遊離の NaOCl を除去した場合

遊離の NaOCl を除去すれば N-Cl-PAM の紙力増強効果はさらに向上するもの期待される。NaOCl の除去に際し、NaOCl とは速やかに、しかし、N-Cl 基とは反応し難い反応が望ましい。これを満足する試薬としてマロン酸エチルが知られている⁷⁾。N-Cl 化度極大における遊離の NaOCl 濃度は図 1~3 の結果より既知であるから、これに等モル量のマロン酸エチル (2%のマロン酸エチル: 0.04~0.84 ml) を加え、NaOCl を消去した後、素早くパルプスラリーに添加して抄紙した。定着剤として対パルプ 0.2% の PDM-DAAC を前もって加えた。NaOCl は PAM に対し 0~50 モル % 使用した。N-Cl-PAM のパルプへの定着率と紙力の結果を図 6 に示す。反応条件はマロン酸エチルで遊離の NaOCl を除いた以外は図 5 と同じである。図 5 では紙力向上の極大が NaOCl/PAM=0.1

にあったが、図 6 では NaOCl/PAM=0.3 に移行した。紙力向上の程度は乾燥強度より湿潤強度において顕著であった。これらの結果は N-Cl 基の反応性 (共有結合の生成) が紙力の向上に寄与していることを示している。

しかし、紙力は NaOCl/PAM=0.3 で極大を示し、それより大きくなると低下した。この原因として、N-Cl 化が最大に達するのに時間がかかるので (図 3)、この間に PAM の主鎖が酸化開裂を受け、分子量が低下したことによると推察される。

実用的にはマロン酸エチルは高価であるので、亜硫酸水素ナトリウム (NaHSO_3) を利用するが有利である。NaOCl/PAM=0.3 の反応条件では、N-Cl 化極大における遊離 NaOCl の量が図 2 より既知であるので、それと等量の NaHSO_3 を加え、マロン酸エチルの場合と同様に抄紙した。紙力試験の結果を表 2、No.7 に示すが、マロン酸エチル近似の値が得られた。

3.5 室温下における PAM の N-Cl 化と紙力効果

3.3 と 3.4 において、N-Cl-PAM の紙力増強効果が顕著であることは分かったが、5℃ に冷却するのは現実的ではないので室温で検討した。5℃ では遊離の NaOCl を還元しない場合は NaOCl/PAM=0.1、還元する場合は NaOCl/PAM=0.3 で調製した N-Cl-PAM の紙力増強効果が最高であった。この知見に基づいて、N-Cl-PAM の紙力効果を NaOCl/PAM=0.11 および 0.32 で検討した。図 7, 8 より反応温度が 5℃ から 25℃ に上昇することで、N-Cl 化度が極大に達する時間は 12~14 倍も短縮され、15~20 分となった。NaOCl/PAM の小さい方 (0.11) が大きい方 (0.32) より N-Cl 化が速いのは、低分子化合物では考え難い現象である。既述の 5℃ の場合と同様 PAM の $-\text{CONCl}$ と ClO^- との静電反発作用などが存在することに起因すると考えられる。N-Cl 化の極大値が NaOCl/PAM=0.11 の時 60% であるが、0.32 の時 43% であることも同様に説明される。

弱アルカリ性抄紙では、NaOCl/PAM=0.1 の場合は遊離の NaOCl がほとんどないので (図 7)、対パルプ 0.1% の PDM-DAAC (定着剤) と N-Cl 化極大の反応液をそのまま用いた。弱酸性抄紙では定着剤を用いず、25℃ の N-Cl 化極大時点 (図 8) に NaHSO_3 水溶液で遊離の NaOCl を消去した N-Cl-PAM を用いて紙力増強効果を検討した。結果を表 2 に示す。

表 2 より、PDM-DAAC のみを 0.1%, 0.2% (対パルプ) 添加するとシートの強度はある程度向上、例えば乾燥引張り強さで 4% 及び 13% (No.2, No.3), A-PAM を追加すると更に増大して、26% (No.4)

Fig.6 Effect of N-Cl-PAMs reduced NaOCl with $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Notes: PDM-DAAC, 0.2% on pulp; N-Cl-PAM, 0.5% on pulp.

Relative strength

$$= \frac{\text{Strength of paper with additives}}{\text{Strength of paper without additives}}$$

□, adsorption of N-Cl-PAM; ●, relative dry tensile strength; ▲, relative wet tensile strength $\times 1/20$; ■, relative bursting strength.

になることが分かる。しかし、N-Cl-PAM の紙力増強効果は A-PAM のそれよりはるかに大きく (46%, No.5), 湿潤強度も増大した。それらの効果は、シート形成時に N-Cl-CB 基の反応性を通して種々の共有結合が生成することに帰因する。この証拠を見出すために、N-Cl-PAM のアルコールやアミンとの反応、低分子アミドを用いるモデル実験などを検討中である

が、取りあえず次の実験を試みた。T-Cl を NaHSO_3 で除去した reduced N-Cl-PAM (No.9) と遊離の NaOCl だけをマロン酸エチルで除去した N-Cl-PAM (No.8) の紙力効果試験を行った (表3)。表3から N-Cl-CB 基を持つ No.8 の紙力が N-Cl-CB 基を持たない No.9 より強く、特に湿潤強度ははるかに高い。これは N-Cl-PAM が繊維の表面で共有結合を

Fig. 7 N-chlorination of PAM at 5°C and 25°C under the condition of NaOCl/-CONH₂ in PAM=0.11 (molar ratio).
Notes : PAM, 0.035 mol/l; NaOCl, 0.0039 mol/l; NaOH, 0.0037 mol/l.
●, N-chloroamide (5°C) ; ■, Total chlorine (5°C) ; ○, N-chloroamide (25°C) ; □, Total chlorine (25°C).

Fig. 8 N-chlorination of PAM at 5°C and 25°C under the condition of NaOCl/-CONH₂ in PAM=0.31 (molar ratio).
Notes : PAM, 0.035 mol/l; NaOCl, 0.011 mol/l; NaOH, 0.012 mol/l.
●, N-chloroamide (5°C) ; ■, Total chlorine (5°C) ; ○, N-chloroamide (25°C) ; □, Total chlorine (25°C).

Table 2 Comparison of N-Cl-PAM with A-PAM in their paper strength increase

No.	Paper strength agent	Addition level (% to pulp)	Basis weight (g/m ²)	Dry-tensile strength (N·m/g)	Wet-tensile strength (N·m/g)	Bursting strength (kPa·m ² /g)	pH	Adsorption of Polymer (%)
1	Blank		59.2	44.7(1.00)	0.50(1.00)	3.08(1.00)	7.3	
2	PDMDAAC	0.10	58.2	46.5(1.04)	0.50(1.00)	3.59(1.16)	7.5	96.5
3	PDMDAAC	0.20	58.4	50.5(1.13)	0.50(1.00)	3.66(1.19)	7.5	80.2
4	PDMDAAC A PAM	0.20 0.50	58.1	56.4(1.26)	0.78(1.56)	3.95(1.28)	7.5	76.5 ^{*1}
5	PDMDAAC N-Cl PAM	0.10 0.50	59.6	65.3(1.46)	5.98(11.9)	4.49(1.45)	7.5	77.8 ^{*2}
6	Alum A PAM	3.00 0.50	59.9	59.1(1.32)	0.78(1.56)	4.24(1.38)	5.0	75.6 ^{*1}
7	N Cl PAM	0.50	59.7	63.6(1.42)	6.65(13.3)	4.60(1.49)	5.0	91.2 ^{*2}

^{*1} : Adsorption of A PAM ; ^{*2} : Adsorption of N-Cl-PAM.

Table 3 Effect of N-Cl-PAM and reduced N-Cl-PAM on paper strength increase

No.	Paper strength agent	Addition level (% to pulp)	Basis weight (g/m ²)	Dry-tensile strength (N·m/g)	Wet-tensile strength (N·m/g)	Bursting strength (kPa·m ² /g)	pH	Adsorption of nitrogen (%)
8	N-Cl-PAM	0.50	60.4	64.3	6.76	4.68	5.0	90.8
9	Reduced N-Cl-PAM* ³	0.50	59.7	57.6	0.50	3.83	5.0	92.0

Notes : NaClO present in the polymer solution was removed by reduction with $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ or NaHSO_3 .

Reduced N-Cl-PAM*³ : N-Cl-CB groups in N-Cl-PAM were reduced to CB groups with NaHSO_3 .

作っていることを示唆している。

4. 結 論

(1) PAM の N-Cl 化は室温下(25℃) NaOCl/PAM = 0.1~0.3 (モル比) の条件では 15~20 分後に極大に達する。

(2) N-Cl-PAM の紙力向上効果は A-PAM のそれよりはるかに大きく、湿潤強度も増大した。

(3) N-Cl-CB 基の反応性が紙力向上に寄与していることが示唆された。

文 献

- 1) W. F. Reynolds and R. B. Wasser, "Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology" ed. by J. P. Casey, Wiley : New York, P.1447, 1981
- 2) Hiroo Tanaka, The First International Symposium on The Forestry and Forest Product, Preparation of Cationic Polyacrylamide and Their Application To Papermaking, P.1, (1992)
- 3) 千手諒一, 樋口光夫など, 紙パ技協誌, 27 (7),

335~340, (1973)

- 4) 田中浩雄, 千手諒一, 高分子論文集, 33, 309~316, (1976)
- 5) 鈴木恭治, 坂本和彦, 木材学会誌, 34, 522~529, (1988)
- 6) 阿藤 賢, "分析化学" 236, 東京培風館, (1979) など
- 7) 阿彦 誠: 九大農学部修士論文 (1974)
- 8) 千手諒一: "コロイド滴定法" 南江堂, 1969
- 9) 多賀光彦: "実験化学講座 15" 190, 丸善株式会社, (1991)
- 10) 伊東 徹, 兎玉三明, "有機化学" 829, 979~980, 東京化学同人, (1987)
- 11) M. Higuchi and R. Senju, Polymer J. 3, 370~377, (1972)
- 12) 田中浩雄, 千手諒一, 日化, 1974, 359~365, (1974)
- 13) Hiroo Tanaka, Journal of Polymer Science, 17, 1239~1245, (1979)

(受理: '93. 7. 31)