研 究 報 文

高分子薬剤による紙力の増強機構に関する研究 (第2報)*

—ポリアクリルアミドのN-クロル化に於ける分子量低下と
その紙力増強効果に及ぼす影響—

九州大学農学部 陳 少 平, 田中 浩雄

Effects of Decrease in Molecular Weight of Polyacrylamide During N-chlorination on Improvement of Paper Strength

Shao-ping Chen and Hiroo Tanaka

Department of Forest Products, Kyushu University

陳 少平

田中浩雄

N-chloro-polyacrylamide (N-Cl-PAM) improved the paper strengths to a great extent. However, the effects decreased very much when the N-chlorination was carried out for a long time, even though the N-chloro group still remained. To elucidate the origin, the change of molecular weight (MW) of polyacrylamide during N-chlorination was investigated by means of size exclusion chromatography. Although N-chlorination of PAM occurs easily, it does not progress completely and small amounts of NaOCl always remains freely. MW of polyacrylamide decreased with increasing time of N-chlorination due to the cleavage of polymer chains by remaining NaOCl. Since the degree of N-chlorination passes through a maximum during the N-chlorination of PAM, two kinds of N-Cl-PAM with the same degree of N-chlorination but different MWs could be prepared by changing reaction times. The improvement of paper strength by N-Cl-PAM obtained for long reaction time was appreciably lower. The polymer molecules with lower MW are easier to penetrate into small pores of fibers so that the numbers of their bridging on surface of fiber decrease. Thus the improvement of paper strength by N-Cl-PAM also decreased with decreasing MW.

Keywords : Polyacrylamide, N-chloro-polyacrylamide, Size exclusion chromatography, Paper strength agent, Cleavage of polymer chain

1. 緒 言

*紙パ技協誌 48(3)「N-クロロポリアクリルアミドの紙力増強効果」を第1報とする。

紙は主原料の植物繊維が積層し、自己接着して構成される。紙の乾燥強度は、およそ80%が繊維間に形

成される水素結合に、20%が繊維同志の絡み合いにより発現されている。紙の乾燥強度を向上させるには、水素結合の質と量を増すのが最良の方策である¹⁾。

ポリアクリルアミド (PAM) 系紙力増強剤はポリマー主鎖が極めて柔軟であるため、アミド基によるポリマー同志あるいはセルロースとの水素結合が有効に作用し、また、繊維間の離れた水酸基を横断的に水素結合することができるので、極めて大きな効果を発揮する²⁻⁶⁾。特に、N-クロロポリアクリルアミド (N-Cl-PAM) は活性な N-クロロカルバモイル基 ($-\text{CON}^-\text{Cl}$) を持つため、ポリマー自身の3次元化 (alkyl acyl urea, alkyl urea などの分子間共有結合の生成) あるいはセルロースとの共有結合 (ester など) を生成することにより、紙力をさらに向上させる。ポリマー分子鎖の所々が共有結合で固定されると、水素結合の質と数が増加すると予想され、例えば、破裂強度は対パルプ 0.5%の添加で、40%以上向上した⁷⁾。また、湿潤強度も著しく上昇し、無添加の場合の13倍になった⁷⁾。

しかし、例えば図1に示すように、5°CでPAMのN-Cl化反応を2時間と14時間行くと、N-Cl化率は共に30%であるが、前者の紙力効果は後者のそれより相当に高いことが示された (表1)。一方、PAMのN-クロル化は容易に起こるが、完全ではなく、常に少量の遊離のNaOClが残存することが知られている^{7,8)}。また、PAMのHofmann反応によるポリビニルアミンの合成においても重合度の低下が起こるが、これは遊離のNaOClがPAMの主鎖を切断するからであると考えられた⁹⁾。これらの低い分子量のポリマーは繊維表面の欠陥部や細孔内への進入が容易となり¹⁰⁻¹²⁾、また繊維間の架橋結合効率を低下させるため、紙力増強効果を減少させる一因であると予想された。本報では、PAMのN-クロル化の進行に伴う分子量

の低下をサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) で追跡し、紙力増強効果との関連を検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

分子量 (MW) 6.5×10^5 のPAMを自製した。次亜塩素酸ナトリウムは和光純薬工業㈱製で所定濃度に調整した後使用した。パルプはLBKPをCSF 410 mlまで叩解して用いた。

2.2 反応の追跡法

0.5%のPAM水溶液及び所定濃度のNaOClのNaOH水溶液を5°C又は25°Cに保った。所定温度で強く攪拌しながら、両者を20 mlずつ混合し、全活性塩素 (T-Cl)、N-クロロカルバモイル (N-Cl) 基と分子量を追跡した。

(1) T-Clの定量

100 mlの三角フラスコに純水50 mlを加え、氷水浴中に保つ。それを攪拌しながら、反応液の1 mlをピペットで採取し、滴下する。続いて1 gのKIと99%の酢酸5 mlを加え、密封して、常温下10分間放置した後、0.001 Nの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定し、定量した。

(2) N-Clの定量

(1)と同じように2 mlの反応液を氷冷水中に採取し、これに2%のマロン酸エチル5 mlを加えてNaOClを消去した後、(1)と同様にヨード法³⁾により行った⁸⁾。

(3) N-Cl-PAMのMWの測定

N-Cl-PAMのN-Cl基を還元するため、反応液の5 mlを激しく攪拌しながら、0.35 M NaHSO_3 の0.25 mlと0.35 M NaOHの0.2 mlを加え、室温で5分間放置した。pH 12になったが、pH値を高くしたのは反応中間体の $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ と少量生成している $-\text{NH}_2$ の反応による架橋を防止するためである。これに等量の0.6 M 酢酸-0.6 M 酢酸ナトリウム混合液を加えて、

Table 1 Comparison of paper strengths improved by N-Cl-PAM₁ and N-Cl-PAM₂

Paper strength agent	Addition level (% to pulp)	Basis weight (g/m ²)	Dry-tensile index (N·m/g)	Bursting index (kPa·m ² /g)	pH	Retention of N-Cl-PAM (%)
Blank	—	60.5	41.8 (1.00)	2.72 (1.00)	7.3	—
PDADMAC/A-PAM	0.1/0.5	59.8	52.2 (1.25)	3.66 (1.34)	7.5	76.8
PDADMAC/N-Cl-PAM ₁	0.1/0.5	60.3	57.6 (1.37)	3.95 (1.45)	7.5	74.5
PDADMAC/N-Cl-PAM ₂	0.1/0.5	60.2	50.8 (1.21)	3.63 (1.33)	7.5	78.2

Notes: N-Cl-PAM₁ was prepared by N-chlorination of PAM for 2 h.

N-Cl-PAM₂ was prepared by N-chlorination of PAM for 14 h.

The concentrations of the reactants are same as those in Fig. 1 (5°C).

SECのサンプルとした^{14,15)}。測定は、カラムとしてTSKG 6000 PW_{XL}とTSKG 3000 PW_{XL}を直列に連結し、移動層溶媒として0.3 M 酢酸-0.3 M 酢酸ナトリウム緩衝液を流速0.6 ml/minで流して行った。カラム温度は35°C、検出は屈折率計(トーソ RI-8022)により行った。標準物質として重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の小さいポリエチレンオキサイド(PEO)7種(分子量 $2.6 \times 10^4 \sim 8.85 \times 10^5$)を用いた。測定結果をトーススーパーコントローラSC-8020により解析した。

2.3 抄紙法

1.2%パルプスラリーに対絶乾パルプ0.1%のポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド(PDADMAC)水溶液を添加し、3分間よく攪拌した後紙力増強剤を加え、常法により手抄きした。抄紙のpHは約7.5であった。湿紙を3.5 kg/cm²で5分間圧縮後、105°C 10分間加熱した。

2.4 紙力試験

JIS標準法により行った。

2.5 N-Cl-PAMの定着率

予め定着助剤のPDADMACのみを添加した紙の窒素量を測定し(ケルダール法¹⁶⁾)、これを全体の窒素量から差引いて求めた。

3. 結果と考察

3.1 PAMのN-Cl化反応に於ける分子量の低下

PAMにNaOClを加えると、カルバモイル基(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。PAMのN-Cl化は引続き進行するHofmann転位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、すでに多くの研究がなされている^{8,17-22)}。

PAMのN-Cl化反応の二例を図1、図2に示す。両図から分かるように、添加したNaOClの量が多い時、NaOClに対するN-Cl化率は低い、N-Cl-CB基の絶対量は多い。一方、遊離のNaOClを両図から算出して図3に示したが、これはNaOClの添加率が高い程多い。これらの原因はPAMのN-Cl化により生成したポリアニオンの荷電密度が高い程OCl⁻への遮蔽効果が大きいためであり、高分子反応ではしばしば見られる現象である²³⁾。

PAMのN-Cl化反応時間に伴うPAMの分子量変化(SEC)の一例を図4に示す。

図中○印は標準物質(PEO)の溶出時間を示している。○印を5次式近似で結ぶと図の実線となり、1次式や3次式による近似より良好な曲線(検量線)が

Fig. 1 Concentrations of N-chlorine (N-Cl) and total-chlorine (T-Cl) based on NaOCl versus reaction time.

Notes: PAM: 0.035 mol/l, NaOCl: 0.018 mol/l, NaOH: 0.018 mol/l; temperatures: 5°C or 25°C; ●: N-Cl, 5°C; ▲: T-Cl, 5°C; ○: N-Cl, 25°C; △: T-Cl, 25°C.

Fig. 2 Concentrations of N-chlorine (N-Cl) and total-chlorine (T-Cl) based on NaOCl versus reaction time.

Notes: PAM: 0.035 mol/l, NaOCl: 0.011 mol/l, NaOH: 0.011 mol/l; temperatures: 5°C or 25°C; ●: N-Cl, 5°C; ▲: T-Cl, 5°C; ○: N-Cl, 25°C; △: T-Cl, 25°C.

得られた。図4から分かるように試料のSECのピークは全て標準物質の分子量の範囲内にあり、以下に示す解析の信頼性は非常に高いものと考えられる。よって、この検量線を用いて、分子量などの検討を行った。結果を表2に示す。これは5°Cの場合であるが、他の反応条件の結果を表3~5に示す(SECチャートは図4に類似しているので省略した)。

表 2 から, 5°C では 2 時間後に 1.51 箇所, 14 時間後に 5.56 箇所の主鎖切断が起こり, 特に後者の分子量は大きく低下することが分かる。また, 表 2~5 には重量平均分子量 (Mw)/数平均分子量 (Mn) (多分散度) が反応時間と共に小さくなることが示されてい

Fig. 3 Residual NaOCl in N-chlorination of PAM with NaOCl.

Notes : ● : 5°C (Fig. 1) ; ▲ : 5°C (Fig. 2) ; ○ : 25°C (Fig. 1) ; △ : 25°C (Fig. 2).

る。これは単に分子量の大きな PAM 程, 分子 1 本当りの切断数が多いことを示すにすぎないが, PAM の諸物性には極めて大きな影響を及ぼすことに注目す

Fig. 4 MW distribution of PAM at the different reaction times of N-chlorination of PAM at 5°C.

Notes : The concentrations of the reactants are same as those in Fig.1. (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 4.5 h, (d) 7.5 h, (e) 9.0 h, (f) 14 h.

Table 2 Cleavage of polymer chains in PAM by residual NaOCl at 5°C

Reaction time (h)	Mw ($\times 10^{-5}$)	Mn ($\times 10^{-5}$)	Mw/Mn	Numbers of cleavage
0.0	6.49	2.23	2.91	0.00
2.0	1.83	0.89	2.06	1.51
4.5	1.18	0.62	1.90	2.60
7.5	0.74	0.45	1.64	3.96
9.0	0.61	0.39	1.56	4.72
14.0	0.45	0.34	1.32	5.56

Note : The concentrations of reactants were same as Fig.1.

Table 3 Cleavage of polymer chains in PAM by residual NaOCl at 25°C

Reaction time (h)	Mw ($\times 10^{-5}$)	Mn ($\times 10^{-5}$)	Mw/Mn	Numbers of cleavage
0.0	6.49	2.23	2.91	0.00
0.5	1.26	0.74	1.70	2.01
1.5	0.36	0.27	1.34	7.26
2.5	0.32	0.26	1.23	7.57
4.0	0.29	0.24	1.22	8.29

Note : The concentrations of reactants were same as Fig.1.

Table 4 Cleavage of polymer chains in PAM by residual NaOCl at 5°C

Reaction time (h)	Mw ($\times 10^{-5}$)	Mn ($\times 10^{-5}$)	Mw/Mn	Numbers of cleavage
0.0	6.49	2.23	2.91	0.00
2.0	3.93	1.74	2.26	0.28
4.0	3.38	1.46	2.32	0.53
6.0	2.95	1.36	2.18	0.64
8.0	2.62	1.24	2.12	0.79
14.0	1.64	0.93	1.76	1.39

Note : The concentrations of reactants were same as Fig. 2.

Table 5 Cleavage of polymer chains in PAM by residual NaOCl at 25°C

Reaction time (h)	Mw ($\times 10^{-5}$)	Mn ($\times 10^{-5}$)	Mw/Mn	Numbers of cleavage
0.0	6.49	2.23	2.91	0.00
0.5	2.96	1.40	2.12	0.59
1.5	2.01	1.14	1.76	0.96
2.5	1.67	0.96	1.74	1.32
4.0	1.56	0.95	1.64	1.35

Note : The concentrations of reactants were same as Fig. 2.

べきであろう。

分子量の低下を数量的に取り扱うには上述のように、Mnを用いるのが好ましいが、まだ、紙力との関係を定量的に考察できる段階ではない。紙力増強剤や歩留、濾水向上剤の性能を論ずる場合慣習的に Mw が用いられるので、以下これに従った。

図1, 2の反応条件に於ける Mw の経時変化を図5に示した。NaOClの添加率が増加する程、PAM主鎖の開裂反応が顕著であった。これは図3に示すように、遊離の NaOCl が多いからである。反応初期に分子量の低下が激しいのもこれと軌を一にしている。反応時間の経過に連れて分子量の低下が著しく小さくなるのは遊離 NaOCl の減少にもよるが、N-Cl 化度が上がり、同じアニオン性の OCl^- が主鎖に接近し難いことも関与していると考えられる。

遊離の NaOCl 濃度が同じであれば、反応温度の高い方が主鎖の切断は少し多かった。例えば NaOCl の添加率が CB 基の 50 モル % の場合、遊離 (残存) NaOCl が 10 % になるのに、25°C では 1 時間、5°C では 14 時間であったが、この時に主鎖切断は前者で 6 箇所、後者で 5.5 箇所であった。切断の活性化エネ

Fig. 5 Weight average molecular weights (Mw) of N-Cl-PAMs versus reaction times of N-chlorination of PAM.

Note : The reaction conditions were same as those in Fig. 3.

ギーが N-Cl 化のそれより大きいためと考えられる。

3.2 重合度の低下が紙力増強効果に及ぼす影響

Linke²⁴⁾によれば、紙力増強剤として最も効果の高い PAM の分子量 (Mw) は約 50 万である。この数

値は広く容認され、工業用のPAM系紙力増強剤のMwはすべてこの前後に収まっている。Mwが100万までは紙力増強効果に余り変化はないが、地合を考慮して、Mwが10万～50万が最適分子量として推奨されている^{2,4,5)}。本研究で用いたPAMのMwは65万であった。これを表1に示す条件でN-Cl化を2時間行くとMwは18万(表2)に低下したが、対パルプ0.5%の添加で比引張強さは37%向上し、A-PAMのそれ(25%)より高い。しかし、同じ条件でN-Cl化を14時間行くとN-Cl化度は同じ(図1)であったが、比引張強さの向上は前者よりかなり低く、21%であり、A-PAMのそれ(25%)より低い(表1)。これはMwが著しく低下したこと(4.5万)に起因すると考えられる。

次に、NaOCl/PAMのモル比を変えて実験を行い、N-Cl化度の極大になる時(図1, 2, 5°Cを参照)のN-Cl-PAMによる紙力増強効果とPAMのMwの変化を図6に示した。

紙力増強用PAMをパルプスラリーに添加すると、まずパルプ繊維や固体粒子に定着し、効果を発揮する。図6では、N-Cl-PAMを対パルプ0.5%添加しているが、定着率はいずれも約80%であった。NaOClの添加率が高い程、常にN-Cl基の含有率も高いため、

紙力増強効果はNaOClの添加率が高い程大きいと予想されたが、結果はNaOCl/PAM=0.3で極大を示し、0.5では0.1より低かった(図6)。この主な原因はNaOClの添加率が高い程、分子量の低下が著しいためと思われる(図5, 6)。Mwの低いポリマーは繊維表面の欠陥部や細孔内へ進入し易く、また、繊維間の架橋効率が低いため、紙力増強効果も低下するものと考えられる。

4. 結 論

(1) N-Cl-PAMの紙力増強効果はA-PAMのそれより高い。

(2) PAMのN-Cl化反応に平行して、ポリマーの主鎖が少量残存する遊離のNaOClにより切断され、分子量は低下した。これはNaOClの添加率が高い程著しくなった。

(3) PAMのN-Cl化を長時間行くと、N-Cl基が存在しても紙力増強効果は減少した。これは分子量の低いポリマーの一部が繊維の欠陥部や細孔に進入し、また繊維表面での架橋効率も低下することに帰因した。

文 献

- 1) 田中浩雄：紙パ技協誌，48(5)，16 (1994)
- 2) J. P. Casey, Ed.: [PULP AND PAPER Chemistry and Chemical Technology] Wiley Interscience, New York, 1981, p. 1448, 1449, : (和訳) 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，東京，1983, p. 2, 3
- 3) 石黒久三郎：「最新抄紙技術—理論と実際—」製紙科学研究所，東京，1984, p. 374
- 4) J. C. Roberts, Ed.: [PAPER CHEMISTRY] Blackie, Glasgow and London; Chapman and Hall, New York, 1991, p. 73 ~ 75
- 5) D. Eklund and T. Lindström: [PAPER CHEMISTRY AN INTRODUCTION], DT PAPER Sci. Publ., Grankulla (Finland), 1991, p. 85
- 6) C. W. Neal et al.: [1988 Wet and Dry Strength Short Course], TAPPI PRESS, Atlanta, 1988, p. 55 ~ 58
- 7) 陳少平，田中浩雄：紙パ技協誌，48(3)，81(1994)
- 8) 田中浩雄，千手諒一：高分子論文集，33, 309 (1976)
- 9) H. Tanaka, J.: Polym. Sci., Polym. Chem., 17, 1239 (1979)

Fig. 6 Mw of N-Cl-PAMs and relative paper strengths with N-Cl-PAMs at the maximum of N-chlorination versus NaOCl/CB.

Notes: The concentration of PAM is 0.035 mol/l. The addition level of PDA-DMAC is 0.2% based on dry pulp.
◇: Mw, ■: burst, ●: tensile.

- 10) H. Tanaka et al : J. Colloid Interface Sci., 134, 229 (1990)
 - 11) H. Tanaka and L. Ödberg : "Fundamentals of Papermaking" ed. by C. F. Baker and V. M. Puntor, Mech, Eng. Pub., London, 1989, P.453
 - 12) 田中浩雄, 山川一秀 : 紙パ技協誌, 44, 911 (1990)
 - 13) 阿藤質 : 「分析化学」東京培風館, 1979, p. 236, など
 - 14) A. Swerin and L. Wågberg : Nord. Pulp Pap. Res. J. 1994(9) 18 (1994)
 - 15) H. Tanaka, A. Swerin and L. Ödberg : J. Colloid Interface Sci., 153, 13 (1992)
 - 16) 多賀光彦 : 「実験化学講座15」丸善, 1991, p. 190
 - 17) G. D. Jones, J. Zomlefer, K. Hawkins : J. Org. Chem., 9, 500 (1994)
 - 18) C. L. Arcus : J. Polym. Sci., 8, 365 (1952)
 - 19) M. Mullier, G. Smets : ibid, 23, 915 (1957)
 - 20) A. M. Schiller, T. J. Suen : Ind. and Eng. Chem., 48, 2132 (1956)
 - 21) 杉蒲三千夫, 越智美代子, 谷能充, 永井芳男 : 工化誌, 72, 1926 (1969)
 - 22) 鈴木恭治, 坂本和彦 : 木材学会誌, 34, 522 (1988)
 - 23) M. Higuchi and R. Senju : Polymer J., 3, 370 (1972)
 - 24) William F. Linke : Tappi, 45(4) 326 (1962)
- (受理 : '95.7.12)
-