

## 高分子薬剤による紙力の増強機構に関する研究(第5報) : N-クロル化アニオン性ポリアクリルアミドの紙力増強効果

陳, 少平  
九州大学農学部木材化学工学講座

田中, 浩雄  
九州大学農学部木材化学工学講座

<https://doi.org/10.15017/23582>

---

出版情報 : 九州大学農学部学藝雑誌. 51 (1/2), pp.67-75, 1996-11. 九州大学農学部  
バージョン :  
権利関係 :

# 高分子薬剤による紙力の増強機構に関する研究 (第5報) — N-クロル化アニオン性ポリアクリルアミドの紙力増強効果 —

陳 少平・田 中 浩 雄

九州大学農学部木材化学工学講座

(1996年7月31日受理)

## Study on the Mechanisms of Improvements of Paper Strength by Polymer Additives (V) — Effects of N-chloro-anionic-polyacrylamide on Improvement of Paper Strength —

Shao-ping CHEN and Hiroo TANAKA

Laboratory of Industrial Chemistry of Wood, Faculty of Agriculture,  
Kyushu University, Fukuoka 812-81

### 1. 緒 言

前報(陳・田中, 1996b)では, アニオン性ポリアクリルアミド(A-PAM)のN-クロル化反応とN-クロルアニオン性ポリアクリルアミド(N-Cl-A-PAM)の安定性を検討した。A-PAMのN-Cl化反応はPAMのそれと異なり, 初期反応速度が極めて高く, 5℃では10~30分で, 25℃では1~15分で極大に達した。A-PAM中のカルボキシル基の含有率(5~20%の範囲)が高い程, NaOClの添加率は低い程, N-Cl化率は高い傾向があった。また, 酸性と強アルカリ性では, N-Cl-A-PAMは保存上不利であることが分かった(陳・田中, 1996b)。本報では加水分解度の異なるN-Cl-A-PAMを用いて, 弱酸性(pH4.5)或いは弱アルカリ性(pH7.5)に於けるN-Cl-A-PAMの定着性及び乾燥, 湿潤紙力増強効果を検討した。その結果をA-PAMのそれと比較した。

### 2. 実 験

#### 2.1 試料

市販のNaOClに2NのNaOHを添加して, 0.007M, 0.021MのNaOCl(等モルのNaOHを含む)混合液を調製した。

パルプはLBKPをCSF430mlまで叩解して用いた。

#### 2.2 N-Cl-A-PAMの調製

0.6%のPAM水溶液に所定量のNaOHを加え, 5, 10, 15及び20モル%に加水分解した。それぞれをHClでpH6に調整し, A-PAMの濃度が0.5%になるまで純水を加え, 冷蔵庫に保存した。NaOClの添加量は加水分解前のアミド基を100として10モル%又は30モル%にした。

室温下で上記の0.5%A-PAM水溶液15mlを激しく攪拌しながら, 同量の0.007M(10モル%)或いは0.021M(30モル%)のNaOCl水溶液を1~2分で滴下した。N-Cl化率の極大のところ所で所定量を取り出し, 直ちにパルプスラリーに添加した。N-Cl-A-PAMの官能基の含有量をTable 1に示す。官能基の測定はN-Cl基はヨード法, -COOH, -NH<sub>2</sub>基はコロイド滴定法により行った(陳・田中, 1996b)。

#### 2.3 抄紙法

##### (a) 酸性抄紙

1.2%パルプスラリーに対パルプ2%, または4%のアラム[Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·16H<sub>2</sub>O]を添加し, HCl或いはNaOHでpH4.3にした。これに実験2.2で調製したN-Cl-A-PAM反応液の所定量(対パルプ0.5%のポリマー量)を加え, pH4.5に調整した。続いて予めpH4.5にした水道水を用いて常法により, シートを作製した。

## (b) 弱アルカリ性抄紙

N-Cl-A-PAMの定着助剤として、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド (PDADMAC) を使用した。1.2%のパルプスラリー (pH7.5) に0.1% PDADMACを対パルプ0.1%又は0.2%添加した。これに実験2.2で調製したN-Cl-A-PAM溶液の所定量 (対パルプ0.5%のポリマー量) を添加し (pH8.3~8.8), HClでpH7.5として常法に従って手抄き紙を作製した。

湿シートは3.5kg/cm<sup>2</sup>, 5分間プレスして, 105℃ 10分間乾燥した後, 恒温恒湿器 (20℃, RH 65%) 中で1昼夜調湿した。

## 2.4 紙力試験

乾燥引張り強さをJIS P8112, 湿潤引張り強さをJIS P8135に従って測定した。

## 2.5 シートの窒素含有率

ケルダール法 (多賀, 1991) により求めた。PDADMACを添加した場合のN-Cl-A-PAMの定着率は予めPDADMAC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。

## 3. 結果と考察

## 3.1 N-Cl-A-PAMの定着性

N-Cl-A-PAMが内添紙力増強剤として効果を發揮するには, まずパルプに定着しなければならない。本

研究で使用したN-Cl-A-PAMはTable 1から分かるように-CONCl, -COOH, -CONH<sub>2</sub>と-NH<sub>2</sub>を有する多官能性の高分子電解質である。それぞれの官能基の割合はA-PAMのN-Cl化反応条件によって異なる。A-PAMの加水分解度が大きい程, アミノ基の割合は減少した (Table 1)。また, -CONClの含有率は加水分解度20%で最大になった。パルプ表面への高分子電解質の吸着は両者間の静電相互作用によるので (Wågberg and Björklund, 1993; Dahlgren and Claesson, 1993; 宮西, 1993; 宮西, 1995), N-Cl-A-PAMの定着性はA-PAMの加水分解度に深く依存すると予想できる。加水分解度の異なる (0~20%) N-Cl-A-PAMの定着性を酸性 (pH4.5) と弱アルカリ性 (pH7.5) で検討したが, 定着助剤として, 酸性では汎用のアラム [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·16H<sub>2</sub>O] を使用し, 弱アルカリ性ではPDADMACを用いた。

アラムを対パルプ2%添加した場合 (Fig. 1) N-Cl-A-PAMは加水分解度10%で極大定着率に達した。N-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>0.1</sub> (A-PAMの加水分解度10%, NaOCl/-CONH<sub>2</sub>=0.1; Table 1参照) とN-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>0.3</sub>の定着率はそれぞれ78%と74%であった (Fig. 1の□△)。それらの値はN-Cl-A<sub>0</sub>-PAM<sub>0.1</sub>とN-Cl-A<sub>0</sub>-PAM<sub>0.3</sub>, つまり, N-Cl-PAMの定着率 (39%と45%) より大きい。N-Cl-A<sub>10</sub>-PAMは酸性抄紙条件下でよく定着するので, その紙力向上効果は

Table 1. Contents of functional groups in N-Cl-A-PAMs used in this study.

N-Cl-A <sub>x</sub> -PAM <sub>y</sub> * <sup>1</sup>	Functional groups in N-Cl-A-PAMs (mol%)* <sup>2</sup>		
	-CONHCl	-COOH	-NH <sub>2</sub>
N-Cl-A <sub>0</sub> -PAM <sub>0.1</sub>	5.8	1.5	2.0
N-Cl-A <sub>0</sub> -PAM <sub>0.3</sub>	12.6	2.8	5.5
N-Cl-A <sub>5</sub> -PAM <sub>0.3</sub>	7.1	5.5	1.5
N-Cl-A <sub>5</sub> -PAM <sub>0.3</sub>	13.5	6.5	5.2
N-Cl-A <sub>10</sub> -PAM <sub>0.1</sub>	8.2	10.0	0.8
N-Cl-A <sub>10</sub> -PAM <sub>0.3</sub>	14.3	11.0	4.1
N-Cl-A <sub>15</sub> -PAM <sub>0.1</sub>	9.5	15.0	0.0
N-Cl-A <sub>15</sub> -PAM <sub>0.3</sub>	16.5	15.0	3.0
N-Cl-Azo-PAM <sub>0.1</sub>	9.4	20.0	0.0
N-Cl-Azo-PAM <sub>0.3</sub>	18.6	20.0	2.5

\*<sup>1</sup>: N-Cl-A<sub>x</sub>-PAM<sub>y</sub>: x is the content of carboxyl groups in a A-PAM. y is molar ratio of NaOCl to amide group in the A-PAM.

\*<sup>2</sup>: mol% =  $\frac{\text{Functional group of N-Cl-A-PAM (mol)}}{\text{-CONH}_2 \text{ group of PAM (mol)}} \times 100\%$

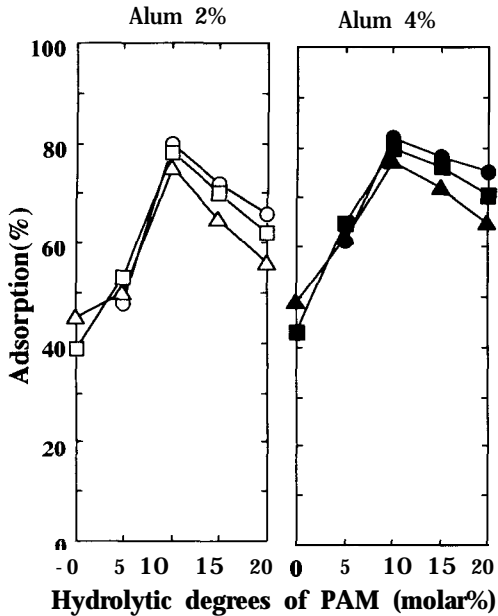


Fig. 1. Adsorption of N-Cl-A-PAM and A-PAM on sheets at pH4.5.  
Notes : N-Cl-A-PAM or A-PAM : 0.5% on pulp ; □ ■ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub> ; △ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub> ; ○ : A-PAM.

N-Cl-PAM より高いことが期待される。

また、アラムの添加量を2倍(対パルプ4%)にして、N-Cl-A-PAMの定着性を検討した。この場合もN-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>0.1</sub>とN-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>0.3</sub>は極大定着率を示した(Fig. 1)。これらの値はアラムを対パルプ2%添加した場合よりやや大きかった。

さらに、アラムの添加量2%でも、4%でも-COOH 10%以上のN-Cl-A-PAMの定着率はN-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub> < N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub> < N-Cl-Ax-PAM<sub>0</sub>であることが分かった。これはNaOClの添加率が高い程、N-Cl-A-PAMの-CONClの含有率が高くなり、負電荷も高くなるため、定着率が減少することに一因があると考えられる。さらに、前報で述べたように(陳・田中, 1996a), N-Cl基は弱酸性ではセルロースの水酸基とエステル結合を形成することに伴って、窒素が系外に放出されることも見かけ上定着率を減少させる原因である。

一方、弱アルカリ性に於けるN-Cl-A-PAMの定着率をFig. 2に示した。PDADMACを対パル

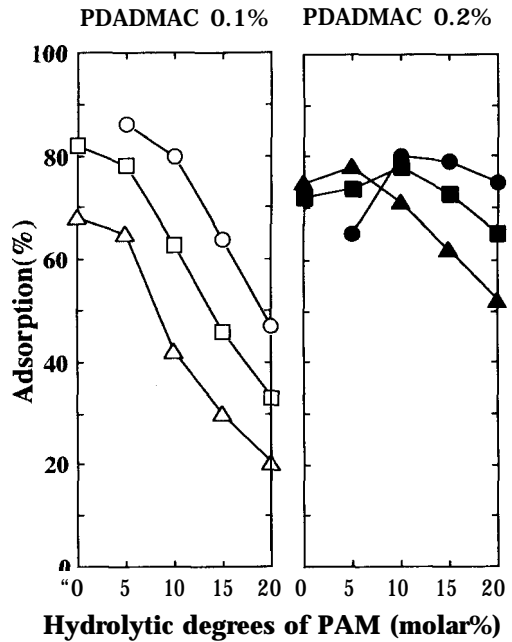


Fig. 2. Adsorption of N-Cl-A-PAM and A-PAM on sheets at pH7.5.  
Notes : N-Cl-A-PAM or A-PAM : 0.5% on pulp ; □ ■ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub> ; △ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub> ; ○ : A-PAM.

ブ0.1%添加した場合、加水分解度が0のN-Cl-A<sub>0</sub>-PAM<sub>0.1</sub>とN-Cl-A<sub>0</sub>-PAM<sub>0.3</sub>の定着率はそれぞれ82%と58%であった。しかし、加水分解度が増すと定着率が急に低下し、N-Cl-A<sub>20</sub>-PAM<sub>0.1</sub>とN-Cl-A<sub>20</sub>-PAM<sub>0.3</sub>の定着率はわずか33%と20%となった。これは加水分解度の増大に連れて、ポリマーの負荷電量が増加し、PDADMACのカチオン性が不足するためと考えられる。

PDADMACの添加量を2倍(対パルプ0.2%)にすると、N-Cl-A-PAMの定着率が改善された(Fig. 2の■▲)。-CONH<sub>2</sub>の10モル%のNaOClを添加した場合、N-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>0.1</sub>で極大定着率(78%)が現れた。加水分解の増大に連れて、定着率は漸減したが、0.1%のPDADMAC添加の場合より影響はずっと低かった。

### 3.2 N-Cl-A-PAMの乾燥紙力増強効果

N-Cl-A-PAMの紙力増強効果を実験2.2と同様に、調製した反応液を用いて、pH4.5と7.5で検討した。Fig. 3, Fig. 4にN-Cl-A-PAM添加による乾燥引

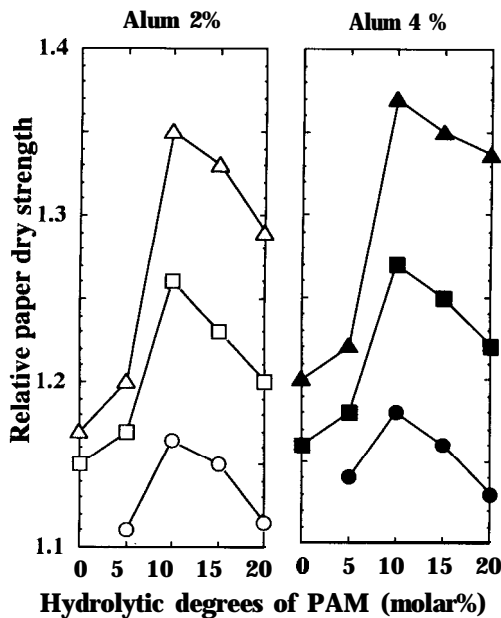


Fig. 3. Effect of N-Cl-A-PAMs with different content of carboxyl groups on dry-tensile strength at pH4.5. Notes : N-Cl-A-PAM or A-PAM : 0.5% on pulp ; □ ■ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub> ; △ ▲ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub> ; ○ ● : A-PAM.

張り強さのblank (無添加) に対する相対値を示す。比較のため、加水分解度の同じ A-PAM の紙力結果も同図に示した。blank の乾燥引張り強さは 37.3 N·m/g であった。

A-PAM の -CONH<sub>2</sub> 基がセルロース水酸基との水素結合により紙力向上に寄与することは広く認められている (Casey Ed., 1981; Eklund and Lindstrom, 1991; Neal *et al.*, 1988; Roberts, 1991; 田中, 1994)。pH4.5 で A-PAM の添加による紙力はその定着率と相似して変化し、紙力向上の極大は加水分解度 10% で、blank の 1.18 倍であった (Fig. 3, ●)。

紙力効果は紙力剤とセルロース繊維の間の化学結合にも深く関連しており (陳・田中, 1994; 陳・田中, 1996a; 田中, 1994)、N-Cl-A-PAM の添加による乾燥引張り強さは A-PAM のそれより著しく増大した (Fig. 3)。紙力は加水分解度 10% の N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub> で極大値に達した。この極大値は blank の 1.37 倍であった (Fig. 3 の ▲)。また、-COOH 10%

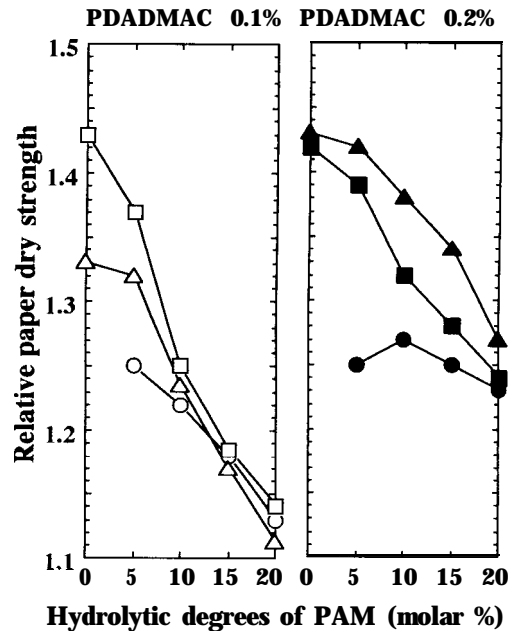


Fig. 4. Effect of N-Cl-A-PAMs with different content of carboxyl groups on dry-tensile strength at pH7.5. Notes : N-Cl-A-PAM or A-PAM : 0.5% on pulp ; □ ■ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub> ; △ ▲ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub> ; ○ ● : A-PAM.

以上の N-Cl-A-PAM の定着率は N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub> < N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub> < N-Cl-Ax-PAM<sub>0</sub> であったが (Fig. 1)、紙力の増大はこれと逆の順序、N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub> > N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub> > N-Cl-Ax-PAM<sub>0</sub> になった。これは N-Cl 基が弱酸性ではセルロースの水酸基とエステル結合を形成することができる (陳・田中, 1996a) ためと考えられる。共有結合のエネルギーは水素結合より 10 倍以上大きく、共有結合の形成が紙力の向上に大きく寄与するので、N-Cl-CB 基の多い方 (N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub>) が効果は当然著しいであろう。また、共有結合により繊維表面間がより密着し、繊維間の水素結合も増強されるものと推察される。

弱アルカリ性の場合、PDADMAC を定着助剤として、対パルプ 0.1 または 0.2% 添加した。これらの PDADMAC による紙力向上効果はそれぞれ blank の 1.05 倍と 1.11 倍であった。

PDADMAC を対パルプ 0.1% 添加した場合 (Fig. 4 の □△)、加水分解度 10% 以上の N-Cl-A-PAM の乾燥引張り強さは A-PAM のそれと近似していた。

これは PDADMAC を対パルプ0.1%使用した場合 N-Cl-A-PAM の定着率が A-PAM のそれよりかなり低いので (Fig. 2), N-Cl 基による紙力増強効果を十分に発揮できなかったためと考えられる。また, Fig. 2 に示すように, 加水分解度10%以上で N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub>の定着率が A-PAM の50%, N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub>のそれは A-PAM の75%であったが, 乾燥紙力増強効果はほぼ同じであった (Fig. 4 の○□△)。この結果は同じ紙力増強効果を得るのに紙力剤の量が N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub>で A-PAM の添加量の50%, N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub>で25%少なくてもよいことを示している。

PDADMAC を2倍 (0.2%)にすると, N-Cl-A-PAM の乾燥引張り強さの向上は0.1%の場合より改善され, 特に, 加水分解度20%の N-Cl-A-PAM で著しい。例えば, PDADMAC の添加率0.2%の場合, N-Cl-A<sub>20</sub>-PAM<sub>0.3</sub>の添加による乾燥引張り強さはブランクより27%増大したが, PDADMAC 0.1%では

12%しかない。これは前者の定着率 (52%) は後者 (20%) より32%高いことに帰因するが, このことも N-Cl-A-PAM の弱アルカリ性抄紙に於ける定着率をさらにアップさせると, その紙力増強効果はさらに発揮されることを示唆している。N-Cl-A-PAM の乾燥比引張り強さは同じ加水分解度の A-PAM のそれより高かった (Fig. 4 の■▲)。また, N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub>の乾燥紙力増強効果は N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub>より大きかった。例えば, 加水分解度10%では, A-PAM, N-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>0.1</sub>と N-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>0.3</sub>の乾燥比引張り強さはそれぞれブランクの1.27倍, 1.32倍と1.38倍であった。これも前に述べたように N-Cl 基の含有量は N-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>0.3</sub>>N-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>0.1</sub>>A-PAM であること及びそれらの定着率の差が PDADMAC 0.1%の場合より小さくなるためと考えられる。加水分解度が10%を越えると, 紙力の向上は次第に減少した。前述のように加水分解度の増大につれ, N-Cl-A-PAM の定着率が低下することに大きな

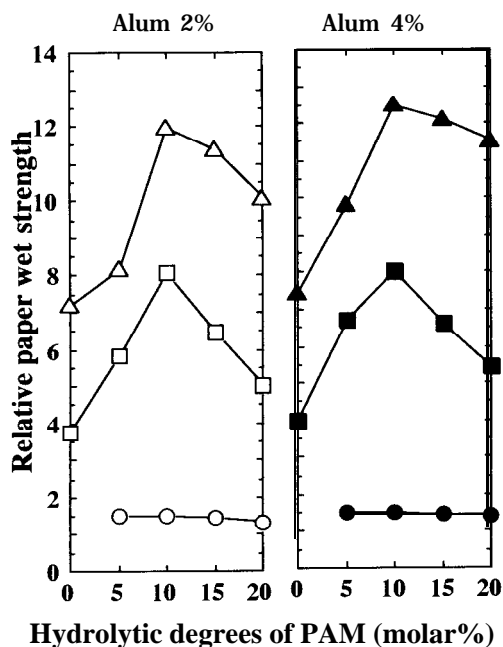


Fig. 5. Effect of N-Cl-A-PAMs with different content of carboxyl groups on wet-tensile strength at pH4.5. Notes : N-Cl-A-PAM or A-PAM : 0.5% on pulp ; □ ■ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub>; AA : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub> ; ○ : A-PAM.

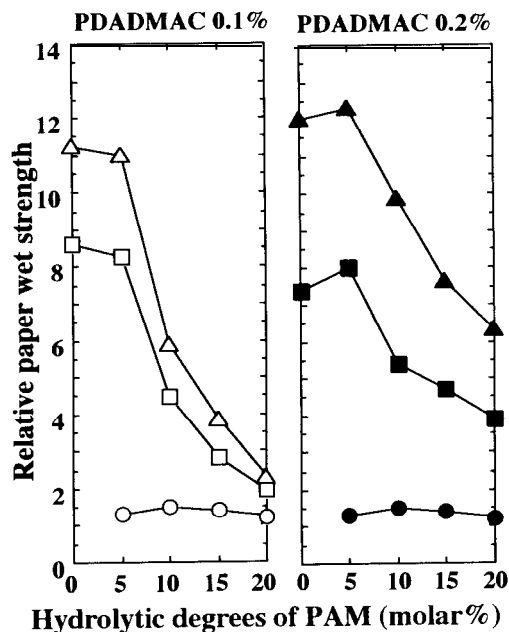


Fig. 6. Effect of N-Cl-A-PAMs with different content of carboxyl groups on wet-tensile strength at pH7.5. Notes : N-Cl-A-PAM or A-PAM : 0.5% on pulp ; □ ■ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub>; △▲ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub> ; ○● : A-PAM.

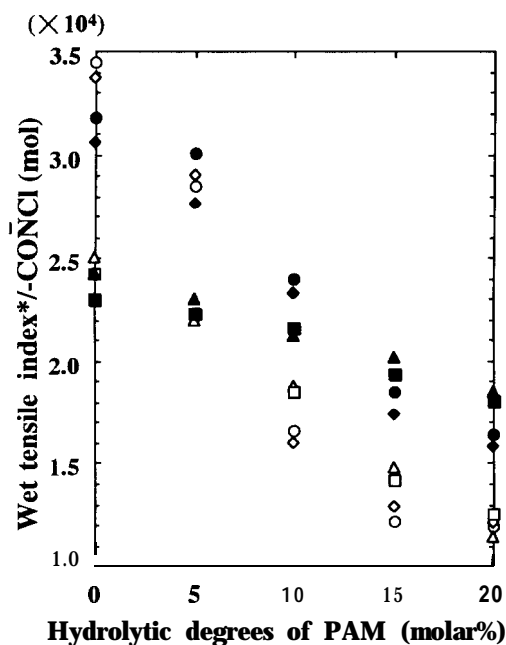


Fig. 7. Influence on effect of wet-tensile strength by  $-\text{CONCl}$  of N-Cl-A-PAMs with different content of carboxyl groups in dry sheets at pH4.5 and pH7.5.

Notes :

$$\text{Wet tensile index}' = \frac{\text{wet tensile strength}}{\text{dry tensile strength for control}}$$

○ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub>, 0.1% PDADMAC ; △ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub>, 0.1% PDADMAC ; ◇ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub>, 0.2% PDADMAC ; □ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub>, 0.2% PDADMAC ; ● : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub>, 2 % Alum ; A : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub>, 2 % Alum ; ◆ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub>, 4 % Alum ; ■ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub>, 4 % Alum ; ○△◇ □ : pH7.5 ; ● A+m : pH4.5.

原因があると考えられる。

酸性、弱アルカリ性抄紙のいずれも、N-Cl-A<sub>5</sub>-PAM<sub>y</sub>の紙力増強効果はN-Cl-A<sub>0</sub>-PAM<sub>y</sub>のそれに近似している。これは-COOH基の含有量が少ないので、N-Cl-A-PAMのパルプへの定着性、後述の反応性に及ぼす影響が小さいと考えられる。

### 3.3 N-Cl-A-PAMの湿潤紙力増強効果

A-PAMは湿潤紙力増強効果を有しないが、N-Cl-A-PAMは優れた増強効果を発現した。N-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>0.3</sub>の比湿潤引張り強さは2%または4%のアラ

ムの添加でそれぞれブランクの12倍 (Fig. 5の△)、12.5倍 (Fig. 5の▲)であったが、後者は乾燥紙力の17%に相当する。湿潤強度は添加剤自身のキュアリングにより生成した立体的な網状構造或いは添加剤とセルロース、ヘミセルロースと反応して形成される共有結合により発現する (Herbert, 1995 ; Jurecic *et al.*, 1958)。N-Cl-A-PAMの著しい湿潤紙力向上効果はN-Cl-A-PAMの添加により、繊維の表面に共有結合が形成されることを示している。

弱アルカリ性に於けるN-Cl-A-PAMの湿潤強度向上効果の最大値はN-Cl-A<sub>5</sub>-PAM<sub>0.3</sub>で現れ、0.1%または0.2%のPDADMACの添加で、それぞれブランクの11.0倍 (Fig. 6の△)と12.5倍 (Fig. 6の▲)であったが、酸性の場合のN-Cl-A<sub>5</sub>-PAM<sub>0.3</sub>のそれら [8.15と9.81 (Fig. 5の△▲)]より高い。これはN-Cl-A<sub>5</sub>-PAM<sub>0.3</sub>が酸性よりアルカリ性でよく定着することに帰因した。加水分解度が10モル%を越えると、逆にアルカリ性の場合が酸性より弱くなった。原因の一つはPDADMAC 0.1%の場合は定着性が悪いと考えられるが、PDADMAC 0.2%の場合は定着率の高いN-Cl-A<sub>5</sub>-PAM<sub>y</sub>とN-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>y</sub>の湿潤強度も酸性抄紙のそれらより低いことが説明できない。しかし、N-Cl-A-PAMのN-Cl基の弱アルカリ性に於ける反応性は弱酸性中より低いことが考えられる。これを証明するために、N-Cl-A-PAMのN-Cl基による共有結合の形成が湿潤強度に与える影響を定量的に検討した。

Fig. 5, Fig. 6から、N-Cl-A-PAMの添加による比湿潤引張り強さを式(1)で計算した。N-Cl-A-PAMの定着率 (Fig. 1, Fig. 2)とN-Cl-A-PAM中の-CONClの含有率 (Table 1)から式(2)を用いて、1gの乾燥シート中に存在する-CONCl基のモル数を計算した。

$$\text{Wet tensile index} = \frac{\text{wet tensile strength}}{\text{dry tensile strength for control}} \quad (1)$$

$$\text{Content of } -\text{CONHCl} = \frac{A \times B \times C}{71 \times 10^6} \text{ (mol/lg dry pulp)} \quad (2)$$

A : Adsorption of N-Cl-A-PAMs (%) ;

B : Addition level of N-Cl-A-PAMs (g N-Cl-A-PAM/100g dry pulp) ;

C : Content of N-Cl group in N-Cl-A-PAMs (molar%) .

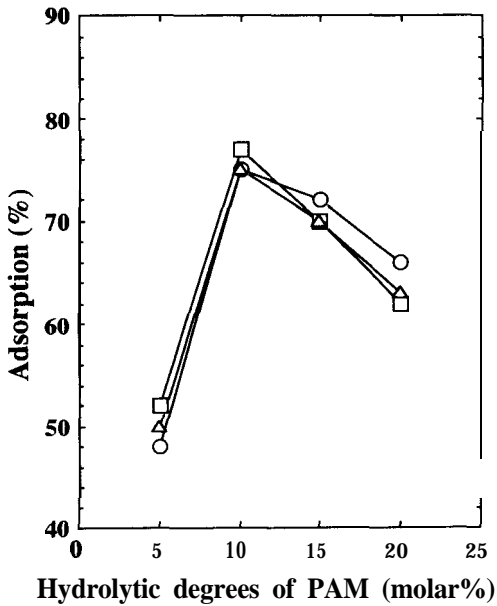


Fig. 8. Adsorption of N-Cl-A-PAMs kept for 10 days on sheets at pH4.5.  
Notes : Alum : 2 % on pulp ; N-Cl-A-PAM or A-PAM : 0.5% on pulp.  
○ : A-PAM; ● : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub> kept for 10 days; △ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub> kept for 10 days.

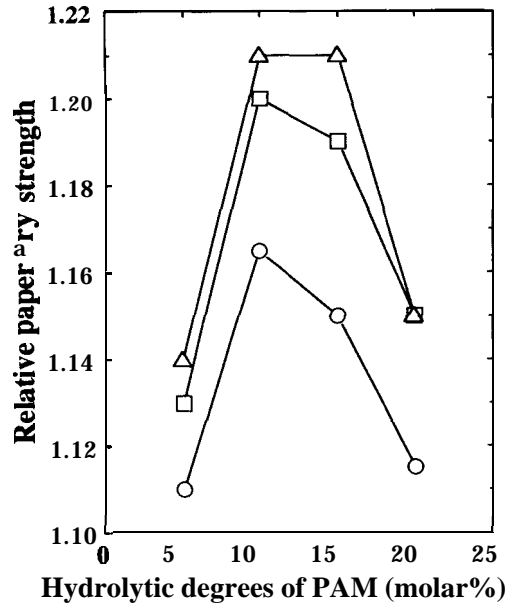


Fig. 9. Effect of N-Cl-A-PAMs kept for 10 days on dry tensile at pH4.5.  
Notes : Alum : 2 % on pulp; N-Cl-A-PAM or A-PAM : 0.5% on pulp.  
○ : A-PAM; □ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub> kept for 10 days; △ : N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub> kept for 10 days.

比湿潤引張り強さ/N-Cl (mol) (以下 'N-Cl 基効果' という)を縦軸に、N-Cl-A-PAM の加水分解度を横軸にプロットした (Fig. 7). Fig. 7より N-Cl-A-PAM の 'N-Cl 基効果' は加水分解度の増大につれ、著しく低下することが分かる。弱アルカリ性或いは酸性のいずれも、N-Cl-A<sub>0</sub>-PAM<sub>0.3</sub> の 'N-Cl 基効果' が N-Cl-A<sub>0</sub>-PAM<sub>0.1</sub> のそれより低いのは、前報 (陳・田中, 1995) で述べたように前者の分子量低下に帰因する。N-Cl-A<sub>5</sub>-PAM<sub>0.1</sub> と N-Cl-A<sub>5</sub>-PAM<sub>0.3</sub> についてもこの傾向が見られた。加水分解度10モル%以上では N-Cl-Ax-PAM<sub>0.3</sub> と N-Cl-Ax-PAM<sub>0.1</sub> の 'N-Cl 基効果' の差が小さくなった。これは加水分解度が高い程、N-Cl 化率が高いので、未反応の NaOCl が少なくなるため、ポリマー主鎖の切断が減少したと考えられる。一方、加水分解度10モル%以上で、同じ N-Cl-A-PAM の 'N-Cl 基効果' は酸性の方がアルカリ性より高い。例えば、N-Cl-A<sub>15</sub>-PAM<sub>0.3</sub> の酸性に於ける 'N-Cl 基効果' は2.02 (Fig. 7 の▲)であるが、弱アルカリ性では1.46 (Fig. 7 の△)しかない。

以上の結果は、加水分解度が高い程、'N-Cl 基効果' が低くなるのは、前報 (陳・田中, 1996b) で示したように N-Cl-A-PAM の-COOH 基の隣接基関与により生じた N-Cl 基 (非孤立 N-Cl 基) は孤立した N-Cl 基より安定であることから、前者は後者より反応性が低いことを示している。このマイナス効果は -COOH が高い程著しい。また、'N-Cl 基効果' が酸性で高いのは-COOH 基の関与した六員環が開環して、孤立した N-Cl 基を生成し易く (陳・田中, 1996b)、さらにセルロースの水酸基とエステル結合を形成する (陳・田中, 1996a) ためと考えられる。

#### 3.4 室温下10日間保存した N-Cl-A-PAM の紙力増強効果

前報 (陳・田中, 1996b) で述べたように、N-Cl-A-PAM は室温下でも相当に安定である。長時間保存後でも性能をどの程度保持しているかを確認するため次の実験を行った。2.2 で調製した N-Cl-A-PAM の反応液を室温下10日間放置した後、対パルプ0.5%添加して、酸性抄紙 (pH4.5, アラムを対パルプ2%)



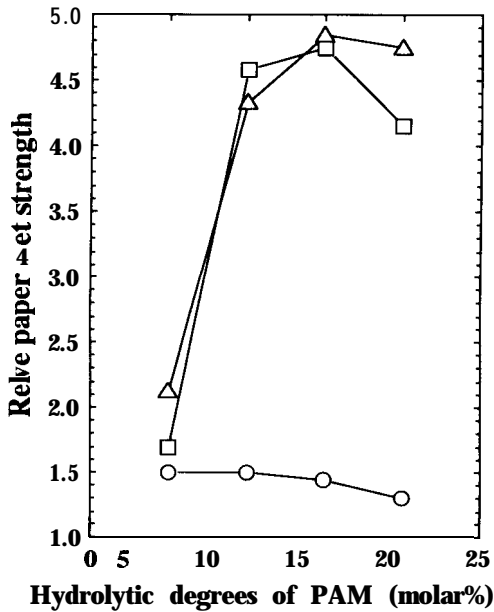


Fig. 10. Effect of N-Cl-A-PAMs kept for 10 days on wet tensile at pH4.5. Notes : Alum : 2 % on pulp; N-Cl-A-PAM or A-PAM : 0.5% on pulp. ○ : A-PAM; □ : N-Cl-A-PAM<sub>0.1</sub> kept for 10 days; △ : N-Cl-A-PAM<sub>0.3</sub> kept for 10 days.

添加)に於ける定着性と乾燥及び湿潤紙力効果を調べた。結果は Fig. 8-10に示す。

保存した N-Cl-A-PAM の定着性 (Fig. 8) は保存する前のそれ (Fig. 1) とほぼ同じであった。乾燥紙力の極大値 (Fig. 9) は N-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>0.3</sub> で現れ、ブランクの 1.21 倍であった。この値は保存前の極大値 (N-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>0.3</sub>, 1.35 倍) より 40% 低減した。しかし、同じ加水分解度の A-PAM のそれ (1.165 倍) より 27% 増大した。40% の低下は 10 日間保存した N-Cl-A-PAM の N-Cl 基が減少 (67%) したこと (陳・田中, 1996b) に起因すると考えられる。この紙力の減少度に及ぼす影響は NaOCl の添加率が低い程小さい。例えば、N-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>0.1</sub> は常温下 10 日保存した場合乾燥引張り強さはブランクの 1.20 倍であり、保存前の 1.26 倍より 23% 低減したが、N-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>0.3</sub> の場合には 40% 減少した。N-Cl-A-PAM の保存中に於ける N-Cl 基の減少は湿潤強度に及ぼす影響が大きい (Fig. 10)。例えば、N-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>0.3</sub> は 10 日置くと N-Cl 基が 67% も減少したので、湿潤強

度の向上はブランクの 4.3 倍となり、保存前の 12.0 倍 (Fig. 5 の △) より著しく低下した。しかし、安定性の高い N-Cl-A<sub>10</sub>-PAM<sub>0.1</sub> は N-Cl 基の減少 (27%) (陳・田中, 1996b) が小さいので、湿潤強度は 8 倍 (Fig. 5 の □) から 4.7 倍に低下するのみであった。

#### 4. 要 約

N-クロロアニオン性ポリアクリルアミド (N-Cl-A-PAM) はアニオン性ポリアクリルアミド (A-PAM) と NaOCl の反応により調製され、紙力増強剤として応用された。酸性抄紙条件下でカルボキシル基の含有率 10 モル% の N-Cl-A-PAM を対パルプ 0.5 % 添加すると、乾燥引張り強さはブランクの 1.37 倍に、湿潤引張り強さは 12.5 倍になった。N-Cl-A-PAM のカルボキシル基の含有率は紙力向上効果に大きな影響を与えた。酸性抄紙では、カルボキシル基の含有率が 10 モル% の N-Cl-A-PAM で紙力増強効果は極大に達したが、微アルカリ性には 5 モル% の N-Cl-A-PAM で極大値を示した。N-Cl-A-PAM の紙力増強効果は酸性抄紙に於ける N-Cl 基と Cell-OH とのエステル結合の生成、弱アルカリ性ではポリマー自身の架橋反応に帰因する。また、カルボキシル基の含有率の増大につれ、N-Cl-A-PAM による湿潤紙力向上効果が低下することが分かった。これは -COOH 基の隣接基関与により生じた N-Cl 基の反応性は孤立した N-Cl 基のそれより低いためである。この N-Cl 基の効果の低下は弱アルカリ性で著しかった。

#### 文 献

- Casey, J. P. Ed. 1981 *PULP PAPER Chemistry and Chemical Technology*. Wiley Interscience, New York, pp.1448-1449
- 陳 少平・田中浩雄 1994 高分子薬剤による紙力の増強機構に関する研究 (第 1 報). 紙パ技協誌, 48(3): 81-88
- 陳 少平・田中浩雄 1995 高分子薬剤による紙力の増強機構に関する研究 (第 2 報). 紙パ技協誌, 49(12): 95-101
- 陳 少平・田中浩雄 1996a 高分子薬剤による紙力の増強機構に関する研究 (第 3 報). 木材学会誌, 42(11): (印刷中)
- 陳 少平・田中浩雄 1996b 高分子薬剤による紙力の増強機構に関する研究 (第 4 報). 九大農学芸誌, 51(1-2)
- Eklund D. and T. Lindstrom 1991 *Paper Chemistry an Introduction*. DT Paper Sci. Publ., Grankulla (Finland), 85pp.
- 多賀光彦 1991 実験化学講座 15. 丸善, 東京, 190 頁

- 田中浩雄 1994 紙力増強剤の機能発現. 紙パ技協誌, **48(5)**: 16-24
- Dahlgren, M. A. G. and P. M. Claesson 1993 Interaction and adsorption of **polyelectrolytes** on mica. *Nordic Pulp and Paper Res. J.*, **8(1)**: 62-67
- Herbert, H. E. 1995 The mechanism of **wet-strength** development in paper: a review. *Tappi J.*, **78(4)**: 90-99
- Jurecic, A. et al. 1958 Studies on the Mechanism of Wet-Strength Development. *Tappi*, **41(9)**: 465-468
- 宮西孝則 1993 1993 TAPPI Papermakers Conference に参加して. 紙パ技協誌, **47(12)**: 37-52
- 宮西孝則 1995 1995 TAPPI Papermakers Conference に参加して. 紙パ技協誌, **49(9)**: 24-31
- Neal, C. W. et al. 1988 **1988 Wet and Dry Strength Short Course**. TAPPI Press, Atlanta, pp.55-58
- Roberts, J. C. 1991 *Paper Chemistry*. Blackie & Son Ltd., New York, pp.63, 73-75
- Wågberg L. and M. Björklund 1993 Adsorption of **Cationic** potato starch on cellulosic fibres. *Nordic Pulp and Paper Res. J.*, **8(4)**: 399-404
- 宮西孝則 1993 1993 TAPPI Papermakers Conference に参加して. 紙パ技協誌, **47(12)**: 37-52

## Summary

N-chloro-anionic-polyacrylamides (N-Cl-A-PAM) were prepared by N-chlorination of anionic polyacrylamide (A-PAM) with **NaOCl** at **25°C**, and applied to improve paper strength. By the addition of N-Cl-A-PAM (0.5% on pulp) containing 10 molar% of **carboxyl** groups at **pH 4.5**, the dry tensile strength of formed sheets was increased at the level of **37%**, and wet tensile strength was 12.5 times larger than those of the blank sheets. N-Cl-A-PAM were much more effective on the improvement of paper strength than A-PAM. The content of carboxyl groups in N-Cl-A-PAM greatly influenced their effectiveness. The N-Cl-A-PAM with 10 molar% of carboxyl groups gave the maximum improvement of paper strength at **pH 4.5**, while the N-Cl-A-PAM containing 5 % of **carboxyl** groups was the most effective at **pH 7.5**. The higher the retention of N-Cl-A-PAM were, the larger the improvement of paper strength by the N-Cl-A-PAM were. It was suggested that the formation of ester bonds between hydroxyl groups on fibers and N-Cl groups of the N-Cl-A-PAM under acidic conditions was the one of the main reasons for the increases of paper strength. Under alkaline conditions, the improvement of paper strength was attributed to the formation of network by N-Cl-A-PAM themselves. It is found that improvement of wet tensile strength by N-Cl groups of N-Cl-A-PAM decreased as the content of **-COOH** increased. This is explained by the decrease in reactivity of N-Cl group which connects with carboxylic group through neighboring group participation. The effect of N-Cl group was larger in acidic solution than that in **alkalic** solution.