

高分子薬剤による紙力の増強機構に関する研究(第4報) : アニオン性ポリアクリルアミドのN-Cl化反応とN-Cl基の安定性

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/10.15017/23581>

出版情報 : 九州大学農学部学藝雑誌. 51 (1/2), pp.59-66, 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 4 報) — アニオン性ポリアクリルアミドの N-Cl 化反応と N-Cl 基の安定性 —

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 (IV)

— N-chlorination of Anionic Polyacrylamide and Stability of the Derivatives —

Shao-ping CHEN and Hiroo TANAKA

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

1. 緒 言

前の研究で (陳・田中, 1994; 陳・田中, 1995), N-クロロポリアクリルアミド (N-Cl-PAM) の紙力増強効果は従来の PAM 系紙力増強剤よりはるかに大きいことを報告した。これは N-Cl-PAM が尿素やエステルのような共有結合を形成するとともに水素結合が強化されるためであることをモデル化合物の反応により (陳・田中, 1996) 明らかにした。しかし, PAM の N-Cl 化は完全には進行せず, 30% 以上残存する遊離の NaOCl により PAM の主鎖が切断されるので, これを防止できれば効果はさらに高まるものと予想された (陳・田中, 1995)。PAM の N-Cl 化の高効率化と安定化について種々検討したところ, アニオン性 PAM (A-PAM) を用いるとカルボキシル基の隣接基効果によりこれらの目的がほぼ達成されることが分かった。現在 A-PAM はアクリルアミドとアクリル酸との共重合, または PAM の部分加水分解により容易に調製されるため, PAM 系紙力剤の約 50% を占めている (田中, 1995)。近年, 紙製品の高品質化, 古紙利用や機械パルプの使用拡大などにより, A-PAM 単独では十分な紙力向上効果を得にくくなり, 高機能化が望まれている。前報 (陳・田中, 1994) に

準じ, A-PAM に少量の NaOCl を添加して N-クロル基 (N-Cl 基) を導入すると, 紙力増強効果が著しく改善されることを見出した。本報では, A-PAM の N-Cl 化反応と N-Cl 基の安定性について報告する。

2. 実 験

2.1 試料

PAM は 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, $K_2S_2O_8-(CH_3)_2CHOH$ を重合開始剤として調製した。ポリマーの水溶液をエタノールに投入して沈殿させた。この操作を 3 回繰り返して, 精製し, 真空乾燥した。サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により測定した重量平均分子量は 6.5×10^5 であった。

上記の PAM を純水に溶かして, 1% 水溶液にした。この PAM 水溶液の 1100ml に 10N NaOH 8ml を加え, 50℃ で攪拌しながら, 加水分解を行った。加水分解度はコロイド滴定により追跡した (千手, 1969)。カルボキシル基の含量が 5, 10, 15, 20, 30 モル% に達すると, それぞれ 200ml を取出し, 1N の HCl で中和した。さらに, アミドの濃度が 0.07M になるまで純水を加え, これらを低温で保存した。

市販の NaOCl に 2N の NaOH と純水を添加し, 0.007M, 0.014M, 0.021M の NaOCl (等モルの NaOH を含む) 混合液を調製した。

2.2 PAM, A-PAMのN-Cl 化反応

A-PAM 水溶液20ml を取り、5℃または25℃に保つ、同じ温度の上記 NaOCl と NaOH の混合液20ml ($-\text{CONH}_2$ 基に対し、10, 20, 30モル%) を素早く加え、反応度の経時変化を追跡した。比較のため、同じ反応条件下で PAM の N-クロル化反応も行った。

2.3 反応の追跡法

(a) N-Cl 基の定量

氷冷した純水100ml に反応液の2ml を加え、速やかに2%マロン酸エチル10ml を追加、20秒間振とうして、遊離の NaOCl を消去した。続いて、10% KI と4N 酢酸それぞれ10ml を加え、密栓して、室温下で20分間放置後、澱粉水溶液を指示薬として、0.001N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定した。

(b) $-\text{COOH}$ の定量 (千手, 1969)

0.035M の NaHSO_3 2ml と純水100ml を200ml の三角フラスコに入れて置く。これに反応液の2ml

を加え、希 NaOH で pH10 に調整した。その後、0.005N のポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド (PDADMAC) の5ml を加え、トルイジンブルーを指示薬として0.0025N のポリビニル硫酸カリウム (PVSK) で逆滴定した。

3. 結果と考察

3.1 A-PAMのN-Cl 化反応

PAM の N-Cl 化反応は低温でも容易に起こるが、反応の進行につれて、N-クロロカルバモイル基 ($-\text{CONCl}$) と次亜塩素酸イオン (ClO^-) の静電反発が強まり、N-Cl 化速度が著しく遅延する (田中・千手, 1976; Suzuki and Sakamoto, 1988)。N-Cl 化率が極大に達するのに時間を要し、しかも、添加した NaOCl に対する N-Cl 化率はわずか40~65モル%であった (陳・田中, 1994)。静電反発の観点からは、A-PAM の N-Cl 化は PAM のそれよりさらに不利

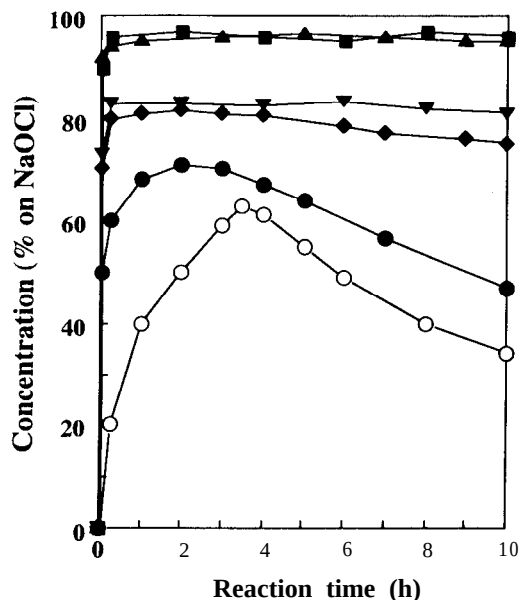


Fig. 1. Concentration of N-chlorine (N-Cl) based on NaOCl versus reaction time in N-chlorination of A-PAM and PAM at 5 °C.

Notes : $-\text{CONH}_2$, 0.035mol/l; NaOCl, 0.0035mol/l; NaOH, 0.0035 mol/l.

○, $-\text{COOH}\%$ = 0 % ; ●, $-\text{COOH}\%$ = 5 % ; ◆, $-\text{COOH}\%$ = 10 % ; ■, $-\text{COOH}\%$ = 15 % ; ▲, $-\text{COOH}\%$ = 20 % ; ▼, $-\text{COOH}\%$ = 30 %.

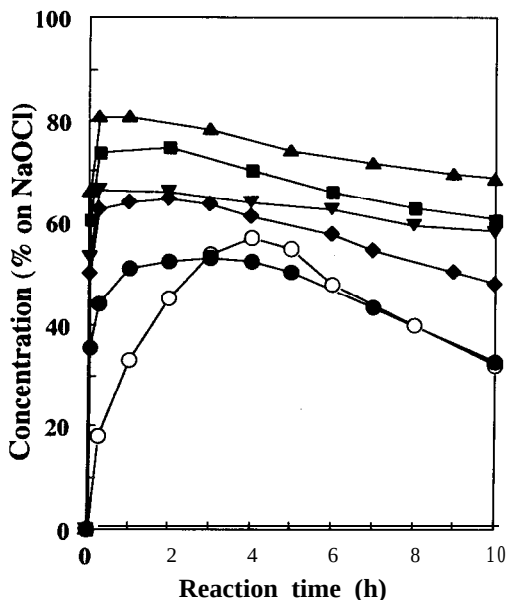


Fig. 2. Concentration of N-chlorine (N-Cl) based on NaOCl versus reaction time in N-chlorination of A-PAM and PAM at 5 °C.

Notes : $-\text{CONH}_2$, 0.035mol/l; NaOCl, 0.007mol/l; NaOH, 0.007 mol/l.

○, $-\text{COOH}\%$ = 0 % ; ●, $-\text{COOH}\%$ = 5 % ; ◆, $-\text{COOH}\%$ = 10 % ; ■, $-\text{COOH}\%$ = 15 % ; ▲, $-\text{COOH}\%$ = 20 % ; ▼, $-\text{COOH}\%$ = 30 %.

と予想された。ところが、N-Cl 化の結果は全く予想に反し、カルボキシル基による反応速度の促進と N-Cl 化率の増大となり、高分子反応論的にも、実地的見地から大変興味深いものになった。

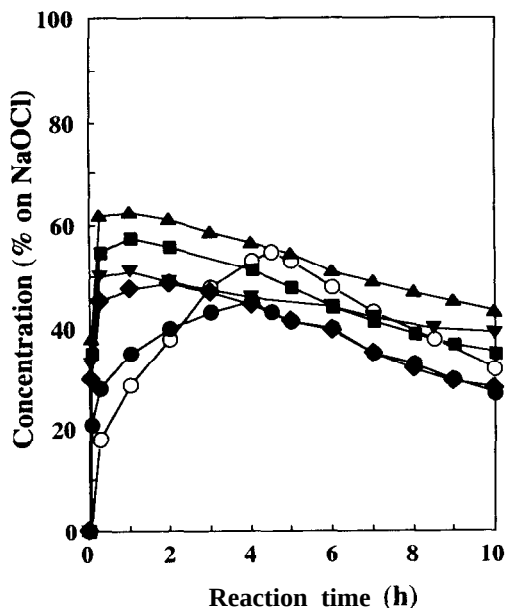


Fig. 3. Concentration of N-chlorine (N-Cl) based on NaOCl versus reaction time in N-chlorination of A-PAM and PAM at 5 °C.

Notes : $-\text{CONH}_2$, 0.035 mol/l; NaOCl, 0.011 mol/l; NaOH, 0.011 mol/l.

○, $-\text{COOH}\%$ = 0 % ; ●, $-\text{COOH}\%$ = 5 % ; ◆, $-\text{COOH}\%$ = 10 % ; ■, $-\text{COOH}\%$ = 15 % ; ▲, $-\text{COOH}\%$ = 20 % ; ▼, $-\text{COOH}\%$ = 30 %.

加水分解度 5~30% の A-PAM 5 種類をそれぞれ NaOCl/ $-\text{CONH}_2$ = 0.1~0.3 モル比で反応させた場合の N-Cl 化の経時変化を Fig. 1~3 に示した。比較のため、同じ条件下で PAM の N-Cl 化反応も行い、結果を同図に併記した。

Fig. 1~3 に示すように、A-PAM の N-Cl 化率が極大を達する時間は PAM のそれに比べて極めて短い。また、A-PAM の N-クロル化率の極大値は PAM のそれよりかなり大きい。例えば NaOCl/ $-\text{CONH}_2$ = 0.1 モル比で加水分解度 15% の A-PAM の N-Cl 化率は 15 分後に 95% に達した (Fig. 1 の■)。これに対し、PAM では N-Cl 化率が極大に達するのに 3.5 時間を要し、しかも N-Cl 化率は僅かに 63% であった (Fig. 1 の○)。これらの事実はカルボキシル基が N-Cl 化反応を促進することを示唆している。

A-PAM の $-\text{COOH}$ はアルカリ性では当然 $-\text{COO}^-$ に解離する。既述のように $-\text{COO}^-$ は OCl^- に対し、静電反発作用を及ぼすので、この点では、カルボキシル基が N-Cl 化反応に促進効果を与えるとは言えない。ところが、 $-\text{COO}^-$ は求核性を持つので、隣接アミド基の N-Cl 化を Fig. 4 のように促進するものと考えられる。まず、 $-\text{COO}^-$ が隣接位の $-\text{CONH}_2$ に求核付加し、六員環中間体 (a) を形成できる (井上・宮田, 1993)。中間体 (a) の窒素の電子密度は $-\text{CONH}_2$ のそれより高いので、 OCl^- との反応が容易となる。この隣接基促進効果による N-Cl 化反応が孤立したアミド基の N-Cl 化反応に追加されることにより A-PAM の N-Cl 化反応は PAM のそれより著しく速く、また N-Cl 化率も高くなると考えられる。例えば、Fig. 1 に示すように、15 分後の PAM の N-Cl 化率は僅かに 20% であるが、加水分解度 5% の A-PAM のそれは 60% で、前者より 40% 増大した。加水分解度 10% では

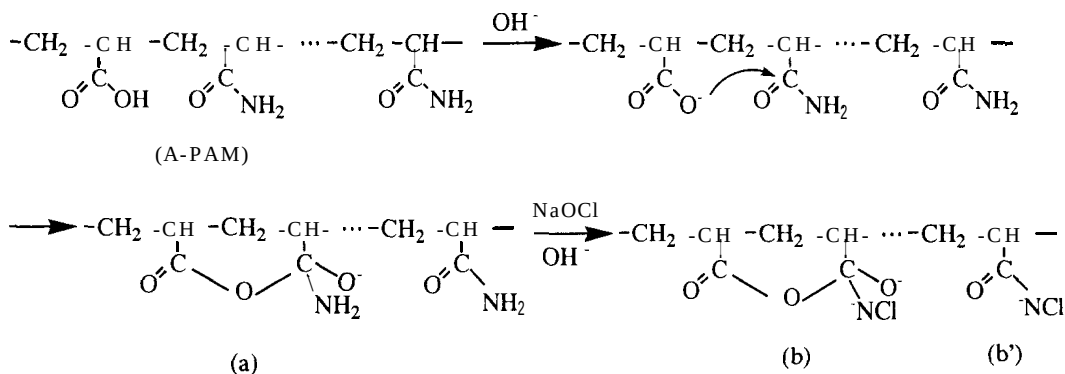


Fig. 4. Proposed mechanism of N-chlorination of A-PAM.

N-Cl 化率は80%, 加水分解度15%と20%では95%にも達した。

A-PAM の N-Cl 化では, $-\text{COO}^-$ の著しい隣接基促進効果と強い静電反発作用が拮抗しているので, A-PAM の加水分解度と NaOCl の添加率の関係を吟味することは基礎的にも応用的にも重要である。

加水分解度 5% の A-PAM の N-Cl 化反応は NaOCl の添加量が10モル%の時 PAM のそれよりかなり容易になるが (Fig. 1), その極大値は70%であった。この値が余り高くないのは, NaOCl の添加量に比べ加水分解度が低い隣接基効果が十分に発揮されなかったためと考えられる。NaOCl の添加量が30モル%になると, この効果がますます小さくなり, N-Cl 化は PAM のそれと余り違わなくなった (Fig. 3)。加水分解度が15%~20%に増すと N-Cl 化率は PAM のそれよりかなり増大したが, 加水分解度が30%に達すると N-Cl 化率は再び低下した。これは

A-PAM の $-\text{COO}^-$ の密度が高いため, OCl^- への電気的反発が強くなることに起因すると考えられる。A-PAM の N-Cl 化率は NaOCl の添加率が対アミド基10%では加水分解度15%, NaOCl の添加率20及び30%では加水分解度20%付近で最大値となった。また, N-Cl 化に対する $-\text{COO}^-$ の抑制作用は NaOCl の添加率が高い程著しい。例えば, 加水分解度15%の A-PAM では, NaOCl の添加率が10モル%で N-Cl 化率の最大値は95%, 30モル%では56%であった。これは $-\text{CONCl}$ の抑制作用が $-\text{COO}^-$ のそれに追加されるからである。以上の実験結果は高効率の N-Cl 化反応には, 適度な A-PAM の加水分解度と最適な NaOCl の添加率が必要であることを示している。

室温下 (25℃) での A-PAM の N-Cl 化反応は 5℃の場合と同じ傾向が見られ, 加水分解度20%までは, A-PAM の加水分解度が高く, NaOCl の添加率が低い程 N-Cl 化率は高いことが分かった (Fig. 5-6)。

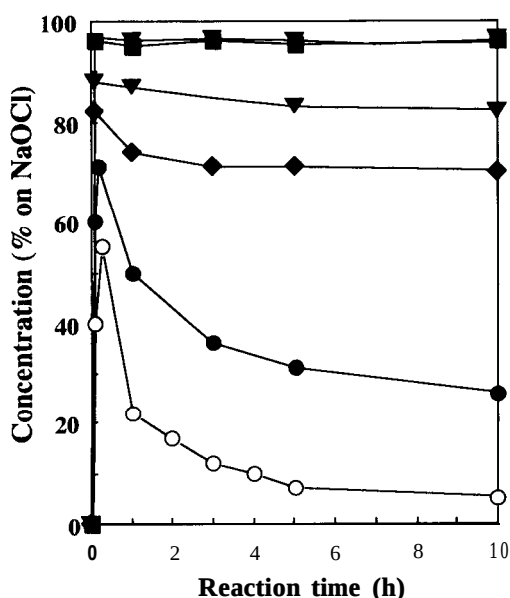


Fig. 5. Concentration of N-chlorine (N-Cl) based on NaOCl versus reaction time in N-chlorination of A-PAM and PAM at 25 °C.

Notes : $-\text{CONH}_2$, 0.035mol/l;
NaOCl, 0.0035mol/l; NaOH, 0.0035
mol/l.

○, $-\text{COOH}\%$ = 0 % ; ●, $-\text{COOH}\%$ = 5 % ; ◆, $-\text{COOH}\%$ = 10% ; ■, $-\text{COOH}\%$ = 15% ; ▲, $-\text{COOH}\%$ = 20 % ; ▼, $-\text{COOH}\%$ = 30%.

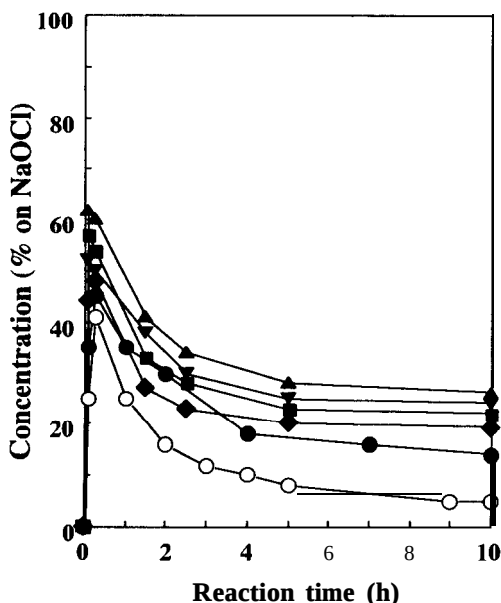


Fig. 6. Concentration of N-chlorine (N-Cl) based on NaOCl versus reaction time in N-chlorination of A-PAM and PAM at 25 °C.

Notes : $-\text{CONH}_2$, 0.035mol/l;
NaOCl, 0.011mol/l; NaOH, 0.011
mol/l.

○, $-\text{COOH}\%$ = 0 % ; ●, $-\text{COOH}\%$ = 5 % ; ◆, $-\text{COOH}\%$ = 10% ; ■, $-\text{COOH}\%$ = 15% ; ▲, $-\text{COOH}\%$ = 20 % ; ▼, $-\text{COOH}\%$ = 30%.

Table 1. Percentage of formed N-Cl groups at maximum N-chlorination of A-PAM based on NaOCl.

Contents of -COOH group of A-PAM (mol%)	10	15	20	25	30
Percentage of added NaOCl to -CONH ₂ (mol%)	5	10	15	20	25
Percentage of formed N-Cl group to added NaOCl (mol%)	95	95	95	80	58

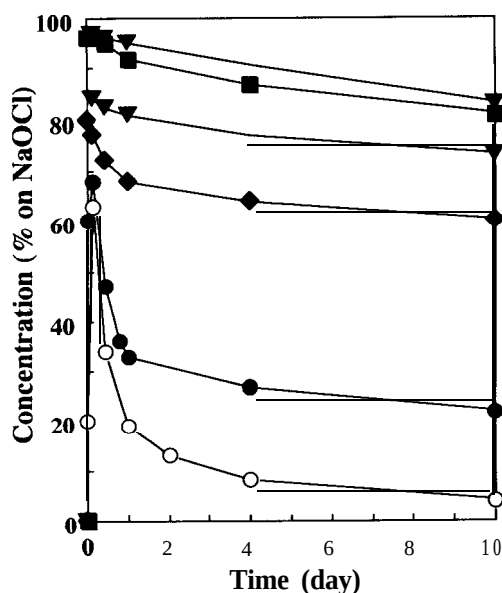


Fig. 7. Effect of content of carboxyl groups in N-Cl-A-PAM on the stability of N-chlorine (N-Cl) groups at 5 °C.

Notes : The concentrations of the reactants are same as those in Fig. 1.

0, -COOH% = 0 % ; ●, -COOH% = 5 % ; ◆, -COOH% = 10 % ; ■, -COOH% = 15 % ; ▲, -COOH% = 20 % ; ▼, -COOH% = 30 %.

極大の N-Cl 化率に達する時間 (1~15min) は 5 °C より 10~15 倍も短縮された。また、10 時間後の N-Cl 基の残存率から、N-Cl-A-PAM の N-Cl 基は N-Cl-PAM のそれより安定であることも分かった。この安定性については 3.3 でさらに詳しく検討する。

3.2 A-PAM の N-Cl 化に関する最適な -COOH 含有率と NaOCl 添加率の選択

前述のように A-PAM の N-Cl 化反応に及ぼす -COOH 基量と NaOCl 量の影響が非常に大きい。ま

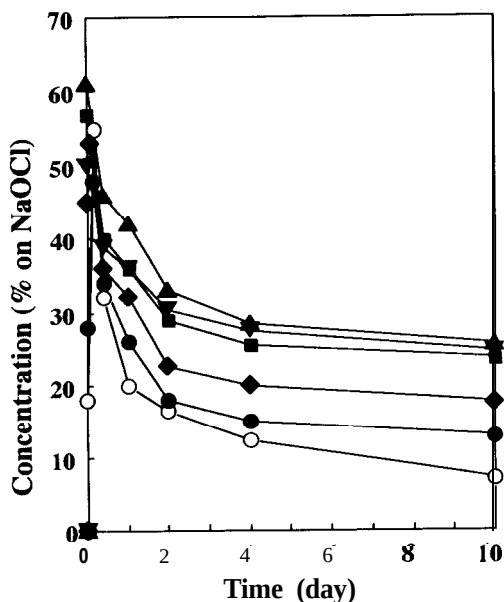


Fig. 8. Effect of content of carboxyl groups in N-Cl-A-PAM on the stability of N-chlorine (N-Cl) groups at 5 °C.

Notes : The concentrations of the reactants are same as those in Fig. 3.

0, -COOH% = 0 % ; ●, -COOH% = 5 % ; ◆, -COOH% = 10 % ; ■, -COOH% = 15 % ; ▲, -COOH% = 20 % ; ▼, -COOH% = 30 %.

た、-COOH 基には隣接アミド基の N-Cl 化促進効果が有ることを観察した。従って、A-PAM の N-Cl 化反応を効率的に行うには NaOCl の添加率を -COOH の含有率より低くするのが得策である。前掲の Figs. より、NaOCl の添加率 (対アミド基) が -COOH 基の含有率 (対アミド基) より 5 % 低い場合の N-Cl 化率を取り出して Table 1 に示した。N-Cl 化率はそれぞれの A-PAM について、ほぼ極大値を示し、加水分解度 10%~20% では 95% にも達した。しかし、25%

と30%では80%と58%に低下した。これは前に述べたように $-\text{COO}^-$ 基の静電反発作用が優勢になったためと考えられる。

3.3 N-Cl-A-PAM の経時変化

Fig. 7 に $\text{NaOCl}/-\text{CONH}_2=0.1$ モル比、 5°C 、10 日間の N-Cl 基の経時変化を示す。加水分解度20%の N-Cl-A-PAM の N-Cl 化率は10分後極大の95%に達するが、10日後でも83%が残存した。これに対し N-Cl-PAM (加水分解度0%の N-Cl-A-PAM) の N-Cl 化率は63%から5%に激減した。これは N-Cl-PAM の N-Cl 基は低温でも容易にホフマン転位を起こすが、N-Cl-A-PAM の N-Cl 基はかなり安定であることを示している。また、 NaOCl (同モルの NaOH を含む) の添加率が同じであれば、N-Cl-A-PAM の $-\text{COOH}$ の含有率が高い程、N-Cl 化率の減少が小さい。 $\text{NaOCl}/-\text{CONH}_2=0.1$ モル比で加水分解度15%の N-Cl-A-PAM の N-Cl 化率は10日後極大値の95%から80%に、加水分解度10%で82%から60%に、加水分解度5%では68%から22%に減少した。これは3.1で述べたように、A-PAM の N-Cl 化反応では加水分解度が高い程、 $-\text{COO}^-$ 基の隣接基促進効果により生じた N-Cl 基も多くなる、即ち Fig. 4 に示す六員環の中間体 (b) が比較的安定なことを示唆している。

一方、Fig. 7 と Fig. 8 の比較から、A-PAM の加水分解度が同じ場合、 NaOCl の添加率が高い程、N-Cl 基の減少が著しい。例えば、 $\text{NaOCl}/-\text{CONH}_2=0.1$ モル比で加水分解度10%の N-Cl-A-PAM の N-Cl 化率の極大値が82% (Fig. 7) であり、これを $-\text{CONH}_2$ に対する N-Cl 基の含有率に換算すれば8.2%である。10日間放置した後、6.0%に減少した。減少度は27%であった。 $\text{NaOCl}/-\text{CONH}_2=0.3$ モル比 (Fig. 8) では N-Cl 基の含有率が16.5%から5.4%に激減し、減少率は67%であった。この原因の一つは NaOCl の添加率が高い程、3.1で述べたように孤立した $-\text{CONH}_2$ 基の N-Cl 化も多くなり、これは N-Cl-PAM のように引続きホフマン転位などの反応を行うものと考えられる。しかし、これだけでは N-Cl 化率が5.4% ($\text{NaOCl}/-\text{CONH}_2$ 0.1 モル比の場合のそれより低い) に減少したことを説明出来ない。一方、 NaOCl 添加率の増大に伴い、 NaOH の濃度も増大することから、N-Cl 基の分解を促進するものと考えられる。

3.4 N-Cl-A-PAM の安定性に及ぼす反応液の pH の影響

以上の結果より N-Cl-A-PAM の安定性に及ぼす

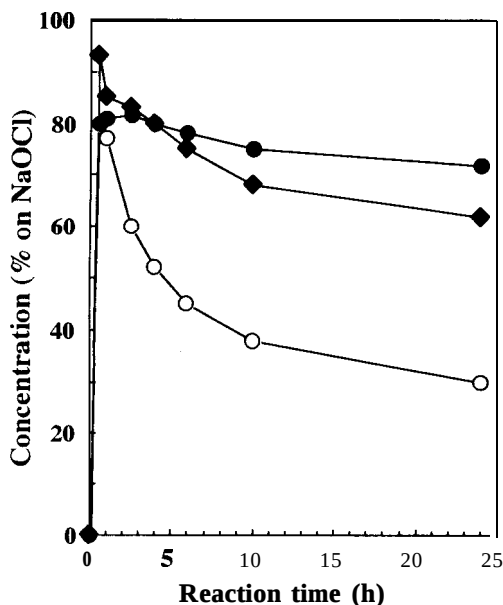


Fig. 9. Effect of concentrations of NaOH in the reaction solutions on the stability of N-chlorine (N-Cl) groups of N-Cl-A-PAM at 5°C .

Notes: $-\text{CONH}_2$, 0.035mol/l ;

NaOCl , 0.0035mol/l .

Legend: ○, $\text{NaOH}=3.5 \times 10^{-6}\text{mol/l}$;
●, $\text{NaOH}=3.5 \times 10^{-3}\text{mol/l}$; ◆,
 $\text{NaOH}=7 \times 10^{-3}\text{mol/l}$.

反応液の NaOH 濃度の影響は大きいと推察した。それを証明するため、 $\text{NaOCl}/-\text{CONH}_2=0.1$ モル比で NaOH の添加量を $\text{NaOH}/\text{NaOCl}=0.001, 1$ 及び 2 モル比に変化させて、加水分解度10%の A-PAM の 5°C での N-Cl 化反応を追跡した。結果を Fig. 9 に示す。 $\text{NaOH}/\text{NaOCl}=0.001$ では24時間反応した後、反応液の pH は6.52から3.48に、N-Cl 化率は極大値の80%から30%に激減し、 $-\text{COOH}$ 基が10%から13%に増大した。この一因は孤立した N-Cl 基 (Fig. 4 の b') が酸性で加水分解を受けた (陳・田中, 1996) ためと考えられる。他に、 $-\text{COOH}$ 基が関与する N-Cl 基 (Fig. 4 の b) は酸性では容易に開環され、 $-\text{COOH}$ 基が生じる (Fig. 10)。即ち、N-Cl-A-PAM は酸性で不安定であることが明らかになった。これに対して、 $\text{NaOH}/\text{NaOCl}=1$ モル比では pH は11.6から11.4に、N-Cl 化率は82%から70%に減少した。 $\text{NaOH}/\text{NaOCl}=2$ モル比では、pH は11.9から11.7に N-Cl 化率は92%から62%に変化した。極大 N-Cl 化率は

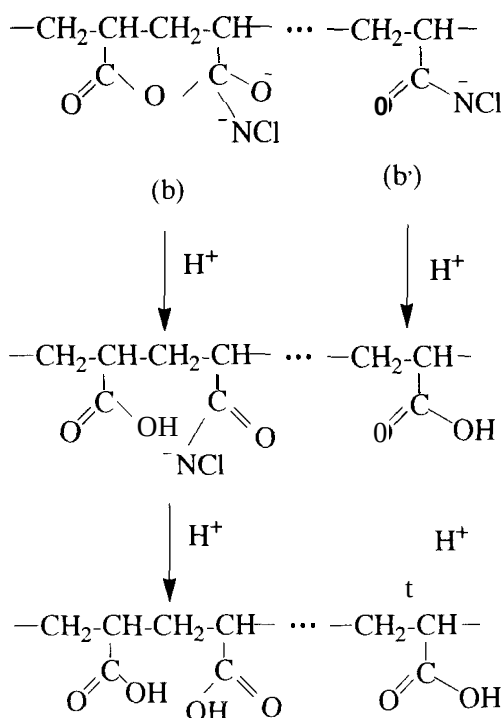


Fig. 10. Proposed mechanism of hydrolysis of N-Cl-A-PAM at acidic solution.

NaOH/NaOCl=1 モル比の場合より高いが、その経時減少率も大きい。これよりアルカリ濃度が高い程、N-Cl-A-PAM の N-Cl 基の安定性は低くなることが分かった。しかし、Fig. 4 の中間体 b と b' は電子密度が高いので、それらの開環或いは脱塩素イオン反応について、アルカリが反応に関与しているとは考えにくい。このアルカリの影響は樋口らの研究報告（樋口・坂田，1970）から中性塩効果作用であると考えられる。

以上の実験結果より、N-Cl-A-PAM は中庸のアルカリ性ではかなり安定であるが、酸性あるいは強アルカリ性では分解し易いことが明らかになった。

4. 要 約

紙力増強剤としての N-クロロアニオン性ポリアクリルアミド (N-Cl-A-PAM) を調製するために加水分解度の 5~30 モル% の A-PAM の NaOCl による N-Cl 化反応を検討した。A-PAM の N-Cl 化反応は PAM のそれより速い。極大値に達するのに後者は 3.5~4.5 時間を要するが、前者はほぼ 10~30 分であった。NaOCl/-CONH₂=0.1 のモル比で、加水分解度

15~20 モル% の A-PAM の N-Cl 化率は 95% に達したが、PAM のそれは僅かに 63% であった。A-PAM の -COOH 基の含有量は N-Cl 化反応に大きな影響を与える。5~20 モル% の範囲で -COOH 基の含有量が高い程、N-Cl 化反応は容易に進行する。これは -COO⁻ イオンと -CONH₂ 基の隣接基効果により説明される。しかし、-COOH 基の量が 20 モル% を越えると、A-PAM の N-Cl 率は低下した。これは -CONCl 及び -COO⁻ と ClO⁻ イオン間の静電反発力が優先するためと考えられる。

N-Cl-A-PAM は N-Cl-PAM より安定であることが分かった。NaOCl の添加率が同じであれば、-COOH 含有率の高い N-Cl-A-PAM 程 N-Cl 基の減少速度が低い。これは -COO⁻ 基の隣接基促進効果により生じた N-Cl 基が比較的安定なことを示唆している。酸性あるいは強アルカリ性では N-Cl-A-PAM は分解し易いが、中性付近ではかなり安定であることが明らかになった。

加水分解度 10~20 モル% の A-PAM の N-Cl 化反応を効率的に行うには、NaOCl の添加率を加水分解度より 5% 低くすることにより、N-Cl 化率は 95% に達した。この場合の N-Cl-A-PAM はかなり安定であり、取り扱いが容易であることが分かった。

文 献

- 井上祥平・宮田清蔵 1993 高分子材料の化学。丸善、東京、157頁
- 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 1996 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）
- 樋口光夫・坂田 功・千手諒一 1970 カルバモイルエチルデンブレンについてのホフマン反応の速度論的研究。工業化学雑誌，73(2)：421-428
- 千手諒一 1969 コロイド滴定法。南江堂、東京
- Suzuki, K. and K. Sakamoto 1988 Preparation of tertiary aminated polyacrylamides and their applications in papermaking I. *Mokuzai Gakkaishi*, 34: 522-529
- 田中浩雄 1995 紙力増強剤の開発動向。紙パルプ技術タイムス，38(7)：7-12
- 田中浩雄・千手諒一 1976 ポリアクリルアミドのホフマン分解。高分子論文集，33(6)：309-316

Summary

N-chlorination of anionic polyacrylamides (A-PAM) containing 5-30 molar% carboxyl groups was maximized after 10-30 min, which was much shorter than that for PAM under the same conditions. The maximum level of N-chlorination of A-PAMs with 15-20 molar% of carboxyl groups was about 95% based on the added NaOCl as compared with 63% of PAM when 10 molar% of NaOCl to the carbamoyl group was applied to the aqueous solutions of A-PAM and PAM. The N-chlorinations of A-PAMs were significantly influenced by the carboxyl contents. The larger the contents of the carboxyl groups were, the better the N-chlorination of A-PAM proceeded in the region of 5-20 molar%. This may be explained by the neighboring-group participation between carboxylic ion and amide group. However, when the content of the carboxyl groups was higher than 20 molar%, the level of N-chlorination of A-PAMs decreased due to the enhancement of the electrostatic repulsive forces of -CONCl and -COO^- against ClO^- ions.

It was found that N-Cl-A-PAM is stabler than N-Cl-PAM. The concentrations of NaOH in the solution greatly influenced the stability of N-Cl-A-PAM. N-Cl-A-PAM decomposed somewhat easier at acid or strong alkaline condition.

The level of N-chlorinations of A-PAMs with 10~20 molar% of carboxyl groups reached the maximum (about 95%), when the addition levels (5 -15 molar%) of NaOCl to amide groups were 5 molar% lower than the contents of the carboxyl groups. The N-Cl-A-PAMs prepared under these conditions were fairly stable so that it was easy to deal with.