プラズマ開始重合による高分子橋かけゲルの合成と その吸水性および金属イオン捕集性¹⁾²⁾

(1982 年 9 月 30 日 受 理)

長 田 義 仁*・高 瀬 三 男

2-アクリロイルアミノ-2-メチル-1-プロパンスルホン酸 (AMPS) およびアクリルアミドのプラズマ開始溶液重合を行なった。これらのモノマーは水溶液中で特異的に大きな重合速度を示し、得られる重合体の分子量もきわめて大きかった。プラズマ開始法によって水溶液中で調製したポリ(アクリルアミド)は、ベントナイトに対し大きな凝集速度を示した。また、橋かけ剤を共存させて合成した AMPS-アクリルアミド共重合体の橋かけゲルは、純水および人工尿に対しそれぞれ 1750 倍、120 倍というきわめて大きな吸水性を示し、 Cr^{3+} および Co^{2+} に対する吸着係数もラジカル重合開始剤によって合成したゲルより数倍大きかった。プラズマ開始重合法によって得た橋かけゲルの高い吸着性を「高分子性」と関連して議論した。

1 緒 言

著者らは、液相ないし固相に存在するモノマーに対し、直接低温プラズマを短時間照射して凝縮相内でモノマーの重合をさせる方法を「プラズマ開始重合」(Plasma-initiated polymerization)と名づけ、系統的研究を展開している。重合のあらゆる素反応がつねにプラズマ中、あるいはプラズマに接触して進む通常のプラズマ重合 (Plasma-state polymerization) と異なり、プラズマ開始重合法はいくつかの特徴を有している。たとえば、メタクリル酸メチルに 40W で 1 分間プラズマを照射後、25°C で後重合 (postpolymerization) させる³⁾⁴⁾と重量平均分子量 3000 万の直鎖状超高分子量重合体が得られ⁵⁾、その重合機構や重合体の微細構造および共重合反応が検討されている⁶⁾⁸⁾。

このような方法は固相重合にも応用できる。1,3,5-トリオキサンや 1,2,4,5-テトラオキサンなど環状エーテルの単結晶に短時間照射すると、いわゆるトポケミカル的な重合が進み、高度に配向した繊維状ポリ(オキシメチレン)が容易に得られることが明らかにされた⁷⁾⁸⁾。クロロホスファゼン⁹⁾やオルガノシロキサン¹⁰⁾

など無機系環状化合物も、同様の方法で効率的に開環重合することが明らかになった。

さらに著者らは、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよびアクリルアミドなどの水溶性ビニルモノマーの溶液重合を行ない、プラズマ開始重合における溶媒効果を検討し、水の存在が特異的に重合を促進することを明らかにした^{11)~13)}。水を共存させて乳化重合を行なうと、プラズマ照射によって、まったく重合しないアクリル酸エステルがきわめて容易に重合するようになった¹⁴⁾。水溶液中におけるプラズマ開始重合を利用すると室温ないし、それ以下の温度で容易に酵素の固定化ができることも報告した¹⁵⁾。

本論文では、2-アクリロイルアミノ-2-メチル-1-プロパンスルホン酸 (以下 AMPS と略記する) およびアクリルアミドのプラズマ開始水溶液重合を行なうと重合速度のみならず、生成重合体の分子量もきわめて大きくなることを報告する。これらの重合体の橋かけゲルは、いちじるしく大きな吸水性と金属イオン捕集性

- 茨城大学教養部化学教室, 310 水戸市文京
- この報文を「プラズマ開始重合に関する研究(第9報)」とする。
 - 前報(第8報), Y. Osada, M. Takase, Y. Iriyama, *Polym. J.*, 15, 81(1983).
 - Y. Osada, A. T. Bell, M. Shen, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 16, 309(1978).
 - Y. Osada, A. T. Bell, M. Shen, "Plasma Polymerization", ACS Symp. Ser. No. 108, P253, American Chem. Soc., Washington D. C. 1979.
 - Y. Kashiwagi, Y. Einaga, H. Fujita, *Polym. J.*, 12, 271(1980).
 - D. Johnson, Y. Osada, A. T. Bell, M. Shen, *Macromolecules*, 14, 118(1981).

- Y. Osada, A. T. Bell, M. Shen, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 16, 669(1978).
- A. Odajima, Y. Nakase, Y. Osada, A. T. Bell, M. Shen, "Plasma Polymerization", ACS Symp. Ser., No. 108, P263, American Chem. Soc., Washington D. C. 1979.
- Y. Osada, M. Hashidzume, E. Tsuchida, A. T. Bell, *Nature*, 286, 693(1979).
- Y. Osada, M. Hashidzume, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 19, 369(1981).
- 長田義仁, 入山 裕, 高瀬三男, 高分子論文集, 38, 629 (1981).
- Y. Osada, Y. Iriyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2925 (1982).
- 長田義仁, 入山 裕, 太田 克, 日化, 1983, 6号掲載予定。
- Y. Osada, M. Takase, *J. Polym. Sci.*, 印刷中。
- Y. Osada, Y. Iino, Y. Iriyama, *Chem. Lett.*, 1982, 171.

を示した。吸着反応における「高分子性」の重要性を議論する。

2 実験

2.1 試薬

アクリルアミドおよび *N,N'*-メチレンビスアクリルアミド (MBAA) はベンゼン中で、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) はメタノール中でそれぞれ再結晶し精製した。AMPS (日東化学(株) R グレード), 過酸化水素水 (関東化学(株), 一級 35%), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬(株), 一級), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (関東化学(株), 一級) およびベントナイト (関東化学(株)) はそのまま使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 プラズマ開始重合: プラズマ開始重合は、既報¹¹⁾と同様の方法で行なった。すなわち同調回路つきのプラズマ発生装置に連結した平行電極板 (電極距離 12 mm) の間に所定濃度のモノマー溶液を入れた内径 10 mm のアンプルを挿入し、アンプル内を脱気後、モノマー溶液と平衡にある気相の蒸気を利用してプラズマを 60 秒間 100 W の出力で発生させた。アンプルは封管後、 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で所定時間後重合させた。生成重合体は、ポリ(2-アクリロイルアミノ-2-メチル-1-プロパンスルホン酸) (PAMPS) の場合、メタノールに溶解後、多量のジエチルエーテル中に沈殿させた。また、ポリ(アクリルアミド) (PAAM) の場合には、水に溶解後メタノール中に沈殿させ、真空乾燥後重量測定によって重合率を求めた。生成重合体が橋かけゲルの場合には、PAMPS の場合はメタノールで、また PAAM の場合には水でそれぞれ洗浄して未反応モノマーを除去したのち真空乾燥した。

2.2.2 ラジカル開始剤による重合: 2.2.1 と同様のアンプルにモノマー溶液を入れ、開始剤として過酸化水素水または AIBN をモノマー濃度の 1 mol% 加え、 10^{-3} Torr で脱気後 50°C で重合させた。

2.2.3 粘度測定: PAMPS および PAAM の粘度は Ubbelohde 型粘度計を用い、 30°C で測定した。PAAM の分子量は次式を用いて計算した。

$$[\eta] = 6.31 \times 10^{-5} \times M^{0.8010}$$

(溶媒: 水, 30°C , 分子量 2~50 万)

2.2.4 吸水率: 吸水率は、常法にしたがって一定量の乾燥ポリマー (W_0) を秤量し、過剰の水中で十分膨潤させたのち、ゲル部を汙別し、その重量 (W_1) を測定し次式から計算した¹⁷⁾。人工尿についても同様に行なった。

$$\text{吸水率} = (W_1 - W_0) / W_0$$

人工尿の組成 (重量パーセント) は尿素 1.94%, NaCl 0.80%, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.11%, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.08%, 水 97.07% である。

2.2.5 金属イオン捕集能: 所定量の橋かけポリマーを水 25 ml 中で平衡膨潤させたのち、これらに対し、種々の濃度の金属塩水溶液をそれぞれ 25 ml 加え、一昼夜静置し吸着させた。吸着量は上澄液の吸収スペクトル (Cr^{3+} の場合 580 nm, Co^{2+} の場合 510 nm) の測定から求めた。スペクトルは日立製作所(株)製、自

記分光光度計 200-10 型によって測定した。

2.2.6 凝集性: ベントナイトに対する沈降実験は、つぎのようにして行なった。すなわち、ベントナイト 10 g を水 1000 ml に懸濁した液 80 ml を内径 28 mm のメスシリンダー中に入れ、PAMPS あるいは PAAM の 0.17 wt% 水溶液 20 ml をこれと混合したのち、5 回転倒かきまぜ後、室温に静置し沈降速度を測った。

3 結果と考察

3.1 重合挙動と凝集性

図 1 は、AMPS、アクリルアミドの水、DMSO および DMF¹⁸⁾ 各溶液にプラズマを 60 秒間照射したのち、 25°C で後重合したときの後重合時間と重合収率の関係を示している。AMPS は以前報告した 2-ヒドロキシエチル=メタクリレートやアクリルアミドの場合¹¹⁾と同様に水溶液中でのみ特異的に大きい速度で重合している。得られた PAMPS および PAAM はいずれも橋かけしておらず、前者は水、メタノール、エタノールに、後者は水、モルホリンにそれぞれ可溶であり、それらの溶液はいずれもきわめて大きな粘性を示した。そこで、PAMPS の場合は 0.1 mol/dm^3 塩化ナトリウム水溶液中で、また、PAAM の場合には純水中で粘度を測定し、その分子量を推定した。

結果を図 2 に示したが、PAMPS および PAAM いずれも極限粘度がそれぞれ 15.5, 22.6 dl/g ときわめて大きい。一方、過酸化水素をモノマーに対し 1.0 mol% 共存させてプラズマ開始重合と同じモノマー濃度で、水溶液 50°C 中で重合させると、24 時間後に AMPS の場合 46%, アクリルアミドの場合 59% 重合した。これらの重合体の粘度測定結果を図 2 にあわせて示した。プラズマ開始重合で得られた PAAM の極限粘度の値から文献¹⁶⁾の粘度式を適用して分子量を求めると 900 万と算出された¹⁹⁾。PAMPS については粘度式はまだ求められておらず、分子量の推定が不可能であった。このようにプラズマ開始重合法によると、

Fig. 1 Time-conversion relationship for plasma-initiated polymerization of 2-acrylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) and acrylamide

Solvent:

AMPS ○; H_2O , □; DMSO,

△; DMF containing 20 v/v% water

Acrylamide ●; H_2O , ■; DMSO,

▲; DMF

16) W. Sholtan, *Makromol. Chem.*, 14, 169(1954).

17) 青木修三, 山崎晴正, “分子設計と機能の発現”, 化学同人 (1979) 第 6 章, p. 93.

18) AMPS は DMF に不溶性のため 20 vol% の水を加えた。

Fig. 2 Concentration dependence of reduced viscosity of poly(2-acrylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid) and poly(acrylamide)

Solvent :

Acrylamide ; Water

AMPS ; 0.1 mol·dm⁻³ NaCl aqueous solution

Temp.: 30°C

○ : AMPS, ● : Acrylamide

— : Plasma, --- : H₂O₂

Fig. 3 Time dependence of the sedimentation volume for bentonite suspension

○ : PAAM by plasma, ● : Commercial PAAM,
× : PAMPS by plasma

通常のラジカル重合に比較してより大きな分子量の重合体を短時間で合成できることがわかった。なお過酸化水素を用いて重合した PAAM の分子量は上述の粘度式から 110 万と算出された。

従来から高分子の凝集能力や金属イオンなどの吸着能は高分子の鎖長と密接に関係しており、鎖長の増大とともにこれらの能力が増大すると考えられている²⁰⁾。そこで、ベントナイトに対す

19) このように大きな分子量の場合、文献 16) の粘度式が適用できるかどうか明らかではないが、ここでは近似的に推定するために算出した。なお、平均分子量 3000 万のポリ(メタクリル酸メチル)は既存の粘度式が適用できることが明らかにされている²¹⁾。

Fig. 4 Relationship between water adsorption and MBAA concentration for PAMPS gel

(a) : Water, (b) : Artificial urine

○ : PAMPS by plasma, ● : PAMPS by H₂O₂

る PAMPS および PAAM の凝集能力について検討し、市販の PAAM 凝集剤と比較した。結果を図 3 に示した。プラズマ開始重合による PAAM は市販の凝集剤のうちもっとも分子量の大きな試料の場合より、さらに約 3 倍大きな凝集速度を示し、ベントナイトに対し、すぐれた能力を有することが明らかになった。しかし、PAMPS はまったく凝集能力を示さず、文献結果²¹⁾と一致している。

3.2 吸水性

橋かけ剤として種々の濃度の MBAA を共存させて PAMPS および PAAM の橋かけゲルをプラズマ開始水溶液重合法で調製し、その吸水性について検討を加えた。図 4 は MBAA をモノマーに対し 10⁻¹ から 10⁻⁴ (モル比) まで変化させて得られたゲルの吸水率を示している。モノマーに対する MBAA の比率を小さくして、ゲルの橋かけ密度を小さくするにしたがい吸水率は急激に増加し、10⁻⁴ で 1250 倍ときわめて大きな値を示すことが明らかになった。しかし、 $[MBAA]/[AMPS] = 10^{-5}$ の場合には、橋かけしなかった。また、同様のゲルを過酸化水素を重合開始剤として調製した場合は、 $[MBAA]/[AMPS] = 10^{-4}$ ではまったく橋かけせず、10⁻³ で橋かけゲルは生成するものの、形状維持が大変困難なほど弱い膨潤ゲルであって、その吸水率は約 400 倍であった。

従来から高吸水性樹脂としてはデンプンにアクリロニトリルをグラフトしたのち加水分解したもの、橋かけアクリルアミド重合体の 30% アルカリケン化物、ビニルアルコール-アクリル酸共重合体など数多く知られているが¹⁷⁾、いずれもその吸水率は 400 倍から 650 倍前後であり、本重合法によるものより小さい。

20) 井出哲夫, 高橋 彰, 石井正雄, 永沢 満, 小林 宏, 斎藤修二, “高分子水処理剤”, 地人書館 (1976) 第 3 章, p. 43.

21) K. Arai, Y. Ogiwara, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 2, 363(1981).

Fig. 5 Relationship between water adsorption and mole fraction of [AMPS] unit in the AMPS-acrylamide copolymer

(a): Water, (b): Artificial urine
 ●: $[\text{MBAA}]/[\text{Monomer}] = 10^{-4}$
 ○: $[\text{MBAA}]/[\text{Monomer}] = 10^{-5}$

以上の結果から、プラズマ開始重合によって得られた PAMPS ゲルは、これら既存の高吸水性樹脂に比較していちじるしく吸水性にすぐれているだけでなく、グラフトや加水分解などの過程がなく、その調製法もきわめて簡便迅速であることから、実用上の面からも興味深いと思われる。

モノマーに対し、等モル濃度の橋かけ剤が共存していても開始剤重合の場合に橋かけしなかったり、橋かけしてもそのゲルの強度や性質が違ってくる理由として、主鎖となる重合体の分子量の差異が影響していることが考えられる。いうまでもなく主鎖となる高分子の鎖長が大きければ大きいほど、低い橋かけ率で三次元網目構造をつくりやすくなると考えられる。

つぎに、人工尿に対する吸水性を調べたところ、図 4-(b) のように 60 倍となり、この値も上述の高吸水性樹脂と比較してすぐれた値である。人工尿の場合の吸水性が純水の場合と比較していちじるしく低下するのは、ゲルが電解質であるために塩の影響を受けて吸水率が低下したためであろう。そこで、非電解質の PAAM ゲルを同様の方法で調製し、水および人工尿について吸水性をくらべたが、いずれの場合も吸水率は 40 倍と低かった。

ここで注意すべき点は、アクリルアミドの場合には $[\text{MBAA}]/[\text{Monomer}] = 10^{-5}$ においても、しっかり形状を維持した橋かけゲルを形成することである。そこでモノマーに対して MBAA の濃度を 10^{-5} とし、アクリルアミドを種々の割合で AMPS と共重合させた橋かけゲルを調製し、その吸水性を調べた。図 5-(a) に示すように、ゲル中の AMPS の割合が増加するにしたがい吸水率が増加し、モノマー組成比が 1 対 1 のとき最大吸水率 1750 倍という大きな値を示した。また、人工尿の場合

Fig. 6 Electronic spectra of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ in the presence (2, 3) and absence (1) of PAMPS gel

(1): Cr^{3+} $9.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 (2): PAMPS by H_2O_2 , 30 mg
 (3): PAMPS by plasma, 30 mg

Fig. 7 Relationship between relative amount of Cr^{3+} adsorbed and relative amount of initial Cr^{3+}

○: PAMPS by plasma, $[\text{MBAA}]/[\text{AMPS}] = 10^{-3}$
 ●: PAMPS by plasma, $[\text{MBAA}]/[\text{AMPS}] = 10^{-4}$
 △: PAMPS by H_2O_2 , $[\text{MBAA}]/[\text{AMPS}] = 10^{-3}$
 PAMPS gels, 0.03g

にも同様の実験を行なったところ、AMPS 含量の増加とともに吸水率は増加し、アクリルアミドと AMPS の比が 1 対 3 のときに 120 倍という値を示し、人工尿においてもすぐれた能力を有していることが明らかになった。

以上のように AMPS-アクリルアミドの共重合を行なうことによって、高い吸水能力を AMPS 連鎖に、また高い橋かけ能力をアクリルアミド連鎖に分担させることができ、結果的に低い橋かけ濃度で高い吸水能力をもつ樹脂が得られた。

3.3 金属イオン捕集性

プラズマ開始重合によって得られた橋かけゲルと、ラジカル重合開始剤によって調製した橋かけゲルとでは、吸水性に大きな違いが生じたが、水に対するこの吸着性の差は金属イオンの吸着に関しても同様に期待できる。そこで、 Cr^{3+} および Co^{2+} の PAMPS ゲルに対する吸着実験を行なった。

図 6 は吸着実験をはじめる前の Cr^{3+} 水溶液の吸収スペクトルおよびモノマーに対し 10^{-3} mol の MBAA を共存させて調製した橋かけゲルに吸着させたのちの Cr^{3+} 水溶液の吸収スペクトルの例を示している。過酸化水素により重合した橋かけゲルは、 Cr^{3+} による吸収強度をわずかに減少している。しかしプラズマ開始重合によって得た橋かけゲルの場合には、その吸収がまったく見られず、この条件では溶液中に存在していたすべての Cr^{3+}

Fig. 8 Relationship between relative amount of Co^{2+} adsorbed and relative amount of initial Co^{2+}

○: PAMPS by plasma, $[\text{MBAA}]/[\text{AMPS}] = 10^{-3}$
 ●: PAMPS by AIBN, $[\text{MBAA}]/[\text{AMPS}] = 10^{-3}$
 PAMPS gels, 0.2 g

Fig. 9 $1/\theta$ versus $1/\text{Cr}^{3+}$ (a) or $1/\text{Co}^{2+}$ (b) plots

○: PAMPS by plasma
 △: PAMPS by H_2O_2 (a) or by AIBN (b)

を吸着していることがわかる。

種々の濃度の Cr^{3+} 溶液に対して吸着実験を行ない、結果をまとめたのが図7である。図7からプラズマ開始により合成した橋かけゲルは過酸化水素によって得られたゲルよりはるかに吸着能力が高く、しかも橋かけゲル中の PAMPS のくり返し単位に対し、 Cr^{3+} が 40 mol% 近傍までは、すべての Cr^{3+} を定量的に吸着していることがわかる。また、モノマーに対し 10^{-4} mol の MBAA を存在させて調製したゲルの場合にも、図7に示したような吸着性を示し、金属捕集性に関しては、橋かけ剤濃度の影響をあまりうけないことがわかる。

Table 1 Comparison of binding constant of PAMPS gels prepared by plasma and radical initiators for Cr^{3+} and Co^{2+}

	Binding constant K (dm^3/mol)	
	Cr^{3+}	Co^{2+}
Plasma	35.9	30.0
H_2O_2	17.6	
AIBN		6.25

同様のことを Co^{2+} について行なってみたのが図8である。この場合もプラズマ開始重合で調製したゲルは PAMPS のくり返し単位あたり 20 mol% まで定量的に吸着するのにに対し、AIBN で合成したものは、わずかな吸着能力しか示さなかった。橋かけゲルを構成する AMPS のモル数に対する吸着 Cr^{3+} のモル数の比 (図7および8の縦軸の値) を θ と定義し、 $1/\theta$ と Cr^{3+} 初濃度の逆数 (すなわち図7および8の横軸の値に用いた AMPS ゲルのモル数を掛けた値の逆数) $1/[\text{Cr}^{3+}]$ をプロットする (θ は Langmuir の等温吸着式の吸着サイトの数に対する吸着分子数に対応する) と図9-(a), (b) のように、プラズマ開始重合、開始剤による重合いずれのゲルの場合も直線関係が得られ、この直線の勾配から吸着係数 K (dm^3/mol) を求めることができる。

結果を表1にまとめたが、プラズマ開始重合によって得られたゲルは、開始剤によって重合したゲルに比較して、 Cr^{3+} の場合約2倍、 Co^{2+} の場合約5倍も吸着能力が高いことがわかった。

以上のように、同じ橋かけ剤存在下で調製した場合でも、重合法によって金属吸着性に差異が生じることが明らかであるが、これも主鎖の鎖長に関連して議論することができると考えられる。今後ゲル化および金属イオン吸着能の鎖長依存性を系統的に研究する必要がある。

4 結 論

(1) AMPS およびアクリルアミドのプラズマ開始水溶液重合によって、短時間にきわめて大きな分子量の可溶性重合体を得ることができる。

(2) プラズマ開始水溶液重合で得られる高分子量の重合体や、その橋かけゲルは、すぐれた凝集性、および高い吸水性と金属捕集性を有している。

終りに、AMPS を提供してくださった日東化学株式会社にお礼申し上げます。

(1982年4月, 日本化学会第45春季年会(一部)発表)

Preparation of Polymer Gels by the Plasma-Initiated Polymerization and Their Properties of Adsorbing Water and Metal-Ions†

Yoshihito OSADA* and Mitsuo TAKASE

Department of Chemistry, Ibaraki University; Bunkyo, Mito-shi 310 Japan

Plasma-initiated solution polymerization of 2-acrylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) and acrylamide was carried out in water, DMSO and DMF. These monomers were found to polymerize exceedingly rapidly in water to give poly(2-acrylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (PAMPS) and poly(acrylamide) with intrinsic viscosities as high as 15.5 and 22.6 dl/g respectively. Poly(acrylamide) prepared by this method showed a large sedimentation rate against bentonite suspension.

Crosslinked polymer gels prepared by the plasma-initiated copolymerization of AMPS and acrylamide in water exhibited extremely large water adsorption abilities. The amount of adsorbed water and artificial urine attained the weights 1750 and 120 times the original weight of dry gel, respectively. No polymer gel having such high water adsorption abilities was obtained by the polymerization using radical initiators. The PAMPS gels prepared by the plasma had also high adsorptive properties against metal ions such as Cr^{3+} and Co^{2+} . Their binding constants were compared with those of the gels prepared by using radical initiators.

† Study of Plasma-Initiated Polymerization. IX.