(昭和39年11月14日受理)

水溶性高分子化合物に関する研究 (第3報)

ポリアクリルアミドの *N*-メチロール化と *N*-ジメチル
アミノメチル化について

町田 誠之*・西久保敏規*・田中 逸雄*

Studies on the Water-Soluble Polymers. III.

N-Hydroxymethylation and *N*-Dimethylaminomethylation of
Polyacrylamide.

Seishi MACHIDA*, Toshinori NISHIKUBO*, and Itsuo TANAKA*

Polyacrylamide was quantitatively hydroxymethylated with formaldehyde in an alkaline solution in the presence of catalytic triethylamine. This reaction in an acidic medium is proved unsatisfactory due to gel formation.

The pH of the medium affected the reaction between *N*-methylol polyacrylamide and dimethylamine, slightly alkaline conditions being favorable. Thus, when the hydroxymethylated polymers were treated with dimethylamine in a molar ratio of 1:3 at pH 12, 70°C, for 0.5 hr, approximately 75% of the total methylol groups were aminomethylated. In a more alkaline solution, the polymers tend to undergo hydrolysis to form carboxyl groups along the molecular chain. In an acidic solution, on the other hand, gelation is unavoidable.

N-Dimethylaminomethyl polyacrylamide is conveniently prepared by treating polyacrylamide with formaldehyde followed by dimethylamine without isolating the *N*-methylol intermediate. However, simultaneous treatment of polyacrylamide with both of the reactants is not recommendable because of the difficulty in controlling the reaction.

N-Methylol and *N*-dimethylaminomethyl polyacrylamides are soluble in water and formamide, and insoluble in other organic solvents. The *N*-dimethylaminomethyl polymer serves as a cationic polyelectrolyte.

* 京都工芸繊維大学繊維化学教室 (京都市北区大將軍坂田町)

* Chemical Laboratory of Textile Fibers, Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers. (Sakata-machi Taishogun, Kita-ku, Kyoto)

I. 緒 論

ポリアクリルアミド (PAA) は代表的な水溶性高分子化合物の一つとして各方面に利用されている。しかし、この物は中性で非イオン性であるために用途によっては利用範囲が限定される場合も多い。それで分子中の酸アミド基を部分的に加水分解してカルボキシル基に変えるなどの改質が行なわれるが、それでもアニオン性を与えるのに止まる。本研究は PAA にカチオン性を与える方法を研究した。

Schiller ら¹⁾は PAA にホルムアルデヒドとアミンとを同時に反応させて、いわゆるマンニッヒ反応によって部分的に PAA をアミノメチル化できることを報告している。しかしこの報告は定性的なものであり、実際に生成物のアミノメチル基の導入率の推定や反応の調節が困難である。そこで著者らは PAA にまずホルムアルデヒドを反応させて N-メチロール化ポリアクリルアミド (M・PAA) に変え、これにさらにアミンを反応させる方法を研究して満足すべき結果が得られたので、ここに報告する。

II. 実験方法および結果

1. アクリルアミドの重合 アクリルアミドは常法²⁾によりアセトンより再結晶精製した。mp. 84.5°C。N=19.6%。重合開始剤には過硫酸カリウムを単量体量に対して 0.1% 用い、窒素気流中で 70°C で 2hr、溶液重合させ、重合物を多量のメタノール中に沈殿分離させた。この場合には反応率を高く、容易に分離できる重合体を得るために、溶媒を表 1 のごとく変えて実験した。

表 1 アクリルアミドの重合の溶媒

実験番号	溶媒量 (単量体量に対する倍率)	溶媒組成 (水対メタノール体積比)
1	40	100 : 0
2	20	100 : 0
3	40	70 : 30
4	20	70 : 30

実験の結果、実験番号 2 では反応後 80 min で粘度が高くなりすぎて重合物の沈殿分離が不便となり、また実験番号 3 では 140 min 反応させてもメタノール中の生成物の沈殿がコロイド状となって分離が困難である。実験

番号 1 および 4 では反応後 70 min で良好な沈殿が得られるが、前者は重合体の量が後者に比較して少量である。結局実験番号 4 の反応条件が最も好都合であった。PAA の収率は約 96%、ケルダール法による分析では N=17.3%、25°C における固有粘度は $[\eta]=0.17$ 、Scholtan³⁾の式を用いて計算した平均分子量は約 19,400 であった。

2. PAA のメチロール化 上記の実験番号 4 の PAA を 10% 水溶液とし、その一定量にホルマリンを加え、トリエタノールアミン (TEA)、水酸化カリウム、塩酸などで pH を調節し、湯浴上でかきまぜながら一定時間反応させた。反応後、多量のメタノール中に注加して M・PAA を沈殿分離させた。沈殿をこし、メタノールで洗浄し、減圧で乾燥して白色繊維状の M・PAA を得た。メチロール基はヨウ素法⁴⁾で定量した。各種の反応条件によるメチロール化度の変化は表 2 に示される。

表 2 PAA の N-メチロール化

実験番号	反 応 条 件						反応生成物	
	PAA : HCHO (モル比)	PAA 濃度 (mol/l)	触媒	pH	温度 (°C)	時間 (hr)	N (%)	メチロール基 (%)
4-1	1 : 0.96	0.70	TEA	9.8	70	2.5	12.6	28.4
4-2	1 : 1.90	0.70	TEA	9.6	70	1	11.6	27.9
4-3	1 : 1.30	0.70	TEA	9.0	60	1.5	14.2	21.3
4-4	1 : 0.64	0.74	TEA	9.6	70	1	13.7	18.1
4-5	1 : 0.35	0.74	TEA	10.0	70	1	14.4	13.6
4-6	1 : 0.60	0.70	TEA	10.0	75	3	13.7	25.2
4-7	1 : 1.2	0.35	KOH	11.6	80	1.5	8.0	9.8
4-8	1 : 1.4	0.34	HCl	1.7	70	1.5	ゲル化のため測定せず	

つぎにこの N-メチロール化の反応速度をみるために PAA の 0.22 mol/l の水溶液をつくり、これに PAA : HCHO=1 : 1.3 (モル比) になるようにホルマリンを添加し、この溶液を 2 分して一方は塩酸にて pH=2.0 に調節し、他方は TEA にて pH=9.8 にし、いずれも 74°C にて反応させ、一定時間ごとに液の一部分を取っ

図 1 ポリアクリルアミドの N-メチロール化速度

で、ヨウ素法⁴⁾によってメチロール基を定量し、また塩化アンモニウム法⁵⁾によって残存遊離ホルムアルデヒドを定量した。この結果は 図 1 に示す通りである。酸触媒の方がメチロール化速度がおそく、ゲル化しやすく、弱アルカリ性触媒は反応速度が早く、ゲル化は生じにくいことがわかる。

M・PAA は外観も PAA とほとんど同様で、融点はなく、加熱によって 245°C 以上で炭化分解する。水には溶けるが、メタノール、アセトン、ジオキサンには不溶で、ホルムアミドにはメチロール化度の小さいものは溶けるが、それが大になるほど難溶となり、ゲル化したものは膨潤するだけで不溶である。高分子の解重合は認められない。

3. M・PAA のジメチルアミノ化 上記の実験番号 4・3 の M・PAA を 10% 水溶液とし、ジメチルアミン (DMA) を一定のモル比に加え、リン酸ナトリウムで液の pH を 9.0 に調節し、70°C で 30 min かきまぜながら反応させた。反応物は多量のメタノール中に注加し、沈殿した N-ジメチルアミノメチルポリアクリルアミド (AM・PAA) を分離、洗浄、乾燥した。

精製した AM・PAA の窒素含有量はケルダール法で定量し、未反応の残存メチロール基はヨウ素法⁴⁾で定量し、その値からつぎのようにしてジメチルアミノ基量を計算した。

試料とした実験番号 4・3 の M・PAA のメチロール基含有率は 21.33% であったから、これを $R-(CH_2OH)_n$ で表わすと、

$$31n/(R+31n)=0.2133$$

$$\therefore R=114.33n \dots\dots\dots [1]$$

AM・PAA を $R-(CH_2OH)_{n-\alpha}(CH_2-N\langle\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}\rangle)_\alpha$ で表わ

すと、残存メチロール基 ($m\%$) は、

$$m = \frac{31(n-\alpha)}{R+58\alpha+31(n-\alpha)} \times 100$$

$$\therefore \alpha = \frac{3100-83.33m}{27m+3100} \times n \dots\dots\dots [2]$$

それでジメチルアミノメチル基 ($x\%$) は、

$$\begin{aligned} x &= \frac{58\alpha}{R+58\alpha+31(n-\alpha)} \times 100 \\ &= \frac{1798-48.31m}{25.55m+5342} \times 100 \dots\dots\dots [3] \end{aligned}$$

M・PAA に対する DMA 塩酸塩のモル比を変えて実験した結果は 表 3 のごとくである。

すなわちこの条件では M・PAA に対する DMA は 3 倍モル量以上加える必要のないことがわかる。つぎにこの割合の反応物において、リン酸ナトリウムおよび塩酸

表 3 M・PAA のジメチルアミノ化に対する DMA 量の影響 (pH=9.0)

実験番号	$-CH_2OH:(CH_2)_2NH$	N (%)	$-CH_2OH(\%)$	ジメチルアミノ基量 (%)
4・3・1	1:0.5	15.14	18.57	15.49
4・3・2	1:1	15.50	17.50	16.46
4・3・3	1:2	15.78	17.30	16.63
4・3・4	1:3	15.80	15.70	18.11
4・3・5	1:4	15.79	15.75	18.05

によって溶液の pH を変えた場合の反応率を同一条件で実験した結果得られた各 AM・PAA の窒素含量および残存メチロール基量を分析し、前記の方法でジメチルアミノ基量を求めると 表 4 が得られる。

表 4 異なる pH で合成された AM・PAA の分析値

実験番号	pH	N (%)	メチロール基 (%)	ジメチルアミノ基量 (%)
4・3・4・1	12	19.0	4.6	28.86
4・3・4・2	11	17.5	11.2	22.33
4・3・4・3	10	15.7	16.0	17.82
4・3・4・4	8	15.2	17.8	16.18
4・3・4・5	6	15.4	17.4	16.54
4・3・4・6	5	15.0	ゲル化	—

また、この場合に同一条件で DMA を加えずに AM・PAA だけを処理し、そのメチロール基を同様に定量し、それぞれの差からメチロール基の変化率を求め、これをジメチルアミノ化率と考え、pH との関係を曲線に描くと 図 2 のようになる。このブランクテストによるメチ

図 2 各種 pH における N-メチロールポリアクリルアミドのジメチルアミノ化 (メチロール基のジメチルアミノ化率)

ロール基量はほとんど変化はみられないので、DMA との反応の場合には、メチロール基の変化はジメチルアミノ基の生成と考えてもさしつかえない。表 4 の結果とよく対応している。図 2 から明らかなように、ジメチルアミノ化は pH によって大きく影響され、アルカリ性

の強いほど置換度が大きくなり、pH 12 ではメチロール基の約 75.5% がジメチルアミノ化される、しかしこの場合、温度や時間を増すと、メチロール基の加水分解や脱水縮合などの副反応が起りやすくなり反応率は低下する。また pH 5 以下ではゲル化しやすくなって反応は進みにくい。

なお、ジメチルアミノ化に対する反応時間の影響をみるために、実験番号 4・3 の M・PAA を 1% 水溶液とし、メチロール基に対して等モルの DMA を加え、反応液の pH を 11 に調節し、所定の温度で反応させ、一定時間ごとに反応液中に残存する未反応のメチロール基をヨウ素法⁷⁾によって定量した。一方、上記の実験のように、同一条件において、DMA を加えずに M・PAA 溶液についてメチロール基を定量し、ほとんど減少しないことをみたが、同一時間ごとの両者の測定値の差をメチロール基の反応量とし、ジメチルアミノ化速度を求めた。反応温度 50°C と 70°C における実験結果は図 3 に示す通りである。反応温度 50°C では反応はゆるやか

図 3 N-メチロールポリアクリルアミドのジメチルアミノ化速度 (M・PAA : DMA = 1 : 1; pH = 11)

に進み 40~50 min で一応平衡に達するが、70°C では急激に進み、20~30 min で平衡に達する。前記の各実験において 70°C で 30 min 反応させたのはこの点を考慮したためである。

4. PAA にホルムアルデヒド続いてアミンを連続して反応させる方法 PAA 溶液にホルムアルデヒドを反応させ、生成した M・PAA を分離することなく、そのままさらに DMA を添加して反応させ、AM・PAA を分離することも試みたが、同様に良好な結果を得た、実際的にはこの方がむしろ便利である。一例として PAA の 0.70 mol/l 溶液に、PAA に対して 1.3 倍モル量のホルムアルデヒドを pH 9.0、70°C にて 1 hr 反応させ、つぎに 3 倍モル量の DMA を加えて 30 min この温度

に反応させた生成物は、N 20.6%、残存メチロール基 13.7% を含有していることが分析された。

また、同一条件で PAA、ホルムアルデヒド、DMA を同時に加えて反応させてみたが、一部ゲル化を起して、反応は満足した結果に達しなかった。

なお、AM・PAA は白色固体で融点なく、加熱によって 240°C 以上で炭化分解し、水、ホルムアミドに溶けるほかはほとんどの有機溶媒には不溶である。陽性の高分子電解質の性能を示す。

III. 考 察

アクリルアミドの溶液重合について常に問題となるのは固体の PAA を収率よく分離できるかどうかであるが⁹⁾、著者らの実験によって、含水メタノールを溶媒とすることにより PAA の重合度を調節して容易に沈殿分離が行えた。メタノールは連鎖移動剤として働く。M・PAA はメチロール化アクリルアミドの重合によって得られているが⁷⁾、PAA のメチロール化については詳細な研究はまだない。PAA 分子の酸アミド基を構成する水素原子は単量体の場合⁸⁾と同様な活性をもつものでメチロール化反応が行えることが知られた。そして単量体の場合⁸⁾と同様に、反応液の pH が低い時はメチロール基から水酸基が脱離してメチレン基が生成しやすく、これによる高分子の架橋結合によりゲル化が起る。反応液をアルカリ性に保つことによりゲル化を避けて円滑にメチロール化を行うことができる。実験番号 4・1~4・7 にみられるように反応率は高く、しかもこの範囲の pH では酸アミド基の加水分解によるカルボキシル基の生成はほとんど認められなかった。また高分子の解重合は認められない。

M・PAA のジメチルアミノ化に DMA を用いたのは、低分子のマンニッヒ反応においてこれが反応性も収率も良好である⁹⁾といわれているからである。PAA のマンニッヒ反応による直接アミノメチル化は不完全であるが¹⁾、本実験のように M・PAA のメチルアミノ化によれば比較的好結果が得られる。図 2 より明らかなようにこの反応は pH によって大きく影響され、pH 12 において全メチロール基の約 75% がジメチルアミノ化される。メチロール基とアミンとの反応では水素イオン（プロトン）が触媒となると考えられるが、M・PAA のジメチルアミノ化ではアルカリ性の方が反応率が高い理由については今後検討を要する興味ある問題であると思われる。

本実験で得られた AM・PAA は特異な陽イオン性改質ポリアクリルアミドとして、凝集剤、紙力増強剤、ノ

リ剤などに興味の多い用途が見出される。

IV. 結 論

アクリルアミドを溶液重合させる場合、重合率を高くし、重合体を容易に好収率で分離するには水-メタノール混合物 (70 : 30% 容積) を溶媒とし、70°C で2時間重合させるのがよいことを見出した。

PAA にホルムアルデヒドを反応させてメチロール化する場合、TEA を触媒として弱アルカリ性で反応させるとよいことを見出した。酸性で反応させるとゲル化しやすい。

M・PAA に DMA を反応させてジメチルアミノメチル化物に変えることができた。この反応も pH によって大きく影響され、弱アルカリ性にて円滑に反応される。M・PAA に対して3倍モル量の DMA を加え、70°C で30 min, pH12 で反応させると全メチロール基の約75%がジメチルアミノ化される。これ以上のアルカリ性では加水分解によってカルボキシル基を副生し、また酸性では高分子の架橋によってゲル化する。

中間に M・PAA を取り出すことなく、PAA にホルムアルデヒド、つづいて DMA を連続して反応させても同様に良好に AM・PAA を得られる。しかし PAA

にホルムアルデヒドと DMA とを同時に加えて反応させるときは、反応率の定量や調節が困難でゲル化などの副反応も起りやすく不便である。

M・PAA も AM・PAA も性状は PAA に類似し、水、ホルムアミドに溶けるほかは他の有機溶剤には不溶である。AM・PAA は陽性の高分子電解質の性質を示す。

文 献

- 1) A.M. Schiller, T.J. Suen, *Ind. Eng. Chem.* **48** 2137 (1956); O. Grim, W. Rauch, *USP* 2, 328, 901 (1943)
- 2) 宮崎, 高分子実験学講座 **9** 168 (1957) 共立出版
- 3) W. Scholtan, *Makromol. Chem.* **14** 169 (1954)
- 4) 藤井, 高分子実験学講座 **11** 88 (1958) 共立出版
- 5) 根来, 高分子実験学講座 **11** 90 (1958) 共立出版
- 6) C.E. Schildknecht, *Vinyl and Related Polymers* p.314 (1959) John, Wiley & Sons, Inc.; W.R. Sorenson, T.W. Campbell, *Preparative Methods of Polymer Chemistry* p. 179 (1961) Interscience Publishers, Inc. なお、町田、田中、本研究第5報 (繊維学誌 投稿中) 参照
- 7) 鴨川, 工化 **60** 1197 (1957)
- 8) H. Feur, U.E. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 5027 (1953)
- 9) F.F. Blicke, *Organic. Reactions.* **1** 303 (1942)

報 文 投 稿 募 集

本会では秀れた研究成果を広く、より早く、一般に発表致すよう微力ながら努力しております。つきましては会員各位でオリジナリティーのある研究論文をお纏めの方はこの際奮って本会へご投稿下さるようお願い致します。

ご投稿の際は下記事項にご留意下さい

○本会投稿規定は必らず一読して下さい

○主題、副題の、英文、ご芳名のローマ綴のほか所属機関の公称英文名、同所在地のローマ綴を記して下さい

○要旨 (和文・出来れば英文も) は得られた知見だけを簡潔明瞭に記して下さい

なおその他詳細は事務局へご照会願います

以 上