(昭和 41 年 1 月 29 日受理)

水溶性高分子化合物に関する研究 (第10報)

アクリルアミドとマレイン酸およびフマル酸の共重合

町 田 誠 之*・成 田 宏*

Studies on the Water-Soluble Polymers. X.

Copolymerization of Maleic Acid or Fumaric Acid with Acrylamide.

Seishi MACHIDA* and Hiroshi NARITA*

Copolymerization of acrylamide (AA) with maleic acid (MA) or fumaric acid (FA) in dimethylformamide was investigated.

The monomer reactivity ratios in the copolymerization were determined and the Q and e values were calculated as follows;

for AA(1)-MA(2) $r_1=12.8$, $r_2=0.01$; $Q_2=0.095$, $e_2=2.31$

for AA(1)-FA(2) $r_1=7.0$, $r_2=0.09$; $Q_2=0.081$, $e_2=1.53$

The difference in reactivity between MA and FA was discussed from the standpoint of their configurations.

I. 緒 論

無水マレイン酸とビニル化合物との共重合に関しては多くの研究がある¹⁾。しかし無水マレイン酸は水によって比較的容易に加水分解されてマレイン酸 (MA) に変わるもので、この変化は共重合物中においても起りやすいことが知られている²⁾。それで無水マレイン酸の共重合反応中においても、一部は MA に変化することも予想される。しかし MA の重合性に関してはきわめてまれにしか研究されていない³⁾。また MA と幾何異性体の関係にあるフマル酸 (FA) についても、その重合性に関する報告が見られない。それで MA および FA を

同一の条件において重合性を比較する研究を行った。そのために、まずこれらとアクリルアミド (AA) との共重合をジメチルホルムアミド中において実験した。その結果をここに報告する。

II. 実 験 方 法

1. 単量体 AA は市販品をアセトンより 2 回再結晶して精製した。m.p. 84.5°C

MA は市販無水マレイン酸を水と 1 hr 加熱して加水分解させ、熱いうちに口過して、氷冷し、析出した粗製品を水より 2 回再結晶して精製した。m.p. 130°C

FA は市販品を水より 2 回再結晶して精製した。m.p. 286°C (封管中)

2. 共重合 共重合にはいずれも、ジメチルホルムアミドを溶媒に、過酸化ベンゾイル (BPO) を開始剤として使用した。いずれも硬質ガラス製重合用封管中で

* 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, Japan.

70±0.1°C の恒温槽中で反応させた。すなわち、モノマーおよび開始剤をそれぞれ精秤して一定量の溶媒に溶かし、この溶液の所要量を封管中に入れ、ドライアイス-メタノール浴中に冷却しながら窒素置換を行い、途中に一度、融氷して脱泡し、最後に減圧下に封管した。この重合管をふりまぜ式恒温槽に入れ、所定時間重合を行わせた後、内容物を多量のアセトンの中へ投入して共重合体を沈殿させた。沈殿物をろ過し、溶媒に再溶解させて再び沈殿剤中に再沈殿させて精製し、最後に減圧下で乾燥した。

3. 共重合体の組成分析 共重合体の組成は、Kjeldahl 法による窒素含有量測定から AA の量を決定した。

III. 実験結果

1. AA と MA の共重合 AA と MA とを各比率に混合して共重合させた結果を表 1 に示した。反応は

表 1 Copolymerization of acrylamide (M_1) and maleic acid (M_2)
(Temperature: 70±0.01°C, Initiator: BPO 0.5 wt% for total monomer, Solvent: dimethyl formamide)

M_1 (mol%)	Time (min)	Conversion (%)	m_1 (mol%)	m_2 (mol%)
26.5	60	1.4	87.8	12.2
26.5	120	1.9	88.6	11.4
26.5	240	2.3	87.4	12.6
50.4	60	6.6	93.5	6.5
50.4	120	9.5	93.1	6.9
66.8	60	12.6	96.3	3.7
79.9	40	15.0	98.1	1.9
79.9	60	21.7	98.0	2.0

図 1 Time-conversion curves for copolymerization of acrylamide (AA) with maleic acid (MA) in dimethyl formamide
● AA 19.7 mol%; × AA 66.8 mol%;
△ AA 26.5 mol%; ○ AA 79.9 mol%;
□ AA 50.4 mol%

終始均一反応で進行し、誘導期間は認められなかった。重合時間に対する重合率の関係は図 1 のようになり、AA の仕込み率の多い場合ほど重合速度が大である結果が見られた。単量体組成と共重合体組成との関係を示すと図 2 に示すごとくになり、また以上の結果から Fineman-Ross 法⁴⁾により相対反応性比を求め(図 3), それより AA の $Q_1=0.343$, $e_1=0.898$ ⁵⁾ とした値から MA の Q, e 値を求めて、結果を表 3 に示した。

図 2 Copolymer composition curves for AA-MA and AA-FA systems
○ AA-MA system △ AA-FA system

図 3 $F(f-1)/f$ vs. F^2/f curves for copolymerizations of AA-MA and AA-FA systems:
○ AA-MA system △ AA-FA system

2. AA と FA の共重合 さきと同様にして AA の混合比を変えて重合させた場合の重合速度を 図 4 に示した。この場合は、反応後約 1 hr 以内に反応溶液に

図 4 Time-conversion curves for copolymerization of acrylamide (AA) with fumaric acid (FA) in dimethyl formamide

白濁を生じ、約 3 hr で白沈を生成する。この白色沈殿を除去した溶液をアセトン中に投入すれば多量の沈殿を生成するから、共重合体はジメチルホルムアミドにかなり溶解し、高重合度部分是不溶となることがわかる。各条件において得られた実験結果を表 2 に示し、初期重合物について得られた単量体組成と共重合体組成との関係を図 2 に併示した。またさきと同様にして求めた(図3) 相対反応性比および Q , e 値を表 3 に併示した。

表 2 Copolymerization of acrylamide (M_1) and fumaric acid (M_2)

(Temperature: $70 \pm 0.01^\circ\text{C}$, Initiator: BPO 0.5 wt% for total monomer, Solvent: dimethyl formamide)

M_1 (mol%)	Time (min)	Conversion (%)	m_1 (mol%)	m_2 (mol%)
80.0	60	7.7	96.3	3.7
66.7	60	9.3	91.1	8.9
66.7	90	13.1	92.4	7.6
66.7	120	21.4	92.4	7.6
66.7	180	25.0	92.5	7.6
66.7	300	28.8	92.1	7.9
66.7	420	28.8	91.1	8.9
50.0	60	7.2	87.2	12.8
50.0	120	12.6	87.9	12.1
50.0	180	15.6	87.3	12.7
50.0	300	17.3	86.9	13.1
50.0	420	17.5	86.7	13.3
44.4	60	6.3	87.9	12.1

表 3 Copolymerization parameters of maleic acid and fumaric acid

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$	Q_2	e_2
acrylamide	maleic acid	12.8	0.01	0.128	0.095	+2.31
acrylamide	fumaric acid	7.0	0.09	0.630	0.081	+1.53

3. 共重合体の性質 AA-MA 共重合体および AA-FA 共重合体はいずれも白色の粉末で、軟化点はなく、加熱によって 220°C 付近で黄色になり始め、約 250°C でカッ色に変わり、炭化する。水に溶解し、ピリジンおよびアニリンにはわずかに膨潤し、アセトン、メタノール、ジオキサン、クロロホルムなどには溶解しない。AA-MA 共重合体はホルムアミドに溶けるが AA-FA 共重合体はこれに不溶である。いずれもその水溶液の還元粘度-濃度曲線は高分子電解質の特性を示す。水溶液に過剰の電解質たとえば食塩を添加すればこの特性は失われ、またカルシウム塩などを加えると沈殿を生成する。両共重合体でいずれも AA 成分を 85 mol% モル含有するものについて、還元粘度-濃度関係の曲線を示すと 図 5 のようになる。

図 5 Viscosity curves of AA-MA and AA-FA copolymers in water and 0.1 N-HCl solutions at 30°C

IV. 考 察

MA および FA はいずれも単独では重合反応を行わないが、AA とは共重合を行うことが知られた。表 3 よ

り明らかなように、いずれも $0 < r_1 r_2 < 1$ であるから不規則の共重合である。図1および図4を比較すれば、共重合速度はAA-FA共重合のほうが少し速く、また図2にみられるように共重合体にはFA成分のほうがわずかながら多く含まれてくるのがわかる。それで、AAに対してはMAよりもFAのほうがいくぶん共重合性が強いことが考えられる。

MAおよびFAについて今までに知られた物理的性質⁶⁾を比較すると表4に示す通りである。一般に不安

表4 Physical properties of maleic acid and fumaric acid⁷⁾

	maleic acid	fumaric acid
Melting point (°C)	130.5	302
Dissociation constant (at 20°C)		
K_1	1.17×10^{-2}	9.3×10^{-4}
K_2	2.60×10^{-7}	2.9×10^{-5}
Heat of combustion (Kcal/mol)	327.5	320.1
Solubility in water (g/100ml)	74	0.9

定な立体構造の単量体が大きな重合熱を与え、重合速度が大きいことはPolanyiの規則からも期待され、たとえばRichardson⁷⁾はブタジエンの重合において統計的の確率では不安定な *trans* 形異性体の生成率は安定な *cis* 形異性体のそれよりも非常に高いと述べている。この点だけからみると、表4において一応FAのほうが熱力学的に安定であるように見られるから、MAのほうが反応しやすいと予想される。しかし本実験の結果ではむしろFAのほうが共重合しやすいので他の因子の影響を考えなければならない。MarvelおよびSchertz⁸⁾はMAジエチルよりもFAジエチルが *α*-クロロスチレンとよく共重合することを認め、またLewisおよびMayo⁹⁾も酢酸ビニル、塩化ビニル、スチレンなどに対する共重合においてFAジエチルはMAジエチルよりもかなり大きな速度でポリマー末端ラジカルに反応することを見出しており、これはMAジエチル分子ではC=CとC=Oとが立体障害によって平面配置をとっていないからであり遷移状態でも共役エネルギーはFAジエチル分子の場合よりも小さくなるからであると説明している。本実験の結果もFAのほうが共重合しやすいのは同様な立体的因子によって *trans* 形のほうが反応しやすいものと思われる。

MAおよびFAはいずれも1,2-置換体であるために共重合性はモノ置換体よりも低いもので、服部および米田¹⁰⁾はMAの水素は重合時に水素ラジカルとして引き抜かれやすく容易に重合停止反応を起すと述べている。本実験で得た共重合体も図5における粘度的性質からみても重合度は低いものと思われる。しかしいずれも高分子電解質であることは図5から明らかである。

またビニル化合物の重合はpHによっても影響を受けることが知られているが¹⁰⁾、ジメチルホルムアミド溶液

中ではMAやFAの解離はほとんど考えられない。

無水マレイン酸の共重合体は一般に交互共重合体であることが知られているが¹¹⁾、本実験で得られた共重合体はこの反応性比などからだけでは明らかでない¹¹⁾。

通常のラジカル重合の条件下では、単量体の立体特異性には無関係に不規則な立体構造の重合体が得られるもので¹²⁾、本実験で得られたAA-MAおよびAA-FA共重合体も立体的な差はないが、ただ分子内のカルボキシル基の分布に相違がある。それでこれらの共重合体とポリアクリルアミド部分加水分解物について、そのようなミクロ構造の相違による性質の変化などを検討する予定である。

V. 総括

ジメチルホルムアミド中において、アクリルアミド(AA)に対するマレイン酸(MA)およびフマル酸(FA)の共重合を行い、比較した。単量体の相対反応性比および Q , e 値を求めてつぎの結果を得た。

AA(1)-MA(2) に対して, $r_1 = 12.8$, $r_2 = 0.01$;

$Q_2 = 0.095$, $e_2 = 2.31$

AA(1)-FA(2) に対して, $r_1 = 7.0$, $r_2 = 0.09$;

$Q_2 = 0.081$, $e_2 = 1.53$

そして、共重合にさいしては構造的な因子がより大きく影響することを見た。共重合体はいずれも高分子電解質であるが、重合度は低いものであった。

付記：本実験に協力された、鶴飼哲雄、井上修次、長沢絢一の諸君、ならびに実験試料を提供された三菱レイヨン株式会社および日本触媒化学工業株式会社に謝意を表す。また文部省科学研究費の援助を感謝する。

文 献

- 1) R.B. Seymour, F.F. Harris, Jr., I. Branum, Jr., *Ind. Eng. Chem.* **41** 1509 (1949), etc.
- 2) 野間, 丹羽, 岩崎, 高分子化学 **20** 646 (1963); 町田, 谷口, 未公表
- 3) 服部, 米田, 工化 **68** 1729 (1965)
- 4) M. Fineman, S. Ross, *J. Polymer Sci.* **5** 259 (1950)
- 5) L.J. Young, *J. Polymer Sci.* **54** 411 (1961)
- 6) Heilbron-Bundury, "Dictionary of Organic Compounds", Eyre & Spottiswoods (1965)
- 7) W.S. Richardson, *J. Polymer Sci.* **13** 229 (1954)
- 8) C.S. Marvel, G.L. Scherz, *J. Am. Chem. Soc.* **65** 2054 (1943)
- 9) F.M. Lewis, F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 1533 (1948)
- 10) G. Blauer, *J. Polymer Sci.* **11** 189 (1953), etc.
- 11) T. Alfrey, Jr., L.J. Young, "Copolymerization", Edited by G.E. Ham, p. 73 Interscience Publ. (1964)
- 12) F.R. Mayo, K.W. Witzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 1124 (1949); H. Snyder, K.S. Murdock, C.S. Marvel, *ibid.* **75** 4742 (1953); F.S. Dainton, J. Diaper, K. Ivin, D. Scheard, *Trans. Faraday Soc.* **53** 1269 (1957)