(昭和44年3月7日受理)

ポリアクリルアミドとアセトアルデヒドとの縮合物[†]

町田 誠之*・芦田 孝雄*

Acetaldehyde-Condensate of Polyacrylamide.

Studies of the Water-Soluble Polymers. XX.

Seishi MACHIDA* and Takao ASHIDA*

A polyacrylamide of mean degree of polymerization of about 10,000 was treated with acetaldehyde to obtain a water-soluble derivatives. The reaction was markedly affected by the pH of reaction medium, as the polymer tended to gel under acidic conditions. Water-soluble polymers were obtainable in a pH range of 2.6~3.3 at 60°C. Under those conditions, a higher degree of condensation was effected by lower pH values, higher temperatures and larger amounts of acetaldehyde added. When the degree of condensation was less than 70%, the polymer was water-soluble. Their viscosities became higher as the degrees of condensation increased. The chemical structures of the polymer were investigated by means of infra-red spectroscopy. It was found that the polymers served as excellent flocculating agents for caolin dispersion. Their flocculating effects were proportional to the intrinsic viscosities or the degrees of condensation. It is notable that the aggregates once subsided are hardly redispersed.

概 要

平均重合度約1万のポリアクリルアミドにアセトアルデヒドを反応させて、水溶性の誘導体を得る研究を行った。反応は溶液の pH に強く影響され、酸性ではゲル化を起しやすく、水溶性誘導体の得られる pH の範囲は 2.6~3.3、反応温度約 60°C 以内であった。この条件下では、pH 値の低いほど、温度が高いほど、そしてアセトアルデヒド添加量が多いほど縮合率が高い。縮合率が約 70% までは水溶性誘導体得られ、それ以上では不溶性となった。縮合率が高いものほど固有粘度が

高くなる。誘導体の構造は赤外線吸収スペクトルなどから推定された。この変成ポリマーは水中に分散したカオリンに対して良好な凝集作用を示し、その効果は固有粘度の高いものほど、すなわち変成度の高いものほどいちじるしく、しかも再分散作用を示さなかった。

I. 緒 論

ポリアクリルアミドおよびその誘導体は有用な水溶性樹脂として各方面に多く利用されている。その用途に応じて各種の性能のものが要求され、それぞれ適当な改質も試みられている。著者らはかねてから、共重合¹⁾、高分子反応²⁾、ポリマー・ブレンド³⁾などの方法によってその誘導体を得る研究を行ってきた。本報ではポリアクリルアミドにアセトアルデヒドを反応させた結果について報告する。アクリルアミドモノマーにホルムアルデヒド以外のアルデヒドを反応させた例は、酸性触媒によってアルキリデンビスアクリルアミドを生成することが

[†] 水溶性高分子化合物に関する研究 (第 20 報)
(第 19 報) は有化 27 759 (1969)

* 京都工芸繊維大学繊維化学教室 ()

* Chemical Laboratory of Textile Fibers, Kyoto University of Industrial Arts & Textile Fibers ()

特許⁴⁾にみられるだけであり、またポリマーとの反応では一般にゲル化を起すことが報告されているにすぎない⁵⁾。

そこで本研究では、ポリアクリルアミドにアセトアルデヒドを酸性触媒の存在のもとに反応させて水溶性の誘導体を合成する目的で実験を行ない、その反応条件、反応機構、生成物の性質などについて検討した。そして生成物が特異な凝集作用を示すことを見出した。これらの結果について報告する。

II. 実験方法

1. 試料 ポリアクリルアミドは前報⁶⁾の分散重合法を適用してモノマーから合成した。粘度法によって測定した平均重合度は約 10,000 で、Kjeldahl 法によって測定した窒素含量は 19.35% ($(C_5H_7ON)_n$ としての計算値 19.71%) であった。

アセトアルデヒドは市販品を蒸留して 21°C の留分を取り、水溶液として用いた。

その他試薬類、溶剤類などは市販品を精製して用いた。

2. ポリアクリルアミドとアセトアルデヒドとの反応 還流冷却器、温度計、カキマゼ機および滴下ロートをつけた四ツ口フラスコの中へ、ポリアクリルアミドの 1 mol 水溶液の所定量を加え、希塩酸を添加して所定の pH に調節する。フラスコは外部より寒剤で 0~5°C に冷却し、また還流冷却器にも同温度の水を通して冷却する。かきまぜながら、滴下ロートによりアセトアルデヒドの一定量を添加する。その後フラスコを加温して所定温度に保って一定時間反応させたのち、再びフラスコを水冷し、反応後の pH を測定する。反応液の一部分をとって未反応のアセトアルデヒドを定量し⁷⁾、残りの反応液は減圧下に濃縮して未反応のアセトアルデヒドを蒸発させて除いたのち、多量のメタノール中に注加して、変成ポリマーを沈殿させる。沈殿物をこし、メタノールでよく洗浄して、減圧下に常温で乾燥させた。

3. アルデヒド変成ポリアクリルアミドの分析

ポリアクリルアミドのアセトアルデヒドとの反応は、本研究における実験条件下では、少なくとも生成物が水溶性であるあいだは主として式[1]のように進むと考えられる (IV 考察を参照)。

このようにアセトアルデヒドの 1 分子がポリアク

リルアミド分子内の隣接した 2 個の構造単位と反応したと仮定した時の生成物の窒素含有量の計算値は 16.65% となる。またもとのポリアクリルアミドの窒素含有量の実測値は 19.35% である。それで、変性ポリマーの窒素含有量を $n\%$ 、式[1]の型式のみで縮合反応が進むと仮定した場合に次の[2]式によって反応率すなわち側鎖縮合率 $x\%$ を求めた。 n は Kjeldahl 法によって求められる。

$$x(\%) = \frac{19.35 - n}{19.35 - 16.65} \times 100 = \frac{19.35 - n}{0.027} \dots [2]$$

一応、 x の値によって反応の進行をみる目安とした。

4. アルデヒド変成ポリアクリルアミドによるカオリンの凝集 内径 1.39 cm、高さ 23 cm の 100 ml メスシリンダーに 5 g のカオリンを加え、約 50 ml の水を加えて懸濁させ、これにアルデヒド変性ポリアクリルアミドを所定濃度になるように秤量して加え、水を追加して全体を 100 ml にする。これを 40 秒間に 10 回転倒してよくかきまぜたのち静置し、2~22 ml の間の等速沈降部分をストップウォッチで測定して沈降速度とした。液温は 20°C であった。一試料について 5 回測定してその平均値をとった。

III. 実験結果

1. 酸濃度の影響 予備実験において、反応は溶液の pH によって強く影響され、酸性の強いときはゲル化を起しやすく、またアルカリ性では所期の反応が起らずにアミド基の加水分解を生じやすいことを確めた。そして可溶性のアルデヒド変成ポリアクリルアミドを生じる pH の範囲は 2.6~3.3 が適当であることを認めた。そ

図 1 Reaction of polyacrylamide with acetaldehyde: Influence of pH value ($-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2 : \text{CH}_3\text{CHO} = 1 : 1$)

れで、塩酸を添加して pH をこの範囲に調節し、ポリアクリルアミドの基本分子モルに対するアセトアルデヒドの混合モル比を 1:1 にとり、反応時間 2 時間、反応温度を 40°C および 60°C にて反応させた。その結果を図 1 に示す。

図 1 にみられるように、この実験条件のもとでは、pH 値の低い領域では曲線の勾配が大きく、酸濃度の影響が大きく、また pH 値の高い領域では pH の変化による影響は少ない。また反応温度の高いほうが反応性が大きく、ゲル化やイミド化¹⁶⁾などの副反応を生じ始める pH 値が高いことが推定される。

2. アセトアルデヒドの濃度の影響 反応温度 60°C, pH 値 2.90 および 3.08 において、ポリアクリルアミドに対してアセトアルデヒドを各種の割合で混合して 2 時間ずつ反応させた結果を図 2 に示す。

図 2 にみられるように、アセトアルデヒドの濃度が大きいほど反

図 2 Reaction of polyacrylamide with acetaldehyde: Influence of acetaldehyde amount (Temperature 60°C)

応度が增大する。この縮合反応は分子内のみならず分子間架橋も考えられるので、アルデヒドの消費量は Flory⁹⁾の理論による高分子内置換の範囲を越えて増加することも考えられる。しかし図 2 から推定されるように、この実験条件では、アルデヒド量の増加につれて反応量は一定の範囲内に漸次的にしか増大しないことが窺われる。また反応液の酸性度が高いほど反応度が多くなることも

図 3 Reaction rate of polyacrylamide with acetaldehyde ($-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2- : \text{CH}_3\text{CHO} = 1:1$, pH 3.0)

この場合にも明らかにみられる。

3. 反応速度 ポリアクリルアミドとアセトアルデヒドとを等モル混合し、pH 3.0, 反応温度 60°C および 40°C において反応を行わせ、各反応時間における側鎖縮合率を測定した。その結果は図 3 に示す。この条件下では反応時間が約 1.5 時間で反応率はほぼ一定値となることがわかる。

4. アルデヒド変成ポリアクリルアミドの極限粘度

ポリアクリルアミドおよびアルデヒド変成物について常法⁹⁾にしたがって極限粘度を求めた結果は表 1 に示す通りである。側鎖縮合率が高いものほど極限粘度が高くなる。側鎖縮合率が約 70% 以上のものは不溶部分が生じる。

表 1 Intrinsic viscosity of acetaldehyde-condensate of polyacrylamide

Condensation degree	Intrinsic viscosity
0	0.098
5.6	0.165
26.4	0.174
55.6	0.179
72.4	—

5. 赤外線吸収スペクトル ポリアクリルアミドおよびアルデヒド変成ポリアクリルアミドの赤外線吸収ス

図4 Infra-red absorption spectra of polyacrylamide (A) and acetaldehyde-condensate polyacrylamide (B) (KBr disk method)

ペクトルを、島津式 IR-27C 型赤外分光光度計を使用して KBr 錠剤法で測定して、図4の吸収曲線を得た。両者の曲線を比較すると大体似た形であるが、変成ポリマーでは 1600 cm^{-1} 以下の領域で細部に変化がみられ、ことに 1540 cm^{-1} に $-\text{CONH}-$ の NH 変角と C-N 伸縮振動の結合に帰属する吸収帯¹⁰⁾が明らかに認められる。これは側鎖の酸アミド基がアルデヒドと反応したことを示すものである。また 1100 cm^{-1} に第二アルコール基の特性吸収¹¹⁾がみられることは、アルデヒドによりエチロール化された側鎖アミド基の存在を窺わせる。 860 cm^{-1} にみられるアルキルアルデヒドの吸収¹²⁾は試料中に未反応のアセトアルデヒドが残存していたためと思われる。

図5 Flocculation of caolin dispersion with acetaldehyde-condensate of polyacrylamide

5. アルデヒド変成ポリアクリルアミドの凝集作用

各種の側鎖縮合率すなわち各種の固有粘度のアルデヒド変成ポリアクリルアミドについて、その添加量がカオリン分散液の凝集作用に与える影響を図5に示した。図5の沈降速度曲線にみられるように、側鎖縮合率すなわち固有粘度の高いものほど凝集力が優れていることがわかる。そしてもとのポリアクリルアミドでは添加量がカオリンに対して約0.015%付近から逆に分散作用を示して、曲線に極大が現われるが、アルデヒド変成ポリアクリルアミドにはこれが認められない。また凝集した沈殿物は、かきまぜまたは長時間の放置に対してかなり安定で、再分散することはほとんど認められなかった。

IV. 考 察

以上の実験結果から、反応条件を適当に選択すれば、水溶性のアセトアルデヒド変成ポリアクリルアミドが得られることが知られる。生成物が水溶性のものでは、高分子間の架橋結合は無視できて、分子内で式〔1〕のごとき縮合反応が主として起るものと考えられる。このことは赤外線吸収スペクトル(図4)の解析から推定される。この縮合反応は次のように進行するものと考えられる。

ポリアクリルアミドのエチロール化された例はこれまでになく、縮合反応のみが知られること⁵⁾から、(1)は過渡的な状態と考えられる。(2)以外の環式構造の生成も理論的には考えられるが、赤外線吸収スペクトルには(2)以外の多員環状エーテルなどの特性吸収がみられず、また立体構造的に困難も予想される。モノマーがアルデヒドと反応する場合に酸性触媒によって比較的容易にアルキリデンビスアクリルアミドを生成する事実からも(2)の生成の可能性が支持される。少なくともポリマーが水溶性である限りでは分子間架橋なども無視できて、縮合反応は一応「3」の形式で進むものと考えられる。Flory⁹⁾によれば、(2)の構造の生成率は約86.47%まで可能であるが、本実験の条件下では側鎖縮合率が約70%を越えると、水には部分的に不溶性となる。水溶性変成物については、表1にみられるように、縮合率の高いものほど固有粘度が高くなり、水中での分子形状が伸びた状態になりやすいことが考えられる。これらは構造とともになお検討を要する。

アルデヒド変成ポリアクリルアミドによるカオリンの凝集作用は図5に明らかなように良好な効果がみられる。固有粘度の高いものほど凝集効果の高いことは、水中で高分子がそれだけ延びた形状をとり、大きな拡がりをもつためと考えられる¹³⁾。しかも再分散作用¹⁴⁾を示さないことは特徴的な性能といえる。これはこのポリマー分子の物理的形狀から、カオリン粒子に吸着しても網状になってマクロブロック(アグリゲートとも呼ばれる)を形成しやすく、安定な大きな沈殿粒子を生成するためであろうと一応考えられる。この作用機構についてはなお多くの実験を待って検討すべきことと思われる。ポリビニルピロリドンなどに少量(1%以下)の架橋結合剤を加えるといちじるしく凝集効果が向上することなど¹⁵⁾

もすでに知られており、非線状の水溶性高分子の水中での挙動も興味のある問題を提供するものと考えて、なお研究を続行中である。

付記：本実験に対して試料などにご援助を賜った三菱レイオン株式会社研究部に対して謝意を表する。

文 献

- 1) 町田誠之, 斎藤博, 織学誌 **23** 301 (1967)
- 2) S. Machida, M. Araki, K. Matsuo, *J. Appl. Polymer Sci.* **12** 325 (1968); 町田誠之, 西久保敏規, 田中逸雄, 有合化 **23** 510 (1965); 町田誠之, 荒木幹夫, 榊原敏之, 紙パ技協誌 **21** 401 (1967)
- 3) 町田誠之, 吉井典, 山田秀人, 紙パ技協誌 **19** 353 (1965)
- 4) G.D. Jones, *BP* 648, 252 (1951); *C.A.* **45** 5973 (1951)
- 5) A.C.C. *USP* 2, 475, 846 (1949); D.E. Strain, *ibid.* 2, 173, 005 (1939); *C.A.* **34** 547 (1940)
- 6) 町田誠之, 田中孝之, 織学誌 **21** 536 (1965)
- 7) S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Groups" p. 82 (1963) John Wiley & Sons, Inc., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **19** 1023 (1947)
- 8) P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **61** 1518 (1939)
- 9) 町田誠之, 服部国彦, 有合化 **25** 325 (1967); 町田誠之, 荒木幹夫, 榊原敏之, 紙パ技協誌 **21** 405 (1967)
- 10) L.J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules," p. 219 (1958) John Wiley & Sons, Inc.
- 11) *ibid.* p. 96
- 12) *ibid.* p. 157
- 13) A.S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.* **46** 1485 (1954); A.S. Michaels, O. Morelos, *ibid.* **47** 1801 (1955); K. Nagase, K. Sakaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 88 (1966)
- 14) T.W. Healy, V.K. LaMer, *J. Colloid Sci.* **19** 323 (1964)
- 15) M.B. Goren, Golden, Colo., *USP* 3, 235, 490 (1966)
- 16) W.G. Low, et al., *USP* 2, 541, 474 (1951); 2, 486, 190 (1949)