水溶性高分子についての二三の問題

町 田 誠 之*

Some Problems on the Water-Soluble Polymers

Seishi MACHIDA*

I. は じ め に

近年、水溶性高分子が急に世の注目を浴びてきた。これは公害からの環境保全が強く叫ばれるようになってきたのによる。工業廃水の浄化、重金属イオンの捕捉、土壌安定などに有力な効果が知られたのによる。しかし水溶性ということは有機溶剤が不要ということであり、不燃性、無毒性である上に非常に経済的でもある。従来の有機溶剤に溶かしたり、エマルジョンにしたりして使用していた接着剤、塗料、印刷インキなどの分野にも広く活用されるようになってきている¹⁾。そのほか繊維処理剤²⁾、紙加工剤³⁾、ノリ剤⁴⁾など各種の広い用途が見出されている。

水溶性高分子は古くから天然のものとしては、多糖類、タンパク質、核酸などが知られ経験的に各種の用途が知られていた。これらは天然物としての欠点があるため、化学的に加工して改質されるようになり、さらに合成品がこれに代って広く用いられるようになってきたのである。

しかし、最近では公害や資源の上から、天然の水溶性高分子、特にその化学的改質物が再び見直されるようになってきている⁵⁾。

天然高分子が本来もっている生活活性を合成高分子で代用しようとする試みは最近特に注目されるようになってきている。いわゆる機能性高分子として各種の特性をもった高分子が合成されるようになってきた⁶⁾。酵素の

模型や高分子触媒などは興味ある問題を与えている⁷⁾。

これからの日本の産業構造が次第に知識集約型に変化して行くなかにあって、化学工業におけるいわゆるファインケミストリーの比重が増大することは必至である。これに關係して水溶性高分子の研究は興味を含んでいるといえる。ここに筆者の管見に基いて二三の問題を解説しようと思う。

II. 構 造 の 特 色

水溶性高分子は分子内にいわゆる親水性基をもっている。その水溶性あるいは水溶液中の性質は、高分子中の親水性基の種類と数、その分子鎖中の分布状態、分子全体の大きさ、形状、分子量分布などによって影響される。

親水性基として、カルボキシル基、スルホン基その他のアニオン性基を有するものは高分子酸(ポリアニオン)として作用し、またアミノ基などのカチオン性基を有するものは高分子塩基(ポリカチオン)として作用し、アミド基や水酸基などの非イオン性基を有するものはノニオン型高分子の性質を示す。これらの置換基の種類や置換度によって高分子電解質の性質が左右される。二種以上の置換基が存在するときはその相対的な強さによって全体の性質がきまるが、両性電解質の場合は水溶液のpHなどによって溶解性その他の影響を受けやすい。

水溶性高分子を水中に入れると、その親水性基に水分子が結合していわゆる水和現象が起る。そして高分子と水との間の結合力が高分子間の van der Waals 力よりも打ち勝つようになると、ほう潤が無限大に広がって高分子が分散、溶解する。それで親水性基の極性の強いほど、そして数の多いほど、溶解性が大いことになる。高分子が固体で結晶性を示すときは、その微結晶の格子

* 京都工芸繊維大学繊維化学教室 ()

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

エネルギーが強い場合には水分子が侵入しにくく、したがって溶解性が劣る。また高分子が高重合度のときは、その分子間の作用範囲が大きくて、平行した分子鎖の間に水分子が侵入しても大きな分子を自由に動かすまでに到らず、溶解が不完全になりやすい。つまり、高分子の結晶化度や分子量も溶解性に影響するもので、そのほか、分子の屈曲性、枝分れ状態なども溶解性あるいは溶液の性質に影響する。用途に応じて適当な性質や構造の高分子が合成されなければならない。

水溶性高分子を得るには、親水性基をもった単量体を重合させるか、あるいは既存の高分子に高分子反応によって親水性基を導入することが行なわれる。

アクリル系モノマーは一般には次の構造式で示される。

ただし、XはH, CH₃, ハロゲン, CH₂COOH など
Yは OH, ONa, NH₂, NHCH₃ など

これらのモノマーを単独重合させるほか、各種のコモノマーと共重合させることも多い。 β 位置の水素を他の原子団で置換したものも含めて考えることもできるが、 β -置換体は概して単独重合が困難で、共重合体として利用される⁹⁾。アクリル系ポリマーは水溶性高分子として最も多く利用される。

エチレンオキシドやエチレンジイミンなどは開環重合によってポリマー化される。ポリエチレンオキシドはノニオン型ポリマーの代表的なもので、和紙抄造のネリ剤として利用され⁹⁾、またポリエチレンジイミンは典型的なカチオン型ポリマーとして多くの用途をもっている¹⁰⁾。

縮合重合型ポリマーはかなり早くから知られていたが、最近になってカチオン性ポリマーとして見直されるようになってきた。たとえば次のようにして合成されるポリマーのよに、分子の主鎖の中に四級化されたアミノ窒素を含むものは一般に“lonene”と呼ばれる¹¹⁾。

モノマーが非常に不安定であるか、あるいは合成しにくい場合には、既存の高分子に等重合度置換を行なって改質する。ポリアクリル酸ヒドラジドなどはその好例である¹²⁾。また高分子反応は安価な普通のポリマーを付加価値の高いものに変えることにも意義がある。

III. 合成上の問題

ある水溶性高分子が合成されると、その性質によって利用法が考えられる。そしてさらに、ある用途に供する目的で適当な構造の水溶性高分子が合成される。それには構造と性質との関係が十分に研究され、合理的な合成法が研究されなければならない。次に具体的な例を以て最近の問題を解説しよう。

1. カチオン性高分子について カチオン性高分子電解質は一般にアニオン性およびノニオン性高分子に比較して熱安定性が劣り、重合度も低い欠点がある。またカチオン性モノマーが不安定で数も少ない。しかし、そのカチオン性であるために、凝集剤や紙加工剤などに賞用される¹³⁾。塩基性の強さは用途によって適当な程度があり、共重合などによって全体の塩基度を調節する必要がある。2-メチル-N-ビニルイミダゾールとアクリルアミドの共重合物などにその例がみられる¹⁴⁾。カチオン性高分子を凝集剤に利用する場合には、凝集後の上澄液の清澄度が高いのが特色といわれる。また凝集沈殿物の脱水性能をあげるにも有効である。

高分子反応によって既存の高分子にカチオン性基を導入する場合には、反応度によって塩基度が調節される。ポリアクリルアミドに対する Hofmann 分解や Mannich 反応の応用はよく知られている¹⁵⁾。セルロースまたはデンプンにカチオン性基を導入したり、またカチオン性モノマーをグラフト共重合させることも行なわれる。たとえばデンプンに 2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドを反応させたものは興味ある性質がある¹⁶⁾。

メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などをコモノマーとするスチレン共重合体はニトロ化、続いて還元することによってアミノフェニル基を有するポリマーになる。このアミノ基をジアゾ化し、これに他の芳香族アミンやナフトール類をカップリングさせると高分子染料が合成される¹⁷⁾。同様な方法で石油樹脂¹⁸⁾も染料とする例もある¹⁹⁾。一方、2-メチル-N-ビニルイミダゾールのホモポリマー¹⁹⁾、またはこれとアクリルアミドとのコポリマー²⁰⁾はこれ自身がカップリング成分となって他の芳香族ジアゾニウム塩と反応して高分子染料とすることができる。またポリアクリル酸クロリドとアミノナフトールスルホン酸類と反応させて中間体をつくり、これにジアゾニウム塩を反応させるとか、あるいはアクリル酸ク

ロリドとメチルメタクリレートとの共重合体に直接にアミノ基を有する色素分子を結合させても同様な高分子染料が得られる²¹⁾。同様な方法で酵素や核酸塩基などを高分子化せられる²²⁾。

ポリアクリル酸ヒドラジドは酸性溶液においてカチオン性を示し、紙加工剤として特性を示す¹²⁾が、このものはまた銅(II)イオンとキレート形成する²³⁾。

この銅キレートは常温でビニルモノマーをラジカル重合させる性質があり、また常温で過酸化水素の分解を促進させる触媒作用がみられ²⁴⁾、今後、酵素のモデルまたは高分子触媒として興味ある発展が期待されている²⁵⁾。同様な重合開始能はポリビニルアミンの銅キレートにも見られるが、この場合は比較的高温で、四塩化炭素の存在下で実験が行なわれている²⁶⁾。

ポリビニルアミンは簡単な構造式であるにもかかわらずその合成は意外に複雑である。最も便利と思われるものはN-ビニルカルバメートから出発する方法である²⁷⁾。たとえばポリ-N-イソプロペニルアミンは次のような手順で合成される²⁸⁾。

ポリ塩化ビニルの塩素基をアミノ基に置換する試みも報告されている²⁹⁾。しかし塩素化ポリプロピレンについて同様の置換反応を行なう場合には高分子鎖中の塩素基の分布が不規則なためか予期した結果は得られていない³⁰⁾。

2. 分子形状について 水溶性高分子を利用するに当っては、用途によって分子量や分子形態が重要な意味をもつ。たとえば増粘剤に用いるときは当然に高重合度で高粘度のものがよい。凝集剤に使用するときも高分子量であるほど効果的であるといわれる³¹⁾。これは凝集作用が粒子間の橋かけ機構によって説明されることからいえる。しかしこれはポリマーの水中でのひろがり問題であって、長い分子鎖でも糸マリ状であって効果は薄い。ポリアクリルアミドでは加水分解によって適当数の

イオン性基が導入されると、分子内でイオン性基間の静電的反発によって分子が伸びた形になる³²⁾。

また、たとえばアセトアルデヒドなどを反応させるとポリアクリルアミド鎖は屈曲性が制限されて分子がひろがりを持ち、したがって凝集作用は向上する³³⁾。

しかし、水溶性高分子を紙力増強剤などに用いる場合には、あまりに高分子量のものは分子内の多くの点で繊維や填料を結合して全体が大きなフロックとなりやすい。それで繊維間結合は強固になる反面、大きな塊を生じて紙質の均一性が損われる。すなわち適当な分子量を選ぶ必要がある³⁴⁾。さらにいえば、分子内のイオン性基の数と分布と、分子量との関係が重要な問題となる。

高分子凝集剤の橋かけ機構の前提になるものは粒子表面への高分子の吸着である。吸着量が多くなると逆に粒子の分散を助長することになる³⁵⁾。この考えはポリアクリル酸メチル部分加水分解物を用いたパルプ繊維の分散の研究からも支持される³⁶⁾。高分子の分子量と分散作用との関係についてはポリエチレンオキシドについての研究があり、概して高分子量のものが良好であることが知られている⁹⁾。ポリアクリルアミドについては分子量は300万以上のものが適当で、アミド基が一部分加水分解されている場合も、いない場合でもよい³⁷⁾。

凝集作用が分散作用への一つのバイパスであるという考えに立てば、一たん凝集した沈殿物が長時間の放置とかかきまぜによって再分散することは当然起り得ることとなる³⁵⁾。この再分散を防止することは今後の最大の問題であろう。アセトアルデヒドを縮合させて改質したポリアクリルアミドで凝集沈殿させたカオリンは再分散しにくい事実の一つの示唆を与えるものである³³⁾。ポリビニルピロリドンなどに微量の架橋結合剤を加えて凝集効果を高めることも試みられており³⁸⁾、非線状の高分子の利用が関心を持たれる。これに関連してジアリルアンモニウム塩の環化重合物は興味のあるカチオン性高分子電解質である³⁹⁾。

この場合に他のビニル化合物と共重合させることもできて、生成物は凝集剤、紙加工剤などに応用されるが⁴⁰⁾、特に紙の導電性加工に賞用される⁴¹⁾。また上式のR基を長鎖状の原子団にすることによってクシ型(または珠のれん型)の高分子が得られ水中での特異な挙動が期待さ

れる。分子の形と凝集能との関係は興味ある問題である。

この種の特別な形のポリマーは縮重合によっても合成される。たとえば、3-ジメチルアミノプロピルクロリドを2,4,6-トリクロロメチルベンゼンまたは1,2,4,5-テトラクロロメチルベンゼンの存在下で縮重合させると星型(またはヒトデ型)のアイオネン型ポリマーが得られ、また同じモノマーをポリビニルベンジルクロリドの存在下で縮重合させるとクシ型のポリマーが得られる⁴²⁾。

再分散防止は、土壌改良剤あるいは土質安定剤の場合にも一層必要で、これは微細な土壌粒子をいわゆる団粒化または固着させ、通気、通水、保水などの性質を向上させ、また風水や外部の力から土質の安定を高めるために必要である⁴³⁾。この場合はモノマー水溶液に重合開始剤や架橋結合剤を混合して土の表面に散布するか、土中に注入する⁴⁴⁾ので、残存モノマーによる毒性の問題が残る。

3. グラフト共重合、高分子複合体などについて

デンプンやセルロースに高分子反応を行なって親水性基を導入して水溶性化することもできる。もともとセルロースやデンプンは多数の水酸基を有しているが、結晶構造のために水に不溶性であるから、置換反応によって水素結合を破壊すれば水に可溶とすることができる。メチル基やアセチル基のような疎水性基がごくわずかに置換される場合にこの現象がみられる。親水性基が導入されれば一層水溶性が増進されるわけで、カルボキシメチル化、シアノエチル化、カルバモイル化、ヒドロオキシエチル化などが良く知られている⁴⁵⁾。置換基の性質によってノニオン性、アニオン性、またはカチオン性の誘導体となる。

この種の誘導体はもとの天然高分子の形態を保って水に溶け、水中でそのようなひろがりをもって挙動する。エチレンオキシドやエチレンジアミンを反応させる場合にはグラフト的に結合する。グラフト鎖の数や長さによって合成高分子の性質の特徴も強く現われる⁷¹⁾。

デンプン誘導体のような分枝状の高分子は一般に水中では多くの水分子を吸着し側鎖のためにもつれやすく、高濃度ではゲル状になりやすくノリとして利用される⁴⁶⁾。そして乾燥した場合も水によって再び溶解しやすい。

これに対して線状構造の高分子は水溶液中ではブラウン運動によって時には分子鎖同志が部分的に会合して水素結合などによって結ばれると沈殿を生じる。そして乾燥されると分子が一層並列して結晶し、水によって再び溶けにくくなる。このような乾燥による結晶化はポリビニルアルコールにおける残存アセチル基に関して論じら

れている⁴⁷⁾。

グラフト共重合についてはすでに多くの研究がある⁴⁸⁾。アクリルアミドをデンプンやセルロースにグラフト共重合させて有用な水溶性高分子が得られている。たとえばマイクロクリスタリンセルロースにアクリルアミドをグラフト共重合させたものは凝集作用の機構を研究するのに良い材料となり⁴⁹⁾、またこれを凝集剤とする場合にはグラフトされたポリアクリルアミド鎖は懸濁粒子を凝集させるほか、幹ポリマーであるセルロースは金属イオンなどを吸着する機能を示し、相乗的に汚水の浄化を行ない、その上、凝集沈殿物は被処理液からの分離が容易で、二次公害を生じることがないと考えられる。

アクリルアミドを他の幹ポリマーにグラフト共重合させるとそれぞれ特色のある水溶性高分子が得られる。たとえば石油樹脂⁵⁰⁾は複雑な構造の炭化水素であるが、ジアゾニウム基を導入してこれを分解するとか、あるいはオゾン分解法を利用して活性点をつくり、これにアクリルアミドをグラフト共重合させることができる⁵¹⁾。これは幹ポリマーに親油性の炭化水素をもち、グラフト鎖に親水性のポリアクリルアミドをもった特異な高分子となり興味ある応用が考えられる。ポリアクリル酸エチルに2-メチル-N-ビニルイミダゾールをグラフト共重合させた生成物も全体としてカチオン性の高分子となるが、エステル基を加水分解すれば両性電解質となる⁵²⁾。ポリアクリル酸メチルにポリエチレンポリアミンを強く反応させるとカチオン性高分子が得られる。これは構造式なども不明のまま凝集剤として、また金属イオン捕捉剤として利用する研究が行なわれている⁵³⁾。

次に、アニオン性ポリマーとカチオン性ポリマーを組合せると両性電解質の複合体が得られる。たとえばポリエチレンジアミンとポリアクリルアミド部分加水分解物とを混合して生じる複合体は非常に優秀な紙加工剤⁵⁴⁾または土質安定剤⁷²⁾として利用できる。両成分の重合度、結合比などを変えることによって性能を変化させることができる。

この種のいわゆるポリイオンコンプレックスでは、ポリアニオンとポリカチオンのイオン性基の強弱、結合比、分子鎖の構造、立体配座などを適当に選ぶと高分子塩として膜状につくることができる⁵⁵⁾。この高分子膜は生物適合性が最近大きな話題を呼ぶようになった。スルホン化ポリスチレンとアミノ化ポリスチレンの組合せ、あるいは硫酸化ポリビニルアルコールとアミノアセタール化ポリビニルアルコールの組合せなどが研究されている。生体膜のモデルとしてのほか、かん水の淡水化、食品工業における物質分離、人工臓器、マイクロカプセル

など多方面の応用が期待されている。

IV. 製品の粉末化の問題

水溶性高分子は使用に際しては用途に適当な濃度の水溶液とするので、市販の製品は概して5~20%の水溶液とされている。しかし、運搬、貯蔵などの点から固体状であることが望ましい場合が多く、溶解性などを考えて粉末状、または粒状にすることが好都合である。この問題は実用的に重要な課題の一つとされている。

ビニル系ポリマーに関しては、水溶液重合、有機溶液重合、乳化重合および固相重合があり、ポリマーの粉末化についてはいづれも一長一短がある。

1. 水溶液重合法 最も一般的な方法で、モノマー濃度を3~20%とし、レドックス開始剤などを用いて20~80℃で重合させる⁵⁶⁾。生成物は粘ちょうな水溶液として得られる。適当な条件によって分子量もかなり自由に調節できる⁵⁹⁾。濃度を薄くすれば高重合度のものが得られるが、濃度が高いと粘度を増して取り扱いが不便となる。

ポリマーの分離は、重合液をメタノール、アセトンなどの中へ注加して沈殿分離する方法が実験室では普通に行なわれる。残存モノマーを除くにはこの方法が最も良いが、過量の沈殿剤を必要とする点が不経済である。ポリマー溶液の粘度が高い時は、沈殿が大きな凝集体となり、ろ過、乾燥、溶剤の回収などに不便を伴う。また沈殿剤のかわりに、トルエン、キシレンなどのように、水に溶けず、またポリマーをも溶かさないう溶剤と、HLBの低い乳化剤を加えて、油中水型のエマルジョンを作ってからメタノールまたはアセトンを加えてポリマーを沈殿分離する方法もある⁵⁷⁾。しかしこれらの薬剤を余分に使用するだけの不便が当然起る。

水溶液を直接に熱乾燥する方法は、コンベアベルトを用いるか二重ドラムを使用するにしても設備は簡単である。また粉霧乾燥による場合もある⁶⁰⁾。いずれにしても、これらの場合はポリマーの分子量が高くなると溶液は粘ちょうとなり、操作が困難となる。そして加熱乾燥中に変質しやすく、分子の解重合による劣化や、橋かけ結合による不溶性化を生じることもある。操作を円滑に行なう目的で重合中に硫酸アンモニウムなどの無機塩を多量に加えることなども考案されている⁵⁸⁾。けれどもこの方法の最大の欠点は、重合液をそのまま乾燥に移すために、残存モノマーを除くことができないことである。毒性の上から問題が多い。

2. 有機溶液重合法 モノマーは溶解するが、ポリマーは溶解しない有機溶媒中で重合を行なうと、生成し

たポリマーは沈殿してくるので、沈殿重合法とも呼ばれる。ポリマーの分離は容易であるが、分子量の低いものしか得られない。普通に溶媒としてメタノールを使用することが多いが、連鎖移動係数の適当な有機溶媒を用いて重合度を調節することも可能である。分子量を高くするためには、メタノール、エタノールまたはブタノールに対して適量の水を加えた溶媒を使用することも考えられる⁵⁹⁾。水:メタノール=70:30のものを使用して良い結果が得られている¹⁹⁾。アルコール類のかわりに、アセトンやアセトニトリルなども水と組合せて溶媒とする方法も見出されている。残存モノマーの除去の点からは、この方法は優れた方法といえる。

3. 乳化重合法 通常の乳化重合は、水に難溶性のモノマーを水相中に水中油型乳化剤によって分散させ、水溶性の開始剤を加えて重合体を乳状に得るものであるが、水溶性のモノマーの場合は、これとは反対に、モノマーの水溶液を油中水型乳化剤によって油相中に分散させ、油溶性開始剤を加えて重合させる。それで逆相乳化重合法ともいわれる。溶剤、乳化剤および開始剤の適当な組合せが考案されている。溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどが使用される⁶⁰⁾。

これと同様にキシレン、四塩化炭素などを分散媒とし、親油性のセルロース誘導体を分散剤とし、水溶性の開始剤を用いて懸濁重合を行なう例もある。これによる重合速度と重合度とが向上されるという。

これに対して、水溶性モノマーを20~80%含む濃厚水溶液に適当な乳化剤を少量(モノマーに対して0.1~2%)加えて四塩化炭素、ジクロロエタンなどの有機溶剤のエマルジョンをつくり重合させる方法もある⁶¹⁾。この場合は外相はモノマー水溶液、内相は約15%の水に溶解する有機溶剤よりなる水中油型エマルジョンができる。有機溶剤は水との共沸点が低いものがよく、重合中には重合熱は還流によって調節される。反応後はポリマーは真珠状に沈殿するから吸引ろ過して減圧乾燥すればよい。

四塩化炭素を分散剤にソルビタンモノラウレート(H.L.B 8.6)を乳化剤に、過硫酸カリウムを開始剤として50%濃度のアクリルアミド水溶液を30℃で重合させる時、イソプロピルアルコール、第三級ブチルアルコール、ドデシルメルカプタンなどを連鎖移動剤として適用すると重合度を調節できる。重合時間が約1時間で重合率も重合度も大体一定となる。そしてその頃からポリマー分子が集合して直径約1.2~2 μ の球状、多孔性の粒子になり、ポリマーの分離、乾燥が容易で水に溶解しやすいものになることが知られる⁶²⁾。ただ、この場合は四

塩化炭素を用いるためにポリマーの分子量が比較的低い範囲に止るきらいはある。

4. 固相重合法 モノマーが固体のまま、光または放射線の照射によって重合する事実は、工業生産に利用できれば最も簡単な方法となるかも知れない。けれども現在ではまだ解決すべき問題が多い状態である。アクリルアミド、メタクリルアミドなどは室温で Co^{60} などによる γ -線照射によってラジカル重合を行なう⁶⁴⁾。ラジカルの存在は ESR スペクトルなどで確かめられる。重合の初速度は照射エネルギーには無関係で場の強度に比例する。またポリマーの重合度は場の強度や反応温度によっては影響を受けない。重合はモノマーの結晶格子に沿って進むとか、あるいは結晶格子に直接関係なしに格子欠陥でラジカルを生成して、ポリマーとモノマーが分離してその界面で重合が進むとかの考えがある。生成したポリマーは水に不溶性の部分を生じやすいのは、重合中に分子の橋かけ結合を起しやすいからであると考えられている。

紫外線照射によるアクリルアミドまたはメタクリルアミドの固相重合には少量の塩素ガスの存在を必要とする⁶⁵⁾。塩素ガスは紫外線によって原子状に分解し、モノマーの結晶表面で重合を開始させる。常温で重合は結晶の表面から次第に内部へ進んでゆく。反応後、残存モノマーを昇華によって除くとポリマーが結晶状に得られる。塩素量は 3~5% であるが、重合率は塩素量が増すほど、また反応温度が高いほど増加する。ポリマーの分子量は反応温度とともに高くなるのがみられるが、一般的にいて、放射線による固相重合のポリマーのそれよりは低い。放射線固相重合のポリマーは無定形が多いが、この紫外線-塩素系の固相重合のポリマーは結晶形である点に特徴が認められる。

固相重合の機構についてはまだ未解決の問題も多く、また装置などの点からも一般化されるにはまだまだかなり時間を要するものと思われる。

V. 溶液の安定性の問題

ポリマーの水溶液は長時間放置すると粘度を低下することが多い。これは一般に Aging と呼ばれる。粘度低下と同時に、他の物理的性質たとえば曳糸性やワイゼンベルグ効果なども低下し、利用面からみてもたとえば凝集作用なども不良となる。高分子の種類によってその程度のことなるのはもちろんであるが、概して分子量の高いほど、温度が高いほど、そして濃度の低いほどこれが顕著に現われる。水溶液をかきまぜても同様の現象が見られる。そして時には液に沈殿が現われる⁶⁶⁾。

ポリアクリルアミドの水溶液について、粘度の経時変化をみると、最初に急速な粘度低下の期間があってから長時間にわたって緩慢な粘度低下が続くのがみられる。このことは酸素中でも窒素中でもほとんど同様である。一たん Aging をした水溶液を濃縮して高濃度溶液とし、もとの粘度のものにして放置しても急速な粘度低下は起さない。粘度低下の温度依存性の大きいことなどから、これは高分子の分解すなわち解重合であることがうかがわれる。ポリアクリルアミドは、高重合度のものはアミド基から連鎖移動によって成長した枝分れ構造のものが含まれているといわれる。これは過酸化化物開始剤を用いた場合に生成しやすいと考えられている⁶⁷⁾。

このような分枝点は加水分解されやすく、長時間の放置やかきまぜによって分裂し、その結果分子量を低下し、したがって粘度低下を示すものと考えられる。低重合度のポリアクリルアミドは急速粘度低下がみられず、また過酸化化物開始剤以外の開始剤により重合させたものは全般的に粘度安定性がみられることはこの考えを支持する。

ところが一方、この粘度低下の原因は、高分子の“もつれ”が解きほぐされることによるという考えもある⁶⁸⁾。もともと、ポリマー鎖は重合の際に不規則の方向に成長するから、水溶液中では相互にもつれ合って高粘性を示す。しかし長時間のうちにはブラウン運動によって分子同志が部分的に整列する個所が増してくる。希薄な溶液ほどこの傾向が多く、したがって粘度の急速な低下がみられる。この様子はポリアクリルアミドやポリエチレンスルホン酸ナトリウムの水溶液について実際に電子顕微鏡によって観察されている。高重合度のポリアクリルアミドが水溶液中ではもつれたアグリゲートとして存在するらしいことは、超遠心機による平衡測定でみられる。低重合度のものは水溶液では分子状に溶解分散していることがわかる。急速粘度低下が分子の解きほぐれによると解釈することは、希薄な溶液ほどときほぐれが容易であり、かきまぜも同様な効果があることも容易に理解できる。ただ粘度低下の温度係数が高いことは分子間に水素結合が何等かの作用を与えていることが予想される。このことは光散乱の研究からも知られる。

水溶液中の粘度低下は、おそらく、分子鎖のときほぐれと解重合との二つが重なって起るもので、どちらが優先するかは個々の場合によって、ことなるものであろう。高分子の安定性はその構造や重合法にも関係してこの機構の解明は興味ある問題の一つであることは確かである。

(昭和49年8月9日受理)

文 献

- 1) N.M. Bikales (Ed.) "Water-Soluble Polymers" (Polymer Science and Technology, Vol. 2) Plenum Press(1973); R.L. Davidson, M. Sittig, "Water-Soluble Resins" Reinhold Publ. Corp. (1962); 中村亦夫 (監修) "水溶性高分子" 化学工業社 (1973); Y.L. Meltzer, "Water-Soluble Polymers" Noyes Data Corporation (1972); 新谷勉, 町田誠之, 紙パ技協誌 **28** 583 (1974)
- 2) 町田誠之, 繊維と工業 **1** 208 (1968)
- 3) 町田誠之, 紙パ技協誌 **28** 244 (1974)
- 4) 町田誠之, 繊維学誌 **19** 66 (1963)
- 5) R.L. Whistler (Ed.) "Industrial Gums" Academic Press (1959); 町田誠之, "大有機化学" **20** 177 (1958) 朝倉書店; 町田誠之, 繊維学誌 **31** 13 (1975)
- 6) 竹本喜一, "機能性高分子" 朝倉書店 (1974)
- 7) 篠野昌弘, 高分子 **22** 139 (1973); 西出宏之, 土田英俊, 高分子 **22** 131 (1973); 白井汪芳, 北条舒正, 繊維学誌 **30** 220 (1974)
- 8) 町田誠之, 成田宏, 有合化 **24** 467 (1966); K. Matsuo, S. Machida, *J. Polymer Sci. A-1* **10** 187 (1972)
- 9) 町田誠之, 錦織禎徳, 紙パ技協誌 **15** 116 (1961); **18** 273 (1964)
- 10) 町田誠之, 化学の領域 **16** 865 (1962); 町田誠之, 染色工業 **9** 632, 690, 756 (1961); **10** 18, 75, 152 203 (1962); 町田誠之, 内野規人, 町田潤三, 加門隆, 堀信雄, 繊維学誌 **14** 892 (1958); 町田誠之, 荒木幹夫, 柳田佑二, 松原隆, 紙パ技協誌 **21** 432 (1967); 鐘紡, 日特公 昭 35-9677; 星光化学, 日特公 昭 40-24923
- 11) W. Kern, E. Brenneisen, *J. Prakt. Chem.* **159** 194 (1941)
- 12) 町田誠之, 田中孜郎, 池本陸男, 有合化 **23** 443 (1965); 町田誠之, 荒木幹夫, 榊原敏之, 紙パ技協誌 **21** 401 (1967); S. Machida, *Tappi*, **52** 1734 (1969); 町田誠之, 紙パルプの技術 **21** 1 (1970); 星光化学, 日特公 昭 41-18401
- 13) M.F. Hoover, *J. Macromol. Sci-Chem.* **A4**(6) 1327 (1970)
- 14) 町田誠之, 斎藤博, 繊維学誌 **23** 301 (1967); 星光化学, 日特公 昭 43-26323
- 15) 町田誠之, 西久保敏規, 田中逸雄, 有合化 **23** 510 (1965); 杉浦三千夫, 越智美代子, 谷能充, 永井芳男, 工化 **72** 1926 (1969); A.M. Schiller, T. J. Suen, *Ind. Eng. Chem.* **48** 2132 (1956)
- 16) 町田誠之, 四元敏裕, 田中真知子, 未公表
- 17) 町田誠之, 天辰健治, 村田紀子, 志村義之, 有合化 **23** 336 (1965); 町田誠之, 林登, 日特公 昭 41-17066
- 18) 町田誠之, 佐野準治, 繊維学誌 **22** 179 (1966)
- 19) 町田誠之, 服部国彦, 有合化 **25** 324 (1969); 町田誠之, 前川総男, 小寺晃一, 有合化 **28** 223 (1970)
- 20) S. Machida, M. Araki, K. Matsuo, *J. Appl. Polymer Sci.* **12** 325 (1968)
- 21) S. Machida, H. Narita, K. Kato, *Angew. Makromol. Chem.* **25** 97 (1972)
- 22) G. Manecke, S. Singer, *Makromol. Chem.* **37** 119 (1960); **39** 13 (1960); G. Manecke, G. Günzel, *ibid.* **51** 199 (1962); J. Pitha, P.O. Ts'o, *J. Org. Chem.* **33** 1341 (1968); J. Pitha, *ibid.* **35** 903 (1970); P.M. Pitha, J. Pitha, *Biopolymers* **9** 965 (1970); H. Kaye, *J. Polymer Sci. B* **6** 1 (1969); 清水剛夫, 有合化 **28** 581 (1970); 岩瀬晋, 小島邦晴, 有合化 **30** 525 (1972); 竹本喜一, 上田那須雄, 化学の領域 **21** 51 (1967)
- 23) S. Machida, M. Araki, H. Narita, Y. Takenaka, *Angew. Makromol. Chem.* **35** 85 (1974)
- 24) S. Machida, K. Tachibana, *Bull. Faculty. Text. Science, Kyoto Univ. Ind. Arts & Text. Fibers* **7** 310 (1974)
- 25) S. Machida, Y. Takenaka, *Angew. Makromol. Chem.* **39** 59 (1974)
- 26) Y. Inaki, K. Kimura, K. Takemoto, *Makromol. Chem.* **171** 19 (1973); **175** 83 (1974)
- 27) R. Hart, *J. Polymer Sci.* **29** 629 (1958); *Makromol. Chem.* **32** 51 (1959)
- 28) S. Machida, I. Tanaka, *Bull. Faculty Text. Science, Kyoto Univ. Ind. Arts & Text. Fibers* **7** 423 (1975)
- 29) A. Ye Kulikova, Ye, N. Zil'berman, N. M. Teplyakov, *Vysokomol. soyed. A* **9** 1884 (1964); 金子正夫, 土田英俊, 有合化 **27** 111 (1968)
- 30) 町田誠之, 田所慎一, 池田典子, 有合化 **29** 416 (1971); 町田誠之, 池田典子, 紙パ技協誌 **25** 410 (1971)
- 31) W.E. Wallis, *J. Colloid & Interface Sci.* **27** 797 (1968); H.E. Ries, B.L. Meyers, *J. Appl. Polymer Sci.* **65** 2023 (1971)
- 32) A.S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.* **46** 1485 (1954); A.S. Michaels, O. Morelos, *ibid.* **47** 1801 (1955)
- 33) 町田誠之, 芦田孝雄, 有合化 **27** 764 (1969)
- 34) W. F. Linke, *Tappi*, **45** 326 (1962); N. T. Woodbery, *Tappi*, **44** 156 A (1962)
- 35) T. W. Healy, V. K. La Mer, *J. Colloid Sci.* **19** 323 (1964); 錦織禎徳, 町田誠之, 繊維学誌 **24** 178 (1968)
- 36) 町田誠之, 吉野泰, 繊維学誌 **18** 142, 981 (1962)

- 37) 日本化学, 日特公 昭 45-41042 (1970); 製鉄化学, 日特公 昭 46-1323; 日東化学, 静岡製紙工試報 **21** 17, 26 (1969)
- 38) M.B. Goren, Golden Colo., *USP* 3, 235, 490 (1966)
- 39) G.B. Butler, *J. Polymer Sci.* **48** 279 (1960)
- 40) A. P. Black, F. B. Birkner, J. J. Morgan, *J. Colloid & Interface Sci.* **21** 626 (1966); W. R. Grace & Co., *USP* 3574175 (1971)
- 41) M.F. Hoover, H.E. Carr, *Tappi.* **51** 552 (1968)
- 42) S.P.S. Yen, D. Casson, A. Rembaum, unpublished
- 43) 東村栄之助, 高分子 **18** 429 (1969); 喜田大三, 高分子 **10** 962 (1961); 喜田大三, 川口桂三郎, 材料 **13** 786 (1964)
- 44) H.L. Needles, R.E. Whitfield, *J. Polymer Sci. A* **3** 3543 (1965)
- 45) 町田誠之, “近代工業化学” Vol. **22** p. 273 朝倉書店 (1967); 町田誠之, 稲野光正, 化学教育 **14** 130 (1966)
- 46) 町田誠之, 織学誌 **17** 284 (1961)
- 47) 桜田一郎, 中島章夫, 滝田博, 高化 **12** 15 (1955); J.G. Pritchard, “Polyvinyl Alcohol” Gordon & Breach (1969)
- 48) 成田宏, 内野規人, 町田誠之, 織学誌 **19** 225 (1963); **20** 187 (1964); 成田宏, 町田誠之, 高化 **22** 79 (1965); 成田宏, 化学の領域 **27** 62 (1973)
- 49) 成田宏, 町田誠之, 織学誌 **27** 162 (1971); S. Machida, H. Narita, T. Katsura, *Angew. Makromol. Chem.* **20** 47 (1971)
- 50) 町田誠之, 化学の領域 **18** 117 (1964); 有合化 **25** 514 (1967); 紙パ技協誌 **26** 51 (1972)
- 51) 町田誠之, 西岡健, 旅家忠義, 有合化 **26** 595 (1968); 町田誠之, 荒木幹夫, 辰己宣利, 紙パ技協誌 **24** 369 (1970)
- 52) 町田誠之, 渡辺七生, 紙パ技協誌 **22** 253 (1968)
- 53) 江川博明, 野中敬正, 池口信之, 竹内誠, 工化 **69** 1466 (1965); 後藤富雄, 和泉学, 日化 **1974** 1315
- 54) 町田誠之, 吉井典, 山田秀人, 紙パ技協誌 **19** 353 (1965); **19** 389 (1965); 星光化学, 日特公 昭 43-4524
- 55) A.S. Michaels, R. G. Miekka, *J. Phys. Chem.* **65** 1765 (1961); A. S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.* **57** No. 32 (1965); A. S. Michaels, G. L. Falkenstein, N.S. Schneider *J. Phys. Chem.* **69** 1456 (1965); A.S. Michaels, L. Mir, N.S. Schneider, *ibid.* **69** 1447 (1965); S.J. Reid, J. Th, G. Overbeek, W. Vieth, S.M. Fleming, *J. Colloid & Interface Sci.* **26** 222 (1968); 中島章夫, 高分子 **23** 236 (1974)
- 56) R. Schulz, G. Renner, A. Henglein, W. Kern, *Makromol. Chem.* **12** 20 (1954)
- 57) ACC, 日特公 昭 35-1143
- 58) ACC, 日特公 昭 35-1144; 昭 40-25908
- 59) Eastman Kodak, *USP* 2,486,191 (1949); Henkel, *Ger. P.* 1,110,422 (1961); 日東理研, 日特公 昭 35-7591; 旭化成, 日特公 昭 42-26861
- 60) Dow Chem., 日特公 昭 34-10644; ACC, *USP* 2,953,540 (1960); 2,976,262 (1961); 東亜合成, 日特公 昭 42-9656
- 61) Haext, 日特公 昭 37-15033
- 62) 町田誠之, 田中孝之, 織学誌 **21** 536 (1965)
- 63) Rohm & Haas, 日特公 昭 32-10196
- 64) R.B. Merrobluian, P. Ander, D. S. Ballantine, G.J. Dienes, *J. Chem. Phys.* **22** 565 (1954); M. Prince, J. Hornyak *J. Polymer Sci. A-1* **5** 531 (1967)
- 65) T. Matsuda, T. Higashimura, S. Okamura, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A** **4** 1 (1970)
- 66) T.G. Rochow, *Anal. Chem.* **33** 1810 (1961); A. Audrley, A. Furrey, *Nature* **208** 753 (1965)
- 67) W.P. Shyluk, F.S. Stow, Jr., *J. Appl. Polymer Sci.* **13** 1023 (1969); ACC., *USP* 3,168,500 (1965)
- 68) N. Narkis, M. Rebhun, *Polymer* **1** 507 (1966)
- 69) 町田誠之, 西尾尚之, 有合化 **23** 596 (1965)
- 70) 林化学, 日特公 昭 45-5011; 昭 45-5012; 昭 47-19521
- 71) 松谷化学, 日特公 昭 39-84; 昭 44-7368