

p-スチレンスルホン酸ナトリウムと水溶性 モノマーとの共重合

林 隆 夫
小 田 康 弘
江 村 徳 昭

Copolymerization of Sodium p-Styrenesulfonate with Water-soluble Monomers

Takao HAYASHI
Yasuhiro ODA
Noriaki EMURA

Copolymerization of sodium p-styrenesulfonate (M_1) with several water-soluble monomers (M_2) has been investigated in 10-20 wt% aqueous solutions at 60°C. The monomer reactivity ratios (r_1 and r_2) determined by the usual procedure are as follows; acrylic acid 0.8 and 0.05; methacrylic acid 0.75 and 0.62; acrylamide 0.7 and 0.05; methacrylamide 0.9 and 0.21; maleic acid 6.0 and 0.05.

1. はじめに

p-スチレンスルホン酸塩の合成および重合に関する研究は、Wiley ら¹⁾の報告以来、約30年を経過した。その間、スチレンスルホン酸塩はスルホン酸型の水溶性モノマーとして、又その重合体はスルホン酸型の水溶性ポリマーあるいは高分子電解質として特徴的な性質を示すため、興味をもたれ、種々の基礎的研究あるいはその利用に関する研究が多くなされてきた。これらは総説^{2,3)}としてまとめられている。

p-スチレンスルホン酸ナトリウムは、1980年に東洋曹達工業⁴⁾より企業化され、「スピノマー」という商品名で広く市場に提供されるようになった。さらに、1983年春には、ポリマー製造プラントが設置され、その重合体であるポリ(p-スチレンスルホン酸ナトリウム)に関しても、重量平均分子量が1万から100万にわたる種々のタイプのものを製造できるようになり、p-スチレンスルホン酸ナトリウムの製造法、単独重合性、およびその利用等については、すでに服部ら⁴⁾が報告している。

しかしながら、p-スチレンスルホン酸ナトリウムのビニルモノマーとしての重要な性質の一つである各種モノ

マーとの共重合性についてはあまり研究されていないのが実状である。特に、水媒体中における水溶性モノマーとの共重合については、Grabiel ら⁵⁾の報告があるにすぎない。

著者らは、以上の点を考慮して、p-スチレンスルホン酸ナトリウム(東洋曹達工業⁴⁾製、商品名「スピノマー」)の利用研究の一貫として、p-スチレンスルホン酸ナトリウムと一連の水溶性モノマーとの水媒体中における共重合について検討した。これらの結果について報告する。

2. 実験方法

[1] モノマーおよび開始剤

p-スチレンスルホン酸ナトリウム(NaSS)としては、東洋曹達工業⁴⁾製の商品名「スピノマー」をそのまま用いた。精製品に関しては、水からの再結晶を2回繰り返したものをを用いた。

コモノマーであるアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸、フマル酸および開始剤である過硫酸アンモニウム(APS)は試薬特級品をそのまま用いた。

[2] 共重合

共重合は、冷却管、温度挿入管、4枚羽ガラス攪拌棒付の500 mlのセパラブルフラスコを用い、N₂気流下、60°Cで行った。アクリル酸、メタクリル酸、およびマレイン酸との共重合は20 wt%水溶液で、その他の水溶性コモノマーとの共重合は、モノマーの水への溶解度および重合系の粘度を考慮して、10 wt%水溶液を用いて行った。

すなわち、NaSS、水溶性コモノマー、およびイオン交換水をトータル、295 gになるようにセパラブルフラスコに仕込み、N₂気流下で、60°Cに昇温した。次いで、開始前として、1.2 wt%のAPS水溶液を加えて重合を開始した。所定時間重合後、20~50 gをサンプリングし、これをコポリマーの沈殿剤である大量のアセトン中に投入して重合を停止した。得られる試料を用いて以下の分析を行った。

[3] 分析方法

コポリマーの沈殿剤としてアセトンを用いた。しかしながら、使用したモノマーの中で、NaSSおよびフマル酸はアセトンに難溶である。この場合、分析試料中にモノマーが残存する。これらの点を考慮して分析を行い、転化率およびコポリマーの組成を決定した。

(1) 転化率

Grabielらの方法に従って、初期モノマー濃度およびサンプリングした試料中の残存モノマー濃度を、臭素滴定による二重結合の定量から求め、転化率を算出した。ただし、マレイン酸およびフマル酸の場合、この臭素滴定による二重結合の定量ができない。従って、これらの場合は、コポリマーの組成分析およびその時のNaSSの転化率から逆算して、各々の転化率を決定した。

(2) コポリマーの組成

基本的にGrabielらの方法に従って、コポリマーの組成を決定した。

コポリマー中のNaSSポリマー(PNaSS)含量は次のようにして求めた。コポリマーの沈殿剤としてアセトンを用いたため、分析試料中にはモノマーが残存する。従って、まず初めに、試料のイオン量を燃焼法によって分析し、トータルNaSS(ポリマー+モノマー)含量を決定する。次に、臭素滴定によって二重結合の定量を行い、試料中のモノマー量を決定する。これをトータルNaSS含量から差し引いてコポリマー中のPNaSS成分量とした。

アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、およびメタクリルアミドの場合、モノマーはアセトンに易溶であり、分析試料中に残存しない。従って、これらの場合、転化率あるいは乾燥法によってコポリマー量あるいは乾

燥重量を決定し、これらから、それぞれ、PNaSS量あるいはトータルNaSS量を差し引いて、コポリマー中の各々のポリマー成分量とした。

マレイン酸の場合もモノマーはアセトンに易溶であり、分析試料中に残存しない。従って、コポリマー中のマレイン酸ポリマー成分量は試料の中和滴定により求めた。一方、フマル酸の場合、モノマーはアセトンに難溶であり、分析試料中に残存する。このためまず初めに、試料を大量の酢酸中に投入して、試料からモノマーを除去する。その後、アクリル酸等の時と同様に、コポリマー中のフマル酸ポリマー成分量を決定した。

(3) モノマー反応性比

モノマー反応性比、 r_1 および r_2 は次式に基づいた直線交点法あるいは曲線合致法により求めた。

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[\frac{m_2}{m_1} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} r_1 \right) - 1 \right]$$

M: モノマー成分

m: モノマー成分

3. 結果と考察

[1] メタクリル酸との共重合

(1) NaSSの純度

従来、共重合におけるモノマーの反応性を調べる場合、モノマーは精製してから用いられる。しかしながら、工業的に利用されるモノマーは、貯蔵あるいは輸送中の重合を防止する等の目的のために、安定剤等の不純物を含んでいるのが一般的である。これらのモノマーは、工業的にはそのまま使用することがあり、NaSSの場合にも同様の事が考えられる。

そこで、メタクリル酸との共重合において、NaSSの純度の共重合性に及ぼす影響について調べた。モノマーとして、東洋曹達工業製の商品名「スピノマー」をそのまま、あるいは水から2回、再結晶して精製したものをを用い、比較検討した。

Table 1 に、各々のモノマーの組成、Table 2 および

Table 1 Monomer composition

		normal ¹⁾	purified ²⁾
NaSS ³⁾	wt%	81.2	88.4
NaBr	"	2.84	0.02
NaOH	"	0.48	0.04
Na ₂ SO ₄	"	0.6	0.00
H ₂ O	"	14.88	11.54

1) Commercial Grade "Spinomer"

2) Recrystallization from H₂O

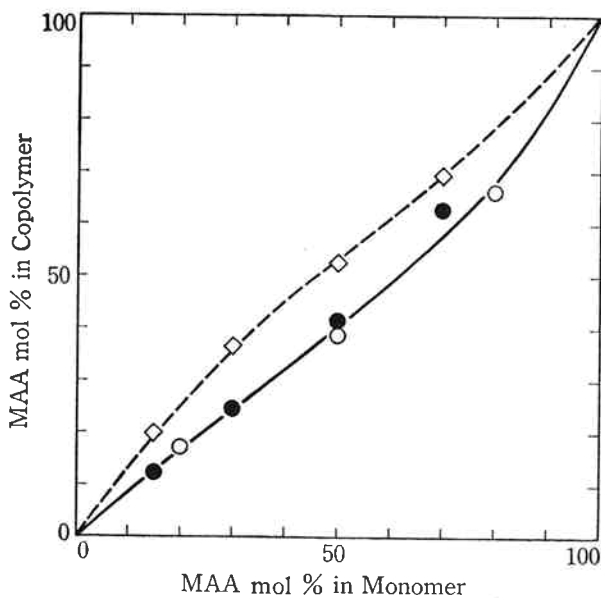
3) Na p-Styrenesulfonate

Table 2 Copolymerization of NaSS and methacrylic acid (MAA)¹⁾

MAA in monomer (mol%)	copolymerization			MAA in copolymer (mol%)
	time (min)	conv. (%)	pH	
15	25	12.7	4.5	12.4
30	60	13.5	3.7	23.6
50	120	17.6	3.3	41.4
70	160	14.8	3.0	62.7
15	120	54.0	4.5	20.0
30	180	53.1	3.7	37.2
50	285	52.9	3.3	53.3
50	360	45.0	7.0	61.9
50	300	49.7	12.1	66.5
70	320	50.0	3.0	70.4
20 ²⁾	10	10.6	3.7	16.6
50 ²⁾	30	13.4	3.2	38.3
80 ²⁾	35	13.2	2.8	65.9

1) condition: 20 wt% monomer, 0.1 phm APS as initiator at 60°C.

2) Purified NaSS was used.

**Fig. 1** Copolymer composition curve for Na p-styrenesulfonate (NaSS) and methacrylic acid (MAA)

- purified NaSS conv. 12±2%
- normal NaSS conv. 15±3%
- ◇ " " conv. 51±2%

Fig. 1 に、共重合結果および共重合組成曲線を示した。スピノマーおよびこれを精製した場合、モノマー組成における相違は、NaBr 等の無機物の有無にある。

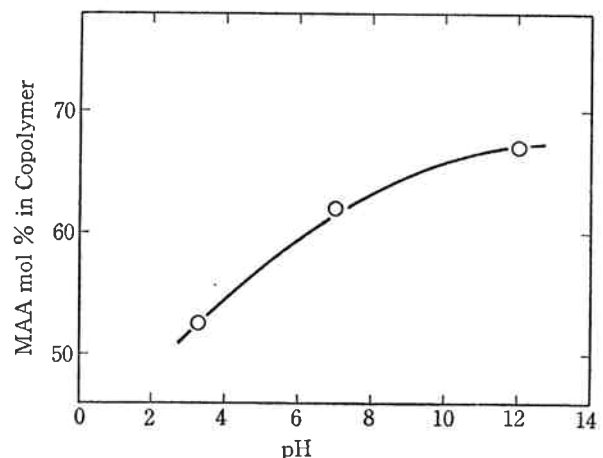
Fig. 1 の結果からわかるように、これら無機物は共重合組成にほとんど影響を及ぼしていない。しかしながら、**Table 2** から明らかなように、共重合速度に関しては、精製モノマーを用いた方が速く、無機物の重合速度への影響がみられる。

Table 2 と **Fig. 1** には、比較として、約50%という高転化率における共重合結果およびその組成曲線も示した。高転化率になると、共重合組成は仕込みモノマー組成に近づく。又、共重合速度は NaSS 量が減少するにつれて遅くなっており、モノマー間の単独重合性の相違を現していると考えられる。

(2) 重合系の pH

NaSS やメタクリル酸のようなモノマーは電解質型であるため、その重合挙動は重合系の pH によって変化することが知られている。共重合においても同様の事が考えられる。そのため、NaSS-メタクリル酸の系で共重合性に及ぼす重合系の pH の影響について調べた。

Table 2 および **Fig. 2** に、仕込みモノマー、NaSS : メタクリル酸比が 1 : 1 モル%で、転化率が約50%の時の共重合結果および共重合組成の pH による変化を示した。pH が上がるにつれて、コポリマー中のメタクリル酸ポリマー含量が増大していくのがわかる。

**Fig. 2** Effect of pH on the copolymer composition in the copolymerization of Na p-styrenesulfonate and methacrylic acid

電解質型モノマーの重合挙動が、重合系の pH によって変化するのは、ポリマー活性末端およびモノマーのイオン化度が変わるからである。これらの結果は、一般にポリマー活性末端とモノマーの静電反撥による活性末端へのモノマーの近づきにくさ、およびモノマー自体の反応性の変化の双方から考察されている。**Fig. 2** の結果は転化率が高いこともあって、明確な事はいえないが、メタクリル酸の方が NaSS より pH の影響を受けやす

いことを示している。pH が上がるにつれて、双方のモノマーはイオン解離してくると考えられる。従って、ポリマー活性末端とモノマーとの静電反撥力が、双方のモノマーで同じだと仮定すれば、モノマー自体の反応性はメタクリル酸の方がより多く pH の影響を受けていると推定される。又、後述するように、NaSS との共重合において、メタクリル酸は他のモノマー系に比べて、モノマー反応性が高く、NaSS とより共重合しやすいことも一つの要因と考えられる。

(2) アクリル酸との共重合

Table 3 Copolymerization of NaSS and acrylic acid (AA)¹⁾

AA in monomer (mol%)	copolymerization			AA in copolymer (mol%)
	time (min)	conv (%)	pH	
15	10	9.8	4.1	18.6
30	15	14.5	3.3	25.6
50	20	15.0	3.0	33.9
70	20	5.4	2.7	39.7
15	60	53.1	4.1	17.1
30	60	47.4	3.3	30.8
50	120	55.0	3.0	41.2
70	120	48.4	2.7	63.4

1) condition: 20 wt% monomer, 0.1 phm APS as initiator at 60°C.

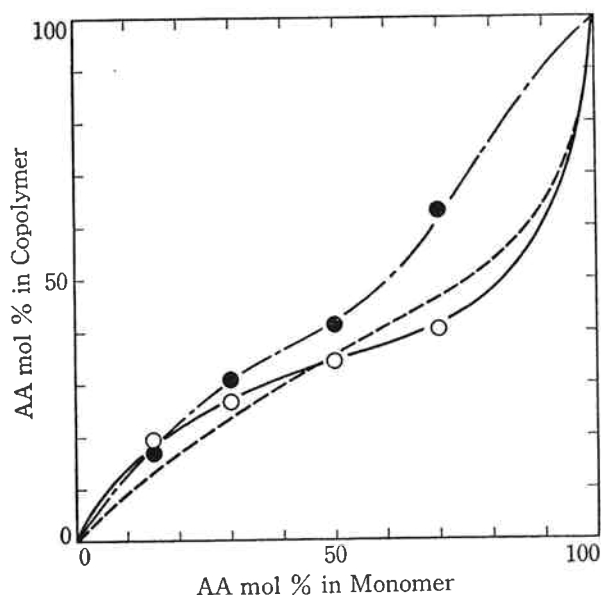


Fig. 3 Copolymer composition curve for Na p-styrenesulfonate and acrylic acid (AA)

○ conv. 10±5%

● conv. 52±3%

⋯ result of Grabiulet al.

Table 3 および **Fig. 3** にアクリル酸との共重合結果およびその組成曲線を示した。**Fig. 3** には、Grabiulet らの結果も併せて示した。共重合組成曲線は、Grabiulet らの結果と比較して、ほとんど差がみられないことから、本実験の結果は妥当なものであると考えられる。従って、スピノマーをそのままモノマーとして用いても、メタクリル酸の時と同様、共重合組成にほとんど影響しないことがわかる。

Table 3 および **Fig. 3** には、高転化率における時の結果も併せて示した。メタクリル酸の時と同様、転化率が高くなると、共重合組成は仕込みモノマー組成に近づく。又、共重合速度に関しても、メタクリル酸の時ほどではないが、NaSS 量が減少するにつれて重合速度が低下していくのがわかる。

(3) 二塩基酸モノマーとの共重合

二塩基酸モノマーとして、マレイン酸およびフマル酸を用いた時の共重合結果およびその組成曲線を **Table 4** および **Fig. 4** に示した。フマル酸の場合、モノマーの水への溶解度を考慮して、共重合は pH が約12のアルカリ性雰囲気で行った。

共重合速度は、一塩基酸型のモノマーと比較して大きな差はみられない。しかしながら、二塩基酸型のモノマーは、一般に、単独重合性が小さいことが知られている。このため NaSS との共重合においても、二塩基酸型のモノマーは共重合しにくく、仕込みモノマー中に90モル%存在させても、共重合体中には約35モル%しか入らないことがわかる。

Table 4 Copolymerization of NaSS and maleic acid (MA) or Na fumarate (FA)

in monomer (mol%)	copolymerization			in copolymer (mol%)
	time (min)	conv. (%)	pH	
MA ¹⁾				
30	10	9.1	1.6	9.3
70	45	11.2	1.4	21.7
90	120	8.9	1.3	33.0
FA ²⁾				
15	20	6.7	12.2	13.8
20	30	12.8	12.6	16.4
50	40	15.0	12.2	23.2
80	50	8.9	12.4	29.5
90	120	6.3	12.6	35.3

1) condition: 20 wt% monomer, 0.1 phm APS as initiator at 60°C.

2) ibid.: 10 wt% monomer, 0.2 phm APS as initiator at 60°C.

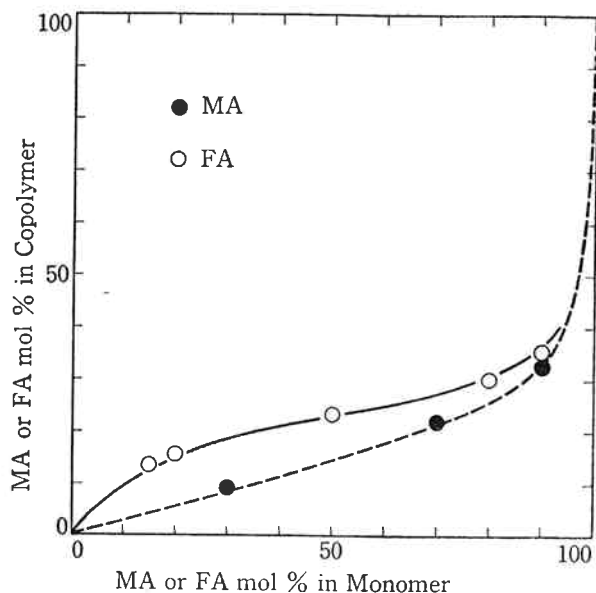


Fig. 4 Copolymer composition curves for Na p-styrenesulfonate and maleic acid (MA) or Na fumarate (FA)

[4] アミドモノマーとの共重合

アクリルアミドやメタクリルアミドは中性型の水溶性

Table 5 Copolymerization¹⁾ of NaSS and acrylamide (AM) or methacrylamide (MAM)

in monomer (mol%)	copolymerization			in copolymer (mol%)
	time (min)	conv. (%)	pH	
AM				
15	40	20.5	12.0	22.8
	105	53.7		19.7
30	45	18.5	11.9	30.4
	102	50.2		26.2
50	45	17.6	11.7	35.7
	180	50.0		40.0
70	45	12.7	11.7	41.7
	255	51.0		50.2
MAM				
15	30	10.9	12.0	16.7
	73	45.7		16.0
30	30	9.0	11.8	23.9
	140	48.1		26.2
50	45	11.9	10.7	39.1
	240	48.8		42.3
70	60	11.0	9.7	56.1
	300	48.3		54.9

1) condition: 10 wt% monomer, 0.2 phm APS as initiator at 60°C.

モノマーであって、そのポリマーは凝集剤等として広く使用されており、その利用価値が大きい。そこで、これらをコモノマーとして選び、NaSS との共重合を行った。Table 5 に共重合結果を、Fig. 5 および Fig. 6 に、低転化率および高転化率における共重合組成曲線を示した。

NaSS とアクリルアミドあるいはメタクリルアミドとの共重合性を比較すると、共重合速度に関してはほとん

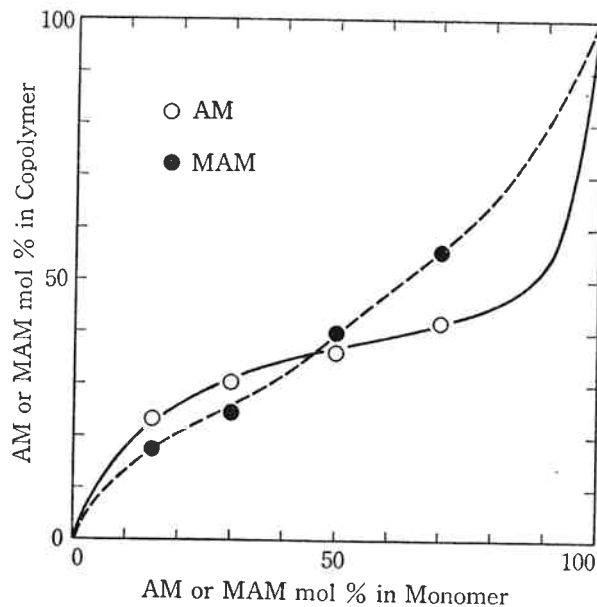


Fig. 5 Copolymer composition curves for Na p-styrenesulfonate and acrylamide (AM) or methacrylamide (MAM)

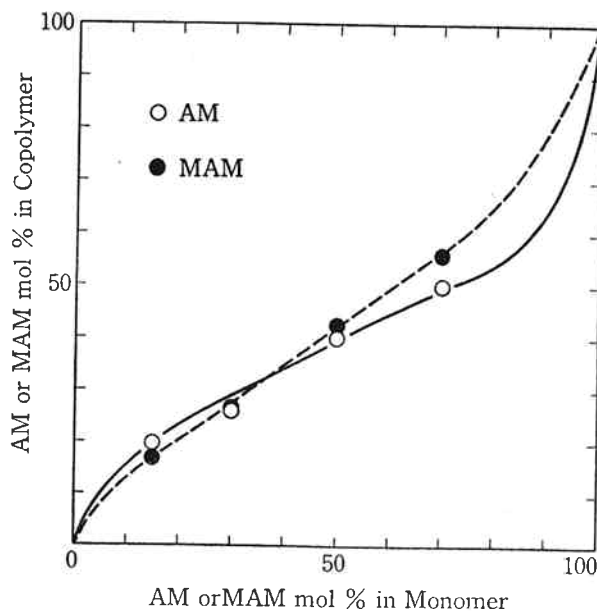


Fig. 6 Copolymer composition curve for Na p-styrenesulfonate and acrylamide (AM) or methacrylamide (MAM) at high conversion (ca 50%)

Table 6 Copolymerization Parameters (M_1 : NaSS)

M_2	r_1	r_2	Q_1	e_1
acrylic acid $Q_2=1.15$ $e_2=0.77$	0.8 ± 0.2 $(1.0 \pm 0.2)^{1)}$	0.05 ± 0.04 (0.1 ± 0.02)	2.24 (2.0)	-0.89 (-0.4)
methacrylic acid $Q_2=2.34$ $e_2=0.65$	0.75 ± 0.01	0.62 ± 0.08	1.44	-0.11
acrylamide $Q_2=1.12$ $e_2=1.19$	0.7 ± 0.2	0.05 ± 0.04	1.45	-0.64
methacrylamide $Q_2=1.46$ $e_2=1.24$	0.9 ± 0.53	0.21 ± 0.17	1.16	-0.05
maleic acid $Q_2=0.45$ $e_2=2.6$	6.0 ± 1.0	0.05 ± 0.04	0.75	1.50

1) Results of Grabiell et al.
 Q_2 and e_2 from Polymer Handbook (1966)

ど差がみられない。一方、共重合組成については、メタクリルアミドの方が若干入りやすいことがわかる。しかしながら、高転化率になると、その差は小さくなり、NaSS との共重合において、 α 位のメチル基の存在は大きな影響を及ぼしていないことがわかる。

[5] モノマー反応性比

NaSS と水溶性モノマーとの水媒体中における共重合において、低転化率で得られた共重合組成の結果から、直接交点法あるいは曲線合致法により求めた、モノマー反応性比、 r_1 および r_2 を Table 6 に示した。ただし、フマル酸との共重合では、共重合組成に一致した適切なモノマー反応性が得られなかったため、Table 6 にはのせなかった。

NaSS と水溶性モノマーとの共重合におけるモノマー反応性比からみて、NaSS の反応性比、 r_1 はモノマーの種類にかかわらず、その値そのものはほぼ同じであり、NaSS ポリマーラジカルの反応性が高いことを示している。一方モノマー間で比較すると、マレイン酸は共重合しにくく、マレイン酸の単独重合性が小さいという事実を反映している。又、アクリル酸/メタクリル酸およびアクリルアミド/メタクリルアミド間で比較すると、各々後者のモノマーの r_2 が大きく、 α 位にメチル基がある方が NaSS と共重合しやすいことがわかる。

又、Table 6 には、本実験で得られたモノマー反応性比、 r_1 および r_2 、さらにモノマーの Alfrey-Price 式の共重合パラメーター、 Q_2 および e_2 値から求めた NaSS の Q_1 および e_1 値を示した。水媒体中における共重合結果から得られる NaSS の Q および e 値とし

ては、Grabiell らの $Q=2.0 \pm 0.4$, $e=-0.4 \pm 0.3$ がある。本実験で得られた NaSS の Q および e 値は、マレイン酸の場合を除き、 $Q=1.16 \sim 2.24$, $e=-0.05 \sim -0.89$ の範囲にあり、これらの値はモノマーの Q および e 値の選択等によって多少変化することを考慮すると、ほぼ妥当な値であると推定される。

4. おわりに

p-スチレンスルホン酸ナトリウムと水溶性モノマーとの水媒体中における共重合について述べてきた。p-スチレンスルホン酸ナトリウムおよびそのポリマーは、すぐれた性能、高い利用価値があることが知られているが、他のモノマーと共重合することにより、ポリマー主鎖にスルホン酸基以外の官能基を導入することが可能となる。このように、共重合することで、p-スチレンスルホン酸ナトリウムの利用度がますます高くなることが期待できる。

文 献

- 1) R. H. Wiley, N. R. Smith and C. C. Ketterer; *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 720 (1954).
- 2) D. A. Kangas; *Functional Monomers*, Chapter 4, Sulfonic Acid and Sulfonate Monomers.
- 3) 大庭, 他; “高分子加工”, **28**(8), 388 (1979).
- 4) 服部, 他; “東洋曹達研究報告”, **24**(1), 13 (1980).
- 5) C. E. Grabiell and D. L. Decker; *J. Polymer Sci.*, **59**, 425 (1962).