

メタクリルアミド/メタクリル酸共重合体の開発

堤		義	高
野	口		勉
蔵	本	憲	一
中	沢	秀	昭
鳩	谷		尚

Development of Methacrylamide/Methacrylic Acid Copolymer

Yoshitaka TSUTSUMI
Tutomu NOGUCHI
Ken-ichi KURAMOTO
Hideaki NAKAZAWA
Hisashi HATOTANI

The properties and functional evaluations of methacrylamide/methacrylic acid (MAAM/MAA) copolymers have been studied and the results are summarized as follows:

- 1) A powdery copolymer having a definite molecular weight precipitates during the course of polymerization.
- 2) The copolymers obtained are water soluble above pH 4.5 irrespective of their molecular weights.
- 3) The molecular weights (\bar{M}_w) are freely controllable in the range of 1.5×10^4 to 7.0×10^6 by varying the amount and/or species of catalyst employed.
- 4) The copolymers find application as a good stabilizer for soapless emulsion copolymerization of vinyl monomers.
- 5) Vinyl acetate and acrylic ester monomers are homo- or copolymerized using the title copolymer as an emulsion stabilizer, and the products are precipitated by pH adjustment, collected by filtration, and dried to yield a stable emulsion in a powder form.
- 6) The molecular weight range attained in the present work is not high enough for the copolymers to be used as flocculant.

1. 緒 言

水溶性高分子は繊維および紙処理剤、廃水処理剤、土壌改良剤、分散剤等に使用されている。しかも、従来は有機溶剤系にて使用してきた接着剤、塗料、印刷インキ分野まで置き換わろうとしている。このように、水溶性高分子はいろいろな分野で利用されており、要求される性能も増粘、接着、凝集、分散、吸水、金属錯体形成作用さらには高機能化と巾広い。その中で万能の商品というのは見当たらず、用途に応じて最適品を選択している

のが現状である。

ところで、我々は、以前より、乳化重合安定剤の開発という立ち場から、種々の水溶性高分子を取扱ってきた。たとえば、スチレンスルホン酸ソーダ (NaSS)/メタクリル酸 (MAA)¹⁾、NaSS/イタコン酸 (It. A)/メタクリル酸メチル (MMA)²⁾、NaSS/メタクリルアミド (MAAM)³⁾ コポリマー等を開発し、その乳化重合安定性について検討を行ってきた。

一連の研究の中で、MAAM/MAA コポリマーも、また、乳化重合安定性に優れていることを見出した。し

かも、重合体は製造過程に粉末沈澱物として生成するという特徴を有していた。粉末品が有利なことは、輸送面、経時安定性等においていうまでもないことである。従って、優れた機能が見い出せるか付与できるならば、商品価値の高いものになると予想できる。

そこで、本研究では、MAAM/MAA コポリマーの特性を把握するために、基本物性および各用途に対する機能評価について検討した。

2. 実 験

〔1〕 試 料

モノマーとしてのメタクリルアミド (MAAM, 三井東庄), メタクリル酸 (MAA, 三菱レーヨン), アクリルアミド (AAM, 和光純薬), アクリル酸 (AA, 和光純薬), イタコン酸 (It. A, 和光純薬), n-アクリル酸ブチル (n-BA, 和光純薬), アクリル酸エチル (EA, 三菱レーヨン), メタクリル酸メチル (MMA, 三菱レーヨン), 酢酸ビニル (VAc, 日本合成化学) およびスチレン (S, 新大協和化学) は市販品をそのまま用いた。

重合開始剤は過硫酸アンモニウム (APS, 和光純薬), 過硫酸ナトリウム (NaPS, 和光純薬), 過硫酸カリウム (KPS, 関東化学), アゾビスシアノバレリン酸ナトリウム (ACVA-Na, 大塚化学) を, 還元剤はメタ重亜硫酸ナトリウム (SMBS, 和光純薬) を, 分子量調節剤はチオグリコール酸ナトリウム (和光純薬) を用いた。

その他の試薬については市販特級品を用いた。

水は $0.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水を脱ガスして用いた。

〔2〕 MAAM/MAA コポリマーの作製

MAAM/MAA モノマーおよび開始剤水溶液をそれぞれ調整しておく。1ℓ セパラブルフラスコに玉入冷却管, 熱電対, モノマー・開始剤滴下口および窒素導入管をセットし, 所定量の水 (モノマー濃度10%に調整) および還元剤を仕込み, 所定温度, 窒素気流下で, モノマーおよび開始剤水溶液を別々に滴下して攪拌重合 (攪拌速度: 200 rpm) を行った。生成した沈澱物を沓過 (ガラスフィルター G-2), 乾燥 (70°C) して粉末重合体を得た。なお, 滴下は2時間とし, その後1時間の熟成を行った。

また, コポリマーの基本物性として, 粉末, 水溶液および皮膜物性を測定した。

〔3〕 分子量および分子量分布

GPC 法によって重量平均分子量 (\bar{M}_w) を求めた。検出器は示差屈折計 (TSK RI-8) を, カラムはセパコールカラム (0.5 m × 22 mmφ) を2本連結し, 各々トヨパール HW-75F および 65SF を充填して用いた。0.1M酢

酸ナトリウム 90, メタノール 10 の混合液を溶離液として, TSK 標準ポリエチレンオキッド換算の分子量を求めた。

なお, 1×10^6 以上の分子量については検量線からの推定とした。

〔4〕 乳化重合

〔2〕と同装置を用いて無乳化剤乳化重合を行った。

(1) アクリル, スチレン/アクリル, スチレン

セパラブルフラスコに, 水酸化ナトリウムで pH 5 以上に調整した MAAM/MAA コポリマー (4g) 水溶液 208g および NaPS 0.5g を仕込み, 80°C, 窒素気流下で, モノマー 200g の滴下攪拌重合 (攪拌速度: 200 rpm) を行った。なお, 滴下は3時間とし, その後1時間の熟成を行った。得られたエマルションは 100 mesh 金網にて沓過し, 試料とした。凝固物生成量および固形分は重量法にて求めた。また, 生成したエマルションの評価として, pH, 粘度 (B型粘度計), 粒子径 (コールターカウンター), 起泡性 (Ross-Miles 法), 種々の安定性および皮膜の吸水率 (48 hr 後) 等を測定した。

(2) 酢ビ, 酢ビ/アクリル

セパラブルフラスコに, 水酸化ナトリウムで pH 5 以上に調整した MAAM/MAA コポリマー (4g) 水溶液 188g, 炭酸水素ナトリウム 0.2g およびモノマー 20g を仕込み, 窒素気流下, 200 rpm で攪拌しながら 65°C まで昇温した。その後, 3% KPS 水溶液を 20 ml 添加した。重合による発熱ピークを確認した後, モノマー 180g の滴下攪拌重合を行った。以降は(1)と同操作を行った。

〔5〕 粉末エマルション化

〔4〕にて作製した pH 6 の酢ビエマルションに攪拌 (1,000 rpm) しながら 1N 塩酸を添加し, pH を 3 以下にした。生成した沈澱物を沓過 (ガラスフィルター G-2), 乾燥, 粉砕を行い, 粉末エマルションを得た。

〔6〕 凝集剤としての評価

モデル懸濁物質として, カオリン (和光純薬) およびキナクリドン (ルビクロン 451 RND) 顔料水懸濁液を用いた。

100 ml メスシリンダーに懸濁液 および MAAM/MAA コポリマー水溶液を添加し, 数回倒立攪拌を行った後, 沈降速度 (沈降比容積) および上澄透過率 (546 nm) を測定した。また, 必要に応じて種々の添加剤を併用した。

3. 結果および考察

〔1〕 MAAM/MAA コポリマーの特徴

我々は, 以前より, 乳化重合安定剤の開発という立場

から NaSS 系水溶性高分子を取扱ってきた。その中で、NaSS/MAA および NaSS/MAAM コポリマーは、特に優れた機能を有しており、次のステップとして NaSS/MAAM/MAA 3元共重合を考えていた。そのような一連の研究の中で、MAAM/MAA コポリマーは、水溶液重合過程に、ポリマーが粉末状沈澱物として生成するという今までにない特徴があった。

それならば、他の重合体はどのような形態で得られるのかという点に注目し、種々のコポリマーを作製して重合状態の観察を行った。まず、NaSS 系コポリマーは透明な水溶液として得られた。次に、アミド基/カルボン酸より成るコポリマーについて検討した。その結果を Table 1 に示した。表から明らかのように、いずれも

Table 1 Polymerization state of some copolymers.

Copolymer	State
MAAM/MAA	Powder precipitate
MAAM/It. A	Powder (low temperature) Film (high temperature)
MAAM/AA	White liquid precipitate
AAM/MAA	White solid precipitate
AAM/AA	Transparent liquid precipitate

Composition ratio of copolymer: 50/50
MAAM; Methacrylamide, MAA; Methacrylic acid, It. A; Itaconic acid, AA; Acrylic acid, AAM; Acrylamide.

沈澱することがわかった。しかし、粉末状ポリマーとして生成し、乾燥時にもその形態を変えない (MAAM/It. A はフィルム状になる。) のは MAAM/MAA だけであることがわかった。なお、NaSS/MAAM/MAA 3元共重合については、NaSS を10%共重合するとマイクロエマルジョン、15%以上共重合すると透明水溶液になるという興味ある結果を得ているが、詳細は省略する。

さて、沈澱機構について考えてみる。MAAM/MAA の組成を変化させて共重合すると、2/8~8/2の範囲内では粉末沈澱物が生成 (2/8, 8/2ではかなりのゲル状沈澱物あり) したが、範囲外ではゲル状沈澱物から水溶液タイプ (ホモポリマー) になるという結果が得られた。

Table 1 のアミド基/カルボン酸より成るコポリマーは沈澱したことを考え合わせると、沈澱はアミド基とカルボン酸との会合であると結論づけることができる。Katchalsky⁴⁾ による PMAA の θ 溶媒 (0.002 M HCl) については、本系では考える必要はないと思われる。

次に、コポリマー水溶液の pH~溶解性 (透明性) に

ついて検討した。

Fig. 1 には、PMAA, PMAAM, MAAM/MAA (5/5)

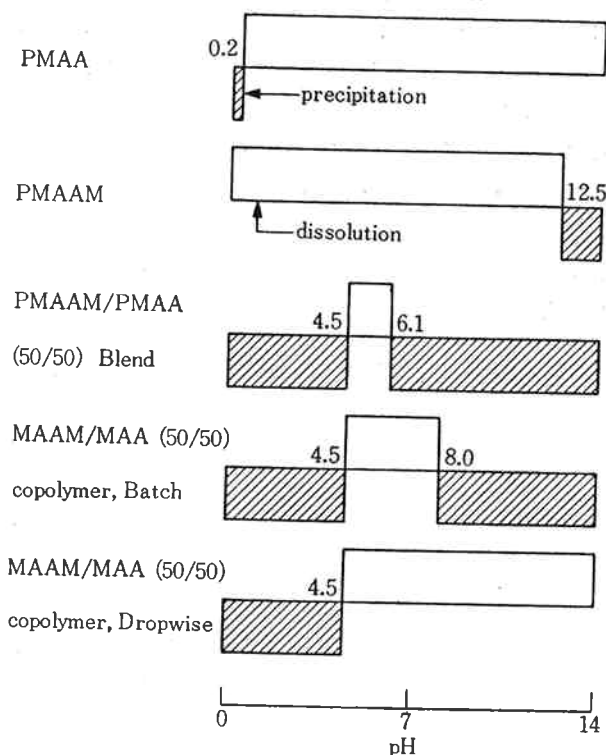


Fig. 1 Effect of pH on behavior of polymer aqueous solution.

ブレンドポリマーおよびコポリマーの pH~透明性を示した。それぞれホモポリマーは強酸あるいは強アルカリで沈澱し、ブレンドポリマーは $4.5 \leq \text{pH} \leq 6$ でのみ溶解することがわかった。また、コポリマーの場合、溶解性はモノマーの添加方法によって異なり、一括添加系では $4.5 \leq \text{pH} \leq 8$ 、滴下系では $4.5 \leq \text{pH}$ の全域で溶解した。2ヶ所で会合沈澱する要因、また、コポリマーの作製方法によって溶解性が異なる点については明白ではなく、今後の検討を要する。

Table 2 には、モノマーの Q, e 値⁵⁾を示した。一般

Table 2 Values of Q and e of monomers.

monomer	Q	e
MAAM	1.46	1.24
MAA	2.34	0.65
MAA-Na	1.36	-1.18

に、ラジカル共重合においてはモノマーの共鳴安定効果 (Q) が第1次因子として働き、極性効果 (e) は第2次因

子として働く。すなわち、 Q 値が大きく異なる場合の共重合はきわめて起こりにくい。しかし、交互共重合系においてはむしろ e 値が重要⁹⁾となり、 e 値の差の大きいモノマーの組合せ程起こりやすい。したがって、表より、MAAM/MAA-Na は交互共重合性がよく、MAAM/MAA はブロックコポリマーに近いと推測できる。

以上より、モノマー添加方法の違いは、一括添加系ではブロックコポリマー、滴下系ではブロック性がくずれてランダムコポリマーに近づくものと考えられる。ブレンドポリマーはランダムというよりはブロック的構造である。従って、ポリマーの構造から溶解性の相違を説明できないかと考えている。

pH~溶解性から明らかになったことは、滴下系で作製した MAAM/MAA 粉末ポリマーは pH4.5 以上の

領域で可溶であることであった。また、分子量制御については後述するが、分子量に関係なく、pH~溶解性は一定であった。

ところで、1942年 du Pont の特許¹⁰⁾の実施例中に、MAAM/MAA コポリマーが水溶液中にて沈澱重合で生成し、希アンモニア水に溶解するという報告があり、すでに沈澱するという事実は見出されていた。しかし、MAAM モノマーが最近になって漸く工業化されたため、応用面を含め、その後の研究は皆無に等しい。また、特許においては一括添加系であり、滴下系である本系の場合は溶解性の面で操作しやすいため、一層応用面での期待ができる。

なお、溶解性について追加しておきたいことは、市販アルカリ可溶性水溶性高分子、たとえばスチレン/無水

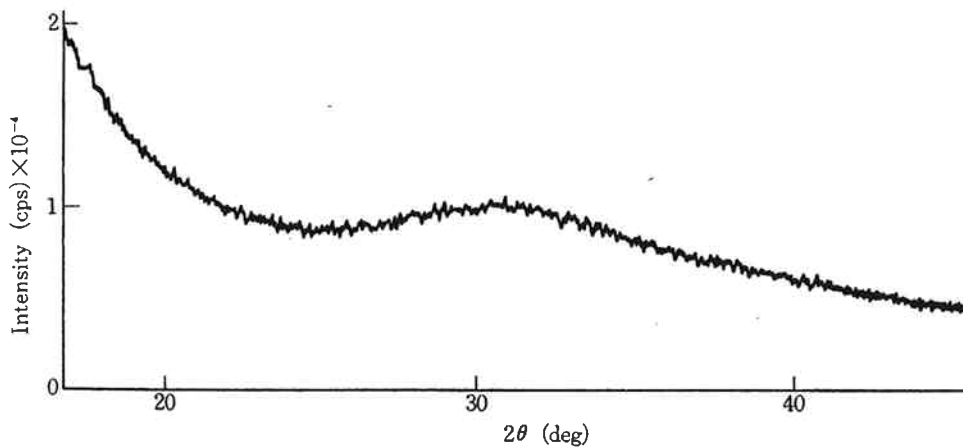


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of MAAM/MAA (5/5) copolymer.

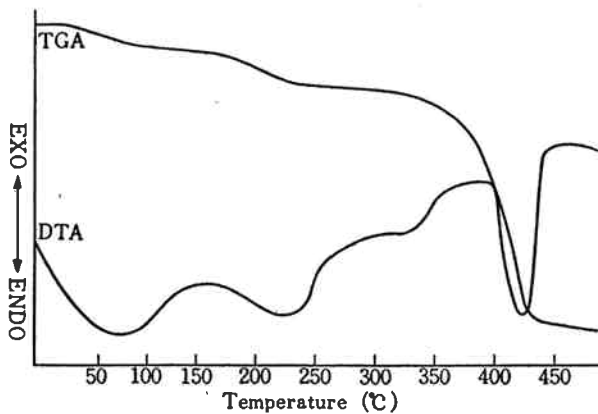


Fig. 3 DTA and TGA curves of MAAM/MAA (5/5) copolymer under N_2 .

マレイン酸、イソブチレン/無水マレイン酸等と比較すると、溶解速度が著しく大きいことである。

次に、粉末および皮膜物性を Fig. 2~5 に示した。

X線回析図 (Fig. 2) より非晶性ポリマーであることがわかった。また、コポリマーの熱処理を行っても変化

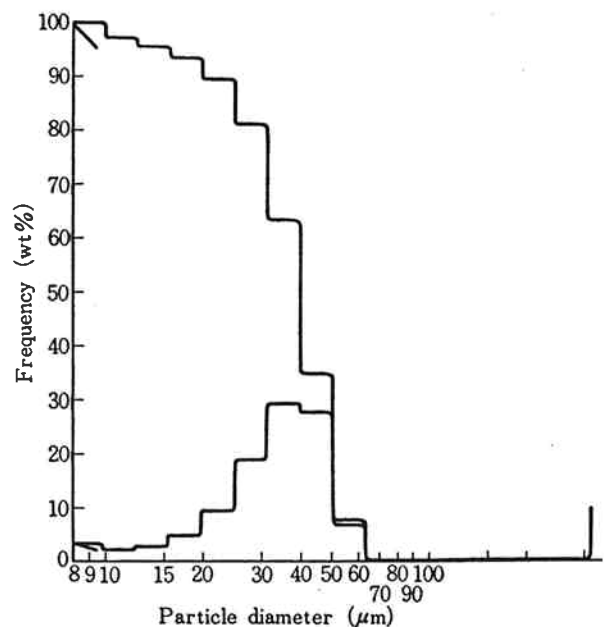


Fig. 4 Particle size and distribution of MAAM/MAA (5/5) copolymer.

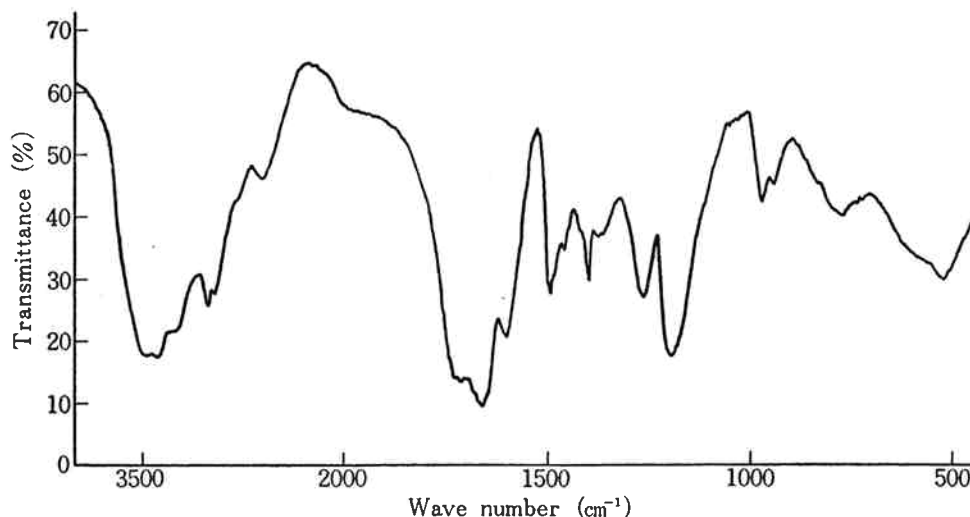


Fig. 5 Infrared spectrum of MAAM/MAA copolymer.

はなかった。DTA および TGA 曲線 (Fig. 3) より、コポリマーの熱分解点は 370°C であった。ガラス転移点、融点のピークは認められなかった。Fig. 4 は粒子径分布 (コールターカウンター) であるが、2次粒子は約 50 μm で、顕微鏡観察 (写真省略) と一致した。Fig. 5 は IR 曲線を示した。また、比重は1.35~1.40, 嵩比重は0.3~0.4であった。皮膜 (コポリマー Na 塩水溶液からのキャスト皮膜) 物性は強度が 385 kg/cm², 伸びが9.5%と硬くて脆い皮膜であることがわかった。

以上の知見を踏まえ、一般の水溶性高分子としての機能評価および pH 操作による形態変化を利用する用途について検討を行った。

〔2〕 分子量制御

水溶性高分子は、一般に、低分子量体は分散剤、高分子量体は増粘剤・凝集剤として利用されている。MAAM/MAA コポリマーの分子量制御は、用途展開を考えた場合、必要欠くべからざるものである。

そこで、分子量に及ぼす開始剤の種類・濃度、重合温度等の影響について検討した。

(1) APS-SMBS 系

Fig. 6 には、 \bar{M}_w および粉末の収率に及ぼす APS 濃度 (対モノマー) の影響を示した。APS 濃度の増加とともに \bar{M}_w は減少した。図の曲線は、ラジカル重合の動力学から導かれる式、

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{2(ks \cdot f k_d)^{1/2}}{k_p} \frac{[I]^{1/2}}{[M]} + \frac{ks_r}{k_p} \quad (8)$$

- \bar{P}_n ; 数平均重合度
- $[I]$; 開始剤濃度
- $[M]$; モノマー濃度
- f ; 開始剤効率
- k_d ; 開始剤活性化速度定数

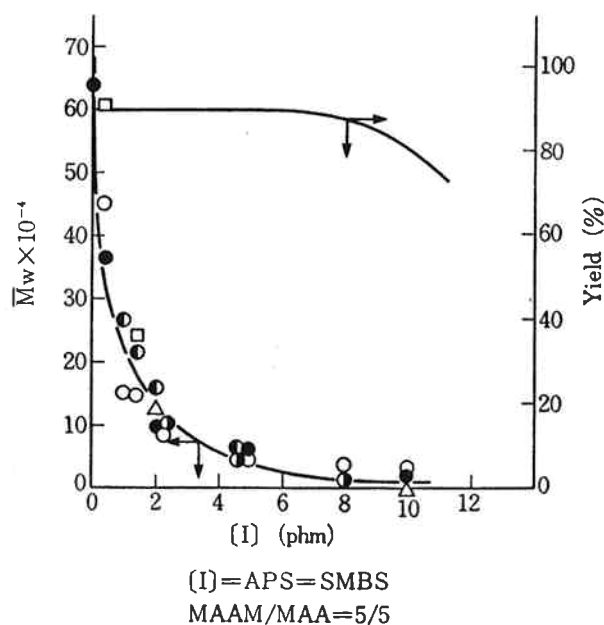


Fig. 6 Effect of initiator concentration on \bar{M}_w and yield of powder of MAAM/MAA (5/5) copolymer—APS-SMBS—

- k_p ; 生長反応速度定数
- ks ; 停止反応速度定数
- ks_r ; 連鎖移動速度定数

による重合度 (分子量) が開始剤濃度の平方根に反比例することとかなり一致している。但し、重合温度が上昇すれば、開始剤効率 (f) が向上して分子量が低下するのが通常であるが、本系においては重合温度の影響はほとんどなかった。

Fig. 6 より, APS-SMBS 系における分子量制御範囲は $3 \sim 60 \times 10^4$ であることがわかった。 3×10^4 以下 (APS 8 phm 以上) では収率が低下し, しかも沈澱するポリマーがゲル状になり, 60×10^4 以上 (APS 0.2 phm 以下) では重合速度が遅く, 所定の3時間を越えてもポリマーがわずかに沈澱しないという状態であった。

なお, 還元剤として SMBS 以外に亜硫酸ナトリウム, チオ硫酸ナトリウムを使用した場合にも同様の結果を得た。

(2) APS-チオグリコール酸ナトリウム系

次に, 分子量調節剤としてチオグリコール酸ナトリウムを用いて, 低分子量化について検討した。

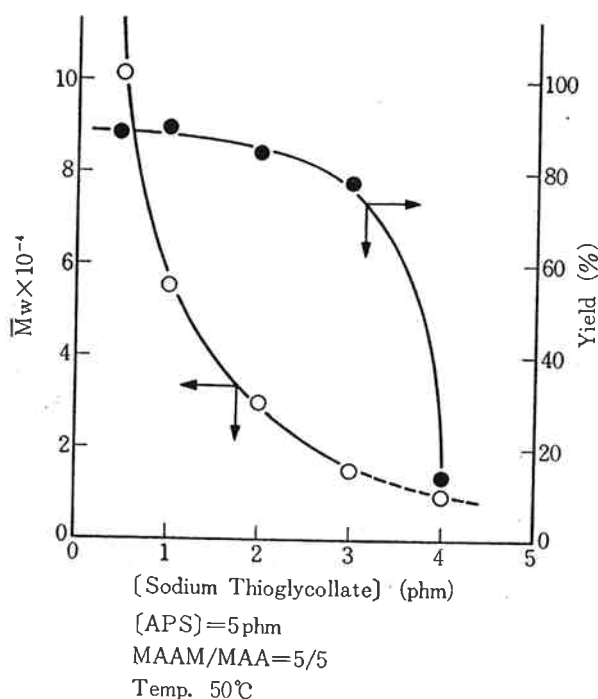


Fig. 7 Effect of sodium thioglycollate concentration on \bar{M}_w and yield of powder of MAAM/MAA (5/5) copolymer —APS-Sodium Thioglycollate—.

結果を Fig. 7 に示した。 1.5×10^4 まで分子量を低下させることができた。しかし, 1.0×10^4 まで低下すると, ポリマーはわずかに沈澱するのみで, 水溶液タイプに近づいた。

また, 沈澱したポリマー, たとえば 10×10^4 のポリマーの場合にも母液中にポリマーがわずかに残存しており, その分子量は $1.0 \sim 1.5 \times 10^4$ であった。

以上より, MAAM/MAA コポリマーを重合過程に粉末沈澱物として得るためには, 1.5×10^4 が限界であると考えられる。

(3) アゾ系

水溶液中で高分子量ポリアクリルアミドを作製する方法は多数提案されているが, 開始剤についてはそのほとんどがアゾ化合物, 過酸化剤あるいは過酸化剤と還元剤とからなるレドックス系開始剤を使用している。

そこで, アゾビスアミノプロパン2塩酸塩 (ABAH) およびアゾビスシアノバレリン酸ナトリウム塩 (ACVA-Na) の2種の水溶性アゾ系開始剤による高分子量化について検討した。

両者ともに, 高分子量化は容易であったが, ACVA-Na がより顕著な効果を示した。

Fig. 8 には ACVA-Na の結果を示した。 700×10^4 までの高分子量化が可能であった。所定重合時間 (3時間) における収率は50%と低いが, 重合熟成時間あるいは熟成温度を増大させることによって70%まで向上した。

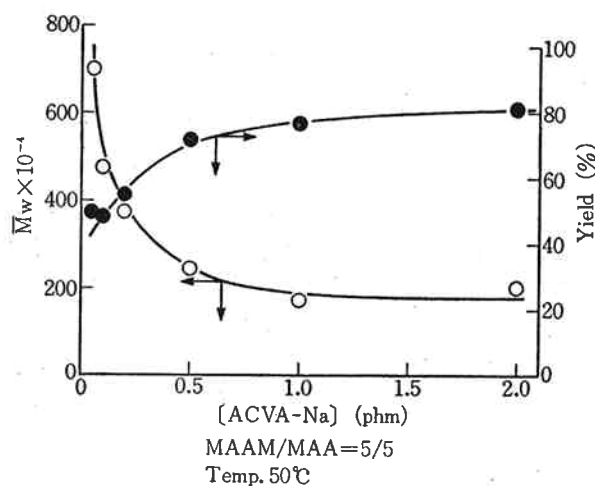


Fig. 8 Effect of initiator concentration on \bar{M}_w and yield of powder of MAAM/MAA (5/5) copolymer —ACVA-Na—.

アゾモール塩系のレドックス重合⁹⁾では, 低温重合が可能であるため, より一層の高分子量化が期待できる。しかし, 結果としては, 500×10^4 と期待ほどの数値は得られなかった。

以上より, アゾ系開始剤を用いることによって, 700×10^4 までの高分子量化が可能であった。

また, アゾ系以外に, APS-第3級アミン¹⁰⁾, 臭素酸ナトリウム-亜硫酸ナトリウム¹¹⁾, さらにメチレンビスアクリルアミドによる架橋について検討したが, いずれもアゾ系には及ばなかった。

以上, [1], [2]の結果を踏まえ, 低分子量体は分散剤, 高分子量体は凝集剤としての機能評価を行った。

[3] エマルション安定剤

まず, 乳化重合時における分散安定剤としての機能評価を行った。なお, コポリマーの分子量は 8×10^4 につ

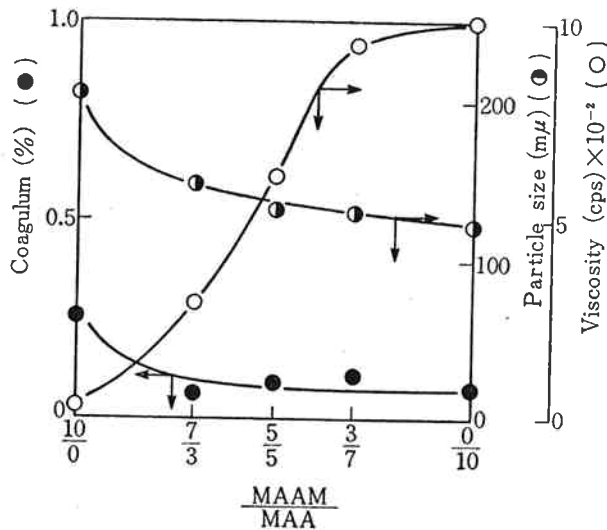


Fig. 9 Properties of acrylic (EA/MMA=5/5) emulsion vs. Ratio of MAAM/MAA copolymer, pH of copolymer=6.

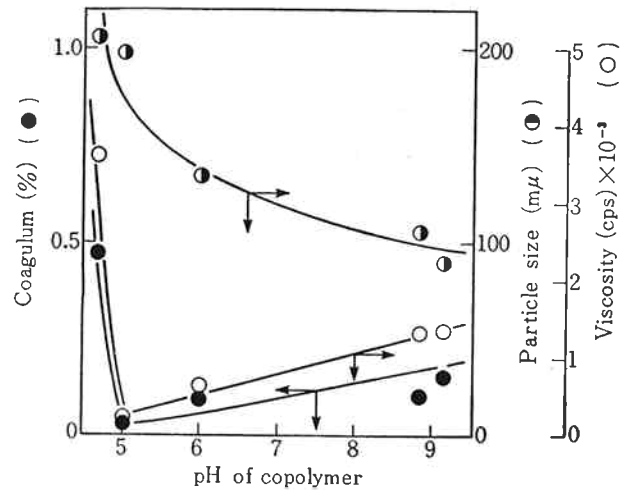


Fig. 10 Properties of acrylic (EA/MMA=5/5) emulsion vs. pH of MAAM/MAA copolymer, MAAM/MAA=5/5.

いて検討した。

Fig. 9 には、アクリルエマルジョン (EA/MMA=5/5) の性質に及ぼすコポリマーの組成比の影響を示した。なお、コポリマー水溶液の pH の影響については Fig. 10 に示したが、pH 5~9 の範囲では安定なエマルジョンが得られた。Fig. 9 より明らかなように、凝固物はほとんど生成しなかった。PMAAM では0.2%と若干多いが、他はいずれも0.1%以下であった。また、MAA 含有量が増加するとともに、粒子径は減少し、粘度は増大した。なお、PMAA の場合は必ずしも再現性は良くなく、系内の粘度が非常に高くなったり凝固物が多くなったりした。しかしながら、PMAAM および PMAA を用いても乳化重合が充分できることはわかった。

また、以前、我々は PAAM および PAA では、常に

凝固物が多いという知見を得ていた。

以上より、MAAM および MAA の主鎖に結合している α -メチル基が安定性に寄与しているものと推察できる。

エマルジョンの重合の場合に関して、大内等¹²⁾は Poly. NaSS を用いて MMA の重合を行った。Poly. NaSS は水に溶解するが、走査型電子顕微鏡によるとある集塊を作っており、その集塊の中で重合が起こっていることを見出した。そして、その部分を疎水場と名づけた。

MAAM/MAA コポリマーおよびホモポリマーについては、 α -メチル基が主鎖を強直化させ、疎水場を提供し、ポリマー鎖のからみ合いの中に重合の場を形成しているものと考えている。

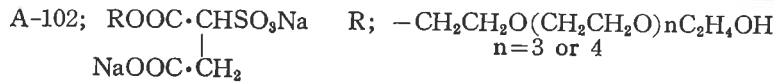
さて、Table 3 には、種々のエマルジョンについての安定性を検討した結果を示した。酢ビ、酢ビ/アクリル、スチレン/アクリル (但し、スチレン含有量小の場合

Table 3 Stabilities of emulsions.

Polymer	pH of copolymer	Cogulum (%)	N. V. (%)	pH	Viscosity (cps)	Particle size (m μ)
n-BA	6.4	—	32.0	6.4	29,900	640
n-BA/MMA=8/2	6.5	—	47.1	6.4	21,600	320
n-BA/MMA=5/5	6.6	0.17	50.8	6.6	600	198
n-BA/MMA=1/9	6.4	0.33	49.6	6.4	168	320
MMA	6.2	2.96	34.7	6.3	100	220
VAc	6.4	0.04	49.6	6.0	133	211
VAc/n-BA=8.5/1.5	6.4	0.53	48.6	6.4	155	230
VAc/n-BA=5/5	5.6	1.93	48.0	5.5	400	185
S	6.5	0.09	30.6	6.6	5,600	392
S/n-BA=5/5	6.4	0.09	36.7	6.3	3,710	230
S/n-BA=3/7	6.5	1.50	46.5	6.2	1,580	233

Table 4 Properties of emulsions.

Emulsion	Stabilizer	Foaming test (mm)		Chemical stabilities		Storage Stabilities	Freeze-thaw stabilities	Water absorbing capacity of films (%)
		0 min	5 min	Al ₂ (SO ₄) ₃	CaCl ₂			
n-BA/ MMA =5/5	MAAM/MAA	68	29	×	○	△	○	10
	A-102	143	8	×	×	○	×	15
VAc	MAAM/MAA	107	48	×	△	×	○	30
	A-102	183	153	×	×	○	○	130



合) に対して、MAAM/MAA コポリマーは乳化重合安定剤として優れていることがわかった。なお、スチレンおよびアクリルの単独には利用できなかった。

Table 4 には、エマルジョンの起泡性、化学的・貯蔵・凍結安定性および皮膜の耐水性を示した。比較として、スルホコハク酸系界面活性剤 (Aerosol A-102, American Cyanamid) を乳化重合安定剤として使用した場合を示した。MAAM/MAA コポリマーを安定剤とした場合には、起泡性、化学的安定性 (Ca²⁺)、皮膜の耐水性に優れていることがわかった。

[4] 粉末エマルジョン化

[3] で作製した安定な酢ビおよび酢ビ/n-BA エマルジョンを酸で pH を低下させることによって粉末エマルジョン化を試みた。すなわち、MAAM/MAA コポリマーとともにエマルジョンをも沈澱させようというものがある。この場合、エマルジョン安定化の後、沈澱工程はいるため、コポリマーは分子量が 15×10⁴ と若干高いものを使用した。

その結果、粉末エマルジョンは容易に作製できることがわかった。また、他の安定剤では本方法による粉末エマルジョン化はできなかった。たとえば、Aerosol A-102 ではゲル状のポリマーが生成し、NaSS/MAA コポリマーでは酸を添加してもエマルジョンは安定であった。

また、得られた粉末エマルジョンは中性～アルカリ性水溶液中中で再分散可能であった。

ただ、現状では、完全に乾燥すると、酢ビポリマーの凝集が起こり、粉碎を行っても再分散できなかった。

この点に関しては、今後の研究課題であるが、粉末クロロプレンのカプセル化¹⁹⁾による手法あるいはカプセル化の材料として MAAM/MAA コポリマーを利用することによって改良できると考えている。

[5] 凝集剤としての利用

分子量 700×10⁴ のコポリマーを用いて、モデル懸濁物質としてのカオリンおよびキナクリドン水懸濁液の凝集実験を行った。なお、三洋化成サンフロック AH-200P (アニオン系 PAAM) を比較として用いた。

ポリマー添加量について検討したが、Fig. 11, 12 にはポリマーを 10 ppm (全量 100 ml に対して) 添加した場合の結果を示した。

硫酸アルミ無添加の場合には、凝集効果は認められたものの市販品よりも劣っていた。そこで、[4] と同様の考えに従って、まず懸濁液にコポリマー水溶液を添加し、その後系全体の pH を低下させることにより、コポリマーの沈澱とともに懸濁物質の凝集を試みた。結果 (図省略) は、若干効果は上昇したが顕著ではなかった。特に、フロックを成長させる能力に乏しいように感じられた。

今回、最も効果的であったのは、コポリマーに硫酸アルミを併用する方法であった。この方法によると、市販

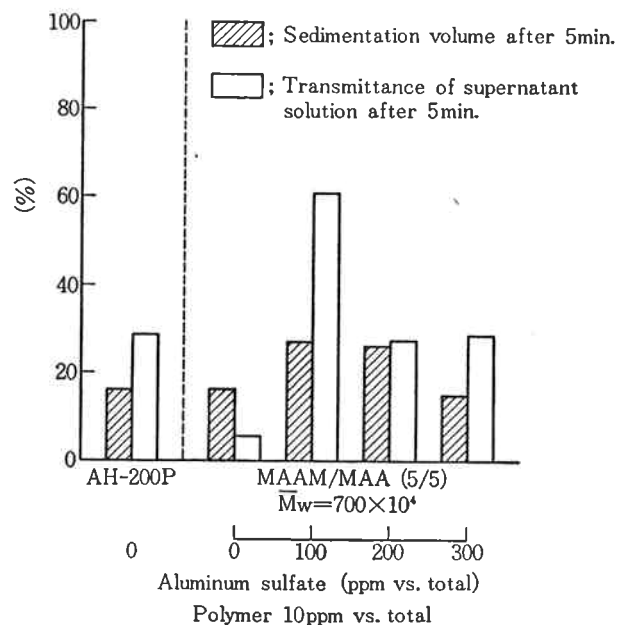


Fig. 11 Cylinder test —3% kaolin—.

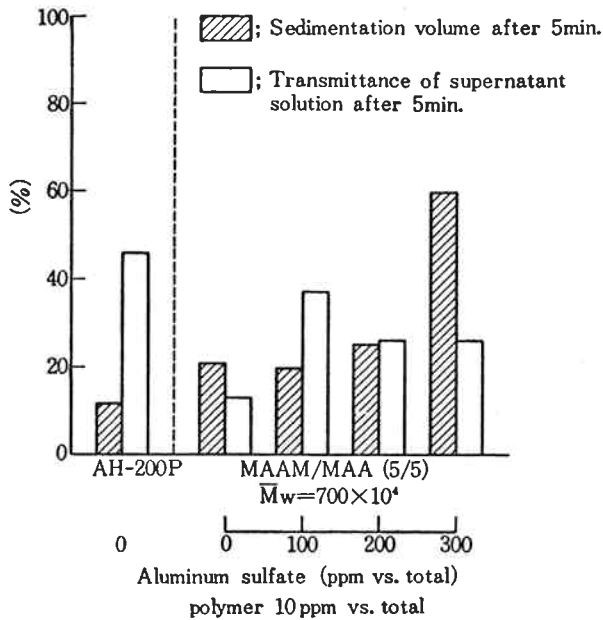


Fig. 12 Cylinder test —0.1% rubicron—.

品を上回る結果も得られた。

以上より、本研究において達成できた 700×10^4 の分子量では、凝集剤としては不十分な値であると考えられる。

本研究における評価結果より、MAAM/MAA コポリマーは分散剤分野への利用が期待できる。

4. 結 論

MAAM/MAA コポリマーに関して種々の検討を行った結果、以下のことがわかった。

- (1) 水溶液重合過程に、分子量の制御されたポリマーが粉末状で沈澱生成した。
- (2) 分子量に関係なく、 $\text{pH} \geq 4.5$ で水に可溶であった。
- (3) 種々の基本物性を明らかにした。
- (4) 分子量 (\bar{M}_w) は、開始剤濃度・種類を変化させることによって、 $1.5 \sim 700 \times 10^4$ の範囲で調節でき

た。

- (5) ビニルモノマーの無乳化剤乳化重合安定剤としての機能に優れていた。また、作製したエマルションは起泡性、化学的安定性、皮膜の耐水性が良好であった。
- (6) コポリマーを安定剤とした酢ビまたは酢ビ/アクリルエマルションは pH 調節することによって、粉末状で得られた。
- (7) 700×10^4 の分子量では、凝集剤としての機能は不十分であった。

文 献

- 1) 特公昭51-31280.
- 2) 特開昭57-30703.
- 3) 特開昭57-168901.
- 4) A. Katchalsky, G. Blauer; *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1360 (1951).
- 5) J. Brandrup, E. H. Immergut; *Polymer Handbook*, Interscience Publishers, (1966).
- 6) 大津隆行; “化学モノグラフ15改訂高分子合成の化学”, 化学同人, 120.
- 7) H. R. Dittmar, D. E. Strain; *U. S. P.* **2**, 289, 540 (1942).
- 8) 室井宗一; “高分子ラテックスの化学”, 高分子刊行会, 7.
- 9) 特開昭57-121007.
- 10) 特公昭36-444.
- 11) 特公昭36-3102.
- 12) 大内辰郎, 井本 稔; “接着”, **24**, No. 11, 1 (1980).
T. Ouchi, H. Suzuki, T. Yamada, M. Imoto; *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A12** (10), 1461 (1978).
あるいは大内辰郎, “塩ビとポリマー”, **20**, No. 11, 6 (1980).
- 13) 林 隆夫, 坂中靖弘; “東洋曹達研究報告”, **24**, No. 2, 3 (1980).