(昭和 39 年 10 月 26 日 受理)

アリルセルロースに関する研究

第 2 報 アリルセルロースとビニル単量体との反応

国策パルプ工業株式会社 吉 村 三 郎
中 央 研 究 所

RESEARCH ON THE ALLYLCELLULOSE. PART 2. REACTIONS BETWEEN ALLYLCELLULOSE AND VINYL MONOMERS AND PROPERTIES OF REACTION PRODUCT BETWEEN ALLYLCELLULOSE AND METHYLMETHACRYLATE

By Saburo Yoshimura

(The Research Laboratory of the Kokusaku Pulp Industry, Co., Ltd.,
1-184, Kamiochiai, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan)

In view of the molecular structures of monomers, the reactivities of allylcellulose with vinylmonomers are discussed, and a structure of the reaction product between allylcellulose and methylmethacrylate (MMA) is inferred from its thermal, mechanical and other properties.

Reactivities of allylcellulose with vinylmonomers such as styrene, P-vinyltoluene, methylmethacrylate, vinylacetate, ethylacrylate, acrylonitrile, α -methylstyrene and 4-vinylpyridine depended on the e values, electrodensities, but not clear of the Q values, degree of resonance, of these monomers. In other words the reactivities might increased with e . These observations seem to agree with higher electrodensity of an allyl group owing to mesomeric effects of O-atom toward allyl double bond.

A transparency of the reaction product of allylcellulose and MMA indicate the complete compatibility between them. The increase in ratio of the allylcellulose in reaction products brought less swellability and solubility in chloroform, lower elongation and higher softening and glass transition temperature. From a consideration of the above observation, it seems most reasonable to conclude that the reaction product has a network structure. Further from the linear relation between component ratio and glass transition temperature of the reaction product, it might be concluded that the reaction is very homogenous.

(Received October 26, 1964)

1. 緒 言

充分な量の遊離カセイソーダおよび臭化アリルをアリルセルロースに加え、ニーダーを用いて強力均一にかくはんしながら液相で反応させれば、生成したアリルセルロースは多くのビニル単量体に完溶することを報告した¹⁾。

このようなアリルセルロースをビニル単量体にとかした溶液を重合させれば、アリルセルロースとビニル単量体とが共重合反応することは容易に予想されるところである。

この報告ではビニル単量体としてステレン (St), P-ビニルトルエン (P-VT), α -メチルスチレン (α -MSt), 酢酸ビニル (VAc), メチルメタアクリレート (MMA),

メチルビニルケトン (MVK), アクリロニトリル (AN) エチルアクリレート (EA), 4-ビニルピリジン (VP), をとり上げ、アリルセルロースとの共重合反応性を調べた。さらに共重合反応性および相溶性の良好なアリルセルロースと MMA との共重合フィルムの性質について検討した。

2. 実験および考察

2.1 アリルセルロースとビニル単量体との共重合反応
アリルセルロースはニーダーを用いて製造したものを使用した。

重合開始剤には過酸化ベンゾイル (BPO) を使い、反応物全量に対して 0.5% 使用した。

アリルセルロースの単量体への溶解は、気化を防ぐた

め密閉器内で混和溶解し、いずれも 25% の濃度にとかった。

共重合反応は窒素置換した硝子アンプル内で行なつた。

EA, AN は 70°C, MMA は 80°C の湯浴、他はすべて 100°C のグリセリン浴で加熱共重合させた。

所定の反応時間後は水で急冷して反応を止め、直ちにアンプルを破壊して共重合物を取り出し、未反応の単量体は減圧気化して除き、塊状の共重合物は加圧粉碎してトルエン、ついでアセトンにより 48 時間づつソック

スレー抽出を行なつた。ただし AN の場合には、トルエンの代りにジメチルスルフォキシドを用いた。共重合反応の反応度は、抽出残渣の抽出に用いた試料に対する重量パーセントであらわした。

St, P-VT, MMA, VAc, MEK, α -MSt について得られた時間と反応度との関係を第 1, 2, 3, 4, 5, 6 図に示す。また St, P-VT, MMA, VAc については熱共重合反応を行ない、それらの結果をそれぞれ上の各図に併示した。

BPO を開始剤としたときには MMA, St, P-VT, M

Fig. 1. Reactions between allycellulose and styrene at 100°C.

Fig. 3. Reactions between allycellulose and methylmethacrylate at 80°C.

Fig. 2. Reactions between allycellulose and P-vinyltoluene at 100°C.

Fig. 4. Reactions between allycellulose and vinylacetate at 100°C.

Fig. 5. Reactions between allylcellulose and methylvinylketone at 100°C.

Fig. 6. Reactions between allylcellulose and α -methylstyrene at 100°C.

VK, VAc の順に共重合反応性は低下し、 α -MSt の反応性はきわめて小さい。また熱重合反応性はいずれも開始剤を用いた場合に劣るが、反応性の順序はいずれの場合でも同じである。MMA の場合には熱共重合反応性もきわめて高く、反応1時間後において95%以上の反応度を示している。

AN, EA については図示しなかつたが、70°Cの反応温度においても爆発的に反応し、10分以内に100%の反応度を示した。特にANにおいて激しかつた。またVPの共重合反応性は小さく、86時間後の反応度は16%に過ぎなかつた。

上に述べたように、単量体の種類によつてアリルセルロースとの共重合反応性は著しく異なる。ゆえにその影響をさらに詳しく知るため、単量体二重結合の共鳴安定性、および電子密度をあらわすいわゆる Q , e の値とアリルセルロースとの共重合反応性とを次に示した。ここ

に共重合反応性とは α -MSt を除き、反応度が飽和するに要する温度、および時間であらわした。

単量体	共重合反応性		反応度 (%)	Q	e
	温度(°C)	時間(hr)			
α -MSt	100	83	37	0.58	-1.0
P-VT	100	2	87	0.99	-0.9
St	100	2	92	1.0	-0.8
VP	100	86	16	1.08	-0.4
VAc	100	4/15	33	0.027	-0.4
MMA	80	2	100	0.74	0.4
EA	70	~1/6	100	0.6	0.6
AN	70	~1/6	100	0.50	1.3

e 値と共重合反応性との間に相関性がみられ、 e 値が正で大きいほど、すなわち電子密度が低く、電子受容性が大きいほど、アリルセルロースとの共重合反応性がよくなっているのが認められる。これはアリルセルロースエーテルの酸素原子に基づくメゾメリックな効果によるものと考えられる。 Q 値との相関性は明瞭でない。このような塊状での共重合反応ではまた、特に反応後期において重合体と単量体との相溶性が共重合反応性に影響するものと考えられる。これら各共重合反応物の中、MMA との共重合物は無色透明であり、固態において両者が完全に相溶性を示す点で注目される。

2.2 アリルセルロースと MMA との共重合体の性質

2.1 に述べたように、アリルセルロースと MMA との共重合反応性は高く、かつ両者は完全に相溶して均質な共重合物を生成するから、共重合物の性質を調べるため、アリルセルロースと MMA との共重合フィルムを用いた。

2-2-1 共重合フィルムの作製

あらかじめ BPO を所定濃度にとかした MMA 単量体にアリルセルロースをとかし、溶液粘度が低い場合には静置して、高い場合は減圧して脱泡した。

フィルムは次のような方法で注型製膜した。表面の平滑な硝子板上に、セロファンを周縁において引張貼付したものを製膜板に使用した。

厚さ0.8mmのコの字型のポリエステルフィルム成形枠を、水平な製膜板のほぼ中央におき、枠に囲まれる空間の体積に見合った量の重合液を枠の中央に流し、もう一枚の同じ製膜板を重合液の中に泡が含まれないようにその上に重ねる。余分な液は開放側より枠外に流れ出る。液膜を間に挟んだ2枚の製膜板の周縁をクランプで固定し、開放側が上になるように直立し、75°Cで4時間重合させた。

重合を完了した共重合フィルムはセロファンとともに硝子板より切り離し、次いでセロファンよりフィルムを剥離した。BPO は重合物全量に対して0.5%使用し、

アリルセルロース濃度は最高25%の範囲で種々変えた。

2.2.2 共重合フィルムの耐溶剤性

Wgの共重合フィルムを約100倍量のクロロホルム中に20°Cで24時間浸せきした。浸せき後とり出したフィルム表面に付着している溶剤を濾紙で拭つた後の重量、およびこれをさらに40°Cで減圧乾燥した後の重量 W_1 g、 W_0 gを精秤してフィルムの溶解度、および膨潤度を次のようにあらわした。

$$\text{溶解度} = \frac{W - W_0}{W} \times 10^2$$

$$\text{膨潤度} = \frac{W}{W_0} \times 10^2$$

アリルセルロースの濃度はそれぞれ5、15、25%とした。結果を第1表に示す。

アリルセルロースを5%共重合させることによつて、膨潤は著しく減退し、溶解は完全に抑制される。このことはアリルセルロースが架橋剤として働いていることを示すものと考えられる。

また比較の意味で、MMAの代りにStを用いた結果を第2表に示す。

耐溶剤性の点ではMMA程顕著な変化はみられず。このことは2-1の共重合反応性の結果からも容易に推察されるところである。

さらに耐溶剤性からみたアリルセルロースの架橋効果をジアリルフタレート (DAP)、およびジビニルベンゼン (DVB) の2種の架橋剤と比較した。架橋剤の濃度は

第1表 アリルセルロース～メチルメタクリレート共重合組成と耐溶剤性

アリルセルロース/ メチルメタクリレート	0/100	5/95	15/85	25/75
膨 潤 度 (%)	∞	120	106	105
溶 解 度 (%)	100.0	0.0	0.0	0.0

第2表 アリルセルロース～スチレン共重合組成と耐溶剤性

アリルセルロース/ スチレン	0/100	5/95	15/85	25/75
膨 潤 度 (%)	∞	460	187	160
溶 解 度 (%)	100.0	77.9	68.1	60.4

第3表 アリルセルロース (AC) ジアリルフタレート (DAP) シビニルベンゼン (DVB) のメチルメタクリレートに対する架橋性の比較

	MMA～AC	MMA～DAP	MMA～DVB
膨潤度 (%)	125	136	135
溶解度 (%)	0.6	10.9	3.2

Fig. 7. Stress-Strain behavior of allylcellulose and methylmethacrylate copolymer film.

Fig. 8. Apparatus for measuring the softening temperature of a film.

いずれも2.0%である。結果を第3表に示す。

アリルセルロースはこれら架橋剤と同程度の架橋効果をあらわしている。

2.2.3 共重合フィルムの機械的性質

共重合フィルムの機械的性質を調べるため、共重合組成の強伸度曲線の形におよぼす影響について検討した。

強伸度曲線は幅 15 mm, 長 50 mm の共重合フィルムについて、標準状態のもと、5 mm/min の引張速度で測定した。測定はアリルセルローズ濃度が 5, 15, 25% なるフィルムについて行なった。結果を第 7 図に示す。

アリルセルローズの濃度がまずに従って伸びは低下しており、このことはアリルセルローズによる架橋密度が増加したためと考えられる。

2.2.4 共重合フィルムの軟化温度

高分子の熱軟化度は測定法によつて異なる値を示すが、ここでは次の方法により測定した。

測定装置の説明図を第 8 図に示す。

試料フィルムの加熱には 5 l のビーカーと、直径 4 cm 長さ 30 cm の有底硝子管よりなる二重グリセリン浴を用いた。外浴にはヒータ、レギュレータ、かくはん機を、内浴には試料フィルムを浴中に懸垂するためのクランプ温度計を備えた。

幅 15 mm, 長さ 30 mm のフィルムの上端をクランプで挟み、下端にはクランプを介して 100 g の錘を下げ、フィルム全体がグリセリン内浴中にいたるように懸垂した。内浴の昇温速度が 1.0 °C/min となるように外浴の加熱条件を調整し、フィルムの伸びの変化を温度とともにカセットメータにより追跡し、伸びが急増する温度をもつて試料フィルムの軟化温度と考えた。

MMA 単独重合体フィルム、および MMA に 5% のアリルセルローズを共重合させたフィルムの温度～伸度曲線を第 9 図に示す。

アリルセルローズを 5% 共重合させることによつて、50°C 以上の軟化温度の上昇がみられる。さらにアリルセルローズを 10% 共重合させたフィルムでは、200°C を越す軟化温度を示し、本装置では測定不可能であつた。

また St 単独重合体フィルム、および St に 5, 15% のアリルセルローズを共重合させたフィルムの温度～伸度曲線を第 10 図に示す。

MMA の場合と異り、アリルセルローズを 5% 共重合させたフィルムでは軟化温度の上昇はほとんどみられず、15% の共重合によつてはじめて 10°C 程度の上昇が認められた。

このような MMA と St との相違は、2.2.2 にみられた耐溶剤性の違いからも理解されるところである。

さらに MMA に 2% のアリルセルローズ, DAP, DVB を共重合させたフィルムの温度～伸度曲線を第 11 図に示す。

Fig. 9. Temperature~elongation behavior of the allylcellulose and methylmethacrylate copolymer film.

Fig. 10. Temperature ~elongation behavior of the allylcellulose and styrene copolymer film.

Fig. 11. Temperature ~elongation behavior of the crosslinking agent and methylmethacrylate copolymer film.

耐溶剤性の場合と同様、軟化温度においてもアリルセルローズは DAP, DVB とほぼ同程度の軟化温度上昇を示す。

2.2.5 共重合フィルムの二次転移点

アリルセルローズと MMA との共重合物の組成と架橋

密度との関係をより明らかにするため、架橋密度との間に定量的な関係の知られている二次転移点を測定した。

フィルム状の試料に関する二次転移点は、その振れ剛性率の急変する温度として求めることができる。

フィルムの振動リード法による振れ剛性率の測定法については成書³⁾に詳しい。

幅 b 、長さ l 、厚さ h なるフィルムの下端に質量 M 、慣性能率 I なるバーを水平に固定する。バーの振れ振動周期を T とすれば、振れ剛性率 G は次式で与えられる。

$$G = \frac{12\pi^2 I}{bh^3 \mu T^2} - \frac{1}{4} \left(\frac{b}{h} \right)^2 \sigma \left(1 - 0.63 \frac{h}{b} \right)^{-1}$$

ここに

$$\sigma = \frac{Mg}{bh}$$

μ : 形態因子, $\frac{b}{h}$ の関数で与えられ、ここに用いた試料の b/h の値より、5,300 とした。

試料には MMA 単独重合体、および MMA にアリルセルロースを 5, 15, 25% 共重合させたフィルムを用いた。各試料について得られた二次転移点 ($^{\circ}\text{C}$) を第 4 表に示す。

架橋高分子の二次転移点は、主鎖高分子の架橋密度と次の関係にあることが知られている³⁾。

$$T_g = T_g^0 - \frac{c}{M_c} = T_g^0 - \frac{c'}{n}$$

Fig. 12. IR absorption of the allylcellulose, polymethylmethacrylate, allylcellulose ~ polymethylmethacrylate (1:3) blend and allylcellulose ~ methylmethacrylate 1:3 copolymer.

第 4 表 アリルセルロース~メチルメタクリレート共重合組成と二次転移点

アリルセルロース/ メチルメタクリレート	0/100	5/95	15/85	25/75
$T_g (^{\circ}\text{C})$	108	112	116	123

ここに

T_g^0 : 主鎖高分子の二次転移点

M_c : 相隣る架橋点間の主鎖の分子量

n : 相隣る架橋点間の主鎖の重合度

c, c' : 主鎖高分子の種類によつて定まる恒数

共重合フィルムの正しい M_c 、または n の値を知ることが困難であるが、次のようにその値を推定することができる。

2.1 においてアリルセルロースと MMA との共重合反応では、共重合反応性はきわめて高く、MMA の単独重合体は生成し難いことが知られた。また第 12 図に示したアリルセルロースと MMA との共重合物の赤外線吸収スペクトルより、大部分のアリル基が共重合反応にあずかっていることが推定される。ここでは以後の取扱いを簡単にするため、共重合物の架橋は、MMA グラフト重合体ラジカルの再結合停止反応によつてのみ起こるものとする。

X : (アリルセルロースの基本分子量)/

(アリル置換度)

Y : MMA 単量体の分子量

W_A : 反応に用いたアリルセルロースの重量

Fig. 13. Relation between copolymer composition (W_A/W_B , calculated) and glass transition temperature (T_g , measured) of allylcellulose~methylmethacrylate copolymer.

W_M : 反応に用いた MMA の重量

J : 全停止反応の中再結合反応の占める割合
とし、共重合反応は全く均一に行なわれるものとするば

$$n = 2J \frac{W_M}{Y} \cdot \frac{W_A}{X} = \frac{2\delta X}{Y} \cdot \frac{W_M}{W_A}$$

これを上式に代入すれば

$$T_g = T_g^0 - \frac{C'Y}{2\delta X} \cdot \frac{W_A}{W_M} = T_g^0 - C'' \frac{W_A}{W_M}$$

$$C'' = \frac{C'Y}{2\delta X} : \text{定数}$$

T_g と W_A/W_M との間には直線関係が成立するはずであり、第 13 図は実際にもこのことが正しいことを示している。すなわちアリルセルロースと MMA との共重合反応は、終始均一な条件のもとに行なわれているものと思われる。

3. 結 語

アリルセルロースのビニル単量体溶液に関する共重合反応について調べ、さらにアリルセルロースと MMA と

の共重合物の性質を検討し、次の結論を得た。

1) アリルセルロースとビニル単量体との共重合反応性は、単量体のもつ炭素二重結合の電子密度が低く、電子受容性が高いほど大きい。

2) アリルセルロースと MMA との共重合フィルムは無色透明であり、その耐溶性、強伸度曲線、および軟点温度より、共重合物は架橋構造を有することを推定した。

3) アリルセルロースと MMA との共重合フィルムの共重合組成と、二次転移点との間にみられる直線関係から、共重合反応は均一に行なわれることも推定した。

最後に研究遂行にあたり終始御激励賜った山根研究所長、ならびに御指導御討論いただいた東京工業大学前田教授、加倉井助教授に厚く感謝致します。

文 献

- 1) 吉村；繊維誌，21，317 (1965)
- 2) L. R. Nielsen : Mechanical Properties of Polymers (Reinhold Publish Corp. 1962)
- 3) A. V. Tobolsky : Properties and Structure of Polymers (John Wiley & Sons, Inc. 1960)

染色加工剤とその応用

静岡女子短期大学講師 後 藤 泰 一 著 A 5 判・202 頁・定価 750 円

本書は染色加工上必要とする諸薬剤について各種加工別に区分し、その個々の性状および用途を明確に詳述したもので、学習、技術応用面における参考書として好適のものである。

《主要目次》 染色加工剤の意義・ノリ抜き剤・精練剤・漂白剤・染色剤・樹脂加工剤・防虫加工剤・界面活性剤・ビルダー・索引

新しい染料・顔料

〔新しい合成化学 第 7 巻〕

浅原照三・井本 稔・崎川範行・武藤義一編 A 5 判・184 頁・定価 680 円

染料は染色の対象となるものの性質に左右される。この意味から染料の進歩は多くの問題とからんで、きわめて興味深いものがある。本書は各種の染料あるいは染料中間体の問題などとともに、有機顔料、無機顔料について、最近の進歩を中心に全般をわかりやすくまとめたものである。

《主要目次》 序章・反応性染料・けい光増白剤・多環式染料・染料中間体の問題点・ポリオレフィン繊維用染料・新しい顔料（無機、有機）・索引

東京都文京区三軒町七・振替東京 57035 番・TEL(947) 2511 代表 共立出版株式会社