帯電防止剤の表面配列とその作用機構†

(昭和 40 年 6 月 28 日 受理)

丸茂 秀雄・高井 誠*

ポリプロピレンのフィルムを希薄な界面活性剤溶液に浸セキ、乾燥して表面物性ならびに帯電防止性を測定して、帯電防止剤の表面配列と帯電防止剤の作用機構の関係を検討した。表面固有抵抗、摩擦帯電圧はイオン性界面活性剤では処理濃度によって変曲点を生じて、極大、極小が現われた。接触角からみて、この逆転は表面の分子層の配列の逆転によるものと考えられる。帯電防止性は処理溶液の電導度とは直接的関係はなく、水溶性界面活性剤の帯電防止性は相対湿度の影響を強くうける。これに反して水不溶性のイミダゾリン型両性界面活性剤金属塩の吸湿性は小さく、帯電防止性は相対湿度の影響をうけないようであり、すぐれた性能を示す。この金属塩は誘電率の異なる有機溶剤の溶液で処理した場合には、誘電率の高い有機溶剤の場合の方が、帯電防止性はよいので、表面の分子層の配列は空気側に極性基を向けた場合が、そうでない場合よりすぐれていると考えられる。

1 緒 言

前報¹⁾では内部用帯電防止剤を練り込んだポリエチレンの表面分析を行なって、樹脂と相溶性がないと考えられるアルキルアミンの酸化エチレン付加体では、時間経過とともに表面濃度は無制限に増大するに反して、両性界面活性剤金属塩では、表面を洗浄した後の経日では、表面濃度はある濃度までは増大するがそれ以後は一定の値をとっていて、これらの値が表面固有抵抗に対応していて、さらに洗浄前、すなわち成形後の値にも対応することを認めた。これらのことから、著者らは単分子層の表面での形成を推察し得た。本報ではひきつづいて、表面の分子層がどんな配列をしているかを検討し、これらの知見と帯電防止剤の作用機構を結びつけようと試みた。

2 結果および考察

2.1 吸着と帯電防止性

第1報²⁾では各種界面活性剤の比較的高い濃度の水溶液にプラスチックを浸セキして、外部用帯電防止剤としての性能を検討した。外部用帯電防止剤は外部から物体表面に付着されるものであるから、単に吸着という界面化学的現象を考えても、最も単純な水溶液に浸セキ、乾燥する手段をとる場合でも、水溶液における吸着、乾燥後の表面における吸着があり、複雑である。これらの外部用帯電防止剤の作用機構については丸茂が既に詳しい論議をしている³⁾。

Graham⁴⁾が帯電防止剤としてはあまり効果がないオレイン酸塩について、帯電防止性と付着量の間に極大と極小

図1 繊維への界面活性剤の吸着

が交互におこって、逆転しながら、しだいに帯電防止性がよくなることを発表して以来、Bühler⁵⁾、Rath⁶⁾、Steiger⁷⁾らも水溶液濃度、または付着量が低い場合には、同様の極大、極小のギザギ

ザ模様、図にあらわれることを示した。Graham⁴⁾、Rath⁶⁾、Bühler⁵⁾らは、この原因は図1のように分子層の配列が逆になって、遂には等方性の状態になるので、帯電防止性が低濃度、低付着量では極大、極小が現われて、高濃度、高付着量ではそれらが現われなくなると考えている。Steiger⁷⁾は界面活性剤の化学構造の対称性に原因があるとしている。

表1の、本報までに取扱ってきた各種の界面活性剤は、水に不溶性のものがあるのでエタノール溶液とし、これにポリプロピレンのフィルムを30秒浸セキした後、風乾して表面固有抵抗、摩擦帯電圧を測定した結果を表2に示す。

表2では溶液濃度は第1報²⁾におけるよりもはるかに低いが、概して、表面固有抵抗は、アルキルアミンの酸化エチレン付加体 (No. 56)、アラニン型両性界面活性剤 Ca 塩 (No. 153, 173, 193)、C₇H₁₅ のアルキル基をもつイミダゾリン型両性界面活性剤 Ca 塩 (No. 393) では比較的高くなっている。No. 56 を除いて、表2では 0.03% 濃度の表面固有抵抗の値が 0.015, 0.05% の場合よりも高くなっていて、濃度に対して極大値の存在を示している。摩擦帯電圧は図2のように表面固有抵抗とは比例関係にあ

表1 界面活性剤

活性剤 No.	化 学 構 造
25	ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド
26	ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド
56	ラウリアルミン酸化エチレン付加体 (2 mol)
153	オクチルアミノプロピオン酸 Ca 塩
173	ラウリアルミノプロピオン酸 Ca 塩
186	ラウリアルミノプロピオン酸 Na 塩
193	ステアリアルミノプロピオン酸 Ca 塩
273	R: C ₁₁ H ₂₃ , Ca 塩
293	R: C ₁₇ H ₃₅ , Ca 塩
305	R: C ₁₇ H ₃₅ , ツビッテ ルイオン
393	R: C ₇ H ₁₅ , Ca 塩
413	R: C ₁₁ H ₂₃ , Ca 塩
431	Mg 塩
432	Al 塩
433	Ca 塩
434	R: C ₁₇ H ₃₅ , Mn 塩
443	Pb 塩
445	ツビッテ ルイオン
446	Na 塩

† 本報を「帯電防止剤に関する研究 (第9報)」とする。

* Hideo MARUMO, Makoto TAKAI ライオン油脂株式会社 研究所：東京都江戸川区平井。

1) 丸茂, 高井, 工化 68, 2209 (1965).

2) 丸茂, 高井, 油化学, 14, No. 10, 123 (1965).

3) 丸茂, 油脂 17, No. 1, 81 (1964).

4) G. W. Graham, *Nature* 168, 781 (1951).5) M. Bühler, *Textil-Praxis* 12, 1142 (1957).6) H. Rath, M. Bühler, P. Senner, *Reyon, Zellwolle u. chemie-fasern* 7, 549 (1961).7) F. H. Steiger, *Textile Research J.* 27, 721 (1958).

表2 各種界面活性剤の帯電防止性

活性剤 No.	表面固有抵抗 (Ω)			摩擦帯電電圧 (V)		
	エタノール溶液濃度 (%)			エタノール溶液濃度 (%)		
	0.015	0.03	0.05	0.015	0.03	0.05
空試験	$>10^{10}$			3500		
25	6.0×10^{10}	3.5×10^{11}	3.8×10^{10}	53	80	—
26	4.2	7.5×10^{10}	8.0×10^9	50	15	20
56	1.2×10^{12}	3.3×10^{11}	1.2×10^{11}	190	130	65
153	1.6	5.0×10^{12}	1.0×10^{12}	160	160	110
173	6.0×10^{11}	6.0	3.0	150	160	100
193	2.0	2.0	1.0	120	150	90
273	3.0×10^{10}	6.0×10^{11}	1.0×10^{10}	50	120	50
293	6.0×10^9	5.4	4.0	45	110	50
393	3.0×10^{12}	8.0×10^{12}	6.0×10^{11}	110	170	95
413	7.0×10^{11}	4.0	8.0×10^{10}	80	170	70
431	4.5	2.0×10^{13}	9.0	120	150	80
432	4.0×10^{11}	3.0×10^{12}	9.0×10^9	95	160	70
433	6.5×10^{10}	2.0	5.0	60	110	50
434	9.0×10^{11}	4.0×10^{13}	1.0	100	180	60
443	4.2	5.0×10^{12}	4.2×10^{10}	90	140	75
445	5.0×10^{10}	4.0×10^{13}	2.0×10^9	70	190	40
446	3.0	2.0×10^{13}	1.5	60	115	40

図2 摩擦帯電電圧と表面固有抵抗
○: 0.015% ×: 0.03% ●: 0.05% 図3 No. 26 で処理したポリプロピレンのフィルムの表面物性
—○—: 接触角 —●—: 摩擦帯電電圧

るが、表面固有抵抗の場合と同様に溶液濃度によって極大値が存在している。このような極大値の存在は、前述研究者らの知見と一致している。

なお表2の表面固有抵抗、摩擦帯電電圧は、今までに(第2報⁸⁾から)のべてきた内部用帯電防止剤として使用の場合の値と対応し得るものである。

次に、著者らは同じポリプロピレンフィルムを低い濃度のエタノール溶液 (No. 26, 445) に浸せき、乾燥して摩擦帯電電圧、接触角を測定して図3、図4を得た。図5では溶液濃度の差からの吸着量と、処理溶液の電導度を示してある。

No. 26 の場合には溶液濃度とともに吸着量は確実に増大しているが、摩擦帯電電圧には表と同様の極大、極小が現われている。

図4 No. 445 で処理したポリプロピレンのフィルムの表面物性
—○—: 接触角 —●—: 摩擦帯電電圧 図5 吸着量および処理溶液の電導度
—○—: No. 26 吸着量 —●—: No. 26 電導度 ●: No. 455 電導度

8) 丸茂, 高井, 油化学, 14, No.10, 136 (1965).

接触角は摩擦帯電圧と比例して高低がある。No. 445 でも同様である。接触角は表面に配列した分子層の極性基の方向を示しているので、図1における分子層の方向の逆転を考えると、上記の現象は明らかに説明できよう。つまり帯電防止性は極性基が空気側を向いた表面配列の場合が、そうでない場合よりもすぐれていると結論できる。このような表面配列は表面に直立した形をとるイオン性界面活性剤の場合に考察されるのであり、非イオン界面活性剤、またはこれに近いアミン酸化エチレン付加体では、直立した吸着よりは、むしろ横になった形が考えられるので適当でない。表2の No. 56 はこの例である。

2.2 溶液の電導度と帯電防止性

Henshall⁹⁾ は外部用帯電防止剤の水溶液で繊維を処理する場合には、水溶液の電導度は帯電防止性とは無関係であることを示している。図5では No. 26, 445 のエタノール溶液の電導度を示すが、No. 26 と No. 445 では大きな差があるにもかかわらず、図3、図4の摩擦帯電圧には大きな差はなく、表2でも同程度の帯電防止性が示されている。即ち、Henshall⁹⁾ の見解と一致する結果が得られている。つまり帯電防止性は乾燥したプラスチック、または繊維の表面の電導度、換言すれば表面固有抵抗には密接な関係はあるが、処理溶液自身の電導度とは無関係である。

2.3 吸湿性と帯電防止性

繊維、プラスチックが相対湿度の影響をうけて表面固有抵抗と相対湿度、または含水率と密接な関係のあることは丸茂が別に紹介している¹⁰⁾。しかし、合成繊維、プラスチックでは、相対湿度のみの調節によって帯電防止が可能な程度まで表面固有抵抗をさげることが不可能である。古くから帯電防止剤の作用機構は、表面に付着して空気中から水分を吸収して、表面の電導性を高めるためと云われてきたが、グリセリン、ポリエチレングリコールなどの単なる吸湿性の強い物質では、完全な帯電防止性は繊維でも発揮されないことは Henshall⁹⁾ その他の研究者が示している。

Henshall⁹⁾ は吸湿性は帯電防止剤の作用機構では支配的な要因でないことを考察し、Bühler⁵⁾、Rath⁶⁾ らも同様の考察を行なってむしろ2.1で述べたような界面化学的な吸着が支配的であると言っている。

著者らは表1の界面活性剤の吸湿性を調べて表3を得た。カチオン界面活性剤は著しく高い吸湿性を示すが、No. 393, 413を除いて両性界面活性剤の Ca 塩は低い含水率しか示さず、Mg,

Al 塩はかなり高い含水率を示している。No. 431, 432 の Mg, Al 塩はかなり吸湿性は強いが、これが結晶水と関係あるかどうかは調べていない。付加モルの低い No. 56 および両性界面活性剤のツピッテルイオン No. 445 は上記の中間に位置している。

さらに表3から数値

をえらんで、濃度 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ のエタノール溶液をつくり、ポリプロピレンのフィルムを30秒浸セキして風乾した後、各種の相対湿度の環境において、表面固有抵抗を測定した。結果は図6のようである。水溶性のカチオン界面活性剤 No.

26, アルキルアミンの酸化エチレン付加体 No. 56 では、表面固

有抵抗は相対湿度の増大とともに低下して、明らかに相対湿度の影響をうけている。しかし、イミダゾリン型両性界面活性剤 Ca 塩の No. 393, 413, 433 は相対湿度 40% まではその影響をうけるが、それ以上ではほぼ一定の表面固有抵抗を示していて、相対湿度とは無関係である。つまり、これら両性界面活性剤 Ca 塩の吸湿性は帯電防止性には無関係であるとは言わないが、その因子よりも、むしろ、いままで本報で推察してきたように、最稠密配列の極性基を空気側に向けた表面分子層のイオン電導による可能性が強い。このように吸湿性にはあまり影響されない帯電防止性を示す帯電防止剤は、静電気障害そのものが低い相対湿度でおこりやすいので、実用面からもすぐれている。

2.4 表面分子層と帯電防止性

Bühler⁵⁾ は図7のように界面活

性剤の吸着を説明している。水溶性のイオン性の界面活性剤は、水溶液では親水基は水中に、疎水基は空気側を向いて配列して (A)、濃度が増すと、しだいに疎水基が平行して直立して配列するようになり (B)、遂には最稠密配列 (C) の形をとる。この場合、疎水基同志は van der Waals の力でつながっている。繊維を (C) に浸セキすると、水中では (D) のような吸着がおこり、乾燥すると (E) となる。(E) の場合には Bühler⁵⁾ は指摘していないが、イオ

図6 相対湿度と表面固有抵抗

$2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ エタノール溶液で処理
●: 26, ●: 56, ○: 393, ●: 413, ○: 433

表3 各種界面活性剤の含水率

活性剤 No.	含水率 (%)		
	RH 42%	RH 65%	RH 88%
25	14.6	32.4	53.1
26	3.8	12.8	22.9
56	1.0	5.2	14.1
153	1.1	5.8	9.1
193	1.0	3.5	6.3
273	1.1	4.2	8.7
293	1.0	2.4	6.0
393	6.7	18.6	27.6
413	2.1	11.8	23.4
431	4.8	16.1	27.8
432	2.9	11.9	23.0
433	1.6	6.5	8.7
434	2.7	7.4	14.0
442	4.6	15.7	23.8
445	3.6	9.8	14.9

9) A. E. Henshall, *J. Soc. Dyers Colourists* 76, 525(1960).

10) 丸茂, 油脂 16, No. 11, 80 (1963).

図7 界面活性剤の吸着

ン電導による電荷の漏洩がおこると考えられる。彼は (E) の繊維上に配列した界面活性剤の表面分子層の存在のため、摩擦体との接触時の距離が増大するので、発電が防止、または軽減されて帯電防止が行なわれると述べている。この意味では、疎水基は長い方が効果的である。彼は Graham⁴⁾ が述べたような接触空隙の誘電率が高くなると、発電が防止される説を肯定している。こ

の Bühler⁹⁾ の考え方は実験的確認には欠けるが、帯電防止剤の作用機構としては価値ある考察である。

著者らは表 1 の No. 186 について、水、エタノール溶液をつくり、ポリプロピレンのフィルムを浸セキして風乾し、表面固有抵抗を測定して表 4 を得た。表面固有抵抗は濃度が低いと、水溶液では pH 2 の場合が最も高く、 3×10^{-4} mol/l では No. 186 の等電帯 (pH 7.6~8.5 付近) より少し低い pH 7 での値が高くなっている。エタノール溶液では、 3×10^{-4} mol/l における等電帯付近の表面固有抵抗の上昇はなく、pH が高いほど表面固有抵抗は低くなっている。

No. 186 は水中で鉄鋼の防錆性を与えるが、この場合にも pH が重大な影響を防錆性に与えていて、pH が高くないと効果はない¹¹⁾。No. 186 の最稠密配列における分子の占有面積の一例は表 5 のようであり¹²⁾、pH 12 が最も小さく、pH の低下によって大きくなっている。つまり最稠密配列が帯電防止性と密接な関係を示すことは、今まで繰り返し述べてきたが、表 5 をみると表面分子層の最稠密配列の稠密度合は両性界面活性剤では pH と密接な関係があり、これが表 4 の pH と帯電防止性の関係に重要な影響を与えていると考えられる。

著者らは前報ならびに本報でも、帯電防止剤は外部用として使用した場合でも、内部に練り込んだ場合でも、接触角は白試験の値より低く、表面分子層では極性基が空気側を向いた配列がとられていると述べてきた。

一般に溶液の界面においては、分子またはイオンの吸着は誘電率の高い方に極性基が向いて行なわれることは知られている。非水系の界面化学については、まだわかっていないことが多いが、溶媒が極性→無極性、すなわち誘電率が低くなるにつれて極性基の配列の方向が逆になることが知られている¹³⁾。

著者らは、表 1 の界面活性剤数種を誘電率の異なる有機溶剤に溶解して、これにポリプロピレンのフィルムを浸セキし、風乾して表面固有抵抗を測定して表 6 を得た。表 6 では各試料について若干の差はあるが、誘電率の最低である四塩化炭素の場合には表面固有抵抗は最も高く、溶剤の誘電率が高くなるにつれて低下している。つまり表面分子層の配列は誘電率が高い場合には、水溶液におけると同様に極性基は空気側を確実に向いているが、誘電率が低くなるにつれて、このような方向の配列がとりにくくなっている。はっきり言えば帯電防止剤の作用機構として極性基を空気側に向けた表面分子層が形成されるような吸着が重要であると考えられる。表 6 のフィルムの接触角はエタノールの場合は 50°であったが、その他では 48~65°とばらばらの値しか得ていないし、吸着量の測定も技術的にむずかしい面もあって行っていないので断定はまだできていない。

11) 丸茂, 高井, 未発表。

12) K. Durkam, The 3rd World Congress of Surface Activity B/1/3, Nr. 19, S 130 (1960).

13) 北原, 油化学 9, 169 (1960); 11, 615 (1962).

14) 丸茂, 高井, 工化 68, 2186 (1965).

表 4 No. 186 溶液によるポリプロピレンの帯電防止

溶液濃度 (mol/l)	pH	表面固有抵抗 (Ω)	
		水溶液	エタノール溶液
3.0×10^{-4}	2	1.2×10^{10}	9.0×10^{12}
	7	1.1×10^{12}	6.0×10^9
	12	6.0×10^{10}	4.2×10^9
6.0×10^{-3}	2	1.8×10^{12}	1.0×10^{13}
	7	6.0×10^{11}	1.2×10^{12}
	12	3.0×10^{10}	1.8×10^{10}
1.0×10^{-3}	2	1.2×10^{12}	1.5×10^{11}
	7	2.1×10^{11}	1.0×10^{11}
	12	3.0×10^{10}	1.5×10^{10}

表 5 No. 186 の最稠密配列における分子の占有面積

pH	占有面積 ($\text{\AA}^2/\text{mol}$)		
2	49 (58)	60	55
7	38 (34)	35	34
12	27 (21)	21	19

表 6 ポリプロピレンの表面固有抵抗

溶液濃度 (mol/l)	活性剤 No.	表面固有抵抗 (Ω)					
		四塩化炭素 (2.2)*	ベンゼン (2.3)	クロロホルム (4.6)	ジクロルエタン (10.1)	アセトン (21.3)	エタノール (25.8)
1×10^{-4}	25	5.3×10^{13}	4.6×10^{12}	4.3×10^{11}	1.8×10^{11}	1.2×10^{11}	8.5×10^{10}
	26	5.0×10^{12}	3.2×10^{12}	7.4×10^{11}		2.0×10^{11}	7.5×10^{10}
	305	6.3×10^{13}	2.0×10^{13}	6.5×10^{12}	2.7×10^{11}	8.3×10^{10}	6.0×10^{10}
	445	5.4×10^{13}	2.2×10^{13}	5.6×10^{12}	4.0×10^{11}	6.0×10^{10}	5.3×10^{10}
	433	3.0×10^{13}	2.1×10^{12}	5.0×10^{11}	6.2×10^{11}	1.2×10^{11}	5.1×10^{10}
1.8×10^{-3}	25 {	2.0×10^{13}	1.8×10^{12}	1.5×10^{11}	5.5×10^{10}	2.5×10^{10}	2.1×10^{10}
		$(6.0 \times 10^{11})^{**}$	(2.4×10^{11})	(1.7×10^{11})	(7.5×10^{10})	(6.0×10^{10})	(3.0×10^{10})
	26 {	1.6×10^{12}	1.1×10^{12}	1.3×10^{11}	5.0×10^{10}	2.5×10^{10}	1.8×10^{10}
		(9.0×10^{10})	(7.5×10^{10})	(3.0×10^{10})	(3.0×10^{10})	(2.5×10^{10})	(2.0×10^{10})
	305 {	3.2×10^{12}	6.0×10^{11}	7.5×10^{10}	5.3×10^{10}	2.7×10^{10}	2.5×10^{10}
		(2.5×10^{12})	(1.5×10^{12})	(6.0×10^{11})	(1.5×10^{11})	(9.0×10^{10})	(6.0×10^{10})
	445 {	2.2×10^{12}	5.4×10^{11}	8.5×10^{10}	2.3×10^{10}	9.0×10^{10}	6.1×10^{10}
		(6.0×10^{12})	(6.0×10^{11})	(1.5×10^{11})	(3.0×10^{10})	(2.5×10^{10})	(8.0×10^{10})
	433	1.8×10^{13}	9.0×10^{11}	5.5×10^{11}	1.3×10^{11}	3.6×10^{11}	3.0×10^{10}

* 誘電率文献値

** 18 mmHg 減圧に 6 日間おいた後, RH 65% に 2 日間

3 実 験

3.1 実験試料

使用した界面活性剤は第 1 報²⁾, 第 2 報⁸⁾, 第 3 報¹⁴⁾ で合成したものである。No. 273, 293, 305 は脂肪酸とアミノエチルエタノールアミンの脱水縮合反応により得たアミド生成物を第 3 報¹⁴⁾ と同様に両性界面活性剤とし、さらに金属塩とし、精製したものである。ポリプロピレンフィルムは三菱ノーブレン (三菱油化株式会社, 厚さ 0.07 mm) である。使用した溶剤はいずれも試薬 1 級を実験室で精留したものである。エタノールは無水エタノールである。

3.2 実験方法

3.2.1 帯電防止処理 界面活性剤を水、有機溶剤に溶解し、相対湿度 65%, 24°C に 24 時間おいた後、その上澄液 50 ml をビーカーにとり、表面積 400 cm² のフィルムを 30 秒浸セキした。室内で常温 (20°C 付近) で風乾した後、20°C, 相対湿度 65% 恒温恒湿室に 24 時間おいて測定に供した。表 4 では試薬 1 級の塩酸, カセイソーダを用いて No. 186 の水溶液の pH を調節した。調節時の水分の混入による濃度変化は無視した。

3.2.2 表面固有抵抗, 摩擦帯電圧, 接触角 これらの測定については第 1 報²⁾, 第 2 報⁸⁾ で報告したと同じ方法によった。ただし摩擦帯電圧の測定法は深田式¹⁵⁾ である。

3.2.3 吸着量 カチオン界面活性剤 No. 26 のポリプロピレンのフィルムへの吸着量は、フィルムの浸セキ前後の溶液濃度の

15) 深田, 高分子 8, 70 (1959).

差から計算した。溶液濃度はエリスロシン法¹⁶⁾によった。

3・2・4 電導度 No. 26, 445 のエタノール溶液の電導度はコンダクトスコープ E-365 (メトロム社)によった。

3・2・5 含水率 あらかじめ試料を真空デシケーター中で乾燥し、さらに脱水シリカゲルのデシケーター中に 24 時間おいて減量がなくなるのを確認した後、高さ 32 mm, 内径 15 mm の秤量ビンに試料 100 mg をとり、72 時間各相対湿度のもとにおいて重量増加を求めて含水率とした。各相対湿度は

RH 20%: 酢酸 Ca 飽和水溶液

16) 青木, 岩山, 薬学 79, 522 (1959)。

42%: 硫酸 Zn 飽和水溶液

65%: 酢酸 Mg 飽和水溶液

88%: 塩化 Ba 飽和水溶液

で調節した。なお相対湿度での表面固有抵抗の測定は上記の相対湿度で処理したフィルムを 48 時間おいた後、相対湿度 65%, 24°C の恒温恒湿室ですみやかに行なった。この間のバラツキはわずかである。

本研究の発表を許可されたライオン油脂株式会社、富山常務、石渡研究所長に感謝する。本研究において御教導を賜わったお茶の水女子大学理化学部の立花太郎教授に深謝する。

— ノ — ト —

エチレンイミンとプロピレンオキシドとの 1:1 共重合におよぼす重合条件の影響†

(昭和 40 年 5 月 21 日 受理)

大城芳樹・茅田信彦・小野紀夫・阿河利男・小森三郎*

1 緒 言

エチレンイミン (EI) とプロピレンオキシド (PO) とを共重合させた場合、コポリマーの重合度を左右するのは主として EI であって、PO でないことは前報^{1,2)}の結果から容易に想像される。しかるに EI の単独重合に関してさえも重合度と重合条件との関係については報告がない。そこで、一般にコポリマーの応用に際して、その重合度が問題となることが多いことから、EI-PO 共重合および EI 単独重合の際の重合度と重合条件の関係について検討した。

2 実 験

2・1 原 料

EI, PO ならびに $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ は前報¹⁾と同一のものを使用した。

2・2 共重合方法

EI および PO をそれぞれ 0.01 mol ずつを内容積 5 ml の封管に入れ、氷冷後所定量の $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を注射器を用いて徐々に加え密封し、恒温振とう機の中でふりまぜながら 1.0°C/min の加熱速度で所定の反応温度まで上げた。反応終了後は封管を直ちに氷冷開封しデシケーター中で室温で 1~0.1 mmHg の減圧下で恒量になるまで未反応モノマーを除去した。得られたコポリマーは直ちに 1.6 g/100 ml 濃度の水溶液とし還元粘度 (η_{sp}/c) を測定した。なおこの場合一つの条件については、3 個の試料について求め平均値で示したが、それぞれの値は 95% 以上の精度で一致し再現性は良好で、またいずれの場合も重合率は 97~100% で

あって、未反応モノマーはほとんど無視できるものと考えた。

3 結 果 と 考 察

EI-PO コポリマーの固有粘度は低濃度異常のため、 η_{sp}/c 対 c の関係で、直線性が保たれる範囲内で、なるべく、低い濃度での η_{sp}/c により比較することとした。この際の c としては、1.6 g/100 ml が適当であった。また反応温度への加熱は長時間を要しては、低温期間の反応のため所定反応温度による影響が正しく示されているかどうか疑問となる。たとえば触媒量を 2.5 mol% として 70°C で 3 時間反応させた場合 10°C よりスタートさせ 70°C まで 60 分要した場合のコポリマーは $\eta_{sp}/c=0.158$ であり、これに反し 70°C まで 2 時間かけたものでは $\eta_{sp}/c=0.133$ であった。すなわち全反応時間が長くても低温滞在期間の長い程重合度は増加しない。したがってできるだけ低温滞在期間を短くする必要があるが、種々検討した結果成功率、安全性等の点から 1.0 °C/min の加熱速度が最も良好な結果を与えた。

図 1 EI-PO 共重合での重合条件の影響

○ 100°C — 1 hr ● 5 mol% — 1 hr ● 5 mol% — 100°C
× 70°C — 3 " × 2.5 " — 3 " × 2.5 " — 70°C
● 50°C — 5 " ○ 0.5 " — 10 " ○ 0.5 " — 50°C

† 本報を「エチレンイミンの共重合に関する研究 (第 3 報)」とする。

* Yoshiki OHSHIRO, Nobuhiko KAYADA, Norio ONO, Toshio AGAWA, Saburo KOMORI 大阪大学工学部: 大阪市都島区東野田。

1) 大城, 山本, 阿河, 小森, 工化 68, 2113 (1965)。

2) 大城, 山本, 札本, 阿河, 小森, 工化 68, 2121 (1965)。