5 結 言

塩化ホスホニトリル (PNCl_2)₃₋₄ とヒドロキノンナトリウム塩とから、溶媒として 1,1,2,2-テトラクロルエタンを使用し、ピリジン-ヨウ化ナトリウム触媒の存在下でポリホスホニトリル酸エステル合成に成功した。また合成条件を詳細に検討して最適条件を求めた。得られる重縮合体は、赤外吸収スペクトルなどに

よる解析から鎖中にホスホニトリル環を含み、多くのフェノール性水酸基を有する低重合体であることがわかった。また得られる重縮合体は耐熱性ワニスとしてすぐれた特性を有していることを明らかにした。

最後に本研究の発表を許可された会社当局に深謝致します。また赤外吸収スペクトル法による定量に関して御協力をいただいた当所側島重信研究員に感謝致します。

6-ナイロンによるジスルホン酸類の吸着

(昭和 44 年 11 月 26 日 受理)

菅野 勝男^{*1}・飯島 俊郎^{*2}

1,2-エタンジスルホン酸および 1,4-ブタンジスルホン酸の 6-ナイロンによる平衡吸着を 50, 70 および 90°C で調べた。これらの結果はモノスルホン酸の場合と同様に Donnan 説よりもむしろ Gilbert-Rideal 説によってよく説明される。Gilbert-Rideal の式によって計算したアニオン部分の標準親和力 $-\Delta\mu^\circ_x$ は負の値を示す。これは 2 価陰イオンの荷電部分がナイロン基質中の 2 個の座席に近接して結合できないことで説明される。

標準エントロピー変化はモノスルホン酸の場合と同様に正の値を示すが、その絶対値は倍以上の値である。

1 緒 言

タンパク繊維やポリアミド系合成繊維の酸性染料による染色のモデル系として無機酸の吸着についての研究が多く行なわれ、酸性染料の染着機構解明の手がかりを与えている。しかし、これらのモデル物質はほとんど 1 価の陰イオンであり¹⁻⁶⁾、2 価の陰イオンは硫酸の結果があるにすぎない^{7,8,9)}。また、ナイロンについての研究は羊毛に比べて少なく、工業的染色において重要なレベリング型酸性染料に多く見られる bola 型の 2 価陰イオン類の吸着についての詳細な研究はほとんど例をみない。本報は市販 6-ナイロンに対する bola 型二塩基酸類の吸着について化学量論的關係、吸着式を検討し、さらに、標準親和力、吸着熱および吸着エントロピーを求め、吸着機構についての知見を得ることを目的とする。

2 実 験

2.1 供試スルホン酸類

市販の下記ジスルホン酸のナトリウム塩を水から再結晶して精製した。精製物はイオン交換樹脂アンバーライト IR-120 (分析用) を用い、パッチ法で遊離酸にしたものを用いた。カセイソー

ダ水溶液で滴定して求めた純度も併記する。

ジスルホン酸	略 号	純 度
$\text{HO}_3\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$	EDSA	96.60%
$\text{HO}_3\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$	BDSA	95.70%

2.2 供試ナイロン

市販の 6-ナイロン繊維 (東レ, 110 デニール, 30 フィラメント) をマルセルセッケンとアンモニアで精練したものを用いた。末端アミノ基量は繊維を *m*-クレゾールとメタノールの混合溶媒に溶解して塩酸水溶液で滴定して求めた。また、末端カルボキシル基量はベンジルアルコールに溶解して、160°C でカセイソーダ水溶液で滴定して求めた。測定 4 回の平均値はおおの 5.12 × 10⁻⁵, 6.80 × 10⁻⁵ eq/g であった。実験に際しては 50% 硫酸デシケータ中で調湿したものを常に用い、含水量 5.99% を差し引いて絶乾重量とした。

2.3 平衡吸着

種々の濃度のジスルホン酸水溶液 150 ml 中に上記の 6-ナイロンを 2 g (精秤) 入れ、50, 70 および 90°C の恒温槽中にそれぞれ 48 時間保って吸着平衡に至らせた。この実験条件で平衡に達することは予備実験で確かめた。

2.4 吸着量および pH の測定

6-ナイロンによる酸の吸着量は、吸着前後の浴の酸濃度をカセイソーダ水溶液による電位差滴定 (Metrohm 社, ポテンショグラフ E 336) によって決定し、その差から求めた。pH は Hitachi-Horiba M 5 型ガラス電極 pH 計により室温で測定した。測定精度は ±0.03 pH である。

*1 Katsuo KANNO 東レ株式会社繊維研究所：滋賀県大津市園山。

*2 Toshiro IJIMA 東京工業大学工学部：東京都目黒区大岡山。

1) P. Alexander, R. F. Hudson, "Wool", Chapman & Hall Co. London (1954) p. 181.

2) E. Elöd, Th. Schachowsky, *Melliand Textilber*, 23, 437 (1942).

3) 飯島俊郎, 関戸 実, 工化, 63, 1550 (1960).

4) T. Iijima, M. Sekido, *Textil Res. J.*, 36, 784 (1962).

5) J. Steinhart, C. H. Fugitt, H. Harris, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 26, 294 (1941).

6) 守吉佑介, 関戸 実, 飯島俊郎, 森田全三, 工化, 70, 2334 (1967).

7) J. Marshall, *J. Soc. Dyers Colourists*, 81, 488 (1965).

8) Idem, *J. Polymer Sci.*, A-1, 6, 1583 (1968).

9) W. A. P. Luck, *Kolloid-Z. & Z. für Polym.*, 223, 110 (1968).

3 結果と考察

各温度についての平衡時のジスルホン酸水溶液の pH, 吸着量等の結果を表 1~6 に示す。標準親和力の計算に際してバラツキを少なくするために、座席占有率 θ が約 0.2 から 0.8 になるように浴濃度を調整して実験した。平衡時の浴濃度 $[R]_0$ の逆数の対数と測定 pH 値は低濃度部分を除けば直線でよく示される。 $[R]_0$ 吸着量と $[R]_0$ の関係は既報のモノスルホン酸類の 6-ナイロンによる滴定曲線に比べるとやや高 pH 側にシフトしているが、

表 1 EDSA の吸着平衡 (50°C)

pH	$[R]_0$ (eq/l)	$[R]_0$ (meq/g)	θ	$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)
3.01	6.783×10^{-4}	4.268×10^{-2}	0.902 ₂	17.02
3.04	6.568 "	4.249 "	0.898 ₂	17.07
3.16	5.039 "	4.097 "	0.865 ₀	17.02
3.20	4.203 "	4.002 "	0.846 ₀	16.90
3.43	2.531 "	3.437 "	0.726 ₅	16.51
3.62	1.624 "	3.056 "	0.646 ₀	16.64
3.90	1.275 "	2.787 "	0.589 ₅	17.37
4.10	6.878×10^{-5}	2.073 "	0.438 ₂	17.11
4.08	6.305 "	1.791 "	0.378 ₆	16.60
4.19	5.254 "	1.379 "	0.291 ₅	16.34
				相加平均 16.86
				標準偏差 0.21

$[S]_0 = 4.731 \times 10^{-2}$ meq/g

表 2 EDSA の吸着平衡 (70°C)

pH	$[R]_0$ (eq/l)	$[R]_0$ (meq/g)	θ	$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)
3.02	9.763×10^{-4}	4.112×10^{-2}	0.863 ₅	17.42
3.05	6.472 "	4.325 "	0.908 ₂	18.43
3.18	5.001 "	4.127 "	0.866 ₆	18.20
3.33	3.391 "	3.506 "	0.736 ₂	17.23
3.49	2.426 "	3.521 "	0.739 ₄	17.97
3.61	1.843 "	2.881 "	0.605 ₀	17.29
3.76	1.471 "	2.365 "	0.496 ₆	17.19
4.03	7.929×10^{-5}	1.989 "	0.417 ₆	18.16
4.14	6.687 "	1.760 "	0.369 ₆	17.83
4.21	6.325 "	1.318 "	0.276 ₇	17.34
				相加平均 17.71
				標準偏差 0.30

$[S]_0 = 4.763 \times 10^{-2}$ meq/g

表 3 EDSA の吸着平衡 (90°C)

pH	$[R]_0$ (eq/l)	$[R]_0$ (meq/g)	θ	$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)
3.03	7.117×10^{-4}	4.001×10^{-2}	0.831 ₈	17.96
3.07	7.046 "	3.867 "	0.803 ₉	17.73
3.20	5.111 "	4.040 "	0.839 ₉	18.88
3.25	4.562 "	3.716 "	0.772 ₅	18.26
3.35	3.152 "	3.696 "	0.768 ₃	18.45
3.52	2.350 "	3.582 "	0.744 ₆	19.07
3.63	1.595 "	3.079 "	0.640 ₁	18.74
3.89	1.270 "	2.538 "	0.527 ₆	18.99
4.08	7.165×10^{-5}	1.722 "	0.358 ₀	18.50
4.18	6.114 "	1.310 "	0.272 ₃	18.11
				相加平均 18.47
				標準偏差 0.29

$[S]_0 = 4.810 \times 10^{-2}$ meq/g

表 4 BDSA の吸着平衡 (50°C)

pH	$[R]_0$ (eq/l)	$[R]_0$ (meq/g)	θ	$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)
3.24	5.550×10^{-4}	4.007×10^{-2}	0.847 ₀	17.07
3.34	5.431 "	4.032 "	0.852 ₃	17.20
3.41	3.333 "	3.625 "	0.766 ₃	16.82
3.54	2.536 "	3.428 "	0.724 ₆	16.98
3.67	1.927 "	3.251 "	0.687 ₂	17.20
3.80	1.629 "	2.944 "	0.622 ₃	17.20
3.98	1.171 "	2.580 "	0.545 ₄	17.42
4.07	8.946×10^{-5}	2.046 "	0.432 ₅	16.95
4.47	6.125 "	1.537 "	0.324 ₉	17.79
4.59	5.543 "	1.222 "	0.258 ₃	17.71
				相加平均 17.23
				標準偏差 0.21

$[S]_0 = 4.735 \times 10^{-2}$ meq/g

表 5 BDSA の吸着平衡 (70°C)

pH	$[R]_0$ (eq/l)	$[R]_0$ (meq/g)	θ	$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)
3.24	5.559×10^{-4}	3.905×10^{-2}	0.816 ₉	17.56
3.38	5.382 "	4.092 "	0.856 ₀	18.74
3.45	3.209 "	3.724 "	0.779 ₀	18.01
3.60	2.694 "	3.302 "	0.690 ₇	17.82
3.76	2.289 "	2.963 "	0.619 ₈	17.93
3.90	1.256 "	2.512 "	0.525 ₅	17.42
4.04	1.086 "	1.893 "	0.396 ₀	17.42
4.32	7.242×10^{-5}	1.528 "	0.319 ₆	18.01
4.40	6.643 "	1.273 "	0.266 ₃	17.88
4.47	6.059 "	9.594×10^{-3}	0.200 ₇	17.48
				相加平均 17.84
				標準偏差 0.26

$[S]_0 = 4.782 \times 10^{-2}$ meq/g

表 6 BDSA の吸着平衡 (90°C)

pH	$[R]_0$ (eq/l)	$[R]_0$ (meq/g)	θ	$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)
3.30	5.484×10^{-4}	3.964×10^{-2}	0.822 ₁	19.24
3.45	3.450 "	3.489 "	0.723 ₆	18.80
3.60	2.098 "	3.116 "	0.642 ₂	18.31
3.71	1.331 "	3.222 "	0.668 ₂	19.49
3.91	1.043 "	2.371 "	0.491 ₇	19.05
3.99	9.372×10^{-5}	1.927 "	0.399 ₆	18.55
4.13	5.857 "	1.358 "	0.281 ₆	18.12
4.40	5.755 "	1.307 "	0.271 ₀	19.30
4.45	5.534 "	9.334×10^{-3}	0.193 ₅	18.61
				相加平均 18.83
				標準偏差 0.32

$[S]_0 = 4.824 \times 10^{-2}$ meq/g

表 7 飽和吸着量 ($\times 10^2$ meq/g)

温度	50°C	70°C	90°C
EDSA	4.731	4.763	4.810
BDSA	4.735	4.782	4.824

ほぼ同型であり、吸着量が末端アミノ基量にほぼ相当する飽和値以下では Langmuir 型の吸着式によって表わされる。したがって、 $[R]_0$ の逆数と $[R]_0$ の逆数との関係はほぼ直線で表わされ、 $[R]_0 \rightarrow \infty$ の外挿値として飽和吸着量が表 7 のように求められる。飽和吸着量は、モノスルホン酸と同様にメチレン基の数が多いほどわずかながら高くなる傾向がみられる。また、温度が高いほど多少増大し、繊維鎖状分子の熱運動による有効座席の増加を示唆している。これらの値はナイロン中のアミノ末端基量の分析値よりはやや低い値を示すがほぼ当量関係にあり、市販ナイロンでは吸着当量について化学量論的關係が成立していることがわかる。

次にモノスルホン酸類の場合と同様に酸吸着に関する Gilbert-Rideal 説と Donnan 説それぞれの適合性を調べる。まず、二塩基酸 H_2X の吸着を Gilbert-Rideal 説で考えれば、いま μ を化学ポテンシャル、 μ° を標準化学ポテンシャルとすると平衡の条件は次のようになる。

$$-(2\Delta\mu_H^\circ + \Delta\mu_X^\circ) = 2RT \ln \frac{\theta_H}{1-\theta_H} + RT \ln \frac{\theta_X}{1-\theta_X} - 2RT \ln [H]_0 - RT \ln [X]_0 \quad (1)$$

電気的中性の原理

$$\theta_H = \theta_X \quad (2)$$

および、浴に塩は添加されていない条件

$$2[H]_0 = [X]_0 \quad (3)$$

から、(1) 式は

$$-(2\Delta\mu_H^\circ + \Delta\mu_X^\circ) = 3RT \ln \frac{\theta_H}{1-\theta_H} - 3RT \ln [H]_0 - RT \ln 2 \quad (4)$$

または

表 8 Gilbert-Rideal プロットと Donnan プロットによる傾斜 (70°C)

ジスルホン酸類	傾 斜	
	Gilbert-Rideal	Donnan
理 論 値	1.00	2.00
EDSA	1.12	1.44
BDSA	1.05	1.48

$$\frac{-(2\Delta\mu^\circ_{\text{H}} + \Delta\mu^\circ_{\text{X}}) + RT \ln 2}{6.9 RT} = \log \frac{\theta_{\text{H}}}{1 - \theta_{\text{H}}} + \text{pH} \quad (5)$$

で表わされる。

したがって、 $\log \frac{\theta_{\text{H}}}{1 - \theta_{\text{H}}}$ を溶液の pH に対してプロットすると傾斜は一塩基酸の場合と同様に 1.0 の直線となるはずである。Donnan 説についても同様にして次式が得られる。

$$-\frac{\Delta\mu^\circ_{\text{H}}}{2.3 RT} - \log \frac{[\text{S}]_{\text{H}}}{V} + A = \log \frac{\theta_{\text{H}}^2}{1 - \theta_{\text{H}}} + 2 \text{pH} \quad (6)$$

ここで $[\text{S}]_{\text{H}}$ は飽和吸着量、 V は内部容積を示す。一塩基酸の場合と比べると定数項 A が左辺につくだけで、 $\log \frac{\theta_{\text{H}}^2}{1 - \theta_{\text{H}}}$ を溶液の pH に対してプロットすると傾斜 2.0 の直線が得られることには変わらない。例として、表 5 のデータをプロットすれば図 1 となる。直線の傾斜をまとめた表 8 によれば Gilbert-Rideal 説が傾斜の理論値により近い値を与えることが知られたので、以下、標準親和力の計算には (5) 式を用いた。得られた結果を表 9 に示す。メチレン基 1 個当りの親和力の増加は、二塩基酸においては一塩基酸の場合よりも小さい。次に一塩基酸と二塩基酸の標準親和力の値を比較すると、明らかに二塩基酸の方が大であるが、この差は陰イオン部分の親和力 $-\Delta\mu_{\text{X}}$ によるものではない。すなわち、プロトンの 6-ナイロンに対する親和力を既報⁹⁾の塩酸のデータ、10.3 (50°C)、10.6 (70°C)、10.8 (90°C) kcal/mol を用いて ($-\Delta\mu_{\text{Cl}} = 0$ と仮定)、 $-\Delta\mu^\circ_{\text{X}}$ を求めると表 10 に示すよう

図 1 6-ナイロンによる EDSA の吸着 (70°C)
Donnan 説 (●), Gilbert-Rideal 説 (○)

表 9 ジスルホン酸類 ($-\Delta\mu^\circ_{\text{H}_2\text{X}}$), モノスルホン酸類 ($-\Delta\mu^\circ_{\text{HX}}$) および塩酸 ($-\Delta\mu^\circ_{\text{HCl}}$) の 6-ナイロンに対する標準親和力 (kcal/mol)

酸 類	50°C	70°C	90°C
EDSA	16.86(0.21)	17.71(0.30)	18.47(0.29)
BDSA	17.23(0.21)	17.84(0.26)	18.83(0.32)
MSA ^{a)}	10.86(0.42)	11.21(0.27)	11.49(0.34)
ESA ^{a)}	11.42(0.33)	11.50(0.43)	11.68(0.54)
HCl ^{b)}	10.33(0.23)	10.6 (0.34)	10.8 (0.57)

( ) は標準偏差

MSA はメタンスルホン酸, ESA はエタンスルホン酸

表 10 酸類および酸性染料 (遊離酸) の陰イオン部のナイロンに対する標準親和力 ($-\Delta\mu^\circ_{\text{X}}$) (kcal/mol)

酸 類	50°C	70°C	90°C
EDSA	-3.2	-3.5	-3.1
BDSA	-2.7	-3.4	-2.9
MSA	0.6 ^{a)}	0.6 ^{a)}	0.7 ^{a)}
BSA	1.1 ^{a)}	0.9 ^{a)}	0.9 ^{a)}
Na. Red EA		6.2 (60°C) ^{b)}	
Sol. Blue BN		2.1 (60°C) ^{b)}	
H ₂ SO ₄		-6.2 (25°C) ^{c)}	

a) は文献 6), b) は文献 10) からの計算値, c) は文献 8) のデータを式(5)で計算し直した値。

に一塩基酸の方が大であり、その増加値は平均 4.9 kcal/mol 程度となる。ここでジスルホン酸類の $-\Delta\mu^\circ_{\text{X}}$ が負の値を示すことが注目される。このような負の親和力はすでに Marshall^{7,8)} によって報告されている。Marshall は 6,6-ナイロンに対する硫酸の滴定曲線の中点の pH (pH_{mid}) を用いて、式 (7) で $-\Delta\mu^\circ_{\text{H}_2\text{X}}$ を、さらに式 (8) を用いて $-\Delta\mu^\circ_{\text{H}}$ を計算している。

$$-\Delta\mu^\circ_{\text{H}_2\text{X}} = 4.6 RT \log (A - C_f) / C_f + 2.3 RT \log 2 + 6.9 RT (\text{pH}_{\text{mid}}) \quad (7)$$

$$-\Delta\mu^\circ_{\text{H}} = 2.3 RT (\text{pK}) \quad (8)$$

ただし、 A はアミノ末端基量、 C_f は繊維中の吸着量、 K はカルボキシル基の解離定数である。式(7)による場合、実験データが少ないと、中点の取り方に大きい任意性が含まれることが指摘される。式 (7), (8) によると 25°C で $-\Delta\mu^\circ_{\text{H}_2\text{X}} = 18.05$ kcal/mol, $-2\Delta\mu^\circ_{\text{H}} = 17.4$ kcal/mol であり、したがって $-\Delta\mu^\circ_{\text{X}} = -1.4$ kcal/mol のような負の親和力となる。一方、彼のデータを図から読みとって式 (5) に代入して計算し直すと $-\Delta\mu^\circ_{\text{H}_2\text{X}}$ は 13.8 kcal/mol となり、 $-\Delta\mu^\circ_{\text{H}} = 10.0$ kcal/mol (Vickerstaff による室温の値)⁷⁾ をそのまま用いれば $-\Delta\mu^\circ_{\text{X}} = -6.2$ kcal/mol となる。また、別に Marshall は硫酸陰イオン親和力として -6.0 kcal/mol, *m*-ベンゼンジスルホン酸陰イオン親和力として -1.6 kcal/mol を報告しているが、これらについても式 (5) を用いて計算し直すと、おのおの -6.6 kcal/mol および -8.1 kcal/mol となる。また、Vickerstaff はスルホン基を 2 個有する酸性染料 Naphthalene Red EA と Solway Blue BN の 6,6-ナイロンに対する親和力を 60°C で求め、おのおの 27.2 kcal/mol と 23.1 kcal/mol を得ている。60°C での 6,6-ナイロンに対する塩酸の親和力の測定値はないが、羊毛の場合と同様に滴定曲線の温度依存性が無視できると仮定すると、 $-\Delta\mu^\circ_{\text{HCl}} (60^\circ\text{C}) = 11.2$ kcal/mol と見積ることができる¹⁰⁾。この値を用いて $-\Delta\mu^\circ_{\text{X}}$ を計算すると上記 2 種の酸性染料についておのおの 4.8 kcal/mol, 0.7 kcal/mol となる。Vickerstaff は特に後者の値は非常に小さいことから、計算に用いた 1 つの値がひどく違っているとしているが、アルキルジスルホン酸にみられるように負の親和力を考慮すると統一的に説明できる。これらのデータを整理した表 11 にみられるように、 $-\Delta\mu^\circ_{\text{X}}$ は陰イオン部分の疎水性が増大するにしたがって大きくなり、通常の染色系で見られる傾向と一致する。

次に $-\Delta\mu^\circ_{\text{X}}$ が負になる理由については Marshall⁸⁾ が硫酸アニオンの 6,6-ナイロンに対する負の親和力を説明したのと同様に考えることができる。まずナイロン中の陰イオンの座席であるアミノ末端基間の距離を格子模型を用いて計算する。その際ナイロ

10) T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", Oliver and Boyd, London (1954) p.357.

表 11 標準エンタルピー ($-\Delta H^\circ$) および標準エントロピー変化 (ΔS°)

酸 類	温 度 (°C)	$-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	ΔS° (e. u.)
EDSA	50	4.1	40
	70		40
	90		40
BDSA	50	4.9	38
	70		38
	90		38
MSA ⁶⁾	50	5.7	15
	70		15
	90		15
ESA ⁶⁾	50	9.2	6.9
	70		6.7
	90		6.8

ンの結晶化度を 30%, 結晶中にはアミノ末端基が含まれていないことを仮定すると, アミノ末端基の測定値は 5.12×10^{-5} eq/g であるから $0.0512 NR^3 = 1000 \times (1 - 0.30)$ となる。ここで N はアボガドロ数, R は座席間の距離である。計算の結果, R は約 28 Å である。一方, プタンジスルホン酸を例にとると, メチレン基が直線状と仮定しても両端スルホン酸基間の距離は約 11 Å である。前述のように化学量論の関係が成立することから 1 個のジスルホン酸イオンは 2 個のアミノ基座席と相互作用しているが, 上述の計算によれば 2 個のスルホン基がそれぞれ 2 個のアミノ基に密接して結合することは不可能である^{*3}。これを模型的に示すと図 2 のようになる。溶液中においてはスルホン基の近傍にプロトンが近接できるから, 十分安定な状態にあることが可能である。基質中において一方のスルホン基が座席に結合し, 他方のスルホン基は近接できない状態はエネルギー的に水溶液中に比べると不安定な状態にあるといえる。プタンジスルホン酸がエタンジスルホン酸よりアニオン部分の親和力が大きいのは, 図 2 の点線で示したアニオンの疎水部の親和力にもよるが, 二スルホン酸基間の距離が大きいことも寄与していると考えられる。これは酸性染料の 6-ナイロンに対する親和力がスルホン酸基間の距離に比例する事実¹¹⁾に一致する。

種々の温度における標準親和力から式 (9) を用い, 標準エンタルピー, 式 (10) から標準エントロピーを求め, 表 11 に既報のモノスルホン酸のデータとともに示す。

図 2 ジスルホン酸のナイロン基質中における状態模式図

⊕ は $-\text{NH}_3^+$ を示す

^{*3} なお, 化学量論の関係はジスルホン酸が 2 個の座席に近接できなくとも, 系の電気的中性の条件が保たれれば成立する。

11) 飯島俊郎, 関戸 実, 織学誌, 18, 153 (1962).

図 3 $-\Delta\mu^\circ/T$ の $1/T$ に対するプロット

EDSA (●), BDSA (○)

$$\Delta H^\circ = \frac{d(\Delta\mu^\circ/T)}{d(1/T)} \quad (9)$$

$$\Delta\mu^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (10)$$

この時の $-\Delta\mu^\circ/T$ と $1/T$ のプロットを図 3 に示す。対応するモノスルホン酸と比較すると ΔH° は約数 kcal で大差はないが, ΔS° は非常に大きい正の値を示す。ナイロンとジスルホン酸の相互作用は一種の会合反応であるにもかかわらず, 系のエントロピー変化は増大する。この反応には荷電を持ったナイロン基質とジスルホン酸イオンとのイオン結合が主役を演じているためと考えられる。著者ら⁶⁾はすでに 6-ナイロンによるモノスルホン酸の吸着において, 同じ現象を次のように説明した。すなわち, ナイロンによるスルホン酸の吸着をイオン結合の立場から次の素反応に分ける。

エントロピー変化にはイオン荷電の生成, 消滅が支配的に影響すると考えられるので, (I) はさらに次の二つの素反応の和と見なす。

これら (Ia), (Ib), (II) の各素反応についてモデル有機化合物の解離定数の温度変化から解離エントロピー変化を計算すると次のとおりである。(Ia) に相当する $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3^+ \longrightarrow \text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{H}^+$ のエントロピー変化は +1.3 e. u., (Ib) の逆反応に相当する $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{SO}_3\text{H} \longrightarrow \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{SO}_3^- + \text{H}^+$ のエントロピー変化は -8.8 e. u., (II) の逆反応に相当する $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4\text{COOH} \longrightarrow \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4\text{COO}^- + \text{H}^+$ のエントロピー変化は -22.4 e. u. となる。したがって, (Ia), (Ib), (II) の素反応のエントロピー変化はそれぞれ +1.3, +8.8, +22.4 e. u. と見積られ, これらの総和として $\Delta S > 0$ が得られ, 実験結果を説明することができる。本研究の結果についてもまったく同様に考えることができる。

4 結 語

1,2-エタンジスルホン酸および 1,4-プタンジスルホン酸の 6-ナイロンによる平衡吸着を 50, 70, 90°C の範囲で調べ, 次のことが明らかになった。

(1) 等温吸着曲線は Langmuir 型を示し, Gilbert-Rideal

説によってよく説明される。

(2) 繊維中および水溶液中のイオン濃度の逆数プロットの外挿値から得られる飽和吸着量はナイロンのアミノ末端基量(分析値)にはほぼ一致し、化学量論的關係が成立する。

(3) Gilbert-Rideal 説によって計算したアニオン部分の親和

力 $-4\mu^{\circ}_x$ は負の値を示す。

(4) 標準エンタルピー変化、吸着熱は対応するモノスルホン酸と大差ないが、標準エントロピー変化は倍以上の正の値を示す。

(第 11 回染色化学討論会(昭和 44 年 6 月, 大阪)発表)

シアノコバルト(II)錯体を触媒とするメタクリル酸メチルの重合に対する *p*-ベンゾキノンの作用

(昭和 45 年 1 月 8 日 受理)

高橋 三視^{*1}・流川 治^{*2}・竹田 政民^{*2}

p-ベンゾキノンの存在下、水素気中で $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ を触媒とするメタクリル酸メチルの重合を行ない、この重合反応に対する *p*-ベンゾキノンの作用について検討した。その結果、本重合系に *p*-ベンゾキノンを存在させると、その量に応じて重合の抑制または停止が起こること、抑制作用は反応液の酸性やアルカリ性の程度で影響を受けること、生成重合体の分子量は *p*-ベンゾキノンの添加により低下しないこと、などが認められた。また、水素気相下における $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ と *p*-ベンゾキノンの反応を検討し、*p*-ベンゾキノンは $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ との間で $[(\text{CN})_5\text{CoOC}_6\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CN})_5]^{6-}$ なる錯体を形成すること、適量のアルカリの存在下で、*p*-ベンゾキノンは $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ によって接触的に水素化され、本重合に対して重合防止作用のないヒドロキノンを生ずること、などが明らかにされた。

以上の結果にもとづいて、 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 触媒によるメタクリル酸メチルの重合に対する *p*-ベンゾキノンの重合抑制作用は、一般に受け入れられているポリマーラジカルが *p*-ベンゾキノンの酸素に付加する反応によるものではなく、*p*-ベンゾキノンの $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ と反応して $[(\text{CN})_5\text{CoOC}_6\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CN})_5]^{6-}$ なる錯体を生成するための触媒の不活性化にもとづくものであることを考察した。

1 緒 言

著者らはさきに、塩化コバルト(II)にシアン化カリウムを加えた時に生成するシアノコバルト(II)錯体 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ が、水素気相中、ビニル単量体の重合触媒として作用すること、またこの錯体による重合反応は、通常のラジカル触媒と同じ重合形式を示すことを報告した^{1,2)}。しかし、 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ は一般には水素添加触媒としてよく知られており、オレフィン類のほか、ラジカル重合における重合停止剤である芳香族ニトロ化合物や *p*-ベンゾキノなどもこの錯体によって接触的に水素添加されることが報じられている^{3,4)}。

本研究では、水素気相下、 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ を触媒とするメタクリル酸メチル(MMA)の重合系に *p*-ベンゾキノンを存在させた時およびこの錯体水溶液中に *p*-ベンゾキノンを存在させた時の反応の模様を各種条件下において観察し、それらの比較から $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 触媒による MMA の重合反応に対する *p*-ベンゾキノンの作用について検討した。その結果を報告する。

2 実験方法

2.1 試 料

MMA は市販品を常法どおり精製して使用した。 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 触媒には塩化コバルト(II)とこれの 6 倍 mol のシアン化カリウムの水素気相中における混合水溶液に、塩化カリウムを加えてイオン強度を 0.5 に調節したものを用いた。またこれらの無機試薬は、すべて市販最純品をそのまま用いた。乳化剤には Atlas Powder 社製の非イオン性界面活性剤 Tween 80 を選び、これを水溶液として使用した。*p*-ベンゾキノンは水より再結晶後昇華させ、またヒドロキノンは水より再結晶して精製した。水素は亜二チオン酸ナトリウムおよびピロガロールのそれぞれのアルカリ性水溶液の中を通し、十分に脱酸素して使用した。

2.2 重合操作

前報^{1,2)}と同様に重合容器にツンベルグ管を用い、その副室に塩化コバルト(II)水溶液と *p*-ベンゾキノンのエタノール溶液を、主室に MMA、シアン化カリウムと塩化カリウムの各水溶液および乳化剤をとり、これを常圧の水素気中で混合し、ふりまぜながら重合を行なった。一定時間後、反応混合物をとり出してベンゼンに溶かし、触媒残分を水洗除去した後、これを大量のメタノール中に投入して重合体を沈殿させた。単離した重合体は、ベンゼン-メタノール系より再沈殿した後、減圧乾燥して重合率を求めた。なお反応は塩化コバルト 0.05 mmol, MMA 5 ml, 乳化剤 2 wt% (対 MMA), 反応液量 15 ml, 温度 30°C で行なった。

2.3 分子量測定

ウペローデ型粘度計を用いてベンゼン中、25°C の極限粘度を

*1 Mitsumi TAKAHASHI 職業訓練大学校基礎学科：東京都小平市小川西町。

*2 Osamu NAGAREKAWA, Masatami TAKEDA 東京理科大学理学部化学教室：東京都新宿区神楽坂。

1) M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 622 (1963).

2) 高橋三視, 飯村一賀, 竹田政民, *工化*, **68**, 980 (1965).

3) J. Kwiatek, I. L. Mader, J. K. Seyler, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 304 (1962).

4) J. Kwiatek, I. L. Mador, J. K. Seyler, *Advan. Chem. Ser.*, **37**, 201 (1963).