以上の結果を要約すれば次のようになる。

1) 紡糸温度の上昇とともに、末端基は減少したが、結晶化度および複屈折はほとんど変化しなかった。等電点が pH 5.35～5.50 でほぼ一致したのは、末端アミノ基の末端基モル分率がほぼ同一であることが主なる原因と考えられる。

2) 同一未延伸物より延伸した繊維は、延伸倍率の増加とともに、結晶化度および複屈折が大となったが、末端基はいずれもほとんど変化しなかった。等電点が pH 5.2～5.4 でほぼ一致したが、その原因としては末端アミノ基の末端基モル分率がほぼ同一であることが考えられた。

3) 未熱処理、湿熱処理および乾熱処理の順に、末端アミノ基はかなり減少し、末端カルボキシル基はかなり増大したが、結晶化度および複屈折はわずかの増加を示すにとどまった。等電点はまた上述の順に pH 5.4, pH 4.6 および pH 2.8 となり、順次酸性側にずれたのは、末端アミノ基の末端基モル分率がこの順に小さくなったことが最も大きな原因と考えられた。

4) 同一織度の繊維の場合、未延伸の等電点が4倍延伸のそれよりアルカリ側にずれたのは、主として未延伸の末端アミノ基の末端基モル分率が4倍延伸のそれより大であったためと思われる。

5) 6-ナイロンの等電点は、6,10-ナイロンの等電点よりもアルカリ側にずれたのは、6-ナイロンの末端アミノ基の末端基モル分率が6,10-ナイロンのそれよりも大であることが関係しているものと推測される。

そして全体としてポリアミド系ナイロンの等電点は、当然のことながらその末端アミノ基、従って末端カルボキシル基の末端基モル分率と密接な関係にあることが明確になった。さらに結晶化度および複屈折など微細構造に関係した因子も等電点に関与しないわけではないが、それは大きくは影響を及ぼさないと考えられた。

(昭和46年4月3日、日本化学会第24年会講演)

終りに試料繊維を提供された東レ株式会社に感謝する。

ポリビニルアルコールを乳化剤とした酢酸ビニルの乳化重合^{*1,2}

(昭和46年6月14日受理)

林 貞男・松下俊彦・宮田利明・北条舒正^{*3}

ポリビニルアルコールを乳化剤とし、酢酸ビニルの乳化重合におよぼす開始剤の種類の影響を70°Cで調べた。過硫酸カリウムを開始剤に使用したときは、乳化剤がなくとも安定なポリマーラテックスが得られた。過硫酸カリウムで開始された重合速度は乳化剤濃度の0.03乗に比例した。過酸化水素-酒石酸系を開始剤に用いたときは、乳化剤がないと安定なポリマーラテックスは得られなかった。過酸化水素-酒石酸系で開始された重合速度は乳化剤濃度の0.54乗に比例した。これらの結果から、酢酸ビニルの乳化重合の動力学におよぼす乳化剤濃度の影響は、粒子表面にある開始剤に由来したポリマー末端の電気的反発と水和層によって、ポリマー粒子が安定化されるかどうかによると結論づけられた。

1 緒 言

Smith と Ewart によって提出された理想的な乳化重合の理論¹⁾は、スチレンの乳化重合にはよく適合する²⁻⁶⁾が、酢酸ビニル(VAc)や塩化ビニルなどの乳化重合にはあてはまらない⁶⁻¹⁰⁾。Smith-Ewart 理論にあてはまらない理由の一つに、VAcや塩化ビニルなどのモノマーの親水性があげられている⁶⁻⁸⁾。すでに報告されてきたこれらの乳化重合の動力学の研究は全て過硫酸塩を

開始剤に用いたものであった。この乳化重合系では、とくに親水性モノマーにおいては、開始剤に由来するポリマー末端の親水基により粒子の安定化を無視することはできないように思われる。親水性モノマーとしてのVAcの乳化重合についての研究も多く報告されている¹¹⁻¹⁸⁾が、ポリビニルアルコール(PVA)を乳化剤

*1 この報文を「ポリ酢酸ビニルおよびその誘導体に関する研究(第9報)」とする。

*2 前報(第8報)、林、松下、北条、工化、74、1233(1971)。

*3 Sadao HAYASHI, Toshihiko MATSUSHITA, Toshiaki MIYATA, Nobumasa HOJO 信州大学繊維学部：上田市常入。

1) W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948)。

2) W. V. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 3695 (1948)。

3) W. V. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 4077 (1949)。

4) M. Morton, P. P. Salatiello, H. Landfield, *J. Polymer Sci.*, 8, 279 (1952)。

5) E. Bartholome, H. Gerrens, R. Herbeck, H. M. Weitz, *Z. Elektrochem.*, 60, 334 (1956)。

6) 岡村、本山、工化、61, 384 (1958)。

7) S. Okamura, T. Motoyama, *J. Polymer Sci.*, 58, 221 (1962)。

8) E. Peggion, F. Testa, G. Talamini, *Makromol. Chem.*, 71, 173 (1964)。

9) H. Gerrens, W. Fink, E. Köhnlein, *J. Polymer Sci., Part C*, 16, 2781 (1967)。

10) J. Ugelstad, P. C. Mørk, J. O. Aasen, *J. Polymer Sci., Part A-1*, 5, 2281 (1967)。

11) W. J. Priest, *J. Phys. Chem.*, 56, 1077 (1952)。

12) D. M. French, *J. Polymer Sci.*, 22, 395 (1958)。

13) R. Patsiga, M. Litt, V. Stannett, *J. Phys. Chem.*, 64, 801 (1960)。

14) D. H. Napper, A. E. Alexander, *J. Polymer Sci.*, 61, 127 (1962)。

15) A. S. Dunn, P. A. Tayler, *Makromol. Chem.*, 83, 207 (1965)。

16) E. V. Gulbekian, *J. Polymer Sci., Part A-1*, 6, 2265 (1968)。

17) A. Netschey, D. H. Napper, A. E. Alexander, *Polymer Letters*, 7, 829 (1969)。

とした系での動力学的研究は O'Donnell ら¹⁹⁾ の報告があるにすぎない。彼らも開始剤に過硫酸カリウム (KPS) を用いて重合速度と PVA 濃度との関係を調べ、得られた結果を Smith-Ewart 理論で説明づけた。しかし、一般の乳化剤を使用した VAc の乳化重合では、Smith-Ewart 理論からはずれないという結果⁷⁾との関係については明らかではない。そこで本報では、PVA を乳化剤とした VAc の乳化重合について、重合速度におよぼす PVA 濃度の影響をサルフェートイオンラジカルを生ずる KPS と水酸基ラジカルを生ずる過酸化水素 (HPO)-酒石酸 (TA) レドックス²⁰⁾ とを開始剤に用いて調べ、ポリマー末端の親水基の種類と乳化重合との関係を考察した。

2 実 験

2.1 試 薬

VAc は市販品を窒素気流中で減圧蒸留したものを使用した。PVA はクラレ製品 117 (平均重合度 1720) を用いた。開始剤には KPS と HPO-TA を用いたが、これらの試薬はいずれも特級品をそのまま使用した。

2.2 重 合

かきまぜ器、冷却器、温度計、試料の採取口を備えた四ツ口の 1 l セパラブルフラスコに所定濃度の PVA 水溶液 170 ml をとり、これに VAc 20 g を加え、70°C の温度で開始剤の水溶液 10 ml を加えて重合した。重合温度は温度調節器で 70°C に調節し、かきまぜは 120 rpm とした。重合開始後、所定の時間ごとに試料をとり、これをハイドロキノンの入った秤量びんに秤取し、約 120°C の乾燥器中で 3 時間乾燥して重合率を求めた。これより重合速度の最大値を求め、この値を示すときにはポリマーの粒子数は定まった²¹⁾ものとして動力学的を考察した。重合率は、重合時間約 60 分ではほぼ一定値を示すようになるので、60 分における値を最終重合率として表示した。

2.3 粒子数の測定

粒子径の測定試料には重合時間 60 分のポリマーラテックスをセロファンチューブに入れて 1 週間以上透析したものを用いた。まず試料を電子顕微鏡で撮影し、約 100 個の粒子につき、その直径を測定し、平均粒子径を求めた。これより重合率を考慮して粒子数 (個数/ml H₂O) を計算した。なお、粒子の扁平についての補正は行なわなかった。

3 結果と考察

3.1 開始剤の種類による影響

PVA の存在しない系での重合結果を図 1 に示した。KPS を開始剤とした重合では、安定なポリマーラテックスが得られ、高い重合率に達した。HPO-TA を開始剤とした重合では、重合物は沈でんし、安定なポリマーラテックスは得られなかった。図 1 の HPO-TA を開始剤とした時間-重合率曲線は、それぞれの時間ご

とに重合を中止し、沈でんした重合物を集め重合率を求めて描いたものである。HPO-TA を開始剤とした重合系では、重合率は KPS を開始剤とした重合系に比べて著しく低い値であった。なお比較のために、HPO-TA を開始剤とした重合系で PVA の存在した場合の結果を図 1 の中に示した。PVA が存在すると安定なポリマーラテックスが得られ、重合率も高い値になった。

さらに、Willis²²⁾ は、KPS を開始剤としたスチレンとブタジエンの乳化重合で、乳化剤のない系でも安定なポリマーラテックスのできることを見出し、この理由はモノマーと KPS との反応で乳化剤の性質をもつ誘導体が生成するためであるとした。また、Van der Hoff²³⁾ は、乳化剤のない系での KPS 開始剤による重合でのポリマー粒子の安定化は、開始剤に由来する親水性の末端基をもつオリゴマーであるとした。最近、松本²⁴⁾は、KPS を開始剤としたスチレンのポリマーラテックスで、ポリマーの粒子表面にはサルフェートイオン基の存在することを電気泳動によって立証し、これらはポリマーの末端であることを明らかにした。さらに、van den Hul ら²⁵⁾ は、KPS を開始剤としたスチレンのポリマーラテックス中のサルフェートイオン基を電導度滴定法と X 線蛍光分析法によって定量し、その大半はポリマーの粒子表面に存在し、粒子の安定化に寄与していることを指摘した。

図 1 VAc の乳化重合におよぼす開始剤の種類の影響

処方 VAc 20 g, 水 180 ml

(1): HPO 8.16×10^{-6} mol/ml H₂O, TA 2.22×10^{-6} mol/ml H₂O, (2): HPO 8.16×10^{-6} mol/ml H₂O, TA 2.22×10^{-9} mol/ml H₂O, PVA 1.11×10^{-2} g/ml H₂O, (3): KPS 2.06×10^{-6} mol/ml H₂O

一方、Napper ら¹⁹⁾ は、乳化剤のない系で、VAc の水溶液中での重合におけるポリマー粒子の形成機構を次のように結論づけた。まず、開始剤の KPS からサルフェートイオンラジカルが生じ、水中に溶解している VAc を付加し、これがさらに VAc を付加していくとすると、付加した VAc の数の少ないものはサルフェートイオン末端基の親水性のために水に溶解し、付加した VAc の数の多いものは結合した VAc 基の疎水性のために水に不溶となり、小さな粒子を形成する。このような粒子は、ポリマー自体がもつ負の電荷やサルフェートイオン基がもつ負の電荷と水和層によって他の粒子との合着を妨げられるが、粒子がきわめて小さ

18) A. Netschey, A. E. Alexander, *J. Polymer Sci., Part A-1*, 8, 407 (1970).

19) J. T. O'Donnell, R. B. Mesrobian, A. E. Woodward, *J. Polymer Sci.*, 28, 171 (1958).

20) 日本特許, 216413 (1955).

21) H. Gerrens, *Fortschr. Hochpolym-Forsch.*, 1, 234 (1959).

22) J. W. Willis, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2272 (1949).

23) B. M. E. Van der Hoff, *J. Polymer Sci.*, 44, 241 (1960).

24) 松本, 越智, 高分子化学, 22, 481 (1965).

25) H. J. van den Hul, J. W. Vanderhoff, *Br. Polymer J.*, 2, 121 (1970).

いときは負の電荷も少なく、また、サルフェートイオン基の数も少なく、それによる水和層もわずかであるので、他の粒子と衝突しては合着し、粒子の生長を続け、粒子が電荷や水和層によって安定化されると合着による粒子の生長は止まり、粒子はもっぱらモノマーを吸収し、そのモノマーの重合によって生長を続ける。この考察はアニオン系、カチオン系、非イオン系の乳化剤を使用した乳化重合で生成する粒子径の変化から裏づけている。

この Napper らの考察によって粒子の形成を考えると、開始剤の種類によるポリマー末端の影響を無視することはできない。例えば、ポリマー末端がサルフェートイオン基の代わりに水酸基であるならば、電気的反発にはポリマー自体の電荷しか期待することができず、また、水酸基の親水性もサルフェートイオン基に比べて小さい²⁶⁾ので、ポリマーの粒子を安定化する作用は水酸基末端よりはサルフェートイオン基末端の方が優れていることになる。

本報で使用した開始剤では、KPS からはサルフェートイオンラジカルが、HPO-TA からは水酸基ラジカルが発生し、VAc の重合を開始する。したがって、図 1 にみられた、同じ VAc を使用し、開始剤の種類だけを変え、他の条件を同一にした重合結果の差は、ポリマー末端の作用の違いとしか考えることができない。すなわち、ポリマー粒子の安定化はポリマー末端が、サルフェートイオン基の場合には効果はあるが、水酸基のときにはほとんど効果がないと結論づけられる。

3.2 PVA 濃度の影響

PVA 濃度を変えた場合、KPS を開始剤に用いた結果を図 2 に、HPO-TA を開始剤に用いた結果を図 3 に示した。KPS を開始剤に用いた乳化重合では、PVA 濃度の変化による時間-重合率曲線の違いはわずかであった。HPO-TA を開始剤とした乳化重合では、PVA 濃度が増加するほど重合の起こりやすいことが認められた。PVA 濃度が 0.01 g/ml/H₂O の場合は、重合の初期ではポリマーラテックスは安定であったが、重合開始後 20 分ぐらいから重合物は沈でんし、水溶液中での重合率は見かけ上低下する結果が得られた。図 3 では、この部分を明らかにするために破線で示した。図 2, 3 より得られた重合速度は表 1, 2 にまとめ

図 2 KPS を開始剤とした VAc の乳化重合におよぼす PVA 濃度の影響

処方 VAc 20 g, 水 180 ml, KPS 2.06×10^{-6} mol/ml H₂O
PVA g/ml H₂O, (1): 0.11×10^{-2} , (2): 0.55×10^{-2} , (3): 1.11×10^{-2} , (4): 2.22×10^{-2}

た。PVA 濃度と重合速度との関係をプロットすると図 4 のごとくで、これより、VAc の乳化重合速度は、KPS を開始剤に用いた重合では PVA 濃度の 0.03 乗に、HPO-TA を開始剤に用い

図 3 HPO-TA を開始剤とした VAc の乳化重合におよぼす PVA 濃度の影響

処方 VAc 20 g, 水 180 ml, HPO 8.16×10^{-6} mol/ml H₂O,
TA 2.22×10^{-6} mol/ml H₂O
PVA g/ml H₂O, (1): 0.11×10^{-2} , (2): 0.55×10^{-2} ,
(3): 1.11×10^{-2} , (4): 2.22×10^{-2}

表 1 KPS を開始剤とした VAc の乳化重合におよぼす PVA 濃度の影響

処方: KPS 濃度 2.06×10^{-6} mol/ml H₂O, 水 180 ml, VAc 20 g.

試料番号	PVA 濃度 $\times 10^2$ (g/ml H ₂ O)	重合速度 $\times 10^2$ (%/min ml H ₂ O)	最終重合率 (%)	平均粒子径 $\times 10^5$ (cm)	粒 子 数 $\times 10^{-13}$ (個数/ ml H ₂ O)
KPS-1	0.11	6.0	71.5	2.14	1.32
KPS-2	0.55	7.1	79.5	2.08	1.58
KPS-3	1.11	6.4	85.4	1.88	2.29
KPS-4	2.22	7.3	82.0	1.82	2.43

表 2 HPO-TA を開始剤とした VAc の乳化重合におよぼす PVA 濃度の影響

処方: HPO 濃度 8.16×10^{-6} mol/ml H₂O, TA 濃度 2.22×10^{-6} mol/ml H₂O, 水 180 ml, VAc 20 g.

試料番号	PVA 濃度 $\times 10^2$ (g/ml H ₂ O)	重合速度 $\times 10^2$ (%/min ml H ₂ O)	最終重合率 (%)	平均粒子径 $\times 10^5$ (cm)	粒 子 数 $\times 10^{-13}$ (個数/ ml H ₂ O)
HPO-1	0.11	3.1	—	—	—
HPO-2	0.55	6.3	69.5	2.39	0.87
HPO-3	1.11	8.4	78.1	2.10	1.50
HPO-4	2.22	17.4	82.2	1.56	3.91

図 4 PVA 濃度と重合速度の関係

(1): KPS 2.04×10^{-6} mol/ml H₂O, (2): HPO 8.16×10^{-6} mol/ml H₂O, TA 2.22×10^{-6} mol/ml H₂O

た重合では PVA 濃度の 0.54 乗に比例することが認められた。

Smith と Ewart は、理論的に理想的な乳化重合の重合速度が (1) 式で表わされることを導いた¹⁾。

$$R_p = k_p \frac{N}{2} [M] \quad (1)$$

ここで R_p は水 1 ml 中での重合速度である。 k_p は生長速度定数、 N は水 1 ml 中の粒子数、 $[M]$ は 1 ケの粒子中のモノマー濃度である。

(1) 式の N は (2) 式の関係をもつ。

$$N = k(a_s c_s)^{3/5} (\rho/\mu)^{2/5} \quad (2)$$

ここで k は定数、 a_s は乳化剤の吸着占有面積、 c_s は水 1 ml 中での乳化剤濃度、 ρ はラジカル発生速度、 μ は体積の増加速度である。

ρ は開始剤濃度 $[I]$ に比例するので、(1)、(2) 式から R_p は簡に (3) 式としてまとめることができる。

$$R_p \propto [c_s]^{3/5} [I]^{2/5} \quad (3)$$

この乳化重合理論がいろいろのモノマーについて試みられ、疎水性モノマーであるスチレンには成立する²⁻⁵⁾が、親水性モノマーである VAc や塩化ビニルなどには適応できないとされている⁶⁻¹⁰⁾。とくに、VAc の場合は、乳化重合速度は乳化剤濃度に依存しないとされている⁷⁾。これらの研究では、開始剤に過硫酸塩が使用されてきたが、開始剤に由来するポリマー末端の親水基の影響に関してはなら考慮されてこなかった。

図 4 の結果をみると、KPS を開始剤とした重合の結果は、ナトリウムドデシルサルフェートを乳化剤に用いた岡村らの結果⁷⁾と同じで、重合速度は PVA 濃度にはほとんど依存しなかったが、HPO-TA を開始剤とした重合の結果は、重合速度は PVA 濃度に依存し、開始剤の種類により重合の動力学に大きな差を生じている。本実験の条件では、HPO だけを開始剤に用いて、PVA の存在下で VAc の重合を開始することは認められなかったもので、前項などの結果から、KPS を開始剤とした重合で重合速度が PVA 濃度に依存しない理由は、重合によって水中に形成されたポリマー粒子が、ポリマー末端の開始剤切片で十分安定化されるためと解釈され、HPO-TA を開始剤とした重合ではポリマー末端の開始剤切片だけではポリマー粒子を安定化することができず、PVA の存在によって始めて安定なポリマーラテックスが生成し、その安定化は PVA 濃度の高い系ほど大きく、その結果として粒子の凝集が妨げられるので、重合速度は PVA 濃度に依存したものと考えられる。

図 4 の結果などをさらに確かめるために、ポリマー粒子の電子顕微鏡写真を撮影した。その一例を図 5、6 に示す。図 5 は KPS を開始剤にしたポリマーラテックス、図 6 は HPO-TA を開始剤にしたポリマーラテックスの結果である。粒子径から重合率を考慮して粒子数を求めた結果は表 1、2 に示した。ポリ酢酸ビニルのガラス転移温度は約 30°C であるので、測定中に粒子の扁平を起こし、正確に粒子径を求めることはできなかった。しかし、一応得られた結果をみると、KPS を開始剤とした系では、PVA 濃

KPS-2
PVA 0.55×10^{-2} g/ml H_2O
重合率 79.5%

KPS-4
PVA 2.22×10^{-2} g/ml H_2O
重合率 82.0%

図 5 KPS を開始剤としたポリ酢酸ビニルラテックス粒子の電子顕微鏡写真

HPO-2
PVA 0.55×10^{-2} g/ml H_2O
重合率 69.5%

HPO-4
PVA 2.22×10^{-2} g/ml H_2O
重合率 82.2%

図 6 HPO-TA を開始剤としたポリ酢酸ビニルラテックス粒子の電子顕微鏡写真

度の変化に対し、重合速度はほとんど同じであったが、粒子数は若干の増加がみられた。HPO-TA を開始剤とした系では、粒子数は重合速度の増大につれて増加することが認められた。Smith-Ewart 理論では、(1) 式に示されるように、重合速度は粒子数に比例するはずである。本実験からは実験の精度にも問題があるためか、これに十分満足する関係を得ることができなかった。しかし、得られた結果を考察すると、重合速度はおおむね粒子数の変化で説明づけられるものと思われる。

以上より、従来の乳化重合の概念に立って、本報で得られた開始剤切片の効果を考慮すると、PVA を乳化剤とした親水性モノマーの VAc 乳化重合は、水中にモノマーが若干溶解されているので、乳化剤量やその性質に関係なく、水に溶ける開始剤によって重合は起こるが、生成した粒子がポリマー末端の開始剤切片で安定化されるときは、重合速度はほとんど乳化剤濃度に依存せず、安定化されないときは、重合速度は乳化剤濃度に依存すると結論づけることができる。