し、生成した沈殿をロ別乾燥し、秤量したところ、仕込みポリ St の重量との差はあまりみられなかった。これは、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ の如き酸性度の小さい触媒を用いたためであろう。しかし、その生成物をメタノール抽出し、赤外吸収スペクトルを測定したところ、図 5 に示すように、ポリ St の吸収以外に、僅かに 1100 cm^{-1} にエーテル基に基づく吸収が認められた。THF ホモポリ

マーがメタノール可溶であるので、やはりこの場合にも共重合体が生成していると考えられる。

このように、ポリマー末端のエーテル基の存在は、IR スペクトルなどで直接には確認できないが、共重合実験からその存在が推定される。

(1970 年 4 月、日本化学会第 23 年会発表)

アリル基を有する第四アンモニウム塩とアクリロニトリルとの共重合^{*1}

(昭和 45 年 9 月 22 日 受理)

桂 郁 夫・山 本 隆*

イオン性基をもったモノマーを共重合させて、ポリマーの諸性質を改良する目的で本研究を行なった。アリル基をもつ第四アンモニウム塩すなわち、ドデシル・ジメチル・アリル・アンモニウムクロリド (DAC) およびトリエチル・アリル・アンモニウムクロリド (EAC) を合成し、アクリロニトリル (AN) との共重合性および得られたコポリマーの染色性を検討した。

AN-DAC, AN-EAC の水系懸濁共重合を行なった場合、後者のほうがポリマー収率がかなり高い。そしてアリル基の degradative chain transfer によるオリゴマーの生成が DAC の場合ほど多くない。この差異は両モノマーの AN に対する溶解性による。すなわち、DAC はかなり AN に溶けるが、EAC は AN にまったく溶けない。そのため AN 油滴内の活性ラジカルは EAC と衝突する回数が DAC に比べて著しく少ないものと思われ、degradative chain transfer が比較的小さいと考えられる。

水系懸濁重合における MRR は $r_1(\text{AN})=14.5$, $r_2(\text{DAC})=0.5$ および $r_1(\text{AN})=18.8$, $r_2(\text{EAC})=0.03$ であった。また DMSO を溶媒にした溶液重合では $r_1(\text{AN})=13.1$, $r_2(\text{DAC})=0.4$ および $r_1(\text{AN})=8.3$, $r_2(\text{EAC})=0.8$ であった。

得られたコポリマーの染色性およびその耐洗濯性を酸性染色で染色し、検討した。染料吸収率はいずれのコポリマーも 98.8% であるが、中性洗剤で洗うとそのうち 25~35% 染料は脱離した。

1 緒 言

高分子物質の進展は新しい樹脂の開発とともに、現存高分子の改質に力がそそがれている。本研究は後者にぞくするもので、官能基をもったモノマーを共重合させて、得られる高分子物質の諸性質たとえば、染色性、帯電性、耐炎性、吸湿性、機械的強度などを改良するのが目的である。

本報はアクリロニトリルにイオン基をもったモノマーを共重合させて染色性を向上させようとするものである。このようなプロセスはすでに行なわれていて、2-ビニルピリジン、メタアリルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウムなどのモノマーがこの目的に使われているが、性能および価格の点で現状でも必ずしも満足されていない。本報はカチオン性モノマーに関するものであって、アリル基を含む第四アンモニウム塩 (以下 QAS と略す)、すなわち、ドデシルジメチルアリルアンモニウムクロリド (DAC) および、トリエチルアリルアンモニウムクロリド (EAC) を合成し、これらのモノマーとアクリロニトリル (AN) との共重合性および得られたコポリマーの染色性について検討した。

2 実 験

2.1 試料の合成および精製

(1) ドデシルジメチルアリルアンモニウムクロリド (DAC)

*1 本報を「高分子の改質剤に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Ikuo KATSURA, Takashi YAMAMOTO 日本油脂株式会社油脂研究所：尼崎市大浜町。

ドデシルジメチルアミン (全アミン価 262.7, 第三アミン価 262.3) の 214.0 g (1 mol) とアリルクロリド 76.5 g (1 mol) を酢酸エチル 200 g に溶かし、 60°C で 6 時間反応させた。反応率は未反応アミンを滴定定量した結果 91.1% であった。反応物を氷冷すると白色の結晶が析出し、ろ過、乾燥によって吸湿性の白色結晶 198 g を得た。再結晶は酢酸エチルで 4 回行なった後、5 mmHg, 50°C で乾燥した。mp $61.5\sim 62.5^\circ\text{C}$ 。溶媒が完全に除かれたかどうかはカルボニル基の有無を IR スペクトルで確認し、以下の共重合に供した。

(2) トリエチル・アリル・アンモニウムクロリド (EAC) トリエチルアミン 104 g とアリルクロリド 384 g を 50°C で、8 時間反応させると四級化反応は 80.8% 進行した。反応物を氷冷すると結晶が析出する。ろ過、乾燥して EAC を 73.2% の収率で得た。精製は、アルコールとアセトンで再沈殿法で行なった。mp $212\sim 213^\circ\text{C}$ 。

(3) アクリロニトリル (AN) 市販 AN を 5% カセイソーダで水洗し、アルカリを水洗除去し、塩化カルシウムを入れ一夜放置後、2 回蒸留した。

(4) 溶媒 ジメチルスルホキシド (DMSO)、メタノールは常法により精製し、2 回精留した。

2.2 共重合

窒素置換した封管中で常法により、真空下 60°C で行なった。DAC および EAC は固体であるので DMSO または水にとかし、封管中に仕込んだ。重合開始剤は、系が DMSO のときはアゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、水のときは過硫酸アンモニウム (APS) を全モノマーにたいし、0.5 mol% 用いた。

モノマー反応性を求める場合、10% 以下の重合率のところで重合を止め、メタノールで沈殿させ、DMSO およびメタノールで再沈殿を4回くり返し、減圧下 40~45°C で乾燥して初期重合物の組成分析、初期重合速度の算定に供した。

2.3 コポリマーの分析

共重合によって得られたコポリマー中の DAC および EAC の量を小林らの方法を簡略化して Cl 量から求めた。

すなわち、試料 30~50 mg を精秤し、ロ紙片につつんで図1のように、すり合せ漏斗の先に封じつけた白金線にまきつける。フラスコ内には N/10-KOH をやく 10 ml 入れ、フラスコ内の空気はあらかじめ酸素と置換しておく。ロ紙片に局方脱脂綿で導火線をつけ、点火してすばやくフラスコに入れたと試料は完全に燃焼する。フラスコを水冷し、燃焼で生じた塩酸ガスを KOH に吸収させ、希硝酸で酸性にした後、M/50-AgNO₃ と M/50-NH₄・SCN により鉄ミョウバンを指示薬として Cl⁻ を定量した²⁾。この方法は、ポリ塩化ビニルにも応用されるよい分析法で、また、Cl⁻ を含む通常の陽イオン界面活性剤でも正しい値を示すことを確認した。

図1 ポリマー中の塩素定量装置

2.4 DAC および EAC の AN・水への溶解性

AN/水 (3.8 mol/l) の系に、DAC、EAC を5および 10 mol% (対 AN) くわえ、60°C でふりまぜて放置、分液させて、両層に分配した DAC、EAC をジクロロフロレッセンを指示薬とする硝酸銀法³⁾で定量した。また、水層にとけこんだ AN をメルカプタン法で測定した。

2.5 DAC の薄層クロマトグラフィー

展開溶媒として、クロロホルム・メタノール・アンモニア (10:10:0.5) を用い、室温で 40 分シリカゲルを展開相として展開し、ドラージェンドルフ試薬⁴⁾によって発色させた。

2.6 AN 層および水層における AN と EAC との共重合

AN/EAC のモル比 90/10、および 80/20、APS をモノマーにたいして 0.5 mol% 使用し、モノマー濃度 3.8 mol/l で水系懸濁重合を行なった。また重合前に水層のみを分離して同条件で重合させた。

2.7 染色試験に供したコポリマーの調製

AN 26.5 g (0.5 mol), DAC または EAC を全モノマー中に 5 wt% になるように仕込み、APS を 0.5 mol% 添加して、60°C において3時間、フラスコ中で水系懸濁重合を行なった。得られたポリマーを多量のメタノールおよび水で洗浄し、減圧下、40~45°C で乾燥後、細粉し、150~250 メッシュの粒度の粉末にし

たポリマーについて染色試験を行なった。

2.8 染色法と耐洗たく試験

染色条件はつぎのようである。

染料：Xylene Fast Blue PR (Sandoz) の 0.1% 水溶液

染料使用量：ポリマー粉末にたいして 2%

染色条件：浴比 1/80, 60°C, 60 min, 振とう 140 回/min

染色後、2 時間室温に放置し、1 G4 ガラスフィルターでポリマーをロ別して、ロ液を光电比色計で染料の吸尽率を測定した。また、染色したポリマーの耐洗濯性を検討するために、ポリマーの 50 倍量の 0.1% 中性洗剤 (アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ：オレイルアルコールのエチレンオキシド 15 mol 付加物：ラウリン酸ジエタノールアミド=4:1:1) を加え、振とうしながら 60°C で 30 分洗浄した。室温で 30 分放置して、ロ別洗液の吸光度を分光光度計 (日立 EPS-2 型) で測定して、染料の脱離量を求めた。

3 結果および考察

3.1 水系懸濁重合におけるポリマーの収率

DAC および EAC を種々の仕込みモル比で AN と封管に仕込み、時間と重合率の関係を検討した。また、重合系内の AN の

図2 AN と DAC の水系懸濁共重合
[AN]/[DAC] ●: 85/15, ○: 90/10, △: 95/5
—: コポリマー収率, ---: AN 変化率

図3 AN と EAC の水系懸濁共重合 (60°C)

[AN]/[EAC] ●: 90/10, ○: 85/15
—: コポリマー収率, ---: AN 変化率

1) 小林, 鈴木, 荒木, 分析化学, 13, 352 (1964).

2) 高木, “定量分析の実験と計算” 第2巻, p. 241.

3) Jans, *Anal. Chem.*, 25, 1410 (1953).

4) ドラージェンドルフ試薬

下記の各液を使用直前に 1:1:10 の比でまぜて用いる。

(a) 0.5 g の硝酸ビスマスを手 40 ml, 酢酸 100 ml に溶かした液

(b) 8 g のヨウ化カリウムを 20 g の水に溶かした液

(c) 酢酸

(d) 水

4) A. Du Bois, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17, 745 (1945).

変化率も同時にメルカプタン法⁴⁾で測定した。結果を図 2, 図 3 に示す。

DAC の場合, AN の変化率とポリマー収率との間に大きな差があり, AN の変化率にくらべて, ポリマーの収率は著しく低い。この傾向は DAC の使用量が多いほど大きい。これはアリル基に起因する degradative chain transfer のために, 低分子量のポリマーが多量生成しているためと考えられる。

DAC と EAC を比べると, EAC・AN コポリマーのほうが収率ははるかに多く, かつ, AN 変化率とポリマー収率との差が, DAC の場合ほど大きくない。この理由は DAC と EAC の AN にたいする溶解度の差に起因することを, 表 1 の結果から考察した。

表 1 に示したように, DAC は相当量 AN 層に溶解するが, EAC はまったく溶けない。このために EAC の場合は degradative chain transfer をおこす割合が小さいものと考えられ, したがって図 2, 図 3 における DAC, EAC の共重合挙動に差が生じたものと解釈される。また, DAC が AN によくとり, AN-水の混合液があたかも均一溶液のような組成を構成する事実は以後の重合の解明にいろいろな示唆を与えた。

表 1 DAC と EAC の溶解性

AN/QAS (mol%)	DAC (wt%)		EAC (wt%)	
	H ₂ O 層	AN 層	H ₂ O 層	AN 層
95/5	64.2	35.8	100	—
90/10	59.1	40.9	100	—

3.2 重合率とコポリマー組成

重合は前述したように水系懸濁重合を封管で行ない, 各重合率のところで封管よりコポリマーを取出し, DMSO・メタノールで精製後, 共重合した DAC および EAC を Cl⁻ 定量によっても, 各モノマーがどのような共重合の仕方をするかを検討した。重合率と共重合した DAC, EAC の各量の関係を図 4 に示す。

図 4 AN と DAC または EAC との共重合組成

[AN]/[DAC] ●: 85/15, ○: 90/10
—: AN-DAC, —: AN-EAC

DAC の場合, 重合の初期に重合率が増すにしたがって, コポリマー中の DAC 量は増加しているが, ある点で極大に達し, 以後減少する。この理由について考察してみる。まず極大点を有するのはこの時点で DAC モノマーが系内から消失してしまった事

図 5 各重合率における重合液の薄層クロマトグラム

1: DAC, 2~6 各種重合率の重合液

が考えられるので, AN/DAC モノマー仕込比 85/15 の場合の各重合率における DAC モノマーの有無を薄層クロマトグラフィーによって分析した。

得られたクロマトグラムを図 5 に示した。図 5 より, いずれの重合率の場合にも DAC は存在していて, ほかにオリゴマーと思われる多くのスポットが認められた。したがって重合中の DAC の消失は考えられなく, 明らかでないが, この極大点のあたりで重合速度が遅くなっていることから, 活性点を有するラジカルが減少し, 同時に DAC も少なくなっているため, ポリマー粒子に包含されている AN が一部重合するものと推定される。

重合率の増加とともにコポリマー中の DAC 含有量がふえるのは, 後述のように $r_2(\text{DAC})=0.5$ と極端に小さいために, 初期には AN が主に重合し, 重合がすすみ, AN がある程度減少すると, DAC の含有量が増してくるものと考えられる。

いっぽう, 図 4 において, EAC の共重合量は DAC の共重合量よりも少なく, かつ, 重合が進むとともに減少していく。この原因は EAC の AN にたいする溶解性に起因していると考えられる。

すなわち, 3.1 において検討したように, AN-水の系において, EAC は AN 層にまったく溶けない。このような重合の系で, 各層において重合がどのように進むかを検討した。

結果を図 6 に示した。水系懸濁重合の重合率と水層での重合率の差は, AN 層での重合量であり, この量は時間とともに大きくなる傾向がある。AN 層には EAC はまったく溶けないから, AN 層でおこる重合には EAC をほとんど含まないものと思われる。EAC が共重合される機会は両モノマーが均一に溶けている状態に比べてずっと少なく, したがって, コポリマー中の EAC 量はしだいに減少してくるものと考えられる。

図 6 AN と EAC の水系懸濁共重合

[AN]/[EAC] ●: 90/10, ○: 80/20
—: 懸濁重合, —: 水層

する溶解性がきわめて大きいことによるものであろう。このような理由から MRR の決定は DAC または EAC の仕込み組成の 50 mol% 以下で行なった。

3・3 水系懸濁重合および溶液重合における AN-DAC, AN-EAC の MRR

表 2 および 3 に付記した条件で水系懸濁重合および溶液重合を行ない、MRR を測定した。溶液重合では DAC または EAC 仕込み組成が 60 mol% 以上になると 10 時間以上重合しても重合体は分離できなかった。この理由は図 2 などから推定されるように、この組成範囲では多量のオリゴマーが生じ、このものの水にたい

表 2 AN と DAC の共重合

DAC 濃度 (mol%)	変化率 (%)	重合時間 (min)	コポリマー中の DAC (mol%)
水系懸濁重合			
5	11.1	15	0.4
10	7.2	13	0.9
15	3.1	20	1.3
20	5.3	20	1.5
30	4.4	35	1.9
溶液重合			
10	5.2	15	0.9
15	8.3	15	1.4
20	9.7	30	2.1
25	7.2	50	2.6

水系懸濁重合条件：[全モノマー]=3.8 mol/l, APS 0.5 mol% (対全モノマー), 温度 60℃

溶液重合条件：[全モノマー]=4.0 mol/l, AIBN 0.5 mol% (対全モノマー), 温度 60℃, 溶媒 DMSO

各組成値から、Fineman-Ross の方法⁵⁾によっておよそのモノマー反応性比を求めた結果、つぎのようである。

水系懸濁重合 $r_1(\text{AN})=14.5$, $r_2(\text{DAC})=0.5$

溶液重合 $r_1(\text{AN})=13.1$, $r_2(\text{DAC})=0.4$

表 3 AN と EAC の共重合

EAC 濃度 (mol%)	変化率 (%)	重合時間 (min)	コポリマー中の EAC (mol%)
水系懸濁重合			
10	2.9	12	0.6
20	4.8	30	1.3
30	7.3	70	2.2
35	6.0	120	2.8
溶液重合			
10	10.0	30	1.2
20	4.4	55	2.3
30	5.3	80	3.0
35	2.0	80	3.5

水系懸濁重合条件：[全モノマー]=3.8 mol/l, APS 0.5 mol% (対全モノマー), 温度 60℃

溶液重合条件：[全モノマー]=4.0 mol/l, AIBN 0.5 mol% (対全モノマー), 温度 60℃, 溶媒 DMSO

表 3 よりモノマー反応比を求めるとつぎのようになる。

水系懸濁重合 $r_1(\text{AN})=18.8$, $r_2(\text{EAC})=0.03$

溶液重合 $r_1(\text{AN})=8.3$, $r_2(\text{EAC})=0.8$

このようにして得られたおよその MRR の積 r_1r_2 は 1 よりはるかに大きい。一般にラジカル重合における r_1r_2 は 1 以下である。これは重合系内に生じるオリゴマーをまったく無視しているために、このようなことが起こったと思われる。

AN-DAC と AN-EAC の水系懸濁重合における MRR を比較すると、その間には著しい差がある。この共重合性の差は両モノマーの AN に対する溶解性の差に起因していると考えられる。すなわち、DAC は AN にかなり溶解し、従って前述のとおり degradative chain transfer をおこす反面、共重合もおこる。しかし、EAC は AN にまったく溶けないので AN 層での重合がおこるにしたがって重合にはほとんど関与しなくなり、DAC にくらべて、共重合する機会はきわめて小さいものと考えられる。

4 コポリマーの染色性

共重合によりイオン基を導入されたアクリロニトリルポリマーの染色性がどのように改良されたかを検討した。

結果を表 4 に示す。

表 4 ポリマーの染色性と耐洗濯性

モノマー	モノマー共重合量 (mol%)	染料吸尽率 (%)	耐洗濯性	
			脱着染料量 (%)	残存染料量 (%)
—	0	98.4	38.6	59.8
EAC	0.3	98.8	33.1	65.7
DAC	0.4	98.8	24.4	74.4

吸尽率はいずれも良いが、PAN 単独でも吸尽率が大きく、しかも洗濯後に残存する染料量も多く、粉体でコポリマーの染色性を評価することに、若干無理があるように思われた。

本来ならば、繊維にまで加工してから染色を行ない比較するのが妥当と思われる。ポリマーを出来るだけ繊維に近いような形態にポリマーを再沈殿精製の際行なって染色すると、PAN とコポリマーの間には著しい染色性の差が認められ、EAC や DAC を少量共重合させることによって、著しい染色性の改良効果があった。

(昭和 40 年 4 月 3 日, 日本化学会第 18 年会で講演)

5) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, 5, 259(1950).