わかつた。反応時間は 2 hr 付近が適当でさらに長時間の反応は II を増加すること、反応温度は 40°C 付近が適当でさらに高温になると II が増加すること、および樹脂化すること、またリン酸の添加が有効であり、その量は 1mole 付近が適当であることがわかつた。

(昭和 31 年 1 月 10 日受理)

文 献

- 1) G. Grassi, C. Maselli: *Gazz. chim. ital.* **28**, 11, 477 (1898) [J. F. Walker: *Formaldehyde* p. 338. N. Y. (1953)]
- 2) G. Blauc, *Bull. Soc. Chim.* **33**, 313 (1923) [R. Adams: *Org. Reac. I*, 67 (1951)]

- 3) H. Stephen, W. F. Short, G. Gladding: *J. Chem. Soc.* **117**, 510 (1920)
- 4) S. Sabetay: *Compt. rend.* **192**, 1109 (1931) [*Chem. Abst.* **25**, 3973 (1931)]
- 5) R. Quelet: *Bull. Soc. Chim.* **53**, 224 (1933) [J. F. Walker: *Formaldehyde* p. 338. N. Y. 1953]
- 6) M. Kulka: *Can. J. Research* **23B**, 106 (1945), [*Chem. Abst.* **39**, 4319 (1945)]
- 7) M. R. Cannon: *Ind. Eng. Chem.* **38**, 478 (1946)
- 8) Lauth, Grimaux: *Bull. Soc. Chim.* **7**, 235 (1887) [Beilstein V. 385]

高重合度ポリアクリル酸ナトリウム の製造について

Preparation of High Molecular Weight Sodium Polyacrylate

大 橋 九 萬 雄*・伊 藤 博 夫*・鈴 木 重 成*

Kumao ŌHASHI

Hiroo ITŌ

Shigenari SUZUKI

要 旨 従来、和紙抄造の際に不可欠の粘剤とされていた黄蜀葵根粘液に代るべき合成粘剤として、ポリアクリル酸ナトリウムを使用する研究に関連して、アクリル酸ナトリウム水溶液の沸点上昇、比重および水とアクリル酸ナトリウムの平衡、ならびに高重合度ポリアクリル酸ナトリウムの製造について検討し、アクリル酸ナトリウム濃度 39% 水溶液において、初期 pH を 10~12 とすることにより、過硫酸アンモニウム濃度 0.005%, 5°C にて、重合速度も十分に大となし、和紙抄造用粘剤として、実用に供しう程度の高重合度ポリアクリル酸ナトリウムを容易に製造しうることがわかつた。さらに、重合条件の異なつたポリアクリル酸ナトリウム水溶液の粘度を、Brookfield 型粘度計を用いて測定し、常数 a および b を求めた。

I. 緒 言

アクリル酸ナトリウム (A. Na) の水溶液重合については、既に報告¹⁾があるが、比較的低重合度のポリアクリル酸ナトリウム (P. A. Na) しか得られていない。そこで著者らは、従来、和紙抄造の際に不可欠の粘剤とされていた黄蜀葵根粘液に代るべき合成粘剤として、P. A. Na を使用する研究に関連して、A. Na 水溶液の物理化学的性質および高重合度 P. A. Na の製造について検討し、二、三の知見を得たので報告する。

II. 実験結果ならびに考察

(1) A. Na 水溶液の二、三の物理化学的性質

i) 沸点上昇 アクリル酸メチルをカセイソーダ水溶液中でケン化して、A. Na を製造するとき、同時に生成されるメタノールは、P. A. Na を沈殿させるので、加熱蒸発により除去しなければならない。この際、A. Na による水溶液の沸点上昇を知る必要があつたので、純度 98% のアクリル酸 (A. A) より作られた A. Na を試料とし、Beckmann の方法²⁾により測定して第 1 図のごとき結果を得た。水の沸点の分子上昇は 0.52 である³⁾が、第 1 図より計算すると 1.10 となつた。これは A. Na が電解質であり、水溶液中では、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}^-$ と Na^+ とに解離しているためと思われる。

* 東亜合成化学工業株式会社名古屋工業所研究部(名古屋市港区)

第1図 アクリル酸ナトリウム濃度と水溶液の沸点上昇量との関係

ii) 水-A.Na の平衡および A.Na 水溶液の比重
高重合度の P.A.Na を製造するには、一般に重合系水溶液中の A.Na の濃度を大とし、重合触媒である過硫酸アンモニウム (A.P.S.) の量を少くし、低温で重合することが考えられる。したがって、水に対する A.Na の溶解度および固相の存在しない A.Na 濃度-温度範囲を知る必要があつたので、Pawlewski の方法⁷⁾により、第2図のごとき結果を得た。-30°C 付近になると

第2図 水-アクリル酸ナトリウムの平衡

第3図 アクリル酸ナトリウム水溶液の比重

水溶液の粘度が増し、正確な測定はできなかつたが、外挿により氷晶点は A.Na 38.5%, -40°C 付近であることがわかつた。また、各濃度の A.Na 水溶液の $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ における比重を測定し、第3図に示した。

(2) A.Na の水溶液重合 高重合度の P.A.Na を製造するには、鈴木、伊藤氏らの既報¹⁾の条件の他に、重合系水溶液を酸性またはアルカリ性にして重合することが考えられる。しかし、単量体濃度が大きくなると、塩酸または A.A. を加え、pH を 4.2~5.6 にすると、誘導期間が長く、その後で、突発的の重合を行い、全体が果粒状ゲルとなり、水に難溶性となつたため、アルカリ側についてのみ検討した。この場合には、重合が始まると、A.Na により P.A.Na が析出され、重合系水溶液は白濁し、不均一系となつた。さらに重合が進むと、全体がゲル状となり、終期においては透明なゲルとなつた。したがって、化学分析による重合率の測定は困難であつたので、重合系水溶液 10cc を採取し、第4図に示した装置中にて重合を行い、その体積の減少量を一定時間ごとに測定した。

第4図 重合装置略図

純度 98% の結晶 A.A. よりつくつた A.Na を使用し、A.Na 33.4%, A.P.S. 0.005 % 水溶液の pH をカセイソーダにて 7.8, 8.8, 10.8, 11.4, 12.2 となし、30°C で静置重合した場合および A.Na 33.4%, A.P.S. 0.005 % 水溶液の pH を 11.4 とし、重合温度を 20, 10, 0, -10°C と変えた場合の結果を第5および6図に示した。

第5図 各初期 pH と体積減少速度との関係

第6図 重合温度と体積減少速度との関係

これらの結果より、A. Na 飽和水溶液の pH を 10～11 とすることにより、非常に少量の触媒を使用し、比較的低温で、重合反応速度を十分に大となし、和紙抄造用粘剤、昇粘剤、繊維糊剤等として実用に供しうる高重合度 P. A. Na を容易に製造できることがわかった。

144 hr 重合して後、生成 P. A. Na の 2N カセイソーダ溶液中での粘度を、オストワルド粘度計を用い、30±0.1°Cにて測定し、得られた極限粘度 $[\eta]_{2N-NaOH}$ を第1表に示した。

第1表 重合条件と生成 P. A. Na の $[\eta]_{2N-NaOH}$ との関係

初期 pH	A. Na 濃度 (%)	A. P. S. 濃度 (%)	重合温度 (°C)	$[\eta]_{2N-NaOH}$
7.8	33.4	0.0050	30	0.63
8.8	"	"	"	0.65
10.8	"	"	"	0.72
11.4	"	"	"	0.75
12.2	"	"	"	0.79
11.4	"	0.0024	"	0.76
"	"	0.0010	"	0.77
"	"	0.0004	"	0.78
"	"	0.0050	50	0.63
"	"	"	20	0.78
"	"	"	10	0.80
"	"	"	0	0.81

さらに A. Na 濃度 39.0%，A. P. S. 濃度 0.005%，pH10～11，5°Cにて重合し、 $[\eta]_{2N-NaOH}=0.85$ なる高重合度 P. A. Na を、容易に得ることができた。

(3) P. A. Na 水溶液の粘度 第2表に示した3種の P. A. Na 試料につき、P. A. Na 0.1% 水溶液の粘度を Brookfield 型粘度計（東京計器製作所製）により、スピンドル No.1 を用い、回転速度を 6, 12, 30, 60 rpm と変えて 30°C で測定し、Brookfield 粘度 (C. P.) の対数とスピンドルの回転速度の対数との関係をプロットすると、第7図に示すごとく、ほぼ直線となり、関係式 (1) が成立した⁵⁾。

$$\log N = \log a + b \cdot \log R \quad (1)$$

図 (但し、 N : Brookfield 粘度 C. P., R : スピンドルの回転速度 rpm, a および b : 常数)

第2表 試料 P. A. Na の製造条件

試料 No	A. Na 濃度 (%)	A. P. S. 濃度 (%)	初期 pH	重合温度 (°C)	時間 (hr)
1	37	0.005	11.4	10	96
2	30	0.100	7.2	30	48
3	30	0.100	7.2	80	48

第7図 $\log N$ と $\log R$ との関係

第7図より各 P. A. Na 試料の a および b の値を計算すると、第3表のごとくになった。

第3表 各 P. A. Na 試料の a および b の値

試料 No.	a	b
1	2300	-0.64
2	360	-0.41
3	20	-0.06

これらの結果より、高重合度 P. A. Na の水溶液は、大きな a 値すなわち $R=1$ rpm における Brookfield 粘度とともに、大きな $|b|$ 値すなわち構造粘性を示し、これがパルプの分散性にいかなる影響を及ぼすかについては別に報告する。

III. 総 括

(1) A. Na の製造に関連して、A. Na 水溶液の沸点上昇、比重および A. Na と水との平衡について測定を行つた。

(2) 高重合度 P. A. Na の製造について検討し、A. Na

濃度 39%において、初期 pH を 10~12 とすることにより、A.P.S. 濃度 0.005%, 5°C にて、重合反応速度も十分に大となし、和紙抄造用粘剤として、実用に供しうる程度の高重合度 P.A.Na を容易に製造しうるということがわかった。

(3) 重合条件の異なつた P.A.Na 水溶液の粘度を Brookfield 型粘度計を用いて測定し、常数 a および b を求めた。

終りに発表を許可された東亜合成化学工業株式会社に

感謝する。

(昭和 31 年 2 月 6 日受理)

文 献

- 鈴木, 伊藤, 清水: 工化, **57**, 658 (1954)
- 大幸, 真島, 柴田 監修: “化学実験学第二部基本操作篇II” p.41 (1944) 河出書房版
- 千谷利三: “一般物理学” 上巻 p.253 (1948)
- 大幸, 真島, 柴田 監修: “化学実験学第二部基本操作篇II” p.218 (1944) 河出書房版
- W.D. Schroeder, G.L. Brown: *Rubber Age*, **69**, 433 (1951)

1,4-ナフトキノンの利用に関する研究 (第2報)

Studies on the Utilization of 1,4-Naphthoquinone (II)

1, 4-ジアルコキシナフタリン, 2-ニトロ-1, 4-ジアルコキシナフタリンの塩素化およびこれより得られるナフトール顕色剤

Chlorination of 1,4-Dialkoxynaphthalenes and 2-Nitro-1,4-dialkoxynaphthalenes, and the Preparation of Azoic Developers from these Compounds

井 上 聰*・仲 野 和 秀*・黒 木 宣 彦*・小 西 謙 三*

Akira INOUE Kazuhide NAKANO Nobuhiko KUROKI Kenzo KONISHI

要 旨 1,4-ジアルコキシナフタリンの塩素化を塩素ガスで行うときは、脱アルキルを起して、2,3-ジクロール-1,4-ナフトキノンを生成したが、塩化スルフルルを用いるときは、円滑に 2,3-位置の塩素誘導体を生じた。この 2,3-ジクロール体は混酸でニトロ化すると、ニトロ化されずに脱アルキル化、酸化反応が起つて、2,3-ジクロール-1,4-ナフトキノンを生じた。同様に塩化スルフルルを用いることにより、2-ニトロ-1,4-ジアルコキシナフタリンからは、2-ニトロ-3-クロール-1,4-ジアルコキシナフタリンを生じ、このものの還元生成物は、ナフトール染料の顕色剤としてナフトール AS 類と組み合わせると赤色であつた。

本報においては 1,4-ジアルコキシナフタリン, および 2-ニトロ-1,4-ジアルコキシナフタリンの塩素誘導体を得る目的で、まず 1,4-ジメトキシナフタリン (I) の氷酢酸溶液に、ヨウ素を触媒として、約 50°C で塩素ガスを吹き込んだところ、予期に反して脱アルキルと酸化反応が起り、生成物は 2,3-ジクロール-1,4-ナフトキノ (III) であることを、常法によつて、ナフトキノンの塩素化で得た 2,3-ジクロール-1,4-ナフトキノ (III)¹⁾ との混融試験によつて確認した。その収率は 61.6% であつた。

Giorgio Castelfranchi ら²⁾ はメトキシル基を有するベンゼン誘導体を、クロロホルム中で、塩化スルフルルを用いて塩素化し、好収率で塩素誘導体を得ている。著

* 大阪府立大学工学部応用化学科 (堺市百舌鳥東之町)