(昭和44年8月14日受理)

ポリ(2-メチル-N-ビニルイミダゾール) と *n*-アルキルブロミドとの反応[†]

町田 誠之*・前川 総男*・小寺 晃一*

Reaction of Poly(2-methyl-N-vinylimidazole)
with *n*-Alkyl Bromide.

Studies of the Water-Soluble Polymers. XXI.

Seishi MACHIDA*, Fusao MAEKAWA* and
Kōichi KOTERA*

Poly(2-methyl-N-vinylimidazole) was let to react with *n*-butyl, *n*-hexyl, *n*-octyl and *n*-dodecyl bromides, respectively.

The resulting *n*-alkylimidazolium bromide polymers, except the butylimidazolium polymer, were insoluble in water when the reaction advanced. But these water-insoluble polymers became soluble when they were treated with hydrogen bromide. All the polymers were also soluble in methanol and ethanol.

It was found that the modified polymers possess higher viscosity and lower surface tension in aqueous solutions than the original polymers. However the introduction of such a long and hydrophobic chain as *n*-dodecyl group into the polymer chain was found to give rather opposite properties. The results of these experiments were discussed from a standpoint of the molecular shape of the polymer in solution.

The subsidence of kaolin suspension by the dodecyl imidazolium bromide polymer was also investigated; the final sedimentation volume was found to be smaller in proportion to the content of dodecyl groups in the polymer chain, and a clear supernatant solution was obtained without redispersion of the precipitates.

Although a quantitative correlation between chain length and the content of alkyl bromides and the properties of imidazolium polymers was not obtained, it was shown that a suitably modified polymer will be useful as a cationic polysoap.

総 括

ポリ(2-メチル-N-ビニルイミダゾール)に、*n*-ブチルブロミド、*n*-ヘキシルブロミド、*n*-オクチルブロミドおよび *n*-ドデシルブロミドをそれぞれ反応させた。反応はブロミドのアルキル基が長い場合ほど困難で、生成するポリイミダゾリウム化合物は、ブチルブロミドの場合

† 水溶性高分子化合物に関する研究(第21報)
「第20報」は有化 27 766 (1969)

* 京都工芸繊維大学繊維化学教室 ()

* Chemical Laboratory of Textile Fibers, Kyoto
University of Industrial Arts and Textile Fibers, ()

合はすべて水溶性であるが、その他のアルキルブロミドの場合は反応度が高くなると水に不溶性であった。しかしこの不溶性ポリマーにさらに臭化水素を反応させて残存窒素基を四級化するとすべて水溶性になった。メタノールおよびエタノールにはすべて可溶であった。

各生成物の水溶液についてもとのポリマーと比較すると、粘度を増加し、表面張力を低下する傾向がみられ、この傾向は導入させたアルキル基の鎖長に従って影響される。ところが *n*-ドデシル基のような長い疎水性基が導入されるときは、かえって逆の作用を示すことがみられた。これらの現象を、ポリマーの水溶液中での形状に関係づけて考察した。

またドデシル基を導入されたポリマーについて、カオリン懸濁液に対する凝集性が検討された。最終沈降容積はドデシル基の含有量の多いものほど小さく、液の清澄性は良好で、凝集粒子の再分散は少なかった。

アルキルブロミドの含有量や鎖長とポリイミダゾリウムの性質との間の定量的関係を求めるには到らなかったが、適当な構造のものが合成されるならばカチオン性高分子活性剤として利用される可能性のあることが認められた。

I. 緒 言

著者らは、2-メチル-*N*-ビニylimダゾールの単独重合体¹⁾あるいは共重合体²⁾を合成して、それらの性質や応用に関して研究してきた。本報ではポリ(2-メチル-*N*-ビニylimダゾール) (以下 PMVI と記す) に *n*-アルキルブロミドを反応させて第四級アンモニウム塩を合成して、その水溶液中の性質を研究した結果の一部を報告する。

II. 実験方法

1. 試 料

PMVI: 前報^{1,3)}と同様の方法で合成した。0.1 *N* 塩酸溶液中で、30°C にて測定した極限粘度は 3.20 であった。

n-ブチルブロミド: 市販品を塩化カルシウムで脱水して精留した。bp 101.0°C, d_4^{20} 1.2988

n-ヘキシルブロミド: 市販品を同様に精製した。bp 150°C, d_4^{20} 1.1705

n-オクチルブロミド: 市販品を同様に精製した。bp 201.5°C, d_4^{20} 1.1180

n-ドデシルブロミド: Kamm ら⁴⁾の方法により、ドデシルアルコールに臭化水素酸を反応させて合成した。bp 160~165°C/35 mmHg, d_4^{20} 1.0382

各 *n*-アルキルブロミドはガスクロマトグラフィーにより不純物を含まないことを確認した。

臭化水素: 鉄粉を触媒として、テトラリンに臭素を反応させる方法⁵⁾により得た。

その他の試薬、溶剤類は市販特級品をそれぞれ精製して使用した。

2. PMVI アルキルブロミドの合成 温度計、カキマゼ機および還流冷却器をつけた三口フラスコに、よく乾燥させた 3 g の PMVI と 50 ml の *n*-ブタノールを加えて、加温して溶解させる。次に一定量の *n*-アルキルブロミドを加え、所定時間かきまぜながら、還流して反応させる。反応後、溶液を濃縮し、多量のアセトン中に注加する。生じた沈殿をとって少量のメタノールに溶解し、アセトン中に再沈殿させ、一夜放置後、口過し、減圧下に乾燥させて、白色粉末状の四級化ポリマーを得た。

3. PMVI オクチルブロミドおよび PMVI ドデシルブロミドへの臭化水素の付加 前記と同様のフラスコに約 2 g の上記の四級化ポリマーと 100 ml のメタノールとを加えて溶液をつくる。外部から氷冷しながら、この溶液中へ臭化水素ガスを通じる。かきまぜながら所定時間反応させ、反応後の溶液は多量のアセトン中に注加する。生じた沈殿をとり、再び少量のメタノールに溶解し、アセトン中に再沈殿させ、一夜放置後、口過し、減圧下に乾燥させて白色粉末を得た。

4. 反応生成物の分析 反応生成物の臭素含有量は、Fritz ら⁶⁾の方法を参考にして、硝酸銀による沈殿滴定によって定量した。滴定反応の終点は電位差測定によって決定した。すなわち、約 20 mg の試料を精秤し、35 ml のメタノールに溶解し、これに 1 ml の 2 *N* 硫酸溶液を加えて試料溶液とする。一方、セミマイクロビュレットに 0.02 *N* 硫酸銀水溶液を入れて先端を試料溶液中に浸す。ガラス電極を基準電極とし、銀電極⁷⁾を指示電極とした pH メーター⁸⁾を用いて、ゆるやかにかきまぜながら滴定を行う。同一試料について 2 回の測定を行い、終点の平均値から臭素含有量(%)を求めた。

必要に応じて、臭素イオン量(%) x から、四級化されたイミダゾール基のモル% すなわち四級化度 n を次のようにして計算した。

たとえば、*n*-ドデシルブロミドによる四級化物については、次の構造が考えられるので、

次の式がなりたつ。

$$\begin{cases} \frac{100 \times 80 n}{357 n + 108 l} = x \\ n + l = 100 \end{cases}$$

これより n の値として次式が求められる。

$$n = \frac{108 x}{80 - 2.49 x} \quad \text{.....[1]}$$

さらに上記の構造の四級化物に臭化水素を付加させた生成物は次の構造が考えられる。

それで電位差沈殿滴定により得られた臭化水素の含有量(%)を y とすると、これが付加したイミダゾール基のモル % m は、同様にして次の式で求められる。

$$m = \frac{108 y + 2.49 n y - 80 n}{80 - 0.81 y} \quad \text{.....[2]}$$

5. 反応生成物の性質の測定

溶解性：試料約 30 mg に水、エタノール、またはメタノールの各 10 ml を加えてよくかきまぜ、暫時静置してその溶解性を肉眼で判定した。

赤外線吸収スペクトル：島津製 IR-27C 型赤外分光光度計を使用して、KBr 錠剤法で測定した。

粘度：Ubbelohde 型粘度計を用いて、 $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ で測定し、還元粘度 η_{sp}/c で示した。

表面張力：Du Noüy 型表面張力計を用いて、 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定した。測定試料溶液の密度は Ostwald 比重計を用いて同じ温度で測定した。

凝集力：前報⁹⁾と同様の方法により、カオリンの懸濁液に対する凝集力を、沈降速度、上澄液の清澄性、最終沈降容積から測定した。

III. 実験結果

1. 四級化反応における反応時間の影響 PMVI の 3g をとり、この基本分子に対する *n*-アルキルブロミドのモル比を 3:1 にとって、 110°C で反応させた場合に、反応時間による反応生成物の収量および臭素含有量を測定した結果を図 1 に示す。この条件では最高の四級化度に達するには少なくとも 5 時間を要し、アルキル基の鎖長の長いものほど長時間を要することがわかる。

2. 四級化反応における *n*-アルキルブロミドの添加量の影響 上記と同様の反応において、PMVI に対す

図 1 Reaction of poly (2-methyl-N-vinylimidazole) with *n*-alkyl bromide (Reactant ratio, 3:1; Temperature, 110°C)

る *n*-アルキルブロミドの添加モル比を変化させてみた。反応温度 115°C 、反応時間 5 時間とした。臭素含有量からみた結果を図 2 に示す。図 2 は一例として *n*-オクチルブロミドの場合を示したが、他のアルキルブロミドの場合もこれとほとんど同一の結果がえられた。

図 2 Reaction of poly (2-methyl-N-vinylimidazole) with *n*-octyl bromide (Reaction time, 5 hrs.; Temperature, 110°C)

3. 不溶性四級化物の水溶性化 *n*-ブチルブロミドおよび *n*-ヘキシルブロミドによる四級化物は本実験で得られた範囲内では、すべて水溶性であった。しかし、*n*-オクチルブロミドおよび *n*-ドデシルブロミドによる四級化物は、前者の場合は四級化されたイミダゾール基が 0.3 mol% 以上、後者では 0.1 mol% 程度ですでに、不溶性となる。それでこれらの不溶性四級化物に対してさらに臭化水素を反応させて水溶性に変えた。生成物を分析して[1]および[2]式によって求めた構造単位の含有率の一例を示すと表 1 のようになる。

すべての四級化物はメタノールおよびエタノールには可溶性であった。

表 1 Quaternarization of poly (2-methyl-N-vinylimidazole) with *n*-dodecyl bromide and hydrogen bromide

Sample No.	Dodecyl imidazolium bromide (<i>n</i>) (mol%)	Hydrogen imidazolium bromide (<i>m</i>) (mol%)	Free imidazole (<i>l</i>) (mol%)
Dodecyl-6	6.0	35.6	43.6
Dodecyl-11	10.9	35.2	38.7
Dodecyl-12	11.9	33.9	40.1
Dodecyl-14	14.9	34.7	35.8
Dodecyl-20	18.1	33.0	35.3
Dodecyl-29	28.8	31.1	28.8
Dodecyl-40	39.6	28.9	24.2
Dodecyl-47	46.8	27.6	21.7
Dodecyl-58	58.1	23.7	14.7

4. 水溶性四級化物の粘性 PMVI およびその水溶性四級化物 (四級化度約 3 mol%) について, 水溶液の粘度を測定した結果を図 3 に, またエタノール溶液についての結果を図 4 に示す。四級化物は水溶液中でいづれも高分子電解質の挙動を示す。概してもとの PMVI よりも高い還元粘度を与えるがドデシル基の多く導入されたものには異状が認められる。

図 3 Aqueous solution viscosity of *n*-alkyl imidazolium polymers

図 4 Ethanolic solution viscosity of *n*-alkyl imidazolium polymers (Quaternarization degree, about 3 mol%)

5. 水溶性四級化物の表面張力 各アルキルブロミドによってほぼ同一の四級化度 ($n \div 3$) の行われた生成物について, 各濃度における表面張力を測定した結果を図 5 に示す。また *n*-ドデシルブロミドで四級化しさらに臭化水素で水溶性化した各試料 (表 1) について同様の測定を行った結果を図 6 に示す。いずれも濃度がゼロの場合すなわち純水の時の表面張力は 71.4 dyne/cm であった。図 5 から, 一般に導入されたアルキル基の長いものほど表面張力低下作用が強いが, *n*-ドデシル基の場合は高濃度ではこの作用が劣ることがわかる。そしてこの劣りかたは, 図 6 から, ドデシル基の含有量に比例する傾向がみられる。またこの含有量が増すと, 臨界ミセ

図 5 Surface tension of *n*-alkyl imidazolium polymers (Quaternarization degree, about 3 mol%)

図 6 Surface tension of *n*-dodecyl imidazolium polymers
(Quaternarization degree: A, 40; B, 14; C, 12; D, 11; E, 6)

ル濃度が不明瞭になるようである。

6. 凝集力 *n*-ドデシルブロミドによる各種の四級化生成物をさらに臭化水素の反応により水溶性化した試料について、カオリン懸濁液の凝集実験を行い、添加量と沈降速度、および最終沈降容積との関係を求めて、それぞれ図 7 および図 8 に示す。上澄液の清澄性はいずれの場合も微量の添加で良好な結果が得られた。他のアルキル基誘導体も同様の挙動を示すことが知られた。

図 7 Subsidence of kaolin suspension by *n*-dodecyl imidazolium polymers
(Quaternarization degree: A, 0; B, 6 mol%; C, 12 mol%)

IV. 考 察

PMVI の分子鎖に *n*-アルキルブロミドを反応させて四級化させる場合には、本実験の条件下では一定の値以上は四級化されず、アルキル基の鎖長が長いものほど反応しにくいことがわかる。疎水性基の導入によって高分

図 8 Subsidence of kaolin suspension by *n*-dodecyl imidazolium polymers
(Quaternarization degree: A, 0; B, 6 mol%; C, 12 mol%)

子の水溶性は減少するが、*n*-オクチル基以上のアルキル基が導入されると著しく水溶性を害して不溶性となる場合が多い。この場合にさらに臭化水素を反応させて残存窒素基を四級化させると水溶性になる。本実験による生成物はエタノールやメタノールにはいずれも可溶であった。IR スペクトルには明確な特徴は現われなかった。

得られた水溶性の四級化ポリマーは、水溶液中では電離していわゆる電気粘性効果がみられるが、図 3 に示されるように、導入されたアルキル基の長さや数によって複雑な粘性挙動が現われる。*n*-ブチル、*n*-ヘキシルおよび *n*-オクチル基の場合は、約 3 mol% の四級化度のものではアルキル基の鎖長の長いものほど粘度が高く、分子が伸びた構造をとりやすいことがわかる。しかし、*n*-ドデシル基のように長鎖状のアルキル基が導入された場合は、アルキル基間の van der Waals 力がかなり強く現われて分子を収縮させる効果も現われ、親水性基間のクーロン反発力と対抗するようになる¹⁰⁾。本実験の範囲内では、図 3 と表 1 を対比してみると、ドデシル基が約 30 mol% 以上になるとこの van der Waals 力のほうが強くなって分子の収縮が大きくなり、粘度はもとの PMVI よりもかえって低くなることがわかる。もちろん、この場合に分子間会合も起きやすいことも考えられる。同様の現象はポリ-2-ビニルピリジン系のポリソープについて Strauss ら¹¹⁾が見出している。本実験では実験例が少ないので確定的な結論は得にくい。アルキル基と親水性基との数のほか、それぞれの分子内での分布状態や、もとの高分子の分子量などとの関係も考慮して今後検討すべき問題と考えられる。

エタノール中では、図4にみられるように、PMVIは非イオン性を示すが、四級化物はイオン性の挙動を示すことは興味のあることである。

水溶性四級化物の表面張力は、高分子鎖に導入されたアルキル基が長い場合ほど顕著に低下を示すことは図5に明らかである。いずれも低濃度でミセルをつくる場合のあることが認められる。しかし、*n*-ドデシル基のように長い疎水基が導入された場合は、かえって表面張力の低下は少ない。これは Strauss ら¹¹⁾がポリ(4-ビニルピリジン・ラウリルブロミド)についても見出している現象である。長い疎水性基がもつれ合いやすいために界面に一定方向に配向することが困難となり、親水性基がこれにからみ合って水中に大きくひろがるためであると思われる。このようなアルキル基の会合は、ポリマーの重合度が高いほど激しく現われるといわれる¹²⁾から、もとの PMVI の重合度との関係もさらに検討する必要があると考えられる。

PMVI ドデシルブロミドによるカオリンの沈降速度は、図7にみられるように、添加量とともに増加するが、その定量的な関係については本実験では得られなかった。最終沈降容積も、図8にみられるように、ドデシル基の含有量の多いものほど小さな値が得られる。いずれの場合でも液の清澄性は良好で、凝集粒子の再分散¹³⁾は少ないようである。ポリ(4-ビニルピリジン)によるカオリンの凝集の実験¹⁴⁾と同様なカチオン性高分子凝集剤の作用の特徴が認められる。ドデシル基以外の *n*-アルキル基による四級化物についても同様の結果が得られており、アルキル基の長さはこの場合に関係が少ないようである。水溶性高分子による疎水粒子の凝集は、粒子間の架橋がおもな原因といわれ、凝集速度は高分子の水溶液中での拡がりに関係すると考えられている¹⁵⁾。本実験における場合には、さらに高分子のカチオン性が疎水粒子の表面電位とも関係して吸着の容易さをも支配するので、分子形状とイオン性とに関連して凝集性を検討する必要がある。

要するに、PMVI に *n*-アルキルブロミドを反応させ

て窒素基を四級化させる場合に、生成物の水溶性、溶液粘度、表面張力、カチオン性などは、アルキル基の種類、反応度、もとの高分子の分子量、導入されたアルキル基の分子鎖内の分布など、各種の因子によって影響を受ける。その定量的な関係を求めることは多くの困難がある。

しかし、これらには興味ある問題を多く含み、また実際的に有用なカチオン性高分子界面活性剤を得る可能性も考えられる。

文 献

- 1) 町田誠之, 服部国彦, 有合化 **25** 324 (1967)
- 2) 町田誠之, 斎藤博, 織学誌 **23** 301 (1967); 町田誠之, 清水靖之, 牧田輝夫, 紙パ技協誌 **21** 352 (1967); 町田誠之, 渡辺七生, 紙パ技協誌 **22** 253 (1968)
- 3) S. Machida, M. Araki, K. Matsuo, *J. App. Polymer Sci.* **12** 325 (1968)
- 4) O. Kamm, C.S. Marvel, "Organic Syntheses" Vol. **1**. p. 29 John Wiley & Sons, Inc. (1941)
- 5) 奥野久輝, "実験化学講座", Vol. **9**. p. 7 丸善 (1958)
- 6) J.S. Fritz, B.B. Gerralda, *Anal. Chem.* **36** 737 (1964); 中川 元吉, 田中 元治, "実験化学講座" Vol. **7**. p. 113 丸善 (1966)
- 7) E.C. Cogbill, J.J. Kirkland, *Anal. Chem.* **27** 1611 (1955)
- 8) B.D. Coleman, R.M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 5472 (1955)
- 9) 町田誠之, 芦田孝雄, 有合化 **27** 766 (1969)
- 10) 檜崎英男, 伊藤直行, 工化 **64** 1790 (1961)
- 11) U.P. Strauss, H.L. Jorgenson, *J. Phys. Chem.* **65** 1873 (1961); U.P. Strauss, E.G. Jockson, *J. Polymer Sci.* **6** 649 (1951)
- 12) R.G. Bistline, A.J. Stirton, J.K. Well, W.S. Port, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **33** 44 (1956); E.E. Gilbert, *Ind. Eng. Chem.* **51** 925 (1959)
- 13) J.W. Healy, V.K. La Mer, *J. Colloid Sci.* **19** 323 (1964)
- 14) 坂口嘉平, 長瀬邦彦, 工化 **69** 1192 (1966)
- 15) たとえば, W.E. Walles, *J. Colloid & Interface Sci.* **27** 797 (1968)