

表 7 染色布の色調および堅ろう度

染料番号	色 調*		堅 ろ う 度			
	アセテート	ナイロン	日 光		洗 た く	
			アセテート	ナイロン	アセテート	ナイロン
I-A	赤 味 黄	赤 味 黄	3	3	3	2
II-A	"	"	7~8	6	3~4	3
III-A	だい だい	赤味だいだい	7	7	3	3~4
IV-A	赤味だいだい	赤	"	"	"	3
V-A	黄味だいだい	だい だい	8	7	4	4
VI-A	黄 味 赤	こ い 赤	5	5	"	"
VII-A	こ い 赤	暗 い 赤	3	2	"	"
VIII-A	赤	"	"	"	3	"
IX-A	黄 味 赤	紫味ピンク	6	3	"	3
X-A	赤味だいだい	黄 味 赤	7	5	4~5	4
XI-A	だい だい	だい だい	"	7	3	3
III-B	赤味だいだい	黄 味 赤	"	6~7	4	"
IV-B	赤	こ い 赤	6	5	4~5	4
V-B	だい だい	だい だい	7~8	4~5	3	"
VI-B	こ い 赤	赤	5	3	4~5	"
VII-B	赤	紫	4	2	4	"
VIII-B	ピ ン ク	"	6	"	"	3~4
IX-B	黄 味 赤	明るい赤紫	7	4	"	5
XI-C	赤味だいだい	黄 味 赤	"	6	"	3
IV-C	"	"	"	"	"	4
VI-C	"	こ い 赤	5	4	"	4~5
IX-C	だい だい	ピ ン ク	6	3	4~5	"
XI-C	"	だい だい	7	4	5	5

\* 日本色彩研究所「色の標準」(1951)による。

にかなり大きい浅色効果を示す。また表4よりわかるように、フッ素の置換の数が多くなるほど  $\lambda_{\max}$  は短波長側へ移行する。

2・3・2 染色および堅ろう度 可染布は 100% アセテート平織布, 100% ナイロンタフタである。

染色は染料およびレベノール N conc%<sup>4</sup> それぞれ 2%, 浴比 1:50 を用い, アセテートの場合は浴温 70~80°C で 1 時間, ナイロンの場合は浴温 80~90°C で 40 分間染色し, 水洗, 風乾した。染浴の調製は既知文献の方法<sup>9)</sup> によって行なった。染色結果を表 5, 6, 7 に示す。

堅ろう度試験は耐光は JIS K 4004 によりブルースケールを用い, 耐洗たくは JIS K 4005 乙法 (60°C) によって行なった。その結果を表 7 に示す。

染色性はジアゾ成分中に NO<sub>2</sub> が 2 個置換した染料がもっともよく, CF<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> の置換した染料は本染色条件下ではあまり良好ではない。またカップリング成分による影響は (B)>(A)>(C) の順に悪くなる。しかし一般的に, これまでの同種構造の染料と比較してほとんど同一のようである。

耐光性はアセテートについてはジアゾ成分中 o-位に NO<sub>2</sub> の置換した染料をのぞいては 6 級以上, ほとんどの染料は 7~8 級を示し, きわめて良好である。ナイロンに対しても同様な傾向にあるが, アセテートの場合より耐光性は悪い。とくにジアゾ成分中に SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> の置換した染料はこの現象が著しい。

(昭和 34 年 4 月, 日化第 12 年会講演)

フッ素化合物の一部は大阪金属工業 K.K., アセテートは大日本セルロイド K.K., ナイロンは東洋レーヨン K.K., また界面活性剤は花王石鹼 K.K. よりいただいた。記して謝意を表する。

※4 花王石鹼 K.K. の商品名。

## N-メチロールアクリルアミドとアクリル酸エステルとの 乳化共重合におけるエステルのアルコール残基の影響†

(昭和 34 年 6 月 3 日 受理)

鴨 川 博 美・村 瀬 良 一・関 谷 登 志 以\*

水溶性 N-メチロールアクリルアミドとの乳化共重合におけるアクリル酸エステルの挙動をメチル, エチル, ブチルの各エステルの場合について比較検討した。エタノール中における均一系共重合では各エステルとも良好な共重合性を示すが(メチル  $r_1=1.9\pm0.7$ ,  $r_2=1.3\pm0.2$ ; エチル  $r_1=r_2=1.4\pm0.2$ ; ブチル  $r_1=0.61\pm0.17$ ,  $r_2=0.87\pm0.05$ ), 5% 単量体濃度程度の水系共重合において, メチロールアクリルアミド-アクリル酸メチル系では, その初期共重合体組成は均一系に比較して著しくメチロールアクリルアミド成分が減少することが認められた。そしてこの初期組成はほとんど単量体濃度, 乳化剤の有無に関係せず, またエタノール等の重合体溶剤の添加により均一系の値に近づけることが出来るのでこれは生成エマルジョン重合体粒子に対する両単量体の拡散, 吸着能の差に起因するものと思われる。一方 30% 濃度では単量体組成と初期共重合体組成との関係はメチルの場合は乳化剤, かきまぜの影響は少なく均一系の関係に近い。ブチルではかきまぜ, 乳化剤, いずれの影響も極めて大きく, エチルではこの中間状態を保つ。この関係は各エステルの水溶性の差を主因として説明可能である。またエタノール等の添加剤はこの場合も各エマルジョンの組成的均一性を向上させることが認められた。

### 1 緒 言

アクリル酸エステル単独, あるいはこれと他のビニル系モノマーとの乳化共重合体は繊維加工剤として有用なものであるが, 著者らはこれに架橋剤としてアクリルアミドおよび N-メチロール

アクリルアミド (MAM) を乳化共重合させる研究を行なって来た。この場合 MAM は高度の水溶性を有するために普通の水溶性の低いモノマー同志の乳化共重合とはかなり異なった現象が観察されたり。アクリル酸エステルとしては従来アクリル酸エチル (EA) のみをとおりあつてきたが, メチルおよびブチルの両置

† 本研究を「繊維処理剤に関する研究 (第 12 報)」とする。

\* 工業技術院繊維工業試験所・横浜市神奈川区沢渡。

1) たとえば鴨川, 関谷, 工化 62, 1117 (1959)。

換基の場合もモノマー水溶性にかなりの差があるため、初期重合体組成は幾分異なった様相を呈する。本報においてはこの点について検討を加えた。一方、アクリル酸メチルはかなり水溶性が高い (25°C で 5.2 g/100 g. H<sub>2</sub>O) ため油層の存在しない水系重合が実験可能となるので、この場合と均一系重合との差についてもあわせて考察を行なった。

## 2 試料および実験方法

### 2.1 試料

2.1.1 N-メチロールアクリルアミド (MAM) アクリルアミドとパラホルムアルデヒドより既報<sup>1)</sup>の方法にしたがって合成した。この際塩化アンモン法による遊離ホルムアルデヒドは水溶液状態では認められなかった。

2.1.2 アクリル酸メチル (MA), エチル (EA), ブチル (BA) いずれも市販品を常法によりカセイソーダで洗い、精留したものを使用した。

その他の試薬はいずれも市販品を使用した。乳化剤としてはアルキル硫酸エステルソーダ (SAS) をエタノールから再結晶したものを用いた。

### 2.2 実験方法

実験方法は既報同様であり 100 cc 三ツロフラスコにかきまぜ機を付し、重合率 5% 以内で重合をとめ塩析、40°C で真空乾燥した重合体をケルダール法による窒素分析を行ない、初期重合体組成を算出した。また、水層、油層の組成決定も従来同様の方法<sup>2)</sup>によった。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 均一系共重合の $r_1, r_2$

100% エタノールを溶媒とし BPO を開始剤として均一溶液共重合を行なわせたものが図 1, 2, 3 である。

この場合  $r_1, r_2$  はいわゆる monomer reactivity ratio であるが、この値はメチルとエチルの間には大した開きはなく、ブチルのみやや小であるが、いずれも 1 より大きい変位は示さず、良好な共重合性が認められる。

### 3.2 メチルエステルの水系共重合

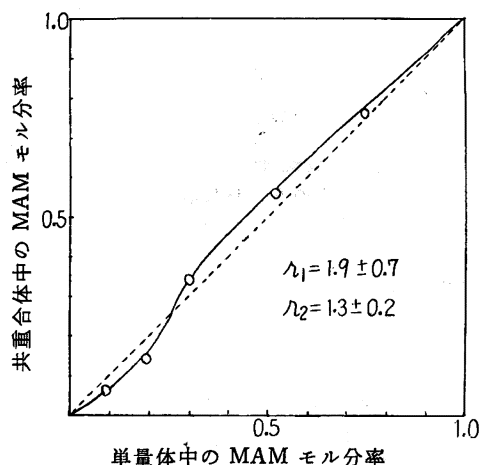


図 1 N-メチロールアクリルアミド (MAM) と アクリル酸メチル (MA) のエタノール中均一共重合 (70°C, 30% モノマー, 5% BPO/モノマー)

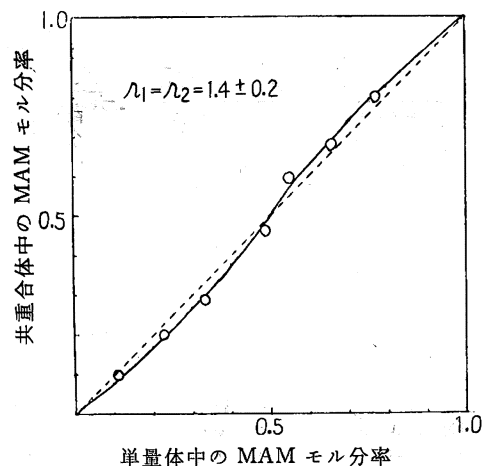


図 2 MAM と アクリル酸エチル (EA) のエタノール中均一共重合 (70°C, 30% モノマー, 5% BPO/モノマー)

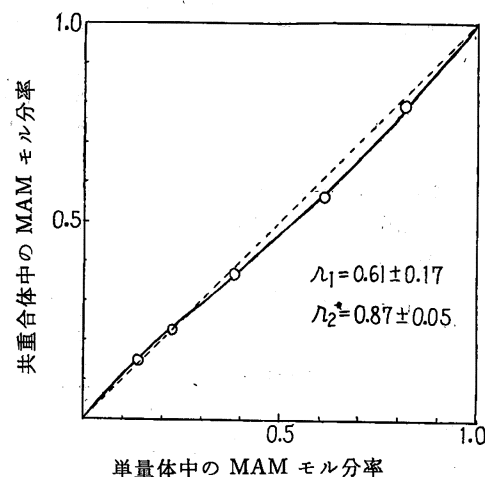


図 3 MAM と アクリル酸ブチル (BA) のエタノール中均一共重合 (70°C, 30% モノマー, 5% BPO/モノマー)

先述したようにメチルエステル (MA) は水溶性がかなり高く水系共重合が実験可能な範囲に入ってくるので、モノマー総濃度を 5% とし水系共重合を 70°C で行なった結果を図 4 に示す。

すなわち均一系共重合の初期重合体組成と比較した場合、乳化剤の有無にかかわらず著しく重合体中のメチロールアクリルア

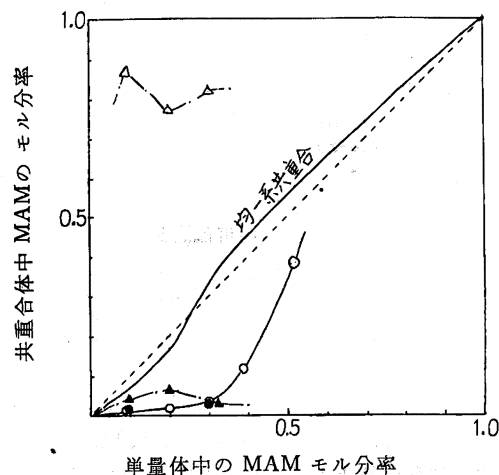


図 4 水系共重合の初期ポリマー組成と均一系共重合との関係

実線: MAM-MA 系 ○無乳化剤, ●5% SAS/モノマー  
鎖線: MAM-酢酸ビニル系 △塊状, ▲水層

表 1 単量体濃度の初期共重合体組成におよぼす影響

(70°C, 単量体中の MAM モル分率 0.298)					
単量体濃度 (%)	油層の有無	SAS %/M	重合条件	重合体中の MAM [実験値]	水層組成より均一重合としての値
5.00	無	0	—	0.040	0.343
5.00	〃	5	—	0.026	〃
6.03	〃	0	—	0.031	〃
6.90	〃	0	—	0.033	〃
30.0	有	0	静置	0.387	0.648
30.0	〃	0	かきまぜ	0.430	〃
30.0	〃	5	静置	0.458	〃
30.0	〃	5	かきまぜ	0.263	〃
30.0	無	—	エタノール均一系	0.343	—

ミド (MAM) 成分が少ないことが認められる。同様な現象は、MAM と酢酸ビニルの共重合の場合にも認められるが、この場合の初期共重合体組成は乳化剤の有無に関係せず、また単量体が水層に完溶であり測定可能な範囲ではその濃度にも無関係であることが図 4、表 1 より認められる。

従来、たとえばスチロールメタクリル酸メチル系<sup>3)</sup>等においては均一系共重合の  $r_1$ ,  $r_2$  と沈殿系のそれとは相等しいと報告されており、著者らもアクリロニトリル-アクリルアミド系において同様な結果を得たが<sup>2)</sup>、本報の場合のような著しい差は最初水層中に生成したエマルジョン重合体粒子に対する両単量体の吸着能の差によるものと考えられる。すなわち最初水層中に生成した重合体粒子に対する MA の吸着能が MAM の吸着能より遙に大きい結果、単量体-重合体粒子中の MA 濃度が MAM の濃度より均一系と比較して遙に大となり、これに応じて共重合が起るので、見掛けの  $r_1$ ,  $r_2$  が変化するものと推察される。今重合体の溶剤であるエタノールを添加した場合を見ると、図 5 のようになる。

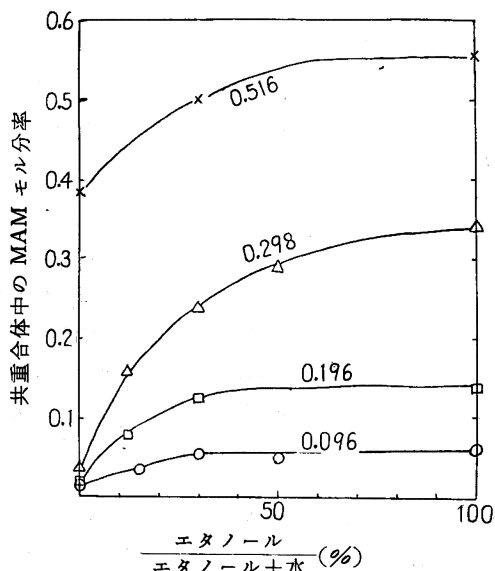


図 5. 初期共重合体組成におよぼすエタノール添加の影響

(5% 単量体, 70°C)  
図中の数字は単量体組成を示す (MAM-MA 系)

図のエタノール 50% 程度以上では均一重合の範囲に入るが、エタノール添加量の増大につれて、初期組成は均一系のそれに近づき、均一系に入るとエタノール 100% の場合と変わらぬ初期組成を示すようになる。これよりも生成系の不均一性、換言すれば

重合体粒子に対する両単量体の吸着能の差が見掛けの  $r_1$ ,  $r_2$  を変化させたと考えるのが妥当と思われる。

### 3.2 単量体組成の初期共重合体組成におよぼす影響

図 6, 7, 8 に乳化剤としてアルキル硫酸エステルソーダ (SAS) を使用した場合、および無乳化剤の場合について 30% 単量体濃度の初期共重合体組成を示す。図中かきまぜの場合は 500 rpm 以上の速度かきまぜを行なった場合であり、これは大略一定初期共重合体組成を得るに十分な値である。

この 3 図を比較すると MA の場合は各曲線の差が非常に小であり、しかも均一系曲線に近い形をとる。このことは MA の水溶性がかなり高く、水層における両単量体の重合体粒子に対する拡散吸着が反応の propagation 段階の主体をなすと考えられることより首肯し得る。一方 BA はほとんど水溶性を持たないため無乳化剤で静置した場合の初期共重合体組成は著しく MAM 成分に富み、かきまぜの場合との差は極めて大である。そして乳化剤添加の効果は単量体 (BA) の水溶性を増大し、また油層の

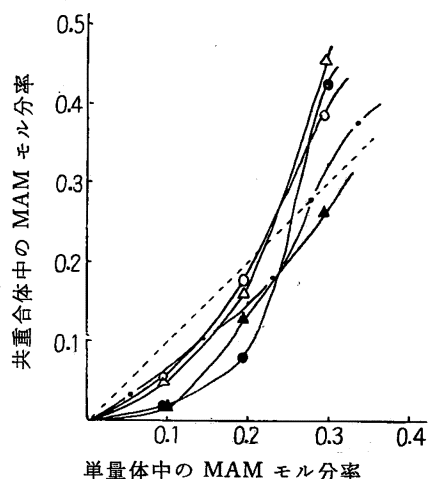


図 6 単量体組成の初期共重合体組成におよぼす影響 (I)

30% 単量体, 70°C (MAM-MA 系)

鎖線: エタノール中の均一共重合

△静置 5% SAS/モノマー ○静置 無乳化剤

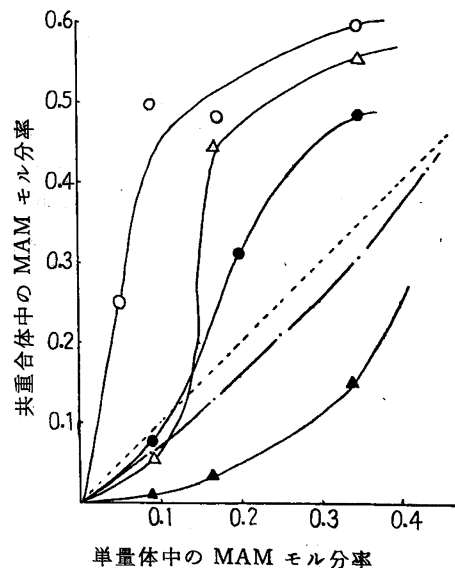


図 7 単量体組成の初期共重合体組成におよぼす影響 (II)

30% 単量体, 70°C (MAM-EA 系)

鎖線: エタノール中の均一共重合

△静置 5% SAS/モノマー ○静置 無乳化剤

3) F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1519 (1948).

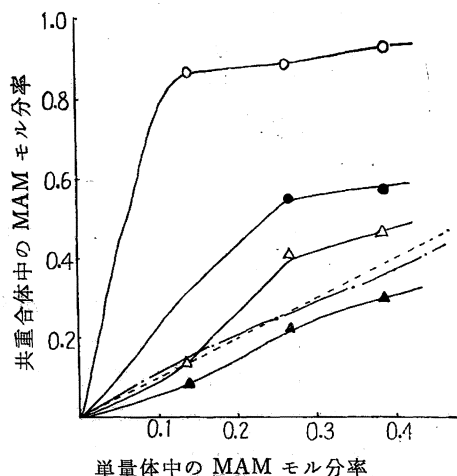


図8 単量体組成の初期共重合体組成におよぼす影響 (III)

30% 単量体, 70°C (MAM-BA 系)

鎖線: エタノール中の均一共重合

△静置, 〇かきまぜ 5% SAS/モノマー, ○静置, 〇かきまぜ 無乳化剤

乳化による重合体粒子に対する BA の接触性の向上も加わって極めて大きい。EA の場合は水溶性が MA, BA 両者の中間であり初期共重合体組成について各曲線の差は相当大きいが図8ほど著しい差は認められない。今 MAM-MA 系において実験値と水層、油層組成よりの理論値との関係を見ると図9のようになる。これよりみると水層の単量体組成より均一系の  $r_1, r_2$  を

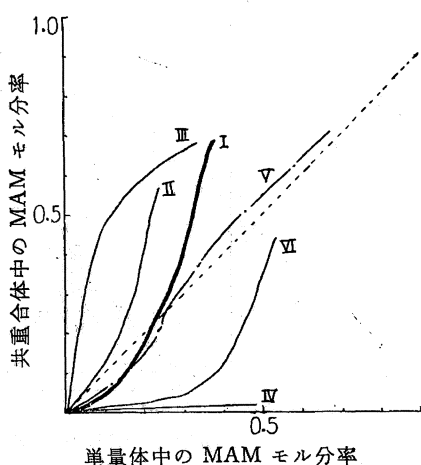


図9 理論共重合体組成と実験値との関係 (MAM-MA 系)

30% 単量体, 70°C

I: 実験値  
II: 水層組成より水系重合にしたがうとした値  
III: 油層組成より均一系重合にしたがうとした値  
IV: 油層組成より均一系重合にしたがうとした値  
V: エタノール中の均一系重合  
VI: 水系重合 (油層残存せず)

利用して計算した曲線は図のIII曲線であり前述した理由よりこの場合実験値とは大きく異なってくる。一方水層単量体組成より水系共重合の  $r_1, r_2$  を使用して計算した値は実験値より MAM 成分に富んでくるがその形も実際の曲線に近い。この実験値との差は重合時水層に生成した重合体粒子に対し、油層の大部分を形成する MA が可溶化して、単量体-重合体粒子中の MA 濃度を高める結果、共重合体も MA 成分に富んでくるためと考えれば説明可能である。したがって従来の考え方に重合体粒子に対する両単量体の吸着能の差を加味すれば一応満足な定性的解釈が得られる。

### 3.4 エタノール添加の影響

3.2 において油層の存在しない場合の MAM-MA 系について述べたが、この場合 30% 単量体濃度でエタノールを重合に際し添加すると乳化剤、かきまぜのいかにかわらず初期共重合体

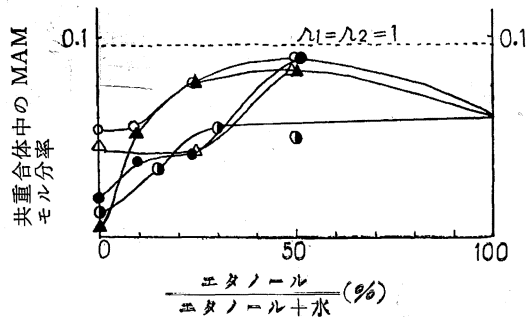


図10 添加剤の初期共重合体組成におよぼす影響 (I)

単量体中の MAM モル分率 0.096 (MAM-MA 系)

○静置, ●かきまぜ 無乳化剤, 30% 単量体 } 70°C  
○静置, ●かきまぜ 5% SAS, 30% 単量体

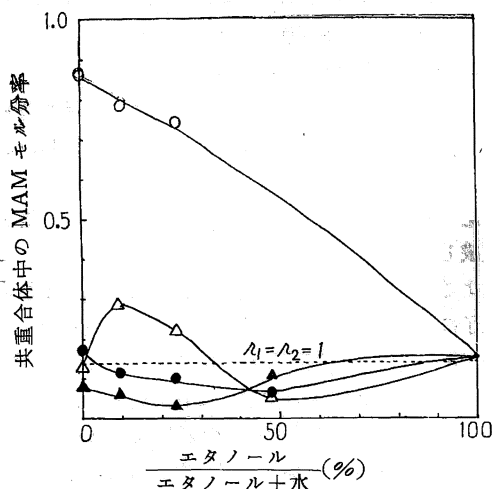


図11 添加剤の初期共重合体組成におよぼす影響 (II)

単量体中の MAM モル分率 0.137 (MAM-BA 系), 70°C

○静置, 〇かきまぜ 無乳化剤, 30% 単量体 }  
△静置, △かきまぜ 5% SAS, 30% 単量体

組成は均一重合値に近づく。この理由については共重合体粒子に対する単量体の可溶化能の変化等から既に考察したが<sup>4)</sup>、同様な現象は BA の場合も観察される (図10, 11)。

すなわち図10においてはどの曲線も同様な傾向を示しエタノール添加によって初期共重合体中の MAM 成分が増大する。これは図5における油層の存在しない場合、すなわち図10の5% 単量体の場合にも認められるように、エタノール添加により最初生成したエマルジョン共重合体粒子に対する MAM の吸着能が、増大することに主因があるように思われる。なお 50% エタノール付近において極大点が認められるのはこの付近で共重合体粒子の水層に対する膨潤性が大きくなり、油層よりの MA の拡散が押えられるものと考えられる。

図11のBAの場合は水溶性に乏しいため無乳化剤静置の場合において油層の水層に対する可溶化の影響がエタノール添加により大きくあらわれる。また 5% SAS 静置の場合の極大点は図10の場合と同じく共重合体粒子の膨潤性の変化によるものと思われる。

(昭和34年4月, 日化第12年会講演)

本研究に対し、御教示を賜わった東京大学祖父江教授に深謝する。

4) 鴨川, 工化 61, 1024 (1958).