

○ N-メチロール・アクリルアミドの乳化共重合†

(昭和34年2月5日受理)

鴨川 博美・関谷 登志以*

N-メチロールアクリルアミドを1成分とする乳化共重合において、生成エマルジョンポリマー粒子に対し油層単量体の可溶化能を持つものとしてアクリル酸エチルを、可溶化能を持たないものとしてアクリロニトリルを選び、その重合率-時間曲線、初期共重合体組成を検討した。

メチロールアクリルアミド-アクリル酸エチル系ではエタノール中の溶液重合は $r_1=r_2=1.4\pm0.2$ 、メチロールアクリルアミド-アクリロニトリル系では $r_1=1.2\pm0.1$, $r_2=0.7\pm0.1$ であり、乳化共重合で油層の存在する場合は、重合率-時間曲線には直線部分が認められ、Smith-Ewart 理論の指示するように単量体-重合体粒子で生長反応が行われるように思われる。アクリル酸エチルの場合は生成エマルジョンポリマー粒子に対する油層の接触性が大きい影響を有するためかきまぜの影響も大きい。またアクリロニトリルでは油層が存在しないような低濃度では均一重合系の r_1 , r_2 と大略等しい値を示すが、油層が存在すると水層よりの理論値よりアクリロニトリル成分に富んでくる。一方、メチロールアクリルアミド-アクリル酸エステル系では単量体組成の変化に応じて初期ポリマー組成は特殊な変化を示し、 r_1 , r_2 の本質的な変化を示唆するように思われる。

1 緒 言

アクリルアミドのような水溶性モノマーを1成分とする乳化共重合においては、モノマー濃度、乳化剤の種類、濃度等により初期ポリマー組成は著しい影響を受ける。著者は先にアクリル酸エチル¹⁾ およびアクリロニトリル²⁾ とアクリルアミドの乳化共重合の場合についてポリマー粒子に対するモノマーの可溶化能、水層油層組成よりの理論値を考慮して一考察を行ったが、本報においては実際面において応用価値の高いと考えられる N-メチロール・アクリルアミド (MAM) を1成分とする乳化共重合を取扱う。この際生成エマルジョンポリマー粒子に対し可溶化能を持つものとしてアクリル酸エチル (EA) を、可溶化能を持たないものとしてアクリロニトリルを選び比較した。

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) Feuer ら³⁾ はコロイド状ナトリウムを触媒として塩化エチレン中でアクリルアミドとパラホルムアルデヒドより得ているが、この方法は反応系4成分(触媒を含め)中アクリルアミドを除く3成分が不均一系であり、著者の試みでは十分な収率の MAM が得られなかった。以下、著者の行った方法を述べると、アクリルアミド 1 mol とパラホルムアルデヒド 1 mol とを 60 ml のメタノールに投じ 0.1~0.5 g のカセイカリを触媒として室温で 0.5~1 時間反応させる。つぎに反応物を 40°C 以下で 10 mmHg 程度の減圧濃縮を行い、メタノールの大半を除去する。さらに、これを加温酢酸エチルに溶解し、不溶解残留物をろ過除去後、ドライアイスにより冷却、2度再結晶を行う。収率 85%、ケルダール法による窒素%, 13.5 (理論 13.9), mp 65°C。なお、ヨウ素法によるメチロール基の定量も満足すべき結果を示す。

2.1.2 アクリル酸エチル (EA), アクリロニトリル (AN) 常法により精留、精製した。

† 本研究を「繊維処理剤に関する研究 (第11報)」とする。

* 工業技術院繊維工業試験所：横浜市神奈川区沢波。

1) 鴨川, 工化 61, 1024 (1958)。

2) 鴨川, 工化 61, 1298 (1958)。

3) H. Feuer, U. E. Lynch, J. Am. Chem. Soc. 75, 5027 (1953)。

2.1.3 ポリビニルアルコール (PVA) 市販品 (DP 1200)

2.1.4 アルキル硫酸エステルソーダ (SAS) エタノールにより再結晶して使用した。

2.2 実験方法

実験方法は、従来同様内容 100 ml の三つ口フラスコにカキマゼ機、冷却器を付し 70°C の恒温槽中で行ったが、MAM のメチロール基の縮合反応による、エマルジョンのゲル化を防止するために、リン酸系緩衝液で反応系の pH を 7 に調節して重合を行わせた。重合率 5% 以内で飽和ボウ硝水によりエマルジョンを凝析、ケルダール法による窒素分析より初期ポリマー組成を算出した。また水層、油層の組成は既報¹⁾ と同様の方法で求めた。

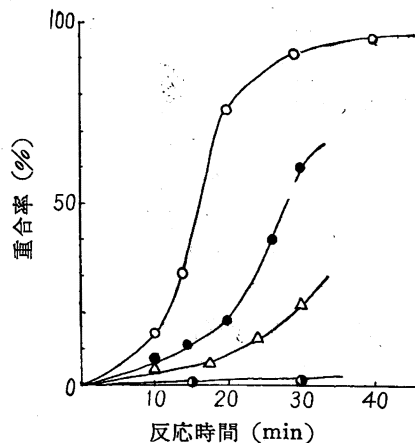


図1 重合率-時間曲線 (I) MAM-EA 系

○ モノマー中の MAM 0.0937, モノマー濃度 30%, PVA 5%, KPS 0.1%
● モノマー中の MAM 0.0937, モノマー濃度 30%, SAS 5%, KPS 0.1%
△ モノマー中の MAM 0.0937, モノマー濃度 48.8%, PVA 5%, KPS 0.1%
● モノマー中の MAM 0.0937, モノマー濃度 30%, SAS 5%, KPS 0.03%

3 実験結果

および考察

3.1 重合率-時間曲線

MAM-EA 系においては代表的な重合率-時間曲線は図1のようになる。またこの場合のポリマー組成は図2のようになる。

一方、MAM-AN 系では図3のようになりモノマーが水層に完溶である場合と油層が残存する場合とではいちじるしくその形が異なる。

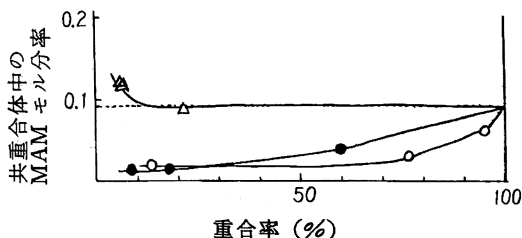


図2 初期共重合体組成と重合率の関係 MAM-EA 系

この場合、図 1, 3 は、いずれも Smith-Ewart 理論⁴⁾にしたがうような直線部分が認められ、乳化重合は油層および水層におけるモノマーがポリマー粒子に可溶化、吸着するか、いずれにしてもポリマー-モノマー粒子で生長反応が行われるように思われる。

3・2 初期共重合体組成におよぼすかきまぜの影響

MAM のような水溶性モノマーを 1 成分とする乳化共重合においては、水層、油層の両層より共重合体粒子に対しモノマーの拡散が行われるため、その初期組成はいちじるしくかきまぜ等の物理的条件の影響を受けることが認められる。今、この関係を MAM-EA 系についてみれば、図 4 のようになる。

すなわちかきまぜ速度が増大するにつれて、最初生成したエマルジョンポリマー粒子に対する油層の接触性が向上し、共重合体は、EA 成分に富み、MAM 成分が減少するように思われる。一方、SAS を使用した場合はモノマー (EA) のミセル可溶化、乳化等により静置の場合でも相当ポリマー粒子に対する EA の拡散性が良好なため、それほど影響は大でないようであり、rpm の増大とともに油層組成よりの理論値に近づく傾向が認められる。

3・3 単量体組成の影響

図 5, 6 にエタノール中およびジメチルホルムアミド中における溶液重合の結果を示す。

この場合 r_1, r_2 はいずれの場合も 1 に近く、まず良好な共重合性を示す。一方、MAM-EA 系の乳化共重合では従来の結果¹⁾とは異なり図 7 のようになり、単なる膨潤性の差のみでは説明し難い。すなわち、モノマー組成 MAM

30~50% 付近において極大値が認められるが、この付近においてエマルジョン状態は消失し、これ以上では溶液状態となる点を考えれば、 r_1, r_2 の値が極大点の前後で本質的に異なるのではないかと考えられる。また AN については図 8 に示すが、油層の存在しない 10% モノマー濃度程度では均一系溶液重合の曲線上

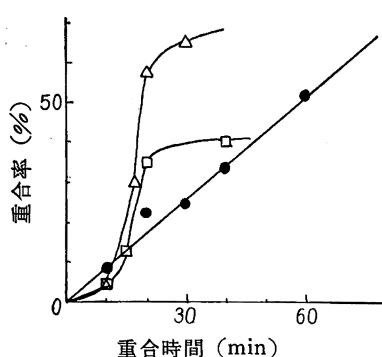
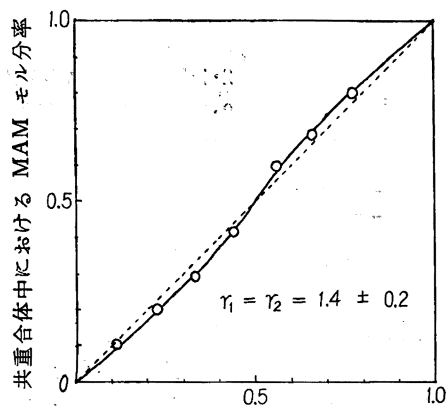


図 3 重合率-時間曲線 (II) MAM-AN 系

● モノマー中の MAM 0.154, 10% モノマー, 0.3% KPS
□ " 0.249, 20% " " "
△ " 0.154, 25% " " "



単量体中における MAM モル分率

図 5 エタノール中における溶液共重合 (MAM-EA)

3% モノマー, 5% モノマー BPO, 70°C

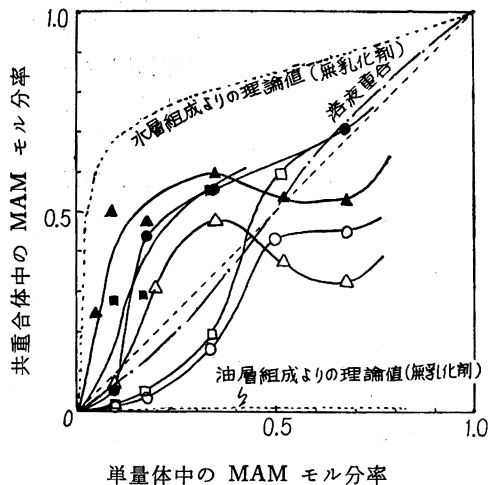


図 7 単量体組成の影響 (I) MAM-EA 系

無乳化剤 {△かきまぜ 5% SAS {○かきまぜ
5% PVA {□かきまぜ 5% SAS {●静置
5% PVA {■静置

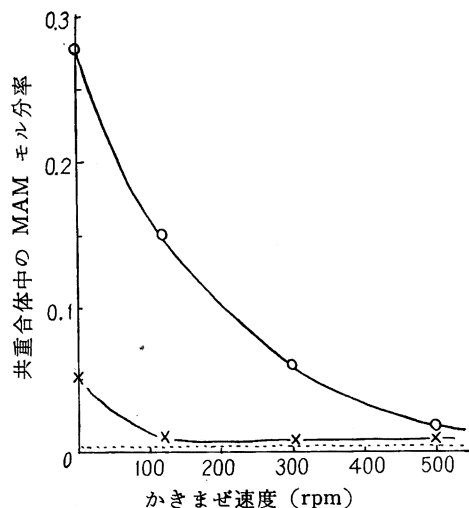


図 4 初期共重合体組成におよぼすかきまぜの影響 (MAM-EA)

30% モノマー ○ PVA 5%/モノマー
× SAS " "
点線 油層組成よりの理論値 (PVA)

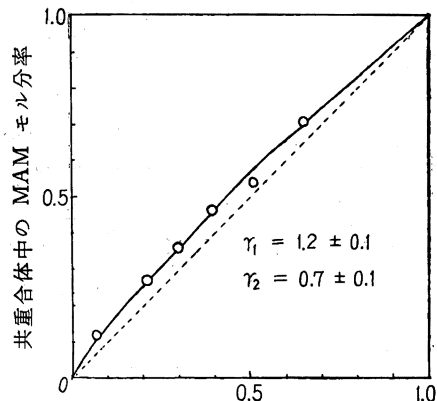


図 6 DMF 中における溶液共重合 (MAM-AN)
30% モノマー, 5% モノマー BPO, 70°C

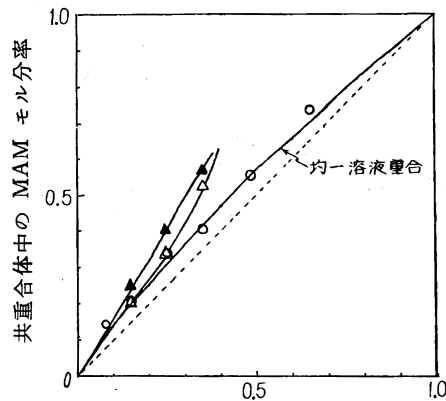


図 8 単量体組成の影響 (II) MAM-AN 系

○ 10% モノマー, △ 25% モノマー, かきまぜ
▲ 25% モノマー, 静置

にデータは大略乗るように思われる。したがってこの場合は生成エマルジョンポリマー粒子に対する水層よりの両モノマーの拡散、吸着能は大略相等しいと考えてよいようである。

3・4 単量体濃度の影響

当然のことながら図 9 においてはモノマー濃度増大とともに共重合体中の MAM 量は増大する。

一方、AN の場合は激しくかきまぜ¹⁾るときは図 10 に示すよ

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

うにモノマー濃度の影響は少なくほぼ均一重合系の場合に近い組成を与えるが、静置の場合は油層とポリマー粒子との接触性が小であるため、水層組成より均一重合にしたがうとした値に近い値となる。なお 10% 程度以下では油層が存在しないためほぼ一定値を与える。

3.5 乳化剤の影響

予想されるように図 11, 12 においては乳化剤量の増大につれて油層の可溶化、乳化力の増大等によりポリマー中の MAM 成分は減少してくるが、EA の場合は重合体粒子に対し、油層が可溶化能を有するため、むしろ油層組成と関連があり、AN の場合は水層に対する油層の可溶化能の大きいことと、ポリマー粒子に対する油層の可溶化能が乏しいため、むしろ水層組成に近い結果を与える。

そして静置の場合でも相当油層よりポリマー粒子に対する拡散が行われることが、図 10 の結果とあわせ考えて推察される。

(昭和 33 年 11 月, 化学関係学会連合秋季研究発表会講演)

本研究に対し、御教示賜わった東京大学祖父江教授に深謝する。

※1 各図におけるかきまぜの記号は図 4 における 500 rpm 以上の初期ポリマー組成が大略一定値に達した場合である。

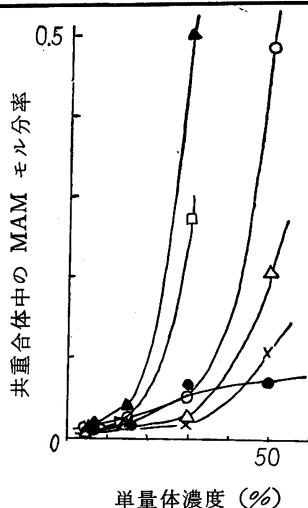


図 9 単量体濃度の影響 (I) MAM-EA 系

モノマー中の MAM 0.0937, 70°C

無乳化剤 {●かきまぜ 置 5% PVA {△かきまぜ 置
5% SAS {×かきまぜ 置 ○かきまぜ 置

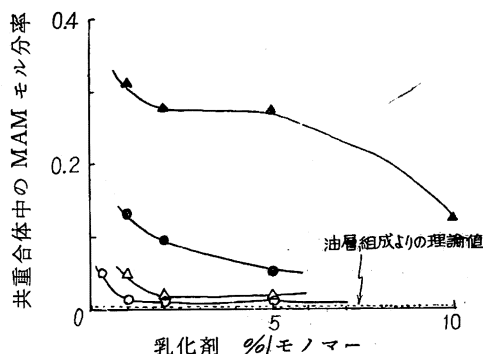


図 11 乳化剤量の影響 (I) MAM-EA 系

モノマー中の MAM 0.0937, 30% モノマー

SAS {○かきまぜ 置 PVA {△かきまぜ 置

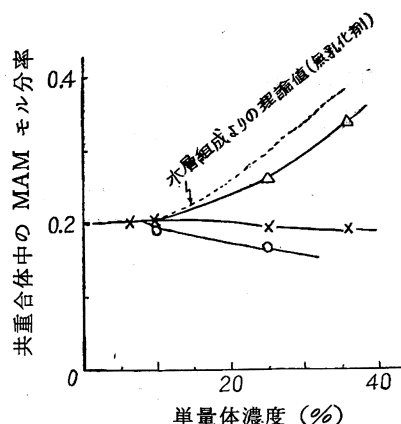


図 10 単量体濃度の影響 (II) MAM-AN 系

モノマー中の MAM 0.154, 70°C

無乳化剤 {×かきまぜ 置 5% PVA ○かきまぜ 置

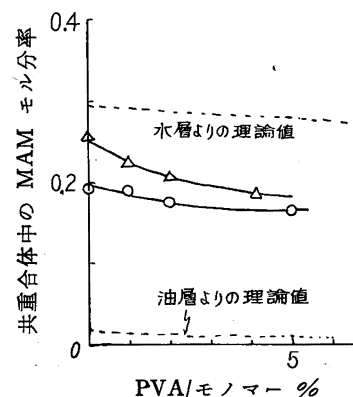


図 12 乳化剤量の影響 (II) MAM-AN 系

モノマー中の MAM 0.154, 25% モノマー
△静置 ○かきまぜ

アクリル酸ブチルとアクリロニトリル共重合体の可塑性†

(昭和 34 年 4 月 3 日 受理)

立道 秀麿・鈴木 重成*

アクリル系合成ゴムの可塑性に関する一般的な諸因子をムーニ粘度計, ウィリアムス可塑性計で検討した。共重合組成比, 分子量, 素練りの影響を, ムーニ粘度曲線の形状, $[\eta]$, k' , ゲル量からみると, 緻密なゲル構造はないが, 分子相互間のからまりが存在するものと思われる。ムーニ粘度と $[\eta]$, およびウィリアムス可塑性との間には, 比例関係が認められた。Scott の n 値でみると, 未素練りゴムは, 非ニュートン流動であるが, 低温で素練りするとニュートン流動に近づいた。十分素練りされた可塑性計粘度 (90~140°C) から, 見掛けの流れの活性化エネルギーを求めると, 14.2 kcal/mol であった。

1 緒 言

生ゴムの可塑性は, 混練操作ならびに成型, 押出, カレンダー等の加工におよぼす重要な因子である。天然ゴム, その他の合成ゴムについてはすでに多くの報告があるが, アクリルゴムの可塑性については, ほとんど知られていない。実際のゴムの加工性を支配する因子は, レオロジーの面からみると複雑であるが, 通常

可塑性を比較, あるいは管理する場合には, 可塑性計で測定された相対的な値で示される。可塑性計としては, 押出型, 平行板圧縮型, 回転円盤型等があり, 実際には, グッドリッチ可塑性計, ウィリアムス可塑性計, あるいはムーニ粘度計等が多く使用されている。

本報告では, アクリル酸ブチル (BA) と, アクリロニトリル (AN) 共重合体の可塑性をウィリアムス可塑性計とムーニ粘度計によって測定し, 極限粘度 $[\eta]$, k' との相互関係, ならびにポリマーの構造, 素練りの影響等について検討したので報告する。

† 本研究を「アクリルゴムに関する研究 (第 5 報)」とする。

* 東亜合成化学工業株式会社研究所: 名古屋市港区昭和町。