HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アクリロニトリルとβ-スチレンスルホン酸ナトリウムおよびβ-スチレンスルホンアミドの共重合
Author(s)	横田, 和明; 富永, 信; 高田, 善之
Citation	北海道大學工學部研究報告, 47, 131-140
Issue Date	1968-03-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40861
Type	departmental bulletin paper
File Information	47_131-140.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

アクリロニトリルとβ-スチレンスルホン酸ナトリウムおよびβ-スチレンスルホンアミドの共重合

横田和明*
富永信*
高田善之*

(昭和42年11月29日受理)

Copolymerization of Acrylonitrile with Sodium β-Styrene Sulfonate and β-Styrene Sulfonamide

Kazuaki YOKOTA
Makoto TOMINAGA
Yoshiyuki TAKATA

(Received November 29, 1967)

Abstract

The copolymerization of acrylonitrile with sodium β-styrene sulfonate initiated by potassium persulfate-sodium bisulfite in an aqueous solution and copolymerization with β-styrene sulfonamide initiated by azobisisobutyronitrile in N, N-dimethylformamide solution were reported. The copolymer compositions were determined from the nitrogen analyses for acrylonitrile-sodium β-styrene sulfonate copolymers and sulfur analyses for acrylonitrile-β-styrene sulfonamide copolymers. The monomer reactivity ratios (MRR) for these monomers were evaluated by the Fineman-Ross method. The results obtained are as follows:

Acrylonitrile (M_1)-Sodium β-styrene sulfonate (M_2) (at 45°C)

$r_1 = 6.1$ $r_2 = 0.16$

Acrylonitrile (M_1)-β-Styrene sulfonamide (M_2) (at 60°C)

$r_1 = 13.0$ $r_2 = 0.01$

From the MRR values Alfrey-Price Q and e values for sodium β-styrene sulfonate were calculated to be $Q=0.10$ and $e=1.22$. The values for β-styrene sulfonamide are $Q=0.41$ and $e=2.62$.

The infrared spectra of copolymers were obtained by using Hitachi EPI-G 1 spectrophotomer and it was found that the infrared spectra in the 1600～2500 cm^{-1} vary according to the copolymerization with β-styrene sulfonyl derivatives. Although its reproducibility is poor, the adsorption band at 2050 cm^{-1} which is due to keteneimine linkage is obtained from acrylonitrile-sodium β-styrene sulfonate copolymers. On the other hand,

* 合成化学工学科 高分子化学講座

the band at 1665 cm^{-1} which is due to the C=N linkage is always observed in acrylonitrile-β-styrene sulfonamide copolymers. The above evidence suggests that the penultimate effect of β-styrene sulfonyl derivatives might have some influence on the structure of acrylonitrile units in copolymers.

1. 緒　　言

アクリロニトリルの重合物は合成繊維原料として重要なものであり，繊維の改質を目的として各種のモノマーと共重合が行なわれている。β-スチレンスルホン酸ナトリウム[1]，β-スチレンスルホンアミドについてもこのような目的に添っての研究はなされているが，1,2-ジ置換エチレンとしてのこれらのモノマーの重合性については知られていない。

1,2-ジ置換エチレンあるいは内部オレフィンと呼ばれる二重結合が内部にあるようなモノマーは重合の生長反応の遷移状態において置換基相互間の立体障害のため，一般にラジカル機構による単独重合の困難なことが知られている[2]。しかしこのようなモノマーでも極性効果が十分に強調される場合にはカチオン機構やアニオン機構による単独重合が可能である。例えばβ-メチルスチレンはカチオン重合性を[3]，β-ニトロスチレンはアニオン重合性[4]を有する。ラジカル機構による単独重合の困難な1,2-ジ置換エチレンもラジカル共重合は可能で，特に1,2-ジ置換エチレンを一成分とする共重合では，例えば無水マレイン酸のように交互共重合体を与える多くの系が知られている。

本研究では，1,2-ジ置換エチレンとしてのβ-スチレンスルホン酸ナトリウムおよびβ-スチレンスホンアミドの重合性を知るためにアクリロニトリルと共重合を行ない，これらのモノマーの重合性と置換基の影響を検討した。

2. 実 験 方 法

2-1 試　　薬

a) アクリロニトリル (AN)

ANは旭化成工業株式会社より提供された。重合に使用するには5%カセイソーダ水溶液，5%硫酸水溶液および水で順次洗浄し，塩化カルシウム上で乾燥したのち窒素下で2回蒸留した。

b) β-スチレンスルホン酸ナトリウム (SSS)

F. G. Bordwellらの方法[6]に従い，スチレンに無水硫酸とジオキサンの付加化合物を作用させて，スルホン化を行ない，これをカセイソーダで中和して合成し，エタノール-水系から2回再結晶した(収率55%)。

c) β-スチレンスルホンアミド (SSA)

SSSに塩化チオニルを作用させてβ-スチレンスルホニルクロリド[6]とし，これをベンゼンに溶解して，炭酸アンモニウムを加えて加熱還流した。析出物を口別，水洗し，乾燥後エタノ

ールから再結晶して mp 139～142°C の SSA を得た (収率 58%)。

d) ジメチルホルムアミド (DMF)

DMF は日東化学株式会社より提供された。DMF に 1/3 量のベンゼンを加え蒸留し，まず DMF に含有する水を共沸蒸留によって留去し，その後窒素下で 2 回蒸留した。

e) そ　の　他

過硫酸カリウム，亜硫酸水素ナトリウムおよびアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は市販品をそのまま用いた。

2-2 共　重　合

a) AN と SSS の共重合

SSS は水溶性で，AN も 40°C における水への溶解度が 7.9 であるから過硫酸カリウム-亜硫酸水素ナトリウムのレドックス系開始剤による水溶液重合を行なった。

硬質ガラスアンプル中にモノマー，水，開始剤を仕込み，約 1 分間窒素ガスを流して窒素置換した後封管して，45±0.1°C の恒温槽中で重合した。重合条件は Table 1 に付記する。所定時間重合後，生成した重合物の水溶液を Visking 社製のセロハン膜へ移して透析し，未反応モノマーと開始剤からの硫酸塩を除去した。充分に透析した共重合物の水溶液を大量のメタール中に沈殿させ，口別し，減圧下で乾燥した。SSS の仕込みモノマー組成が 40% 以上では生成する共重合物は水に対する溶解度を増すためにメタノールから沈殿しなくなった。そこで透析後の水溶液をそのまま蒸発乾固して共重合物を得た。

b) AN と SSA の共重合

SSA は水に不溶性なので，DMF を溶媒とし，開始剤に AIBN を用いて溶液重合を行なった。

硬質ガラスアンプルにモノマー，溶媒，開始剤を仕込み，冷媒中で減圧窒素置換を繰返した後封管して 60±0.1°C の恒温槽中で重合した。重合条件は Table 2 に付記する。所定時間重合後，生成した重合物を大量のメタノール中に沈殿させ，口別し，さらにメタノールで数回洗浄したのち減圧下で乾燥した。

2-3 共重合体組成の分析

AN-SSS 共重合体の組成は Kjeldahl 法[7] により窒素分析を行ない，共重合体中の AN 構造単位を定量して決定した。AN-SSA 共重合体の組成は Schöniger フラスコ燃焼法[8] によりイオウ分析を行なって SSA 構造単位を定量して決定した。

2-4 共重合体の構造の検討

共重合体の赤外吸収スペクトルを日立 EPI-G 1 型分光器により KBr 錠剤法で測定して行なった。

3. 結果および考察

3-1 AN-SSS 共重合結果

モノマーの仕込み組成と重合時間，重合率，生成した共重合体の窒素分析値および共重合体組成を Table 1 に示す。

Kjeldahl 法による窒素分析値はポリアクリロニトリルの分解率が 95.0% であったので，各分析値を分解率 95.0% として補正した値である。SSS の仕込み組成が 20% までの共重合では生成する共重合物の溶解性が小さいために，重合水溶液はわずかに白濁するが，AN の単独重合のように重合物が沈殿して不均一になるようなことはなかった。SSS の仕込み組成が 25% 以上の共重合では生成する共重合体の溶解性が増すために白濁しなかった。SSS の仕込み組成が増すとともに重合速度は著しく低下した。

Table 1. Copolymerization of acrylonitrile and sodium β-styrene sulfonate (SSS)

SSS in the monomer feed (mole %)	Conversion (wt. %)	Time of the runs (min.)	Copolymer	
			Nitrogen (%)	SSS (mole %)
10	3.1	20	23.90	2.7
20	3.6	15	22.39	4.4
25	2.2	60	22.40	4.5
30	3.8	120	19.85	5.3
35	2.8	120	19.13	8.9
40	4.5	180	18.54	9.8
50	3.0	270	15.42	15.4
60	2.3	330	13.60	19.7
70	1.0	480	9.05	33.1
80	0.4	480	6.81	42.6

Copolymerization conditions: Monomer 0.9 mole/ℓ, $K_2S_2O_8$ 1.0×10^{-2} mole/ℓ, $NaHSO_3$ 1.0×10^{-2} mole/ℓ at 45°C.

Table 2. Copolymerization of acrylonitrile and β-styrene sulfonamide (SSA)

SSA in the monomer feed (mole %)	Conversion (wt. %)	Time of the runs (min.)	Copolymer	
			Sulfur (%)	SSA (mole %)
10	11.0	60	0.96	1.6
20	10.1	90	1.06	1.8
30	8.3	120	1.78	3.2
40	3.4	120	3.03	5.7
50	7.6	180	3.18	6.2
60	3.6	240	3.62	7.7
70	2.2	300	5.39	11.4
80	1.8	960	8.63	22.0

Copolymerization conditions: Monomer 2.0 mole/ℓ, AIBN 2.0×10^{-2} mole/ℓ at 60°C

3-2　AN-SSA 共重合結果

各仕込み組成における重合時間と重合率およびイオウの分析値と共重合組成を Table 2 に示す。

SSA の仕込み組成が増しても共重合体中の SSA 含量の増加は小さく，重合速度は著しく低下した。このことは SSA モノマーのラジカルへの付加速度が非常に小さいことを示している。

3-3　モノマー反応性比 (MRR)

各共重合組成値から Fineman-Ross 法[9] によってモノマー反応性比を求めた。

ラジカル共重合では，仕込みモノマーのモル比 $[M_1]/[M_2]$ と生成した共重合体の組成比 $[m_1]/[m_2]$ との間には低重合率の時 (1) 式が成立する。

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1]+[M_2]}{[M_1]+r_2[M_2]} \qquad (1)$$

Fineman-Ross 法では $[M_1]/[M_2]=F$, $[m_1]/[m_2]=f$ とおいて (1) 式を次のように変形する。

$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1\frac{F^2}{f} - r_2 \qquad (2)$$

Table 1 および Table 2 の実験値を (2) 式によってプロットし，直線回帰法で直線を求めた

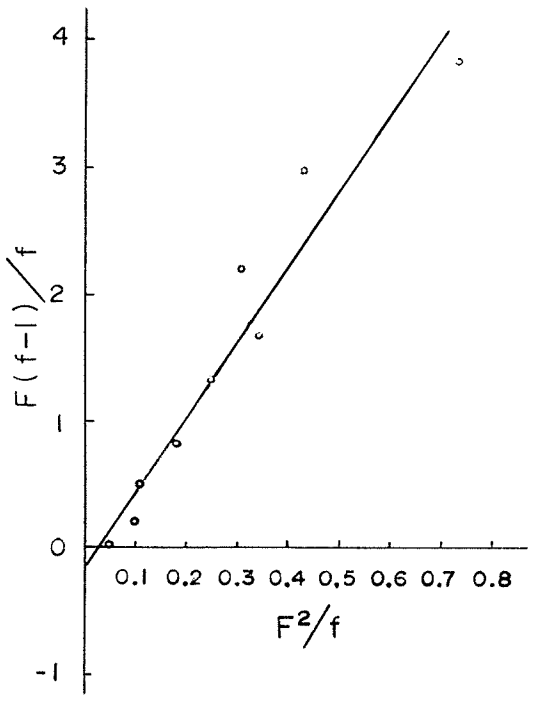


Fig. 1. Fineman-Ross plot for the copolymerization of acrylonitrile (M_1) with sodium β-styrene sulfonate (M_2).

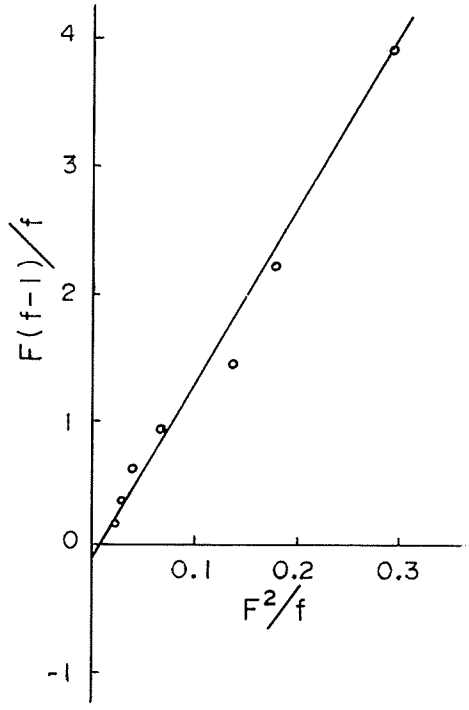


Fig. 2. Fineman-Ross plot for the copolymerization of acrylonitrile (M_1) with β-styrene sulfonamide (M_2).

のが Fig. 1, 2 である。

この時 AN を M_1, SSS および SSA を M_2 とした。モノマー反応性比は直線の勾配から r_1 を，切片から r_2 を得た。

AN-SSS 共重合系

$$r_1(\mathrm{AN}) = 6.1 \qquad r_2(\mathrm{SSS}) = 0.16$$

AN-SSA 共重合系

$$r_1(\mathrm{AN}) = 13.0 \qquad r_2(\mathrm{SSA}) = 0.01$$

実験値およびこれらの MRR 値を用いて計算したモノマー組成曲線を Fig. 3, 4 に示す。

1, 2-ジ置換エチレンを一成分とする共重合では一般に単独重合しないことから $R_{22}=0$ 即ち $r_2=0$ となり，モノマー組成曲線で共重合体中の m_2 の組成は 50% 以上にはならないと考えられている[2]。しかし 1,2-ジ置換エチレンでも $r_2 \neq 0$ となる例も知られている。AN-SSS 共重合系および AN-SSA 共重合系ではいずれも $r_2 \neq 0$ であり，したがって $k_{22} \neq 0$ を意味し，共重合体の連鎖中には SSS あるいは SSA ラジカルに同種のモノマーが付加して SSS および SSA 単位の連なりの生成する可能性がある。

SSS と SSA の AN に対する反応性を比較すると，r_1 については AN-SSA 系が大きく，r_2 については AN-SSS 系が大きいことか SSS の方が SSA より反応性が大きい。これは AN-SSS 系では水を溶媒とし，AN-SSA 系では DMF を用いているので，前者の系では SSS と

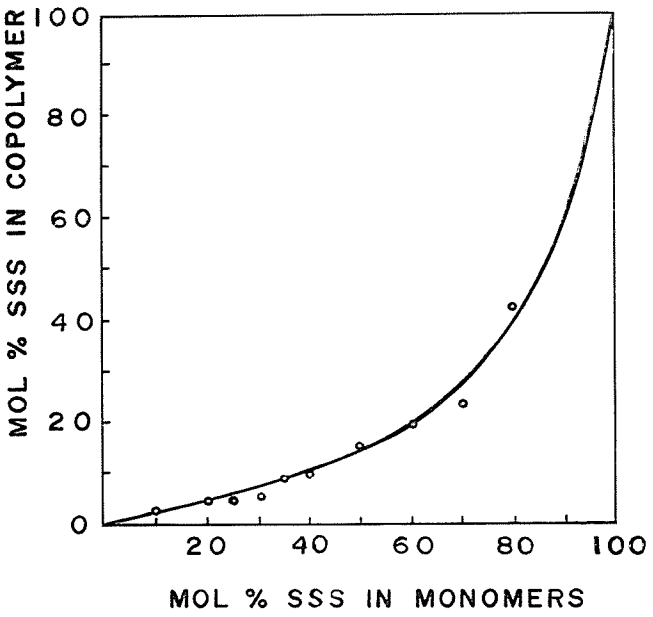


Fig. 3. Feed-coplymer plot for acrylonitrile, sodium β-styrene sulfonate. The curve is for $r_1=6.1$, $r_2=0.16$.

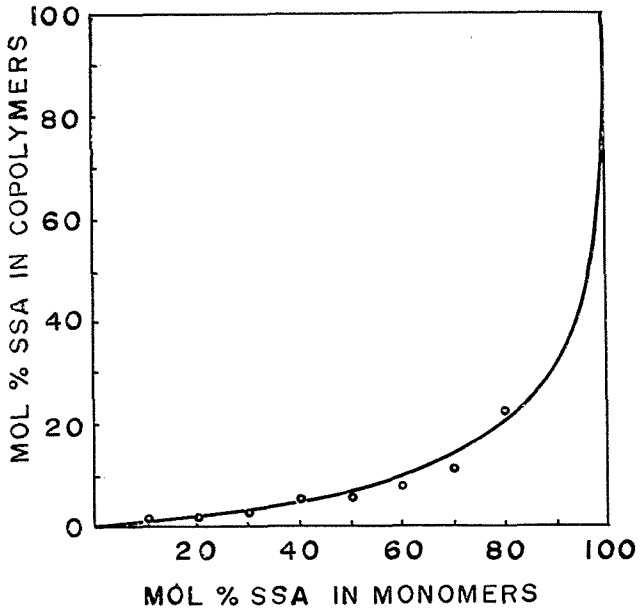


Fig. 4. Feed-coplymer plot for acrylonitrile, β-styrene sulfonamide. The curve is for $r_1=13.0$, $r_2=0.01$.

AN との水に対する親和性が非常に異なり，SSS の親和性の強さが反応性を増大しているものと考えられる。

AN-SSS 系，AN-SSA 系の MRR 値および AN に対する $Q_1(=0.6)$, $e_1(=1.2)$ 値から (3), (4) 式を用いて SSS および SSA に対する Alfrey-Price の Q, e 値を求めた。

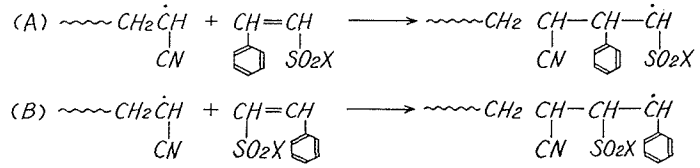
$$e_2 = e_1 \pm (-\ln r_1 r_2)^{\frac{1}{2}} \qquad (3)$$

$$Q_2 = \frac{Q_1}{r_1} \exp\left\{-e_1(e_1-e_2)\right\} \qquad (4)$$

SSS : $Q_2 = 0.10$　　$e_2 = 1.22$

SSA : $Q_2 = 0.41$　　$e_2 = 2.62$

SSS および SSA は 1,2-ジ置換エチレンであるから重合の生長反応ではスルホン誘導体としての付加形式 (A) とスチレン誘導体としての付加形式が可能である。



いずれの付加形式をとるかを考察するために SSS および SSA の Q, e 値と構造類似の他のモノマーの Q, e 値[10] を Table 3 に示す。

Table 3. Q and e values for sodium β-styrene sulfonate, β-styrene sulfonamide and other monomers containing sulfonyl group.

Monomer	Q	e
Sodium β-styrene sulfonate	0.10	1.22
β-Styrene sulfonamide	0.41	2.62
Styrene	1.0	−0.8
Sodium vinyl sulfonate	0.064	0.41
Sodium p-styrene sulfonate	2.49	−0.59
p-Styrene sulfonamide	1.62	0.37

Q 値というのは一定のラジカルにモノマーが付加する時の共役安定性に関係する値であり，e 値は置換基が二重結合におよぼす電子密度に比例する値と見做せるから，SSS および SSA の Q 値はいずれもスチレン誘導体としては小さく，スルホン誘導体としては適当である。SSA の e 値はビニルモノマーの e 値の系列から見ると大きすぎるが，SSS の e 値とともにスルホン誘導体としての電子吸引効果の強い作用を示している。したがって SSS および SSA はいずれもスルホン誘導体としての反応性を有し，(A) の付加形式をとるものと推定される。

3-4 AN-SSS 共重合体の構造の検討

AN-SSS 共重合体の赤外吸収スペクトルを Fig. 5 に示す。

2200 cm^{-1} の吸収は AN に由来する $\nu_{C\equiv N}$ であり，1200 cm^{-1} の吸収は SSS に由来する $\nu_{SO_2(asym)}$，1050 cm^{-1} の吸収は $\nu_{SO_2(sym)}$ に帰属される。

AN と SSS の共重合を行なった後，重合溶液を透析せずに，ただちに大量のメタノールに沈殿すると共重合物には開始剤からの硫酸塩が混入するが，これをそのまま乾燥して赤外吸収スペクトルを測定すると 2200 cm^{-1} の $\nu_{C\equiv N}$ の他に 2050 cm^{-1} に吸収が現われた。この吸収は共重合を行なっている状態からすばやく共重合物を沈殿しなければ現われず再現性が悪い。2200 cm^{-1} と 2050 cm^{-1} の吸収強度は共重合体中の SSS の組成に関係して変化し，SSS の含量が増加すると 2050 cm^{-1} の吸収強度が相対的に強くなった (Fig. 6)。2050 cm^{-1} の領域の吸

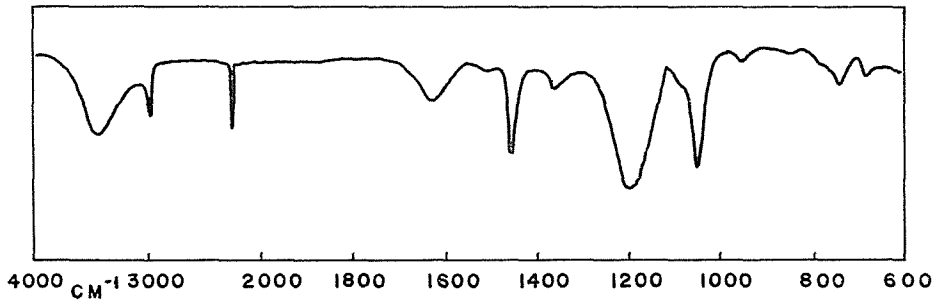
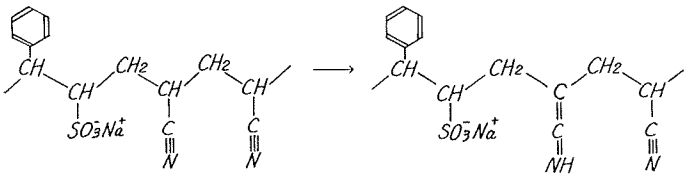


Fig. 5. Infrared spectrum of acrylonitrile-sodium β-styrene sulfonate copolymer: 4.4% SSS.

収は AN を低温で X 線[11] や γ 線[12] によって重合した時に現われ，ケテイミン構造 -C=C=N- に帰属されている。又，ポリアクリロトリルのアルカリによる着色の過程でもケテイミン構造の生成[13] が考えられている。しかし AN ラジカル重合や共重合の過程でケテイミン構造が生成した例は報告されていない。この AN-SSS 共重合体の場合には生成構機は明らかではないが，共重合体中の SSS の含量とともに 2050 cm^{-1} の吸収強度が増すことから SSS 構造単位の隣接基効果によってニトリル基がケテイミン構造へ変化したものと考えられる。



3-5　AN-SSA 共重合体の構造の検討

AN-SSA 共重合体の赤外吸収スペクトルを Fig. 7 に示す。

この場合も 2250 cm^{-1} の吸収は AN に由来する $\nu_{C=N}$ であり，1340 cm^{-1} の吸収は SSA に由来する $\nu_{SO_2(asym)}$，1150 cm^{-1} の吸収は $\nu_{SO_2(sym)}$，それに 3380 cm^{-1} と 3260 cm^{-1} は ν_{N-H} に帰属される。

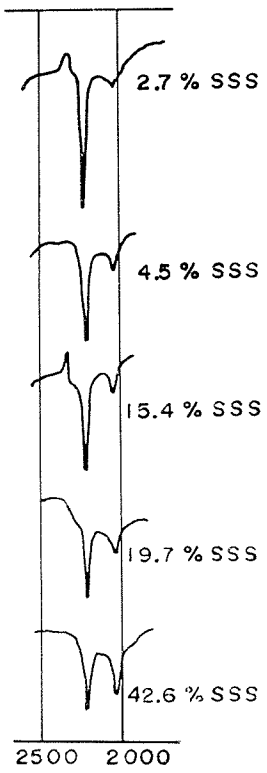


Fig. 6. Infrared spectra of acrylonitrile-sodium β-styrene sulfonate copolymer in the 2000～2500 cm^{-1} region.

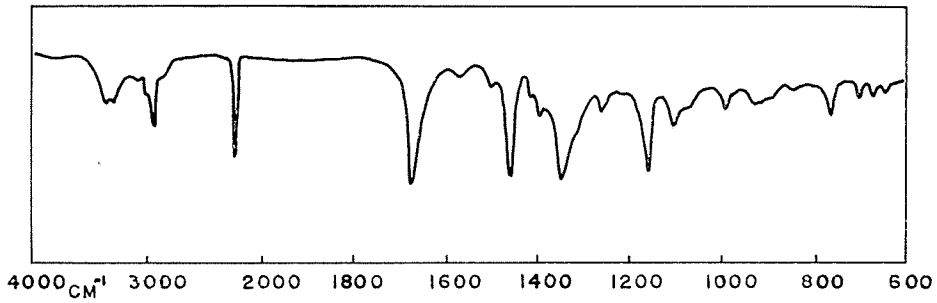
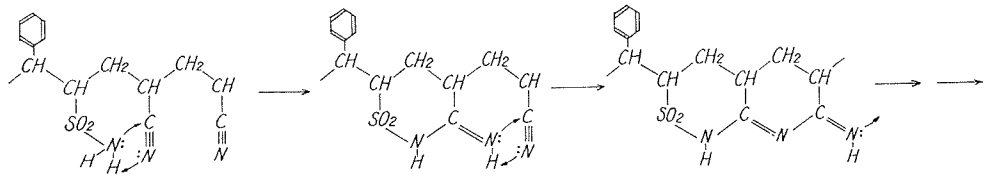


Fig. 7. Infrared spectrum of acrylonitrile-β-styrene sulfonamide copolymer: 7.7% SSA.

1665 cm^{-1} の吸収はいずれのモノマー単位からも期待されない。1660～1670 cm^{-1} の領域には AN を −78°C で γ 線により重合したポリマー[12]，AN を 2.5% のアクリル酸と共重合したポリマー[14]，およびポリアクリロニトリルを熱処理したとき[16] などに吸収が現われ，いずれの場合もポリマーの環化反応によって生成した C=N 結合の $\nu_{C=N}$ に帰属されている。したがっ

てこの AN-SSA 共重合体の場合には，1665 cm^{-1} の吸収強度と共重合体中の SSA の組成との間に定量的関係を見い出せなかったが，SSA のスルホンアミド基の隣接効果により次の反応が容易に進行し，AN 単位のニトリル基が二次的に C=N 結合へ変化したものと考えられる。



以上の結果，AN-SSA 共重合系それに AN-SSS 共重合系いずれの場合にも，SSA, SSS はスルホン誘導体としての付加型式をとることにより，スルホン基が隣接のニトリル基と 6 員環構造によって立体的に反応し易い位置を占め，共重合体中の AN 単位の構造に影響を与えている。

参 考 文 献

1) Toyo Rayon Co.: Brit., 981, 678 (1965).
2) T. Alfrey, J. J. Bohrer and H. Mark: Copolymerization (Intersci. Publs).
3) H. Staudinger and E. Dreher: Ann., 517 (1935), p. 73.
4) 村橋・野桜: 化学増刊 13 (1964), p. 49 (化学同人).
5) C. Walling: J. Am. Chem. Soc., 70 (1948), p. 1537.
6) C. S. Rondestvedt and F. G. Bordwell: Org. Synth., 4 (1963), p. 846.
7) 日本薬局方註解, p. 352 (南江堂).
8) H. Soep and P. Demoex: Microchim. J., 4 (1960), p. 77.
9) M. Fineman and S. D. Ross: J. Polymer Sci., 5 (1950), p. 269.
10) L. J. Young: J. Polymer Sci., 54 (1961), p. 411.
11) C. S. H. Chen, N. Colthup, W. Deichert and R. L. Webb: J. Polymer Sci., 45 (1960), p. 247.
12) Y. Tsuda: Bull. Chem. Soc. Japan, 34 (1961), p. 1046.
13) J. R. McCartney: Mod. Pl., 30 (1953), 11, p. 118.
14) N. Grassie and J. N. Hay: J. Polymer Sci., 56 (1962), p. 189.
15) W. J. Burlant and J. L. Parson: J. Polymer Sci., 22 (1956), p. 249.