(昭和35年6月9日受理)

放射線による繊維素のグラフト重合

第2報 繊維素-スチレングラフト重合体の酢化反応

東洋紡績株式会社 小林 義 男・山 寺 礼 三
繊維技術研究所RADIATION INDUCED GRAFT COPOLYMERIZATION OF STYRENE TO
CELLULOSE. (II) ACETYLATION OF GRAFT-COPOLYMER OF
CELLULOSE WITH STYRENE

By Yoshio Kobayashi and Reizo Yamadera

(Textile Research Institute, Toyo Spinning Co., Ltd, Katada-cho, Shiga-Pref., Japan.)

It has been known that the graft-copolymer of cellulose with styrene is not soluble homogeneously in any solvent, because the polarity of OH groups of cellulose is counteracted by the polarity of benzene ring attached to polystyrene. Then it is difficult to estimate the true degree of grafting.

The acetylation of the graft-copolymer of cellulose with styrene was envisaged: the reaction proceeds very rapidly and the reaction products are soluble in some solvents. The degree of acetylation is determined by the weight-increase of products and the measurements of infrared spectra. It is noted also that when acetic acid is used as diluent, the reaction proceeds heterogeneously, on the other hand, when benzene is used as a diluent, the reaction proceeds rather homogeneously. When the reaction is carried out in higher concentration of H_2SO_4 , the cellulose part of the graft-copolymer is destroyed by acetolysis and only the polystyrene is extracted.

The enhanced reactivity of the graft-copolymer may be attributed to the increased swelling of the polymer in the treating bath and the accelerated diffusion of the reagents.

(Received June 9, 1960)

1. 緒 言

繊維素-スチレングラフト重合体については幹ポリマーである繊維素と枝ポリマーのポリスチレンの各種溶剤に対する溶解性が著しく相反するために、このグラフト重合体を均一に溶解させる溶剤を見出すことが困難であり、従つてまたグラフト重合体についての分別確認を行なうことが困難と考えられる。今回のグラフト重合体を溶剤可溶性とするために酢化反応について研究を行なった。検討の結果スチレンがグラフトしているために酢化反応は極めて容易に進行することが見出された。酢化反応の進行については重量法と赤外線吸収スペクトルによる分析法によつて調べその結果を対比する。なお酢化反応において反応を過度に進行させる時には幹ポリマーである繊維素の酢酸分解が起こり、適当な処理条件下においては繊維素は全く加水分解をうけ枝ポリマーのポリスチレンのみを抽出することができる。

2. 実験方法

本実験のために使用する繊維素-スチレングラフト重合体は以下のようにして調達される。

(1) 前照射グラフト重合条件

精製したビスコース人絹糸 244 mg 40 本を1%過酸化水素水溶液中に浸せきしてコバルト 60 ガンマー線(線量率 1.06×10^5 r/hr)にて16時間、線量 1.70×10^6 r 照射を行なう。照射後精製した蒸留水にて充分水洗を行なう。ついでこの試料を内容 200 cc のガラス製容器に入れ、メタノール 144 cc、スチレン 40 cc、水 16 cc の混合溶液を添加した後、この容器を真空装置に取付ける。液体窒素で凍結し 10^{-3} mmHg の減圧となし次に融解する。この脱ガス操作を3回繰返した後容器を密栓する。容器は恒温槽中に浸せきして振とうしつつ $50^\circ C$ で3時間加温しグラフト重合を行なわせる。試料を取出し熱ベンゼン中に浸せきしホモポリマーを完全に除去した後メタノールで洗浄し減圧下乾燥を行なう。このようにして得られた試料のグラフト比 $W_g/W_0 = 2.37 \pm 0.03$

である。

(2) 酢化反応条件

上記(1)により調達した繊維素-スチレングラフト重合体を試料として酢化反応を行なわせた。

酢化浴組成

希釈剤 ベンゼンまたは氷酢酸

(元の繊維素重量に対して 30 倍)

酢化剤 無水酢酸 (元の繊維素重量に対して 30 倍)

触媒 濃硫酸 (元の繊維素重量に対して 0.08~0.6 倍)

酢化時の温度 30~50°C

所定時間反応を行なわせた後メタノールを注ぎガラスフィルタにて濾過した。濾液が中性になるまでよく洗浄した後 50°C にて減圧下乾燥した。

なお薬品はすべて特級試薬を使用した。

(3) 酢化割合

酢化度については酢酸繊維素に対して適用される分析法がそのまま適用されないために暫定的に重量増加を測定して酢化割合 $\frac{W_0 + W_A - W_G}{W_0}$ として表示する。

ただし W_0 ; グラフト前の繊維素重量

W_G ; グラフト後の繊維素重量

W_A ; 酢化後の試料重量

この表示の意味は次のように考える。後記の実験結果より示される如く、酢化反応においては繊維素の分解が僅かながら起こると考えられ、酢化度は現在の場合不明であるため反応後の酢酸繊維素の重量と元の繊維素重量との比(酢化割合)を考える。

いま最初の繊維素重量を W_C 、グラフトしたスチレンの重量を W_{st} とすると

$$W_0 = W_C \quad W_G = W_C + W_{st} \quad W_A = plW_C + W_{st}$$

ここに pl は酢化度一定とした場合の元の繊維素に対する酢酸繊維素の重量比を表わす。 l は酢化にあずかる繊維素 OH 基のモル分率、従つて酢化の進行については重量測定から酢化割合 $pl = \frac{W_0 + W_A - W_G}{W_0}$ のみが求められることになる。元の繊維素が分解することなく 100% (すなわち $l=1$) 三酢酸繊維素になるものとするとき $pl=1.78$ である。

3. 実験結果

(1) 希釈剤についての検討結果

希釈剤としてベンゼンおよび氷酢酸を選択しその効果をみる。

処理浴組成 ベンゼンまたは氷酢酸 7.5 g, 無水酢酸 7.5 g, 濃硫酸 0.15 g, 酢化温度 50°C

実験結果を Tab. 1, Fig. 1 に示す。

Fig. 1. The effects of diluents on the degree of acetylation at 50°C.

Tab. 1. 酢化反応に対する希釈剤の効果

(A) ベンゼン溶液 50°C

Acetylation Time	Weight of Graft Polymer	Grafting Ratio	Weight after Acetylation	Degree of Acetylation
hr	W_G	W_G/W_0	W_A	$\frac{W_0 + W_A - W_G}{W_0}$
1.0	0.649	2.66	0.799	1.62
2.0	0.648	2.65	0.791	1.59
4.66	0.648	2.65	0.798	1.62
7.25	0.644	2.64	0.796	1.62
16.0	0.649	2.66	0.784	1.55
24.0	0.664	2.72	0.796	1.54

(B) 氷酢酸溶液 50°C

Acetylation Time	Weight of Graft Polymer	Grafting Ratio	Weight after Acetylation	Degree of Acetylation
hr	W_G	W_G/W_0	W_A	$\frac{W_0 + W_A - W_G}{W_0}$
1.0	0.660	2.70	0.781	1.50
2.0	0.653	2.67	0.770	1.48
4.7	0.640	2.62	0.738	1.40
7.3	0.651	2.67	0.773	1.50
16.0	0.658	2.70	0.806	1.61

- ①ベンゼン、氷酢酸の両場合において酢化反応は50°C 1時間においてほとんど平衡近くまで速やかに進行する。
- ②ベンゼンを希釈剤とする場合には氷酢酸の場合と比較して酢化割合は高い。またこの場合には加熱時間とともに酢化割合は漸時減少の傾向がみられる。
- ③ベンゼンを希釈剤として使用した場合には試料は著し

Tab. 2 酢化温度，触媒量についての検討結果

Conditions for Acetylation					Weight of Graft Polymer	Grafting Ratio	Weight after Acetylation	Degree of Acetylation
Benzene g	Acetic Acid Anhydride g	Sulfuric Acid g	Temp. °C	Time hr	W_G	W_G/W_0	W_A	$\frac{W_0 + W_A - W_G}{W_0}$
7.5	7.5	0.00	50	1.0	0.627	2.26	0.624	0.99
7.5	7.5	0.025	30	1.0	0.636	2.29	0.632	0.98
7.5	7.5	0.022	30	8.0	0.710	2.56	0.849	1.57
7.5	7.5	0.023	50	1.0	0.619	2.23	0.724	1.43
7.5	7.5	0.144	10	24.0	0.619	2.23	0.631	1.05
7.5	7.5	0.153	30	1.0	0.637	2.29	0.641	1.02
7.5	7.5	0.153	30	4.0	0.677	2.44	0.825	1.61
7.5	7.5	0.150	30	8.0	0.669	2.41	0.817	1.61
7.5	7.5	0.149	30	11.7	0.668	2.41	0.812	1.59
7.5	7.5	0.145	30	18.0	0.686	2.81	0.838	1.62
7.5	2.4	0.151	50	1.0	0.616	2.52	0.711	1.39
7.5	7.5	0.149	50	73.0	0.707	2.90	0.497	0.14
7.5	7.5	2.38	50	44.4	0.696	2.85	0.384	0.27

く膨潤した状態で進行し繊維の形態は徐々に失われてゆくが、氷酢酸を使用した場合には酢化反応は繊維状を保ったまま進行する。

(2) 酢化温度，触媒量についての検討結果

酢化温度，触媒量についての検討結果を Tab.2, Fig 2 に示す。

①酢化反応は 30°C においても初期においてほとんど平衡点まで進行し，酢化反応速度およびその見掛けの活性化エネルギーを求めることが困難のように考えられる。酢化反応はグラフト重合体の膨潤と同時に進行するものと考えられる。

Fig. 2. The effects of temperatures on the degree of acetylation.

②硫酸触媒量を低くして酢化を行なう場合には硫酸のグラフト重合体中への拡散速度が律速的と考えられ，上記実験以外には特に検討を行なわなかつた。

③反応初期においてはほぼ平衡値に達した酢化割合 pl の値は硫酸濃度が高く処理時間が長くなるとともに零に近づく，この結果はグラフト重合体からの繊維素の酢酸分解を示すものと考えられる。後記の赤外吸収スペクトルの分析結果によつてもこのことが確認される。

4. 赤外線吸収スペクトル分析結果との対応

繊維素，繊維素-スチレングラフト重合体およびその酢化物について，赤外線吸収スペクトルを測定し，吸収帯の帰属および吸光度を調べた。

赤外分光光度計 Perkin-Elmer Model 13

測定試料は KBr 錠剤法により調達した。

(1) 繊維素-スチレングラフト重合体

繊維素-スチレングラフト重合体の赤外線吸収スペクトルは Fig.3 b. に示す如くであり，繊維素の吸収帯にポリスチレンの吸収帯を重ね合わせたものと同一である。種々のグラフト比の試料について吸光度を求める。注目した主要吸収帯は次の如くである。

- 2.9 μ 繊維素の OH 基の伸縮
- 3.3 μ , 6.2 μ , 9.7 μ , 13.2 μ スチレンのベンゼンリング
- 3.4 μ CH 基の伸縮

上記のうち代表的な吸収帯について吸光度を求めて 2.9 μ における OH 基の吸光度 $D_{2.9}$ との比 i を求め，これとグラフト比との関係を Fig.4 に示す。

Fig. 3. Infra-red spectra for graft copolymer of cellulose with styrene and acetylation product of the graft copolymer.

以上の結果を総括すると次の如くである。

- ① OH 基の吸収はグラフト比が大なるとともに減少してゆくが $D_{2.9}$ は零にならず一定値に近づく。
- ② ベンゼン環に基づく各吸収帯の吸光度比の値はグラフト比が大なると共に飽和値に近づく。
- ③ $i_{13.2}$ とグラフト比 $g+1$ の関係はほぼ次の実験式で表示される。

$$i_{13.2} = \frac{1.10 g - 0.32}{g + 1}$$

$$g = \frac{W_G - W_0}{W_0}$$

- (2) 繊維素-スチレングラフト重合体の酢化物

酢化物の赤外線吸収スペクトルは Fig. 3c に示す如くであり、酢酸繊維素の吸収帯にポリスチレンの吸収帯を重ね合わせたものと同一と考えられる。

注目した主要吸収帯は次の如くである。

- 2.9 μ 繊維素の OH 基の伸縮
- 5.7 μ C=O 伸縮およびエステル結合
- 13.2 μ ポリスチレンのベンゼン環

この場合ポリスチレンの量を基準にとり $D_{13.2}$ と各吸収帯の吸光度 D との比 i を求め前節3において求めた酢化割合とともに Fig. 5 に示す。

以上の結果を総括すると次の如くである。

- ① OH 基の吸光度 $D_{2.9}$ は酢化とともに零に収れんせず酢化は完全には第三次酢酸繊維素まで進行しないことを示す。
- ② $i_{5.7}$ および $i_{13.1}$ の酢酸基の吸収スペクトルは長時間酢化により完全に零となり繊維素の加水分解を示す。この結果ポリスチレンのみが抽出されることが確認される。

5. 考 察

繊維素-スチレングラフト重合体の酢化を行ない、酢化反応の進行を重量変化および赤外線吸収スペクトルにより調べた。本実験結果について考察する。

- (1) 酢化反応の進行に関して重量法と赤外線吸収スペクトルの結果の一致する点は

- ① 酢化反応は反応初期において非常に急速に進行する。

- ② 過剰の硫酸触媒を使用し酢化反応を長時間行なわせるとグラフト重合体中の繊維素は完全に酢酸分解を受け、その結果枝ポリマーと考えられるポリスチレンのみが抽出される。

- (2) 酢化反応の細部の点に関しては重量法および今回行なった赤外線吸収スペクトルの測定法の双方について問題があるため論じられない。酢酸基の定量法に関して

Fig. 4. Relations between grafting ratio and the ratio of optical density for cellulose styrene graft-copolymer.

は今後の検討が必要である。

(3) 繊維素-スチレングラフト重合体の酢化反応が極めて速やかに進行する理由として、グラフト重合体の処理浴中での膨潤性の増大により、試薬の滲透の促進されることが考えられる。なおこれらの点は繊維素の酢化反応における inclusion method と関連して考えられる。

本研究に御指導を賜わり、また本稿の御校閲を賜わった京都大学工学部岡村誠三教授に厚く感謝致します。

文 献

- 1) H. Krässig, E. Schrott; *Makromol Chem.*, 13, 179 (1954)
- 2) 桜田, 坂口, 木村; 織学誌., 14, 896 (1958)

Fig. 5. Relations between acetylation time and the ratio of optical density of reaction products.