(昭和38年7月9日受理)

$\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_8^{--}$ 系開始剤によるメタクリル酸メチルの セルロースへのグラフト重合

日本レイヨン株式会社 大淵 覚・吉武郁之輔
総合研究所 常田隆博・前田裕志

GRAFTING OF METHYLMETHACRYLATE ONTO RAYON USING $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_8^{--}$ SYSTEM AS INITIATOR

By Satoru Obuchi, Ikunosuke Yoshitake, Takahiro Tsuneda and Hiroshi Maeda
(Nippon Rayon Co., Ltd., Research Institute, Uji-City, Kyoto, Japan)

It is well known that Ce^{+4} initiates the graft polymerization of various vinyl monomers onto cellulose.

We have found that the redox system consisted of Ag^+ and $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ also initiates the grafting onto cellulose easily in aqueous system at room temperature.

In the present report, the rate of grafting of methylmethacrylate (MMA) onto rayon has been studied using various amount of AgNO_3 and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

The results obtained are as follows;

- 1) When the concentration of MMA remains constant, both the initial rates of total polymerization and grafting are determined by $[\text{Ag}^+] \times [\text{S}_2\text{O}_8^{--}]$.
- 2) At the concentration of initiator between 0.02 and 2.5 (m. mol/100 cc), although the rate of total polymerization is roughly proportional to $([\text{Ag}^+] \times [\text{S}_2\text{O}_8^{--}])^{1/2}$, the rate of grafting is proportional to $[\text{Ag}^+] \times [\text{S}_2\text{O}_8^{--}]$.
- 3) The efficiency of grafting is consequently roughly proportional to $([\text{Ag}^+] \times [\text{S}_2\text{O}_8^{--}])^{1/2}$ from the above results.

The probable mechanism of initiation of grafting is the oxidation of cellulose by Ag^{++} resulted from the reaction of Ag^+ with $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$.

In the case of total polymerization, termination occurs probably by the reaction of two chain radicals, but the termination of grafting is supposed to arise from the chain transfer reaction with monomer or solvent (H_2O).

(Received July 9, 1963)

1. 緒 言

Mino および Kaizerman^{1),2)} は Ce^{+4} がセルロースのグラフト重合開始剤として有効であることを明らかにし、その開始機構として、(1)式に示すようにセルロースと Ce^{+4} の間に行なわれるレドックス反応の過程においてセルロースにフリーラジカルが形成されるとした。

セルロースの酸化剤としてはすでに多くの物質が知られているが、著者らは Ce^{+4} のような反応機構によつてセルロースにフリーラジカルを与える可能性のある酸化剤について種々検討した結果、 Ag^+ と $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ よりなる

系がセルロースのグラフト重合開始剤としてきわめて有効であることを見出した。

この系は一般にアルコールの酸化剤として知られ³⁾、また通常のビニル重合のレドックス開始剤としても有効なことが明らかにされている^{4),5)} が、アルコールの酸化は Ag^+ と $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ のレドックス反応によつて生じる Ag^{++} または Ag^{+3} によつて行なわれ⁶⁾、ビニル重合の開始は同時に生じる $\text{SO}_4^{\cdot-}$ によつて行なわれることは確かと思われる。

そして著者らの明らかにしたようにこの系がセルロースのグラフト重合を容易に開始することは、アルコールの酸化が Ce^{+4} の場合と同様フリーラジカルを経過して行なわれることを示すものと思われる。

Fig. 1. Apparatus for graft polymerization.

この系によるセルロースのグラフト重合はモノマーおよび $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ を含む水溶液にセルロースを浸せきし室温に放置するだけで容易に起こる。

この報告においては著者らは、ビスコースレーヨンにこの $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 系開始剤を使用してメタクリル酸メチルのグラフト重合を行ない、 Ag^+ および $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 濃度と全重合速度、グラフト重合速度、およびグラフト効率の関係について検討した結果についてのべる。

2. 実験方法

- (1) 試料: 120 d 24 fl. ブライトレーヨン糸
- (2) モノマー: メタクリル酸メチル (MMA) 市販品を1回蒸留精製した。
- (3) Ag^+ : 市販, 特級, AgNO_3 を使用
- (4) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: 市販, 特級 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を使用, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 濃度は酢酸中でヨードメトリにより決定した⁶⁾。
- (5) 操作方法: 第1図に示したフラスコ中にまず試料 1g を 5~10 mm に細断して入れ (C), 20°C の恒温槽 (D) 中でしばらく (B) より N_2 ガスを吹込んだ後, (A) より必要量の $\text{N}/10 \text{ AgNO}_3$ および水を入れ続いて MMA 10cc (9.58 g) を加えかくはんする。さらに必要量の $\text{N}/10 \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を加える。 AgNO_3 溶液, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液および水の総量が 100cc となるようにする。MMA はこの水溶

液に対して飽和量よりも過剰に加えられている。(飽和濃度は 20°C において 1.5% である) 充分振盪混合しながら (A) を閉じ, (B) より真空ポンプにより脱気を行なう。重合は空気中でも容易に起こるが空気が存在すると重合の過程を複雑にする。容器内の MMA が沸騰し始めたところで (B) を閉じ種々の時間重合を行なう。一定時間後, 内容物にヒドロキノン飽和溶液 1cc を加えて重合を停止させ, 続いて飽和 ZnSO_4 水溶液を加えて乳濁しているホモポリマーを凝集させ, 全固形物を濾過しメタノールおよび水で洗浄し, 開始剤および未反応中でモノマーを除去した後乾燥する ($W_1\text{g}$)。つぎにアセトン 6 時間煮沸した後, さらにソックスレー抽出器でアセトンにより 16 時間抽出を行ないホモポリマーを除去し乾燥する ($W_2\text{g}$)。使用したモノマー重量 ($W_3\text{g}$), セ

Fig. 2. Relationship between polymerization percentage and polymerization time at various $[\text{Ag}^+]$. (I) Fig. 3. Relationship between polymerization percentage and polymerization time at various $[\text{Ag}^+]$. (II)

Fig. 4. Relationship between graft percentage and polymerization time at various $[Ag^+]$ (I)

Fig. 5. Relationship between graft percentage and polymerization time at various $[Ag^+]$ (II)

ルコース重量 (W_4g) として全重合率 (P), グラフト率

第1表 実験を行なった開始剤の $[Ag^+]$ $[S_2O_8^{--}]$ の組合せ

$[S_2O_8]$	0.1 m.mol/100cc	0.2	0.5	1.0	2.0
$[Ag^+]$					
0.1 m.mol/100cc		○	○	○	
0.25			○		
0.5			○	○	
1.0	○		○	○	○
1.5				○	
2.0				○	
2.5				○	

(G) およびグラフト効率 (E) を次式により計算した。

$$P = \frac{W_1 - W_4}{W_3} \times 100, G = \frac{W_2 - W_4}{W_4} \times 100,$$

$$E = \frac{W_2 - W_4}{W_1 - W_4} \times 100$$

Ag^+ および $S_2O_8^{--}$ の濃度は第1表に示したような組合せを使用した。

3. 実験結果

(1) $[Ag^+]$ の影響

$[S_2O_8^{--}] = 1.0$ m. mol/100 cc (以下 /100 cc は省略する) において $[Ag^+]$ を変化させた場合の重合時間と全重合率の関係を第2図, 同じくグラフト率との関係を第4図に示す。また $[S_2O_8^{--}] = 0.5$ m. mol の場合は全重合率については第3図グラフト率については第5図に示す。これらの結果から明らかのように全重合速度およびグラフト重合速度の時間的変化は $[Ag^+]$ によつて影響を受ける。すなわち $[Ag^+]$ が大きい場合は全重合速度およびグラフト重合速度はいずれも時間とともに次第に減少するが, $[Ag^+]$ が小さくなるにつれて初期速度が低下するとともに速度の減少率も低下し, ついにはほとんど一定の値に近づく。したがつてこの実験の重合系では $[Ag^+]$ の大きい場合と小さい場合では重合の過程が異なることが明らかである。

(2) $[S_2O_8^{--}]$ の影響

$[Ag^+] = 1.0$ m. mol において $[S_2O_8^{--}]$ を変化させた場合の重合時間と全重合率の関係を第6図, 同じくグラフト率との関係を第7図に示す。また $[Ag^+] = 0.1$ m. mol の場合は全重合率については第7図, グラフト率については第9図に示す。

す。

これらの結果を見ると $[Ag^+]$ を変化させた場合ときわめてよく類似した傾向を示している。すなわち $[S_2O_8^{--}]$ が大きい場合は全重合速度およびグラフト重合速度はいずれも開始初期は大きく, また低下率も大きい, $[S_2O_8^{--}]$ が小さくなつてくると初期速度は小さくなるが低下率も小さくなりついにはほとんど一定の値となる。

特に第2図と第6図および第4図と第8図のように, $[Ag^+]$ と $[S_2O_8^{--}]$ がそれぞれ 1.0 m. mol のように同一濃度である場合を比較するとこの類似の傾向がよくわかる。

(3) $[Ag^+]$ および $[S_2O_8^{--}]$ の影響の総括

以上のように $[Ag^+]$ および $[S_2O_8^{--}]$ は重合の過程

Fig. 6. Relationship between polymerization percentage and polymerization time at various $[S_2O_8^{2-}]$ (I)

Fig. 7. Relationship between polymerization percentage and polymerization time at various $[S_2O_8^{2-}]$ (II)

に同様の影響を与えていることが明らかになったが、さらに $[Ag^+]$ および $[S_2O_8^{2-}]$ の相互の関係をj知るために、初期の全重合率と $[Ag^+]$ および $[S_2O_8^{2-}]$ の関係を第 10 図、同じく初期グラフト率との関係を第 11 図、さらにグラフト効率との関係を第 12 図に示した。各値はすべて重合時間 30 分のもので測定値と重合時間がまた直線関係にあると見なすことのできる部分の値であるから初期速度と対比できるものである。これから明らかなように $[Ag^+] \times [S_2O_8^{2-}]$ とそれぞれ全重合率、グラフト率、したがってグラフト効率がほとんど同一曲線に合致し、この系の重合に対して開始剤は $[Ag^+] \times [S_2O_8^{2-}]$ によつて寄与していることが明らかとなった。また第 10 図と第 11 図を比較すると開始剤濃度の増大によつて全重合速度の増加率は減少するがグラフト速度は直線的に増加しているので全重合の過程とグラフト重合の過程は異なつた機構で進行することが示唆される。

4. 重合機構に関する考察

以上の結果を基にしてこの実験の系における重合機構について二、三の考察を試みた。

まず重合開始機構であるが $Ag^+-S_2O_8^{2-}$ 系のレドックス反応に関してはつぎに示すような種々の様式が考えられる⁷⁾。

Fig. 8. Relationship between graft percentage and polymerization time at various $[S_2O_8^{2-}]$. (I)

Bawn⁴⁾ および山崎⁵⁾ は (2) 式の反応によつて生じる $SO_4^{\cdot-}$ がビニル重合を開始するとしているが、一方 $Fe^{++}-S_2O_8^{2-}$ 系あるいは $Cu^+-S_2O_8^{2-}$ 系もまたそれぞれ次式のようなレドックス反応によつて同様に $SO_4^{\cdot-}$ を生じ、これがビニル重合を開始することはよく知られている。したがって (2) 式の開始機構はおそらく正しいと思われる。

ところが (2)、(5) および (6) 式の系のうちアルコールの酸化能力を有するのは $Ag^+-S_2O_8^{2-}$ 系のみである

る。全重合の開始速度は Ag^{++} によるセルロース、モノマーあるいは溶剤の酸化の速度がきわめて速いと考えたと(2)式の反応が律速段階となるから、よく知られるように $Ri = (d[M\cdot]/dt)i = 2fi kd [I]$

ここに $[M\cdot]$ はラジカル総濃度、 $[I]$ は開始剤の濃度、 kd は(2)式の反応の速度定数、 fi は開始ラジカルにより全重合の連鎖を開始する割合を表わす。

$[I]$ は著者らの結果より $Ag^+ - S_2O_8^{--}$ の場合は $[Ag^+] \times [S_2O_8^{--}]$ によつて表わされる。

$$\text{したがつて } Ri = 2fi kd [Ag^+] [S_2O_8^{--}] \quad (9)$$

また停止反応を2分子停止とすれば

$$Rt = -(d[M\cdot]/dt)t = 2kt[M\cdot]^2 \quad (10)$$

$$\text{生長速度は } Rp = kp [M] [M\cdot] \quad (11)$$

ここに $[M]$ はモノマー濃度である。定常状態では $Rt = Ri$ であるから(9)、(10)および(11)式より

$$Rg = k_p \left(\frac{fikd}{kt} \right)^{1/2} ([Ag^+] [S_2O_8^{--}])^{1/2} [M] \quad (12)$$

一般に開始剤の濃度は重合の経過中にはあまり変化しないとされているが $Ag^+ - S_2O_8^{--}$ 系においても同様の考えが適用できるとして、また $[M]$ は MMA を飽和量よりかなり多量に使用しているため変化ないとすれば(12)式の R_p は一定となり、第2図、第4図、第6図および第8図における $[Ag^+]$ あるいは $[S_2O_8^{--}]$ の小さい場合の重合時間との関係と一致する。開始剤濃度が大きくなった場合は、重合時間が長くなると開始剤濃度の変化を無視できなくなるか、または $[M]$ が変化するためと思われるが速度は低下する。グラフト重合においても同様のことが考えられる。

また $[M]$ を一定とすると(12)式より $\log R_p$ と $\log ([Ag^+] [S_2O_8^{--}])$ は直線関係となりその勾配は $1/2$ となるはずであるが、第10図に示した重合時間30分にお

Fig. 13. Relationship between Log (polymerization percentage) and Log $([Ag^+] \times [S_2O_8^{--}])$ at 30 min.

る重合率と開始剤濃度の関係を対数で示すと第13図のようになり勾配 $1/2$ の直線に比較的良好に合致する。

したがつて重合初期においては全重合速度は(12)式にしたがうと見られる。

一方、グラフト速度は第11図のように直接開始剤濃度に比例するので全重合過程とは異なつた機構でグラフト重合が進行すると考えられる。このようなグラフト重合の一般の重合様式からの背違は枝ポリマーラジカルがホモポリマーラジカルとは異なつて一端が固定されているため、二分子停止反応を行なう確率が小さく停止が主として連鎖移動反応によつて行なわれるのではないかと考えた。MMA ラジカルの溶剤あるいはモノマーに対する連鎖移動定数はかなり小さいことが一般に知られているが、われわれが以前に行なつた Ce^{+4} を使用する MMA の室温における重合においてセルロースが共存すると、ホモポリマーが重合初期から多量に生成するにもかかわらずセルロースが存在しない場合ほとんど重合は起こらなかつたことから水を溶媒とする重合においては MMA の場合にも連鎖移動はかなり容易に起こると思われる。

すなわちグラフト重合開始速度は

$$Rig = (d[G\cdot]/dt)i = fg kd [Ag^+] [S_2O_8^{--}] \quad (13)$$

である。ここに $[G\cdot]$ は枝ポリマーラジカル濃度、 fg は開始ラジカルによりグラフト重合の連鎖を開始する割合を表わす。一方、停止反応をモノマーおよび溶剤との連鎖移動反応とすると

$$Rtg = (-d[G\cdot]/dt)_t = (k_M[M] + k_S[S])[G\cdot] \quad (14)$$

ここに $[S]$ は溶剤濃度、 k_M および k_S は $G\cdot$ のそれぞれモノマーおよび溶剤に対する連鎖移動定数である。

生長速度は

$$Rg = R_p [M] [G\cdot] \quad (15)$$

定常状態では $Rig = Rtg$ であるから(13)、(14)および(15)式から

$$Rg = k_p \frac{fg kd [M]}{k_M [M] + k_S [S]} \cdot [Ag^+] [S_2O_8^{--}] \quad (16)$$

となり、 R_g と $[Ag^+] [S_2O_8^{--}]$ は直線関係となり実験事実と一致する。また連鎖移動反応は定常状態では全重合速度には無関係と考えられるから(12)式の関係を妨げることがない。(16)式においても開始剤濃度を高くすると重合時間が長くなるにつれて $[Ag^+] [S_2O_8^{--}]$ あるいは $[M]$ の変化を無視できなくなり、 R_g は変化するため第3図および第7図に示したように次第に直線関係からはずれると思われる。

またグラフト効率全重合速度とグラフト重合速

Fig. 14. Relationship between Log (efficiency) and Log $([Ag^+] \times [S_2O_8^{--}])$ at 30 min.

度の比であるから、(12) および (16) 式から

$$R_g/R_p = \left(\frac{k_d k_t}{f_i} \right)^{1/2} \frac{f_g}{k_M[M] + k_s[S]} \quad ([Ag^+][S_2O_8^{--}])^{1/2} \quad (17)$$

すなわち $\log R_g/R_p$ と $\log [Ag^+][S_2O_8^{--}]$ は直線関係となりその勾配は $1/2$ となるはずであるが第 12 図の結果について効率と開始剤濃度の関係を両者の対数で示すと第 14 図のようになり勾配 $1/2$ の直線に比較的良好一致する。

ここでさらに開始剤効率 f_i および f_g について考察すると、 f_i は $SO_4^{\cdot-}$ の効率および Ag^{++} がそれぞれセルロース、モノマーおよび溶剤を酸化することによって生成したラジカルの効率の和との平均的な値であり、 f_g はそのうちの Ag^{++} がセルロースを酸化することによって生成したラジカルの効率であるから、系のセルロース濃度を大きくすると、すなわち系のセルロースに対する液比を小さくすると f_g の f_i に対する比は大となり (17)

式によつてグラフト効率は大きくなる。この報告に詳細は述べなれたが著者らの得た実験結果でも、液比を小さくするほどグラフト効率は大きくなっている。

以上 $[Ag^+][S_2O_8^{--}] = 0.02 \sim 2.5$ (m.mol/100cc)² の範囲では MMA のレーヨンへのグラフト重合において全重合の停止反応は 2 分子停止でグラフト重合の停止が連鎖移動であると考えて速度式を誘導すると実験事実とかなりよく一致した。しかしながら開始剤濃度をさらに小さくするか、または極端に大きくした場合はこの報告の実験結果とは当然異なっていることが予想される。特に開始剤濃度を大きくするとそれまで無視できた枝ポリマーラジカルとホモポリマーラジカルの衝突などによる 2 分子停止が次第に起こりやすくなり、むしろグラフトの様式は全重合過程のそれに近づいてくるとと思われる。またこの傾向は液比を小さくすることによつて著しくなる。

本研究にあたり御指導いただいた当社、高松勇治郎専務取締役、野田清之助常務取締役に深謝するとともに、実験に協力いただいた石川正巳、岩中英世両君に感謝する。

なお本研究の一部は繊維学会昭和 37 年度秋期研究発表会において発表した。

文 献

- 1) G. Mino, S. Kaizerman; *J. Polymer Sci.*, 31, 242 (1958)
- 2) S. Kaizerman, G. Mino, L. F. Meinhold; *Text. Res. J.*, 32, 136 (1962)
- 3) F. P. Greenspan, H. M. Woodburn; *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 6345 (1954)
- 4) C. E. H. Bawn, D. Margerison; *Trans. Faraday Soc.*, 51, 925 (1955)
- 5) 山崎勇: 高分子化学, 14, 298 (1957)
- 6) 高分子実験学講座第 10 巻, p. 55 (共立出版)
- 7) J. A. Mc. Millan; *Chem. Rev.*, 62, 65 (1962)