(昭和48年7月10日受理)

第二セリウム塩または過ヨウ素酸塩開始剤 による種々のセルロース試料へのアクリル アミドのグラフト共重合*

工学院大学工業化学科 高橋 璋・高橋 史朗

GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE ON VARIOUS CELLULOSIC MATERIALS USING CERIC ION AND METAPERIODATE AS INITIATORS*

By Akira Takahashi and Shiro Takahashi

Kogakuin University, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

Graft copolymerization of acrylamide onto various cellulosic materials in an aqueous medium was carried out by using ceric salt and metaperiodate as initiators, and the grafting site was studied.

The per cent grafting increased with increasing content of carbonyl groups or with decreasing content of carboxyl groups in the samples by using ceric salt as an initiator. Apparent activation energy calculated from the initial rate of graft copolymerization onto dialdehyde cellulose was approximately 10.1 kcal/mol. These results indicate the possibility that the graft copolymerization is initiated by the redox reaction between ceric ion and hydroxyl groups.

The per cent grafting and the apparent number of grafted chains on acid hydrolyzed samples are larger than those on methanolized one. By the addition of butyl aldehyde to polymerizing medium the polymerization of acryl amide was initiated in the absence of ceric salt, but the grafting did not occur. In the presence of periodate initiator, the polymerization of acrylamide increased with the increasing pH of the system, but the grafting was not remarkable. This indicates that the grafting starts more easily from the end than the carbonyl or hydroxyl group of cellulose molecule.

* Graft copolymerization onto cellulose derivatives V.

(Received July 10, 1973)

1. 緒 言

セルロースに硝酸第二セリウムアンモニウム (Ce⁴⁺塩) を作用させると、セルロースラジカルが生成し、

これにビニルモノマーが共存するとグラフト重合が開始される。セルロースのCe塩による酸化機構およびグラフト反応の動力学的研究から、グラフト重合反応の拠点を推測される。それによると、a) セルロースのC₍₂₎とC₍₃₎の結合がCe塩により酸化され、活性点が生成され^{1,2)}、b) 還元性末端基が酸化され、フリーラジカルが生成される^{3,4,5)}ことが考えられる。

著者らもグラフト拠点を検討するため、セルロースのOH基をCO基またはCOOH基に酸化した試料およびその酸化または還元試料を作り、これに種々のビニルモノマーを共重合させてきた。その結果、CO基含量が増

すにつれ、アクリルアミド⁶⁾およびスチレン⁷⁾のグラフト率は増大し、酢酸ビニル⁸⁾のそれは減少した。また、少量のCO基を含むとき、メタクリル酸メチル⁹⁾およびアクリル酸メチル¹⁰⁾のグラフト率は増大し、さらに増すと減少した。これらのことから、モノマーによりグラフトされる位置が異なることが推測される。

本研究は精製リンター (C試料)、C₍₂₎、C₍₃₎のOH基をジアルデヒド基に酸化した試料、さらに酸加水分解セルロース (A・H試料) およびメタノリシスセルロース (M試料) に、Ce塩またはメタ過ヨウ素酸ナトリウム (H塩) 開始剤の存在下でアクリルアミド (AM) を重合させ、セルロース試料の官能基および末端基のグラフト共重合におよぼす影響を検討し、グラフトされる位置について考察した。

2. 実 験

2.1 セルロース試料の調製

過ヨウ素酸処理セルロース (H試料) : C試料をpH 3.6に調製した0.05mol/l 過ヨウ素酸ナトリウム (浴比50倍) に浸せし、25℃で所定時間処理した。

* この報文を「セルロース誘導体へのグラフト共重合 (第5報) [Studies on Graft Copolymerization onto Cellulose derivatives. (Part 5)]」とする。

過ヨウ素酸-亜塩素酸処理セルロース (N-Na 試料)
: H 試料を 1 mol/l の酢酸を含む 0.2 mol/l 亜塩素酸
ナトリウム水溶液 (浴比 50 倍) に浸せし、 20°C で 72
hr 処理した。

過ヨウ素酸-水素化ホウ素ナトリウム処理セルロース
(H・B 試料): H 試料を 1 mol/l の水素化ホウ素 ナ
トリウム水溶液 (浴比 50 倍) に浸せし、室温で 24hr
処理した。

酸加水分解およびメタノリシスセルロース: C 試料を
沸とう湯浴上で 1 N の塩酸を含む水またはメタノール溶
液で所定時間処理した。試料は Mitchell のリン-硝酸
酸でニトロ化し、粘度法で重合度を測定した¹⁰⁾。

2.2 試 薬

アクリルアミド: 市販一級品を 30 部のベンゼンに加熱
溶解し、二回再結晶したものを使用した。

開始剤: Ce 塩は市販特級品を用いて、 1 mol/l の硝
酸を含む 0.1 mol/l Ce 塩を作り、また、H 塩は市販特
級品を水に溶解して使用した。

2.3 重 合

重合は前報⁹⁾と同様、 100 ml ナス型 フラスコにセル
ロース試料、水、モノマーの順に加え、所定温度に保った
後開始剤を加え、窒素を充満させた系で行った。生成重
合体は多量のメタノール中に投入、沈澱させた。つぎに
非グラフトポリマーを分離するため、 $50-60^\circ\text{C}$ の温湯
で十分抽出し、非抽出分はグラフト重合体と見なし、重
合率⁹⁾を算出した。

2.4 分子量の測定

ポリアクリルアミド (PAM) を純水に溶解し、オスト
ワルド粘度計を用いて還元粘度を測定し、下式により粘
度平均分子量を算出した¹²⁾。

$$[\eta] = 4.07 \times 10^{-6} \times M^{1.07} (25^\circ\text{C})$$

見かけの分岐数はセルロース 1 mol 当りのグラフト量と
PAM の分子量から算出した。なお、グラフトポリマー
の分子量はその回収が困難であり、また、グラフトポリ
マーと非グラフトポリマーの分子量が等しいとの報告¹³⁾
があるので、非グラフトポリマーの分子量から算出した。

3. 結 果 と 考 察

3.1 セルロース試料

グラフト共重合に使用したセルロース試料の CO 基お
よび COOH 基量をセミカルバジド法¹⁴⁾および酢酸カル
シウム法¹⁵⁾で測定し、その結果を Table 1 に示す。

C 試料に過ヨウ素酸を作用させると、 $\text{C}_{(2)}$ および $\text{C}_{(3)}$
の OH 基はカルボニル基に酸化された。この試料に亜塩
素酸を作用させると、ほぼ同量の COOH 基が生成し、
官能基生成比 $\{\text{COOH}/(\text{COOH}+\text{CO})\}$ は $88-93\%$
となった。このことは、H 試料の $\text{C}_{(2)}$ 、 $\text{C}_{(3)}$ の結合が開
環し、ジアルデヒド基が生成したことを示唆する¹⁶⁾。ま
た、H 試料に水素化ホウ素ナトリウムを作用させると、
CO 基は OH 基に還元された。

3.2 Ce 塩によるカルボニル基およびカルボキ シル基を含むセルロースへのアクリルアミ ドのグラフト共重合

3.2.1 開始剤濃度の影響

H 試料の存在下、モノマー濃度 $[M]$ 0.703 mol/l 、
開始剤濃度 $[I]$ を変化させ、 60°C で所定時間重合させ
た。

Fig. 1 に示したように、全重合率およびグラフト率は
反応の初期に急速に増大し、平衡値に達し、その時のグ
ラフト率は $[I]$ が増すにつれ減少した。比較のため、C
試料の存在下での重合速度を示したが、H 試料の存在下
に比べてかなり小さい。このことから、CO 基は Ce 塩と
OH 基のレドックス反応に何らかの関与をすることが示
唆される。

3.2.2 重合温度の影響

H 試料の存在下、 $[I]$ 3 mmol/l 、 $[M]$ 0.703 mol/l
と一定に保ち、所定時間重合させ、反応時間および温
度の重合におよぼす影響を検討した。

Fig. 2 に示したように、初期のグラフト率は反応時間
の一次に比例して、また、反応温度が高くなるにつれ増
大した。比較のため、C 試料へのグラフト率を示したが、
H 試料へのそれに比べてかなり小さい。グラフト効率

Table 1 Cellulosic materials containing carbonyl and carboxyl groups
used for graft copolymerization.

Sample	HIO_4		$\text{HIO}_4\text{-NaClO}_2$			$\text{HIO}_4\text{-NaClO}_2$	
	CO mmol/100g	COOH mmol/100g	CO mmol/100g	COOH mmol/100g	COOH/ (COOH+CO)%	CO mmol/100g	COOH mmol/100g
1/2	10.5	0	1.2	15.6	89	2.8	0
1	15.6	0	2.9	22.7	93	4.3	0
3	40.1	0	6.0	46.2	89	6.1	0
4	56.1	0.8					
8	70.5	0	11.2	82.1	88	2.4	0

Fig. 1 Effects of the grafting time on grafting of acrylamide on HIO_4 oxidized cellulose (open mark) and cotton linter (half solid mark) at various concentrations of ceric salt: (○) 1, (△) 5, (◇) 15 mmol/l.

HIO_4 oxidized cellulose (CO56.1, COOH 0.8 mmol/100g Cell) (M) 0.703 mol/l, 60°C, 2 hr.

反応時間が長く、高温での反応において減少したが、C試料のそれに比べてかなり大きい。

Fig. 3は初期の重合速度の対数と絶対温度の逆数の関係を示したものであり、その勾配から重合の見かけの活性化エネルギー 10.1 kcal/mol が得られた。この値は過酸化触媒によるビニル重合の 20 kcal/mol に比べてかなり低い。このことから、CO基はCe塩とOH基のレドックス反応による重合の開始を一層促進するものと考えられる。

3.2.3 官能基の影響

官能基量の異なるH、H-BおよびH-Na試料に (I) 3 mmol/l, (M) 0.703 mmol/l と一定に保ち、24°C で 1.5 hr 重合させ、官能基の重合におよぼす影響を検討した。

Table 2 にセルロース試料のCOOH基、CO基量と全重合率、グラフト率および見かけの分岐数の関係を示した。これより、HおよびH-B試料へのグラフト率はCO基量の多い、すなわち鎖長切断が大きいと考えられる試料において増大する^{7,10)} ことがわかる。また、H-Na

Fig. 2 Effects of the grafting time and temperature on per cent grafting and grafting efficiency in the grafting of acrylamide on HIO_4 oxidized cellulose (open mark) and cotton linter (half solid mark) at: (○) 20, (△) 30, (◇) 44, (▽) 60°C.

HIO_4 oxidized cellulose (CO56.1 COOH 0.8 mmol/100g Cell).

Fig. 3 Apparent rate of graft copolymerization as a function of reciprocal of absolute temperature.

Table 2 Cellulosic materials and characterization of graft polymer.

Sample	CO (mmol/100g)	COOH (mmol/100g)	Total conversion (%)	Grafting (%)	Mw ($\times 10^4$)	No. of grafted chains per mol.
Lintar	0	0	6.9	1.5	4.5	0.05
HIO ₄	10.5	0	15.7	31.6	5.5	3.45
	15.6	0	18.7	41.3		
	40.1	0	30.7	85.4		
	70.5	0	40.4	117.5		
HIO ₄ ~ NaBH ₄	2.8	0	8.6	6.2	4.5	0.56
	4.3	0	11.1	9.9		
	6.1	0	13.2	15.5		
HIO ₄ ~ NaClO ₂	1.2	15.6	14.1	21.1	5.5	0.62
	2.9	22.7	15.9	27.5	6.4	0.70
	6.0	46.2	14.2	15.2	6.8	0.24
	11.2	82.1	13.8	9.9		

Polymerizing conditions; [M] 0.703mmol/l, [I] 3mmol/l, 24°C, 1.5 hr.

試料へのグラフト率はCOOH基含量が少ないとき、H-B試料のそれに比べて大きく、40mmol/100g Cellより多くなると減少した。これはCOOH基とCe塩の反応により塩が生成し、Ce塩の触媒活性が低下したものと考えられる。一方、見かけの分岐数はCO基量が増し、またはCOOH基量が減少するにつれ増大した。これらの結果、鎖末端のヘミアセタールにグラフトされることが示唆され¹⁾、後述するように、CO基にグラフトされることは否定的である。

3.3 Ce塩による酸加水分解、メタノリシス試料へのアクリルアミドのグラフト共重合

3.3.1 重合度および末端基の影響

はじめに、C試料を所定時間酸加水分解またはメタノリシスし、末端基にヘミアセタールまたはメトキシル基¹⁰⁾を含む試料を作り、これに[I] 3mmol/l, [M] 0.703mol/lと一定に保ち、40°Cで2hr重合させた。

Fig.4に示したように、A-HまたはM試料のいずれの存在下においても、全重合率は45~50%であった。しかしながら、グラフト率、グラフト効率および見かけの分岐数はA-H試料の存在下において大きい。このことは鎖末端のヘミアセタールにグラフトされ易いことを示唆する^{3,4,5)}。

3.3.2 カルボニル基の影響

CO基含量の多いセルロース試料へのグラフト率が増大することから、CO基は重合を促進すると同時に、それ自身へグラフトされることが考えられる。これらのことを検討するため、開始剤の存在、不在下で[I] 3mmol/l, [M] 0.703mol/lと一定に保ち、CO基を含む試薬としてブチルアルデヒド(BA)を添加し、40°Cで2hr重合させた。

Fig.5に示したように、C、A-HおよびM試料の存

Fig. 4 Effects of D.P. of cellulose on total conversion (—), per cent grafting (---), Mw of homopolymer and no. of apparent grafted chains in the grafting of acrylamide on cellulosic materials: (O) cotton linter, (Δ) hydrolyzed and (◇) methanolized cellulose.

[Ce] 3mmol/l, [M] 0.703mol/l, 40°C, 2hr.

在下での重合において、全重合率はBAを10%添加すると増大し、以後一定となる。また、セルロース試料またはCe塩が不在の場合も重合した。これに対して、グラフト率はBAを10%添加すると急速に減少し、そのときの

Fig. 5 Effects of butyl aldehyde on total conversion and per cent grafting in the grafting of acrylamide on cellulosic materials: (O) cotton linter, (X) none cellulose, (Δ) hydrolyzed and (◇) methanolized cellulose. [Ce] 3mmol/l, [M] 0.703mol/l, 40°C, 2hr.

グラフト率は $A-H > C > M$ 試料の順に減少した。これより, BA は連鎖移動剤として作用²⁰⁾し, AMの重合を開始するが, Ce塩が存在しないとセルロースラジカルは生成されない。また, 図は省略したが, $A-H$ 試料の見かけの分岐数はBA添加量に関係なく0.04であり, M試料のそれは0.01であった。

これらのことから, CO基はAMの重合を開始するがそれ自身にはグラフトされず, 活性点は鎖末端のヘミアセタールに存在するものと考えられる^{3,4,5)}。

3.4 メタ過ヨウ素酸ナトリウムによるセルロースへのアクリルアミドのグラフト共重合

C試料に過ヨウ素酸ナトリウムを作用させると, ジアルデヒドセルロースが生成したが, その際ラジカルが生成し, グラフト重合が開始する^{1,3,21)}ことが考えられる。そこで, C試料の存在下, [I] 3mmol/l, [M] 0.703mol/lと一定に保ち, 重合浴のpHを変化させ(塩酸または水酸化ナトリウムの添加)重合させた。

Fig. 6に示したように, 全重合率は重合浴のpHが大きくなるにつれ増大し, 9.75ではAMの85%が重合したが, ほとんどグラフトされない。周²²⁾はH塩を用いて水系でAMを重合させ, 重合率はpH7のとき極大値を

Fig. 6 Effects of pH on total conversion (O) and per cent grafting (Δ) in the grafting of acrylamide on cotton linter using periodate initiator. [HIO₄] 3mmol/l, [M] 0.703mol/l, 60°C, 2hr.

示すことを報告している。なお, PAMのIRスペクトルは1665, 1610 cm^{-1} に一級アミドの吸収を持ち, 1550 cm^{-1} に二級アミドの吸収が見られない。このことから, AMの重合は二重結合に生じ, 水素移動重合は起こらない²³⁾ことがわかった。

付記 終りに実験にご協力いただいた笠原正行氏, 小野瀬一広氏に深く感謝いたします。

本研究は1971年4月, 日本化学会第24春期年会(大阪)において発表したものに補足したものである。

文 献

- 1) J. C. Arthur, Jr., P. J. Baugh, O. Hinojosa; *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 1591(1966)
- 2) A. Y. Kulkarni, P. C. Mehta; *J. Appl. Polymer Sci.*; **12**, 1321(1968)
- 3) 寺崎 巖, 松本雍夫; 織学誌, **18**, 147(1962)
- 4) Y. Iwakura, T. Kurosaki, Y. Imai; *J. Polymer Sci.*; A3, 1185(1965).
- 5) 成田 宏, 町田誠之; 織学誌, **27**, 162(1971).
- 6) 高橋 璋, 高橋史朗; 高化, **30**, 239(1973)
- 7) 高橋 璋, 高橋史朗; *Polymer Journal* 投稿中
- 8) 高橋 璋, 高橋史朗; 織学誌投稿中
- 9) 高橋 璋, 高橋史朗; 工化, **74**, 2541(1971)
- 10) 高橋 璋, 高橋史朗; 高化, **30**, 335(1973)
- 11) W. J. Alexander, R. L. Mitchell; *Anal. Chem.*, **21**, 1498(1949)
- 12) Baysal, B., Adler, G. Ballantine, D. Glines, A.; *J. Polymer Sci.*, B1, **5**, 257(1963)
- 13) Simionescu, Cr., Oprea, S.; *Rev. Roum.*

- 14) *Chim.*, 1968 13(6), 793
渡辺貞良, 桑名謙一; 紙パ技協誌, **10**, 524 (1956)
- 15) G.F.Davidson, T.P.Nevell; *J. Textile Inst.*; **39**, T102(1948)
- 16) G.F.Davidson; *J. Textile Inst.*; **31**, T81 (1940), **32**, T109(1941)
- 17) 成田 宏, 内野規人, 町田誠之; 織学誌, **19**, 225 (1963)
- 18) L.Neimo, H.Sihtola; *Paperi ja Puu.*, **47**, 369(1965)
- 19) R.E.Reeves, W.M.Schwartz, J.E.Giddens; *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1383(1946)
- 20) 町田誠之, 西尾尚之, 有合化, **23**, 596(1965)
- 21) T.Toda; *J. Polymer Sci.*; **68**, 411(1962)
- 22) 岡 広福; 高化, **29**, 229(1972)
- 23) K.Yokota, Y.Sakai, Y.Ishii; *J. Polymer Sci.*, B3, 839(1965)

繊維学会入会のおすすめ

繊維学会に未だ入会しておられない方,あるいは新しく学業を終えて会社等にご就職の方々の入会をお待ちいたしております。また維持会員,賛助会員にご入会下さるような会社をご紹介下さるようお願い申し上げます。大学に新しくご入学された方(学生会員)にもぜひご入会下さるようおすすめ下さい。

*申し込み先: 東京都品川区上大崎 3-3-9-208 (秀和目黒駅前レジデンス)

〒141 Tel. 441-5627

繊維学会 へ

*会費(入会金は不要): 正会員年額 3,600 円, 学生会員年額 1,500 円,
維持会員年額 1 口 12 万円, 賛助会員年額 1 口 4 万円

*申込書は本号巻末にとじこんでありますからご利用下さい。