(昭和 54 年 3 月 17 日受理)

セリウム(Ⅳ)イオンによるビニルモノマー/セルロース グラフト共重合：還元性末端基の重合開始能

山形大学工学部 多 賀 透
京都大学化学研究所 稲 垣 博

GRAFT COPOLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS ONTO CELLULOSE WITH CERIC ION: THE REDUCING ENDGROUP OF CELLULOSE AS THE GRAFTING SITE

By Toru Taga* and Hiroshi Inagaki**

* (Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa/Yamagata, 992)

** (Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji/Kyoto, 611)

Graft Copolymerization of styrene onto cellulose (cellophane) has been made in the absence of mineral acid with aqueous solutions of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{NH}_4$ (CAN) as an initiator to look for the grafting site in cellulose. In advance of the polymerization experiment, the oxidation process of cellulose with Ce^{4+} was traced by determining the consumption of Ce^{4+} due to reduction. A stoichiometric relation was found for the ratio of the number of reducing endgroups contained in cellulose sample to that of Ce^{4+} consumed, i.e. 1:2. Ce^{4+} consumption was drastically decreased for a cellulose sample in which C_1-C_2 glycols had been blocked by oximation. These results implied that the initial oxidation attack took place mainly on C_1-C_2 glycols in the reducing endgroups. In agreement with this implication, graft copolymerization did proceed only under the condition that the C_1-C_2 glycol was retained to be intact without suffering any chemical modification. On the basis of these experimental results it is concluded that the graft copolymerization is initiated mostly by free radicals produced at the C_1-C_2 glycols in the reducing endgroups, so far as the oxidation condition is mild.

(Received March 17, 1979)

1. 緒 言

硝酸セリウム(Ⅳ)アンモニウム(以下 CAN と略)法セルロースグラフト共重合におけるフリーラジカル生成反応(酸化反応)に関与するのはセルロース鎖中のカルボニル基ならびに一価アルコールではなく、1,2 グリコールであると推定されている^{1,2,3)}。この推定に従えば、共重合の開始点は 1,2 グリコールの酸化によって生成するフリーラジカルによることとなる。ところで、セルロース鎖中には二種の 1,2 グリコールが存在する。すなわち、還元性末端基にのみ存在する C_1C_2 グリコールと、すべてのグルコース残基に存在する C_6C_3 グリコールである。両者は立体化学的に相違するのみならず、セリウム(Ⅳ)イオンに対する反応性も異なり、D-グルコース誘導体を

用いたモデル実験の結果より、前者の酸化速度は後者の数 100 倍である³⁾と推定されている。したがって、セルロース鎖中には二種の共重合開始点が存在することになるが、それらの各々が如何なる機能を有するかについては、いまだ明らかにされていない。この点を解明することを本研究の主題とし、グラフト共重合時のセルロース酸化の進行状態とグラフト率との関連性を調べた。

使用したセルロース試料としては、グラフト共重合の研究で広く用いられるビスコースレーヨンではなく、特にセロファンが選ばれたが、それは以下の理由にもとづいている。すなわち、 C_1C_2 グリコールの開始点特性を知るにはその含有率の高い試料を試供するのが有利であり実験精度を高くするには、開始点のことごとくが、モノマーおよび開始剤と接触可能な状態にあることが望まし

い。前者は低分子量試料を使用すれば満され、また後者は高アクセシビリティ試料であることにはかならず、したがって、セロファンを選択されたのはこれらの理由による。

グラフト共重合の進行程度の評価は、論議の厳密さを期するため、セルロース分子と一次結合によって結ばれた真のグラフト(枝)ポリマー量を基準とする真のグラフト率に基づいて行なった。なお、その決定にあたっては、薄層クロマトグラフィー⁴⁾(以下TLCと略)を採用した。

2. 実験方法

2.1 試料および試薬

市販セロファンを煮沸、水洗してグリセリンを除去した後供試した。0.5 M銅エチレンジアミン水溶液中 25℃で決定した極限粘度 1.20 dl/g より Immergut らの粘度式⁶⁾

$$[\eta] = 1.33 \times 10^{-4} \cdot M_n^{0.90}$$

に従って算出した数平均分子量は 2.5×10^4 であった。また、後述する方法によって決定した全カルボニル基量は 0.041 mmol/g cell であり、D-グルコース以外の糖類の存在を無視し得ることを紙クロマトグラフィーによって確認した。スチレン(以下STと略)は市販品を常法によって蒸留精製の後供試した。CANならびにジオキサンは市販特級品をさらに精製することなくそのまま使用した。

2.2 全カルボニル基量およびカルボキシル基量の決定

全カルボニル基の定量法は Ströle の方法⁶⁾に準拠した。すなわち、1 l 中に 50 g の塩酸ヒドロキシルアミンと 120 ml の 1 N 水酸化ナトリウム水溶液の両者を含む水溶液 50 ml に試料 500 mg を浸漬して、55℃で2時間加熱してオキシム化した。反応終了後、上記水溶液 40 ml を精確に採取し、これを 0.1 N 塩酸水溶液を用いて pH 滴定した。ただし、pH = 3.2 をもって終点とした。

カルボキシル基の定量法は Sobue らの方法⁷⁾に準じ、 3.4×10^{-4} N 酢酸カルシウム水溶液 20 ml に試料 500 mg を浸漬し、20℃で1時間静置した後、カルシウムイオン濃度をエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム水溶液により滴定し、セルロースへ吸着したカルシウムイオン量よりカルボキシル基量を算出した。

2.3 セリウム(IV)イオン濃度の決定

鉄(II)イオンが酸化剤に対して1当量の還元を行なうことを原理とするフェロメトリーを採用した。すなわち、CAN 水溶液に過剰量の規定硫酸鉄(II)水溶液を加えて反応せしめ、残存する鉄(II)イオンを o-フェナントロリンを指示薬として、規定硫酸セリウム(IV)水溶液で逆

滴定した。

2.4 グラフト共重合

井手の方法⁸⁾に準拠した操作法を採用した。すなわちセロファン 500 mg を含む重合封管に退色が認められない溶解直後の CAN 水溶液 20 ml を注入して直ちに凍結した後、ジオキサンを 20 vol% だけ含有する ST を 5 ml 加え、窒素雰囲気の下で融封した。このようにして調製した重合封管を、40℃の恒温槽中で 60 rpm の速度で回転しつつ3時間反応を行なった。重合終了後、セロファンをまずアセトン、つぎに水で洗浄した後、抽出溶媒にベンゼンを用いるソックスレー抽出を24時間行なった。抽出終了後重量を測定しその結果をもとに見かけのグラフト率 Y_a 。

$$Y_a(\%) = 100 \times \{(\text{グラフト化生成物重量})$$

$$- (\text{セルロース重量})\} / (\text{セルロース重量})$$

を決定した。

2.5 真のグラフト率の決定

ソックスレー抽出処理後のグラフト化生成物のセルロースを完全加水分解してポリスチレン(以下PSTと略)を分離した。実験条件は Klason 法⁹⁾に準拠し、加水分解試薬としては、72%硫酸を選んだが、希釈後の煮沸は省略し、かわりに希釈前の処理時間を通常行なわれている場合の2倍、すなわち8時間とした。ただし、処理温度は約5℃、液比は30 ml/g cell と定めた。煮沸過程を省略したため、炉別はやや困難であったがクロロホルム溶解性に優れた加水分解残渣が得られた。この残渣を TLC に付し、展開効果の相違を利用⁴⁾して枝 PST とホモ PST とに分割した。枝 PST は塗布原点部に残留し、他方、ホモ PST は溶媒先端部にまで展開されるが、各スポットの定量には溶出法を採用した。すなわち、加水分解残渣の 0.3% クロロホルム溶液を、130℃、2時間の加熱により活性化した厚さ約 0.2 mm、幅 5 cm のシリカゲル薄層板4枚にそれぞれ 100 μ l, 150 μ l, 200 μ l, 250 μ l を塗布した。これらの薄層板の下部をベンゼンを含む展開槽に入れて、上昇留出法によって24時間にわたって約 10 cm 展開した後、溶媒先端部の固定相を削りとり、それをメタノール洗浄後テトラヒドロフラン抽出に付した。抽出液の 262 nm の吸光度より PST 濃度を決定し、その値をもとにホモ PST 量を求め、さらにホモ PST 含有率を算出した。このように4枚の固定相それぞれについて塗布試料中のホモポリマー含有率を求め、その平均値を $(1 - P_g)$ と定めた。ここに P_g は加水分解残渣中の枝 PST 含有率であり、見かけのグラフト率 (Y_a) との積を求め、真のグラフト率 (Y) を決定した。上記以外の実験方法、ならびに実験条件については以下所要の個所において記す。

3. 結果および考察

3.1 CAN水溶液によるセルロース酸化

セルロース酸化の進行状態をセリウム(IV)イオンの還元消費量より検討することとしたが、その実験結果を図1に示す。酸化条件はSTの添加を省略したことを除いて重合時のそれに準拠した。すなわち、鉍酸は一切添加

Fig. 1. Amounts of ceric ion reduced during the oxidation of cellulose with CAN aq. solutions having different concentrations. Reaction conditions: Liquor ratio, 40 ml/g; pH=2; temp., 40°C. The ion concentrations tested are indicated at the right end of each curve.

せず、そのため水溶液のpHはCAN濃度の増加と共に2.4から2.1に変化した。還元消費量はセリウム(IV)イオン濃度の変化量から算出した。この方法を採用する場合、セリウム(IV)イオンのセルロースへの吸着によって惹起される濃度低下によって精度の低下することが危惧された。しかし、反応後CAN濃度を過硫酸アンモニウムによって酸化した後フェロメトリーに供した測定から決定したセリウム(IV)イオン濃度が、CANの溶解量から算出した値と滴定誤差の範囲内で一致したことによりこのような危惧は解消した。

鉍酸を加えてpHを1に調整した場合、セリウム(IV)イオンの還元反応は一次反応式により記述されうとの報告^{10, 11)}があるが、図1に示した本実験結果はそれらと対照的に複雑である。ことに、CAN濃度を8.5 mmol/lとする場合には、再現性の高い測定値が得られる最短反応時間(10分)から、それにつづく30分間に還元消費量の変化はなく、一貫して0.08 mmol/g cellであった。供試セルロースの数平均分子量より算出される還元性末端基数、すなわちC₁C₂グリコール数が0.04 mmol/g cellであり、かつこの酸化

反応が、(I)および(II)式に従って1モルのグリコールが2モルのセリウム(IV)イオンを還元する¹²⁾ことを考慮すると、前述の結果が持つ意味は大きい。CAN濃度を6.8 mmol/lとする場合も反応開始20分以後には、消費量が問題の値0.08 mmol/g cellとなり、それ以上反応時間を延長しても、消費量にはほとんど変化は認められなかった。CAN濃度をさらに低下させて5.1 mmol/lとすると、約40分で消費量は問題の値となりその後の増加量は極めて微少であった。以上の結果は、C₁C₂グリコールのセリウム(IV)イオンによる酸化速度が大きいだけではなく、反応初期には選択的に両者の反応が進行することを示唆している。

セリウム(IV)イオン消費量の測定に際して下記のように

Table 1. Spontaneous Decay in Absorbance at 430 nm of CAN aq. Solution with [CAN]=8.5 m mol/l

	pH*	temp.** (°C)	Absorbance at 430 nm observed after preparation (at minutes)		
			1	20	120
In the presence of cellulose***	2.1	40	0.127	0.029 (6.5)****	0.020 (6.3)
In the absence of cellulose	2.1	40	0.208	0.048 (8.5)	0.039 (8.5)
	2.1	0	0.535	0.535	0.537 (8.5)
	0.5	40	0.820	0.820	0.820 (8.5)

* Values measured in the CAN aq. solutions

** Temperatures at which the CAN aq. solutions were kept

*** Liquor ratio: 40 ml/g

**** Values in parentheses indicate ceric ion concentrations (m mol/l) determined by ferrometry

な興味ある現象も同時に観察された。すなわち、CAN水溶液の著しい退色が認められたことである。その様子を表1にセリウム(IV)イオン定量に用いられる430 nmでの吸光度¹³⁾変化で示すが、CAN濃度 8.5 mmol/lの水溶液を供試すると 反応時間わずか 20 分間で吸光度は、溶解1分後の23%に、さらに120分間では同じく16%にまで減衰した。一方、この間フェロメトリーによって追跡した濃度の変化は、溶解CAN量から算出される値の76%および73%までの低下にとどまった。これら両測定結果に現われた差異は、前者がフリーイオンを後者がアコ錯体形成イオンも含めた値であることに帰因し、したがって、両者の差は以下に詳述するごとく、アコ錯体形成の推移を示していると考えてよからう。

同様な退色はセルロースを共存させないCAN水溶液においても認められたが、フェロメトリーで決定した濃度に変化は認められなかった。ところが、硝酸を添加してpHを0.5に調整した場合ならびに、pH未調整でも静置温度を0℃近傍にすると退色は認められなくなった。

一般に多価金属イオンは水溶液中で容易にアコ錯体を形成するが、その生成速度はpHが高くなるほど大きくなる。この傾向はセリウム(IV)イオンの場合も例外ではないであろうから、水溶液の退色はセリウム(IV)イオンの水和に原因するものと考えられる。事実、錯体形成の指標となる紫外外部吸収(350 nm)は退色と共に強くなることが認められた。以上の結果より、セルロース酸化反応はセリウム(IV)イオンの水和反応と競合して進行するものと推察される。

3.2 還元性末端基を封鎖したセルロースのCAN水溶液による酸化

CAN水溶液によるセルロース酸化で、還元性末端基中の C_1C_2 グリコールが選択的に酸化されると推察したが、その点に関してさらに明確な知見を得るため、前記 C_1C_2 グリコールをStröleの全カルボニル基定量法⁶⁾に準じた条件のオキシム化により封鎖したセルロースに対する酸化を試みた。

図2にオキシム化セルロースを8.5 mmol/l CAN水溶液で酸化した際のセリウム(IV)イオン還元消費量を示す。図より明らかなように、オキシム化によりセリウム(IV)イオンの還元消費量は激減してほとんど零となった。この結果は、セルロース酸化に際して C_1C_2 グリコールが選択的に酸化されることを直接的に示しているものと解釈される。しかし、オキシム化によって封鎖されるのが、ここで問題としている C_1C_2 グリコールだけではなく、一般に高還元性と考えられているアルデヒド基もその中に含まれているので、前述の還元性の低下が後者の封鎖に起因する可能性も考えておかねばならない。そこで、

Fig. 2. Reduction of ceric ion with oximated and oxidized cellulose in CAN aq. solution.

Reaction conditions: Liquor ratio, 40 ml/g; pH=2.2; temp., 40 °C; concentration of CAN, 8.5 mmol/l.

8.5 mmol/l CAN水溶液により、液比 40 ml/g、温度 40 °Cの条件でセルロース試料を40分間酸化処理し、その試料を、オキシム化試料に対するのと全く同様の条件で再酸化し、その際のセリウム(IV)イオンの還元消費量を測定した。結果は図2に示したごとく、その消費量は極めて微量であった。この事實は、第一段の酸化機構が予想通りであったことを示すものと思われる。

セルロース分子中のすべてのアルデヒド基が上記酸化条件でカルボキシル基にまで酸化されなかったことを確認するため、処理セルロースのカルボキシル基量ならびに全カルボニル基量を測定した。前述の第一段酸化によって全カルボニル基量は0.041から0.083 mmol/g cellに増加したにもかかわらず、カルボキシル基量にほとんど変化が認められず、この結果によってもまた、前記推察の正しさが証明されたと考えられる。

3.3 セリウム(IV)イオンのセルロースへの吸着

CAN水溶液によるセルロース酸化は、セリウム(IV)イオンとセルロース分子の両者よりなる錯体生成をもってはじまる。それゆえ、 C_1C_2 グリコールが選択的に酸化される原因の一つに、グリコールとセリウム(IV)イオンとの間の選択的錯体生成があると推察される。そこで、セルロースを0℃のCAN水溶液に浸漬し、浸漬液中のセリウム(IV)イオンの濃度変化よりセリウム(IV)イオンのセルロースへの吸着量を求めた。結果を図3および図4に示す。ただし、図3は還元性末端基数が0.04 mmol/g cell

Fig. 3. Time dependencies of uptakes of ceric ion by cellophane ($M_w \approx 2.5 \times 10^4$) from 17.0, 8.5 and 3.4 m mol/l CAN aq. solutions. Adsorption conditions: Liquor ratio, 40 ml/g; pH=2; temp., 0°C.

Fig. 4. Time dependencies of uptakes of ceric ion by viscose rayon ($M_w \approx 5.6 \times 10^4$) from 17.0, 8.5 and 3.4 m mol/l CAN aq. solutions. Adsorption conditions are similar to those of Fig. 3.

であるセロファンを供試した場合であり、また、図4は同末端基数が数平均分子量より 0.02 mmol/g cell と算出されたビスコースレーヨンの場合である。吸着曲線の40分以降に認められる直線部分を時間零に外挿すると、セロファンの場合ではほぼ 0.04 mmol/g cell に、ビスコースレーヨンの場合にはほぼ 0.02 mmol/g cell に集束し、これらの値は還元性末端基数すなわち、 C_1C_2 グリコールと良い一致を示した。以上の結果は、吸着初期の段階では C_1C_2 グリコールが優先的に吸着点として機能し、その飽和と共に他のグリコール、すなわち、 C_2C_3 グリコールへの吸着が始まることを示唆すると考えられる。なお、浸漬液のセリウム(IV)イオン濃度の低下が吸着のみに起因することを、別の実験で確認した。

実際のセルロース酸化反応では、高温のためにセリウム(IV)イオンの水和、すなわち、アコ錯体の生成が吸着と競合するものと推察される。この際生成するアコ錯体がセルロースに対して吸着能を有するか否かは、吸着の選択性同様に酸化の実態を究明する上で重要と考え、アコ錯体の生成程度が異なるCAN水溶液を浸漬液として吸着量を測定した。結果を図5に示すが、アコ錯体の生成が進んだ水溶液ほど吸着量は低下した。たとえば、

Fig. 5. Uptakes of ceric ion by cellulose from the CAN aq. solution containing hydrated ceric ion. Adsorption conditions: Liquor ratio, 40 ml; pH=2.1; temp., 40°C; concentration of CAN, 17.0 m mol/l. The times of standing of CAN aq. solution at 40°C are indicated at the right end of each curve.

CAN溶解直後の水溶液に2時間浸漬すると、吸着量は0.17 mmol/g cellであったのに対して、溶解後20分間40°Cで静置し430 nmの吸光度を約6分の1に減少させた水溶液に同じ時間浸漬した場合の吸着量はわずか0.03 mmol/g cellとなった。また、40°Cで120分間静置した水溶液の場合には、もはや吸着量の測定は不可能であった。以上の結果は、アコ錯体がセルロースに対して吸着能をほとんど有していないことを示唆するものと考えられる。

3.4 水度の異なるセリウム(IV)イオンによるセルロースの酸化

CAN水溶液中にセリウム(IV)イオンのアコ錯体が生成すると共に、セルロースとセリウム(IV)イオン両者からなる錯体の生成速度の低下するのが認められた。同様な変化は、セルロース酸化の際にも存在するものと予想して前述した三種のCAN水溶液によるセルロース酸化を試みた。セルロース酸化によって消費されたセリウム(IV)イオン量を図6に示すが、アコ錯体生成量が増加するほど、還元消費量は低下し、酸化力の低下したことが認められた。しかし、詳細に検討すると影響を受けたのは最初の数10分間の還元消費量であって、40分以後の消費速度に大きな差異は認められなかった。この事実セルロース酸化の速度が関連性を有するのは自由なセリウム(IV)イオンの濃度であって、アコ錯体を含む全セリウム(IV)イオン濃度でないことを意味している。40分以後の酸化速度に相違が見出されないのは、CAN水溶

Fig. 6. Reduction of ceric ion by cellulose in the CAN aq. solution containing hydrated ceric ion.

Reaction conditions: Liquor ratio, 40 ml; pH=2.2; CAN concentration, 8.5 mmol/l. The times of standing of CAN aq. solution at 40°C are indicated at the right end of each curve.

液を40°Cで静置すると約30分間でアコ錯体の生成量がほぼその極限にまで達することと関連している。すなわち、反応開始40分後にはCAN水溶液は履歴に関係なくセリウム(IV)イオン水和が極限に至ったことを示唆する。

3.5 重合温度を40°Cとするグラフト共重合

本項で論議の対象とするグラフト率はその厳密性を期するため、いわゆる見かけの値ではなく真のグラフト率であることを先ず強調しておく。2.5節の操作で得られたグラフト率とCAN濃度の関係を表2に示す。CAN濃度が8.5 mmol/lを超えると共重合は進行しなくなったが、これは井手⁸⁾のすでに指摘したところである。この事実をセルロース酸化、特に還元性末端基のC₁C₂グリコールの酸化反応(図1参照)と関連させながら検討を加えたところ反応開始10分後の還元消費量(以下の説明に現われるセリウム(IV)イオン消費量とはこの反応開始10分後の値である)が0.08 mmol/g cell以下ではグラフト共重合は進行し、それ以上となる系では重合は進行しなくなることが見出された。すなわち、CAN濃度10.2 mmol/lではグラフト率は零であったが、その重合系でのセリウム(IV)イオンの還元消費量は0.09 mmol/g cellであった。他方、CAN濃度が前記10.2 mmol/l以下の溶液による酸化で消費されるセリウム(IV)イオン量は0.08 mmol/g cell(8.5 mmol/lが丁度この値に等しい)以下の値であり、これらCAN濃度での共重合は8.5 mmol/lの場合をのぞいて数10%のグラフト率を示している。ちなみに、17.0 mmol/lの溶液で消費されるセリウム(IV)イオン量は0.10 mmol/g cellで、この溶液では勿論、共重合は進行していない。

セリウム(IV)イオンの還元消費量が0.08 mmol/g cell以下の場合にのみグラフト共重合の進行し得ることが明

Table 2. Effects of CAN Concentration upon Graft Copolymerization of Styrene onto Cellulose at 40°C*

Code	[CAN] (mmol/l)	Ce ⁴⁺ reduced** (mmol/g cell)	Y _a (%)	P _g	Y (%)
C40-1	1.7	0.008	70.8	0.941	66.6
C40-2	3.4	0.021	145.3	0.809	117.5
C40-3	5.1	0.054	76.4	0.788	60.2
C40-4	6.8	0.068	28.1	0.932	26.2
C40-5	8.5	0.080	6.8	0	0
C40-6	10.2	0.096	0	0	0
C40-10	17.0	0.100	0	0	0

* Polymerization runs for cellulose sample of 500 mg were carried out for 3 hrs in CAN aq. solution of 20 ml containing 4 ml styrene and 1 ml dioxane

** Values found by the oxidation of cellulose with CAN aq. solution in 10 min.

らかとなったが、ここで問題となっている 0.08 mmol/g cell の値は既に詳述したごとく、供試セルロースの還元性末端基中の C_1C_2 グリコール数 0.04 mmol/g cell の2倍であって、セリウム(IV)イオンによるセルロース酸化当量と一致する。この一致が見られたことは、 C_1C_2 グリコールが酸化反応の初期には選択的に酸化された事実と相まって、グラフト共重合が、 C_1C_2 グリコールの開裂によって生成するフリーラジカルを開始点として進行するとすれば、全く合理的に理解される。一方、セリウム(IV)イオンの消費量が 0.08 mmol/g cell を超えると、共重合が進行しなかったが、それは C_1C_2 グリコールが反応開始後短時間(例えば10分間)ですべてジアルデヒドにまで酸化されてしまったため、すなわち、フリーラジカルが酸化反応を開始反応に完全に優先した結果であると考えられる。

3.5 重合温度を 60°C とするグラフト共重合

表3にグラフト率とCAN濃度との関係を、図7にセリウム(IV)イオンの還元消費量を示す。図示した消費量は、グラフト共重合と同一条件でセルロース酸化を行なった際の測定値であるので、この結果よりグラフト共重合が実際に進行している場合のセルロース酸化に関する知見が得られるものと考えられる。さて、上記両者の関連性を検討すると重合温度を 40°C とする場合とは異なっており、セリウム(IV)イオンの消費量が 0.08 mmol/g cell 以上においてもグラフト共重合の進行することが見出された。すなわち、濃度を 10.2 mmol/l とする場合、還元消費量は 0.08 mmol/g cell となったにもかかわらず、グラフト率は 56.3% となった。さらに、CAN濃度を 13.6 mmol/l とし、還元消費量が明らかに 0.08 mmol/g cell 以上であると考えられる場合にもグラフト率はなお、

Table 3. Effects of CAN Concentration upon Graft Copolymerization of Styrene onto Cellulose at 60°C *

Code	[CAN] (mmol/l)	Ce^{4+} reduced** (mmol/g cell)	Y_a (%)	P_g	Y (%)
C60-1	1.7	—	56.8	0.885	50.3
C60-2	3.4	0.045	153.3	0.873	133.6
C60-3	5.1	0.064	183.0	0.919	168.8
C60-4	6.8	—	157.8	0.824	130.0
C60-5	8.5	—	119.0	0.705	84.0
C60-6	10.2	0.080	83.4	0.675	56.3
C60-8	13.6	—	38.4	0.671	25.8
C60-10	17.0	0.127	11.3	—	~0

* Polymerization conditions were the same as given in Table 2 except for the polymerization temperature.

** Values found by the oxidation of cellulose with CAN aq. solution in 10 min.

Fig. 7. Amounts of ceric ion reduced during the oxidation of cellulose at 60°C with CAN aq. solutions having different concentrations. Reaction conditions: Liquor ratio, 40 ml/g ; $\text{pH}=2$. The ion concentrations tested are indicated at the right end of each curve.

25% に達した。以上の結果は、重合温度を 60°C にすると、グラフト共重合の開始点がもはや C_1C_2 グリコールに限定されなくなったことを示唆する。さらに酸化反応と競合するセリウム(IV)イオンの水和は、高温ほどより短時間で極限にまで達し、そのため重合温度を 60°C とする場合 40°C の場合と比較してセルロース酸化の度合いが低下しても当然である。ところが、 60°C で得られたグラフト率の方が 40°C の場合よりも高く、また、セリウム(IV)イオンの還元消費量もやや増加した。この結果はアコ錯体の形成が平衡反応であることを考慮すると、高温でのその解離速度の上昇があるとすればよく理解し得る。

4. 結 語

鉍酸無添加のCAN水溶液によるセルロース酸化に際して、還元性末端基の C_1C_2 グリコールが反応開始と共にまず選択的に酸化されることを明らかにした。その選択性はセリウム(IV)イオンの C_1C_2 グリコールへの選択的吸着と酸化反応に競合するアコ錯体の形成が関連した結果であると推察される。すなわち、セリウム(IV)イオンとグリコール間での錯体は、その生成エネルギーが少なくすむ C_1C_2 グリコールで優先的に形成され、それが飽和した後、順次錯体形成が困難な C_2C_3 グリコールに

まで及ぶはずである。ところが後者への錯体形成速度は小さく、また、水和反応に好敵な高温度(例えば 40°C)では、アコ錯体の形成が急激に進み自由なセリウム(IV)イオン濃度は急速に低下するであろうから、実際に錯体形成が C_2C_3 グリコールにまで及ぶことはほとんどなく、したがって、 C_1C_2 グリコールが選択的に酸化される結果となる。

C_1C_3 グリコールがグラフト共重合の開始に先立って酸化失活したと推定される場合にはグラフト率は零であった。この事実より、グラフト共重合の開始点は側鎖水酸基が等確率的に酸化されて生じたフリーラジカルではなく、 C_1C_2 グリコールの開裂によるフリーラジカルであると推定した。なお、この推定が成立するのは重合条件を 40°C、3 時間とする場合であって、重合温度を 60°C にすると、 C_1C_2 グリコールの酸化失活に関係なくグラフト共重合は進行した。したがって、グラフト反応開始点は重合条件によっては C_1C_2 グリコール以外にまで及ぶものと考えられる。

文 献

- 1) A. A. Katai, V. K. Kulshrestha, R. Marchessault, *J. Polym. Sci.*, Part C, No. 2, 403 (1963)
- 2) J. C. Arthur, Jr., P. J. Baugh, O. Hinojosa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1591 (1966)
- 3) C. Pottenger, D. Johnson, *J. Polym. Sci.*, Part A-1, **8**, 301 (1970)
- 4) T. Taga, H. Inagaki, *Angew. Makromol. Chem.*, **33**, 129 (1973)
- 5) E. H. Immergut, B. G. Rånby, H. F. Mark, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2483 (1953)
- 6) U. Stöle, *Makromol. Chem.*, **20**, 19 (1956)
- 7) H. Sobue, M. Okubo, *TAPPI*, **39**, 415 (1956)
- 8) 井手文雄; 工化誌, **65**, 88 (1962)
- 9) 高分子学会編, 「高分子実験化学講座」共立社刊, 8 巻, p.175 (1958)
- 10) 寺崎 巖, 松本雅夫; 織学誌, **18**, 147 (1962)
- 11) A. Y. Kulkarni, P. C. Mehata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1321 (1968)
- 12) G. Mino, S. Kaizerman, E. Rassmussen, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1494 (1959)
- 13) T. J. Hardwick, E. Robertson, *Canad. J. Chem.*, **29**, 818 (1951)