メタクリル酸メチルグラフト化セルロースの化学反応^{*1,*2}

(昭和41年10月15日受理)

近 藤 充^{*3}

開始剤の存在しない系で合成したメタクリル酸メチルグラフト化セルロースのシアノエチル化、アセチル化、プロピオニル化およびベンゾイル化の各反応を 30~70°C にて検討し、その生成ポリマーの性質をしらべた。これらの反応性をグラフト化しないセルロース自体の場合と比較しとくにグラフト体について反応速度の大きいことがみとめられた。生成ポリマーは若干の有機溶媒に可溶となるが、とくにプロピオニル化グラフトセルロースの溶解性は大であった。アセチル化セルロースの軟化温度はグラフト率の増大とともに低下した。その他、酸ヒドラジド基を含むグラフト化セルロースを合成し、その反応をも行なった。

1 緒 言

著者らは前報¹⁾において、水の存在下、開始剤の存在しない系で、メタクリル酸メチルが容易にセルロースにグラフト重合することを認め報告した。このようにして得られたグラフト化セルロース (MGC) は、幹ポリマーであるセルロースと枝ポリマーであるメタクリル酸メチルの性質が著しく異なるため、そのままでは不溶不融のポリマーであった。

一方グラフト化セルロースにおいて、セルロース部分のアセチル化のこころみは Rogovin らによってなされているが、用いられた幹セルロースの分子量は小さいものであった^{2,3)}。最近にはスチレングラフト化セルロースについても同様のアセチル化が行なわれている⁴⁾。

本研究では、前報¹⁾において合成した分子量の大きい MGC を用いて、アセチル化やシアノエチル化をふくむ二、三の化学反応を行ない、それらの反応や、生成ポリマーの性質について若干の検討を行なった。また、MGC とヒドラジンヒドラートの反応を行ない、枝ポリマーに酸ヒドラジド基をふくむセルロースを合成した。酸ヒドラジド基を有する樹脂が、カルボニル化合物を選択的に吸着、分離し得ることは、既に江本らによって報告されている⁵⁾。そこで、酸ヒドラジド化 MGC がカルボニル化合物の分離、精製に供し得るものと期待されるので、ここではカルボニル化合物として二、三の還元糖を選び、酸ヒドラジド化 MGC との反応をこころみた。以下得られた結果につき報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

セルロースはダイセル株式会社提供の薄葉紙 (α -セルロース

99.0% 含有、重合度 800) をソックスレー抽出器に収め、ベンゼン-メタノール (2:1) 混液で 10 時間、ついで 95% エタノールで 5 時間抽出処理した後、水による煮沸処理を 1 時間ずつ 3 回くり返し、さらに熱水で洗浄した後、室温、塩化カルシウム上で減圧乾燥したものをを用いた。

そのほかの各種試薬および溶媒は常法どおり精製して用いた。

2.2 MGC の調整

MGC は前報¹⁾にしたがい合成した。すなわち精製セルロース 22 g、蒸留水 1750 ml、メタクリル酸メチル 188 g、乳化剤 (エマルゲン 950、花王石鹼 (株) 製) 5 g を 2 l の四つ口フラスコに入れ、窒素気流中で 90°C、3 時間かきまぜながら重合した。反応終了後試料を取り出し、熱アセトンで単重合体が抽出されなくなるまで洗浄した後、減圧下で恒量になるまで乾燥した。得られた試料のグラフト率は 177.5% であった。

2.3 MGC のシアノエチル化

冷却管をつけた 100 ml のフラスコにアクリロニトリル 15 ml を入れ、これに MGC 0.5 g を加えて完全に分散させたのち、所定量のカセイソーダを溶解した水 1 ml を加え、電磁式カキマゼ器でかきまぜながら一定温度で一定時間反応を続けた。反応終了後、生成物を過剰のメタノール中に投入してロ別し、さらに十分含水メタノールで洗浄し減圧乾燥した。

シアノエチル化度は Kjeldahl 法により窒素分析し、シアノエチル化された水酸基の mol% で求めた。

2.4 MGC のアセチル化

冷却管をつけた 100 ml のフラスコに希釈剤 10 ml と一定量の硫酸を入れ、これに MGC 0.5 g を加えて完全に分散させたのち、10 ml の無水酢酸を加え、電磁式カキマゼ器でかきまぜながら所定温度で所定時間反応を行なった。反応終了後、生成物を過剰のメタノール中に投入してグラスフィルターでロ別し、十分メタノールで洗浄後恒量になるまで減圧乾燥した。

アセチル化度は、アセチル化セルロースに適用されている分析法がそのまま適用されないため、現在の場合不明であるため、暫定的に重量増加を求め、小林によって示されている次式⁶⁾によって、反応後のアセチル化セルロースと元のセルロース重量の比 pl で示した。三酢酸セルロースの時、 $pl=1.78$ となる。

$$\text{アセチル化割合 } pl = \frac{W_0 + W_A - W_G}{W_0} \quad (1)$$

W_0 : グラフト前のセルロース重量

W_G : グラフト後のセルロース重量

6) Y. Kobayashi, *J. Polymer Sci.*, 51, 359 (1961).

*1 この報文を「ビニル重合 (第 166 報)」とする。

*2 前報 (第 165 報)、佐藤恒之、竹本喜一、井本 稔, *Makromol. Chem.* 投稿中。

*3 Mitsuru KONDO 松谷化学工業株式会社: 伊丹市 北村南田台坊。

1) 井本 稔、近藤 充、竹本喜一、*工化*, 68, 1302 (1965)。

2) P. V. Kozlov, N. A. Ivenkova, A. A. Frolova, R. M. Livshits, A. A. Movsum-Zade, A. A. Konkin, Z. A. Rogovin, *Vysokomolekul. Soedin.*, 6, 1965 (1964)。

3) A. A. Movsum, G. A. Kuznetsov, L. N. Fomenko, R. M. Livshits, A. A. Konkin, Z. A. Rogovin, *Vysokomolekul. Soedin.*, 7, 1297 (1965)。

4) R. Y. M. Huang, *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 325 (1966)。

5) 並木和子、江本 栄、*農化*, 35, 566 (1961)。

W_A : アセチル化後の試料重量

なおプロピオニル化およびベンゾイル化反応もアセチル化反応と同様に行なった。

2.5 MGC のヒドラジド化

Kern らの方法⁷⁾を参考にして、冷却管をつけた 50 ml のフラスコにヒドラジンヒドレート (80% 水溶液) 10 ml を入れ、これに MGC 1.0 g を加え、電磁式カキマゼ器でかきまぜながら 115 °C で所定の時間反応を行なった。反応終了後、生成物を過剰のメタノール中に投入して別し、さらに十分メタノールで洗浄後、減圧乾燥した。

ヒドラジド化度 (mol%) は窒素分析値より計算した。

2.6 酸ヒドラジド化 MGC と還元糖の反応

容量約 20 ml の封管中に 0.5 mol/l の糖水溶液 5 ml を入れ、これに酸ヒドラジド化 MGC 0.2 g を加え完全に懸濁させたのを溶封し、40 °C の恒温槽中にてふりまぜながら 24 時間反応を行なった。反応終了後、上澄液をとり Bertrand 法⁸⁾により糖残量を定量し反応率を求めた。

3 実験結果と考察

3.1 シアノエチル化反応

まずシアノエチル化反応における触媒としてのカセイソーダ量の影響をしらべるため、MGC 0.5 g をアクリロニトリル 15 ml に分散せしめ、これに MGC 中のセルロース部に対し、10~30% のカセイソーダ量を含む水溶液 1 ml を加え、50 °C にて反応を行なって各時間ごとの反応率を測定した結果が図 1 である。この図からカセイソーダ量が対セルロース部 10% において、4 時間後にはすでに反応率が 80% をこえることがわかる。時間とともに反応率が低下するのは、脱エーテル化またはシアノエチル基の加水分解反応が生じたためであろう。なお反応の進行につれて、MGC はアクリロニトリルによって著しく膨潤し、徐々に繊維の形態を失ってゆく。

シアノエチル化反応におよぼす温度の影響を図 2 に示した。50 °C では 3 時間後反応率は 80% をこえるが、30 °C では 4 時間後

図 1 シアノエチル化度におよぼすカセイソーダ量の影響

反応温度: 50 °C
カセイソーダ量 ○: 10%, ●: 20%, △: 30%

図 2 シアノエチル化度におよぼす温度の影響

カセイソーダ量: 20%

△: 30 °C, ●: 50 °C, ○: 70 °C

でも 60% 程度である。70 °C では 1 時間後に反応率はすでに 70% をこえるが、さらに反応をつづけると、一度アクリロニトリルに溶解した MGC が褐色に着色し分離してくる。脱エーテル化およびシアノエチル基の加水分解反応とともに、枝ポリマーのメタクリル酸メチルの加水分解反応も起こっているものと思われる。

つぎに MGC 中のセルロース部と同一量の原料セルロースと、MGC とのそれぞれの場合における反応速度を比較して図 3 に示した。セルロースと比して MGC のシアノエチル化反応速度は若

図 3 シアノエチル化度におよぼすセルロース原料の影響

反応温度: 50 °C, カセイソーダ量: 20%

●: MGC, ○: セルロース

表 1 シアノエチル化 MGC の溶解性^{a)}

溶 剤	セルロース	シアノエチル化セルロース ^{b)}	ポリメタクリル酸メチル	MGC	シアノエチル化 ^{c)} MGC
ジ オ キ サ ン	ins	sw	s	ins	ss
ク ロ ロ ホ ル ム	ins	sw	s	ins	ss
ジメチルホルムアミド	ins	s	s	ins	s
ジメチルスルホキシド	ins	ins	sw	ins	sw
ベンジルアルコール	ins	sw	s	ins	ss
ベンゼン	ins	sw	s	ins	ss
メチルエチルケトン	ins	ss	s	ins	ss
アセトン	ins	ss	s	ins	ss
メタノール	ins	ins	ins	ins	ins
水	ins	ins	ins	ins	ins

a) s: 完全溶解, ss: 部分溶解, sw: 膨潤, ins: 不溶

b) シアノエチル化度 80.3 mol%

c) シアノエチル化度 87.5 mol%

7) W. Kern, R. Holländer, Th. Hücke, R. Schneider, *Makromol. Chem.*, 22, 31 (1957).

8) G. Bertrand, *Bull. Soc. Chem. Paris*, 35, 1285 (1906).

干速いことがわかる。この理由として、MGC の処理浴中での膨潤性の増大により、試薬の浸透が促進されたためであろう。

表1に上記反応で得られたシアノエチル化度 87 mol% の MGC の溶解性を示した。この表より、シアノエチル化 MGC の溶解性はシアノエチル化セルロースとポリメタクリル酸メチルの中間の溶解性を示すことがわかる。

3.2 アセチル化反応

図4はアセチル化反応におよぼす温度の影響である。アセチル化反応は 30℃ においても、1時間のちにはほとんど平衡近くまで速やかに進行する。50℃ においては反応時間が長いとアセチル化割合が低下するのは、MGC 中のセルロース部分が酢酸分解を受けたものと思われる。これらの細部については、アセチル基の定量法とともにさらに検討する必要がある。

図4 アセチル化割合におよぼす温度の影響

希釈剤：氷酢酸，濃硫酸：0.15g
●：30℃，○：50℃

図5 アセチル化割合におよぼす希釈剤の影響

反応温度：30℃，濃硫酸：0.15g
●：氷酢酸，○：ベンゼン

図5はアセチル化反応におよぼす希釈剤の影響を示した。希釈剤としてベンゼンおよび氷酢酸を用いたが、氷酢酸を希釈剤とする場合、MGC は反応の進行とともに完全に繊維の形態を失い、氷酢酸に溶解する。そしてアセチル化割合もベンゼンの場合と比べて高い。

表2はアセチル化反応におよぼす触媒量の検討結果である。触媒の硫酸量が多く、また反応時間が長いとアセチル化割合 pl は減少する。 $pl=0$ のとき MGC のセルロース部分が完全に酢酸分解を受

表2 アセチル化割合におよぼす触媒量の影響
(希釈剤：氷酢酸)

MGC (g)	硫酸 (g)	反応温度 (℃)	反応時間 (hr)	反応生成物	
				収量 (g)	アセチル化割合 (pl)
0.500	0	30	1	0.495	0.97
0.503	0	30	1	0.512	1.05
0.501	0.03	30	1	0.640	1.75
0.501	0.07	30	1	0.634	1.72
0.501	0.15	30	1	0.627	1.68
0.502	0.15	30	5	0.623	1.76
0.501	0.15	50	1	0.628	1.68
0.500	0.15	50	2	0.639	1.74
0.500	1.50	50	1	0.595	1.51
0.501	1.50	50	2	0.563	1.34
0.501	1.50	50	5	0.483	0.88

図6 アセチル化割合におよぼすセルロース原料の影響

反応温度：30℃，希釈剤：氷酢酸，濃硫酸：0.15g
●：MGC，○：セルロース

けたものと考えられるから、この場合も前記同様に酢酸分解が生じたのであろう。多量の硫酸を用いてグラフト化セルロースのセルロース部分の酢酸分解で枝ポリマーを取り出せることは、スチレングラフト化セルロースについて既に確認されている⁶⁾。

図6は MGC 中のセルロース部と同一量の原料セルロースと MGC とのアセチル化反応を同一条件で比較した結果である。セルロースと比べて MGC のアセチル化反応は著しく速い。このことはシアノエチル化反応の場合と同様に、処理浴中での MGC の膨潤性が大きい、反応試薬の浸透が促進されたためであろう。

表3、表4は上記アセチル化反応で得られたセルロースおよび比較のためグラフト率の異なったアセチル化 MGC の溶解性と軟化温度をそれぞれ示した。シアノエチル化 MGC の場合と同様、アセチル化 MGC もアセチル化セルロースとポリメタクリル酸メチルの中間の溶解性を示す。また軟化温度も溶解性と同様にアセ

表3 アセチル化 MGC の溶解性^{a)}

溶 剤	セルロース	アセチル化セルロース ^{b)}	ポリメタクリル酸メチル	MGC	アセチル化 MGC グラフト率			プロピオニル化 MGC	ベンゾイル化 MGC
					14.5% ^{c)}	23.0% ^{d)}	177.5% ^{e)}		
ピ リ ジ ン	ins	s	s	ins	s	s	s	s	ss
ク ロ ロ ホ ル ム	ins	s	s	ins	s	s	s	s	s
ジ オ キ サ ン	ins	s	s	ins	s	s	s	s	sw
ジメチルスルホキシド	ins	s	sw	ins	ss	ss	sw	sw	sw
ジメチルホルムアミド	ins	s	s	ins	s	s	s	s	s
ベンゼン	ins	sw	s	ins	sw	sw	ss	s	ss
ベンジルアルコール	ins	sw	s	ins	sw	sw	ss	s	ss
酢酸エチル	ins	ss	s	ins	ss	ss	ss	s	ss
酢酸	ins	s	s	ins	s	s	s	s	ss
アセトン	ins	ss	s	ins	ss	ss	ss	s	ss
メタノール	ins	ins	ins	ins	ins	ins	ins	ins	ins
水	ins	ins	ins	ins	ins	ins	ins	ins	ins

a) s：完全溶解，ss：部分溶解，sw：膨潤，ins：不溶
アセチル化割合：b) 1.75，c) 1.70，d) 1.73，e) 1.75

表 4 アセチル化 MGC の軟化温度 (キャピラー法)

セルロースの種類	グラフト率 (%)	アセチル化割合 (μl)	軟化温度 (°C)
アセチル化セルロース	—	1.75	158~165
ポリメタクリル酸メチル	—	—	122~127
アセチル化 MGC	14.5	1.70	158~164
"	23.0	1.73	153~160
"	177.5	1.75	132~138

チル化セルロースとポリメタクリル酸メチルの中間の値を示した。

3.3 プロピオニル化反応

MGC 0.5 g にプロピオン酸 10 ml, 無水プロピオン酸 10 ml, 濃硫酸 0.15 g を加え, 30°C で 3 時間反応させた。反応終了後, 生成物をメタノール中に沈殿せしめ, グラスフィルターでろ別した。生成ポリマーの (I) 式より計算したプロピオニル化割合は 1.75 (三プロピオン酸セルロースの時 2.04) で, 軟化温度は 124~128°C であった。

3.4 ベンゾイル化反応

MGC 1.0 g をピリジン 20 ml 中に入れ, 30°C で 3 時間浸漬した。その後, 10 ml のベンゾイルクロリドを加え, 30°C で 20 時間反応せしめた。これで大部分の MGC はピリジンに溶解した。反応終了後, 過剰のメタノール中に沈殿せしめ, ろ過後十分にメタノールで洗浄した。生成物のベンゾイル化割合は 2.73 (三安息香酸セルロースの時 2.93) であった。また軟化温度は 128~133°C であった。

ベンゾイル化 MGC およびプロピオニル化 MGC の溶解性を表 3 に併記した。とくに後者の場合, 有機溶媒に対する溶解性は, アセチル化やベンゾイル化 MGC に比べて著しいことがわかる。

3.5 ヒドラジド化反応

MGC (I) 1.0 g をヒドラジンヒドラート 10 ml に分散後 115°C で反応させ, 各時間ごとの反応率を調べたところ, 50 時間後メチルエステル基の約 34%, 100 時間後には約 37% がヒドラジド化した MGC (II) が得られた。反応はつぎのように進行するものと考えられる。

さらに反応率を上げるため, 無水ヒドラジンによるカルボン酸エステルのヒドラジド化に有効な触媒である炭酸カリウム⁹⁾を枝ポリマーのエステル基に対して 0.1 mol 添加して, 同一条件で各

図 7 MGC のヒドラジド化反応

○: 0.1 mol K_2CO_3 添加, ●: 無添加

時間ごとの反応率を求めたところ, むしろ無触媒でのヒドラジド化より反応率が低く, 触媒の効果は得られなかった。このことはヒドラジド化反応が進行する前に, エステル基の加水分解が生じたためであろう。これらの結果を図 7 に示した。

3.6 酸ヒドラジド化 MGC と還元糖の反応

3.6.1 D-グルコースとの反応 3.5 で得られたヒドラジド化率 17.4 mol% の MGC 0.2 g を 0.5 mol/l, D-グルコース水溶液 5 ml に分散させ, 40°C で 24 時間反応させた。糖残量より, グルコースと反応した酸ヒドラジド基は 38.1 mol% であった。

3.6.2 D-マンノースとの反応 3.6.1 と同一条件でヒドラジド化率 34.0 mol% の MGC 0.2 g と 0.5 mol/l D-マンノース水溶液 5 ml と反応させたところ, 58.1 mol% の酸ヒドラジド基が D-マンノースと反応した。

3.6.3 D-フラクトースとの反応 3.6.1 と同一条件下でヒドラジド化率 37.5 mol% の MGC 0.2 g と 0.5 mol/l D-フラクトース水溶液 5 ml と反応させた。D-フラクトースと反応した酸ヒドラジド基は, わずかに 6.0% にすぎなかった。

3.6.4 L-アラビノースとの反応 3.6.1 と同一条件下でヒドラジド化率 33.9 mol% の MGC 0.2 g と 0.5 mol/l L-アラビノース水溶液と反応させた。酸ヒドラジド化 MGC の反応率は 30.3 mol% であった。

3.6.5 D-キシロースとの反応 3.6.1 と同一条件下, ヒドラジド化率 26.5 mol% の MGC 0.2 g と 0.5 mol/l D-キシロース水溶液 5 ml と反応させたところ, 54.5 mol% の酸ヒドラジド基が D-キシロースと反応した。

本研究を行なうに当たり, 御指導を賜った大阪市立大学工学部 井本稔教授, 竹本喜一助教授に謝意を表します。

9) 江本 栄, 並木和子, 農化, 35, 570 (1961).