ことはされた。なぜならばこういった議論をするための実験は、 α が小さい θ 点近傍での厳密な実験が必要であり、本報告はこういった目的とは性質を異にした実験であると考えからである。

3.3 良溶媒中での分岐度定量

以上の結果によると、枝分れポリマーの分岐度の定量を行なうためには、まず試料の分子量分別を効果的に行なったのち、各分別区分について、分子量として基本的には M_w を、また簡易的には M_n を測定する。さらに良溶媒中での $[\eta]$ を求め、一連の $[\eta] \sim M$ 関係を作って、直鎖分子が示す関係と対比させる。そして枝分れ分子と同一分子量の直鎖分子が有する $[\eta]$ を推定して、 $[\eta]_b$ と $[\eta]$ の比から g_p^3 を得る。これら一連の操作に

よって、分岐度定量という目的を達成できることがわかった。特に M_n の使用は実験的に便利であることはしばしば述べたが、 M_n を使用する際は、その測定限界が 80×10^4 程度であること、また分別効果が悪いとその分子量分布の影響によって、正確な値が得難いこと等を考慮に入れておかないと、分岐度定量の精度を極めて悪くする結果となる。以上の2点に注意をすれば、 $[\eta] \sim M_n$ 法は分岐度定量の迅速法として有用であると考えられる。

終りに、本研究の遂行にあたり、御教授、御指導いただいた京都大学工学部倉田道夫教授に深謝致します。

また種々の測定に協力していただいた当研究所、日比野清志、諸岡 康氏に心からお礼申し上げます。

キュブラ糸, 水, および四塩化炭素により重合したメタクリル酸メチル重合体の分離^{*1}

(昭和44年3月13日受理)

井 本 稔^{*2}・上 田 兼 司^{*3}・竹 本 喜 一^{*4}

メタクリル酸メチルをキュブラ糸, 水, および四塩化炭素の存在下で重合を行ない, 得られた重合物を, ポリメタクリル酸メチルの溶剤であるベンゼンと, キュブラ糸の溶剤である銅エチレンジアミン水溶液を用い交互に3回ずつ抽出を行なった後, さらに液体亜硫酸-ジエチルアミン溶液に浸漬することにより単独重合体とグラフト重合体を分離させた。その結果得られたメタクリル酸メチルのキュブラ糸へのグラフト重合率は23.7%であった。同時にグラフト重合物の状態をメタクリル酸メチルグラフト体のみならずメタクリル酸 *n*-ブチル, アクリル酸 *n*-ブチルのグラフト化キュブラ糸についても顕微鏡を用いて観察した。

1 緒 言

メタクリル酸メチルが水および高分子の存在下でラジカル機構により重合することについて, 著者らはすでに一連の研究を行ないその反応機構などの検討を行ってきた¹⁻⁶⁾。高分子としてはデンプン, セルロース, 絹などの天然高分子のほか^{3,4)}, ビニロン, ナイロンなどの合成高分子についても研究が行なわれ, 絹の場合は重合率が100%近くにも達しアセトンで抽出を行なっても重合体の約80%が繊維内部に残ることが認められている^{3,4)}。著者らは高分子としてキュブラ糸を選び四塩化炭素, 水の存在下でメタクリル酸メチルなどの重合が容易に進行することを認め, そ

の重合がラジカル機構によるものであることを見出したほか, 重合におよぼす反応条件の検討を行なって報告した⁷⁾。今回は重合挙動の顕微鏡的観察や, 生成重合体の単独重合体とグラフト重合体の分離を行なって, 若干の知見を得ることができたので報告する。

2 実 験

2.1 試料の調製, 重合

モノマーとして用いたメタクリル酸メチル (MMA), メタクリル酸 *n*-ブチル (*n*-BuMA), アクリル酸 *n*-ブチル (*n*-BuA), 溶媒および, キュブラ糸の精製は前報⁷⁾ どり行なった。重合は封管法, 空気除去下, 一定温度に調整した恒温槽中で行なった。重合後, 糸をメタノール中に投入し全重合体を沈殿させ洗浄, 乾燥した。ベンゼンを溶媒とする単独重合体 (ポリ-MMA) の除去はソックスレー抽出器を用いて30時間還流煮沸させて行なった。

2.2 銅エチレンジアミンによる未反応キュブラ糸の除去

Traubeの方法により⁸⁾, 新しく調整した水酸化第二銅25gを2モル当量のエチレンジアミン30gに溶解させ, 水495gで希釈して得た10%銅エチレンジアミン水溶液が, キュブラ糸を完全に溶解し, また定量的に回収されるのを確認したのち, この水溶液と重合生成物を常温で6時間かきまぜ処理した。不溶解物と別して得た口液からは1N硫酸水溶液で処理して未反応のキュブラ糸を沈殿させた。不溶解物は1N硫酸で洗浄し, 水洗,

*1 本報を「ビニル重合(第247報)」とする。前報は竹本, 笹部, 井本, *Makromol. Chem.*, 投稿中。

*2 Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部応用化学科: 大阪市住吉区杉本町。

*3 Kenji UEDA 松下電工株式会社研究部: 大阪府門真市。

*4 Kiichi TAKEMOTO 大阪大学工学部応用化学科: 吹田市山田上。

1) S. Kimura, T. Takitani, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 2012 (1962).

2) M. Kondo, K. Yamada, K. Takemoto, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 536 (1966).

3) M. Imoto, M. Kondo, K. Takemoto, *Makromol. Chem.*, 89, 165 (1965).

4) 井本, 近藤, 竹本, 工化, 68, 1302 (1966).

5) M. Imoto, K. Takemoto, M. Kondo, *Makromol. Chem.*, 98, 74 (1966).

6) M. Imoto, K. Takemoto, T. Otsuki, *Makromol. Chem.*, 103, 244 (1967).

7) M. Imoto, K. Ueda, K. Takemoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 投稿中。

8) W. Traube, *Chem. Ber.*, 44, 3319 (1911).

乾燥したのちベンゼン抽出用に供した。

2.3 液体亜硫酸, アミン系によるグラフト重合体の溶解

試料を図1のようなガラス管に入れて頭部を細くしぼり, これに濃硫酸および五酸化リンを通して乾燥した亜硫酸を液状にて秤量導入し, さらにアミンを入れた後, ガラス管内を脱気し封入して, 一定温度に保って溶解させた。のち未溶解物をろ別分離し, ろ液はメタノール中に投入して沈殿物を分け, 沈殿物は十分水洗したのち乾燥した。不溶解物についても水洗をくり返したのち乾燥させた。

図1 キュブラ系またはグラフト重合体溶解のための容器

3 実験結果および考察

3.1 交互抽出実験

まずキュブラ系, 水, 四塩化炭素系による重合体の試料を得るためメタクリル酸メチル (MMA), メタクリル酸 *n*-ブチル (*n*-BuMA), およびアクリル酸 *n*-ブチル (*n*-BuA) の重合を 85°C について5時間行なった。重合の結果は表1に示した。

表1 キュブラ系, 水, 四塩化炭素による重合

No.	モノマ (ml)	キュブラ系 (g)	グラフト重合体 ^{a)} (g)	単独重合体 ^{a)} (g)	全重合率 ^{a)} (%)	重量増加率 ^{b)} (%)	グラフト重合率 ^{b)} (%)	グラフト効率 ^{b)} (%)
1	MMA	4.0	0.3799	1.807	1.938	99.8	476	48.1
2	MMA	4.0	0.1925	1.613	2.136	99.9	938	43.1
3	<i>n</i> -BuMA	2.0	1.1860	0.095	0.537	35.4	50.8	5.3
4	<i>n</i> -BuA	3.0	0.1821	0.344	0.898	69.5	189	19.3

H₂O 10 ml, CCl₄ 0.4 ml, 85°C, 5 時間.

a) ベンゼンで 30 hr 抽出した結果による。

b) 全重合率 (%) = $\frac{\text{単独重合体の全重量}}{\text{単独重合体の重量}} \times 100$

重量増加率 (%) = $\frac{\text{グラフト重量}}{\text{原繊維の重量}} \times 100$

グラフト重合率 (%) = $\frac{\text{グラフト重量}}{\text{単独重合体の重量}} \times 100$

グラフト効率 (%) = $\frac{\text{グラフト重量}}{\text{単独重合体の重量}} \times 100$

このようにして得た重合生成物について, 図2に示す操作を用いて抽出を行ない, 単独重合体とグラフト重合体との分離を試みた。すなわち重合生成物はまずソックスレー抽出器を用いてベンゼンで 30 時間抽出して不溶解物1と抽出ベンゼン液とに分離した。ベンゼンに抽出された単独重合体は過剰のメタノールに沈殿させて分離した (ポリ MMA-1)。不溶解物1については, ついでキュブラ系の溶媒である銅エチレンジアミン水溶液に6時間, 浸漬, かきまぜさせ, 溶液分と不溶解物2に分離した。溶液からは 1N 硫酸で未反応のキュブラ系1を分離した。不溶解物2については, さらに, ベンゼン抽出を行なって, 不溶解物3とポリ MMA-2 とを分離し, ついでまた不溶解物を銅エチレンジアミン水溶液で抽出する操作をくり返した。分離したキュブラ系, ポリ

表2 未反応キュブラ系の分離

キュブラ系	重量 (g)	最初の重量に対する割合 (%)	元素分析	分析値 ^{a)} (%)
重合に用いたキュブラ系	0.3799	100.0	C...42.1	H...6.5
キュブラ系-1	0.1360	35.8	C...42.5	H...6.3
キュブラ系-2	0.0272	7.2	C...42.1	H...6.3
キュブラ系-3	0.0262	6.9		
キュブラ系 (1+2+3)	0.1894	49.9		

a) (C₆H₁₀O₅)_n としての計算値 C...44.47(%), H...6.17(%)

図2 交互抽出の方法

表3 MMA 単独重合体の分離

MMA	重量 (g)	仕込み量に対する割合 (%)	$\bar{P} \times 10^{-4}$	元素分析	分析値 ^{a)} (%)
重合に用いたモノマー量	3.7440	100.0			
ポリ MMA-1	1.9378	51.7	1.52	C...59.8	H...8.2
ポリ MMA-2	0.2990	8.0	1.57	C...59.8	H...8.0
ポリ MMA-3	0.0151	0.4	4.40		
ポリ MMA (1+2+3)	2.2519	60.1			

a) (C₅H₈O₂)_n としての計算値 C...60.01%, H...8.00(%)。

ポリ MMA の重合度は粘度法により 30°C ベンゼンを溶媒として Welch の式⁹⁾を用いてもとめた。log $\bar{P} = 3.346 + 1.32 \log [\eta]$ 。

表4 交互抽出のさいの不溶解部

不溶解部	抽出試薬	重量 (g)	最初の重合物に対する割合 (%)	グラフト重合率 (%)
最初の重合物		4.1247	100.0	—
不溶解物 1	ベンゼン抽出1回後	2.1369	51.7	48.1
" 2	ベンゼン抽出1回, 銅エチレンジアミン1回	1.9413	47.1	—
" 3	ベンゼン抽出2回, 銅エチレンジアミン1回	1.6418	39.8	—
" 4	ベンゼン抽出2回, 銅エチレンジアミン2回	1.6080	39.0	—
" 5	ベンゼン抽出3回, 銅エチレンジアミン2回	1.5900	38.6	—
" 6	ベンゼン抽出3回, 銅エチレンジアミン3回	1.5604	37.9	36.5

表5 不溶解物の組成分析

不溶解部	組		成	
	キュブラ系	ポリ MMA	重量 (%)	(mol %)
最初の重合物(抽出前)	10.1 (9.2)	6.6	89.9 (90.8)	93.4
不溶解物 1	17.1 (17.8)	11.2	82.9 (92.2)	88.8
" 2	16.4 (12.6)	10.9	82.6 (87.4)	89.1
" 6	19.0 (12.2)	12.6	81.0 (87.8)	87.4
" 7	38.0 (—)	27.4	62.0 (—)	72.6

試料の合成は表1, No.1 と類似の方法で行なった。

() は重量法から算出した値。

MMA の重量, 分子量, 元素分析値を表 2 および表 3 に示した。これらの結果より, キュブラ糸およびポリ MMA の抽出量は 3 回の交互抽出でそれぞれ最初用いた量の 49.9%, および 60.1% に達し, 1 回の抽出でかなりの部分が分離できるものの, それだけでは不十分であることがわかる。なお表 3 にみられるように, 抽出されるポリ MMA の分子量は抽出回数を重ねるにつれ増大する傾向がみられた。また不溶解物については抽出回数, 重量およびグラフト重合率を表 4 に, 組成分析値を表 5 に示した。

3.2 液体亜硫酸による不溶解物の溶解

液体亜硫酸, アミン混合系はセルロースの溶剤として知られている¹⁰⁾ので上記で得た不溶解部について, さらに詳しい分離操作を行ない, MMA の単独重合体, キュブラ糸, グラフト体の分離の可能性を検討した。アミンとして主としてジエチルアミンをキュブラ糸 (セルロース) のグルコース単位当りに 3~4 倍モル量用い, -60°C から $+15^{\circ}\text{C}$ までの範囲内で溶解を試みたところ, セルロースでもティッシュペーパーは溶解して黄色の粘稠液になるのに対し, キュブラ糸はまったく溶解しないことがわかった。ただし MMA の単独重合体は液体亜硫酸, ジエチルアミン系に完全に溶解する。したがって, 試料 (不溶解物 6) について 0°C , 2 時間処理して溶解実験を行ない, メタノールを沈殿剤として, その不溶解物内にお含まれて残存するポリ MMA を溶解分離させた。

その結果は次のように, この実験で, さらにかなりの量のポリ MMA が分離されることを認めた。

不溶解物 6 の重量	0.050 g
亜硫酸・アミンで溶解した量	0.016 g
減量 (不溶解物 7)	0.030 g (誤差 0.004 g)
不溶解物 7 のグラフト重合率	23.7%

3.3 グラフト体の顕微鏡的観察

光学顕微鏡 (200 倍拡大) を用いて各抽出段階におけるキュブラ糸, MMA グラフト体の側面の観察を行なった。結果の一例を図 3 に示す。元のキュブラ糸 (a) に比して MMA を重合させて得た生成物では重量増加率 476 (%) で (b) の様相を示し, 重合がキュブラ糸の内部で著しく進行したことが認められた。こ

図 3 各抽出段階におけるキュブラ糸, MMA グラフト体の顕微鏡写真

- (a) 未反応のキュブラ糸 (側面 $\times 200$)
- (b) MMA を重合させたもの, 重合条件表 1 の No.1 (側面 $\times 200$)
- (c) 不溶解物-6 (側面 $\times 200$)
- (d) 不溶解物 7 (側面 $\times 200$)
- (e) *n*-BuMA を重合させ, のちベンゼンにて 30 時間抽出したもの。重合条件, 表 1, No.3 (側面 $\times 200$)
- (f) *n*-BuA を重合させたのちベンゼンにて抽出 30 時間行なったもの, 重合条件, 表 1, No.4

のものは交互抽出をくり返して未反応のキュブラ糸や MMA の単独重合体が分離されていくにつれ (c) にいたり, さらに液体亜硫酸, ジエチルアミン系によって抽出した後は (d) にまで細くなる傾向が観察された。メタクリル酸 *n*-ブチル, アクリル酸 *n*-ブチルについても (e), (f) に一例を示したが, 傾向はまったく同様であった。

10) 秦 邦男, 横田金吾, 繊維誌, 22, 96 (1966); 24, 415, 420 (1968).

本研究に対し御教示をいただいた株式会社巴川製紙所製紙技術研究所中尾統一氏に感謝する。