にて封じた。またこの系に開始剤および水の代りに他の溶媒を用いた場合も検討した。これを所定温度のふりまぜ恒温槽中で一定速度でふりまぜ、その後メタノール中に投入し得られた重合物の乾燥重量を測定した。重合率はこの重量から当初の HP の重量を差引いて求めた。また重合物をソックスレー抽出器で約 30 時間アセトンで抽出を行ない、残存せる重合物の乾燥重量からみかけのグラフト重合率を求めた。

3 結果および考察

いろいろの条件下における開始剤を用いない場合 (A)^{*5}および開始剤を用いた重合 (B) の結果を表 1 に示す。また、(A) 法による他の天然高分子中における重合結果を表 2 に示す。

MMA は従来の開始剤を用いなくても HP 中で有効に重合した^{*6}。また重合率は他の天然高分子中と比較してかなり高い結果を得た。(A) 法の場合、水の存在は重要であり、一定量の MMA

表 2 天然高分子-水系による MMA の重合^{a)}

天 然 物	全 重 合 率 (%)	グ ラ フ ト 重 合 率 (%)	グ ラ フ ト 効 率 (%)	重 量 増 加 率 ^{b)} (%)
絹	97.6	87.5	88.0	460.4
澱 粉	27.9	8.5	30.4	39.6
綿	10.0	7.3	73.9	32.6
HP	84.1	68.6	81.6	437.0

a) 天然物 1g, MMA 5 ml, 水 20 ml, 重合温度 85°C, 重合時間 3 hr

b) 重量増加率 = (グラフト重合量/HPの重量) × 100

に対する水量の減少は重合率を低下させた。水の存在しない場合はほとんど重合しない。一定量の水に対する MMA 量の変化は重合率に影響し、また HP-MMA-水の添加順序も無視できない。したがって、HP-MMA-水系の三者の割合およびそれらの間の相互作用は、この系における重合の重要な因子であってさらに検討の必要を認めた。さらに HP の pH 値もこの重合に影響した。以上のように HP 中における MMA の重合は、開始剤を用いなくても有効に起こり、重合率およびグラフト率は重合条件によって大きく影響されることを認めた。詳細なる重合機構の検討は目下研究中である。

^{*6} これらの開始剤の中には、コラーゲン繊維に対する鞣皮作用を有するものもある。従って (A) および (B) の方法を比較検討することは鞣皮機構の解明にもまた有用である。

^{*5} 開始剤を用いない、他の天然高分子中におけるビニル重合は井本、竹本らによって詳細に検討されている²⁾。また最近、黄、佐藤³⁾による報告がある。

2) 一連の報告の総説として、K. Takemoto, M. Imoto, *Cellulose Chem. & Technology*, 3, 347 (1969)。

3) 黄、佐藤、池上、高分子年次大会講演 (1970)；黄、佐藤、高分子, 19, 439 (1970)。

無 機 酸 中 に お け る ス チ レ ン の 反 応

(昭和 45 年 7 月 13 日 受理)

山 口 格・長井勝利・南 沢 毅・浅島武則^{*1}

1 緒 言

従来から有機溶媒を使用し無機酸を触媒とするスチレンの重合についてはよく知られているところである¹⁻⁶⁾。著者らはイオン重合の特徴に着目し、それを工業的に応用していくことを目的として研究を行なっているが、その一環として有機溶媒あるいは希釈剤などを使用せず無機酸のみによるスチレンの“フラッシュ重合”について検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

スチレンは市販品をカセイソーダ水溶液で洗浄後、塩化カルシ

ウムおよび水素化カルシウムで乾燥し、減圧蒸留して精製した。

硫酸、硝酸および発煙硝酸は市販特級試薬をそのまま使用した。それぞれの濃度は別に測定した。

2.2 重 合 操 作

水銀シール付かきまぜ機、温度計、滴下漏斗および塩化カルシウム管を取付けた 200 ml の丸底フラスコに無機酸を入れ、所定温度でかきまぜながら滴下漏斗から、反応系の温度を一定に保つように、かきまぜ速度および滴下速度を調節しながらスチレンを滴下した。この際滴下速度が早すぎると系内の温度が上昇し、再現性が悪くなるが、重合速度が極めて早いためかかきまぜ速度の大小の影響はほとんどなかった。反応生成物は分離精製後、粘度測定、分子量測定、元素分析、IR および NMR スペクトルなどにより構造の検討を行なった。

3 結 果 と 考 察

3.1 濃硫酸中におけるスチレンの重合

濃硫酸中にスチレンを滴下すると“フラッシュ重合”し、ポリスチレン膜が濃硫酸表面上に生成し、濃硫酸はやや黄味を帯びる。別後水洗乾燥して得られるポリスチレンの赤外吸収は通常のラジカル重合により得られるポリスチレンのそれとほとんど一致した。なお重合が定量的に行なわれない場合も未反応スチレン

^{*1} Tadashi YAMAGUCHI, Katsutoshi NAGAI, Tsuyoshi MINAMISAWA, Takenori ASAJIMA 東北大学工学部応用化学科：仙台市荒巻字青葉。

1) M. J. Hayes, D. C. Pepper, *Proc. Chem. Soc.*, 228 (1958)。

2) M. J. Hayes, D. C. Pepper, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 263, 63 (1961)。

3) D. C. Pepper, P. J. Reilly, *Proc. Chem. Soc.*, 200 (1961)。

4) Y. Tsuda, *Makromol. Chem.*, 36, 102 (1960)。

5) A. Gardini, P. H. Plesch, *J. Chem. Soc.*, 4765 (1965)。

6) B. MacCarthy, W. P. Millrine, D. C. Pepper, *Chem. Comm.*, 1442 (1968)。

モノマーはほとんど残存しなかった。

3・1・1 重合諸条件の影響 図1および2にそれぞれ硫酸不溶分として得られるポリスチレンの収率および重合度の硫酸濃度依存性を示した。

図1でみられるようにポリスチレンの収率は硫酸濃度80~96%ではほとんどその濃度に依存せず、ほぼ定量的であるが、それ以上の濃度では急激な収率の低下がみられる。この場合たとえば99%硫酸中で得られた硫酸可溶物のIRスペクトルは

-

トルエンスルホン酸のそれとよく類似しており、さらにこの場合には一度生成したポリマーが可溶化していくことも観測され、このような収率の低下は生成ポリスチレンのスルホン化によるものと推定された。

また生成ポリスチレンの重合度は硫酸濃度96%付近で最大値を示しているが、予期されるようにいずれもオリゴマーであった。

表1に重合温度の影響を示した。この場合収率は重合温度にはほとんど依存していないが、一方重合度は低温ほど大きくなる傾向を示している。

図1 ポリスチレンの収率に及ぼす硫酸濃度の影響

スチレン：4.0 g, 硫酸：85 ml, 温度：10℃, 時間：50 分間でスチレンを滴下後, 30 分間かきまぜ

図2 ポリスチレンの重合度に及ぼす硫酸濃度の影響

スチレン：4.0 g, 硫酸：85 ml, 温度：10℃, 時間：50 分間でスチレンを滴下後, 30 分間かきまぜ

表1 重合温度の影響

実験番号	硫酸濃度 (wt-%)	重合温度 (°C)	スチレン (g)	ポリマー収率 (%)	[η]	P _n
21	92.4	10	3.96	92.1	0.06 ₇	39.9
28	"	2	3.97	97.2	0.07 ₈	49.5
32	"	-10	3.98	94.9	0.07 ₇	49.0
35	"	-20	3.98	93.6	0.11 ₂	82.9
36	"	-25	4.00	91.9	0.10 ₅	74.9
22	94.0	10	4.02	94.0	0.08 ₃	54.1
44	"	-28	3.97	88.0	0.11 ₇	87.8

硫酸：85 ml

反応時間：50 分間でスチレンを滴下して後, 30 分間かきまぜ

向を示している。しかしこの場合反応熱による発熱量が非常に大きく、硫酸表面とスチレン滴との接触面での温度は事実上制御されにくく、そのために重合温度（硫酸の温度）の影響が大きく現われなかったものと考えられる。

3・2 硝酸中におけるスチレンの反応

硝酸および発煙硝酸にスチレンを滴下した場合、硝酸濃度によって生成物は異なるが、ポリマーが生成する場合においても反応は均一系で進行する。

図3に77.2%硝酸を用いた際の分離表を示す。ここで(A)はIR分析および加水分解などの結果、末端に硝酸エステル基(-ONO₂)を有するポリスチレンと推定され、(B)は元素分析、

図3 (A) 硝酸中でのスチレンの反応生成物の分離

生成物 (B) の分析：

実験値 (理論値)
分子量：171 (167)
C：57.51% (57.48%)
H：5.39% (5.39%)
N：8.38% (8.38%)

図3 (B) 硝酸中でのスチレンの反応生成物の分離 (続)

表 2 硝酸濃度による影響*

硝酸濃度 (%)	スチレン (g)	生成物	推定構造
61.3		・反応せず	
73.3 (比重 1.43)	5.15	・茶褐色粘稠物 6.96 g	$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHONO}_2$
		・黄褐色粘稠物 2.19 g	$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHONO}_2$
77.2 (比重 1.45)	9.40	・ニトロ化ポリスチレン 0.23 g (2%)	$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHONO}_2$
		・蒸留不能部 (赤紫色粘稠物, 主として二量体にニトロ基, 硝酸エステルが入った物質と推定) 11.51 g	
84.5 (比重 1.48)	5.09	・ニトロ化ポリスチレン ($n^{**}=1.19$) ~98%	
		・副生成物 0.27 g	
98.7 (発煙 比重 1.52)	8.15	・ニトロ化ポリスチレン ($n^{**}=1.22$) ~97%	
		・副生成物 0.59 g	

* 反応温度: 0°C
** n : 単位構造当りのニトロ基の数

IR および NMR スペクトル, 分子量測定などからスチレンモノマーへの硝酸付加物 (α -フェネチルニトラート) であることを確認した。(C) は同様な方法により主として生成物 (B) のフェニル核がニトロ化されたものと推定した。蒸留不能部のうちエーテル可溶部 (E) はスチレンの二量体に硝酸エステルを有する物質およびそれが一部ニトロ化された物質と考えられる。

表 2 に硝酸濃度の影響を示したが, さらに高濃度硝酸になると, たとえば 84.5% および発煙硝酸ではほとんど定量的にニトロ化ポリスチレン⁷⁾ が生成し, 重合反応が優先することを示している。

さらに図 3 の結果と表 2 での 77.2% 硝酸を用いた場合の結果を比較すると, 反応温度の上昇により二量体部分の生成量が増大していることがみられる。

この場合生成するニトロ化ポリスチレンの構造は塩化第一スズ-濃硫酸系によりアミノポリスチレンに還元して得た IR スペクトルから, ニトロ基は主に p -位に入っているものと推定された。ニトロ化ポリスチレンの生成機構としては p -ニトロスチレ

7) ポリスチレンのニトロ化については, H. Zenftman (*J. Chem. Soc.*, 982 (1950)) により報告されている。

表 3 (A) 混酸中でのスチレンの重合*

実験番号	発煙硝酸 (ml)	濃硫酸 (ml)	ポリマー収率 (%)	還元粘度** (dl/g)	窒素含有量 (%)	n^{***}
13	50	10	78.9	0.086	11.8 _o	1.43
15	30	30	77.2	0.058	12.9 _o	1.66
16	20	40	78.9	0.083	12.0 ₄	1.46
17	10	50	65.4	0.058	12.6 _o	1.59
18	5	55	75.4	0.046	11.9 ₄	1.44

比重: 発煙硝酸 1.52, 濃硫酸 1.84

* 重合条件: 温度 0~1°C, 反応時間: 165 分間でスチレンを滴下した後, 30 分間かきまぜ

** 0.5 g (ポリマー)/100 ml (ジメチルホルムアミド) [25°C] で測定

*** n : 単位構造当りのニトロ基の数

表 3 (B) 混酸中でのスチレンの重合*

実験番号	濃硝酸 (ml)	濃硫酸 (ml)	ポリマー収率 (%)	還元粘度** (dl/g)	窒素含有量 (%)	n^{***}
5	40	20	78.2	0.05 ₆	1.95	0.21
4	30	30	98.1	0.08 ₁	5.53	0.50
8	20	40	90.0	0.09 ₇	5.58	0.50
7	20	33	87.7	0.09 ₅	6.65	0.63
9	15	45	94.5	0.09 ₃	6.25	0.58

比重: 濃硝酸 1.38, 濃硫酸 1.84

* 重合条件: 温度 0~1°C, 反応時間: 45 分間でスチレンを滴下した後, 30 分間かきまぜ

** 0.5 g (ポリマー)/100 ml (ジメチルホルムアミド) [25°C] で測定

*** n : 単位構造当りのニトロ基の数

ンの e -値 (+0.39)⁸⁾ から推測して, まずポリスチレンが生成した後ニトロ化されて生成するものと考えられる。同条件下で前述した硫酸中で得られたスチレンオリゴマーも容易にニトロ化され, そのニトロ化度も硝酸中での反応によって得られたものに近い値を示すことが認められた。

3.3 混酸中におけるスチレンの反応

硝酸と硫酸の混酸を用いた場合には表 3 に示したようにほぼ定量的にニトロ化ポリスチレンが生成する。この場合先に示した発煙硝酸中の場合と異なり, 反応は不均一系であるので, 生成ポリマーの分離には好都合である。

濃硝酸-濃硫酸系と発煙硝酸-濃硫酸系とを比較すると単位構造当りのニトロ基の数, n に大きな差がみられ, 後者の方が高い n 値を示しているが, ポリマー収率は前者の系に比して相対的に低い値を示している。この場合の副生成物は発煙硝酸の場合とほぼ同様であることが認められた。

(1970 年, 第 19 回高分子学会年次大会発表)

8) G. E. Ham, "Copolymerization", Interscience Pub. Inc., New York (1964), p. 851.