III *trans*: 収率 25.0%, τ_{CH_3} 9.1 ppm, τ_{CHSi} 7.2 ppm, τ_{CHF} 4.9 ppm, δ_{CHF} 101.1 ppm, $J_{\text{HF}}^{\text{gem}}$ 56.0 Hz, $J_{\text{HF}}^{\text{vic}}$ 25.0 Hz

III *cis*: 収率 69.0%, τ_{CH_3} 9.0 ppm, τ_{CHSi} 7.1 ppm, τ_{CHF} 4.9 ppm, δ_{CHF} 104.6 ppm, $J_{\text{HF}}^{\text{gem}}$ 56.7 Hz, $J_{\text{HF}}^{\text{vic}}$ 25.0 Hz

III の異性体比 *cis/trans* は 2.76 であった。

4・4 1,2-ビス(ジクロルメチルシリル)-3,3,4,4-テトラフルオルシクロブタン(VII), 1,1-ビス(ジクロルメチルシリル)-2-クロル-3,3,4,4-テトラフルオルシクロブタン(VIII_a)

および 1,1-ビス(ジクロルメチルシリル)-3,3,4,4-テトラフルオルシクロブタン(VIII_b)

2-クロル-3,3,4,4-テトラフルオルシクロブテンジクロルメチルシリル(V)とジクロルメチルシリルを 1:10 モル比でガラスアンブル中に封入し、総線量 8.5MR の γ 線を照射した。未反応のジクロルメチルシリルを留去し、残液のガスクロマトグラムより VII:VIII_a:VIII_b の生成割合は 1:2.9:10.8 であった。

芳香核に官能基をもつアリールジメチルフルオルシラン類の合成とその反応^{*1,*2}

(昭和 46 年 4 月 28 日 受理)

石川 延男・磯部 憲一・黒田 勝彦^{*3}

o-, *m*- および *p*-カルボキシフェニルジメチルフルオルシランはそれぞれ対応するトリルジメチルフルオルシラン類を氷酢酸中、無水クロム酸-濃硫酸で酸化することにより合成できた。得られたカルボン酸のうち *o*-カルボキシフェニルジメチルフルオルシラン [1] は他の *m*- および *p*-異性体とことなる性質を示し、アルカリ水溶液に対して安定で、その ¹⁹F NMR スペクトルは幅広い重線を示した。このことから [1] の構造は分子内五配位フルオロシリケート型であると推定された。

またフェニルジメチルフルオルシランをニトロ化することにより、*o*- および *m*-ニトロフェニルジメチルフルオルシランがえられたが、*p*-ニトロ体は生成しなかった。これらのニトロ体を還元することにより *o*- および *m*-アミノフェニルジメチルフルオルシランがえられた。

以上得られたアリールジメチルフルオルシランおよびその誘導体は [1] を除いて *n*-プロピルアミンと水との作用により加水分解縮合させ、有機官能性ジシロキサン化合物をうることができた。

1 緒 言

オルガノハロゲンシラン化合物のうち、フルオルシラン類はクロルシラン類よりも化学的に安定であることはよく知られている。したがって、オルガノクロルシラン類の有機基に官能基を導入することは困難であるが、オルガノフルオルシラン類に対してはある程度これが可能と考えられる。これによって有機官能基をもつフルオルシラン類が合成できれば、有機およびケイ素官能性化合物として興味深い合成中間物がえられることになる。この方向にそった研究のはじめとして、著者らはトリルジメチルフルオルシランの酸化によるカルボキシフェニルジメチルフルオルシランの合成、およびフェニルジメチルフルオルシランのニトロ化、ついで還元によるアミノフェニルジメチルフルオルシラン類の合成について検討し、いずれも比較的良好な収率でこれらの有機官能性フルオルシラン類をうることができた。

また、これらの化合物を加水分解することによって、1,3-ビス(カルボキシフェニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキ

サンあるいは 1,3-ビス(アミノフェニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよびこれらの誘導体をうることができた。

2 結果と考察

2・1 カルボキシフェニルジメチルフルオルシランの合成と反応

o-, *m*- および *p*-トリルジメチルフルオルシラン類を氷酢酸および濃硫酸混合液中、無水クロム酸で酸化するとそれぞれ対応するカルボキシフェニルジメチルフルオルシランがえられた。

これらカルボキシフェニルジメチルフルオルシラン類は塩化チオニルと加熱することによりいずれも酸塩化物に変えることができ、後者を低温においてアルコールまたはアンモニア水で分解することによりエステルまたはアミドがえられ、これらの反応を通じてケイ素-フッ素結合はそのまま安定に残されることがわかった。

表 1 の性質

COR	収 率 (%)	mp (°C) (bp °C/mm)	再結晶溶媒	F 分析値 ^{a)} (%)	IR スペクトル (cm ⁻¹) C=O	Si-F	¹⁹ F NMR スペクトル (δ ppm) ^{b)}
<i>o</i> -CO ₂ H	26.2	126~127	<i>n</i> -ヘキサン	9.61(9.58)	1660	840	+71.7(br)
<i>m</i> -CO ₂ H	46.8	86~88	〃	9.83(9.58)	1690	870	+81.6(m)
<i>p</i> -CO ₂ H	43.2	114~115	〃	9.78(9.58)	1690	875	+83.5(m)
<i>o</i> -CO ₂ Me	72.3	(101/9)	—	9.04(8.94)	1710	850	+72.9(m)
<i>m</i> -CO ₂ Me	39.5	(107~9.5/10)	—	7.85(8.94)	1725	860	+83.0(m)
<i>p</i> -CO ₂ Me	66.0	(137~141/37)	—	8.48(8.94)	1727	872	+83.1(m)
<i>o</i> -CONH ₂	94.0	180~182	ベンゼン	9.63(9.63)	1668	838	+55.6(m)
<i>m</i> -CONH ₂	60.0	114~115	<i>n</i> -ヘキサン	9.29(9.63)	1660	854	+82.6(m)
<i>p</i> -CONH ₂	57.8	136~137	ベンゼン	9.83(9.63)	1660	840	+83.0(br)

a) カッコ内は計算値。

b) CF₃CO₂H を外部標準とし、アセトニトリルを溶媒とした、br=幅広いピーク、m=多重線(7重線が認められた)。

*1 この報文を「有機フッ素ケイ素化合物に関する研究(第10報)」とする。

*2 前報(第9報), 黒田勝彦, 石川延男, 工化, 74, 15 (1971)。

*3 Nobuo ISHIKAWA, Ken-ichi ISOBE, Katsuhiko KURODA 東京工業大学工学部合成化学科; 東京都目黒区大岡山。

た。

以上えられたカルボキシフェニルジメチルフルオルシランおよびそのエステル、アミドの物理的性質を表1に示す。

カルボキシフェニルジメチルフルオルシランのうち、*o*-化合物は、他の *m*- および *p*-化合物と異なる物理的および化学的性質を示した。

すなわち、 ^{19}F NMR スペクトルにおいては *o*-カルボキシフェニル体のフッ素によるシグナルは、*m*- および *p*-カルボキシフェニル体のそれよりも約 10 ppm 低磁場にシフトしており、またカップリング状態をみると、*o*-体がやや幅広い単一なピークであるのに対し、*m*- および *p*-体のシグナルは隣接する二つのメチル基によって7本に分裂されたすどいピークであることがみとめられた。これらの事実は *o*-体のフッ素が、一般の五配位または六配位ケイ素化合物のそれと同様な磁気的性質をもつことを示し、*o*-カルボキシフェニルジメチルフルオルシランのカルボニル酸素が、となりのケイ素と結合して、[1]に示す分子内五配位構造をとっているものと考えられる。

このことは *o*-体の IR スペクトルにおいてカルボニル伸縮運動および Si-F 伸縮運動による吸収帯が、いずれも *m*- および *p*-体のそれらにくらべて約 30 cm^{-1} 低波数側にずれていること、また後述するように *o*-体がアルカリに対してきわめて安定であることなどによっても裏づけられる。

エステルおよびアミドについては、 ^{19}F NMR スペクトルにおけるシグナルのカップリング状態からみて、また後述するようにアルカリによって容易に加水分解縮合してジシロキサン化合物を与える点からみて、ケイ素は分子内五配位構造をとっていないようにみうけられる。しかしながらエステルの場合、IR スペクトルのカルボニル基の吸収がやはり低波数側にずれているのをみると、ケイ素のからの 3d 軌道に対しカルボニル酸素上の電子対がある程度の配位をしているように推定され([2])、これは遊離カルボン酸とことなり、エステルでは C-O-Me 結合が固定されているためカルボン酸におけるほど、完全に Si-O 結合をもった五配位構造[1]をと

[2]

ることができないためであろう。

2.2 フェニルジメチルフルオルシランのニトロ化

フェニルジメチルフルオルシランのニトロ化反応については、最近 Kuckertz らにより -18°C に冷却した無水酢酸溶媒中、発煙硝酸で行なう方法が報告されており²⁾、その結果、生成物として *m*-ニトロ体を収率 26% で単離したほか、*o*- および *p*-ニトロ体の存在をガスクロマトグラフで確認している。

この方法では収率が低いので著者らはニトロ化の条件をしゅじゅ検討した結果、表2に示すように無水酢酸を溶媒とし、少量の濃硫酸の存在下に発煙硝酸を用いて低温でニトロ化するのが、もっともよい結果を与えることがわかった。この方法により全ニトロ化物の収率は 80% 以上となり、生成物中の *o*- および *m*-ニトロ置換体の比率は 1:2.6 で、その他に微量のニトロベンゼンの生成がみとめられたが、*p*-ニトロ置換体の存在はガスクロマトグラフによっても確認できなかった。

以上えられたニトロ化合物はエタノール中でパラジウム-炭素触媒の存在下に接触還元することによりアミノフェニルジメチルフルオルシラン類をよい収率で生成した。これらのアミン類は減圧蒸留により精製することができ、また無水酢酸によってアセチル化することも可能であった(表3)。

ベンゼン置換基としてのジメチルフルオルシリル基は、電子吸引性のメタ配向性をもつと考えられるので、*m*-ニトロ体が主生成物となることは理解できるが、他の異性体のうち *p*-ニトロ体が生成せず、*o*-ニトロ体のみが相当量生成することは興味深い。立体的には、もちろん *o*-体の生成の方が不利であると考えられるが、*o*-ニトロフェニルジメチルフルオルシランは、*o*-カルボメトキシ体の場合と同様、分子内でニトロ基の酸素上の電子対がケイ素原子にあるていど配位できるので([3])、エネルギー的に *p*-ニトロ体よりも安定となるため生成しやすいものと考えられる。

[3]

表2 PhSiMe₂F のニトロ化

ニトロ化剤 ^{a)}	溶媒	反応条件			生成ニトロ化物の収率(%)	生成物の組成 ^{b)}		
		HNO ₃ のモル比	温度(°C)	時間(hr)		PhNO ₂	<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ SiMe ₂ F	<i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ SiMe ₂ F
HNO ₃ +H ₂ SO ₄	HCCl ₃	1.8	16~31	5/6	46	31	29	40
HNO ₃	Ac ₂ O	1.0	-20~-15	4.5	16.2	4	23	73
HNO ₃	"	2.0	3~5	2	12.3	5	27	68
HNO ₃ (c+H ₂ SO ₄)	"	2.0	0~12	1	75.7	0	28	72
HNO ₃ (c+H ₂ SO ₄)	"	2.0	2~7	4	80.5	1	27	72

a) HNO₃ は発煙硝酸, H₂SO₄ は濃硫酸を使用。

b) ガスクロマトグラフのピーク面積比より。

表3 R₂N-C₆H₄-SiMe₂F の性質

NR ₂	収率(%)	mp(°C) (bp°C/mm)	再結晶溶媒	F分析値 ^{a)} (%)	IR スペクトル (cm ⁻¹)		^{19}F NMR スペクトル (δ ppm) ^{b)}
					NO ₂ または NH	Si-F	
<i>o</i> -NO ₂	(16)	31~33	希エタノール	9.6(9.5)	1632	1347	+70.6(m)
<i>m</i> -NO ₂	(41)	51~52 ^{c)}	エタノール	—	1625	1351	+82.8(m)
<i>o</i> -NH ₂	82.0	(93.5~4.5/10)	—	10.6(11.2)	3490	3400	+78.5(m)
<i>m</i> -NH ₂	82.3	(107~112/13)	—	10.7(11.2)	3480	3410	+82.0(m)
<i>o</i> -NHAc	57	68~70	<i>n</i> -ヘキサン	8.7(9.0)	3230	—	877
<i>m</i> -NHAc	85	71.5~72.5	<i>n</i> -ヘキサン	8.9(9.0)	3340	—	865

a) カッコ内は計算値。

b) CF₃CO₂H を外部標準とし、CCl₄ を溶媒とした。

c) 文献値²⁾ : mp 51°C。

1) 黒田勝彦, 石川延男, 日化, 91, 77 (1970)。

2) H. Kuckertz, Makromol. Chem., 98, 101 (1966)。

2.3 アリールジメチルフルオルシランの加水分解縮合

しゅじゅのフルオルシラン類を加水分解縮合してジシロキサン類を生成させる反応においては、すでに著者らが報告したように、含水アセトニトリル中で *n*-プロピルアミンを縮合剤として用いるのがもっとも効果的であり³⁾、ここで合成したカルボキシフェニル-およびアミノフェニル-ジメチルフルオルシラン類に対してもこの方法を適用してみた。その結果、これらのうち大部分は予期したように容易に加水分解縮合され、芳香核に官能性基を含む 1,3-ジフェニル-1,3,3-テトラメチルジシロキサンの収率よくえられた (表 4)。

しかし分子内で五配位ケイ素を含む安定な環をもっていると考えられる *o*-カルボキシフェニルジメチルフルオルシランはきわめて加水分解されにくく、たとえばアルカリ水溶液と煮沸しても変化がみとめられなかった。このことは *o*-カルボキシラートアニオンがつぎの [3] に示す共鳴構造をもって安定な形で存在しうると考えられる。

[3]

3 実 験

3.1 トリルジメチルフルオルシラン

o-, *m*- および *p*-トリルジメチルフルオルシラン類をそれぞれ三フッ化アンチモンを用いてフッ素化した⁵⁾。収率および物性を表 5 に示す。

3.2 カルボキシフェニルジメチルフルオルシラン

p-トリルジメチルフルオルシラン 33.6 g (0.20 mol) と氷酢酸 400 ml の混合液を 10°C に冷却し、かきまぜながら濃硫酸 40 ml を滴下して加え、つづいて無水クロム酸 42 g (0.42 mol) を内温が 11~14°C を保つように注意しながら約 1 時間かけて加えた。さらに同温度で 1 時間かきまぜて反応を完結させ、反応液を氷水約 2 l に入れた。析出する淡黄色の結晶をこしわけ、水洗して減圧乾燥し、mp 約 100°C の粗カルボン酸 29.4 g (収率 75%) をえた。ヘキサンから再結晶し、少量の不溶物 (ジシロキサン化合物, mp 230~235°C) をのぞき、mp 114~115°C のカルボン酸 15.8 g (43.2%) をえた。

同様に *o*- および *m*-カルボキシフェニルジメチルフルオルシランがえられた (表 1)。

表 4 の性質

X	収率 (%)	mp (°C) (bp °C/mm)	再結晶溶媒	分 析 値 ^{a)}			IR スペクトル (cm ⁻¹)		
				C	H	N	C=O	Si-O-Si	N-H
<i>m</i> -COOH	~100	186~186.5	トルエン	57.6 (57.7)	5.91 (5.92)	—	1691	1043	—
<i>p</i> -COOH ^{b)}	~100	234~236	希エタノール	—	—	—	1690	1067	—
<i>o</i> -COOMe	30	91~92.5	<i>n</i> -ヘキサン	59.4 (59.7)	6.41 (6.50)	—	1714	1054	—
<i>m</i> -COOMe	~100	(160/1)	—	59.3 (59.7)	6.38 (6.50)	—	1721	1056	—
<i>p</i> -COOMe ^{c)}	65	63~64	メタノール	—	—	—	1728	1053	—
<i>o</i> -CONH ₂	30	194~194.5	ベンゼン	58.2 (58.0)	6.45 (6.47)	7.83 (7.52)	1660	1044	—
<i>m</i> -CONH ₂	~100	194~194.5	ベンゼン	56.5 (58.0)	6.27 (6.47)	8.10 (7.52)	1660	1044	—
<i>p</i> -CONH ₂	~100	207~208	ベンゼン- エタノール	59.9 (58.0)	6.57 (6.47)	7.54 (7.52)	1660	1044	—
<i>o</i> -NH ₃ Cl	~40	161~163 (分解)	6 N-HCl	48.8 (49.4)	6.68 (6.73)	7.74 (7.19)	—	1033	2880
<i>m</i> -NH ₃ Cl	62	214~215 (分解)	6 N-HCl	48.3 (49.4)	6.84 (6.73)	7.53 (7.19)	—	1016	2920
<i>o</i> -NHCOCH ₃	65	125~126	ベンゼン- ヘキサン	59.7 (60.0)	6.90 (7.05)	7.12 (7.00)	1660	1020	3300
<i>m</i> -NHCOCH ₃	68	148~148.5	ベンゼン	59.8 (60.0)	7.09 (7.05)	7.80 (7.00)	1664	1049	3300

a) カッコ内は計算値。

b) 文献値: mp 225~234°C⁴⁾

c) 文献値: mp 57~61°C⁴⁾

表 5 の性質

	収率 (%)	bp (°C)	F 分析値 ^{a)} (%)	NMR スペクトル (δ ppm) ^{b)}
<i>o</i> -CH ₃	55.8	167~168	10.32 (11.28)	+81.7(m)
<i>m</i> -CH ₃	82.0	170~178	11.49 (11.28)	+82.7(m)
<i>p</i> -CH ₃	69.2	173~182	10.84 (11.28)	+82.1(m)

a) カッコ内は計算値。

b) 表 1 の b) と同じ。

3.3 カルボメトキシフェニルジメチルフルオルシランおよびカルバモイルフェニルジメチルフルオルシラン

o-カルボキシフェニルジメチルフルオルシラン 2.00 g を塩化チオニル 3 ml とともに煮沸還流させたのち減圧下に過剰の塩化チオニルを留去し、残留物にメタノール 10 ml を加え、20 分間放置したのち、水中にあげた。*n*-ヘキサンで抽出し、抽出液を 1% 炭酸ナトリウム水溶液、つづいて水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥させたのち、減圧蒸留し、bp 101°C/9 mm のメチルエステル 1.55 g (72.3%) をえた。

また上述の酸塩化物を氷を加えた大過剰の濃アンモニア水に加えて、分解させたのち塩酸で中和した。析出したアミドの結晶をこしわけ乾燥し、ベンゼン-*n*-ヘキサン混合溶媒から再結晶し、mp 180~182°C の結晶をえた。収率 94% (表 1)。

同様の操作により *m*- および *p*-カルボメトキシフェニルジメチルフルオルシランならびに *m*- および *p*-カルバモイルフェニルジメチルフルオルシランを合成した (表 1)。

3.4 ニトロフェニルジメチルフルオルシラン

フェニルジメチルフルオルシラン 54.7 g (0.35 mol) と無水酢酸 200 ml の混合液をかきまぜながら 0°C に冷却し、1.0 ml の濃硫酸を加え、つづいて 2~7°C で発煙硝酸 (*d*=1.50) 44 g (0.70 mol) を 1 時間かけて滴下した。その後さらに 0°C で 3 時間かきまぜたのち、反応液を氷水中にあげた。分離した有機層をわけとり、水層をさらにベンゼンで抽出し、有機層とベンゼン層をあわせて希炭酸ナトリウム水溶液で洗液がアルカリ性になるまで洗い、のち無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ベンゼンを留去したのち、精留管をつけて減圧蒸留し、bp 88.5~111°C/10 mm

3) 石川延男, 黒田勝彦, 日化, 89, 1261 (1968).

4) S. B. Speck, *J. Org. Chem.*, 18, 1689 (1953).

5) 石川延男, 黒田勝彦, 日化, 89, 421 (1968).

の留分 25 g と、蒸留残留物 31.9 g をえた。収率は計 80.5%。前者からは mp 31~33°C の *o*-ニトロ体の結晶 11.3 g (16%) をえた。後者からは固体をロ別し、少量のエタノールで洗うことにより mp 51~52°C の *m*-ニトロ体の結晶 28.9 g (41%) がえられ、のこりは結晶化しない混合物であった(表3)。

3・5 アミノフェニルジメチルフルオルシラン

ふりまぜ式接触還元装置の反応容器(内容 200 ml)中に 99% エタノール 30 ml および 5% パラジウム-炭素触媒 0.7 g を加え、はじめに水素を十分吸収させた。つづいて *m*-ニトロジメチルフルオルシラン 16.0 g (0.08 mol) を 130 ml の 99% エタノールに溶解して加え、ふりまぜながら水素を吸収させた。約 2 時間で 6 l の水素が吸収された(理論量 5.8 l)。反応後触媒をこしわけて減圧下に濃縮し、さらに減圧蒸留して、bp 112~115.5°C/14 mm の留分を集め *m*-アミノフェニルジメチルフルオルシラン 11.2 g (82.3%) をえた。

o-ニトロフェニルジメチルフルオルシランも同様の操作によりアミンにかえることができた(表3)。

上にえられたアミノ化合物に無水酢酸を加えると容易にアセチル化された。反応後冷水中にそそぎ結晶をこしわけ、ヘキサンから再結晶した(表3)。

3・6 1,3-ジアリール-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン

p-カルボキシフェニルジメチルフルオルシラン 1.0 g をアセトニトリル 10 ml にとかし、水を少量加え、つづいて *n*-プロピルアミン 0.6 g を加えて 30 分間放置した。反応物を希塩酸中に投入し、析出した結晶をこしわけ、水洗、乾燥して mp 222~228°C の 1,3-ビス(*p*-カルボキシフェニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン 0.90 g (100%) をえた。他のアリールジメチルフルオルシラン類も同様にジシロキサン化合物に変えることができた(表4)。

3・7 *o*-カルボキシフェニルジメチルフルオルシランと炭酸ナトリウム水溶液との反応

o-カルボキシフェニルジメチルフルオルシラン 0.19 g を 5% 炭酸ナトリウム水溶液 12 ml に溶解し、30 分間煮沸還流させた。放冷したのち氷を加えた 6 N 塩酸に注ぎ、析出してきた結晶をこしわけ乾燥した。mp 122~124°C の原料 0.06 g を回収した。ロ液をベンゼンで抽出することによりさらに 0.03 g の原料を回収した(いずれも IR スペクトルから同定)。

原料の提供をうけた信越化学工業株式会社に感謝します。また元素分析を担当された原田光恵、神山宣子両氏および NMR スペクトルの測定を担当された吉田瑞子氏に感謝します。

羊毛の存在下におけるメタクリル酸メチルの重合におよぼす重合条件の影響^{*1,*2}

(昭和 46 年 3 月 24 日 受理)

田 中 善 蔵^{*3}

開始剤の存在なしに、羊毛の存在下でメタクリル酸メチル(MMA)の重合を行なった。重合は水懸濁系よりも乳化系の方が円滑に進行した。羊毛が存在すると、MMA の全重合率は熱重合より増加し、重合が加速されることが認められた。全重合率と重合条件との関係を検討し、重合速度は乳化剤溶液の量、MMA 量、羊毛量に比例することがわかった。重合の全活性化エネルギーは約 17.8 Kcal/mol であった。

1 緒 言

羊毛や絹などのタンパク質へのビニルモノマーのグラフト重合に関する研究は、すでに多く報告されている。グラフト化には、過硫酸塩を触媒とする方法¹⁾やレドックス法²⁾が用いられている。羊毛繊維にスチレン³⁾、アクリロニトリル⁴⁾、アクリル酸エチル⁵⁾を、また未還元および還元羊毛へビニルモノマー⁶⁾をグラフトさせて、重合条件の検討や動力学的研究がなされ、さらに開始機構

についても考察されている。しかし開始剤不在下におけるビニルモノマーの高分子へのグラフト重合に関しては、羊毛に対する例はほとんど見あたらず、もっぱらセルロース⁶⁾やナイロン⁷⁾について研究されている。著者は原綿⁸⁾、レーヨン⁹⁾、麻¹⁰⁾などの存在下でメタクリル酸メチル(MMA)の無触媒重合を行ない、重合におよぼす温度、時間、乳化剤の種類と濃度の影響、グラフト重合物の物理的性質について報告した。原綿や麻よりもレーヨンの存在下の重合が容易であることを認めたが、今回はタンパク質である羊毛の存在下での MMA の重合について検討した。その結果、MMA は羊毛の存在する乳化系で、開始剤が存在しなくても重合し、重合は羊毛の存在によって加速されることを知った。本報では、MMA の全重合率と重合条件との関係について検討した結果を報告する。

*1 この報文を「開始剤の存在しない系におけるビニルモノマーの種々の繊維へのグラフト重合(第5報)」とする。

*2 前報(第4報)、田中善蔵、織学誌投稿中。

*3 Zenzō TANAKA 鳥取大学教養部：鳥取市湖山町。

1) たとえば、G. W. Madaras, J. B. Speakman, *J. Soc. Dyers Colourists*, 70, 112 (1954)。

2) たとえば、長野正満、黒田栄美、織学誌, 21, 541, 547 (1965)。

3) Bikales, Black, Rapoport, *Text. Res. J.*, 27, 80 (1957)。

4) 新井幸三、根岸道治、岡田定行、織学誌, 23, 379 (1967)。

5) M. Negishi, K. Arai, S. Okada, *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 115 (1967)。

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

7) 林貞男、井本 稔、工化, 71, 577 (1968)。

8) 田中善蔵、織学誌, 24, 18 (1968)。

9) 田中善蔵、織学誌, 25, 403 (1969)。

10) 田中善蔵、織学誌、投稿中。