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。

2 実験方法

2.1 試料

剪毛した原毛（オーストラリア産メリノ種）は両端に挟雑物が多く、汚れており、全体として黄色を呈していた。ハサミで両端を切りとり、さらにピンセントで固形物を取り除いた。その後非イオン界面活性剤溶液中で 40°C で 1 時間ほど加温してから水洗した。これを数回くり返した。ついで炭酸ナトリウム希薄溶液で同様に処理した。風乾後、アセトン中で煮沸状態で数時間加熱し、これを数回繰り返した。ついでエーテルを用いて同様に処理した。このような処理によって脱脂して、白色の羊毛がえられた。風乾した後、塩化カルシウム上真空中で乾燥し、実験に供した。

MMA は常法に従って洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥した後、減圧蒸留し 44~46°C/100 mmHg の留分を用いた。実験には蒸留直後のものを使用した。

乳化剤として市販の界面活性剤を用い、そのまま水に溶かして所定濃度の溶液を調製した。

2.2 重合方法

重合管中に羊毛、水あるいは乳化剤溶液、MMA を所定量とり、凍結、窒素置換、融解、脱気の手続きを 3 回繰り返した後、真空中に溶封した。所定温度の恒温水槽中でふりまぜながら、所定時間、重合させた。重合終了後内容物を多量のメタノール中に投じて重合物を沈殿させた。重合物をガラスフィルター上でろ過し、真空中で乾燥した後、ひょう量し重量増加量から全重合率を求めた。

3 実験結果および考察

3.1 乳化剤の種類と濃度の影響

高分子たとえばセルロース、絹、ナイロンなどが存在すると、存在しない系にくらべて MMA の重合が加速されることが既に明らかにされている^{6,7)}。羊毛の場合にも、このような加速現象が起こるかどうかを検討した。水懸濁系および乳化系で、それぞれ羊毛の不在と存在下における MMA の重合を比較した。結果を表 1 に示す。

羊毛の存在しない系の MMA の重合量を熱重合率とし、羊毛の存在する系の重合量を全重合率とした。MMA の熱重合率は、水懸濁系では低いが、乳化剤が存在すると著しく高くなる。羊毛存在下の MMA の全重合率は、水懸濁系、乳化系のいずれの場合にも熱重合率よりも増加している。羊毛は撥水性をもっており、

表 1 羊毛の不在および存在下における MMA の重合
(羊毛 0.1 g, MMA 4.805 g, 水または乳化剤溶液 20 ml)

時間 (min)	熱重合 ^{a)}			羊毛存在下		
	水懸濁系		乳化系 ^{b)} 80°C (%)	水懸濁系		乳化系 ^{b)} 80°C (%)
	80°C (%)	90°C (%)		80°C (%)	90°C (%)	
30			1.84			3.55
60	0.017		3.48			5.49
90			6.77	0.64	0.62	11.9
120	0.25	0.27	6.71	0.79	0.79	16.9
150					1.00	23.9
180	0.44		13.0		1.18	33.9
240		0.46			1.31	
300		0.55			1.52	

a) 羊毛なし

b) エマルゲン 147 : 2.0 g/100 ml

繊維内部への水の浸透は困難であるが、乳化剤溶液は繊維内部へ浸透する。また、MMA の分散状態は水懸濁系と乳化系でこととなり、乳化剤の存在が重合に大きな影響を与えることを示している。さらに羊毛の存在が MMA の重合を加速していることが認められた。

重合禁止剤であるヒドロキノンを加えると、乳化系でも重合はまったく起こらず、羊毛の存在する系の MMA の重合はラジカル機構であると考えられる。

乳化剤として、非イオン界面活性剤のエマルゲン 147 (花王石ケン)、カチオン界面活性剤の塩化ラウリルピリジニウム (和光純薬)、アニオン界面活性剤のラウリル硫酸ナトリウム (キシダ化学) を用いて、乳化剤の種類と濃度の影響を検討した。羊毛 0.1 g, 乳化剤溶液 20 ml, 重合温度 80°C の条件下で 120 分間重合させた。結果を図 1 に示す。

図 1 乳化剤の種類と濃度の影響

羊毛 0.1 g, MMA 2 ml, 80°C, 120 min, 乳化剤溶液 20 ml
○: ラウリル硫酸ナトリウム, ⊙: エマルゲン 147, ◐: 塩化ラウリルピリジニウム, ●: 羊毛不在, エマルゲン 147

ラウリル硫酸ナトリウムの場合には一般に高い全重合率を示し、0.4 g/100 ml で 72% に達する。塩化ラウリルピリジニウムでは、0.1 g/100 ml で非常に低い全重合率を与えているが、濃度の増加とともに直線的に増加して 0.4 g/100 ml で 30% になる。エマルゲン 147 は、本実験の濃度範囲では一定の全重合率を示しているが、熱重合率は濃度の増加とともにわずかに高くなっている。乳化剤の種類により全重合率が異なることは、すでに乳化重合では知られていることである。高分子が存在する乳化系でも、乳化剤の種類により全重合率が異なることが認められる。触媒系の乳化重合の機構は Harkins 説¹¹⁾ で説明されているが、本研究のように開始剤の存在しない系ではその説も適用しにくい。

井本^{12,13)} は高分子自身による触媒的作用および高分子中の微量金属イオンにより、重合が開始されることを示している。羊毛による MMA の重合の加速現象も、羊毛自身あるいはその中に含まれる金属イオンによるものと予想されるが、過酸化物、化学処理羊毛などの効果については目下検討中であり、後に報告する。

3.2 重合温度の影響

乳化系¹⁴⁾ で重合温度をかえて、温度による影響を検討した。結

11) W. D. Harkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1428 (1947).

12) 仲矢忠雄, 須藤浩孝, 竹本喜一, 井本 稔, 工化, 70, 1949 (1967).

13) M. Imoto, Y. Iki, Y. Kawabata, M. Kinoshita, *Makromol. Chem.*, 140, 281 (1970)

果を図2に示す。

60℃, 70℃ および 80℃ のいずれの温度においても, 全重合率と重合時間の間には直線関係がえられたが, 約 10 分ほどの誘導期がみられた。MMA の熱重合では誘導期は存在せず, 全重合率と重合時間は直線関係が成り立っている。重合速度の対数と重合温度(絶対温度)の逆数との関係は図3のようであった。この図から全活性化エネルギーを求めると, 約 17.8 Kcal/mol であった。

図2 重合温度および時間と全重合率の関係

羊毛 0.1 g, MMA 5 ml, 乳化剤溶液 20 ml
○: 60℃, ○: 70℃, ○: 80℃, ●: 羊毛不在, 80℃

図3 重合速度の対数と絶対温度の逆数の関係

3.3 水および乳化剤溶液量の影響

羊毛 0.1 g, MMA 5 ml とし, 重合温度 90℃ で水の量, 80℃ で乳化剤溶液量の影響を調べた。結果をそれぞれ図4および5に示す。図4の結果から, 水懸濁系では全重合率は著しく低いので, 水の影響は大変少なくほとんどないと考えられる。これに対して図5の結果から, 乳化系では全重合率は, 乳化剤溶液量の増加とともに直線的に増加している。乳化系における全重合率は水懸濁系にくらべると著しく増大することが認められる。

重合速度と乳化剤溶液量の関係を図6に示す。重合速度は添加した乳化剤溶液量に比例して大きくなることが認められる。井本⁷⁾が, 水懸濁系でナイロンについて得た結果と比較すると, 水

図4 水の量と全重合率との関係

羊毛 0.1 g, MMA 5 ml, 90℃
○: 120 min, ○: 240 min, ○: 300 min

図5 乳化剤溶液の量と全重合率の関係

羊毛 0.1 g, MMA 5 ml, 80℃
○: 30 min, ●: 60 min, ○: 90 min, ○: 120 min

図6 重合速度と水および乳化剤溶液の量との関係

羊毛 0.1 g, MMA 5 ml
○: 乳化系, 80℃, ○: 水懸濁系, 90℃

懸濁系では同じ傾向を示しているが, 重合速度は小さい。乳化系では水懸濁系と異なり直線的に増加する。羊毛は親水性を有するため水懸濁系の重合は, 繊維内部ではほとんど起こらず, 主として繊維外部で起こっているものと思われる。乳化系では MMA は乳化分散していて, 繊維内部にも浸透しており, 表1に示したとおり, 重合は繊維の内部, 外部いずれでも容易に進行する。乳化剤溶液の量が増加すれば, MMA に対する乳化剤の割合が増し, 乳化分散の状態がよくなり, ミセルが安定となって重合が円滑に

*4 以下特にことわりない限り乳化系はエマルゲン 147 の 2.0 g/100 ml 溶液を用いた。

進むものと思われる。

3.4 MMA 量の影響

羊毛 0.1 g, 乳化剤溶液 20 ml, 重合温度 80°C の条件下で, MMA 量の影響を調べた。結果を図 7-1 に示す。この図は乳化剤溶液量, つぎに述べる羊毛量の影響の結果と比較し易いように全重合量で示してある。各重合時間とも, 重合量は MMA 量の増加とともに直線的に増加している。また, 全重合率で示すと図 7-2 のようになり, 全重合率は MMA 量の増加とともに減少している。

重合速度と MMA 量との関係を求めると図 8 のようになる。

図 7-1 MMA 量と全重合量との関係

図 7-2 MMA 量と全重合率との関係

羊毛 0.1 g, 80°C, 乳化剤溶液 20 ml
○: 30 min, ●: 60 min, ◐: 90 min, ○: 120 min

図 8 重合速度と MMA の量との関係

羊毛 0.1 g, 80°C, 乳化剤溶液 20 ml

重合速度は MMA 量に比例して増加することがわかる。ナイロンの存在下での MMA の重合速度は, MMA 量が少ない場合には MMA 量に比例し, MMA 量が多い場合には MMA 量に無関係に一定であることが報告されている⁷⁾。この報告は水懸濁系で行なわれたものであり, 本報の乳化系における結果とは重合条件を異にしているが結果は対称的である。

3.5 羊毛量の影響

MMA 5 ml, 乳化剤溶液 20 ml, 重合温度 80°C で, 羊毛量の

図 9 羊毛の量と全重合率との関係

MMA 5 ml, 80°C, 乳化剤溶液 20 ml

○: 30 min, ◐: 60 min, ●: 90 min, ◑: 120 min, ○: 180 min

図 10 重合速度と羊毛の量との関係

MMA 5 ml, 80°C, 乳化剤溶液 20 ml

図 11 羊毛 0.1 g 当りの重合量と羊毛量/MMA 量との関係

MMA 5 ml, 80°C, 乳化剤溶液 20 ml

○: 30 min, ◐: 60 min, ●: 90 min, ◑: 120 min, ○: 180 min

影響について検討した。結果を図9に示す。重合時間 30 分では全重合率は羊毛量の増加とともにわずかに増加するのみであるが、時間が長くなるにつれて全重合率は著しく増加する。いずれの温度でも羊毛量と全重合率の間には直線関係が成り立っている。重合速度と羊毛量との関係を図 10 に示す。重合速度は羊毛量に比例することが認められた。全重合率が羊毛量とともに増加するのは、MMA の重合に羊毛が何らかの形で関与することを示すものである。羊毛繊維内部で重合が進み易いと考えると当然羊毛量に比例して全重合率も増加することになる。

羊毛 0.1 g 当りの MMA の重合量と羊毛量の MMA 量に対する比との関係を図 11 に示す。MMA 量に対する羊毛量の比が増加するにともなって、各重合時間とも同じ傾向を示している。すなわち羊毛量/MMA 量が 0.01 までは増加し、それ以上では直線的に平行して減少している。

以上の結果から重合速度は MMA 量、乳化剤溶液量、羊毛量に比例し、次式で示すことができる。

$$R_p = k[\text{羊毛量}]^{1.0}[\text{MMA 量}]^{1.0}[\text{乳化剤溶液量}]^{1.0}$$

高分子、水の存在下での MMA の重合速度に関する他の報告^{7,14)}と異なった結果がえられた。上式から、羊毛、MMA、乳化剤の間の相互作用により MMA の重合が進行することが推察される。特に乳化剤が重合に大きな影響を与えることが認められ、乳化剤には界面活性作用のほか、何か重合を支配する因子があるように思われる。

終りに本研究を行なうにあたりご指導、ご援助を賜った本学 荒木次郎教授、ご協力頂いた事務補助員片山由美子嬢に感謝の意を表します。

- 14) M. Imoto, K. Takemoto, T. Otsuki, *Makromol. Chem.*, 104, 244 (1967).