

## リグノスルホン酸とメタクリル酸メチルの レドックス開始グラフト共重合\*

### I グラフトポリマーの調製とキャラクタリゼーション

南 正院\*\*・越島 哲夫\*\*\*・満久 崇磨\*\*  
村木永之介\*\*\*・田中竜太郎\*\*\*

Chongwon NAM\*\*, Tetsuo KOSHIJIMA\*\*\*, Takamaro MAKU\*\*, Einosuke MURAKI\*\*\*, and Ryutaro TANAKA\*\*\*: Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Lignosulfonic Acid by Fe[II]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Redox System.

### I Preparation and Characterization of Graft Copolymer

## I 緒 言

リグノスルホン酸は、チオリグニンと並んでパルプ工業において副産物として排出される代表的なリグニン誘導体である。リグニンの構造とその利用研究は多年にわたりつづけられており、とくに後者については、リグニンのあまり類をみない複雑多様な高分子構造のために、多くの研究にもかかわらず見るべき成果は少ない。

リグノスルホン酸は、チオリグニンのようにパルプ薬液の回収工程で利用されることもなく、そのまま河川に放流されて公害の原因をなしている。このリグノスルホン酸を有用な高分子材料として利用する方法としてビニルモノマーとのグラフト重合に着目した。グラフト重合は、高分子の物理的および化学的性質を変える効果的な方法の一つであり、幹ポリマーにグラフトさせる枝ポリマーの種類、分子量および分子量分布等を変えることによつて、幹ポリマーに新しい性質を付加しようとするものである。リグノスルホン酸を幹ポリマーとするばあいは、水溶液中でグラフト重合を行なわせることができ、反応も均一反応に近い状態で行なうことができる。しかも、グラフトしない未反応のリグノスルホン酸を容易に除去できる利点があるので、反応過程を把握するのに好都合である。このような見地から、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>によるレドックス系開始剤を用いてメタクリル酸メチルとリグノスルホン酸とのグラフト共重合を試みたところ、室温附近できわめて容易に、しかも効率よく重合反応が進行することを見出した(なお、過酸化ベンゾイルを開始剤とするグラフト重合も検討したが、ホモポリマーしか得られなかった)。すでに塩酸リグニンとスチレンの放射線グラフト重合において、塊状重合を行なうときはリグニンのフェノール性水酸基が強い重合抑制作用を示すことが知られ<sup>1)</sup>、また放

\* 日本木材学会第19回大会で発表(1969年7月,札幌)

\*\* 木質材料部門 (Division of Composite Wood)

\*\*\* 工業技術院大阪工業技術試験所 (Government Industrial Research Institute, Osaka)

射線を開始させたばあいには枝ポリマーはグアヤシル核のC-5またはC-6に直接結合することがほぼ確認されている<sup>2,3)</sup> (しかし、リグニンの構成単位として考えられるグアヤシルグリセロールの側鎖部がグラフト重合にどのように関与するかはいまだ明らかでない)。リグニンの構造はグアヤシルグリセロールの結合の仕方によつて変化するが、C-O-Cで結合するエーテル結合型50%とC-C結合する縮合型50%に大別される。ここに用いる反応はラジカル反応であつて、温和なレドックス開始重合条件下では反応する官能基の範囲が限定されるのでグアヤシルグリセロール単位に含まれる官能基のみについて考察を進めればよいと考えられる。 $H_2O_2/Fe^{2+}$ レドックス系によりグラフト反応を開始させるばあいには、 $H_2O_2$ は $Fe^{2+}$ を酸化するだけでなくリグノスルホン酸自体をも酸化させることが考えられる。また、酸化により生じた $Fe^{3+}$ はリグノスルホン酸を酸化して $Fe^{2+}$ に還元され、再び $H_2O_2$ と反応するというサイクルの形成も予想される。本報では $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ の比がリグノスルホン酸のグラフト重合におよぼす影響を検討し、このような温和な条件下で生成したリグノスルホン酸・メタクリル酸メチルグラフトポリマーのキャラクタリゼーションを行なつた。

## II 実 験

### 2・1 リグノスルホン酸試料

リグノスルホン酸は市販針葉樹リグノスルホン酸塩をTAILORの透析装置によつて1週間透析した後、Amberlite IR-120で脱カチオンし、炭酸バリウムでバリウム塩として、エタノールから2回沈殿させて精製した。

OMe; 10.95%, フェノール性水酸基<sup>4)</sup>; 1.72%, 数平均分子量 $\bar{M}_n^{5,6)}$ ;  $9.4 \times 10^3$  (遊離酸)

この $\bar{M}_n$ の値はつぎのようにして求めた。上述のリグノスルホン酸バリウムをAmberlite IR-120で脱バリウムし、ジシクロヘキシルアミン(5%エタノール溶液)を滴下しながら室温で約2時間かくはんしてpH 6.5に中和した。ついでエーテルで過剰のジシクロヘキシルアミン(DCHA)を抽出して除き、生成したリグノスルホン酸のアミン塩をブタノールで抽出して、濃縮、減圧乾燥した。後述するメンブランオスモメーターを用い、リグノスルホン酸アミン塩の $\bar{M}_n$  ( $1.30 \times 10^4$ )を求めた (Fig. 1)。一方、リグノスルホン酸のジシクロヘキシルアミン

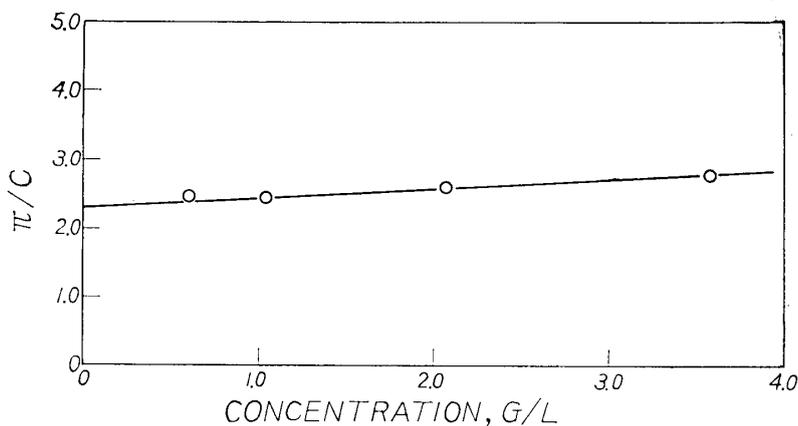


Fig. 1 Relation between osmotic pressure and concentration of dicyclohexylamine salt of lignosulfonate: solvent, water saturated buthanol; temperature, 20°C; measured by Melabs membrane osmometer.

塩の窒素の分析値は 2.15% であつたから、リグノスルホン酸の  $\bar{M}_n$  はつぎのように計算される。

1)  $\bar{M}_n$  of Lignosulfonic Acid (Lig.  $\text{SO}_3\text{H}$ )

$$\begin{aligned} &= 1.30 \times 10^4 \left( 100 - N\% \times \frac{\text{DCHA}}{N} \right) \\ &= 1.30 \times 10^4 \left( 100 - 2.15 \times \frac{181.3}{14.01} \right) \\ &\doteq 1.30 \times 10^4 (100 - 27.7) \doteq 9.4 \times 10^3 \end{aligned}$$

また、ジシクロヘキシルアミン 1 分子がバリウム 1/2 分子に対応していると仮定すると、リグノスルホン酸バリウム (Lig.  $\text{SO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{Ba}$ ) の  $\bar{M}_n$  はつぎのように計算される。

2)  $\bar{M}_n$  of Barium Lignosulfonate

$$\begin{aligned} &= 9.4 \times 10^3 \left( \frac{x-1 + \frac{1}{2}\text{Ba}}{x-1} \right) \doteq 9.4 \times 10^3 \left( \frac{473+69}{473} \right) \\ &\doteq 1.08 \times 10^4 \\ \text{ここに } x &= \frac{181.3(100-27.7)}{27.7} \doteq 474 \end{aligned}$$

## 2・2 重合法

メタクリル酸メチルは市販特級品を  $\text{NaHSO}_3$  飽和水溶液, 5%  $\text{NaOH}$ , 20%  $\text{NaCl}$  水溶液の順で各 3 回洗つた後, 無水硫酸ナトリウムを加えて一昼夜放置して乾燥し, 乾燥剤を分別してイオウ華を加え精留塔をつけて減圧蒸留し, 42.5~43.5°C (90 mmHg) の溜分を用いた。

40 ml 容試験管に 1 g のリグノスルホン酸のバリウム塩と硫酸第一鉄溶液 5 ml を入れ, ドライアイス浴で凍結し, つぎにメタクリル酸メチル 5 ml (0.0468 M) を入れ, 最後に過酸化水素を入れてドライアイス浴で凍結した (過酸化水素および硫酸第一鉄は, 使用直前に酢酸—酢酸ナトリウムで調製した pH 4.6 の緩衝溶液で稀釈または溶解して用いた)。ついて試験管内の空気を窒素で置換し, 常法によつて脱気, 封管した。これを重合槽中で所定時間振とうして重合させた。

## 2・3 重合生成物の分別

試験管内容物を 0.5 g のヒドロキノンを含む 200 ml の水に注ぎ込み, これをゲルセロハン膜で約 5 日間透析して開始剤を除いた後, Fig. 2 に示すような方法で交互抽出して分別した。この操作は溶出物がなくなるまでくり返した。抽出は溶剤 200 ml を加えて 3 時間かくはんし, 24 時間後上澄を傾斜して除く操作をくり返した。各区分は濃縮してエタノールから沈殿させ, 石油エーテルで洗い減圧乾燥した。水可溶部を未反応リグニン, アセトン可溶部をホモポリマー, 水およびアセトン不溶部をグラフトポリマーとした (Table 1)。

## 2・4 グラフトポリマーのリグニン成分の定量<sup>7)</sup>

1) リグノスルホン酸の比吸光係数の決定

試料 50 mg を共栓試験管にとり, アセチルブロマイドの 25% 酢酸溶液 10 ml を加え, 70°C の恒温水槽内で 30 分間加熱した。試験管はその間 10 分毎にゆるやかにふりまぜ試料を完全に溶

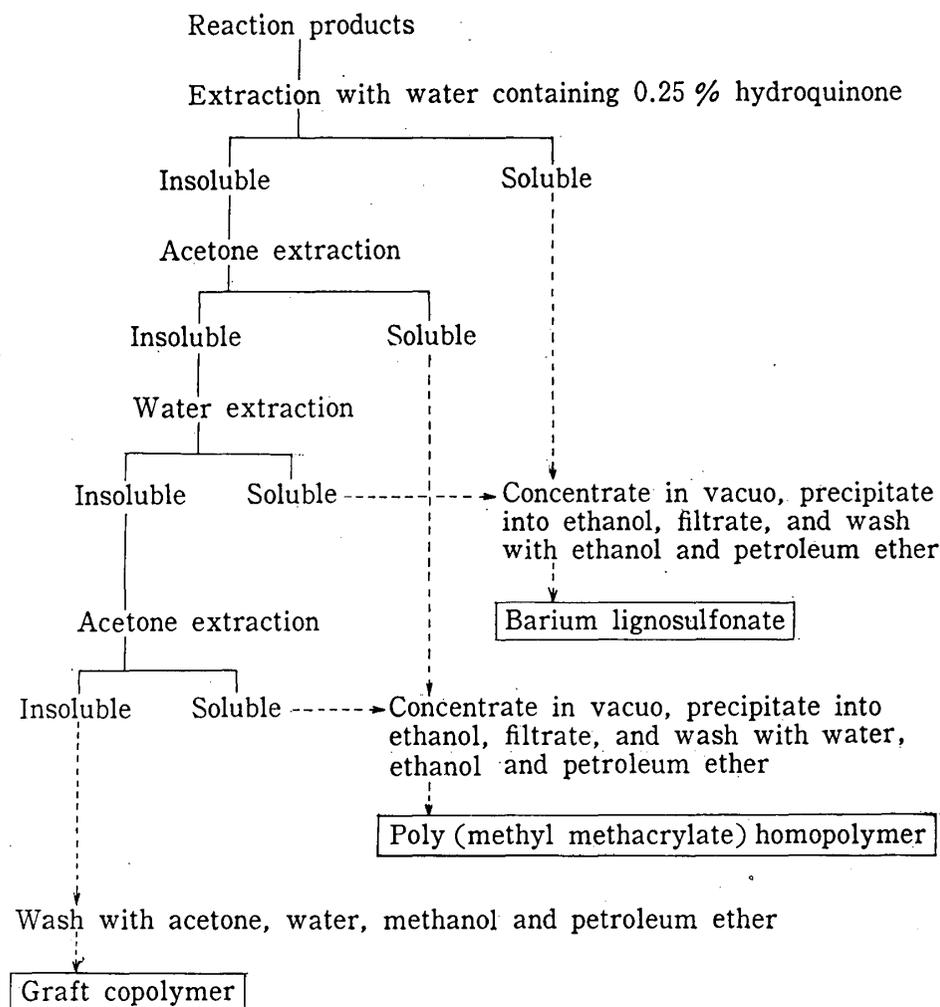


Fig. 2 Separation of graft copolymer from polymerization products.

解させた。試験管を水槽から取り出し、水冷後あらかじめ 2 N-NaOH 9 ml, 酢酸 30 ml を入れた 100 ml 容メスフラスコに定量的に移して、7.5 M-NH<sub>2</sub>OH·HCl 1 ml を加え混合、冷却した後、酢酸で 100 ml まで稀釈した。このものを酢酸でさらに10倍に稀釈し、280 m $\mu$  における吸光度を測定し、次式からリグノスルホン酸の比吸光係数を決定した。

$$\text{Absorptivity of lignosulfonic acid} = \frac{\text{Absorbance standard} - \text{Absorbance blank}}{\text{Concentration of lignin (g/l)}}$$

本実験で用いたリグノスルホン酸の比吸光係数は15.2であつた。

2) グラフトポリマーのリグニン含量

上に述べたと同じようにしてグラフトポリマーの吸光度を測定し次式よりリグニン含量を計算した。

$$\text{Lignin \% (L)} = \frac{(\text{Absorbance of sample} - \text{Absorbance of blank}) \times 100}{\text{Absorptivity of lignin standard (15.2)} \times \text{Sample weight (g/l)}}$$

Table 1 Preparation and characterization of graft copolymer.

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/ [Fe <sup>2+</sup> ]*	Polymer yield		Lignin content of graft copolymer **	$\bar{M}_n$ of the methyl methacrylate branches (PMMA)*** × 10 <sup>-4</sup>	Number of the PMMA branches per OMe group of barium lignosulfonate × 10 <sup>3</sup>
	Graft copolymer	Homo polymer			
	g	g	%		
1	0.23	0.37	49.2	18.5	2.42
2	1.36	0.49	26.5	16.1	4.60
3	2.45	1.45	21.7	18.1	5.65
4	2.77	1.71	18.4	16.5	7.62
5	3.01	2.07	23.2	13.8	6.82
6	3.00	1.79	26.9	13.3	5.80
7	2.74	1.86	25.1	12.8	6.62
8	2.83	1.94	28.9	11.4	6.14
10	2.81	1.93	28.9	9.6	7.24

Grafting conditions: Barium lignosulfonate, 1 g; Methyl methacrylate, 5 ml; [FeSO<sub>4</sub>]\*=1×10<sup>-4</sup> mole/5 ml; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]\*=1~10×10<sup>-4</sup> mole/5 ml; Total volume, 15 ml; Grafting time, 100 min.; Grafting temperature, 30°C; in vacuo.

\* Prepared by dissolving the reagents with buffer solution of pH 4.6 (CH<sub>3</sub>COOH-CH<sub>3</sub>COONa).

\*\* Calculated from UV absorbance (at 280 mμ).

\*\*\* Calculated from osmotic pressure measured by Melabs membrane osmometer.

### 3) グラフト率

上で求めたリグニン含量 (%) から次式によりグラフト率を決めた。

$$\text{Grafting ratio} = \frac{(100-L)}{L} \times 100$$

### 2・5 グラフトポリマーから枝ポリマーの分離

グラフトポリマー試料を三角フラスコにとり、グラフトポリマー中に含まれるリグノスルホン酸量 1 部に対して 200 部の水を加えて分散させ、恒温水槽内で 75°C に加温した後、4 部の亜塩素酸ナトリウムと 8 部の酢酸を加えて 1 時間酸化する操作を 8 回くり返した。残渣を濾別し、アセトンに溶解して、10 倍量のエタノールから沈殿させて精製した。なお、この酸化条件では、ホモポリマーは分解しないことを酸化前後の分子量 ( $\bar{M}_n$ ) に変化のないことから確認した。

### 2・6 枝ポリマーの分子量 ( $\bar{M}_n$ ) 測定

Mechrolab 502 型メンブランオスモメーターにより、枝ポリマーのばあいには 1,2-ジクロロエタンを溶媒として 30°C で浸透圧を測定し、次式より計算した (Table 1)。

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{(\pi/c)_{c \rightarrow 0}} = \frac{84.9(273+30)/1.259}{(\pi/c)_{c \rightarrow 0}} \text{ g/mol}$$

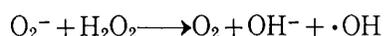
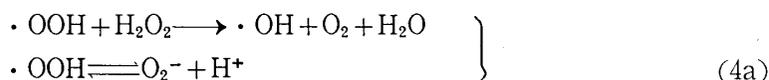
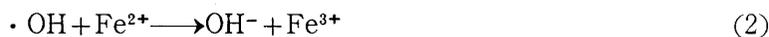
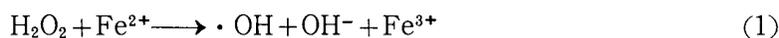
(なお先述のリグノスルホン酸アミン塩のばあいには水飽和ブタノールを溶媒として 20°C で行なった。)

### 2・7 IR 吸収スペクトル

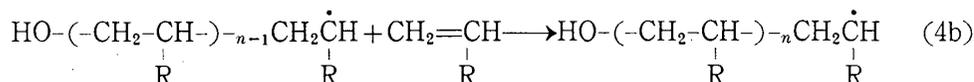
回折格子型赤外分光光度計 (日本分光 IR-G 型) を用い、KBr 錠剤法 (試料 2 mg/KBr 300 mg) によった。

## III 結果および考察

過酸化水素・第一鉄イオンの反応機構については、HABER および WEISS<sup>8,9)</sup> によりつぎのように説明されている。



すなわち、(1) 式に示すように過酸化水素と  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの反応により、 $\text{Fe}^{2+}$  は酸化されて  $\text{Fe}^{3+}$  イオンとなり、ヒドロキシルラジカルおよびヒドロキシイオンを生成する。生成したヒドロキシルラジカルは (2) 式のように  $\text{Fe}^{2+}$  イオンとさらに反応してヒドロキシイオンと  $\text{Fe}^{3+}$  イオンを生成したり、(3a) 式のように過酸化水素と反応して水およびヒドロペルオキシラジカルを生成する。このヒドロペルオキシラジカルは (4a) 式に示すようにさらに反応して酸素を発生する。BAXENDALE<sup>10)</sup> は、過剰の過酸化水素とモノマーが存在するときには、重合反応が起きるだけでなく酸素を生成しないことを見出し、この結果からビニルモノマーが存在するときには (3b)、(4b) 式の反応も起きていると考えた。



つまり、モノマーが充分過剰量存在するときには、(2)、(3a)、(4a) 式の反応は抑制されて (3b) 式の反応が優勢になり、(1)、(3b)、(4b) 式にしたがつて重合反応が進行する。モノマー存在下では、(2) 式と (3b) 式の反応は競合し、1 分子の過酸化水素は、モノマーの濃度、 $\text{Fe}^{2+}$  イオンの濃度、モノマーの反応性などによつて 1~2 個の間の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンを酸化するわけである。しかし、前述のようにリグノスルホン酸 (以下 LS) とビニルモノマーをグラフト重合させるばあいには、過酸化水素はヒドロキシルラジカルとしてメタクリル酸メチル (以下 MMA) のホモ重合を開始するだけではなく、直接 LS から水素を引き抜く反応にも関与するものと考えられる。また、(1) 式の反応で生成した  $\text{Fe}^{3+}$  イオンは LS を酸化して  $\text{Fe}^{2+}$  イオンに還元され再度  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{Fe}^{2+}$  レドックス系を形成し、ヒドロキシルラジカルを生成することが予想される。したがつてグラフト重合反応を効率よく進めるには、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  の比は 1 よりかなり大きいであろうと考えられた。そこで本報では、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeSO}_4]$  の値がグラフト重合にどのような関係をもつかを検討した。Fig. 3 は LS 1g, MMA 5ml と硫酸第一鉄  $10^{-4}$  M に対し 0~10 倍量の過酸化水素を用いて  $30^\circ\text{C}$ , 100 分反応させたばあいのグラフトポリマー、ホモポリマー (PMMA) の収量を示したものである (なお、過酸化水素単独あるいは硫酸第一鉄単独では、 $30^\circ\text{C}$ , 100 分では MMA の重合はおこらないことが確認された)。 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  の比が 4 あたりまで重合物の収量は増加していくが、それ以上ではほぼ一定である。また、グ

Table 2 Elementary analysis.

	Carbon %	Hydrogen %	Grafting ratio**	
			1	2
Barium lignosulfonate (LS)	41.86	4.51		
Graft copolymer (LS·PMMA)*	52.80	6.40	154%	158%
Polymethyl methacrylate (PMMA)	59.85	8.23		

\* Prepared in the condition that the ratio of  $[H_2O_2]/[FeSO_4]$  was 1.

\*\* 1: Calculated from the value of elementary analysis.

2: Calculated from UV absorbance at 280  $m\mu$ .

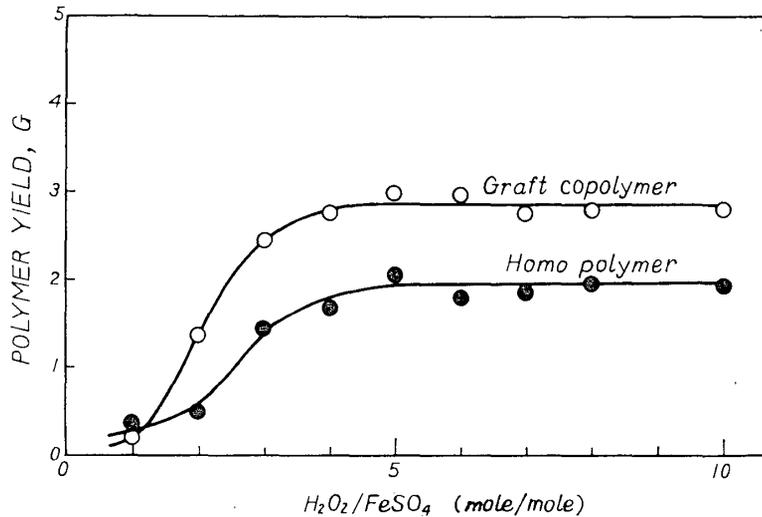


Fig. 3 Relation between ratio of  $H_2O_2/FeSO_4$  and polymer yields.

ラフトポリマーの収量がホモポリマーのそれよりも多く、後でも述べるように効率の良いラフト重合反応を行なっていることを示す。Table 2 は、Fig. 3 に示した  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  の比が1のばあいには得られたグラフトポリマーの元素分析値を示したものである。LS と PMMA の元素分析値から計算したグラフトポリマーのグラフト率は154%で、含有されるリグニン定量値から計算した値158%にはほぼ一致している。このグラフトポリマーのIR吸収スペクトルをFig. 4に示した。1725  $cm^{-1}$  にPMMAのエステルカルボニル ( $-C=O$ ) による吸収、1605, 1520  $cm^{-1}$  にLSのベンゼン核共役系  $-C=C-$  による吸収、1270, 1240  $cm^{-1}$  および1190, 1150  $cm^{-1}$  にPMMAの特徴的なエステルシングルボンド ( $-C-O-C-$ ) による吸収などが認められる。つまり、LSとPMMAの両方の吸収を示しており、Fig. 1でグラフトポリマー(アセトン不溶、水不溶)として分別したものが、LSとPMMAの両方から成っていることを示す。Fig. 5はリグニン定量値から計算したグラフト率を示したものである。 $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  の比が4のところには最大値があり、それ以上では低下していくが、しだいに一定値に近づいていく。Fig. 6はグラフト効率を示したものであるが、 $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  の比が2以上になるとグラフト効率は50%以上、すなわち重合したMMAの半分以上が枝ポリマーとなつ

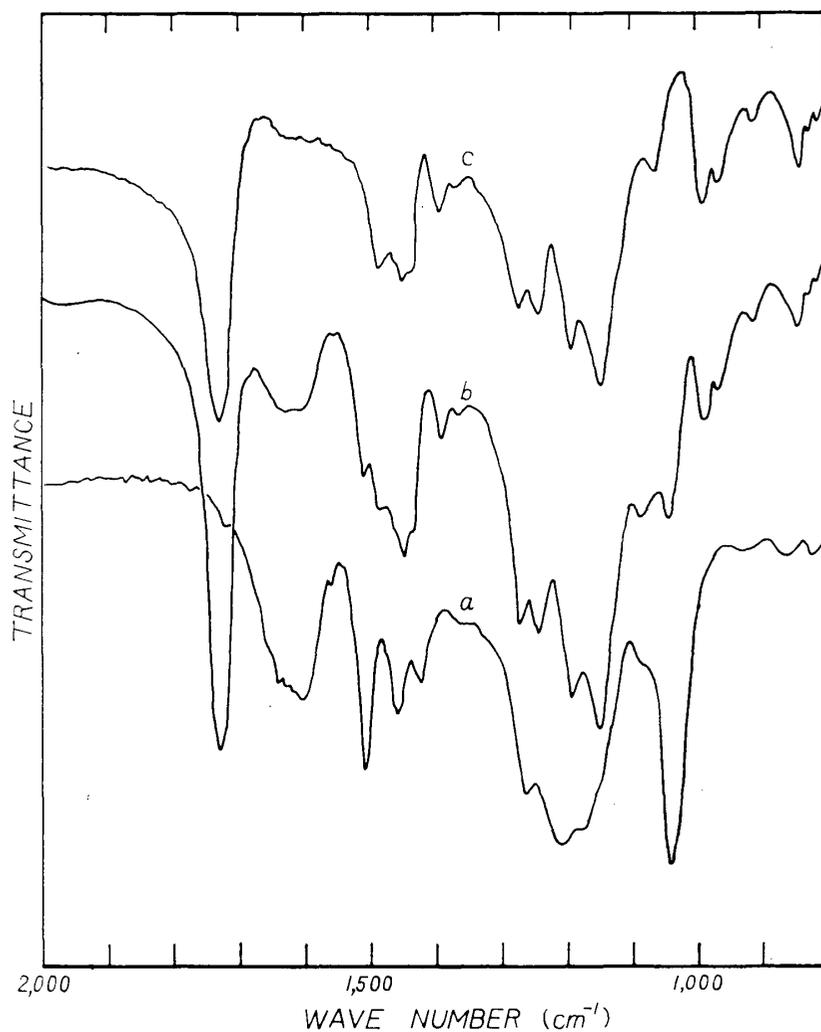


Fig. 4 Infrared spectra of  
 a ; barium lignosulfonate  
 b ; graft copolymer (barium lignosulfonate-methyl methacrylate)  
 c ; poly (methyl methacrylate).

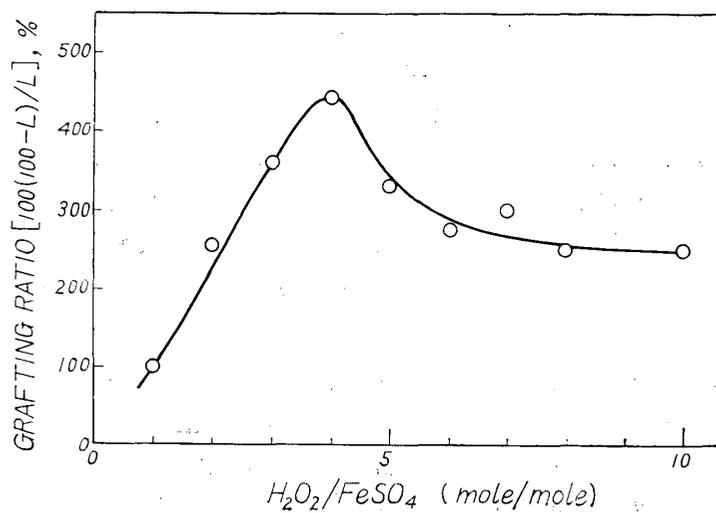


Fig. 5 Relation between ratio of  $H_2O_2/FeSO_4$  and grafting ratio.

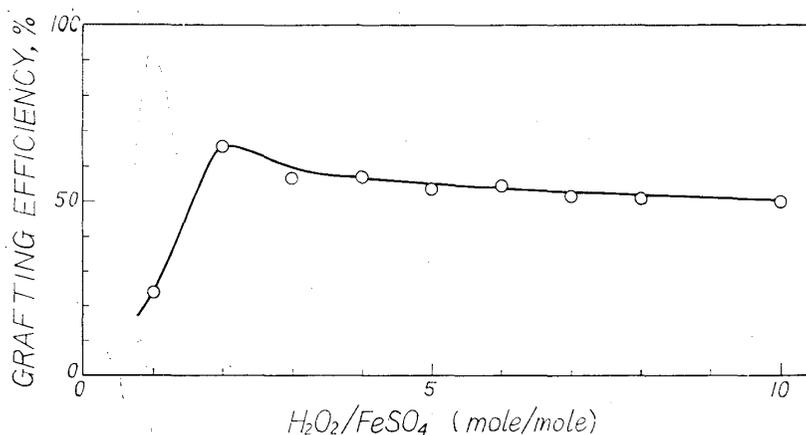


Fig. 6 Relation between ratio of  $H_2O_2/FeSO_4$  and grafting efficiency.

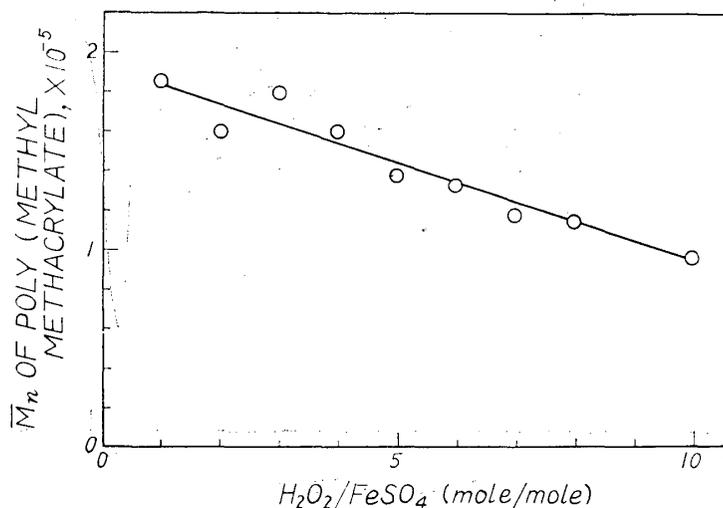


Fig. 7 Number-average molecular weight ( $\bar{M}_n$ ) of branches separated from graft copolymer.

ている。Fig. 7 はグラフトポリマーから分離した枝ポリマー (PMMA) の平均分子量  $\bar{M}_n$  を示したものである。ほぼ  $1 \sim 2 \times 10^5$  の間にあり、幹ポリマーである LS の  $\bar{M}_n$  の10~20倍である。 $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  の比が大きくなると枝の分子量は小さくなっていくが、これは  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  の比が大きくなると生成するラジカル種が増加し、その結果、枝ポリマーの生長反応よりも停止反応の方が優勢になってくるためと考えられる。なお、 $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  の比が6のばあいホモポリマーの分子量を測定したところ  $\bar{M}_n=90,000$  であつて、枝の分子量133,000に較べてかなり小さい。Fig. 8 は LS のメトキシ基あたりの枝ポリマーの数を次式より求めた値である。

$$\begin{aligned} & \text{Number of the grafted methyl methacrylate branches} \\ & \text{per methoxyl group of barium lignosulfonate} \\ & = \frac{(\text{Grafting ratio } \%) / 100 \times (31 / 0.109)}{\bar{M}_n \text{ of the grafted methyl methacrylate branches}} \end{aligned}$$

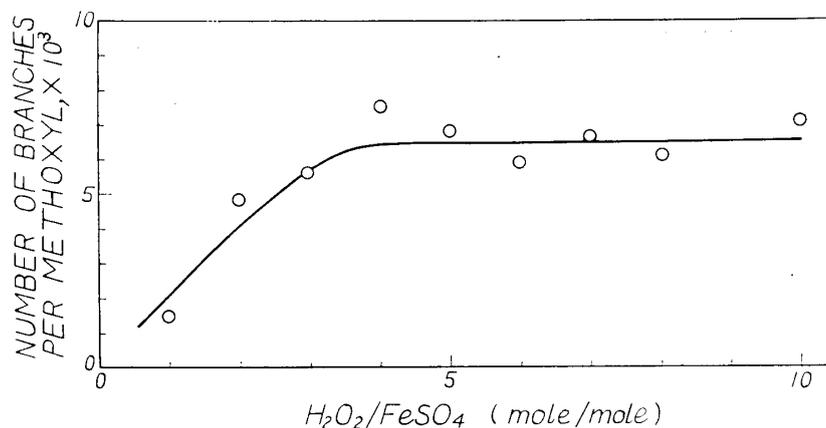


Fig. 8 Number of the grafted methyl methacrylate branches per methoxyl group of barium lignosulfonate.

$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  の比が4以上では、ほぼ一定の値である。このことは、この実験条件下ではLSのグラフト活性点の数には限界があることを示しているものと解される。本実験の条件下では、メトキシ基あたり約  $6 \times 10^{-3}$  個で、メトキシ基167個に1本の割合で枝ポリマーが結合していることを意味する。いいかえれば、フェニルプロパン骨格（グアヤシル核に換算）およそ170個に1本の枝（PMMA）が結合していることを示す。また、メトキシ基167個を含むLSの分子量は47,500 ( $=167 \times 31 / 0.109$ ) であるから、グラフトポリマーとなったLSの平均分子量は試料に用いたLSの平均分子量の4倍以上である。このことから、グラフトポリマーとなるLSは、広い分子量分布をもつLSのうちでも高分子側のものであると考えられる。以上に述べたことから、 $[H_2O_2]/[FeSO_4]$  を増加させていくとき、グラフトポリマー生成の過程は次のように考えられる。 $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  の比が4に至るまでは、単位量のLSに生ずるグラフト活性点が増加することによつてグラフトポリマー収量およびそのグラフト率は増加し、枝ポリマーの分子量  $\bar{M}_n$  は  $18.5 \sim 16.5 \times 10^4$  と比較的長いものとなる。 $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  の比が4以上になると単位量のLSあたりに生成するグラフト活性点の数は飽和点に達し、もはや単位LSあたりの枝の数は増加しない。しかも多量のヒドロキシラジカルの生成により、重合停止の機会が増加するので枝ポリマーの生長は抑制され、グラフト率は低下する。しかし、 $H_2O_2$  量の増加によつて活性化されるLSの絶対量（水素引抜き反応を受けるLSの量）は増加するので、グラフトポリマーの収量としては減少しないものと考えられる。なお、別におこなつた実験結果から、 $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  の比を一定にして、その量 ( $H_2O_2 + Fe^{2+}$ ) を増加させるとグラフトポリマーの収量は  $H_2O_2$  の量、すなわちヒドロキシラジカルの増加と共に増すことを認めた。また、LSが存在しないときにはホモポリマーは生成し難く、重合管内容物は反応開始直後  $Fe^{2+}$  の酸化を示す褐色を呈した。これはLSが幹ポリマーとして水素引抜き反応を受けるのみでなく、酸化還元系にも関与している可能性を示すものと考えられる。

既述のように  $H_2O_2/Fe^{2+}$  開始によるLS-MMAのグラフト重合反応は室温できわめて速かに進行する。重合速度を小さくして、このグラフト重合反応の見かけの活性化エネルギーを求めた。重合は、LS 1g, MMA 5ml,  $FeSO_4$   $1 \times 10^{-5}$  M (5ml),  $H_2O_2$   $2 \times 10^{-5}$  M (5ml), 反応温度  $10 \sim 40^\circ C$  で行なつた。グラフトポリマー収量およびグラフト率を求めた結果の一部を

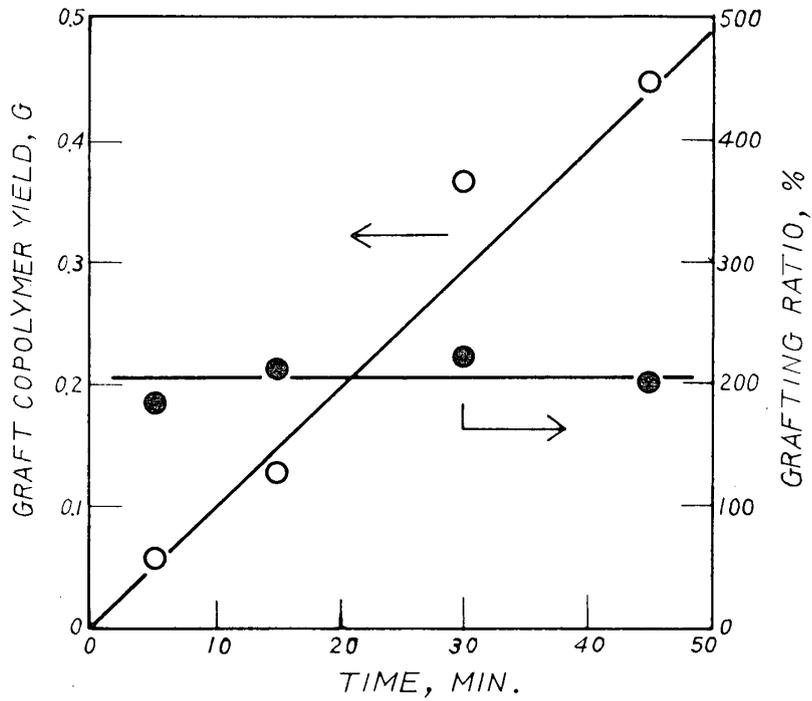


Fig. 9 Relation between graft copolymer yield and grafting time.  
 Grafting conditions: Barium lignosulfonate, 1 g; MMA, 5 ml;  $[\text{FeSO}_4] = 1 \times 10^{-5}$  mole/5 ml.;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \times 10^{-3}$  mole/5 ml.; total volume 15 ml; reaction temperature, 20°C; in vacuo.

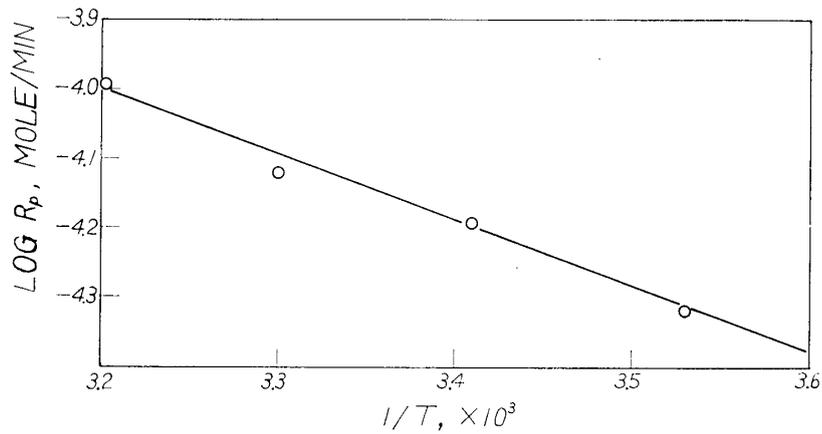


Fig. 10 Arrhenius plot of  $\log R_p$  vs.  $1/T$ .

Fig. 9 に示した。グラフト率はほぼ一定で 200% である。この事実は、グラフト率がヒドロキシラジカルの量によつて大きく影響されていることを示すものと考えられる。枝ポリマーとなった MMA の重合速度と絶対温度の関係を示したのが Fig. 10 であるが、この直線の勾配からこのグラフト重合の見かけの活性化エネルギー  $E$  を求めると、

$$\log R_p = -E/RT + C$$

$$E = 2.30 R \times \frac{0.38}{0.4 \times 10^{-3}} \text{ cal/mol} \doteq 4.4 \text{ kcal/mol.}$$

となる。

レドックス系開始重合の大きな特徴は、ラジカル生成反応の活性化エネルギーが非常に小さいという点にあるが、このグラフト重合反応のみかけの活性化エネルギーも相当に小さい値であった。この値はさらに検討を要すると思われるが、40°C以下の低温においてもLS-MMAのグラフト重合反応がきわめて容易に進行することは特異である。

なお、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  レドックス系を用いてMMAの他にVinyl acetateおよびAcryl amideについても試み、LS-MMAについてはセリウム塩( $\text{Ce}^{4+}$ )または過酸化ベンゾイル(BPO)によつてもグラフト重合を検討した。いずれのばあいもグラフトポリマーの分離が困難、あるいはホモ重合のみが起こるなどの理由によつて不成功に終つた。しかしながらレドックス系では、多くのばあい、リグノスルホン酸による著しい重合反応促進効果が認められたことは注目すべき事実と思われる。

#### IV 要 約

リグノスルホン酸を幹ポリマーとし、メタクリル酸メチルを用いてグラフト重合を試みた結果、過酸化水素と硫酸第一鉄の組合せによるレドックス系がきわめて効率の良い方法であることを見出した。本報では $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ の比が重合反応におよぼす影響ならびに生成したグラフトポリマーにつき検討し、つぎの結果を得た。

本報で用いた条件下では、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ が4の点でグラフト率は最大値を示し、グラフトポリマー収量、メトキシ基あたりの枝の数は4の点まで増加するが、それ以上ではほぼ一定であった。枝ポリマーの分子量は、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ が増加すると逆に直線的に減少した。また、グラフト率は、ヒドロキシラジカルの量に大きく影響された。

$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]=4$ のとき、本実験条件下で得られたリグノスルホン酸・メタクリル酸メチルグラフトポリマーは、リグノスルホン酸( $\bar{M}_n=9,400$ )1部に対し、メタクリル酸メチル枝ポリマー( $\bar{M}_n=165,000$ )5部がグラフトしたものであつた。

メトキシ基あたりに生成する枝ポリマーの数には飽和点があり、その値は $6 \times 10^{-3}/\text{OMe}$ 、またはグアヤシル核167個に1個であつた。

このグラフト重合反応は、きわめて効率よく進行し、その見かけの活性化エネルギーは4.4 kcal/molであつた。

#### Summary

In the graft copolymerization of methyl methacrylate onto barium lignosulfonate it was found that the redox system consisting of hydrogen peroxide and ferrous ion was very effective to gain high yield of graft copolymer. In this report, the effect of the ratio of hydrogen peroxide to ferrous ion for polymerization and the characters of the graft copolymer obtained were investigated. The results were as follows;

Under the conditions used in this experiment, the grafting ratio showed the maximum value at 4 of the ratio,  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeSO}_4]$ .

The yields of graft copolymer and the number of poly (methyl methacrylate) branches

increased with increasing of the ratio,  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeSO}_4]$ , up to 4, and were approximately constant above 4.

The number-average molecular weight of the grafted branches decreased with increasing of the ratio,  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeSO}_4]$ .

And the grafting ratio was strongly regulated by the amount of hydroxyl radical. The graft copolymer prepared at the ratio of 4 was composed of four parts of poly (methyl methacrylate) branches ( $\bar{M}_n=165,000$ ) and one part of ~~the trunk polymer~~ barium lignosulfonate, trunk polymer.

There was a restriction in the number of grafting branches per methoxyl group of lignosulfonate, and the restrictive value was  $6 \times 10^{-3}$ , which means one branch grafted upon every 167 guaiacyl nuclei, building unit of barium lignosulfonate.

The apparent activation energy for the graft copolymerization by this redox system, ( $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeSO}_4]$ ) was calculated to be 4.4 kcal/mole.

#### 文 献

- 1) 越島哲夫, 村木永之介, 木材誌, **10**, 113 (1964).
- 2) 越島哲夫, 木材誌, **12**, 147 (1966).
- 3) KOSHIJIMA, T. and E. MURAKI, J. Polymer Sci., **6**, 1436 (1968).
- 4) GOLDSCHMID, O., Anal. Chem., **26**, 1421 (1954).
- 5) 館 勇, 中井章能, 小島義一, 紙々技協誌, **14**, 534 (1960).
- 6) 館 勇, 中井章能, 小島義一, 紙々技協誌, **14**, 586 (1960).
- 7) DAVID, B. J., W. E. MOORE and L. C. ZANK, Tappi, **44**, 793 (1961).
- 8) HABER, F. and J. WEISS, Naturwissenschaften, **20**, 948 (1932).
- 9) HABER, F. and J. WEISS, Proc. Roy. Soc., **A147**, 332 (1934).
- 10) BAXENDALE, J., M. EVANS and G. PARK, Trans Faraday Soc., **42**, 155 (1946).