したがって log mk1/m~1/T の関係より活性化エネルギーとして 36 kcal/mol が求められる (図3)。この値は同様にして求めたセルロースのシアノエチル化の値 17.6 kcal/mol に比べて高く、測定温度範囲のちがいで厳密な比較は困難であるが、リン酸化における拡散のおこりにくさをよく示唆している。事実、図3でえられたものはいずれもなお水に不溶性であり、さらにエステル化度を高め、水溶性とするには、反応前に試料をあらかじめ膨潤させて拡散を助けてやる必要があると考えられる。

このような考え方にもとづいて、さらに種々実験を行なった結果、つぎに例示するような製造法によって水溶性リン酸セルロースのえられることが明らかとなった。原料セルロースとしては前

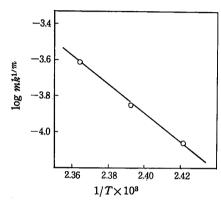


図 3 $\log mk^{1/m} \sim 1/T$ 関係図

と同様 SP パルプを使用し、まず 65% 塩化亜鉛水溶液によってあらかじめパルプを膨潤させ、水洗後水を DMF で置換するか、尿素、正リン酸水溶液に浸漬後乾燥したのち、正リン酸をふくむ尿素溶融体中で適当温度で適当時間反応させる。生成物はカセイソーダ水溶液に投入して溶かし、少量の不溶分を遠心分離後、上澄液にエタノールを加えてリン酸セルロースのナトリウム塩を沈殿させる。常法によって精製した試料の分析結果を反応条件とともに例示すると表のようになる。

表 1 リン酸化条件と生成物の分析結果

20.00		成 加熱条件	生成物の分析結果		
試料 番号	反応浴組成		P (%)	エステル化度 (mol/C _e)	
A {	セルロース 5.0g 尿 素 200g 100% 正リン酸 12g	150°C, 45 min	11.9	1.19	
в {	セルロース 3.0g 尿 素 150g 100% 正リン酸 7.2g	145℃, 60 min	9.12	0.77	
C	Вと同じ	150℃, 60 min	9.8_{2}	0.85	

生成物の水溶液はきわめて高粘性で、 例えばA試料 水 溶液 について Fuoss の式 $\eta_{\rm sp}/c=A/(1+B\sqrt{C})$ より外挿によって求めた $[\eta]$ は $21.7~(100~{
m mol/g})$ であり,また典型的な高分子電解質的挙動を示した。

この方法は前処理工程が若干繁雑であり、さらに検討を必要と するが、今までの方法よりはるかに高粘性、高エステル化度の試 料のえられる点で特徴があり、応用可能な方法であると考える。

(昭和 42 年 10 月 17 日, 日本化学会東海支部大会講演)

エチルビニルケトンとスチレンの共重合

(昭和43年1月11日受理)

後根 譲二・大津 隆 行1

1 緒 言

アルキルビニルケトン類は容易にラジカル重合を行なうにかかわらず、それらの共重合パラメーターはメチルビニルケトン¹⁾、フェニルビニルケトン^{2,9)} および p-置換フェニルビニルケトン³⁾ 以外のものについては求められていない。本研究ではアルキルビニルケトンのラジカル重合性におよぼすアルキル基の効果を明らかにする研究の一環として、エチルビニルケトンとスチレンのラジカル共重合を行なったので、その結果を報告する。

2 実 験

2·1 エチルビニルケトン (EVK) の合成 EVK の合成は Mc Mahon ら⁴⁾の方法に従って行なった。

- *1 Joji USHIRONE, Takayuki OTSU 大阪市立大学工学部 応用化学科:大阪市住吉区杉本町.
- F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, W. J. Wenisch, J. Am. Chem. Soc., 70, 1527 (1948).
- 2) 大津, 後根, 井本, 工化, 69, 516 (1966).
- 3) 鈴木, 横田, 高田, 第 16 回高分子年次大会要旨 (1967) p. 134.

 $\begin{array}{cccc} \text{CH$_2$-CH_2$} + \text{C$_2H_5$COCl} & \xrightarrow{\text{AlCl}_3} & \text{ClCH$_2$CH$_2$COC$_2$H$_5} \\ & \xrightarrow{\text{-HCl}} & \text{CH$_2$-$CHCOC$_2H_5} \end{array}$

生成した EVK は bp 38° C/60 mmHg, n_D^{80} 1.4185 を示し、文献値 $^{4)}$ と一致した。共重合に使用するさいには窒素気流中で減圧蒸留を行なった。

2・2 その他試薬

スチレンは常法に従って精製したのち、蒸留して使用した。開始剤として用いたアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) はアルコールより2回再結晶した。ペンゼンおよび他の試薬は市販品を精製して使用した。

2・3 共重合と共重合体の組成分析

共重合は封管中でふりまぜながら、光しゃ断下に 60℃ で行なった。生成共重合体は封管の内容を、大量のメタノール中に投入して単離した。このようにして得られた共重合体を乾燥後、ベンゼン-メタノール系より再沈殿精製を行ない、元素分析結果から

 E. M. McMahon, J. N. Roper, Jr., W. P. Utermohlen, Jr., R. H. Hasek, R. C. Harris, J. H. Brant, J. Am. Chem. Soc., 70, 2971 (1948). 組成を決定した。モノマー反応性比 (r_1, r_2) は Mayo, Lewis の 積分法 5 より決定した。

3 結果と考察

スチレン (M_1) と EVK (M_2) の共重合結果を表1に示す。

表 1 スチレン (M₁) と EVK (M₂) の共重合 ([AIBN])=5×10⁻³ mol/l, 60°C)

仕込みモノマ ー中の Ma	時間	重合率	生成共重合体		
o mol%	(hr)	(%)	C%	M ₂ Ø mol%	
100.0	3	27.1	71.66	100.0	
88.9	3	33.7	78.28	71.7	
76.8	3	33.8	81.25	58.0	
53. 5	5	13.9	84.46	42.5	
40.9	5	38.0	85.68	36.3	
27.8	5	33.5	87.30	27.8	
14.1	6	33.7	89.46	16.1	
0.0	6	28.3	92.34	0	

a) 全モノマー量は 4 ml, ペンゼン 1 ml で行なった.

表1の結果より EVK はスチレンよりも単独重合性が大きく, 共重合においても仕込みモノマー中のスチレン濃度の増大ととも に,重合率の低下することがわかる。表1より共重合組成曲線を 描くと図1のようになる。なお,図1には本実験と併行して行な ったメチルビニルケトンについての結果も示した。

表1の結果で共重合はかなり高重合率まで進行しているので、 積分法により r_1 および r_2 を決定した。その結果を他のビニル ケトンの結果と併せて、それらの Q_2 , e_2 値とともに示した。

表2の結果よりメチルビニルケトンの r_1 , r_2 値は文献値 10 とよく一致したが、EVK の値とは異なる。いま、ポリスチリルラジカルに対する相対反応性 $(1/r_1)$ とアルキルビニルケトンのアルキル基の関係を眺めると、エチル<メチル<フェニルの順となっている。この順序はアルキル基の σ^* 値が正に増大する順序と

 F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).

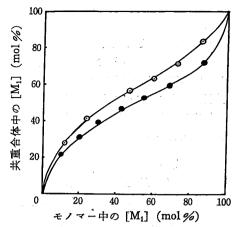


図 1 スチレン (M_1) とピニルケトン (M_2) の ラジカル共重合 $(60^{\circ}\mathbb{C})$

-○-: M₂=EVK ---: M₂=メチルビニルケトン

表 2 スチレン (M_i) とビニルケトン (M_2) の 共重合パラメータ $(60^{\circ}C)$

ピニルケトン	<i>r</i> ₁	r ₂	$1/r_1$	Q_2	e_2	文献
メチルピニルケトン	0.29 ± 0.04	0.35 ± 0.02	3.4	0.69	0.68	Lewis 51)
"	0.35 ± 0.06	0.27 ± 0.04	2.9	0.94	0.83	本研究
エチルピニルケトン	0.70 ± 0.09	0.12 ± 0.02	1.4	0.41	0.77	"
フェニルピニルケトン	0.107	0.10	9.4	2.90	0.66	大津ら ²⁾
"	0.19	0.41	5.3	1.47	0.88	鈴木ら ³⁾

一致しており、同様な関係はメタクリル酸アルキルの およびアクリル酸アルキル についても認められた。また、 Q_2 値はアルキル基の σ^* 値とともに比較的大きく変化するが、 e_2 値の変化は小さい。したがって、アルキルビニルケトンの反応性の差は主として共鳴因子の差に基づくものと推定される。

- 6) T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, J. Polymer Sci., B, 3, 113 (1965); C, No. 16, 2121 (1967).
- 7) T. Otsu, T. Ito, T. Fukumizu, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2257 (1966).

アクリルアミドの超高圧固相重合

(昭和42年12月2日受理)

寺 田 実・浅 見 直 人・山 田 政 男・高橋修一郎*1

アクリルアミドの固相重合については放射線による方法¹⁾,加 E下で放射線を照射する方法²⁾,衝撃波による方法³⁾が知られて いるが、加圧加熱によって重合させる方法は試みられていない。

著者らは高圧下で常温または加熱によるアクリルアミドの固相 重合を試み、実際に重合物を得ることができたのでここに報告する。

3) А. Адапуров, М. Баркадов ДА. СССР 165, 851 (1965).

1 実 験

アクリルアミドは市販品を無水メタノールから再結晶すること によって精製して用いた。

精製したアクリルアミドを予備圧縮によって直径 4 mm, 長さ 10 mm の円筒状に成型し、これを圧力媒体と隔離するために銅の薄板で覆い、これを圧力媒体としてのタルク円筒にはめ込み、パイロフィライトをガスケットとして、固体塑性媒体式高圧力発生装置(改良 Girdle 型)に装 てんし、 $1 \times 10^4 \, \text{kg/cm}^2 \sim 4 \times 10^4 \, \text{kg/cm}^2$ の圧力範囲および $15 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で $30 \, \text{分間保って重合を行なわせた。加熱は外熱式で、所定圧力に加圧した後に加熱し、所定反応温度に達せしめてから <math>30 \, \text{分間その温度、圧力$

^{*1} Minoru TERADA, Naoto ASAMI, Masao YAMADA, Shuichiro TAKAHASHI 三菱原子力工業 (株) 研究所: 大宮市北袋町.

¹⁾ G. Adler, W. Reams, J. Chem. Phys., 32, 1698(1960).

Y. Tabata, T. Suzuki. Makromol. Chem., 81, 223 (1965).