The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	アクリロイル系アミノ酸のラジカル重合に関する研究
Author(s)	池田, 能幸
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1123
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

アクリロイル系アミノ酸のラジカル重合に関する研究

１９８４年

池　田　能　幸

目　　次

緒　言…… 1

第1章　アクリロイル系アミノ酸の溶液重合…… 7

緒　言…… 7

第1節　アクリロイルグリシンおよびメタクリロイルグリシンの溶液重合…… 7

1.1　緒　言…… 7

1.2　実　験…… 8

1.3　結果と考察…… 9

第2節　アクリロイルアミノ酸およびメタクリロイルアミノ酸の溶液重合…… 16

2.1　緒　言…… 16

2.2　実　験…… 16

2.3　結果と考察…… 17

総　括（第1章）…… 26

文　献…… 27

第2章　アクリロイル系アミノ酸の水溶液重合…… 29

緒　言…… 29

第１節　アクリロイルグリシンの水溶液重合…… 30
1.1　緒　言…… 30
1.2　実　験…… 30
1.3　結果と考察…… 31

第２節　メタクリロイルグリシンの水溶液重合…… 36
2.1　緒　言…… 36
2.2　実　験…… 37
2.3　結果と考察…… 37

第３節　アクリロイルアミノ酸の水溶液重合…… 44
3.1　緒　言…… 44
3.2　実　験…… 45
3.3　結果と考察…… 45

第４節　メタクリロイルアミノ酸の水溶液重合…… 50
4.1　緒　言…… 50
4.2　実　験…… 50
4.3　結果と考察…… 51

第５節　メタクリロイルグルタミン酸の水溶液重合…… 57
5.1　緒　言…… 57
5.2　実　験…… 57
5.3　結果と考察…… 58

第６節　ε－アクリロイル－，ε－メタクリロイル－リジンの
水溶液重合…… 63
6.1　緒　言…… 63

6.2　実　験…… 64
6.3　結　果…… 65
6.4　考　察…… 68

総　括（第２章）…… 72

文　献…… 76

第３章　アクリロイル系アミノ酸の天然ゴムへのグラフト重合…… 79

緒　言…… 79

第１節　アクリル酸およびメタクリル酸の天然ゴムへのグラフト重合 80
1.1　緒　言…… 80
1.2　実　験…… 80
1.3　結果と考察…… 81

第２節　メタクリロイルグリシンおよびそのエステルの天然ゴム
へのグラフト重合…… 93
2.1　緒　言…… 93
2.2　実　験…… 93
2.3　結果と考察…… 94

第３節　メタクリロイルグルタミン酸およびそのジエチルエステ
ルの天然ゴムへのグラフト重合…… 105
3.1　緒　言…… 105
3.2　実　験…… 105
3.3　結果と考察…… 106

第4節　アクリロイル－ω－アミノ酸およびそのエチルエステルの天然ゴムへのグラフト重合…… 115
4.1　緒　言…… 115
4.2　実　験…… 116
4.3　結果と考察…… 116

総　括（第3章）…… 128

文　献…… 131

第4章　キレート樹脂としての応用…… 133

1.　緒　言…… 133
2.　実　験…… 133
3.　結果と考察…… 134

総　括（第4章）…… 137

文　献…… 137

結　論…… 139

謝　辞…… 143

論文目録…… 144

緒　　言

ポリペプチドの有機化学的合成法は，これまで種々知られているが[1)~3)]，その内 α－アミノ酸 N－カルボキシ無水物[4),5)]（NCA）の重合法が最も優れており，数多くのモデルタンパクが合成され，その構造，物性および生化学的・医化学的な基礎研究がなされ，とりわけその応用技術については，合成繊維への利用を中心に，各分野への利用研究へと発展してきている。

しかし，これらのペプチド合成は，原始時代の地球上ではおそらく起こりえなかったことである。従って，アミノ酸の熱重縮合については原始地球上におけるタンパク質合成と関連して甚だ興味ある問題である[6)~10)]。

これに関しては，グリシンの熱重縮合については，封管中で，Oro[11)]らはアンモニア水存在下，また，岡本[12)]らはリン酸中で加熱することによりポリグリシンを得ている。

さらに香西[13),14)]らは，水，酸，有機塩基および塩の影響を調べ，適量の水が存在するときグリシンの重縮合に最適であることを認めた。

他の有機塩基，塩は単独では効果がないが，水と併用するとポリグリシンの生成に有効であり，有機酸もまたグリシンの重縮合に有効であるが，この場合 N－末端がアシル化される。このとき，尿素[15)]も重縮合剤として有効であることを認めている。

また，グリシン以外の各種アミノ酸を，酢酸[16)]およびアンモニア水[17)]存在下で熱重縮合が検討され，興味ある反応機構を提出している。

以上の結果中，特にカルボン酸の存在下でのグリシンの熱重縮合反応は，まず N－末端のアシル化が起こり，これが溶融状態でグリシンを溶解して両者間で縮合を起こし，以下縮合を繰返し，ポリグリシンを与えると結論している。

この反応において，アシル化剤として不飽和カルボン酸を用いると，二次重合可能なポリグリシンの不飽和アシル化体が得られることを期待して，アクリル酸，メタクリル酸，クロトン酸などの不飽和酸とグリシンとの熱重縮合を種々検討したが，予想に反して生成物の不飽和度の低いところから目的を達成す

るには至らなかった[18]。

そこで，アクリル酸やメタクリル酸などの不飽和酸にアミノ酸またはペプチドを結合させ，それを重合すると上記の目的が達成されると考えられる。これらポリマーは普通のビニル系ポリマーとアミノ酸ポリマーとの中間的なポリマーと考えることができ，従来，この種のポリマーは若干の研究者により注目されており，施光度からポリマーの構造[19]を，また，アミノリシスに対する構造の影響[20]，さらには，高分子鎖のミクロ環境の性質[21]が検討されている。

しかし，その重合条件に関する詳細な報告は見当らない。そこで，アミノ酸基を結合した種々のアクリロイル系アミノ酸を合成し，そのラジカル重合を反応速度論的に検討することにより，ビニル化合物のラジカル連鎖重合のそれと比較するのも意義あると考えられる。

このような観点から，本研究の第1章，第2章においては，アクリロイル系アミノ酸のラジカル重合について詳細に検討した。

すなわち，第1章では，アクリロイルグリシン，メタクリロイルグリシン，アクリロイル-β-アラニン，メタクリロイル-β-アラニン，メタクリロイルグルタミン酸などの有機溶媒，主としてジオキサン中におけるラジカル重合を詳細に検討し，重合条件と重合率および極限粘度との関係を明らかにした結果，いずれのモノマーの場合もほぼ同一の傾向を示し，通常のビニル化合物の重合挙動と類似していることを認めた。

第2章では，アクリロイル系アミノ酸の水溶液重合を，モノマーのアミノ酸種を種々変えて，過硫酸アンモニウム，アゾビスイソブチロニトリルなどを開始剤として，主として重合速度のpH依存性について詳細に検討した。その結果，アクリロイルアミノ酸（アミノ酸：グリシン，β-アラニン，γ-アミノ酪酸，ε-アミノカプロン酸）の場合には，重合速度が酸性領域では両開始剤とも，アクリル酸などと同様にpHの増大に伴って減少するが，アルカリ性領域では，モノマー種，開始剤種によってかなり異なることを認めた。

メタクリロイルアミノ酸（アミノ酸：グリシン，DL-アラニン，DL-バリン，β-アラニン，ε-アミノカプロン酸）の場合には，両開始剤とも，酸性

領域ではpHの増大に伴い重合速度も増大するが，アルカリ性領域ではほぼ一定であり，アクリロイルアミノ酸の場合とは異なることを認めた。

ジカルボン酸モノマーであるメタクリロイルグルタミン酸の場合には，両開始剤とも，先のメタクリロイルアミノ酸とはかなり異なる挙動を示すことを認めた。その時，カルボキシル基の解離が大きくこの重合反応に影響することを見出した。

両性モノマーである，ε-アクリロイル-，ε-メタクリロイル-リジンの場合も，やはりα-メチル基の有無による影響は顕著であり，さらに開始剤種の影響も大きいことを認めた。この場合も静電的相互作用の異なることが重合反応に大きく影響していることを見出した。

また，比較のため側鎖に第3アミン基を持ちアミド結合した塩基性モノマーである N-(2-ジエチルアミノエチル)-アクリルアミド およびメタクリルアミドの重合を過硫酸アンモニウムを開始剤として検討し，両モノマーとも中性付近で重合速度は最大となり，アクリロイル系アミノ酸の重合挙動とは異なることを認めた。

第3章，第4章では，これまでの基礎研究をふまえて，アクリロイル系アミノ酸の応用に関する研究を行った。

すなわち，第3章では，第1章においてそのラジカル重合が詳細に検討されたアクリロイル系アミノ酸の天然ゴムへのグラフト重合を試みた。

モノマーとしては，メタクリロイルアミノ酸(アミノ酸：グリシン，グルタミン酸)，アクリロイルアミノ酸(アミノ酸：β-アラニン，γ-アミノ酪酸，ε-アミノカプロン酸)ならびにそれらのエステルを使用し，各種条件下で検討し，その様相を明らかにするとともに，得られたグラフトポリマーの性質を調べ，アミノ酸基ならびにエステル基の炭素数の変化が耐溶媒性およびかたさに影響を与えることを認めた。

第4章では，両性基を含むε-アクリロイルリジンから架橋剤として N,N'-メチレンビスアクリルアミドを用いてキレート樹脂を合成し，その樹脂の各種金属イオン吸着能を測定し，その吸着性は鋭敏なpH依存性を示すことを認めた。

文　　献

1) E. Schröder and K. Lübke, "The Peptides" Vol.1, Academic Press. (1965).

2) 芝哲夫，"タンパク質化学"（赤堀四郎他編），共立出版 (1969).

3) 泉屋信夫，加藤哲夫，大野素徳，青柳東彦，"ペプチド合成"丸善 (1975).

4) H. Leuchs, *Chem. Ber.*, **38**, 857 (1906).

5) C. J. Brown, D. Coleman and A. C. Farthing, *Nature*, **163**, 384 (1949).

6) 赤堀四郎，科学，**25**，54 (1955).

7) S. Akabori, K. Okawa and M. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 608 (1956).

8) S. Sakakibara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 13 (1959).

9) H. Hanafusa and S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 687 (1959).

10) A. Vegotsky, K. Harada and S. W. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3361 (1958).

11) J. Oro and C. L. Guidry, *Arch. Biochem. Biophs.*, **93**, 166 (1961).

12) 岡本奨，中原篤信，日本農芸化学雑誌，**38**，28 (1964).

13) 渡辺熙，香西保明，日本化学雑誌，**84**，744 (1963).

14) 渡辺熙，香西保明，日本化学雑誌，**87**，613 (1966).

15) Y. Kozai, Y. Ikeda and M. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 3125 (1974).

16) H. Watanabe and Y. Kozai *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Uni., Vol.* **50**, 318 (1972).

17) 香西保明，吉田公一，高分子化学，**30**，129 (1973).

18) 渡辺熙，香西保明，日本化学雑誌，**91**，581 (1970).

19) R. K. Kulkarni and H. Morawetz, *J. Polym. Sci.*, **54**, 491 (1961).

20) P. Rejmarová, J. Lobský and J. Kopeček, *Makromol. Chem.*, **178**, 2159 (1977).

21) T. Y. Fu, and H. Morawetz, *J. Biol. Chem.*, **251**, 2083 (1976).

第1章　アクリロイル系アミノ酸の溶液重合

緒　　言

α-アミノ酸のポリマーはＮＣＡ法の開発以来，タンパク質のモデル物質として多数のものが合成され，研究されているが，ビニル系ポリマーなどの側鎖としてアミノ酸を結合させた高分子体も別の意味で若干の研究者によって注目されている。たとえば，Kulkari および Morawetz[1] はアクリロイル－およびメタクリロイル－α－アミノ酸の施光度の研究からポリマーの構造を論じている。また，上村[2]らはアクリロイル－α－アミノ酸および α－アミノ酸－p－ビニルアニリドの架橋ポリマーを合成し，光学分割への応用を検討している。そして，Hass[3]らはポリアクリロイルグリシンアミド及びその共重合体が熱可逆性のゲルを形成することからゼラチンのモデルとして検討している。

この種のポリマーはビニル系ポリマーと α－アミノ酸ポリマーとの中間に位すると考えられ，いくつかの特徴がある。まずモノマーは精製しやすい結晶で，重合が簡単であり，容易に光学活性のポリマーを得ることができる。また，側鎖をペプチドにすることにより分子の形状その他を調節できる可能性がある，などである。これらの点に興味をもち，著者もまたこの系統の高分子体の研究に着手したが，基礎的なことで不明な点が多く，たとえば重合条件に関しても詳細な報告が見あたらないので，まずアクリロイルグリシンおよびメタクリロイルグリシンを用いて検討し，さらにアクリロイル－β－アラニン，メタクリロイル－β－アラニン およびメタクリロイルグルタミン酸について検討を行った。

第1節　アクリロイルグリシンおよびメタクリロイルグリシンの溶液重合

1．1　緒　　言

アクリロイル系アミノ酸に関しては，その重合条件の詳細が不明であるところから，最も簡単なアミノ酸であるグリシンを結合した，アクリロイルグリシ

ン（A-Gly）およびメタクリロイルグリシン（M-Gly）について，その重合条件を重合率と極限粘度との関係から詳細に検討した。

1.2 実　　験

1.2.1 試　　料

A-Gly および M-Glyは，グリシンと倍当量の水酸化ナトリウムを水に溶解し，－5～0℃でかきまぜながら当量の塩化アクリロイルあるいは塩化メタクリロイルを滴下，同温度でさらに1時間かきまぜたのち，塩酸で酸性とし，酢酸エチルで抽出し結晶を得た。収率はA-Gly 54.5％，M-Gly 71.4 ％であった。

A-Gly	mp 132 ～ 133℃		
分析値	C 46.51％，	H 5.46％，	N 10.75％
$C_5H_7NO_3$ としての			
計算値	C 46.51％，	H 5.47％，	N 10.85％
M-Gly	mp 107 ～ 108℃		
分析値	C 50.47％，	H 6.40％，	N 9.84％
$C_6H_9NO_3$ としての			
計算値	C 50.34％，	H 6.34％，	N 9.79％

開始剤に関しては，過酸化ベンゾイル（BPO）はクロロホルム－メタノールで3回再沈澱し，mp 104 ～ 105℃ のものを，アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）はエタノールから再結晶し，mp 103℃のものを，過酸化ラウロイル（LPO）はクロロホルム－メタノールで再沈澱により精製し，mp 53 ～ 55℃のものを，そして，ジ－*t*－ブチルペルオキシド（DTBP），*t*－ブチルヒドロペルオキシド（TBHP）は市販品をそのまま使用した。溶媒はすべて常法により精製した。

1．2．2　重 合 方 法

重合はすべて封管窒素中一定温度に静置して行った。一定時間後，内容物を蒸溜水に溶解一昼夜イオン交換水中でセロハン透析，減圧乾固後恒量に達するまで減圧乾燥した。

1．2．3　極限粘度（〔η〕）の測定

A－Gly のポリマーは 0.5 *N* 水酸化ナトリウム溶液中，M－Gly のポリマーは 0.5 *N* 塩酸溶液中，30 ℃ でウベローデ型粘度計により測定した。

1．3　結果と考察

1．3．1　開始剤の検討

まず，A－Gly および M－Gly の重合を各種開始剤を使用して検討した。A－Gly は 1.0 mol/*l*，M－Gly は 1.4 mol/*l* の濃度で，いずれの場合も開始剤の濃度は 4.13 m mol/*l* とし，60 ℃で，重合時間は前者で 2 時間，後者で 5 時間とした。その結果を表 1 に示す。

Table 1. Polymerization of A-Gly and M-Gly by various initiators in dioxane at 60°C.
[Initiator]; 4.13×10^{-3} mol/l.

Monomer	(mol/l)	Initiator	Polymerization time (hr)	Polymer Conversion (%)	Polymer [η]
A-Gly	1.0	BPO	2	92.4	0.97
		AIBN	2	94.6	0.98
		LPO	2	90.2	0.95
		DTBP	2	80.6	0.90
		TBHP	2	83.1	0.89
M-Gly	1.4	BPO	5	81.2	0.17
		AIBN	5	80.5	0.17
		LPO	5	79.7	0.17
		DTBP	5	26.9	0.19
		TBHP	5	24.7	0.23

以上のことから，A-Gly の重合にはいずれの開始剤も有効であり，M-Gly の場合には，ＢＰＯ，ＡＩＢＮおよびＬＰＯが有効であることがわかった。また，A-Gly の方が M-Gly よりも重合はより速やかである。そして，生成ポリマーの〔η〕は，溶媒が異なるのではっきり比較は出来ないが，A-Gly の方がかなり大きいようである。

1．3．2　開始剤およびモノマー濃度の影響

A-Gly および M-Gly の重合におよぼすＢＰＯ濃度の影響を調べた。先と同様に A-Gly 1.0 mol/l，M-Gly 1.4 mol/l で一定とし，ＢＰＯ濃度を0～11 m mol/l まで変化させ，60℃で，それぞれ1時間および8時間重合させた。その結果を図1，2に示す。

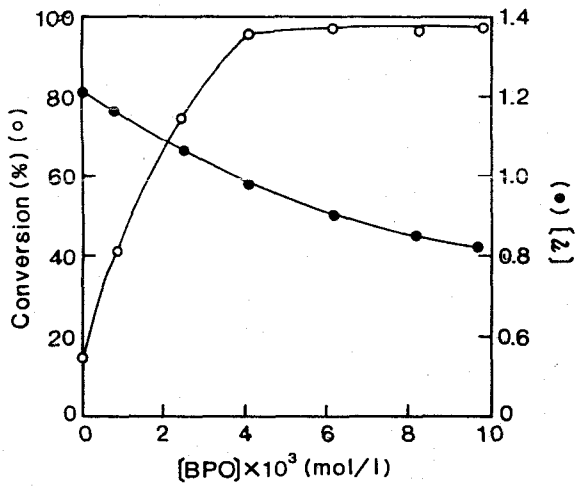


Fig. 1.　Effect of amount of BPO on polymerization in dioxane at 60°C.
[A-Gly], 1.0 mol/l;　Polymerization time, 1hr.

いずれの場合もＢＰＯ無添加においても熱重合は起こり，その重合率はそれぞれ15％，27％であった。しかも，〔η〕はA-Gly では1.21，M-Gly では0.195であり，ＢＰＯ添加量の増大と伴に〔η〕は直線的に減少した。また，重合率はこの条件下では両モノマーともＢＰＯ濃度約4 m mol/l 以上では ほぼ一定となった。つぎにモノマー濃度の影響を検討するために，ＢＰＯ濃度を

一定にし，A－Gly，M－Gly 濃度を変化させて重合を行った。その結果を図3，4に示す。

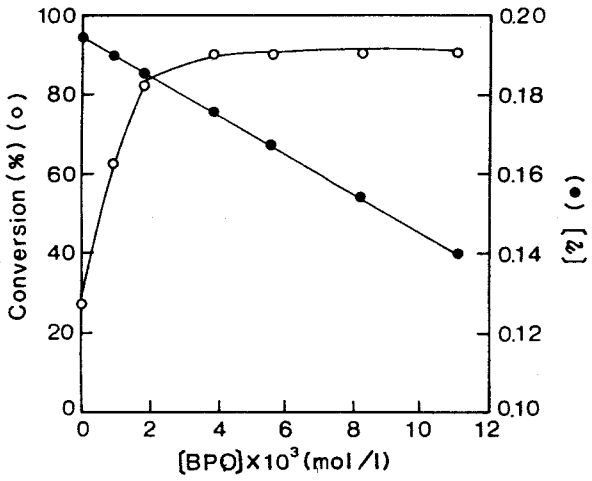


Fig. 2. Effect of amount of BPO on polymerization in dioxane at 60°C.
[M-Gly], 1.4 mol/l; Polymerization time, 8hr.

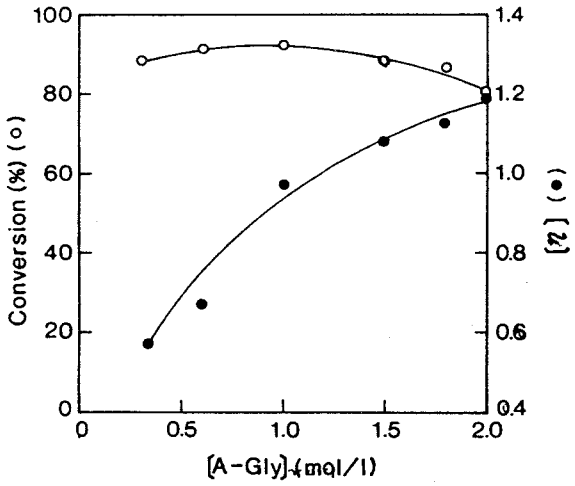


Fig. 3. Effect of the monomer concentration on polymerization in dioxane at 60°C.
[BPO], 4.13×10^{-3}mol/l; Polymerization time, 1hr.

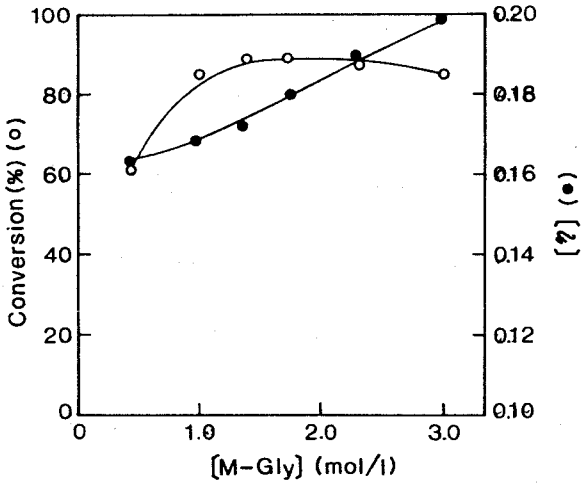


Fig. 4. Effect of the monomer concentration on polymerization in dioxane at 60°C.
[BPO], 4.13×10^{-3}mol/l; Polymerization time 8hr.

モノマー濃度の増大による重合率の変化は，それぞれA-Gly は1.0 mol/l，M-Gly は1.4 mol/l 付近をピークとするわずかに山形の曲線で示される。一方，ポリマーの〔η〕はほぼ直線的に増大している。

1．3．3　重合時間および重合温度の影響

重合時間と重合率との関係を検討し，A-Gly の場合を図5に，M-Gly の場合を図6に示す。

A-Gly においては約1時間で90％の重合率を示し，以後ほぼ一定となった。また，〔η〕は重合時間による変化はあまり認められなかった。M-Gly の場合は温度を60℃と80℃で行ったところ，重合時間を延長すれば60℃でも十分好収率でポリマーを得ることが出来る。一方〔η〕は時間と伴にわずかに増大するが，80℃のものは60℃のものより常に著しく低い。

つぎにM-Gly のみについてではあるが，重合温度の影響について検討するために，温度を30，45，60，および80℃に変化させ重合を行った。その

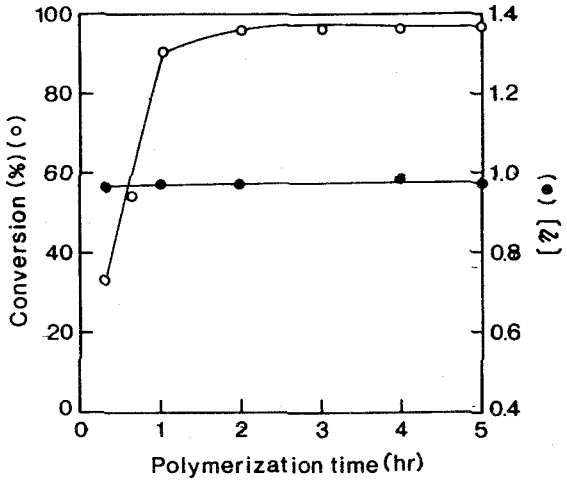


Fig. 5. Effect of polymerization time on polymerization in dioxane at 60°C.
[A-Gly], 1.0 mol/1; [BPO], 4.13×10^{-3}mol/1.

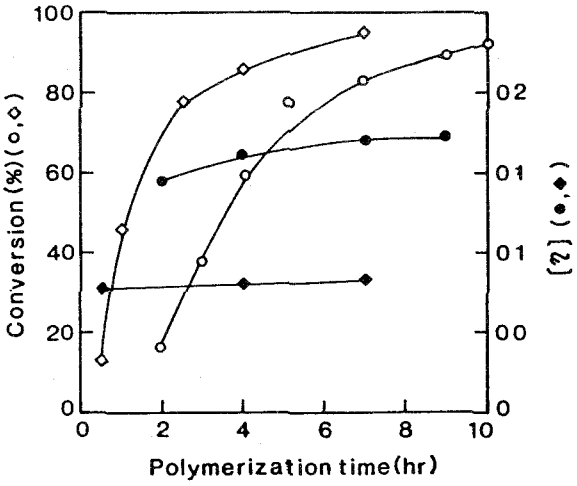


Fig. 6. Effect of polymerization time on polymerization in dioxane at 60°C or 80°C.
[M-Gly], 1.4 mol/1; [BPO], 4.13×10^{-3}mol/1.
o,●,60°C; ◇,◆,80°C.

結果を表2に示す。

Table 2. Effect of polymerization temperature of polymerization in dioxane
[M-Gly], 1.4 mol/l; [BPO], 4.13×10^{-3} mol/l.

Polymerization temp (°C)	Polymerization time (hr)	Polymer Conversion (%)	Polymer [η]
30	50	14.8	0.21
45	4	5.2	0.19
60	4	59.1	0.16
80	4	85.3	0.08

30℃ では重合は困難で長時間の重合を必要とするが，得られたポリマーの〔η〕は他と比較して最も高い値を示す。重合温度を高めると重合率は急速に増大する。そして〔η〕は低下するが，特に60℃と80℃では差が顕著である。

1．3．4　重合溶媒の影響

M-Gly のみについてではあるが，溶媒の影響を調べるためジメチルスルホキシド，*N*,*N*-ジメチルホルムアミド，テトラヒドロフランおよびアセトン中での重合を試みた。その結果を表3に示す。M-Gly の重合溶媒としてジオキサンが最もすぐれていた。

Table 3. Effect of solvent on polymerization at 60°C
[M-Gly], 1.4 mol/l; [BPO], 4×10^{-3} mol/l.

Solvent	polymerization time (hr)	Polymer Conversion (%)	Polymer [η]
DMSO	8.5	13.9	0.17
DMF	8.5	27.8	0.05
THF	8.5	39.2	0.04
Acetone	8.5	40.4	0.06
D ioxane	9.0	90.0	0.18

1．3．5　重合系における酸素の影響

重合反応におよぼす酸素の影響を検討する目的で，この場合もM-Glyについて，共存気体の窒素：酸素の比率を変化して行った実験結果を表4に示す。表から明らかなように共存する酸素は重合を抑制するとともにポリマーの〔η〕も低下させる。

Table 4.　Effect of oxygen on polymerization in dioxane at 60°C
[M-Gly], 1.4 mol/l;　[BPO], 4×10^{-3} mol/l.

Atmospheric condition Nitrogen	:	Oxygen	Polymerization time (hr)	Polymer Conversion (%)	Polymer [η]
95	:	5	10	74.6	0.13
90	:	10	22	85.4	0.11
80	:	20	22	78.6	0.10
60	:	40	22	70.8	0.08
40	:	60	22	63.2	0.07
0	:	100	22	50.1	0.06
0	:	100	30	57.5	0.06

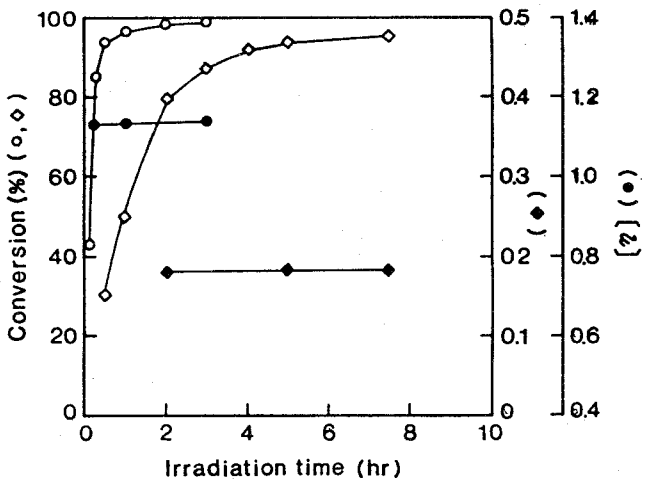


Fig. 7.　Effect of irradiation time on polymerization by high pressure mercury lamp in dioxane at 15 20°C.
[A-Gly], 1.0 mol/l;　[M-Gly], 1.4 mol/l;　[BPO], 4×10^{-3} mol/l.
○,●, ; A-Gly;　◇,◆, ; M-Gly.

1. 3. 6　光 重 合

A－Gly および M－Gly の光重合に対する照射時間の影響を図7に示す。ただし，光源は超高圧グライター水銀灯（日本電池製HL－250型250W）で20 cmの距離から常温（15～20℃）で照射した。光重合は熱重合より有効で，短時間で重合が完結し，熱重合の場合と〔η〕が同程度のポリマーを与える。

第2節　アクリロイルアミノ酸およびメタクリロイルアミノ酸の溶液重合

2. 1　緒　言

第1節において，A－Gly，M－Gly は通常のビニル系モノマーと同様の重合挙動を示すことが認められた。ここではアミノ酸基として，β－アラニン，L－グルタミン酸を結合した，アクリロイル－β－アラニン（A－β－Ala），メタクリロイル－β－アラニン（M－β－Ala）およびメタクリロイルグルタミン酸（M－Glu）について，前節と同様に重合条件を重合率と極限粘度との関係から検討を行った。

2. 2　実　験

2. 2. 1　試　料

モノマーである A－β－Ala，M－β－Ala，M－Glu および N－（2－ジエチルアミノエチル）－アクリルアミド（DAEA），－メタクリルアミド（DAEM）は第1節と同様の方法で，塩化アクリロイルあるいは塩化メタクリロイルと当該アミノ酸あるいはアミンとの Schotten－Baumann 法により合成した。その結果は合わせて表5に示す。

また，使用した開始剤および溶媒は前節と同様にして精製した。

2. 2. 2　重合方法

第1節で述べたのと同様の方法により行った。ただし，DAEAおよびDA

ＥＭについては重合終了後，沈澱剤として石油エーテルを加えてポリマーを得た。

Table 5. Syntheses of monomer

Products	Yield (%)	mp (°C)	bp (°C/mmHg)	Elementary analysis (%) found C	H	N	cacld. C	H	N
A-β-Ala	57.2	98-100		50.21	6.17	9.68	50.34	6.34	9.79
M-β-Ala	45.3	77-78		52.82	7.01	8.87	53.49	7.05	8.91
M-Glu	39.7	129-130		50.22	6.23	6.46	50.23	6.09	6.51
DAEA	49.0		148-150/11	63.41	10.80	16.34	63.49	10.66	16.47
DAEM	65.5		134-136/10	64.84	11.18	15.12	65.18	10.94	15.26

2．2．3　極限粘度（〔η〕）の測定

Ａ－β－Ala のポリマーは 0.5 *N*水酸化ナトリウム溶液中，Ｍ－β－Ala，Ｍ－Glu およびＤＡＥＡとＤＡＥＭのポリマーは 0.5 *N*塩酸溶液中，30 ℃ で測定した。

2．3　結果と考察

2．3．1　Ｍ－Ｇlu の重合

まず，開始剤としてＢＰＯを使用し，ジオキサン中での Ｍ－Glu の重合条件を検討した。

2．3．1．1　開始剤およびモノマー濃度の影響

モノマー濃度を一定としＢＰＯ濃度を変化させて 60 ℃で 7 時間重合させた。その結果を図 8 に示す。ＢＰＯ無添加でも熱重合は起こり，その重合率は 23 %であり，しかもその〔η〕は 0.44 である。そしてＢＰＯ濃度の増大と伴に〔η〕は直線的に減少する。

また，重合率はこの条件下ではＢＰＯ濃度約 4 mmol/*l* 以上ではほぼ一定となる。これらの関係は Ｍ－Gly の場合とほぼ同一傾向である。

つぎにＢＰＯ濃度を一定にし，Ｍ－Glu 濃度を変化させて重合を行った。そ

の結果を図9に示す。図から明らかなようにモノマー濃度の増大は重合率と〔η〕を共に増大するようである。

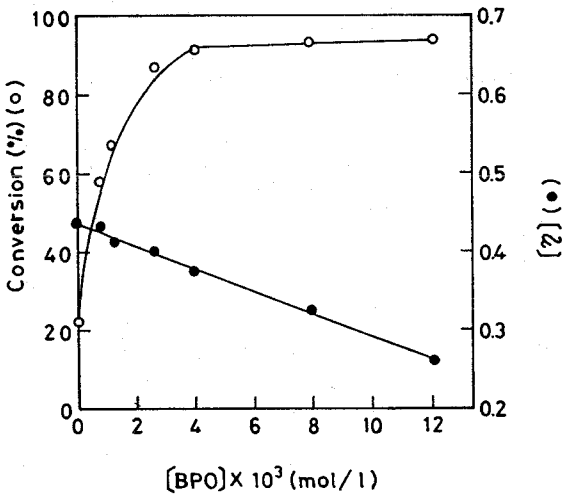


Fig. 8. Effect of amount of BPO on polymerization in dioxane at 60°C.
[M-Glu], 0.93 mol/l; Polymerization time, 7 hr.

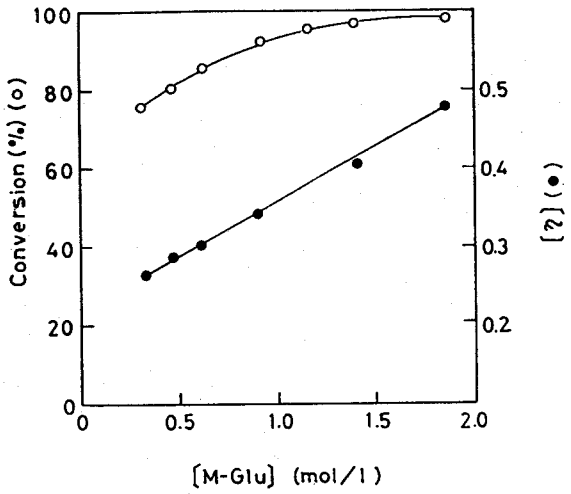


Fig. 9. Effect of the monomer concentration on polymerization in dioxane at 60°C.
[BPO], 3.74×10^{-3} mol/l; Polymerization time, 7 hr.

2. 3. 1. 2　重合温度および重合時間の影響

重合温度を30，45，60および80℃と変化させて重合を行い，重合率と〔η〕の関係を表6に示す。30℃では重合困難で長時間の重合を必要とする。

Table 6. Effect of polymerization temperature on polymerization in dioxane [M-Glu], 0.93 mol/l; [BPO], 3.74×10^{-3} mol/l.

Polymerization temp. (°C)	Polymerization time (hr)	Polymer Conversion (%)	Polymer [η]
30	30	81.0	—
45	4	37.3	0.45
60	4	70.0	0.38
80	4	81.4	0.20

また得られたポリマーの〔η〕は一部不溶化しており測定不能であった。そして，重合温度を高めると重合率は増大するが〔η〕は低下する。

重合時間の影響をM-Glu 0.93 mol/l，BPO 3.74 mmol/l，重合温度60℃で行った。その結果を図10に示す。重合率は時間と伴に増大するが，〔η〕は時間に無関係にほぼ一定値をとる。

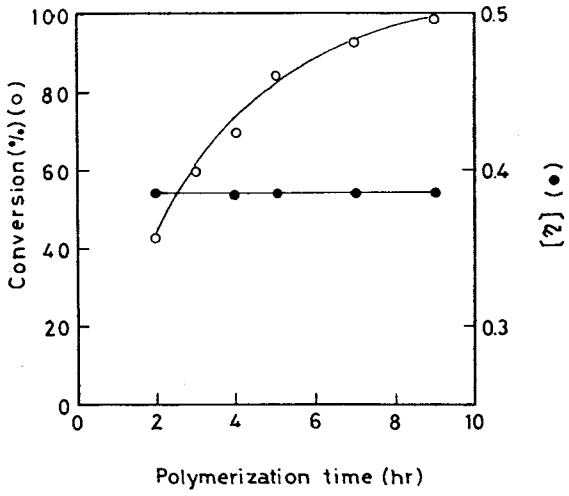


Fig. 10. Effect of polymerization time on polymerization in dioxane at 60°C. [M-Glu], 0.93 mol/l; [BPO], 3.74×10^{-3} mol/l.

2．3．1．3　重合系における酸素の影響

重合反応におよぼす酸素の影響を検討する目的で，封管中を窒素置換の代りに，酸素で置換，あるいはそのままで重合を行った。その結果を表7に示す。

Table 7. Effect of oxygen on polymerization in dioxane at 60°C
[M-Glu], 0.93 mol/l; [BPO], 3.74×10^{-3} mol/l.

Atmospheric condition	Polymerization time (hr)	Polymer	
		Conversion (%)	[η]
Nitrogen	6	83.5	0.39
Air	32	92.9	0.13
Oxygen	32	64.8	0.10

これより M-Gly の場合と同様に共存酸素は重合を抑制するとともにポリマーの〔η〕をも低下させることがわかった。

2．3．1．4　光重合

光源としては，先の A-Gly，M-Gly の場合と同様のものを使用し，同条件で照射，照射時間の影響を図11に示す。光照射は加熱によるよりも有効で，

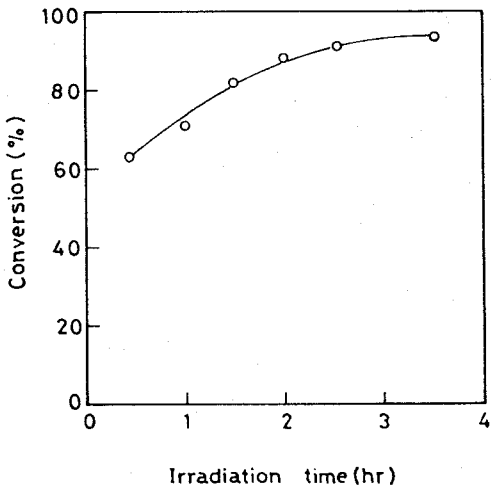


Fig. 11. Effect of irradiation time on polymerization by high pressure mercury lamp in dioxane at 15-20°C.
[M-Glu], 0.93 mol/l; [BPO], 3.74×10^{-3} mol/l.

短時間で重合は完結するが，得られたポリマーは網状構造を形成するためか，水に不溶で〔η〕は測定不能であった。

2．3．2　A－β－Ala，M－β－Ala の重合

つぎに，A－β－Ala，M－β－Ala についても，開始剤としてＢＰＯを使用し，ジオキサン中での重合について若干検討した。

2．3．2．1　開始剤およびモノマー濃度の影響

A－β－Ala および M－β－Ala の重合に及ぼすＢＰＯ濃度の影響を検討した。それぞれのモノマーを 1.0 mol/l で一定とし，ＢＰＯ濃度を変化させ 60 ℃で，前者は 1 時間，後者は 7 時間重合させた。その結果を図 12，13 に示す。A－β－Ala は A－Gly に比べてさほど差異は認められず，ＢＰＯ濃度約 4 m mol/l 以上で重合率はほぼ一定となった。M－β－Ala はＢＰＯ無添加の熱重合においては，M－Gly と同程度で重合率約 22 %であるが，ＢＰＯを添加した

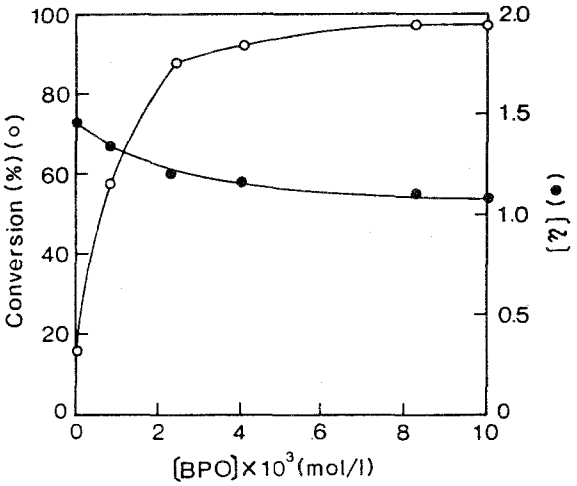


Fig. 12.　Effect of amount of BPO on polymerization in dioxane at 60°C.
[A-β-Ala], 1.0 mol/l;　Polymerization time, 1hr.

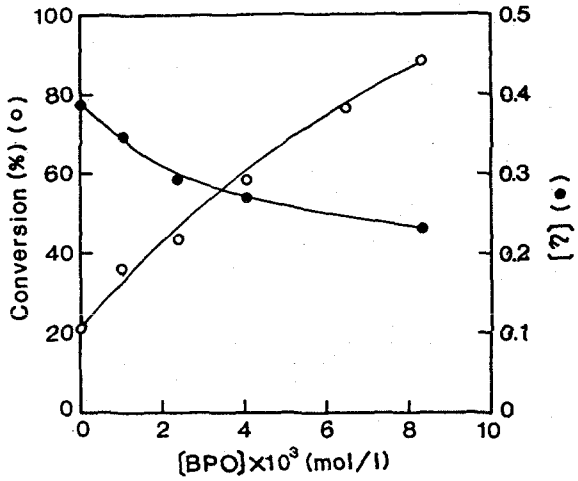


Fig. 13. Effect of amount of BPO on polymerization in dioxane at 60°C.
[M-β-Ala], 1.0 mol/l; Polymerization time, 7hr.

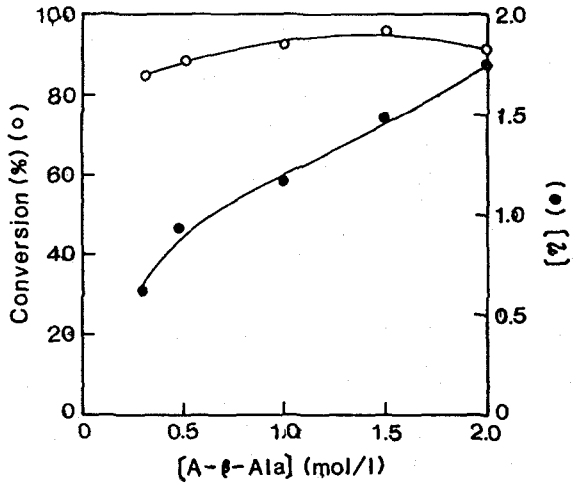


Fig. 14. Effect of the monomer concentration on polymerization in dioxane at 60°C.
[BPO], 4.13×10^{-3}mol/l; Polymerization time, 1hr.

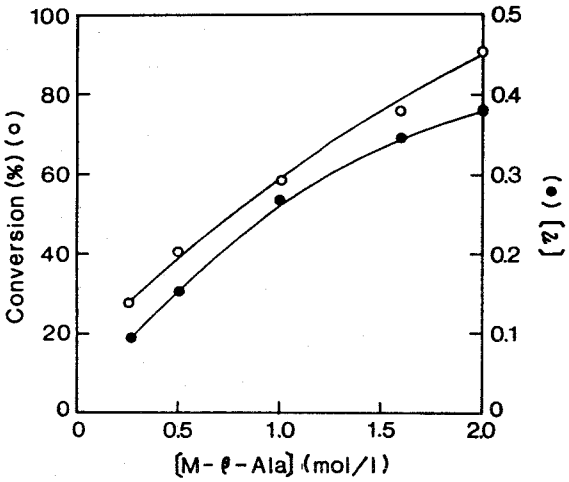


Fig. 15. Effect of the monomer concentration on polymerization in dioxane at 60°C.
[BPO], 4.13×10^{-3}mol/l; Polymerization time, 7hr.

場合は M-Gly に比べて重合率は全体的に低くなっており，この実験範囲内ではＢＰＯ濃度増加に伴い重合率も増大する。また〔η〕はこれまでと同じくＢＰＯ濃度増大に伴い減少した。この場合，先の A-Gly，M-Gly と比べて見ると，いずれの場合も〔η〕は高いようである。

つぎに，ＢＰＯ濃度を一定として A-β-Ala，M-β-Ala 濃度を変化させ重合を行った。その結果を図14，15に示す。モノマー濃度増大による重合率の変化は A-β-Ala の場合は 1.5 mol/l 付近をピークとするわずかに山形の曲線となり，A-Gly とほぼ同傾向を示した。また，M-β-Ala の場合は，モノマー濃度増大とともに重合率も増加し，M-Gly とは少し異なるが，M-Glu とはほぼ同傾向を示した。これはモノマーの溶解度が大きく影響しているものと考えられる。

なお，これまではすべて酸性モノマーのみについてであったので，比較のために，アクリロイル系アミノ酸とは少し異なるが，アミド結合と３級アミン基を有する塩基性モノマーであるＤＡＥＡ，ＤＡＥＭについての重合を検討した

結果を図16に示す。開始剤濃度の増大に伴い，ＤＡＥＡおよびＤＡＥＭの重

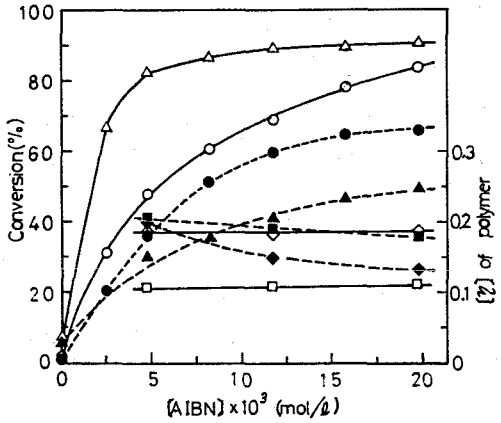


Fig. 16. The effect of the initiator concentration on the polymerization of *N*-(2-diethylaminoethyl)-acrylamide (I) and -methacrylamide (II) in dioxane.
[Monomer]: 1.5 mol/*l*, Polymerization temp. : 70°C (Solution polymerization), 18-20°C (Photopolymerization), Polymerization time : 7 hr
———— : Polymerization of I, ····· : Polymerization of II
○, ● : Conversion (Solution polymerization),
△, ▲ : Conversion (Photopolymerization),
□, ■ : [η] (Solution polymerization),
◇, ◆ : [η] (Photopolymerization)

合率は伴に増大し，アクリロイル系アミノ酸の場合とほぼ同傾向を示した。また，見掛け上，ＤＡＥＡにおいては光重合の方が，ＤＡＥＭにおいては溶液重合の方が重合は速やかに進むようである。しかし得られたポリマーの〔η〕は開始剤濃度にあまり影響されずほぼ一定である。これは重合過程において，モノマーまたは開始剤への連鎖が起ったためではないかと考えられる。

2．3．2．2　重合時間の影響

重合時間と重合率との関係を検討し，図17，18に示す。A-β-Ala の場合は重合率は約1時間で90％を越え，それ以後はほぼ一定となった。M-β-Alaの場合は8時間後でも重合率は80％程度で，かなり重合速度の遅いのがわかった。また〔η〕はいずれの場合も，これまでと同様に重合時間による変化はほとんど見られずにほぼ一定値を示した。

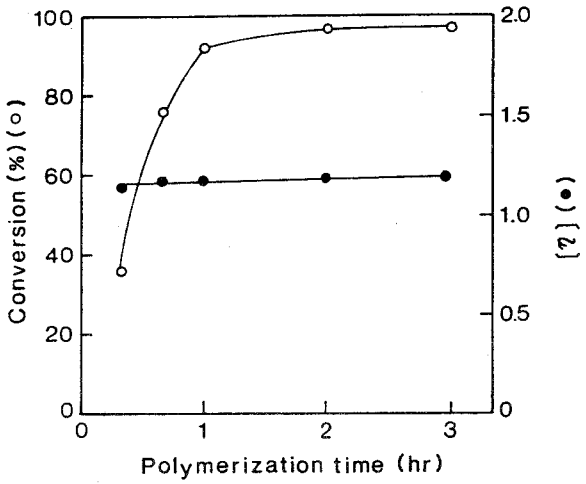


Fig. 17. Effect of polymerization time on polymerization in dioxane at 60°C.
[A-β-Ala], 1.0 mol/1; [BPO], 4.13×10⁻ mol/1.

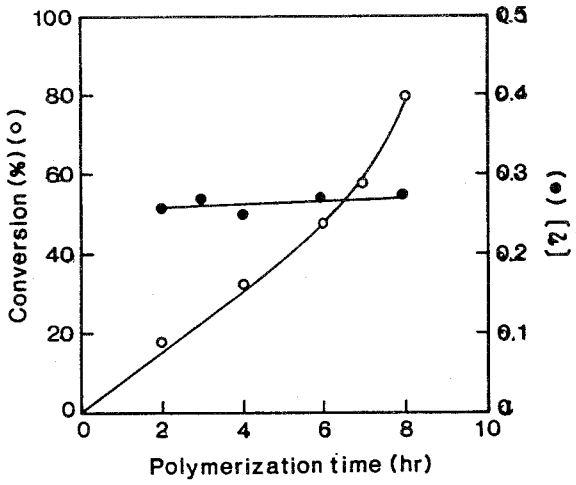


Fig. 18. Effect of polymerization time on polymerization in dioxane at 60°C.
[M-β-Ala], 1.0 mol/1; [BPO], 4.13×10^{-3} mol/1.

2．3．2．3　光　重　合

光源としてはこれまでと同様のものを使用し，同条件で照射し，ＢＰＯ無添加のものと，4.13 mmol/l 添加したものの照射時間と重合率との関係を図19に示す。やはり光重合は熱重合より有効で，重合はかなり短時間で完結するようである。ただし，M－β－AlaのＢＰＯ無添加の場合は，照射時間５時間で重合率約45％となり，その後重合率はほぼ一定となった。

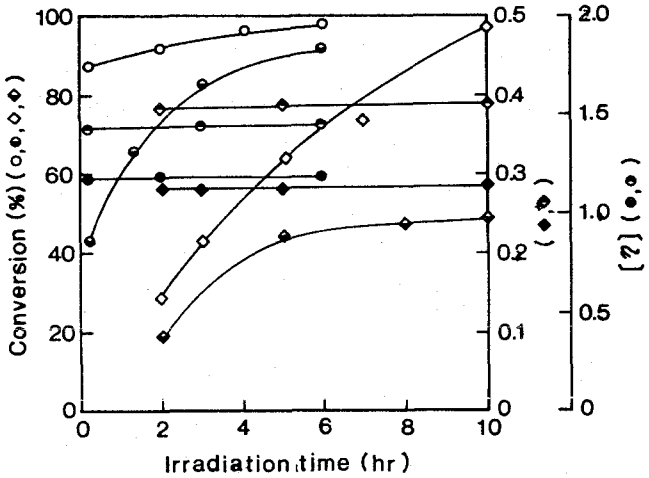


Fig. 19.　Effect of irradiation time on polymerization by high pressure mercury lamp in dioxane at 15 20°C. [Monomer], 1.0 mol/l;
○,◐,◑,●, : A-β-Ala;　◇,◐,◑,◆, : M-β-Ala;
○,●,◇,◆, : [BPO], 0·　◐,◑,◐,◑, . [BPO], 4×10^{-3}mol/l.

総　　括

アクリロイルアミノ酸（アミノ酸：グリシン，β－アラニン），メタクリロイルアミノ酸（アミノ酸：グリシン，β－アラニン，Ｌ－グルタミン酸）の溶液中におけるラジカル重合を検討した。

その結果，溶媒としてはジオキサンが最適であり，開始剤としてはＢＰＯ，ＡＩＢＮ，ＬＰＯなどが適当であった。そして，開始剤としてＢＰＯを使用し

た場合，開始剤濃度は約 4 m mol/l までは重合率を増加させるが，それ以上では重合率はほぼ一定となった。しかし，M－β－Ala のみは開始剤濃度増大に伴い重合率も増加した。この時〔η〕はいずれの場合も開始剤濃度増大に伴いほぼ直線的に減少した。モノマー濃度増大は，モノマーの溶解度が小さいと重合率は 1.0 ～ 1.5 mol/l 付近にピークを持つわずかに山形の曲線となるが，溶解度が大きい場合はモノマー濃度増大に伴い重合率も増大した。そして〔η〕はいずれの場合もモノマー濃度増大に伴い増大した。重合温度を高めると重合はより短時間で完結するが，〔η〕はかなり低下した。

また，共存する酸素は重合を抑制すること，さらには光重合も有効であることを認めた。さらに比較のため側鎖に第 3 アミン基を持ちアミド結合した塩基性モノマーである，*N*－(2－ジエチルアミノエチル)－アクリルアミド，－メタクリルアミドの重合を試みたところ，その挙動には顕著な相違は認められなかった。

従って，以上のことからアクリロイル系アミノ酸のラジカル重合挙動は通常の酸素抑制型ビニルモノマーのそれと類似していると結論される。

文　　献

1）　R. K. Kulkarni and H. Morawetz. *J. Polym. Sci.*, **54**, 491 (1961).

2）　上村多嘉彦，山下徹志，中村暢夫，日本化学雑誌，**88**, 1238 (1967).

3）　H. C. Hass and N. W. Schuler, *J. Polym. Sci.*, *B*, **2**, 1095 (1964).

第２章　アクリロイル系アミノ酸の水溶液重合

緒　　言

近年，合成高分子電解質の適用の範囲は飛躍的に発展してきており，その生長反応を規制して期待する分子量およびその分布，立体規則性や結合様式，交互性を含めた sequence を規制した重合体を得ることは重要な課題となっている。たとえば生長末端ラジカルと攻撃モノマー，または，モノマー間における著しい誘起分極あるいは静電的相互作用が立体規則に重要な役割を果していることはよく知られている。したがって反応媒質中で電荷を有するモノマーの重合を行ない，これらモノマーの反応性や反応様式を相互作用と関連させながら解析することは，素反応を規制する有力な知見となる。

これまでに，水溶液中でのアクリル酸（ＡＡ）やメタクリル酸（ＭＡＡ）のようなイオン解離可能なモノマーの重合は，一般の非イオン性モノマーと比較すると，解離，イオン結合の特殊性，静電的，そして疎水性の相互作用などの多くの付加的要因があるため興味ある結果がすでに報告されている[1)～10)]。

これらの重合の顕著な特徴は，重合速度（Rｐ）が酸性領域では ｐＨを増大すると急速に減少し，ｐＨ ６～７で極小となり，そしてアルカリ領域では，ｐＨの増大に伴って徐々に上昇し，ｐＨ ９～１２でほぼ一定値となるか，もしくはｐＨ１０付近で極大となる。このことに関しては，Pinner[2)]ならびに Blauer[3)]によれば，酸性領域では解離および未解離モノマーの共重合と考え，また，アルカリ領域でのRｐの上昇は，荷電マクロラジカル間の静電反発作用のため停止速度定数が減少することによると考えられている。しかし，近年Kabanov[8)～10)]はＡＡやＭＡＡを種々の塩基で中和し，ｐＨ変化によるRｐは塩基種 によって異った挙動を示し，また立体規則性も対イオンによって大きく異なることを認め，モノマーおよびラジカルの反応性が対イオンの影響を受けることを明らかにしている。これらはいずれも解離基が二重結合と共役しているモノマーについてである。ところが，イタコン酸[11)]においてはメチレン基を隔ててのカルボキシル基が解離してもRｐに変化はなく，また，ジメチルアミノエチルメタ

クリレート[4]においても R_p は pH 変化による影響を受けないとされ，このような解離基が二重結合から離れると，その影響はほとんどなくなるとされている。

以上のことから，アミノ酸基を結合することにより，解離基が二重結合から離れたモノマーの重合挙動がどのように変化するのか興味深いことである。

本研究においては，イオン解離モノマーであるアクリロイル系アミノ酸の水溶液重合を行った。この場合，側鎖にアミノ酸基を結合することにより，とくに重合系の初期pHが重合挙動にどのような影響を与えるかを検討し，従来のイオン性モノマーであるＡＡやＭＡＡなどの水溶液重合のそれと比較した。

さらに結合するアミノ酸基を DL－アラニン，DL－バリン，β－アラニン，γ－アミノ酪酸，ε－アミノカプロン酸と変化させ，また，ジカルボン酸モノマーであるメタクリロイルグルタミン酸，ならびにアミノ基およびカルボキシル基を有する両性モノマーである ε－アクリロイル－，ε－メタクリロイル－リジンの水溶液重合についても検討した。

第１節　アクリロイルグリシンの水溶液重合

１．１　緒　言

アクリロイルグリシン（A－Gly）の水溶液重合を，過硫酸アンモニウム（APS）ならびに分解速度がpHによって変化しないとされているアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を開始剤として行い，主として重合速度のpH依存性について検討し，さらにはモノマー濃度，開始剤濃度の影響などについても調べた。

１．２　実　験

１．２．１　試　料

A－Gly は第１章で述べたのと同様にして合成した。また，アクリロイルグ

リシンアミド（AGAm）はHass[12]らの方法に順じて，グリシンアミドと塩化アクリロイルより合成し，mp 129℃（文献値129℃[12]，135～136℃[13]）であった。ＡＰＳならびにＡＩＢＮは市販特級品を再結晶し，その他の試薬はすべて市販特級品をそのまま，そして水はイオン交換水を使用した。

1．2．2　重合方法

重合はかきまぜ装置と窒素ガス導入管を備えた300mlの三ツ口フラスコ中50℃で行い，pH調整は水酸化ナトリウムの希薄溶液によった。開始剤の添加は，ＡＰＳの場合は固体のまま，ＡＩＢＮの場合はメタノール溶液を用いた（メタノールの使用は5％ volに限定した）。重合率は逐次反応溶液を取り出してWijs法[14]による残存モノマーの定量により求め，重合率－時間曲線より初期重合速度（Rp）を求めた。

1．2．3　極限粘度〔（η）〕の測定

重合溶液を一昼夜水中で透析，さらにイオン交換樹脂ＩＲ－120Ｂをとおした試料を減圧脱水乾燥し，0.5 N水酸化ナトリウム溶液中30℃でウベローデ型粘度計により測定した。

1．2．4　ＡＰＳおよびＡＩＢＮの定量

ＡＰＳは周[15]の方法に準じて，亜ヒ酸法により定量し，ＡＩＢＮはガスビュレット法[16]により定量した。

1．3　結果と考察

1．3．1　重合速度および〔η〕のpH依存性

ＡＰＳおよびＡＩＢＮを開始剤とした場合のRpならびにポリマーの〔η〕のpH依存性をそれぞれ図20，21に示す。これらの図から明らかなように，RpのpH依存性は，両開始剤とも酸性領域pH2から5までは，その増大に伴ってRpは急速に減少し，pH5付近で極小となる。そしてpH5以上に増大

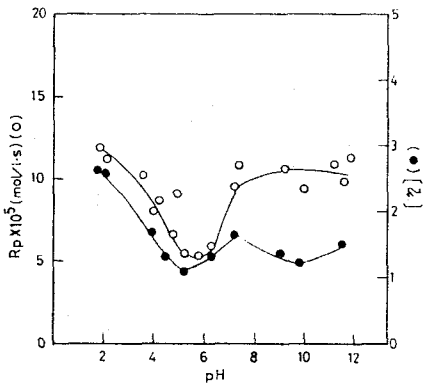


Fig. 20. Dependence of the rate of polymerization and [η] of polymer on pH of polymerization medium at 50°C:
[A-Gly], 0.1 mol/l; [APS], 4×10^{-3} mol/l.

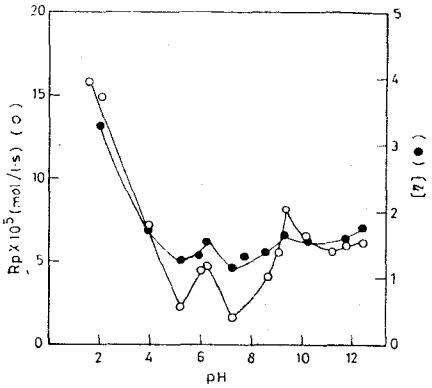


Fig. 21. Dependence of the rate of polymerizaion and [η] of polymer on pH of polymerization medium at 50°C:
[A-Gly], 0.2 mol/l; [AIBN], 4×10^{-3} mol/l.

すると，RpはＡＰＳを使用した場合，pH8まで急上昇し，その後はほぼ一定となる。またＡＩＢＮを使用した場合，Rpはいったん上昇しpH6で小さな極大となり，その後減少し，pH7で極小，再び上昇しpH9で極大となった後減少する曲線が得られた。図中両開始剤ともRpがpH5で極小となるが，この点は，Ponratnam[17]らがＡＡやＭＡＡとアクリルアミド（AAm）との水溶液中での共重合において述べているように，モノマーのpKaとpHが一致するところであると思われる（A−Gly；pKa＝4.23）。また，pH5以上でのRpのpH依存性に相違が見られるが，これは開始剤種によるものではないかと思われる。このことは，伊藤[6]らによるＡＰＳ，Kabanov[8)〜10)]らによるＡＩＢＮを関始剤としてのＡＡの重合においても認められているところである。そこで両開始剤の分解速度のpH依存性を図２２に示す。ＡＰＳは酸性領域から中性領域までpHの増大に伴って分解速度も漸次増大し，pH7付近以後はほぼ一定である。またＡＩＢＮはpHに無関係にほぼ一定である。これらの結果は，周[15]ならびにKabanov[8]らが行った過硫酸カリウム（KPS）およびＡＩＢＮの分解速度のpH依存性と類似している。

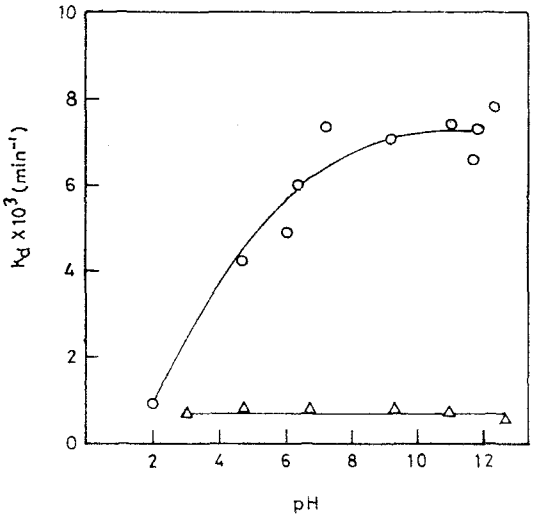


Fig. 22. Dependence of decomposition rate of initiator on pH of polymerization medium in the presence of monomers at 50°C:
○, APS; △, AIBN.

以上の結果より，酸性領域において，開始剤の分解速度の規定を受けることなくRpが低下するのは，やはり従来のイオン性モノマーと同様に，解離モノマーの生長マクロラジカルへの付加が未解離モノマーに比べて遅いためであると考えられる。中性からアルカリ性領域において，ＡＰＳの場合，RpがpH8付近まで急速に上昇するのは，対イオン効果もあるが，開始剤の分解速度に大きく影響されていると推定される。また，ＡＩＢＮの場合，RpのpH6付近での極大は，イオン化モノマーの解離したカルボキシル基と非イオン化マクロラジカルのアミド結合との間の静電的相互作用によるものではないかと考えられ[18]，またpH7付近でのRpの低下はマクロラジカルのイオン化によるものであると考えられる（Poly－A－Gly；pKa＝6.74）。

それ以後のRpの上昇は，イオン化した生長マクロラジカルの近傍でのNa^+の局所濃度の増加が対イオン形成を促し，モノマーアニオンとの静電的反発が減少し，生長速度定数が増大したためRpが増大したと考えられる。

また，〔η〕のpH依存性については，図20，21に示したように，APSの場合，pH6以下ではRpとpHの関係とほぼ一致するが，pH6以上になるとRpと異なり減少の様相を示す。これはＡＰＳの分解速度がこの領域においては非常に大きいためだと考えられる。一方，ＡＩＢＮの場合はRpとpHの関係とほぼ一致した。

1．3．2　NaCl存在下での重合

先に，R_pがアルカリ領域で上昇する理由として，生長速度定数の増加によると推定した。この考えが妥当ならば，低分子電解質であるNaClの添加は，イオン化した生長ラジカル近傍のNa^+の局所濃度を増大し，イオン対形成が促進され，R_pは増加するはずである。そこで，NaClをモノマーと当モル加えて，APSおよびAIBNを用いてpHを2～12まで変化させて重合を行い，R_pおよび〔η〕への影響を調べた。その結果を図23に示す。R_pおよび〔η〕は重合系にNaOHを添加しない場合においては，開始剤種に関係なく共存塩の影響を受けないが，NaOHを添加したpH領域においては増加の傾向を示した。この結果は，Kabanov[8]らのAAやMAAにおける結果とは幾分異なるが，伊藤[19]らのAAの結果とはよく類似している。したがって，この場合もやはり伊藤らが述べているように，NaClを添加することにより生長ラジカルに吸着されるNaイオン量が増加し[20]，モノマーと生長ラジカルとの間の静電反発が弱められたためによると考えられる。さらには，アルカリ領域においては対イオン形成によるものもあるのではないかと推察される。

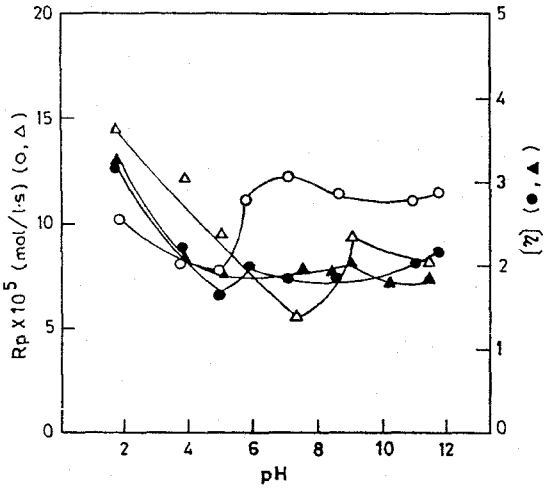


Fig. 23. Dependence of the rate of polymerization and [η] of polymer on ionic strength of polymerization medium at 50°C.
○, ●: [A-Gly], 0.1 mol/l; [NaCl], 0.1 mol/l; [APS], 4×10^{-3} mol/l
△, ▲: [A-Gly], 0.2 mol/l; [NaCl], 0.2 mol/l; [AIBN], 4×10^{-3} mol/l.

1．3．3　AGAmの重合

AAmのKPSによる水溶液重合[15),21)]においてR_pがpHの影響を受けることが知られているところから，A－Glyについても，そのカルボキシル基

をアミド基に変えたAGAmの重合をＡＰＳを用いてpH2～11の範囲で行った。その結果は図２４に示すようにpHに関係なくRpはほぼ一定となった。

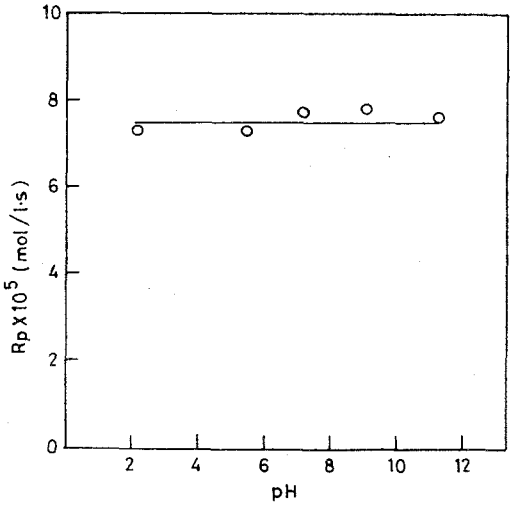


Fig. 24. Dependence of the rate of polymerization on pH of polymerization medium at 50°C: [AGAm], 0.1 mol/l; [APS], 4×10^{-3} mol/l.

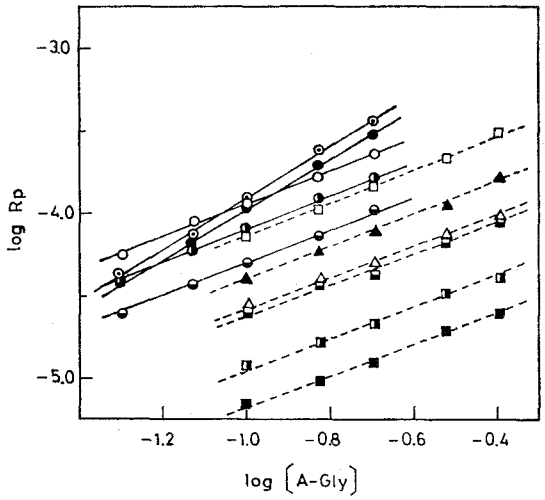


Fig. 25. Dependence of the rate of polymerization on the A-Gly concentration at 50°C. [I], 4×10^{-3} mol/l.
——, APS, pH: ○, 1.70; ◑, 4.10; ◒, 5.20; ●, 7.10; ⊙, 10.02.
----, AIBN, pH: □, 1.70; ◨, 5.00; ⬓, 6.15; ■, 7.00; ▲, 9.10; ▲, 10.20.

したがって，アミド基の解離による影響ははなはだ小さく，二重結合と共役していない場合は，Rpにほとんど変化ないものと考えられる。

このことは，次の事実からも支持される。

すなわちAAmの場合，その解離はpH2.4～2.7において1.3～0.7％がカチオンに，pH4～7でほとんど解離せず，アルカリ性でわずかにアニオン構造をとるとされている。

1．3．4　モノマー初濃度の影響

開始剤であるＡＰＳおよびＡＩＢＮの濃度を一定にし，モノマー濃度を変化させ，各種pHのもとでRpのモノマー初濃度依存性について検討し，両者の対数をプロットして，図25に示す。この傾きよりモノマー濃度次数を求めた。ＡＰＳを使用した場合，ＡＡと同様に，酸性領域においてはモノマー濃度

に関しては１次，中性ならびにアルカリ性領域においては1.5次に比例した。この理由としては，モノマーの解離，未解離の差による錯体形成とは考えにくいことと，さらにはRiggs[22]らがＫＰＳによるＡＡｍの重合においてもかご効果と推論していることから，この場合もかご効果によるものと考えるのが妥当ではないかと思われる。一方，ＡＩＢＮを使用した場合は，ｐＨに関係なくモノマー濃度に関して１次に比例した。

１．３．５　開始剤濃度の影響

モノマーの濃度を一定にして，ＡＰＳおよびＡＩＢＮの濃度を変えて，開始剤濃度のRｐに及ぼす影響について検討し，log Rｐ－log〔Ｉ〕の関係を図２６に示す。この直線の傾きより開始剤濃度次数を求めた。その結果，開始剤種そしてｐＨに関係なく，いずれの場合もRｐは開始剤濃度の0.5次に比例することより，停止反応は２分子停止機構であると推定される。

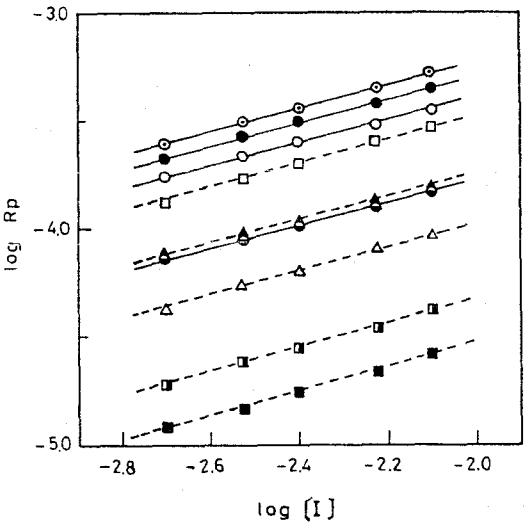


Fig. 26. Dependence of the rate of polymerization on the initiator concentration at 50°C: [A-Gly], 0.2 mol/*l*.
Symbols are the same as in Fig. 25

第２節　メタクリロイルグリシンの水溶液重合

２．１　緒　言

第１節において，Ａ－Ｇｌｙは従来のイオン解離モノマーであるアクリル酸（ＡＡ）やメタクリル酸（ＭＡＡ）とよく類似した重合速度（Rｐ）のｐＨ依存性

を示すことを認めた。ここでは，メタクリロイルグリシン（M−Gly）についても同様に，RpのpH依存性を主として検討し，ビニル基に置換したα−メチル基が及ぼす影響について検討した。

2．2　実　　験

2．2．1　試　　料

M−Glyは第1章で述べたのと同様にして合成した。また，メタクリロイルグリシンアミド（MGAm）の合成は，M−GlyよりTayler[23]の方法により合成し，mp138〜140℃（文献値[23] 139〜140℃）のものを使用した。そして，メタクリロイルグリシリグリシン（MGG）は，M−GlyをTayler[23]の方法によりオキサゾロンとし，それにグリシンを縮合させて得た。mp199〜200℃（文献値[24] 200〜201℃）。その他使用した試料はすべて第1節と同様に精製した。

2．2．2　重合方法ならびに極限粘度の測定

重合方法は第1節と同様である。（〔η〕）も第1節とほぼ同様で，ポリマーを透析後，イオン交換樹脂IR−120Bにとおして，減圧乾燥後，0.5N塩酸溶液中で測定した。

2．3　結果と考察

2．3．1　重合速度および〔η〕のpH依存性

APSを開始剤とした場合のRpならびに〔η〕のpH依存性を図27に示す。この図からわかるようにRpはpH2付近から7にかけて急速に増加した。そしてpH7以上ではほとんど変化なかった。この時のポリマーの〔η〕は図に示したようにRpのpH依存性とほぼ同様の傾向を示した。この結果は，第1節において述べたAPSの分解速度のpH依存性ともよく一致しているが，

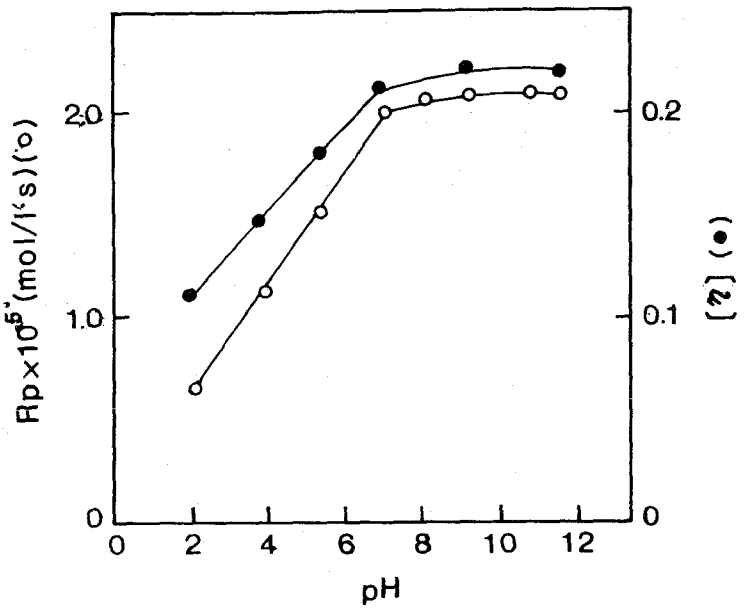


Fig. 27. Dependence of the rate of polymerization and [η] of polymer on pH of polymerization medium at 50°C: [M-Gly], 0.1 mol/l; [APS], 4×10^{-3}mol/l.

ＡＡやＭＡＡ[1)〜10)]ならびにＡ−Ｇｌｙの場合とは全く異なっている。

従来，ＡＡやＭＡＡのようなイオン性モノマーにおいては，解離モノマーの方が未解離モノマーに比べて生長ラジカルへの付加が遅いとされ，実際，Ａ−Ｇｌｙの場合には，開始剤の分解速度に関係なく，酸性領域においては，ｐＨの増大に伴いRｐは減少したが，この場合には全く逆の様相を示した。また，ｐＨによって分解速度が変化しないＡＩＢＮを開始剤として重合を行い，その結果を図２８に示す。図からもわかるように，RｐはｐＨ２から７にかけてわずかに上昇し，ｐＨ７以上ではほぼ一定となる。しかし，ＡＰＳを用いた場合に比べてその増加ははなはだ小さい。このことより，ＡＰＳを開始剤とした場合のｐＨ２から７にかけてのRｐの増加は，開始剤の分解速度に大きく影響されていると考えられる。

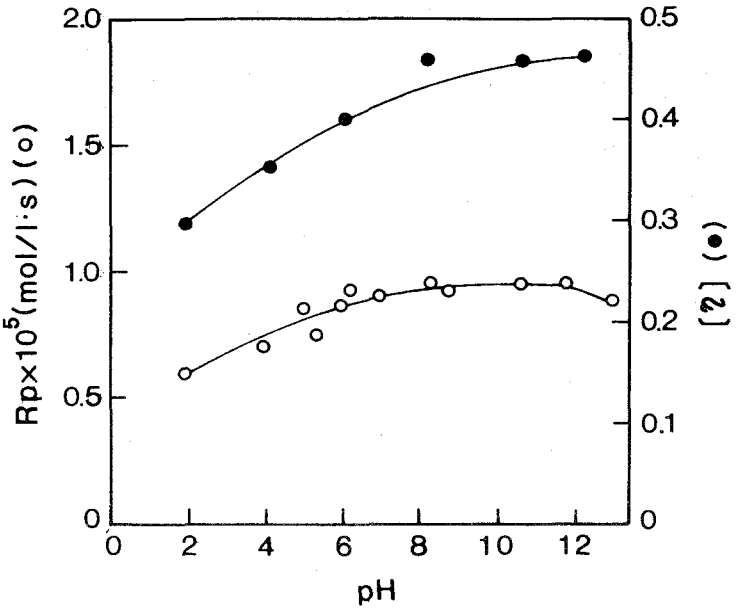


Fig. 28. Dependence of the rate of polymerization and [η] of polymer on pH of polymerization medium at 50°C: [M-Gly], 0.2 mol/l; [AIBN], 4×10^{-3}mol/l.

以上のように，*R*pに及ぼすpHの影響はA−Glyの場合とは大きな差異が認められる。

これはビニル基に置換した α−メチル基に起因するものと考えられるが，さらに後節において，種々のアクリロイル−，メタクリロイル−アミノ酸について検討した上で明らかにする。

2．3．2　NaCl存在下での重合

A−Glyは，低分子電解質であるNaCl存在下で重合を行うと，APSおよびAIBN両開始剤とも*R*pの増大が認められた。そこで，この場合にはどのようになるかを検討するため，両開始剤を用いて，モノマーと当モルのNaClを添加して重合を行った。その結果を図29に示す。A−Glyとは全く異なり，*R*pはほぼ全pH域において低下した。

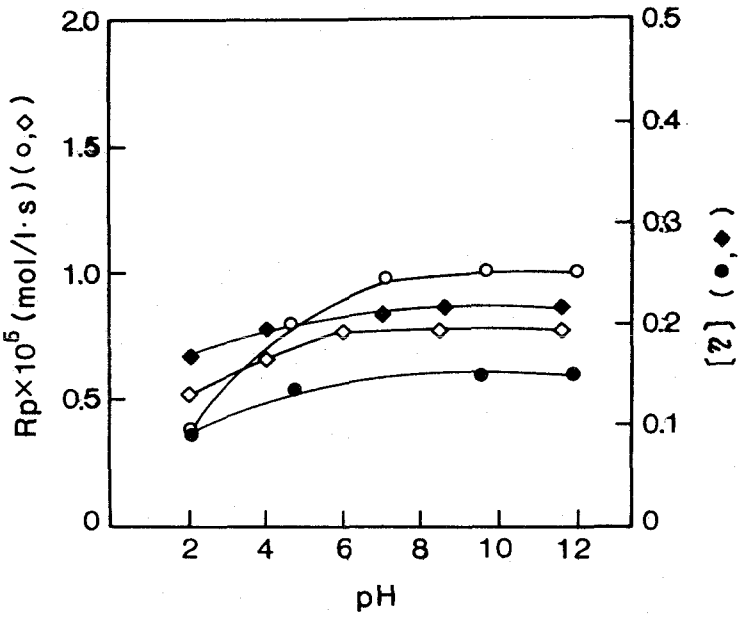


Fig. 29. Dependence of the rate of polymerization and [η] of polymer on ionic strength of polymerization medium at 50°C.

○,● : [M-Gly], 0.1 mol/l; [NaCl], 0.1 mol/l; [APS], 4×10^{-3} mol/l.

◇,◆ : [M-Gly], 0.2 mol/l; [NaCl], 0.2 mol/l; [AIBN], 4×10^{-3} mol/l.

これは溶液のイオン強度の増大がRpの低下を招くことより，二分子停止定数が増大したものと考えられる。したがって，2.3.1における酸性領域から中性領域にかけてのRpの上昇は，荷電した生長マクロラジカルの静電反発による停止速度定数の減少によるものではないかと考えられる。

ただし，ＡＰＳを用いた場合のRpは開始剤の分解速度に依存する部分が大きく，両者の効果が相加的に現われたものと思われる。

2．3．3　MGAmの重合

第１節においてアクリロイルグリシンアミド（AGAm）はpHに関係なくRp

はほぼ一定であった。この場合も，M−Glyについて，カルボキシル基をアミド基に変えたMGAmの重合をＡＰＳを用いてpH2～１１の範囲で行った。その結果は図３０に示すように，AGAmと同様に，R_pはpHに関係なくほぼ一定となり，ＡＰＳの分解速度に影響されないことがわかった。これは前節にも述べたように，アミド基のカチオン解離（$-CONH_2H^+$）あるいはアニオン解離（$-CONH^-$），そして未解離における差は，二重結合と共役していない場合ははなはだ小さく，その影響はほとんどないようである。

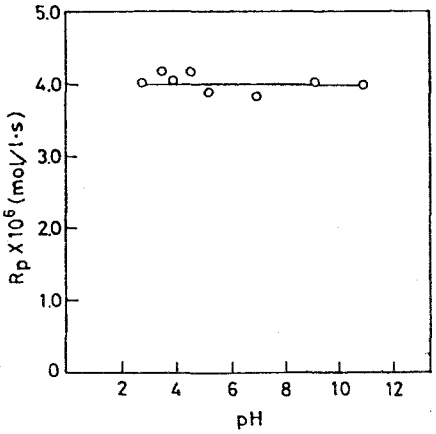


Fig. 30. Dependence of the rate of polymerization on pH of polymerization medium at 50°C; [MGAm], 0.1 mol/l; [APS], 4×10^{-3} mol/l.

２．３．４　ＭＧＧの重合

ジペプチドであるグリシルグリシンを結合したＭＧＧの重合をＡＰＳを用いてpH2～１１の範囲で行ったところ，図３１に示すように，M−Glyと同様のR_pのpH依存性を示すことより，解離基がより二重結合から離れても，その重合挙動はM−Glyと類似しており，前述したMGAmとは全く異なる。このことより，カルボキシル基のイオン化はアミノ酸基が２個結合してもモノマーの反応性に関しては同様の様相を示すことがわかる。

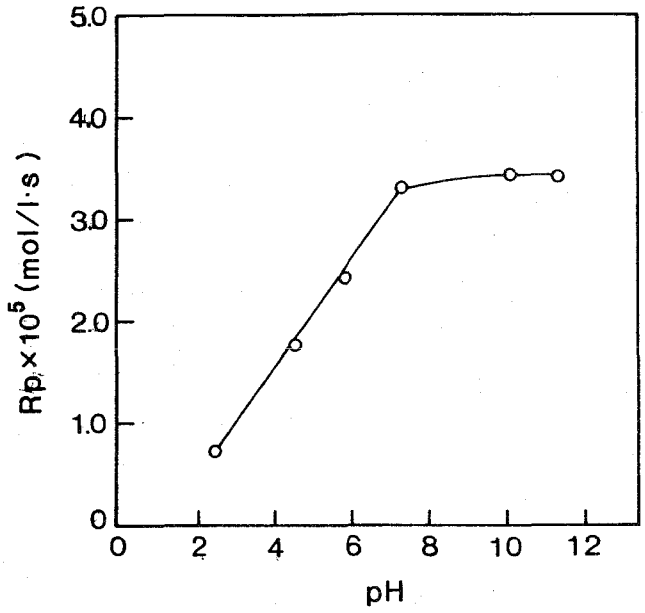


Fig. 31. Dependence of the rate of polymerization on pH of polymerization medium at 50°C:

[MGG], 0.1 mol/l; [APS], 4×10^{-3} mol/l.

2．3．5　モノマー初濃度の影響

開始剤であるＡＰＳおよびＡＩＢＮの濃度を一定にし，M−Glyの濃度を変化させ，各種 pHのもとで Rp のモノマー初濃度依存性について検討し，両者の対数をプロットしたのが図３２である。この直線の傾きよりモノマー濃度次数を求めたところ，開始剤種に関係なくほぼ１次となり，通常の均一系ラジカル重合とみなすことができる。

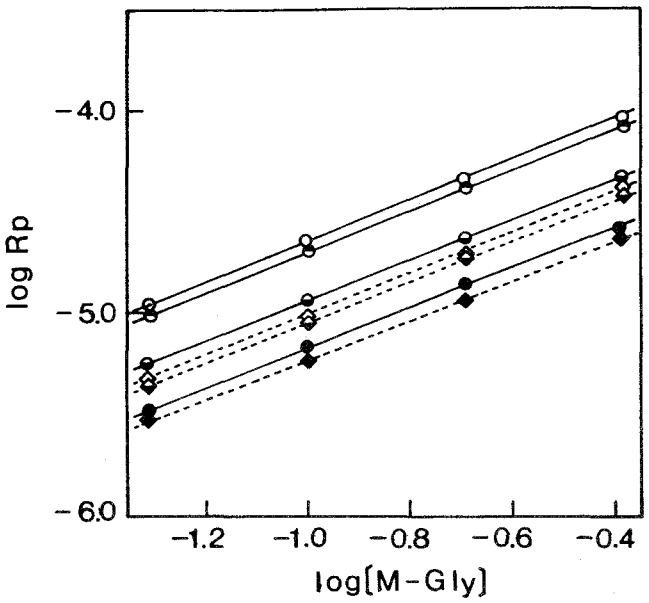


Fig. 32. Dependence of the rate of polymerization on the monomer concentration at 50°C. [I], 4×10^{-3}mol/l.

——, APS, pH: ●, 2.20, ⊖, 4.10, ⊖, 6.90, ○, 10.70.
---, AIBN, pH: ◆, 2.10, ◆, 7.10, ◇, 10.50.

2．3．6　開始剤濃度の影響

モノマー濃度を一定にして，ＡＰＳおよびＡＩＢＮの濃度を変えて，開始剤濃度のRpに及ぼす影響について検討し，log Rp－log[Ｉ]の関係を図３３に示す。この直線の傾きより開始剤濃度次数を求めた。その結果，pＨに関係なく，いずれの場合もRpは開始剤濃度の0.5次に比例することより，停止反応は２分子停止機構であると推定される。

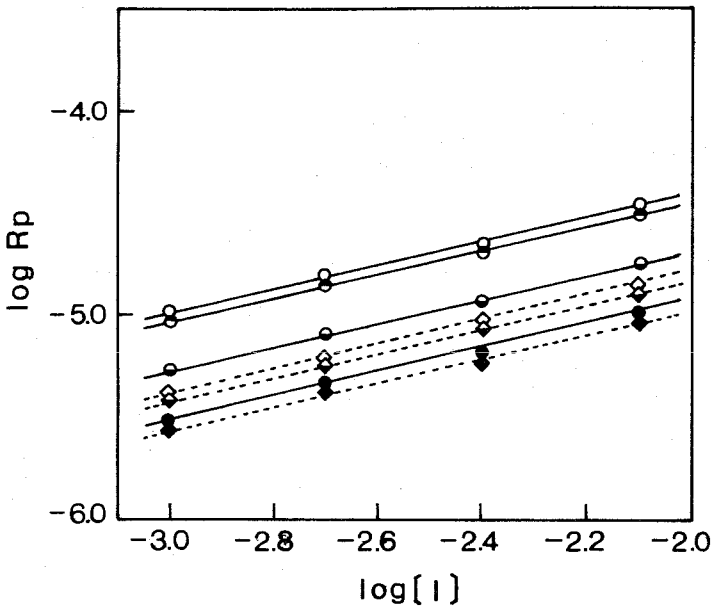


Fig. 33. Dependence of the rate of polymerization on the initiator concentration at 50°C.
[M-Gly], 0.1 mol/l; ——, APS; ---, AIBN.
Symbols are the same as in Fig. 32.

第３節　アクリロイルアミノ酸の水溶液重合

3．1　緒　言

第１節および第２節で，A−Gly，M−Glyの水溶液重合においてはビニル基の α−メチル基が重合速度のpH依存性に大きく影響を及ぼすことを認めた。ここではアクリロイルアミノ酸について，アミノ酸基の主鎖の炭素数を増し，解離基と二重結合との距離を大きくした時の重合反応がどのように変わるかを検討するため，アクリロイル−β−アラニン（A−β−Ala），アクリロイル−γ−アミノ酪酸（A−γ−Abut)そしてアクリロイル−ε−アミノカプロン酸（A−ε−A cap）の重合を行った。

3．2　実　　験

3．2．1　試　　料

モノマーはすべてこれまでと同様の方法で，塩化アクリロイルと当該アミノ酸とのSchotten－Baumann法により合成した。それぞれmpは，A－γ－Abut，101～102℃（文献値98～100℃[25]，101～103℃[26]），A－ε－Acap，87～88℃（文献値78.5～80℃[25]，87～88℃[27]）であった。その他の使用した試料はすべてこれまでと同様にして精製した。

3．2．2　重合方法および極限粘度（〔η〕）の測定

重合はこれまでと同様の方法で行った。〔η〕の測定は，A－β－Alaの場合はこれまでと同様に，一昼夜水中で透析，さらにイオン交換樹脂IR－120Bをとおした試料を，また，A－γ－Abut，A－ε－Acapの場合は，重合溶液を希塩酸で酸性とし沈澱させ，水で十分洗浄した試料を，減圧脱水乾燥し，0.5*N*水酸化ナトリウム溶液中30℃で行った。

3．2．3　紫外吸収スペクトル（UV）の測定

UVは㈱日立製作所製124型ダブルビーム分光光度計を使用し，溶媒は水を用いて測定した。

3．3　結果と考察

3．3．1　重合速度および〔η〕のpH依存性

APS，AIBNの両開始剤を用いてA－β－Alaの重合を行い，*R*pならびに〔η〕のpH依存性を図34に示す。この図から明らかのように，両開始剤とも*R*pはpH2～4において急速に上昇し，pH4付近で極大となり，それ以後pH6付近まで急速に低下する。そしてpH6以上においては*R*pはほとんど変化なく，A－Glyの場合に見られたような，アルカリ領域での*R*pの上昇

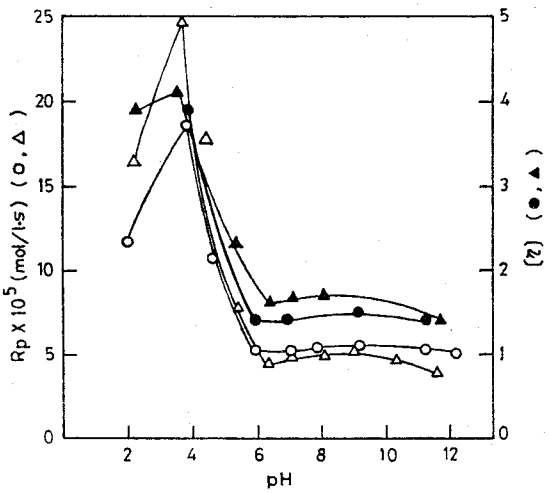


Fig. 34. Dependence of the rate of polymerization and [η] of polymer on pH of polymerization medium at 50°C:
○, ●: [A-β-Ala], 0.1 mol/l; [APS], 4×10^{-3} mol/l.
△, ▲: [A-β-Ala], 0.2 mol/l; [AIBN], 4×10^{-3} mol/l.

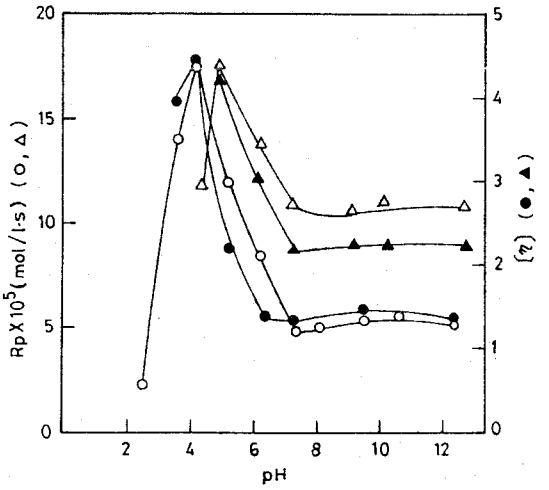


Fig. 35. Dependence of the rate of polymerization and [η] of polymer on pH of polymerization medium at 50°C:
[Monomer], 0.1 mol/l; [APS], 4×10^{-3} mol/l;
○, ●, A-γ-Abut; △, ▲, A-ε-Acap.

あるいは開始剤種による差も認められなかった。

つぎにＡＰＳを開始剤としてＡ－γ－Ａbut および Ａ－ε－Ａcap の重合を行い，その結果を図35に示す。これらモノマーにおいても，Ａ－β－Ａla の場合と同様に，*R*pはＡ－γ－Ａbut の場合 pH４付近，Ａ－ε－Ａcap の場合は pH5 付近において極大となり，中性からアルカリ性領域においてはほぼ一定となる。

〔η〕の pH 依存性は図３４，３５に示すように，*R*p と pH の関係とほぼ一致する。

以上の結果より，これらいずれのモノマーも pH4 あるいは pH5 以下において*R*p の低下が認められた。この理由としては，例えば，Ａ－ε－Ａcap においては pH4 以上でないと完全に溶解しないし，また，Ａ－γ－Ａbut，Ａ－ε－Ａcapにおいては，この pH領域で重合の進行とともに系が不均一となることが見られることより，アミノ酸のメチレン基数の増大により疎水性が増し，モノマーの溶解度，さらには生長マクロラジカルの溶解性が低下したためと思われる。さらに pH を増大す

ると，モノマーの解離による静電反発がRpに大きく影響を与え，マクロラジカルへの解離モノマーの付加が未解離モノマーに比べて遅くなり，Rpが減少すると考えられる（A−β−Ala；pKa＝4.71，A−γ−Abut；pKa＝5.11 A−ε−Acap；pKa＝5.24，Poly−A−β−Ala；pKa＝8.10，Poly−A−γ−Abut；pKa＝8.78，Poly−A−ε−Acap；pKa＝9.74）。しかし，A−Glyの場合，RpはpH5以上において，APSの分解速度の増大に伴い増加が認められたが，これらのモノマーの場合には認められず，先の説明とは矛盾することになる。そこで，従来二重結合の反応性の評価にしばしばUVスペクトルが用いられていることから[28]，この場合も，モノマーのUVスペクトルを，未解離ならびに解離状態において測定した。その結果を表8に示す。未解離状態においては，アミノ酸基のメチレン基数が増すにつれ，わずかではあるが浅色移動している。したがって，共鳴エネルギーも小さく，Q値も小さくなるものと考えられる。また，モノマーの解離状態においては，A−Glyの場合のみ，浅色移動していることより，未解離よりも解離状態の方が，そのQ値は小さく，生長ラジカルの反応性が上昇し，RpはAPSのpH依存性と類似の傾向を示したものと推察される。また，その他のモノマーの場合には，明確なスペクトルの移動は見られない。そして，アミノ酸のメチレン基数を増すと，解離に伴うRpの低下の幅は幾分減少し，解離，未解離によるRpの差は小さくなるようであるが，これはQ値による影響だけではなく，さらにはアミノ酸のメチレン基数を増すことによるカルボキシル基の解離定数の変化が，対イオンの固定度に差を生じたためによるものもあると思われる。また，前末端基ならびに生長鎖全体とモノマーとの相互作用も無視できないものと考えられる。このことに関連しては，Plochocka[29]らもアクリル酸金属塩と

Table 8. UV spectra of monomers

Monomer[a]	λ_{max} (nm)		log ε	
A-Gly	200	(199)[b]	4.10	(4.04)[b]
A-β-Ala	200	(200)	4.09	(4.02)
A-γ-Abut	199.5	(199.5)	4.00	(4.01)
A-ε-Acap	198.5	(198.5)	4.07	(4.06)

[a] A-Gly, acryloyl glycine; A-β-Ala, acryloyl-β-alanine; A-γ-Abut, acryloyl-γ-amino-n-butyric acid; A-ε-Acap, acryloyl-ε-amino-n-caproic acid. [b] Ionized monomer.

ＡＡｍの共重合において認めている。

3．3．2　NaCl存在下でのA−β−Alaの重合

つぎにA−β−Alaについて，低分子電解質であるNaClの添加がR_pにどのような影響を与えるか調べるため，pH6ならびに9付近におけるNaClを添加した場合と，添加しない場合のR_pおよび〔η〕を表9に示す。R_pおよび

Table 9. Dependence of the rate of polymerization and the intrinsic viscosity ([η]) of polymer on ionic strength of polymerization medium at 50°C

A-β-Ala (mol/l)	Initiator[a)]	pH	NaCl (mol/l)	$R_p \times 10^5$ (mol/l·s)	[η]
0.1	APS	6.05	none	5.13	1.43
		6.05	0.1	5.21	1.46
		9.17	none	5.10	1.50
		9.17	0.1	6.21	1.79
0.2	AIBN	6.20	none	5.07	1.70
		6.20	0.2	5.27	1.74
		9.05	none	4.86	1.65
		9.05	0.2	10.42	2.41

a) The concentration of APS (ammonium persulfate) or AIBN (azobisisobutyronitrile) was 4×10^{-3} mol/l.

〔η〕は両開始剤ともpH6付近ではNaCl添加による顕著な差異は認められないが，pH9付近では明らかにその増大が認められる。このことは先のA−Glyの場合とは少し異なる。そして，アルカリ領域において，R_pおよび〔η〕の増大が認められるのは，対イオン形成によるのではないかと考えられるが，さらには荷電生長マクロラジカルの前末端基ならびに生長鎖全体とモノマーとの相互作用の塩添加によるための変化も考慮する必要があるように思われる。

3．3．3　モノマー初濃度の影響

開始剤であるＡＰＳおよびＡＩＢＮの濃度を一定にし，モノマー濃度を変化させ，各種pHのもとでR_pのモノマー初濃度依存性について検討し，両者の対数をプロットし，合わせて図３６に示す。この傾きよりモノマー濃度次数を求めた。いずれのモノマーにおいても，A−Glyと同様に，ＡＰＳを使用した

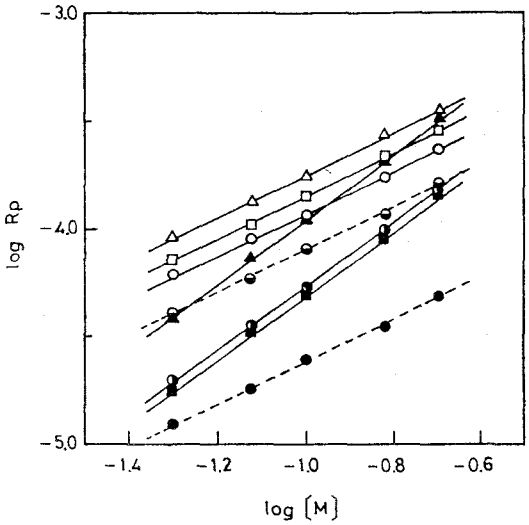


Fig. 36. Dependence of the rate of polymerization on the monomer concentration at 50°C: [I], 4×10^{-3} mol/l; ——, APS; ----, AIBN.
pH: (monomer, A-β-Ala) ○, ◒, 2.20; ◑, 8.00; ●, 8.20.
pH: (monomer, A-γ-Abut) □, 3.50; ■, 8.00.
pH: (monomer, A-ε-Acap) △, 4.80; ▲, 8.90.

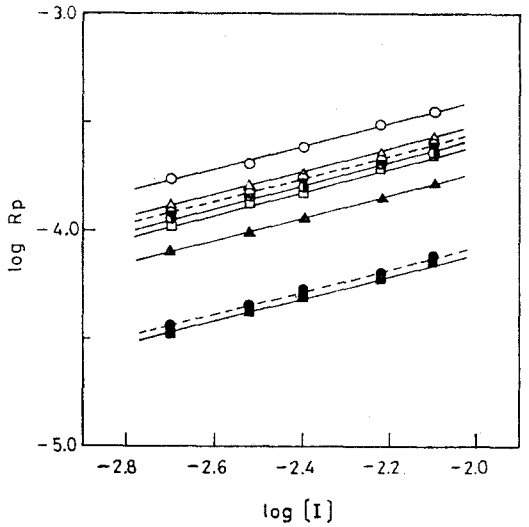


Fig. 37. Dependence of the rate of polymerization on the initiator concentration at 50°C: [A-β-Ala], 0.2 mol/l; [A-γ-Abut], [A-ε-Acap], 0.1 mol/l.
Symbols are the same as in Fig. 36

場合，酸性領域においてはモノマー濃度に関して1次，中性ならびにアルカリ領域においては1.5次に比例した。この理由としては，A−Glyにおいても述べたように，かご効果と考えるのが妥当だと思われる。一方，AIBNを使用した場合は，pHに関係なくモノマー濃度に関して1次に比例した。

3．3．4　開始剤濃度の影響

各モノマーの濃度を一定にして，APSおよびAIBNの濃度を変えて，開始剤濃度のRpに及ぼす影響について検討し，両者の対数をプロットして，合わせて図37に示す。

この直線の傾きより開始剤濃度次数を求めたところ，開始剤種そしてpHに関係なく，いずれの場合もRpは開始剤濃度の0.5次に比例した。

第４節　メタクリロイルアミノ酸の水溶液重合

４．１　緒　言

前節までにおいて，アクリロイルアミノ酸は従来のイオン性モノマーであるＡＡやＭＡＡと類似した重合速度（Rp）の pH 依存性を示すが，M−Gly は全く異なる挙動を示すことを見いだした。

そこで，ここではその原因を明らかにするため，第３節と同様にアミノ酸種を変えて，メタクリロイルアラニン（M−Ala），メタクリロイルバリン（M−Val），メタクリロイル−β−アラニン（M−β−Ala）およびメタクリロイル−ε−アミノカプロン酸（M−ε−Acap）などのモノマーを合成し，アミノ酸基の炭素数の変化が重合反応に及ぼす影響を明らかにするため，開始剤としてＡＰＳを用いて，これらモノマーのRp の pH 依存性を主として検討した。また，比較のためＡＩＢＮを用いての重合も行った。さらには，モノマーの紫外（UV）ならびに赤外（ＩＲ）吸収スペクトルを測定し，λmax およびビニル基とアミドのカルボニル基の伸縮振動の波数と α−置換基との関係についても検討を行い，モノマーの反応性の評価を行った。

４．２　実　験

４．２．１　試　料

モノマーであるメタクリロイルアミノ酸の合成は，これまでと同様に当該アミノ酸と塩化メタクリロイルとの Schotten−Baumann 法により合成した。それぞれのmp は，M−Ala，１１７〜１１８℃（文献値[30] １１８℃），M−Val，１０２℃（文献値[30] １０２℃），M−ε−Acap，４８〜５０℃（文献値[31] ４７〜５０℃）であった。その他使用した試料はすべてこれまでと同様に精製した。

４．２．２　重合方法と極限粘度（〔η〕）の測定

重合方法はこれまでと同様である。〔η〕も第３節とほぼ同様で，M−Ala，

M−β−Ala のポリマーは透析後，イオン交換樹脂をとおして，また，M−Val M−ε−Acap のポリマーは，重合液に希塩酸を加え沈澱させ，水で十分洗浄した試料を，前者は 0.5 N塩酸溶液中で，後者は 0.5 N水酸化ナトリウム溶液中で測定した。

4．2．3　UVならびにIRの測定

UVは第3節と同様の方法で測定した。IR分光器は㈱日立製作所製215型を使用して，臭化カリウム錠剤法によって測定した。なお吸収波数はポリスチレン膜を用いて補正した。

4．3　結果と考察

4．3．1　重合速度および〔η〕の pH 依存性

APSを開始剤とした場合の各モノマーのR_pならびに〔η〕の pH依存性を図38，39に示す。これらの図からわかるようにR_pは pH2 付近から7にかけて急速に増加した（ただし，M−Val，M−ε−Acap は pH4 以上でないと完全に溶解しない）。そしてpH7 以上ではほとんど変化なかった。この

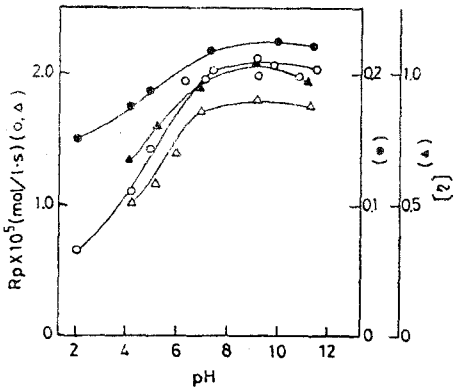


Fig. 38. Dependence of the rate of polymerization and [η] of polymer on pH of polymerization medium at 50°C: [Monomer], 0.1 mol/l; [APS], 4×10⁻³ mol/l; ○ and ●, M-Ala: △ and ▲, M-Val.

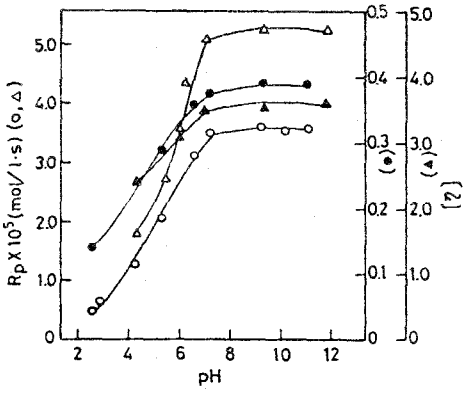


Fig. 39. Dependence of the rate of polymerization and [η] of polymer on pH of polymerization medium at 50°C: [Monomer], 0.1 mol/l; [APS], 4×10⁻³ mol/l; ○ and ●, M-β-Ala; △ and ▲, M-ε-Acap.

時のポリマーの〔η〕は各図に示したようにRpのpH依存性とほぼ同様の傾向を示した。この結果はM−Gly[32]の場合とはよく相関しており，また，第1節において述べたＡＰＳの分解速度のpH依存性ともよく一致しているが，ＡＡやＭＡＡならびにアクリロイルアミノ酸の場合とは全く異なっている[1)〜10), 33)]。

従来，ＡＡやＭＡＡのようなイオン性モノマーにおいては，解離モノマーの方が未解離モノマーに比べて生長ラジカルへの付加が遅いとされ，実際，アクリロイルアミノ酸の場合には，開始剤の分解速度に関係なく，酸性領域においては，pHの増大に伴いRpは減少したが，この場合は全く逆の様相を示した。また，α−アミノ酸に比べて，β−，ε−アミノ酸を結合したモノマーの方がpH増大に伴うRpの増加はかなり大きい。すなわち，アミノ酸基の主鎖のメチレン基数が増すほど，解離モノマーのRpは大きくなるようである。

つぎに，pHによって分解速度が変化しないＡＩＢＮを開始剤として，M−Ala，M−ValおよびM−β−Alaの重合を行い，その結果を図40に示す。図からもわかるように，いずれの場合もRpはpH2から7にかけてわずかに上昇し，pH7以上ではほぼ一定となる。しかし，ＡＰＳを用いた場合に比べてその増加ははなはだ小さく，置換基のアミノ酸がα−，β−体と変化しても，Rpにはほとんど影響しない。このことより，ＡＰＳを開始剤としたこれらメタクリロイルアミノ酸の重合におけるpH2から7にかけてのRpの増加は，開始剤の分解速度に大きく影響されていると考

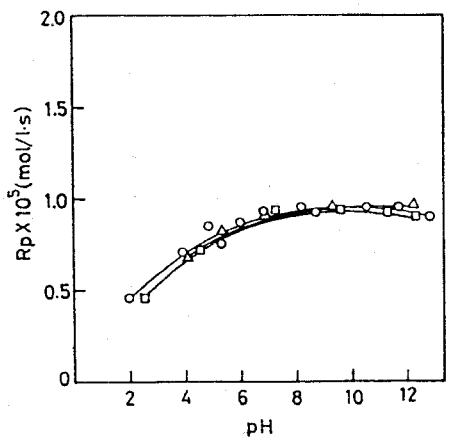


Fig. 40. Dependence of the rate of polymerization on pH of polymerization medium at 50°C: [Monomer], 0.2 mol/l; [AIBN], 4×10^{-3} mol/l; ○, M-Ala; △, M-Val; □, M-β-Ala.

えられる。そして，α－アミノ酸を結合したモノマーよりも，β－，ε－アミノ酸を結合したモノマーの方が，その解離に伴うRpの増加がより大きいのは，解離モノマーの硫酸イオンラジカルとの反応性の差によるものではないかと考えられる。

4．3．2　モノマーの紫外ならびに赤外吸収スペクトル

メタクリロイルアミノ酸のRpのpH依存性は，本質的にアクリロイルアミノ酸とは全く異なる。これはビニル基のα－メチル基に起因するものと推定される。すなわち，メチル基による立体障害のための生長反応への抑制効果，アミノ酸基との間の立体相互作用による共鳴禁止，さらには電子供与基としてのα－メチル基の超共役効果が原因ではなかろうかと考えられる。そこで，第3節でも述べたように，伊藤[28]らはビニルモノマーのUVスペクトルを測定し，λ max とQ値の相関性を認め，二重結合の反応性の評価に利用していることと，また，大津[34]らはメタクリル酸アルキルモノマーについて，そして横田[35]らはN－置換アクリルアミドについて，それぞれIRスペクトルにおけるビニル基およびカルボニル基の伸縮振動の変化を，置換基効果によるモノマーの反応性の評価に利用していることより，この場合も，モノマーのUVならびにIRスペクトルを測定し，そのλ max および log ε を表10に，そしてビニル基（C＝C）およびアミドのカルボニル基（C＝0）の伸縮振動を表11に示す。

Table 10. UV spectra of monomers

Monomer[a]	λ_{max} (nm)		log ε	
A-Gly	200	(199)[b]	4.10	(4.04)[b]
A-β-Ala	200	(200)	4.09	(4.02)
A-ε-Acap	198.5	(198.5)	4.07	(4.06)
M-Gly	205	(205)	4.00	(4.08)
M-Ala	208	(208)	4.16	(4.11)
M-Val	212	(212)	4.22	(4.20)
M-β-Ala	204	(204)	4.04	(4.00)
M-ε-Acap	203	(203)	3.99	(3.96)
G-Gly	212		4.18	

[a] A, M, and C, respectively, refer to acryloyl, methacryloyl, and crotonyl. [b] Ionized monomer.

Table 11. IR spectra of monomers

Monomer	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	$\nu_{C=C}$ (cm^{-1})
A-Gly	1647	1610
A-Val	1653	1619
A-β-Ala	1646	1610
A-ε-Acap	1654	1623
M-Gly	1648	1588
M-Ala	1652	1611
M-Val	1646	1609
M-β-Ala	1650	1608
M-ε-Acap	1652	1606
C-Gly	1670	1612

ＵＶスペクトルは明らかにアクリロイルアミノ酸に比べて深色移動しており，したがって共鳴エネルギーも大きく，Q値も大きくなると考えられる。すなわち，α－メチル基による超共役効果により，その遷移状態がより安定化され，そのため生長ラジカルの反応性は低下したものと推察される。さらに，アミノ酸基の主鎖のメチレン基数が増すにつれ浅色移動している。

なお比較のために，β－置換体であるクロトニルグリシン（C－Gly）の場合も併記した。このモノマーは全pH域でＡＰＳを用いての重合は全く進行しなかった。この場合ＵＶスペクトルは深色移動しているが，M－Valと比べても何ら異常性を示しているとは思われない。したがって，β－メチル基の存在による反応性の激減は立体障害に基づくものと考えられる。

ところで，アクリロイル系アミノ酸は，N－置換アクリルアミドと同様に，二重結合，アミドのカルボニル基および窒素上の非共有電子は非交叉共役系を構成していると考えられる[35]。表１１より明らかなように，メタクリロイルアミノ酸の$\nu_{c=c}$はアクリロイルアミノ酸に比べてかなり大きく低波数側へシフトしている。これはα－メチル基の電子供与性によるもので，したがって，先にも述べたように，Q値は大きくなり，生長ラジカルの反応性がアクリロイルアミノ酸に比べて低下し，RｐのpH依存性が全く異なるものになったと推察される。

また，結合したアミノ酸基の主鎖のメチレン基数を増すほど，すなわち，非交叉共役系であるため，置換基の電子吸引性が大きくなるほど，$\nu_{c=c}$，$\nu_{c=0}$ともに高波数側へシフトする傾向がある。また，カルボキシル基は未解離状態では電子吸引性であるが，解離状態においては電子供与性であり，結合したアミノ酸基が，α－体の方がβ－，ε－体に比べてその電子供与性は大きく，カルボニル基と$\bar{N}$との共役が大きくなり，さらには，カルボニル基とビニル基との共役の程度も大きくなり，硫酸イオンラジカルとの反応性に差が生じ，図38，３９において見られたように，モノマーの解離に伴いRｐにも大きな差が生じたものではないかと考えられる。しかし，開始剤としてＡＩＢＮを用いた場合には，図４０に見られるようにRpに大差はないこと，そして表１０に示した

ように，モノマーを中和した場合と，しない場合のＵＶスペクトルにほとんど差がないことから，Q値よりもe値による影響が大きいものと考えられる。

しかしながら，これらのことに関しては，数種類のモノマーとの共重合を組み合わせた上での，Q，e値より評価されなければならない。

4．3．3　重合温度の影響

M−Ａｌａ，M−Ｖａｌ，M−β−Ａｌａの３種のモノマーについて，重合温度を，４０，５０，６０，８０℃と変化させて，Rｐを求め，その結果をアレニウスプロットしたのが図４１である。図より，それぞれの活性化エネルギーを求めると，M−Ａｌａ，１４.８Ｋｃａｌ／ｍｏｌ，M−Ｖａｌ，１５.３Ｋｃａｌ／ｍｏｌ，M−β−Ａｌａ，１３.９Ｋｃａｌ／ｍｏｌとなった。

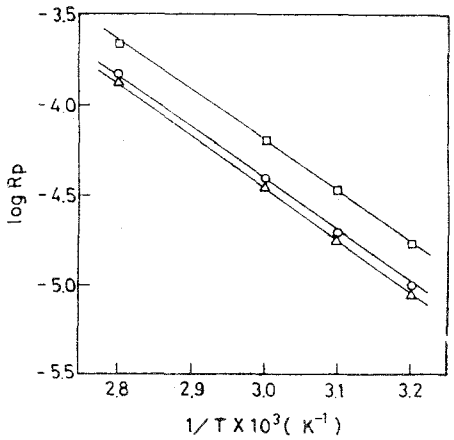


Fig. 41. Arrhenius polt of the rate of polymerization: [Monomer], 0.1 mol/l; [APS], 4×10⁻³ mol/l; pH, 7±0.20; ○, M-Ala; △, M-Val; □, M-β-Ala.

この値は，メタクリル酸の場合の１５.６Ｋｃａｌ／ｍｏｌ[36]にほぼ近いが，一般のラジカル重合における値よりは少し低いようである。

4．3．4　モノマー初濃度の影響

ＡＰＳおよびＡＩＢＮの濃度を一定にし，各モノマーの濃度を変化させ，各種ｐＨのもとでRｐのモノマー初濃度依存性について検討し，両者の対数をプロットしたのが図４２である。この直線の傾きよりモノマー濃度次数を求めたところ，いずれのモノマーにおいても，開始剤種に関係なくほぼ１次となり，通常の均一系ラジカル重合とみなすことができる。なお，M−ε−Ａｃａｐのみは，ｐＨ４〜５での重合において，重合の進行とともに系が不均一となるので，酸性領域でのモノマー濃度次数の検討は行わなかった。

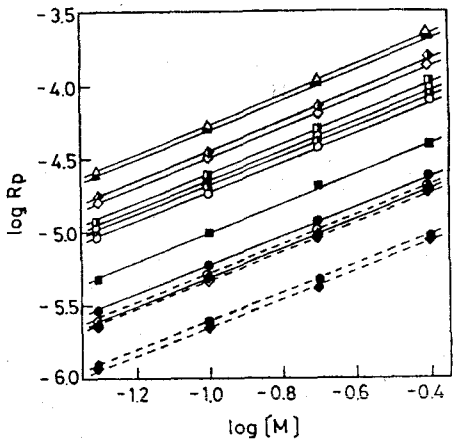


Fig. 42. Dependence of the rate of polymerization on the monomer concentration at 50°C: [Initiator], 4×10^{-3} mol/l; ———, APS; - - -, AIBN.
pH (monomer, M-Ala) : ●, 2.30; ○, 7.10; ◑, 11.30.
pH (monomer, M-Val) : ■, 4.10; □, 6.80; ◨, 11.00.
pH (monomer, M-β-Ala) : ◆, 2.30; ◇, 7.10; ◩, 11.10.
pH (monomer, M-ε-Acap) : ▲, 6.90; △, 11.90.

4. 3. 5　開始剤濃度の影響

各モノマーの濃度を一定にして，ＡＰＳおよびＡＩＢＮの濃度を変えて，開始剤濃度のRp に及ぼす影響について検討し，両者の対数をプロットしたのが図４３である。この直線の傾きより開始剤濃度次数を求めた。その結果，pH に関係なく，いずれの場合もRp は開始剤濃度の 0.5 次に比例することより，停止反応は２分子停止機構であると推定される。

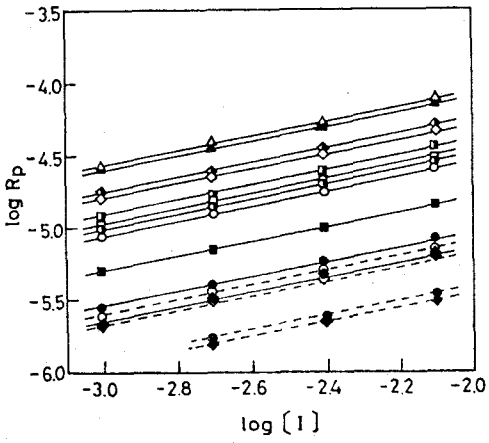


Fig. 43. Dependence of the rate of polymerization on the initiator concentration at 50°C: [Monomer], 0.1 mol/l; ———, APS; - - -, AIBN. Symbols are the same as in Fig. 42

第5節　メタクリロイルグルタミン酸の水溶液重合

5．1　緒　言

これまで種々のアクリロイル－，メタクリロイル－アミノ酸の水溶液重合における重合速度（Rp）のpH依存性について検討を行ってきた[32),33),37)]。その結果，アクリロイルアミノ酸は従来のイオン解離可能なモノマーであるＡＡやＭＡＡ[1)～10)]とほぼ同一傾向のRpのpH依存性を示したが，メタクリロイルアミノ酸の場合は全く異なる挙動を示すことを認めた。この理由としては，ビニル基に置換したα－メチル基の超共役効果，ならびにその立体効果が大きく関与しているものと推論した。また，これらモノマーにおいては，結合したアミノ酸基の種類により，カルボキシル基の解離によるe値の変化が重合反応に大きく影響することを認めた。そこでここでは，これまですべてモノカルボン酸モノマーであったが，ジカルボン酸モノマーであるメタクリロイルグルタミン酸を用いて，その解離が重合反応に及ぼす影響を明らかにする目的で，主としてRpのpH依存性について，開始剤としてＡＰＳならびにＡＩＢＮを用いて検討した。

5．2　実　験

5．1．1　試　料

M－Glu は第１章で述べたのと同様にして合成した。また，N－（２－ジエチルアミノエチル）－アクリルアミド（DAEA），－メタクリルアミド（DAEM）も第１章で述べたのと同様にして合成した。その他使用した試料はすべてこれまでと同様にして精製した。

5．2．2　重合方法ならびに極限粘度（〔η〕）の測定

重合方法はこれまでと同様にして行った。〔η〕は，M－Glu の場合は0.5 N水酸化ナトリウム溶液中で，ＤＡＥＡ，ＤＡＥＭの場合は0.5 N塩酸溶液中

で測定した。

5．3　結果と考察

5．3．1　重合速度および〔η〕のpH依存性

ＡＰＳおよびＡＩＢＮを開始剤とした場合のRｐのpH依存性をそれぞれ図44，45に示す。この図からもわかるように，ＡＰＳを使用した場合，モノマー初濃度が0.2 mol／l の時は，従来のメタクリロイルアミノ酸と同様のpH依存性を示し，pH2付近から7にかけて徐々に増加したが，その割合は非常に小さいものである。しかし，この場合もＡＰＳの分解速度のpH依存性とよく類似しており，Rｐが開始剤の分解速度に依存するという一般則に従っている。また，モノマー初濃度が0.1 mol／l の時は全く異なる様相を示し，pH 4.5付近以上ではpHの増大に伴いRｐは急速に減少し，pH7以上ではほとんど重合は起こらなかった。この様にモノマー初濃度の変化によってRｐのpH依存性が大きく異なることは，これまでのメタクリロイルアミノ酸においては認められなかったことである。これはやはり，両カルボキシル基がほぼ完全に解離した状態において，硫酸イオンラジカル（$SO_4^{\cdot -}$）とのイオン反発が大きく，かご効果により，希薄溶液中においては開始反応が起こり難いためではないかと考えられる。すなわち，解離モノマーおよび溶媒分子が生成ラジカル対の分離をさまたげ，相互再結合を助長するような一種の障壁を形成するような状態となっていると考えられる。また，分解速度がpHによって変化しないＡＩＢＮを使用した場合，RｐはM−Gly[32]とは異なりpHの増大に伴い僅かに減少の傾向が見られる。これはM−Lys[38]のそれとはよく類似している。従って，この場合は，側鎖のかさ高さに基づく，1,1−ジ置換エチレンの立体効果によるモノマーの反応性の低下によるものと考えられる。このことに関しては，アクリロイル系アミノ酸はN−置換アクリルアミドの一種と考えられ，そしてN,N−ジ置換アクリルアミドは容易に単独重合するが，N,N−ジ置換メタクリルアミド[35),39)]は，その立体障害により全く単独重合を行わない

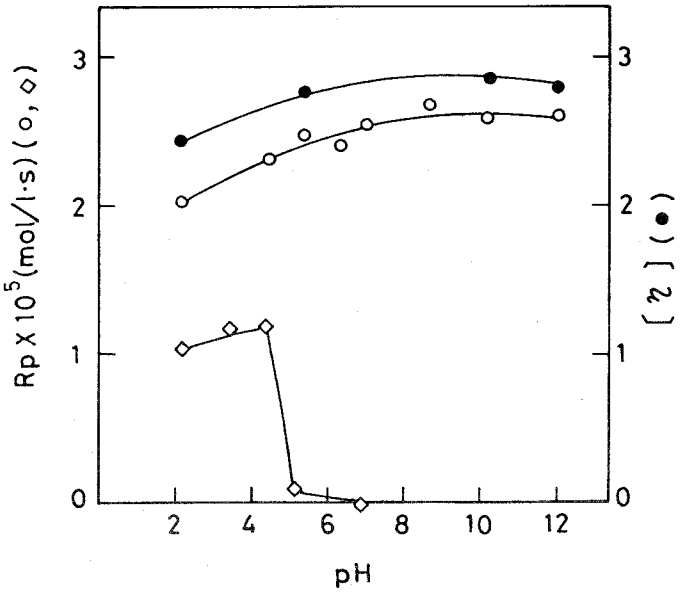


Fig. 44. Dependence of the rate of polymerization and [η] of polymer on pH of polymerization medium at 50°C. [APS], 4×10^{-3}mol/l ; ○ and ●, [M-Glu], 0.2 mol/l ; ◇, [M-Glu], 0.1 mol/l.

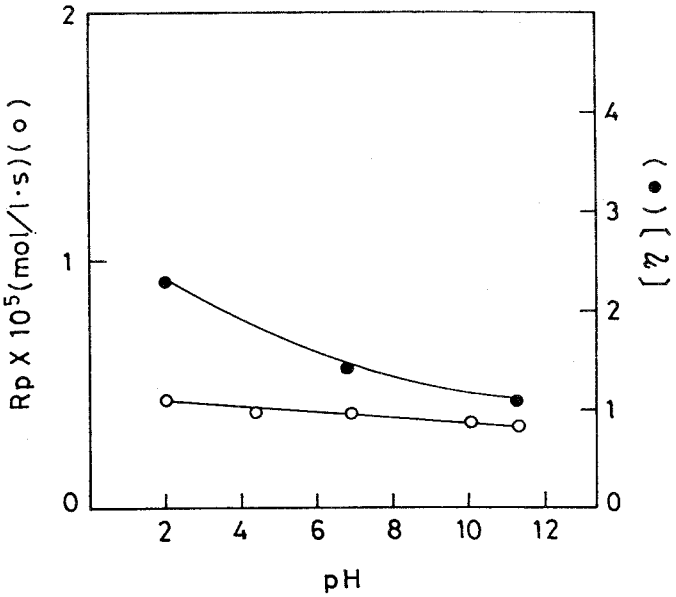


Fig. 45. Dependence of the rate of polymerization and [η] of polymer on pH of polymerization medium at 50°C. [M-Glu], 0.2 mol/l ; [AIBN], 4×10^{-3} mol/l.

ことからも推察される。また，アクリルアミドはアクリル酸エステルに比べるとC(O)−N結合の回転が遅いため，この場合にはカルボキシル基の解離により，その立体障害はより顕著となり，pHの増大に伴いR_pは減少したものと考えられる。この時得られたポリマーの〔η〕は，図44，45に示したように，R_pのpH依存性とほぼ同一の傾向を示した。

5．3．2　DAEAおよびDAEMの重合

これまではモノカルボン酸，ジカルボン酸についてであったが，この場合も第1章の場合と同様に比較のため，塩基性モノマーであるDAEA およびDAEMについて，APSを開始剤としてR_pのpH依存性について検討を行った。その結果は図46に示す通りで，両モノマーともR_pは中性付近で最も大きいようである。この場合は，しかし，APSが三級アミンによりレドックス分解したためアルカリ領域でR_pは低下したものと思われる。このことに関しては，すでに，ジメチルアニリンがBPOと酸化還元反応を行うことや[40]，

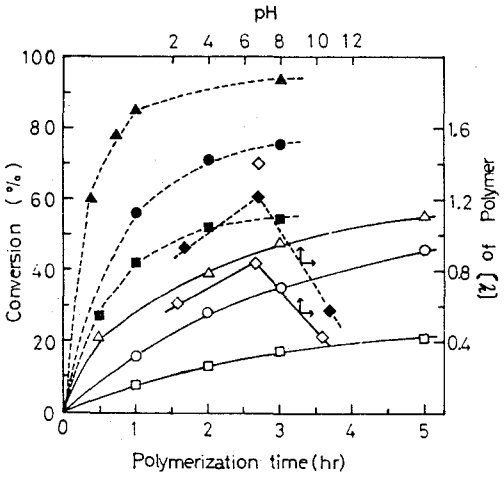


Fig. 46. Aqueous polymerization of *N*-(2-diethylaminoethyl) acrylamide (I) and -methacrylamide (II) with APS.
〔Monomer〕: 1.0 mol/*l*, 〔APS〕: 1.0×10^{-3}mol/*l*.
Polymerization temp. : 60°C
---------- : Polymerization of I, ... : Polymerization of II
Initial pH = ○ : 2.20, △ : 7.00, □ : 10.55,
● : 2.96, ▲ : 6.95, ■ : 10.80
◇, ◆ : 〔η〕 (Polymerization time : 3 hr)

ＫＰＳとトリエタノールアミンの系[41]，さらにはＫＰＳとメタクリル酸ジメチルアミノエチルの系[42]においても同様な現象が認められている。すなわち，三級アミノ基を有するモノマーであるＤＡＥＡおよびＤＡＥＭが過酸化物であるＡＰＳと酸化－還元反応を起こし，ＡＰＳの分解を加速させ，その効果が激し過ぎるためＡＰＳが途中で完全に分解し，重合開始にあずかるＡＰＳが消失したためアルカリ領域でRｐは低下したものと考えられる。従って，アクリロイル系アミノ酸とは少し異なる重合挙動を示したものと思われる。なお，得られた塩基性ポリマーは低温溶解型であった。

５．３．３　モノマー初濃度の影響

開始剤であるＡＰＳおよびＡＩＢＮの濃度を一定とし，各種ｐＨのもとでＭ－Ｇｌｕの濃度を種々変化させ，Rｐと〔Ｍ〕の関係を対数にプロットしたのが図４７である。この直線の傾きよりモノマー初濃度次数を求めた。その結果，RｐはＡＰＳを使用した場合，ｐＨ４.５以下においてはモノマー初濃度の１次

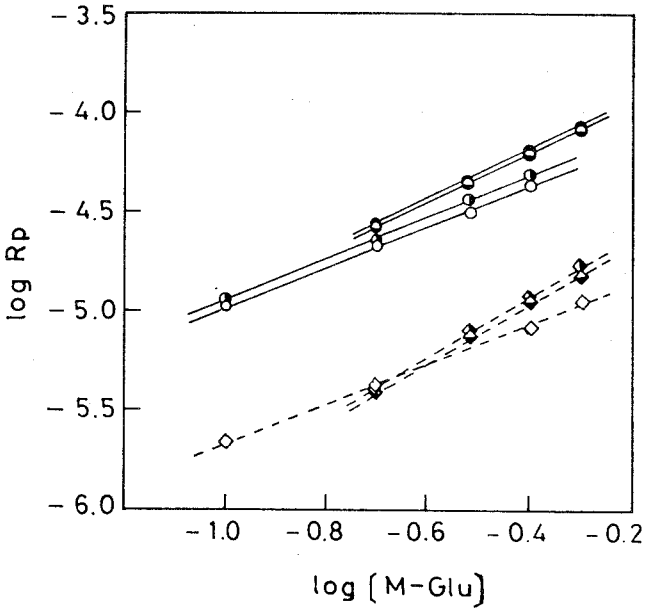


Fig. 47. Dependence of the rate of polymerization on the monomer concentration at 50°C. [Initiator], 4×10^{-3} mol/l;
——, APS, pH: ○, 2.00; ◑, 4.50; ◒, 7.10; ●, 10.20;
- - - -, AIBN, pH: ◇, 2.00; ◇, 7.20; ◇, 10.10.

に比例するが，それ以上のpH域においては1次より高次となり，アルカリ領域においてはおよそ1.25次に比例した。これはこれまでのメタクリロイルアミノ酸においては認められなかったことであり，明らかに，先に述べたようなかご効果によるものだと考えられる。また，AIBNを使用した場合も，やはりpH2付近ではモノマー初濃度の1次に比例，pH7 および10付近では1.5次に比例した。これもAPSの場合と同様にかご効果によると考えられる。

5．3．4　開始剤濃度の影響

M−Gluの濃度を一定にして，APSおよびAIBNの濃度を変えて，開始剤濃度のR_pに及ぼす影響について検討し，log R_p − log〔I〕の関係を図48に示す。この直線の傾きより開始剤濃度次数を求めた。その結果，APS，AIBN両開始剤とも，pH2付近では開始剤濃度に関して0次，pH7 付近では1次に比例した。すなわち，前者では停止反応は1次ラジカル停止，そして後者では1分子停止機構であると推察される。

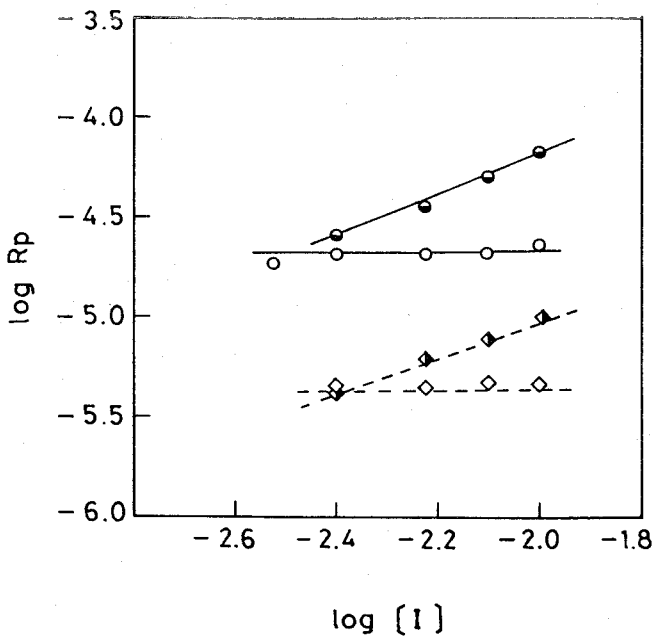


Fig. 48. Dependence of the rate of polymerization on the initiator concentration at 50°C. [Monomer], 0.2 mol/l; Symbols are the same as in Fig. 47

このように，ジカルボン酸モノマーであるM−Gluの水溶液重合においては，A−Gly，M−Glyに比較して，単に重合系のpHを変更するだけで，重合挙動がその素反応の内容まで容易に変化しうることを示し興味深いことである。

5．3．5　重合温度の影響

APSを開始剤として，重合温度を40，50，60，80℃と変化させてR_pを求め，その結果をアレニウムプロットしたのが図49である。図よりその活性化エネルギーを求めると，9.4 Kcal/mol となった。この値は一般のラジカル重合における値よりもかなり小さい様である。

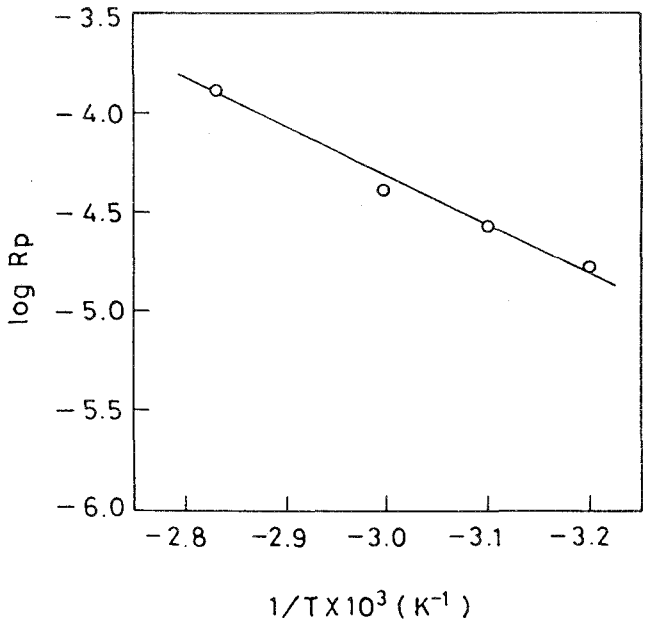


Fig. 49. Arrhenius plot of the rate of polymerization.
[M-Glu], 0.2 mol/l; [APS], 4×10^{-3} mol/l; pH, 7 ±0.10.

第6節　ε−アクリロイル−，ε−メタクリロイル−リジンの水溶液重合

6．1　緒　言

ここでは，さらにアクリロイル系アミノ酸の重合反応に関する知見を深めるため，これまでのモノマーのような解離基としてカルボキシル基のみを持つイ

オン性モノマーの代りに，アミノ基とカルボキシル基を持つ両性モノマーであるε－アクリロイルリジン（A－Lys）及びε－メタクリロイルリジン（M－Lys）の両モノマーを合成し，これら両モノマーの水溶液重合を，開始剤としてＡＰＳ及びＡＩＢＮを使用し，さらには単独水溶液中では熱分解しないが，アクリルアミドの水溶液重合において，その有効性が認められているメタ過ヨウ素酸ナトリウム（SMP）[43]を使用して，主としてR_pに及ぼすpHの依存性を検討し，その相違性を明らかにした。

6．2　実　　験

6．2．1　試　　料

モノマーはMorawetz[44]らの方法を用いて，塩化アクリロイルあるいは塩化メタクリロイルとリジン銅錯体から合成した。なお，リジンはL－体を使用した。

A－Lys

分析値　C　54.06%，　H　8.10%，　N　13.87%

$C_9H_{16}N_2O_3$ としての

計算値　C　53.98%，　H　8.05%，　N　13.99%

M－Lys

分析値　C　56.11%，　H　8.52%，　N　13.01%

$C_{10}H_{18}N_2O_3$ としての

計算値　C　56.06%，　H　8.47%，　N　13.07%

Sörensenのフォルモール滴定によるA－Lysの分子量：198.6（計算値：200.2），M－Lysの分子量：212.8（計算値：214.3）。ＳＭＰは試薬特級品をそのまま，その他の試薬はこれまでと同様に精製し使用した。

6．2．2　重合方法

重合系のpHの調整は，塩酸と水酸化ナトリウムの希薄溶液を使用して行っ

た。その他，重合方法及び重合率の測定はこれまでと同様である。

6．2．3　ＳＭＰの定量

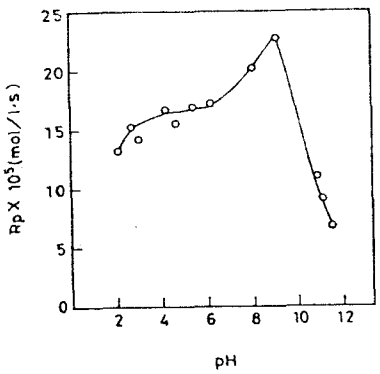
周[43]の方法に準じて，亜ヒ酸法により定量した。

6．3　結　　果

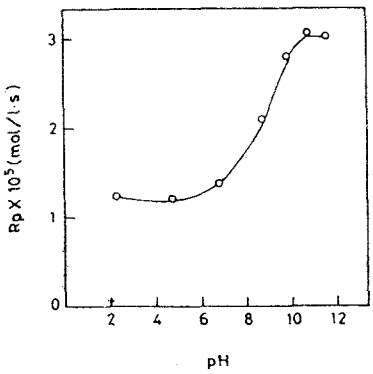
6．3．1　重合速度のｐＨ依存性

6．3．1．1　ＡＰＳによる重合

ＡＰＳを開始剤としてA−Lys，M−Lys 両モノマーの重合を行い，Rp とpH の関係をそれぞれ図５０，５１に示す。A−Lys の場合，RpはpH2から４にかけてわずかに増加した後pH7 付近までほぼ一定，その後pH9 まで急激に増大し，pH9 付近で極大となり，それ以後はpH の増大とともに減少する。M−Lys の場合，Rp はpH2 から７まではほぼ一定で，その後pH の上昇とともに増大した。



Fig．50．Dependence of the rate of polymerization on pH of polymerization medium at 50°C: [A-Lys], 0.1 mol/l; [APS], 4×10^{-3} mol/l.



Fig．51．Dependence of the rate of polymerization on pH of polymerization medium at 50°C: [M-Lys], 0.1 mol/l; [APS], 4×10^{-3} mol/l.

6．3．1．2　ＡＩＢＮによる重合

ｐＨによって分解速度が変化しないＡＩＢＮを開始剤として，両モノマーの重合を行い，その結果を図５２，５３に示す。Ａ−Ｌｙｓの場合，RｐはｐＨ２から６付近までは，ｐＨの増大に伴いわずかに減少するが，それ以上ｐＨを増大

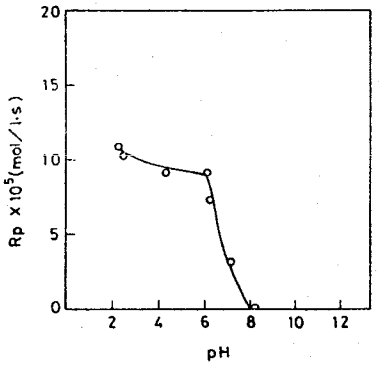


Fig. 52. Dependence of the rate of polymerization on pH of polymerization medium at 50°C: [A-Lys], 0.1 mol/l; [AIBN], 4×10^{-3} mol/l.

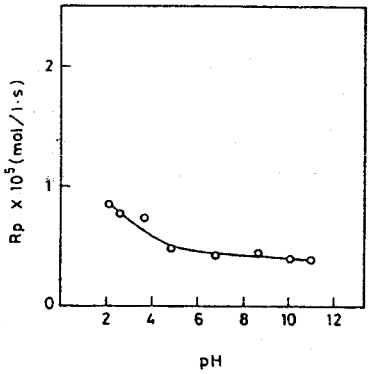


Fig. 53. Dependence of the rate of polymerization on pH of polymerization medium at 50°C: [M-Lys], 0.1 mol/l; [AIBN], 4×10^{-3} mol/l.

すると急激に減少しｐＨ８以上では非常に小さいものとなった。また，Ｍ−Ｌｙｓの場合は，ｐＨの増大に伴いRｐは徐々に減少した。

6．3．1．3　ＳＭＰによる重合

単独水溶液中では熱分解しないＳＭＰを開始剤として両モノマーの重合を行い，その結果を図５４，５５に示す。いずれの場合もRｐは酸性領域でははなはだ小さいが，中性付近からｐＨ９にかけては急激に増大し，ｐＨ９付近で極大となり，それ以後はｐＨの増大に伴い急速に低下した。また，この時のＳＭＰの分解速度のｐＨ依存性をそれぞれ図５４，５５に併せて示す。いずれの場合もRｐのｐＨ依存性とよく一致し，Rｐが開始剤の分解速度に依存するという一般則に従っている。

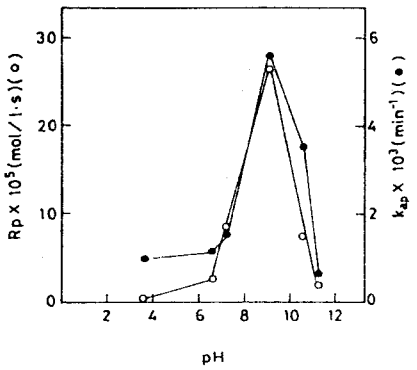


Fig. 54. Dependence of the rate of polymerization and the decomposition rate of initiator on pH of polymerization medium at 50°C: [A-Lys], 0.1 mol/*l*; [SMP], 4×10^{-3} mol/*l*.

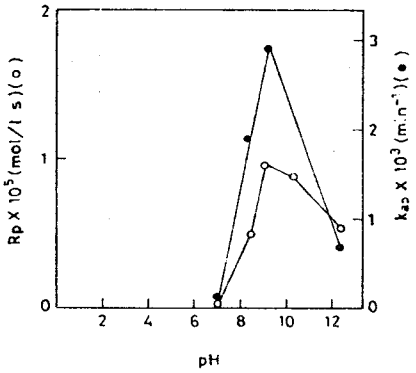


Fig. 55. Dependence of the rate of polymerization and the decomposition rate of initiator on pH of polymerization medium at 50°C: [M-Lys], 0.1 mol/*l*; [SMP], 4×10^{-3} mol/*l*.

6. 3. 2　モノマー初濃度の影響

開始剤であるＡＰＳ，ＡＩＢＮ及びＳＭＰの濃度を一定にし，モノマー濃度を変化させ，各種 pH のもとで*R*p のモノマー初濃度依存性について検討し，両者の対数をプロットして，A−Lys の場合を図５６に，M−Lys の場合を図５７にそれぞれ示す。ＡＰＳを用いた場合，A−Lysにおいては酸性領域で

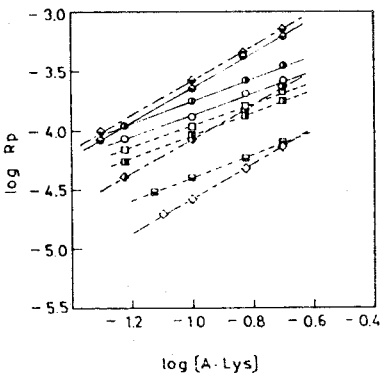


Fig. 56. Dependence of the rate of polymerization on the monomer concentration at 50°C: [I], 4×10^{-3} mol/*l*. ——: APS; pH, (○) 2.10; (◑) 6.40; (◒) 9.10. ----: AIBN; pH, (□) 2.30; (◨) 6.40; (◩) 7.40. —·—: SMP; pH, (◇) 6.50; (◧) 7.20; (◆) 9.10.

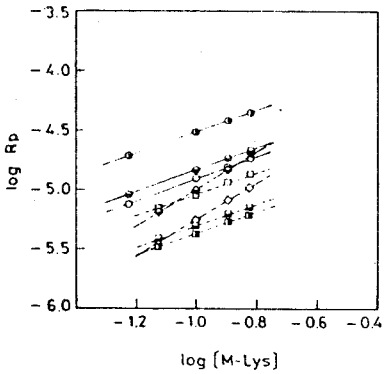


Fig. 57. Dependence of the rate of polymerization on the monomer concentration at 50°C: [I], 4×10^{-3} mol/*l*. ——: APS; pH, (○) 2.20; (◒) 6.80; (◑) 10.40. ----: AIBN; pH, (□) 2.10; (◩) 6.90; (◨) 10.00. —·—: SMP; pH, (◇) 8.40; (◆) 9.10.

はモノマー濃度に関して１次，アルカリ領域では1.5次に比例したが，M−LysにおいてはpHに関係なく１次に比例した。ＡＩＢＮを用いた場合は，両モノマーともpHに関係なくモノマー濃度に関して１次に比例した。また，ＳＭＰを用いた場合は，やはり両モノマーともpHに関係なくモノマー濃度の1.5次に比例した。

6．3．3　開始剤濃度の影響

A−Lys，M−Lys 両モノマーの濃度を一定にして，開始剤であるＡＰＳ，ＡＩＢＮそしてＳＭＰの濃度をそれぞれ変えて，開始剤濃度のRpに及ぼす影響について検討し，両者の対数をプロットしてA−Lys の場合を図５８に，M−Lys の場合を図５９に示す。この直線の傾きより開始剤濃度次数を求めた。

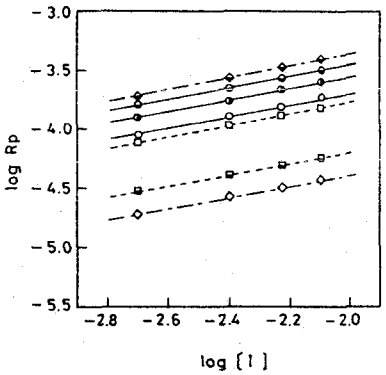


Fig. 58. Dependence of the rate of polymerization on the initiator concentration at 50°C: [A-Lys], 0.1 mol/*l*. Symbols are the same as in Fig. 56

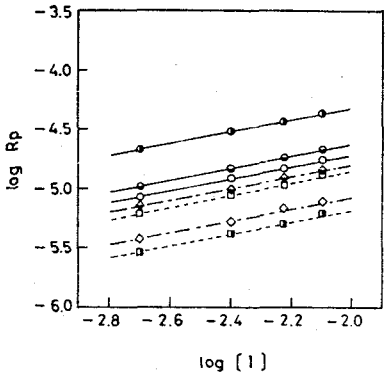


Fig. 59. Dependence of the rate of polymerization on the initiator concentration at 50°C: [M-Lys], 0.1 mol/*l*. Symbols are the same as in Fig. 57

その結果，両モノマーとも，いずれの開始剤種においても，RpはpH に関係なく開始剤濃度の0.5次に比例することより，停止反応は２分子停止機構であると推定される。

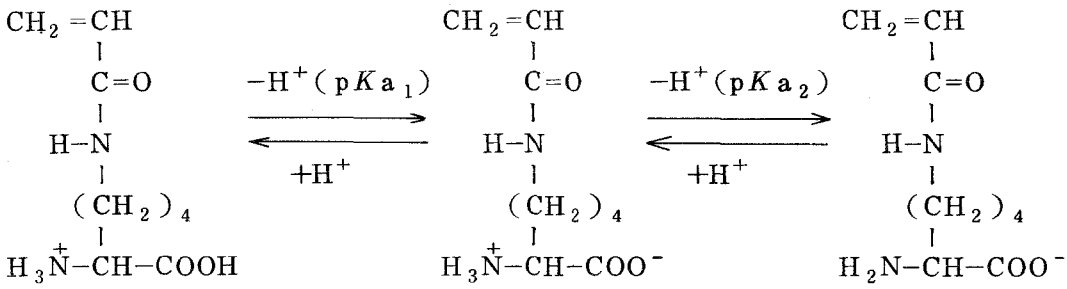
6．4　考　　察

ＡＰＳ，ＡＩＢＮ及びＳＭＰによるA−Lys，M−Lys の水溶液重合にお

いて，R_p の pH 依存性は，これまでのアクリロイルー，メタクリロイルーアミノ酸の場合と同様に，α－メチル基の有無による影響が顕著に現われる。

更には，開始剤種の影響も大きく，全く異なる様相を示した。この重合挙動の相違は，明らかにその反応機構に相違があることを示している。これについて，以下考察を進める。

ＡＰＳを開始剤とした場合，A－Lysの重合においては，これまでのアクリロイルアミノ酸のそれとは異なり，図５０に示したように，酸性領域での pH 増大による R_p の減少は見られず，pH3 から７にかけて R_p はほぼ一定である。これは両性モノマーであるため，次式で示すように，カルボキシル基及び



アミノ基が解離し，この領域での静電反発がないためと考えられる。また，pH ７以上での R_p の増大は，これまでにも述べたように，結合したアミノ酸基の主鎖のメチレン基数が増すほど，硫酸イオンラジカルとの反応性が増大するためと推察される。そして，モノマーの pKa_1（＝2.63）と一致する pH 以下，pKa_2（＝9.55）と一致する pH 以上では静電反発により，R_p は減少したものと思われる。M－Lys の重合においては，図５１に示したように，R_p は pH ７以上においては，ＡＰＳの分解速度の pH 依存性とほぼ類似したが，pH7 以下においてはほとんど変化が見られなかった。このことも，やはりモノマーが両性であるため，等電点（＝6.08）付近では，メタクリロイルアミノ酸[37]の場合と同様に，生長マクロラジカルの静電反発による停止速度定数の減少がないためと考えられる。

ＡＩＢＮを開始剤とした場合，A－Lys の重合においては，図５２に示したように，pH2 付近から等電点（＝6.09）付近までは，R_p には大きな変化は

ないが，それ以上のpHにおいては，Rpは急激に減少している。

しかし，モノマーの等電点，並びに pKa_1，pKa_2 でのUVスペクトルを測定した結果からは，全く変化が認められないところから，Q値には変化がないものと考えられる。したがって，これは後で述べるが，カルボキシル基の解離が進むにつれて，モノマーのe値が正に大きくなり，ラジカル末端とモノマー間での反発によるのではないかと考えられる。M−Lysの重合においては，図53に示したように，pHの増大に伴いRpは緩やかに減少したが，これはM−Gluとよく類似しており，側鎖のかさ高さと，更には，カルボキシル基の解離によりα−メチル基の立体効果がより顕著となったためと考えられる。

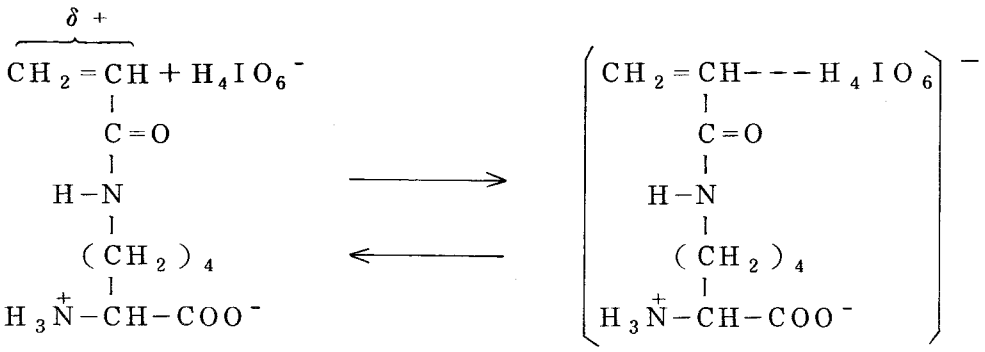
SMPを開始剤とした場合，A−Lys，M−Lysの重合においては，ともに，Rpはモノマー初濃度に関して，pHに関係なくほぼ1.5次に比例した。このことは，SMPがその単独水溶液中では熱分解しないが，モノマー共存下では，重合の進行とともに1次分解することより，両モノマーとも，SMPとともに重合の開始反応に関与しているものと考えられる。したがって，この場合，AAm[43]と同様に，モノマーのe値が正に大きく，つまり，ビニル基が正に部分的に帯電しており，SMPのアニオン種がモノマー分子に配位して，コンプレックスを形成して，開始されるラジカル重合であると推察される。このことに関連しては，第4節のメタクリロイルアミノ酸のAPSによる重合において，モノマーに結合したアミノ酸基のメチレン基数を増やすほど，アルカリ領域においてRpが増大したのは，e値の差によると推論した。更に，アクリロイルアミノ酸のSMPによる重合においても，表12に示すように，やはり，結合したアミノ酸基のメチレン基数を増やすにつれ，e値が正に大きくなり，Rpは増大したと考えられる。これらのことより，重合は，既に周がAAmの重合において報告しているのと同様な機構で進行するものと

Table 12. Rate of polymerization of acryloyl amino acids with SMP (sodium metaperiodate) as initiator at 50°C.[a]

Monomer	$R_p \times 10^6$ (mol/l·s)
A-Gly	—
A-β-Ala	0.3
A-γ-Abut	3.4
A-ε-Acap	13.1

[a] [Monomer], 0.1 mol/l; [SMP], 4×10^{-3} mol/l; pH, 9.20±0.10.

思われる。すなわち，次式のように，



$\rightarrow H_3IO_5^{-}\cdot + HOM\cdot \rightarrow HO\cdot + IO_3^{-} + HOM\cdot + H_2O$

ＳＭＰの１価アニオンがモノマーに配位し，コンプレックスを形成し，これが分解し，生じた１次ラジカルにより開始されるラジカル重合であると考えるのが妥当であると思われる。そこで，このコンプレックスの見掛けの平衡定数 Kc は，モノマー初濃度を〔Ｍ〕とすれば〔Ｍ〕^{3}／Rp^2 －〔Ｍ〕のプロットより得られる直線から求められることから，Ａ－Ｌｙｓ，Ｍ－Ｌｙｓ，それぞれの結果を図６０，６１に示す。この傾きと切片から求めた Kc の値は，Ａ－Ｌｙｓ，の場合，ｐＨ６で0.81 l／mol，ｐＨ９で 2.7 l／mol，Ｍ－Ｌｙｓ の場合，ｐＨ９

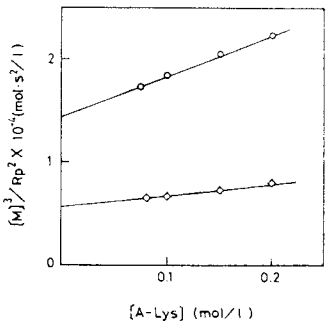


Fig. 60. Plot of $[M]^3/R_p^2$ against [M]. [SMP], 4×10^{-3} mol/l; 50°C; (◇), pH 6.50; (○), pH 9.10.

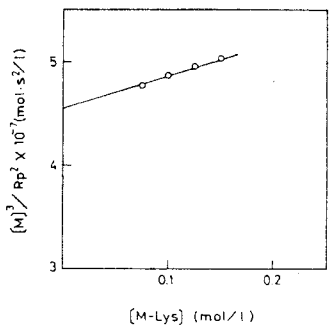


Fig. 61. Plot of $[M]^3/R_p^2$ against [M]. [SMP], 4×10^{-3} mol/l; 50°C; pH 9.10.

で0.27l／mol である。したがって，K_cは pHにより異なり，しかも，A−Lys の方がM−Lys よりもかなり大きい。そして，両モノマーとも，図54，55に示したように，pH9 付近でR_pが極大をとることより，Kc の大きさが，この重合においてはR_pに大きく影響することがわかる。

総　　括

アクリロイル系アミノ酸の水溶液重合を，APS，AIBNなどを開始剤とし，主として重合速度のpH依存性について検討した。

その結果，アクリロイルアミノ酸（アミノ酸：グリシン，β−アラニン，γ−アミノ酪酸，ε−アミノカプロン酸）においては，いずれのモノマーもR_pは酸性にて最大を示し，pH5 あるいは6付近までは pH の増大に伴い低下した。そしてA−Gly の場合は，APSを用いると，R_pは pH5 を極小とし，pH8 まで急速に増大，その後はほぼ一定となった。

さらにAIBNを用いるとR_pは pH5 と7に極小を，そして pH6 と9に2つの極大を持つ曲線が得られた。また，A−β−Ala，A−γ−Abut，A−ε−Acap の場合は，APSを用いると，いずれの場合もR_pは pH6 付近まで減少，その後中性，アルカリ性領域ではほぼ一定となった。この時，結合したアミノ酸のメチレン基数が増すほど解離に伴うR_p の低下の幅は減少した。また，AIBNを用いてA−β−Ala の重合を行ったところ，その重合挙動はAPSを用いた場合とほぼ一致した。

これらの理由としては，酸性領域でのR_p の減少は，解離モノマーの生長マクロラジカルへの付加が未解離モノマーに比べて遅いためであり，中性からアルカリ領域でのモノマー種によるR_p の差異は，A−Gly の場合は，UVスペクトルによる二重結合の評価より，未解離よりも解離状態の方がQ値が小さく，生長ラジカルの反応性が上昇したため，さらには，低分子電解質であるNaCl の添加によりR_pが増大することより，イオン化した生長マクロラジカルが対イオンを形成し，モノマーアニオンとの静電反発が減少し，生長速度定数が増加したためと考えられる。その他のモノマーの場合は，結合したアミノ酸基の

メチレン基数が増すほど，アルカリ性領域で e 値が正に大きくなること，さらにカルボキシル基の解離定数が変化することによる対イオン固定度に差が生じたためと考えられる。また Rp はモノマー濃度に関しては，ＡＰＳを用いると酸性領域では１次，その他の領域では 1.5 次に比例した。この場合はかご効果によるものと考えられる。ＡＩＢＮを用いると全 pH 域で１次に比例し，通常の均一系ラジカル重合とみなすことができる。そして開始剤濃度に関しては，すべて 0.5 次に比例し，停止反応は２分子停止機構であると推察される。

メタクリロイルアミノ酸（アミノ酸：グリシン，DL−アラニン，DL−バリン，β−アラニン，ε−アミノカプロン酸）においては，APS を用いると，Rp は pH2 付近から７にかけて急速に増加，pH7 以上ではほとんど変化なくほぼ一定となった。この時，アミノ酸基のメチレン基数が増すほど，解離モノマーの Rp は大きくなった。ＡＩＢＮを用いると，いずれの場合も，Rp は pH2 から７にかけてわずかに上昇し，pH7 以上ではほぼ一定となった。そしてＮａＣｌ の添加は，開始剤種に関係なくほぼ全 pH 域において Rp の低下を招いた。これは二分子停止定数が増大したためである。したがって，荷電した生長マクロラジカルの静電反発による停止速度定数の減少が，これらモノマーにおける酸性から中性領域にかけての Rp の増加の原因であると考えられる。

そして，メタクリロイルアミノ酸の Rp の pH 依存性がアクリロイルアミノ酸とは全く異なる挙動を示したが，この理由としては，ＵＶスペクトルによる二重結合の反応性の評価，ならびにＩＲスペクトルによる置換基効果によるモノマーの反応性評価より，これは α−メチル基の超共役効果により Q 値が大きくなり生長ラジカルの反応性が低下したためであり，またＡＰＳを用いたとき，アルカリ性領域で，Rp が結合したアミノ酸種により異なるのは e 値の差に基づくものと推察された。また Rp はモノマー濃度に関しては，いずれのモノマーも開始剤種に関係なくほぼ１次に比例し，そして開始剤濃度に関しては，すべて 0.5 次に比例した。

ジカルボン酸モノマーであるメタクリロイルグルタミン酸の場合，ＡＰＳを用いると，モノマー濃度 0.2 mol／l 以上ではメタクリロイルアミノ酸と同様

にpH2付近から7にかけてR_pは増加し，pH7以上ではほぼ一定となったが，モノマー濃度が低いとpH4.5付近においてR_pは急速に減少した。またＡＩＢＮを用いると，R_pはpHの増大に伴いわずかに減少の傾向が見られた。

これらの理由としては，カルボキシル基の解離による硫酸イオンラジカルとのイオン反発，そして側鎖のかさ高さに基づく1,1－ジ置換エチレンの立体効果によるモノマーの反応性の低下によるものと推察される。この時，両開始剤とも，R_pはモノマー初濃度に関しては，pH4.5以下においては1次，pH4.5以上においては1次より高次に比例した。開始剤濃度に関しては，pH2付近では0次，pH7付近では1次となり，通常の2分子停止は起っていない。したがって，M−Glu においては，モノカルボン酸モノマーに比べ，単に重合系のpHを変化させるだけで，重合挙動がその素反応の内容まで変えるという興味ある結果が得られた。

両性モノマーであるε−アクリロイル−，ε−メタクリロイル−リジンの重合においては，これまでのアクリロイル−，メタクリロイル−アミノ酸と同様にα−メチル基の影響が顕著であり，さらには開始剤種の影響も大きい。

ＡＰＳを用いると，A−Lys では，R_pはpH3から7にかけてほぼ一定で，pH7から9にかけて急速に増大した。またM−Lys では，R_pはpH 2から7にかけては一定で，その後はpHの上昇に伴って増大した。R_pがpH 7付近までほぼ一定であるのは，両性モノマーであるため，この領域では静電反発がないためだと考えられ，pH7以上でのR_pの増加は，硫酸イオンラジカルとの反応性の増大によると推察される。ＡＩＢＮを用いると，A−Lys では，pH2付近から等電点付近まではR_pはほぼ一定で，それ以上のpHでは急激に減少した。またM−Lys ではpHの増大に伴いR_pは緩やかに減少した。これはカルボキシル基の解離が進むにつれて，モノマーのe値が正に大きくなり，ラジカル末端とモノマー間での反発のため，さらにM−Lysの場合は，側鎖のかさ高さと，カルボキシル基の解離によるα−メチル基の立体効果が顕著になったためと考えられる。ＳＭＰを用いると，両モノマーともR_pは中性付近からpH9まで急激に増大し，pH9付近で極大となった。この場合は，

ＳＭＰのアニオン種がモノマー分子に配位して，コンプレックスを形成し，開始されるラジカル重合であると推察される。この時のコンプレックスの見掛けの平衡定数 K_c は，A−Lys の場合，pH6 で 0.81 l／mol，pH9 で 2.7 l／mol，M−Lys の場合，pH9 で 0.27 l／mol であった。また，R_p はモノマー濃度に関しては，ＡＰＳを用いた場合，A−Lys では酸性領域で１次，アルカリ性領域では 1.5 次に比例した。M−Lys では全 pH 域で１次に比例した。また，ＡＩＢＮあるいはＳＭＰを用いると，両モノマーとも pH に関係なく，前者では１次，後者では 1.5 次に比例した。そして開始剤濃度に関しては，pH に関係なくすべて 0.5 次に比例した。

文　　献

1) A. Katchalsky and G. Blauer, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1360(1951).

2) S. H. Pinner. *J. Polym. Sci.*, **9**, 282(1952).

3) G. Blauer, *J. Polym. Sci.*, **11**, 189(1953).

4) T. Alfrey, Jr., C. G. Overberger and S. H. Pinner, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4221(1953).

5) 伊藤博夫, 清水昭二, 鈴木重成, 工業化学雑誌, **57**, 658(1954).

6) 伊藤博夫, 清水昭二, 鈴木重成, 工業化学雑誌, **58**, 194(1955).

7) G. Blauer. *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 606(1960).

8) V. A. Kabanov and D. A. Topchiev, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **13**, 1324(1971).

9) D. A. Topchiev, V. Z. Shakirov, L. P. Kalinina, T. M. Karaputadze and V. A. Kabanov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **14**, 581(1972).

10) V. A. Kabanov, D. A. Topchiev and T. M. Karaputadze, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, No. **42**, 173(1973).

11) 永井　進, 吉田経之助, 高分子化学, **17**, 748(1960).

12) H. C. Hass and N. W. Schuler, *J. Polym. Sci.*, *B*, **2**, 1095(1964).

13) Y. Iwakura, F. Toda, Y. Toril and R. Sekii, *J. Polym. Sci.*, *A*−1, **5**, 1585(1967).

14) 杉山　登, "有機化合物の微量確認法" 培風館. 東京 (1966), p.50.

15) 周　廣福, 高分子化学, **30**, 437(1973).

16) 有機微量分析研究懇談会編, "有機微量定量分析" 南江堂, 東京 (1969), p.519.

17) S. Ponratnam and S. L. Kapur, *Makromol. Chem.*, **178**,

1029(1973).
18) 井上正己，大津隆行，高分子論文集，**32**，634(1975).
19) 伊藤博夫，清水昭二，鈴木重成，工業化学雑誌，**58**，274(1955).
20) 香川毓美，津村健児，工業化学雑誌，**47**，435，576(1944)；
坂井　渡，清山哲郎，工業化学雑誌，**54**，377(1951).
21) 井本　稔，大津隆行，樋口泰一，高分子化学，**16**，324(1959).
22) J.P.Riggs and F.Rodriguez, *J. Polym. Sci.*, *A*-1, **5**, 3151(1967).
23) L.D.Tayler and T.E.Platt, *J. Polym. Sci.*, *B*, **7**, 597(1969).
24) D.V. Ioffe and S.G. Kuznetsov, *Zhur. Obshchei. Khim.*, **29**, 3804(1959).
25) 香西保明，池田能幸，友国治隆，日本ゴム協会誌，**45**，1081(1972).
26) B.U.Kaczmar and S.Traser, *Makromol. Chem.*, **177**, 1981(1976).
27) T.Y.Fu and H.Morawetz, *J. Biol. Chem.*, **251**, 2083(1976).
28) T.Ito, T.Otsu and M. Imoto, *J, Polym. Sci.*, *B*, **4**, 81(1966).
29) K.Plochocka and T.J.Wojnarowski, *Eur. Polym. J.*, **7**, 797(1971).
30) Y. Iwakura. F. Toda and H. Suzuki, *J. Org. Chem.*, **32**, 440(1967).
31) H.G. Batz and J.Koldehoff, *Makromol. Chem.*, **177**, 683(1976).
32) 香西保明，池田能幸，藤井　茂，高分子化学，**30**，99(1973).
33) 池田能幸，上野邦弘，吉田　肇，香西保明，高分子論文集，**38**，515(1981).
34) 大津隆行，伊藤俊男，井本　稔，工業化学雑誌，**69**，986(1966).

35) 横田健二，今村多恵，石井義朗，工業化学雑誌，**68**，2280(1965)；横田健二，織田純一郎，工業化学雑誌，**73**，224(1970).

36) Y.Kiuchi and Y.Yamada, *J. Sci, Hiroshima Univ.*, **A21**, 143(1957).

37) 池田能幸，西村和雄，河田政広，香西保明，高分子論文集，**38**，781(1981).

38) 池田能幸，村上慎次，香西保明，高分子論文集，**39**，435(1982).

39) T.Otsu, B.Yamada, T.Mori and M. Inoue, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **13**, 505(1975).

40) Y. Imoto, S. Choe, *J. Polym. Sci.*, **15**, 485(1955).

41) 林　晃一郎，岡村誠三，高分子化学，**11**，59(1954).

42) 松本恒隆，大久保政芳，尾上　勧，高分子論文集，**32**，162(1975).

43) 周　廣福，高分子化学，**29**，225(1972).

44) H.Morawetz and E. Sammak, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1357(1957).

第3章　アクリロイル系アミノ酸の天然ゴムへのグラフト重合

緒　　言

高分子の改質の点からもグラフトポリマーは，幹ポリマーと枝ポリマーの性質の相違，幹，枝ポリマーの重合度，枝の数および位置などの諸条件により物性が変化すると考えられ，それゆえ，グラフトポリマーの構造と物性の関係が明らかにされるならば目的にあったグラフトポリマーを合成することが出来るところから，近年この方面の研究も盛んに行なわれている。しかし，天然ゴムならびにその誘導体に対するグラフト重合はあまり数多くはない。

古くは，天然ゴムまたはゴムラテックスとアクリロニトリルとのグラフト重合に関して，Bloomfield[1]ら，Watson[2]ら，国沢[3]ら，香西[4]などにより検討されている。国沢らは天然ゴムの溶液中でアクリロニトリルを重合させ，含窒素量4.65％以下のグラフト重合物を合成，また，ゴムラテックスとアクリロニトリルを過硫酸カリウムを触媒とし，乳化重合を行い含窒素10.25％以下のグラフト重合物を合成している。さらにこれらのグラフト重合物を加硫して，その物理的性質を測定しＮＢＲに匹敵し，十分実用に耐えるものであると報告している。また香西は，天然ゴムへのアクリロニトリルのグラフト重合の条件を詳細に検討し，ゴムの素練り度および濃度が高いほど，また開始剤およびアクリロニトリルの添加量が多いほど，さらに重合温度が高く，そして重合時間が長くなるほどグラフト重合は起こり易いとしており，得られたグラフトポリマー中，窒素含有量１０％前後のものがゴムとアクリロニトリルのグラフト重合物として顕著な性質を示し，弾性は乏しいが硬く強靱で耐油耐溶媒性がかなり認められるとしている。

そこで本章においては，天然ゴムの改質を目的として，第１章，第２章においてそのラジカル重合が検討された，メタクリロイルグリシン，メタクリロイルグルタミン酸，アクリロイル－β－アラニン，アクリロイル－γ－アミノ酪酸，アクリロイル－ε－アミノカプロン酸などのアクリロイル系アミノ酸，ならびにそのエステルの天然ゴムへのグラフト重合を各種条件のもとで検討し，

その様相を明らかにするとともに，得られたグラフトポリマーの物性についても調べた。

第１節　アクリル酸およびメタクリル酸の天然ゴムへのグラフト重合

１．１　緒　　言

天然ゴムへのアクリロイル系アミノ酸のグラフト重合を試みるにあたって，それとの比較の基礎となるアクリル酸およびメタクリル酸の天然ゴムへのグラフト重合について，開始剤ならびにモノマー濃度，重合温度，重合時間などの影響を検討した。さらに，得られたグラフトポリマーの性質を若干調べた。

１．２　実　　験

１．２．１　試　　料

天然ゴムは素練りしたスモークドシートで分子量１５万のものである。モノマーであるアクリル酸およびメタクリル酸，開始剤であるＢＰＯ，ＡＩＢＮ，ならびに溶媒はすべて常法により精製した。

１．２．２　重 合 方 法

共栓三角フラスコに所定量のゴムと溶媒を加え，５０℃前後に加温し溶解後，冷却し開始剤とモノマーを加え窒素置換し，密栓し恒温器中で加熱重合させた。この時反応系の溶液粘度は初期に幾分低下し，その後上昇して溶液全体がゲル化した。一定時間後冷却し，沈澱剤として，アクリル酸の場合はメタノールを，メタクリル酸の場合はアセトンを使用し，ポリマーを沈澱させた。

１．２．３　グラフトポリマーの単離

乾燥，秤量後の試料をソックスレー抽出器により，抽出溶媒として，アクリル酸の場合は水を，メタクリル酸の場合はメタノールを使用して２０時間抽出

してホモポリマーを除去し，減圧下真空乾燥したものをグラフトポリマーとした。なお，グラフト用語の定義は次に示す通りである。

$$\text{全重合率}(\%) = \frac{\text{モノマーの全重合量}}{\text{モノマーの重量}} \times 100$$

$$\text{グラフト率}(\%) = \frac{\text{グラフトしたモノマーの重量}}{\text{ゴムの重量}} \times 100$$

$$\text{グラフト効率}(\%) = \frac{\text{グラフトしたモノマーの重量}}{\text{モノマーの全重合量}} \times 100$$

$$\text{グラフト重合率}(\%) = \frac{\text{グラフトしたモノマーの重量}}{\text{モノマーの重量}} \times 100$$

1．2．4　グラフトポリマーの膨潤度ならびに溶解率の測定

グラフトポリマーの膨潤度[5)]ならびに溶解率[6)]はそれぞれ次式により求めた。

$$\text{膨潤度} = \frac{\text{膨潤試料の重量} - \text{膨潤後乾燥した試料の重量}}{\text{膨潤後乾燥した試料の重量}}$$

$$\text{溶解率}(\%) = \frac{\text{浸せき前の試料の重量} - \text{浸せき後乾燥した試料の重量}}{\text{浸せき前の試料の重量}} \times 100$$

1．3　結果と考察

1．3．1　天然ゴムへのアクリル酸のグラフト重合

1．3．1．1　開始剤濃度の影響

開始剤としてＢＰＯおよびＡＩＢＮを使用し，その濃度の重合に及ぼす影響

について検討した。重合条件ならびに得られた結果を表１３に示す。

Table 13. Effect of concentration of initiator

Conditions: [NR], 0.01 mol; [AA], 0.01 mol; Toluene, 20 cc; 80°C; 3 hr.

Initiator	(mmol/l)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Persentage of grafting (%)
BPO	0.625	12.5	13.2	100.0	12.5
	1.25	51.4	52.9	97.3	50.0
	2.50	75.0	76.5	96.3	72.2
	5.00	86.1	90.4	99.3	85.4
	7.50	92.4	95.6	98.8	90.3
AIBN	0.625	48.6	47.0	91.4	44.4
	1.25	75.0	76.5	96.3	72.2
	2.50	90.3	88.2	90.8	83.3
	5.00	87.5	91.9	99.2	86.8
	7.50	92.4	90.9	93.8	86.1

全重合率，グラフト率およびグラフト重合率はＢＰＯを使用の場合は 5.0×10^{-3} mol／l 以上，ＡＩＢＮを使用の場合は 2.5×10^{-3} mol／l 以上において８５％以上の値を示し，グラフト効率は開始剤濃度に無関係にしてきわめて高く９５％以上の値を示す。したがって，このグラフト重合には開始剤としてＢＰＯとＡＩＢＮがともに有効である。

１．３．１．２　重合時間の影響

表１４にグラフト率を示した。重合時間の増大とともに高くなっているが，大体３時間程度から平衡状態を示す。しかし，アクリル酸量を増すほどその平衡値は高い。

Table 14. Effect of grafting time on grafting

Conditions: [NR], 0.01 mol; [Initiator], 2.5 mmol/l; Toluene, 20 cc; 80°C.

NR : AA (mol ratio)	Initiator	Time (hr)	Grafting (%)
1 : 1	BPO	1	8.1
		2	54.4
		3	76.5
		4	84.0
		5	87.5
1 : 1.5	AIBN	1	60.3
		2	133.8
		3	140.0
		4	141.9
		5	141.9
1 : 3	AIBN	0.75	232.4
		2	308.1
		3	294.9
		4	300.0
		5	300.0

図62, 63, 64 に表14で示したと同一重合条件下における全重合率, グラフト効率およびグラフト重合率をゴムに対するアクリル酸のモル比別に表わした。全重合率およびグラフト重合率はいずれのモル比の場合も同様な関係を示し, 重合時間に比例して増大する。しかし, アクリル酸量を増大するほど短時間内で一定値をとる傾向にある。

グラフト効率は重合初期においては低いが時間を延長すると, モル比に全く無関係に一定の95%を示す。したがって, グラフト効率はモノマー量に依存しないようである。

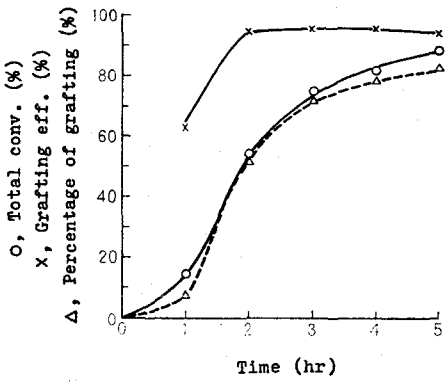


Fig. 62. Effect of grafting time on total conversion, grafting efficiency and percentage of grafting. (mol ratio; NR : AA = 1 : 1)

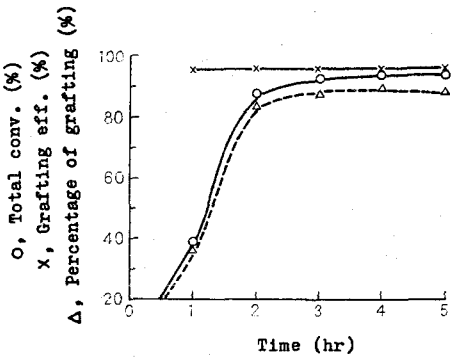


Fig. 63. Effect of grafting time on total conversion, grafting efficiency and percentage of grafting. (mol ratio; NR : AA = 1 : 1.5)

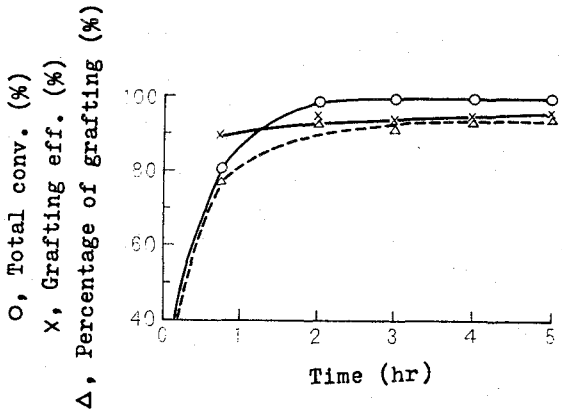


Fig. 64. Effect of grafting time on total conversion, grafting efficiency and percentage of grafting. (mol ratio; NR : AA = 1 : 3)

1. 3. 1. 3　モノマー濃度の影響

ゴム0.01mol（0.68g）につき，モノマー（アクリル酸）0.005～0.05molにわたって重合させた。その結果を表15に重合条件ならびにグラフト率を，そのほかの結果を図65に示す。

Table 15. Effect of concentration of acrylic acid on grafting

Conditions: [NR], 0.01 mol; [BPO], 2.5 mmol/l; Toluene, 20 cc; 3 hr.

Monomer concentration (mol)	Grafting (%)
0.005	29.6
0.010	76.5
0.015	140.4
0.020	197.8
0.030	306.6
0.050	414.7

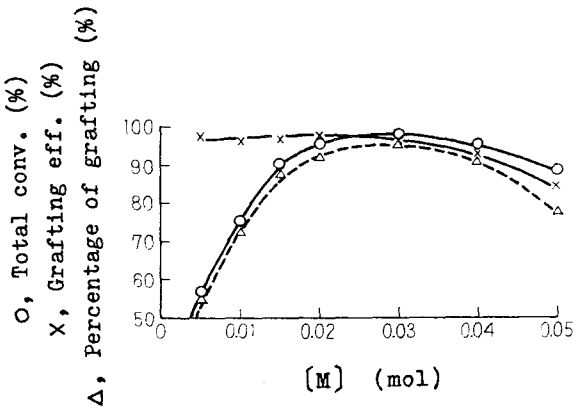


Fig. 65. Effect of concentration of acrylic acid on total conversion, grafting efficiency and percentage of grafting.

グラフト率はモノマー濃度の上昇に伴い急激に増加しているが，全重合率およびグラフト重合率は極大値をもつ曲線が得られ，そして低濃度ではきわめて反応が遅い，グラフト効率はごく高モノマー濃度の部分を除いてはモノマー濃度に無関係である。

1．3．1．4　重合液量の影響

これまではすべてトルエンを溶媒とし，重合液量を２０cc に調整して重合させた結果である。ここで，その液量を変化させて検討した。その結果を表１６に示す。

Table 16. Effect of amount solvent

Conditions: [NR], 0.01 mol; [AA], 0.015 mol; [AIBN], 2.5 mmol/l; 80°C; 3 hr.

Amount of solvent (cc)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
15	98.1	150.1	96.2	94.4
20	92.1	140.0	95.5	88.0
30	88.9	140.0	99.0	88.0
40	87.0	130.1	94.1	81.9
50	82.4	125.5	94.4	77.8

全重合率，グラフト率およびグラフト重合率は重合液量の増大に伴ってわずかではあるが逐次低下する。しかし，グラフト効率は９４％以上を示し，液量には無関係である。

1．3．1．5　重合温度の影響

これまではすべて重合温度８０℃における結果である。ここで，それ以下またはそれ以上の温度で検討した。その結果を表１７に示す。

重合温度６０℃では重合に長時間を必要とすることが予想される。重合温度１００℃では重合は短時間で完結するようであるが，重合温度８０℃の場合よりグラフト結果は劣る。したがって，重合温度は８０℃付近が最も適当であると考えられる。

以上重合に及ぼすそれぞれの因子について述べたが，アクリル酸は天然ゴムへ容易にグラフト重合するようである。

Table 17. Effect of grafting temperature

Conditions: [NR], 0.01 mol; [AA], 0.015 mol; [AIBN], 2.5 mmol/l; Toluene 20 cc.

Grafting temp. (°C)	Time (hr)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
60	15	38.9	55.9	90.5	35.2
80	1	39.8	60.3	95.3	38.0
	2	87.5	133.8	96.3	84.3
	3	92.1	140.0	95.5	88.0
100	0.5	75.5	110.0	92.0	69.4
	1	86.1	125.0	91.4	78.7
	3	95.4	130.9	86.4	82.4

1. 3. 2 天然ゴムへのメタクリル酸のグラフト重合

1. 3. 2. 1 開始剤濃度の影響

開始剤濃度の重合に及ぼす影響について，得られた結果を表１８に示す。

Table 18. Effect of concentration of initiator

Conditions: [NR], 0.01 mol; [MAA], 0.01 mol; Toluene, 20 cc; 80°C; 3 hr.

Initiator	(mmol/l)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
BPO	0.625	0	0	0	0
	1.25	37.2	26.5	45.5	11.6
	2.50	82.6	58.8	56.3	46.5
	5.00	89.6	64.7	57.2	51.1
	7.50	90.7	67.6	59.0	53.4
AIBN	0.625	45.3	14.7	25.6	11.6
	1.25	87.2	36.8	34.2	29.0
	2.50	84.9	38.2	34.7	30.2
	5.00	89.4	27.9	24.7	22.1
	7.50	86.0	19.1	17.6	15.1

全重合率８０％以上を示す開始剤濃度はＢＰＯでは 2.5×10^{-3} mol／l 以上，またＡＩＢＮでは 1.25×10^{-3} mol／l 以上を使用した場合である。グラフト率，グラフト効率およびグラフト重合率はＢＰＯの場合はその濃度の増大に伴って上昇する。しかし，ＡＩＢＮの場合はその濃度が 2.5×10^{-3} mol／l で極大値をとる。そして，それらの値は一般にＢＰＯの場合より低い。したがって，この重合においては開始剤としてＡＩＢＮよりＢＰＯが有効であり，以下の実験はＢＰＯを使用することにした。

1．3．2．2　重合時間の影響

重合時間の重合に及ぼす影響について，その重合条件ならびに，得られた結果の一部を表１９に，またそのほかの主要な結果を図６６，６７に示す。

グラフト率は重合時間の延長とともに増大し，ゴム：メタクリル酸のモル比１：１では３時間から，またモル比１：３では２時間からほぼ平衡状態をとり，そしてその値は後者が高い。全重合率はゴム：メタクリル酸のモル比が１：１では４時間以上，１：３では２時間以上の重合において大体９５％以上の値を示す。グラフト重合率もまた同様な関係を示し，重合時間２時間以後一定の値

Table 19. Effect of grafting time on grafting

Conditions: [NR], 0.01 mol; [BPO], 2.5 mmol/l; Toluene, 20 cc; 80°C.

NR : MAA (mol ratio)	Time (hr)	Grafting (%)
1 : 1	1	8.8
	2	39.7
	3	58.8
	4	57.4
	5	54.4
1 : 3	1	17.6
	2	219.1
	3	229.4
	4	230.6
	5	240.1

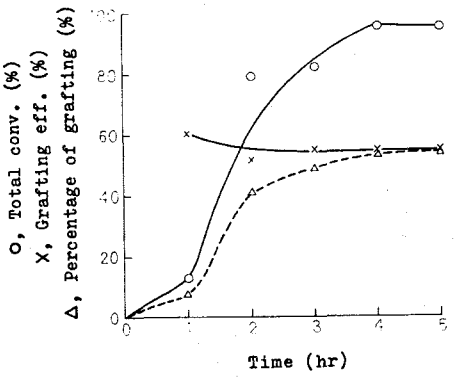


Fig. 66. Effect of grafting time on total conversion, grafting efficiency and percentage of grafting. (mol ratio; NR : MAA 1 : 1)

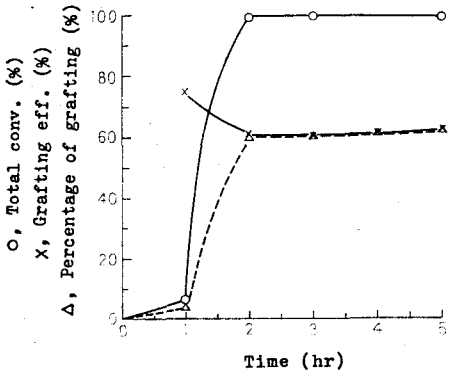


Fig. 67. Effect of grafting time on total conversion, grafting efficiency and percentage of grafting. (mol ratio; NR : MAA 1 : 3)

をとり，ゴム：メタクリル酸のモル比１：１よりも１：３の場合が高い。グラフト効率は重合時間の極めて短かいところ以外では２時間以後一定の値をとり，グラフト率およびグラフト重合率と同様にゴム：メタクリル酸のモル比１：３の場合が高い。したがって，モノマー濃度の影響はきわめて大きいことが予想され，さらに検討することにした。

1．3．2．3　モノマー濃度の影響

ゴム 0.01 mol（0.68 g）につき，モノマー（メタクリル酸）0.005～0.05 mol にわたって重合させた。その結果を表２０に重合条件ならびにグラフト率を，そのほかの結果を図６８に示す。

グラフト率はモノマー濃度と共に急激に増加するが，グラフト重合率は極大値をもつ曲線が得られる。全重合率およびグラフト効率はごく低濃度のほかは大体モノマー濃度に無関係にして，前者は９８％，後者は６０％の一定値をとる。したがって，先のアクリル酸の場合に比較すると全重合率とグラフト効率においてその傾向が異なり，そして全重合率以外の値はすべて低い。

Table 20. Effect of concentration of methacrylic acid on grafting

Conditions: [NR], 0.01 mol; [BPO], 2.5 mmol/l; Toluene, 20 cc; 80°C; 3 hr.

Monomer concentration (mol)	Grafting (%)
0.005	23.5
0.010	58.8
0.015	92.6
0.020	167.7
0.030	229.4
0.050	270.5

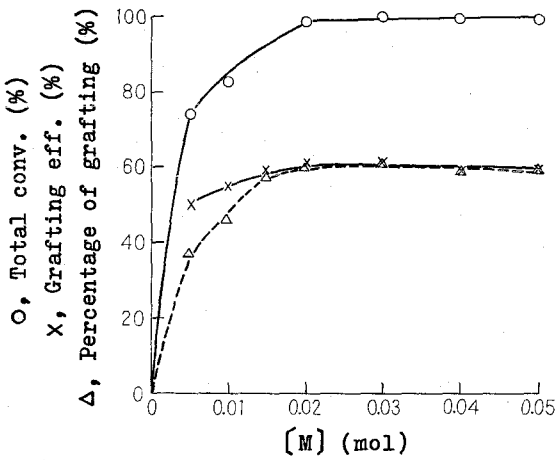


Fig. 68. Effect of monomer concentration on total conversion, grafting efficency and percentage of grafting.

1. 3. 2. 4 重合液量の影響

これまではすべてトルエンを溶媒として，重合液量を20cc に調整し重合させた結果である。ここで，その液量の影響を調べた。その結果を表21に示す。

グラフト率，グラフト効率およびグラフト重合率は重合液量の増大に伴って

Table 21. Effect of amount of solvent

Conditions: [NR], 0.01 mol; [MAA], 0.01 mol; [BPO], 2.5 mmol/l; 80°C; 3 hr.

Amount of solvent (cc)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
15	100	72.1	57.0	57.0
20	82.6	58.8	56.3	46.5
30	89.5	44.2	39.0	34.5
40	95.3	39.8	33.0	31.4
50	77.9	25.0	25.4	19.6

逐次低下する。したがって，先のアクリル酸の場合と比較して異なるのは特にグラフト効率が重合液量の増大に伴って低下することである。

1．3．2．5　重合温度の影響

重合温度を６０，８０，１００℃と変化させ，その影響について調べた。その結果を表２２に示す。

Table 22. Effect of grafting temperature

Conditions: [NR], 0.01 mol; [MAA], 0.01 mol; [BPO], 2.5 mmol/l; Toluene 20 cc.

Grafting temp. (°C)	Time (hr)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
60	72	83.7	75.0	70.8	59.3
80	3	82.6	58.8	56.3	46.5
	0.5	30.2	23.5	61.5	18.6
100	1	95.3	61.8	51.2	48.8
	2	97.6	51.5	41.7	40.7

重合温度６０℃では重合に長時間を必要とする。しかし，重合温度が８０℃さらに，１００℃になると短時間で重合は起こるが，グラフト結果は重合温度

６０℃の場合と比較してやや劣る。

以上のメタクリル酸の天然ゴムへのグラフト重合は先のアクリル酸のそれよりもグラフト化は起こりにくいようである。

1．3．3　グラフトポリマーの性質

1.3.1 および 1.3.2 の実験で得られたグラフト率を異にするグラフトポリマーをベンゼン，水およびエタノール中に２０時間浸せきした際の膨潤度と溶解率を求め，その結果を表２３に示す。

Table 23. Effect of grafting on degree of swelling and on solubility
Steeping temp., 25~28°C; Steeping time, 20 hr.

Graft polymer	Grafting (%)	Benzene		Water		Ethanol	
		Degree of swelling	Solubility (%)	Degree of swelling	Solubility (%)	Degree of swelling	Solubility (%)
Graft polymer of AA	13.2	7.43	53.3	–	–	–	–
	29.4	–	–	0.20	0	0.80	0
	54.4	1.23	26.6	–	–	–	–
	76.5	–	–	0.50	0	1.10	0
	95.6	0.75	6.6	–	–	1.33	0
	150.0	–	–	0.77	0	2.17	0
	232.4	0.40	0	–	–	–	–
	306.6	–	–	1.17	1.8	4.83	0
	417.7	–	–	1.69	3.3	5.13	0
Graft polymer of MAA	8.8	4.11	40.0	–	–	–	–
	17.6	–	–	–	–	1.10	–
	25.0	2.50	16.6	0.77	0	–	–
	44.2	–	–	–	–	4.47	0
	54.4	1.73	1.7	1.03	0	–	–
	72.1	–	–	–	1.6	5.53	0
	92.6	1.27	0	2.43	3.3	–	–
	167.6	–	–	3.94	6.5	7.63	0
	229.4	–	–	5.36	–	–	–
	270.5	1.27	0	–	–	11.10	3.3

膨潤度および溶解率はグラフト率の高いポリマーほどベンゼン中では小さく，水およびエタノール中では大きい。この傾向をアクリル酸グラフトポリマーとメタクリル酸グラフトポリマーについて比較すると，膨潤度はグラフト率の上昇に伴いメタクリル酸グラフトポリマーの方が緩慢な低下を示し，水およびエタノール中ではアクリル酸グラフトポリマーの方が逆に緩慢な上昇を示す。ま

た，溶解率はベンゼン中では同一グラフト率を示すポリマーの比較からアクリル酸グラフトポリマーの方が大きく，水およびエタノール中でグラフト率がきわめて高いポリマーのみにおいてわずか認められる。メタクリル酸グラフトポリマーの方が顕著である。このような相違が起こる理由はゴム炭化水素の疎水性とゴムにグラフトしたアクリル酸またはメタクリル酸のポリマーの親水性に基因するものと考えられる。

なお，グラフトポリマーの外観的な性状は両者ともグラフト率の低いものはゴム弾性を残すが，グラフト率が高くなると弾性が乏しく強靱な塊状体となる。

第2節　メタクリロイルグリシンおよびそのエステルの天然ゴムへのグラフト重合

2．1　緒　　言

天然ゴムの改質を目的とし，アミノ酸またはペプチドを導入した天然ゴムまたはポリイソプレンの合成を意図し，ここではアミノ酸を間接的に導入するグラフト重合法により，メタクリロイルグリシンおよびそのエステルの天然ゴムへのグラフト重合を，第1節と同様に各種条件下で検討した。さらに得られたグラフトポリマーの物性についても若干調べた。

2．2　実　　験

2．2．1　試　　料

天然ゴムはスモークドシートを素練りして使用した。メタクリロイルグリシン（M−Gly）は第1章で述べた通りに合成した。メタクリロイルグリシンエステル（M−Gly−OR）は迫田[7]らがアクリロイル−α−アミノ酸メチルエステルを合成した方法を適用した。メタクリロイルグリシンメチルエステル（M−Gly−OMe）は136〜139℃／11〜13mm Hgの留分を，メタクリロイルグリシンエチルエステル（M−Gly−OEt）は148〜149℃／15mm Hg の留分を，さらにメタクリロイルグリシンプロピルエステル（M−Gly−

OPr）は116～117℃／2 mm Hg の留分を使用した。

その他使用した試料はこれまでと同様にして精製した。

2．2．2　重合方法およびグラフトポリマーの単離

重合法は第1節と同様である。重合後の操作は，M−Glyを用いた場合はポリマーをメタールで沈澱させ，M−Gly−OR を用いた場合はポリマーをアセトンで沈澱させた。グラフトポリマーの単離は，前者では温水を，後者ではメタノールでそれぞれ24時間抽出してホモポリマーを除去した。

2．2．3　グラフトポリマーの膨潤度およびかたさの測定

膨潤度は第1節と同一方法で求め，かたさはショアかたさ計によった。

2．3　結果と考察

2．3．1　天然ゴムへのメタクリロイルグリシンのグラフト重合

2．3．1．1　重合溶媒組成の検討

ゴムとM−Glyの適当な単一溶媒が見当らないので，トルエン−ジオキサン系を使用し，その組成比の検討を行った。その結果は表24に示す実験範囲内ではトルエン−ジオキサン1：1付近が適当であると思われる。したがって，

Table 24. Effect of graft solvent composition

Conditions: [NR], 0.01 mol(MW, 150000);
[M-Gly], 0.01 mol; [BPO], 1.6 mmol/l;
Solvent, 30 cc; 80°C; 4hr.

Solvent composition (Toluene : Dioxane)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
2 : 1	89.9	60.4	32.0	28.7
1 : 1	93.7	62.5	31.7	29.7
1 : 2	83.2	53.2	30.4	25.3

以下の実験はその１：１で検討した。

2．3．1．2　ゴム分子量の影響

素練り時間を変えてゴム分子量を約9，17，および２５万の３種に調製し，分子量の相違がグラフト重合に及ぼす影響を調べた。

その結果は表２５からわかるように，この分子量範囲内においては，その相

Table 25. Effect of molecular weight of natural rubber

Conditions: [NR], 0.01 mol; [M-Gly], 0.01 mol; [BPO], 1.6 mmol/l; Soluvent, 30 cc (Toluene : Dioxane= 1 : 1); 80°C; 4hr.

MW of NR	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
90,000	96.1	63.2	31.3	30.1
170,000	95.8	62.8	31.2	29.9
250,000	95.5	62.4	30.9	29.7

違による顕著な影響はほとんど認められなかった。したがって，以下の実験は分子量約１５万の素練りゴムを使用した。

2．3．1．3　重合液量の影響

トルエン－ジオキサン混合液量の影響について，開始剤としてＢＰＯおよびＡＩＢＮの両者について検討した。その結果を表２６に示す。

開始剤としては，ＢＰＯがＡＩＢＮより有効であり，そして重合液量は少ないほど，すなわち，ゴム濃度が高いほどグラフト結果は良好である。しかし実験操作上から，以下の実験は重合液量を３０ cc で行った。

Table 26. Effect of amount of solvent

Conditions: [NR], 0.01 mol; [M-Gly], 0.01 mol;
[I], 1.6 mmol/l; Solvent, Toluene: Dioxane=1:1
80°C; 4 hr.

Initiator	Amount of solvent (cc)	Concentration of NR (%)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
BPO	10	6.80	93.0	83.8	42.9	39.9
	20	3.40	92.3	66.2	34.1	31.5
	30	2.27	93.7	62.5	31.7	29.7
	40	1.70	91.6	47.1	24.4	22.4
	50	1.36	81.8	32.4	18.8	15.4
AIBN	10	6.80	99.3	21.7	7.8	7.8
	20	3.40	95.9	17.8	8.2	7.8
	30	2.27	93.4	14.7	7.5	7.0
	40	1.70	84.6	10.7	5.9	4.9
	50	1.36	50.2	8.5	8.1	4.1

2. 3. 1. 4 重合温度の影響

重合温度の影響について，６０，８０および１００℃で検討した。その結果は表２７からわかるように，６０℃においてはグラフト率，グラフト効率およびグラフト重合率が８０℃および１００℃での結果，比較して共に良好であるが，はなはだ長時間の重合を必要とする。１００℃では短時間に全重合率９８％を示すが，グラフト化は起こりにくいようである。

Table 27. Effect of grafting temperature

Conditions: [NR], 0.01 mol; [M-Gly], 0.01 mol;
[BPO], 1.6 mmol/l; Solvent, 30 cc
(Toluene : Dioxane = 1 : 1)

Temp. (°C)	Time (hr)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
60	12	57.8	55.2	43.7	26.3
	24	93.7	89.7	45.5	42.7
80	4	94.8	63.7	32.0	30.3
100	1	98.0	11.3	5.5	5.4

2. 3. 1. 5　モノマー濃度の影響

ゴム0.01mol，重合液量30ccに限定し，M−Gly量のみを変化させて重合した。その結果，重合条件ならびにグラフト率を表28に，全重合率，グラフト効率およびグラフト重合率を図69，70に示す。

Table 28. Effect of monomer concentration

Conditions: [NR], 0.01 mol; [I], 1.6 mmol/l
Solvent, 30 cc (Toluene : Dioxane = 1 : 1)

M-Gly (mol)	Initiator	Temp. (°C)	Time (hr)	Grafting (%)
0.0025	BPO	60	18	26.3
0.005	"	60	18	41.0
0.010	"	60	18	89.7
0.015	"	60	18	122.1
0.020	"	60	18	139.7
0.030	"	60	18	185.3
0.0025	"	80	4	18.9
0.005	"	80	4	29.4
0.010	"	80	4	63.1
0.015	"	80	4	88.9
0.020	"	80	4	11.8
0.030	"	80	4	131.9
0.005	AIBN	80	4	8.1
0.010	"	80	4	14.6
0.015	"	80	4	19.3
0.020	"	80	4	17.5
0.030	"	80	4	10.8

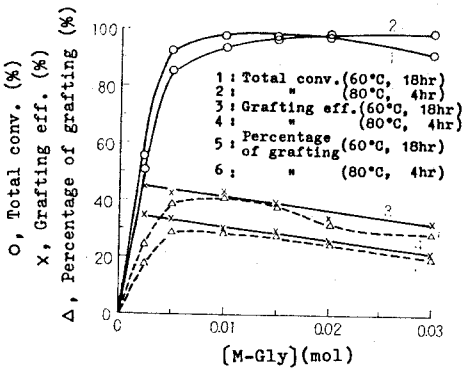


Fig. 69. Effect of monomer concentration (BPO).

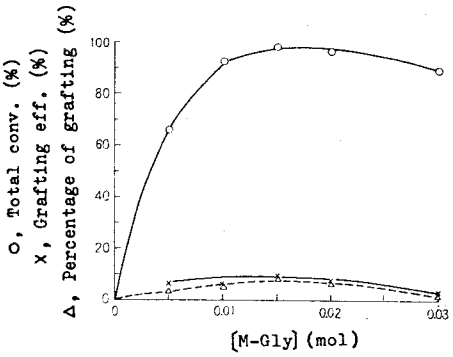


Fig. 70. Effect of monomer concentration (AIBN).

開始剤としてＢＰＯを使用した場合，グラフト結果は重合温度６０℃の場合が重合温度８０℃の場合よりわずかに良好である。しかし，長時間の重合を必要とする。このときモノマー濃度を増すに伴いグラフト率は上昇するが，グラフト効率は直線的に低下する。グラフト重合率はM−Ｇｌｙ 0.01mol 付近で極大を示し以後低下する。したがって，グラフト率を考え合せるとゴム 0.01mol に対してモノマー 0.015mol 付近が最も適当と考えられる。

なお，開始剤としてＡＩＢＮを使用した場合は全重合率は高いが，グラフト効率ははなはだ低い値しかとらない。したがって，ＡＩＢＮではモノマーの単独重合が起こりゴムへのグラフト化は起こりにくいと考えられる。

2．3．1．6　開始剤濃度の影響

ゴム 0.01 mol，M−Ｇｌｙ 0.015mol，重合液量３０ cc の一定条件で開始剤濃度の影響について検討した。その結果，開始剤としてＢＰＯを使用した場合を図７１に，ＡＩＢＮを使用した場合を図７２に示す。

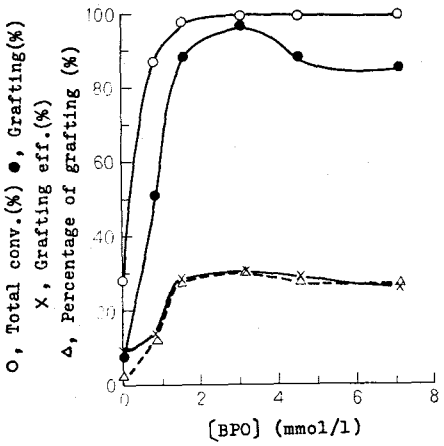


Fig. 71. Effect of concentration of BPO.

[NR], 0.01 mol; [M-Gly], 0.015 mol;
Solvent, 30 cc(Toluene : Dioxane = 1 : 1);
80°C; 4 hr.

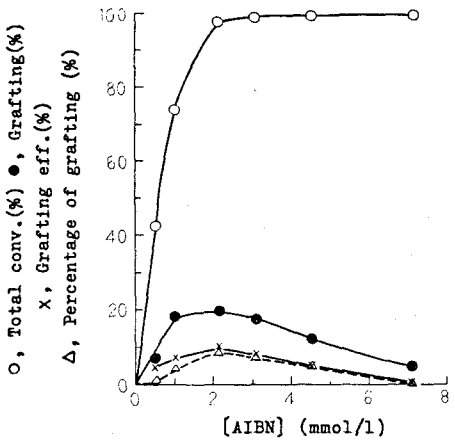


Fig. 72. Effect of concentration of AIBN.

[NR], 0.01 mol; [M-Gly], 0.015 mol;
Solvent, 30 cc(Toluene : Dioxane = 1 : 1);
80°C; 4 hr.

図７１からわかるように，全重合率はＢＰＯ濃度 1.6×10^{-3} mol／l 以上では約９８％の平衡状態を示すが，グラフト効率とグラフト重合率，特にグラフト率はＢＰＯ濃度 3.1×10^{-3} mol／l 付近において極大値をとる。また，図７２からわかるように，ＡＩＢＮ濃度 1.6×10^{-3} mol／l 付近でグラフト率，グラフト効率およびグラフト重合率は共に低いが極大値を示す。これは先のモノマー濃度の影響について検討した際に指摘したようにモノマーの単独重合が起こり易く，その傾向はとくに開始剤としてＡＩＢＮによる場合，その濃度が高いほど著しいようである。

２．３．１．７　重合時間の影響

これまでの実験結果から最も適当と考えられる重合条件，すなわちゴム 0.01 mol，M−Gly 0.015 mol，ＢＰＯ濃度 3.1×10^{-3} mol／l に限定し，重合温度８０℃で重合時間を１〜１０時間にわたって検討した。その結果を図７３に示す。

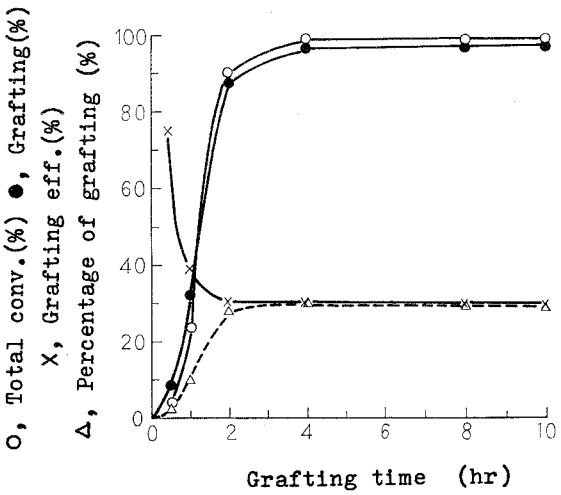


Fig. 73. Effect of grafting time.
[NR], 0.01 mol; [M-Gly], 0.015 mol;
[BPO], 3.1 mmol/l; Solvent, 30 cc
(Toluene : Dioxane = 1 : 1); 80°C.

全重合率，グラフト率およびグラフト重合率は重合初期においては重合時間に比例して増大する。しかし重合時間３時間後には平衡状態となる。グラフト効率は重合時間２時間まで急激に低下し，その後は一定の値約３０％を示す。

２．３．１．８　光照射によるグラフト重合

2.3.1.7の重合条件下で光照射によるグラフト重合を行い比較検討した。光源は超高圧グライター水銀灯（日本電池製HL−２５０型，２５０W）であり，２０ cm の距離から常温（２５〜２８℃）で照射した。その結果を図７４に示す。

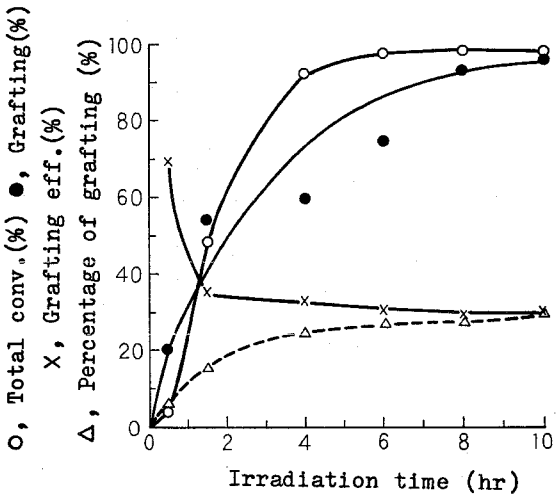


Fig. 74.　Effect of irradiation time.
[NR], 0.01 mol; [M-Gly], 0.015 mol;
[BPO], 3.1 mmol/l;　Solvent, 30 cc
(Toluene : Dioxane = 1 : 1).

全重合率，グラフト率およびグラフト重合率はともに照射時間に伴い上昇する。特にグラフト率が熱重合よりも高い。しかしグラフト効率は熱重合と同様で光照射初期において高い値を示すが，２時間後は約３０％の一定値をとる。

２．３．１．９　グラフトポリマーの性質

これまでの実験で得られたグラフト率を異にするグラフトポリマーについて若干の性質を調べた。

表２９に，水，エタノール，ベンゼン，四塩化炭素および石油ベンジンなどの各種溶媒中に常温（２０～２５℃）で３０時間浸せきした際の膨潤度を示す。

Table 29. Degree of swelling of graft polymer in various solvents
Steeping temp., 20－25°C; Steeping time, 30 hr.

Solvent	Grafting about 10 %	Grafting about 50 %	Grafting about 90 %	Grafting about 140 %
Water	0.43－0.45	2.78－2.85	3.27－3.31	5.44－5.48
Ethanol	0.11－0.12	0.17－0.18	0.20－0.22	0.24－0.26
Benzene	2.15－2.25	0.62－0.64	0.56－0.58	0.24－0.27
Tetrachloro methane	3.26－3.30	0.90－0.91	0.60－0.63	0.34－0.35
Petroleum benzene	0.70－0.72	0.24－0.26	0.20－0.24	0.14－0.16

水中ではグラフト率の高いものほど膨潤度が大きく，ベンゼン，四塩化炭素および石油ベンジン中では逆に小さい。

図７５に，水およびベンゼン中での浸せき時間に伴う膨潤度を示す。浸せき１０時間以降はほぼ平衡状態を示す。

図７６に，ベンゼン中でのグラフト率と溶解率の関係を示す。グラフト率の

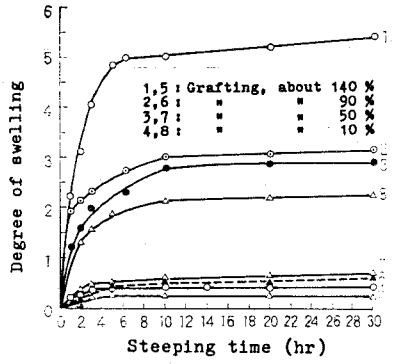


Fig. 75. Relation between degree of swelling and steeping time.
Steeping temp., 20－25°C;
○,⊙,●: Water; △,▲: Benzene.

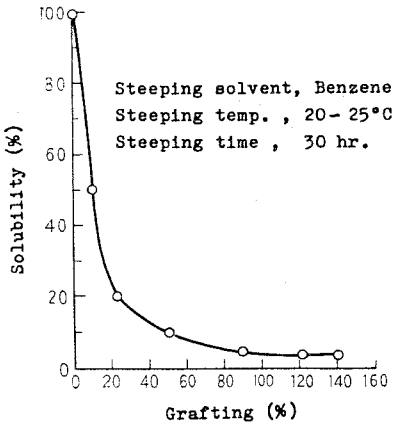


Fig. 76. Relation between solubility and grafting.

低いものはかなりベンゼンに溶けるが，グラフト率が高くなるにつれて溶解率は減少する。

さらに，グラフトポリマーのかたさをショアかたさ計で測定した。その結果は図７７に示すように，グラフト率が高いものほどかたさも大きいようである。

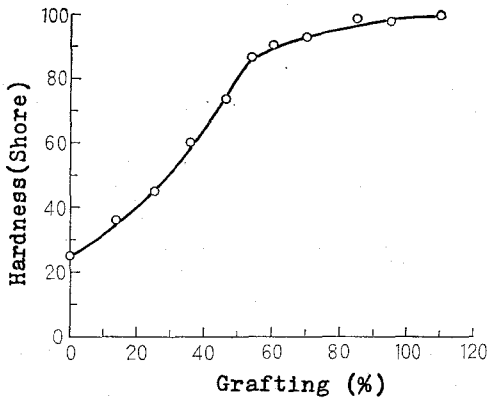


Fig. 77. Relation between hardness and grafting.

２．３．２　天然ゴムへのメタクリロイルグリシンエステルのグラフト重合

２．３．２．１　M−Gly−OMe のグラフト重合

ゴム 0.01 mol，M−Gly−OMe 0.015 mol，溶媒トルエン，重合温度８０℃，重合時間１２時間の条件下でＢＰＯ濃度を変えて重合させた。その結果を表３０に示す。

Table 30. Graft polymerization of M-Gly-OMe onto NR
Conditions: [NR], 0.01 mol; [M-Gly-OMe], 0.015 mol
Toluene, 20 cc.

BPO (mmol/l)	Temp (°C)	Time (hr)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
7.5	80	12	0	0	0	0
12.5	80	12	99.2	261.8	76.1	75.5
15.0	80	12	96.7	233.8	69.7	64.4
20.0	80	12	95.8	230.8	69.5	66.6
25.0	80	12	99.0	261.7	76.7	75.5
7.5	100	3	64.0	113.2	51.0	32.6
	100	5	88.6	192.6	62.7	55.6

ＢＰＯ濃度が低いとグラフト化は起こりにくいが，ＢＰＯ濃度を増すと高いグラフト率を示すようになる。グラフト効率はＢＰＯ濃度に無関係にして約７０％の値を示す。このとき重合温度を１００℃にすると，８０℃ではグラフト化が起こらなかったＢＰＯ濃度 7.5×10^{-3} mol／l においても３時間の重合でかなりのグラフト化が起こる。この結果は表３０に合わせて示した。

なお，同一条件下でＡＩＢＮを開始剤として検討したところ，結果は省略し結論のみを述べると，グラフト化は先のＭ−Ｇｌｙと同様で，はなはだ起こりにくく，ただ開始剤を極めて多量用いた場合のみグラフト率が高々６〜７％を示した。したがって，このグラフト重合においてもＡＩＢＮを開始剤として使用することは不適当のようである。

２．３．２．２　Ｍ−Ｇｌｙ−ＯＥｔおよびＭ−Ｇｌｙ−ＯＰｒのグラフト重合

開始剤としてＢＰＯを使用し，Ｍ−Ｇｌｙ−ＯＥｔおよびＭ−Ｇｌｙ−ＯＰｒのグラフト重合について検討した。その結果を表３１，３２に示す。

モノマーのエステル基の炭素数が大きくなるとグラフト重合は起こりにくくなり，ＢＰＯ濃度を増すか，重合温度を高める必要がある。

Table 31. Graft polymerization of M-Gly-OEt onto NR
Conditions: [NR], 0.01 mol; [M-Gly-OEt], 0.015 mol
Toluene, 20 cc; 100°C; 5 hr.

BPO (mmol/l)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
7.5	0	0	0	0
10.0	97.3	139.7	38.0	37.0
12.5	95.0	145.6	40.6	38.5
15.0	99.3	161.8	43.1	42.8
20.0	99.5	152.9	40.3	40.2
25.0	99.8	154.4	39.3	39.2

Table 32. Graft polymerization of M-Gly-OPr onto NR

Conditions: [NR], 0.01 mol; [M-Gly-OPr], 0.015 mol; Toluene, 20 cc; 100°C; 5 hr.

BPO (mmol/l)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
10	0	0	0	0
15	24.1	14.7	14.9	3.6
20	96.1	161.8	41.2	39.6
25	99.5	157.4	38.5	38.5

2. 3. 2. 3　グラフトポリマーの性質

先のM−Gly のグラフトポリマーと同様にメタノールおよびベンゼン中に浸せきして膨潤度と溶解率を求め，さらにグラフトポリマーのかたさおよび軟化温度を測定した。それらの結果をまとめて表３３に示す。

Table 33. Property of graft polymer

Steeping temp., 20 ~ 25°C; Steeping time, 20 hr.

Graft polymer		Degree of swelling		Solubility[1]	Hardness	Softing point
Monomer	Grafting(%)	Methanol	Benzene	(%)	(Shore)	(°C)
M-Gly-OMe	10.3	−	−	−	65	−
	54.4	−	−	8.1	78	165
	86.8	0.60	0.73	−	93	157
	192.6	2.00	0.48	2.0	95	158
M-Gly-OEt	139.7	2.33	1.93	2.3	65	130
	161.8	2.88	1.98	2.2	80	110
M-Gly-OPr	14.7	−	−	26.8	36	−
	67.6	1.73	4.90	4.0	64	78
	161.8	2.80	4.40	4.0	75	90

1). Solvent : Benzene

この実験結果のみでは不充分で明らかでないが，次のようなことが予想される。

グラフト率の高いものほど，膨潤度はメタノール中では大きく，ベンゼン中では小さくなる。また溶解率は小さくなり，かたさは大きくなる。そして軟化

温度が低下する。一方，グラフトしたモノマーのエステル基の炭素数が大きいものほど，膨潤度および溶解率は大きく，かたさは小さくなる。そして軟化温度が低下し，柔軟な外観的性状をもつようになる。

第３節　メタクリロイルグルタミン酸およびそのジエチルエステルの天然ゴムへのグラフト重合

３．１　緒　　言

前節において，主としてＢＰＯを開始剤として天然ゴムへのＭ−Ｇｌｙおよび Ｍ−Ｇｌｙ−ＯＭｅ，Ｍ−Ｇｌｙ−ＯＥｔ，Ｍ−Ｇｌｙ−ＯＰｒのグラフト重合を行い，重合に及ぼす諸因子の影響について検討した。ここでは，モノマーとしてジカルボン酸モノマーであるメタクリロイルグルタミン酸，そしてそのジエチルエステルを使用し，前節と同様に重合条件を検討し，さらに得られたグラフトポリマーの性質を若干調べた。

３．２　実　　験

３．２．１　試　　料

天然ゴムは素練りしたスモークドシート（分子量約１５万）を使用した。メタクリロイルグルタミン酸（Ｍ−Ｇｌｕ）は第１章のとおりに合成した。メタクリロイルグルタミン酸ジエチルエステル〔Ｍ−Ｇｌｕ−（ＯＥｔ）$_2$〕は第２節のＭ−Ｇｌｙ−ＯＲの合成と同様にして行い，無色針状結晶体を得た。mp５９〜６０℃。その他使用した開始剤，溶媒はこれまでと同様に精製した。

３．２．２　重合方法およびグラフトポリマーの単離ならびにグラフトポリマーの膨潤度とかたさの測定

重合法はこれまでと同様である。重合溶媒，ポリマーの沈澱，グラフトポリ

マーの単離およびグラフトポリマーの測定法は前節までと同一である。

3．3　結果と考察

3．3．1　天然ゴムへのM−Gluのグラフト重合

3．3．1．1　重合溶媒組成の検討

トルエン−ジオキサン混合溶媒を使用し，その組成比がグラフト重合に及ぼす影響について検討した。その結果，表34に示す実験範囲内では，先のM−Glyの場合とは幾分異なり，2：1〜3：1付近の組成のものが重合溶媒として最も適当であることがわかった。したがって，以下の実験は2：1で検討することにした。

Table 34. Effect of graft solvent composition

Conditions: [NR], 0.01 mol; [M-Gly], 0.01 mol; [BPO], 3.3 mmol/l; Solvent, 30 cc; 80°C; 4 hr.

Solvent composition (Toluene : Dioxane)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
1 : 2	86.8	81.3	29.6	25.7
1 : 1	91.7	95.6	33.0	30.2
2 : 1	95.2	149.6	49.7	47.3
3 : 1	80.8	142.8	55.8	45.2
5 : 1	82.6	80.3	30.7	25.4

3．3．1．2　開始剤濃度および溶媒量の影響

開始剤濃度の重合に及ぼす影響について実験した結果を図78に示す。

全重合率とグラフト率はBPO濃度0.83×10^{-3} mol／l 以上では平衡状態を示し，前者は97〜98％，後者は135〜140％の値をとる。また，グラフト効率とグラフト重合率はBPO濃度3.33×10^{-3} mol／l 付近においてピークを示し，前者は49.7％，後者は47.3％の値をとる。したがって，本実験条件下での最高BPO濃度は3.33×10^{-3} mol／l である。以下の実験はこの濃度で検討した。

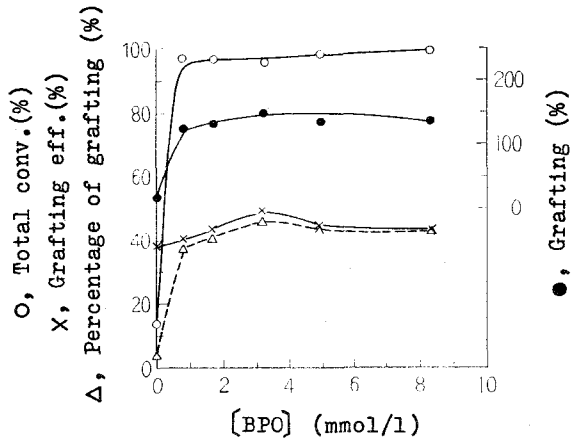


Fig. 78. Effect of concentration of BPO.
[NR], 0.01 mol; [M-Gly], 0.01 mol;
Solvent, 30 cc(Toluene : Dioxane = 2 : 1)
80°C; 4 hr.

溶媒量の影響については，ＢＰＯ濃度を一定にして，ゴムおよびモノマー濃度すなわち溶媒量を変化させ，８０℃，４時間重合させた。その結果を図７９に示す。このとき，溶媒量は少ないほど，すなわちゴムおよびモノマー温度が

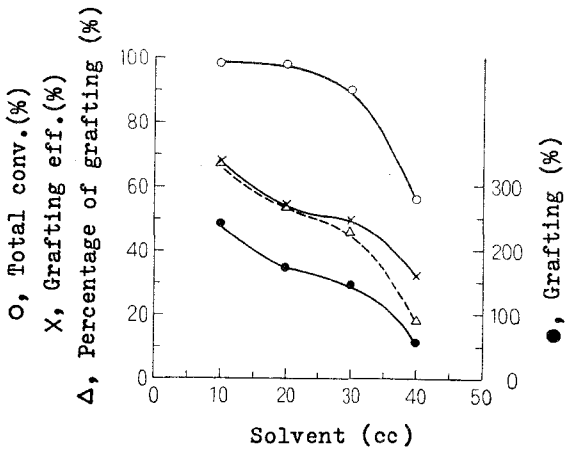


Fig. 79. Effect of amount of solvent.
[NR], 0.01 mol; [M-Glu], 0.01 mol;
[BPO], 3.3 mmol/l; 80°C; 4 hr;
Solvent, Toluene : Dioxane = 2 : 1.

高いほど良好なグラフト結果を与える。しかし，実験操作上の点で以下の実験は重合液量３０ cc（ゴム0.01 molにつき）で検討した。

3．3．1．3　モノマー濃度の影響

ゴム0.01 mol，重合液量３０ ccとし，M−Glu量のみを変化させて重合した。その結果を図８０に示す。全重合率はモノマー濃度0.01 mol以上では

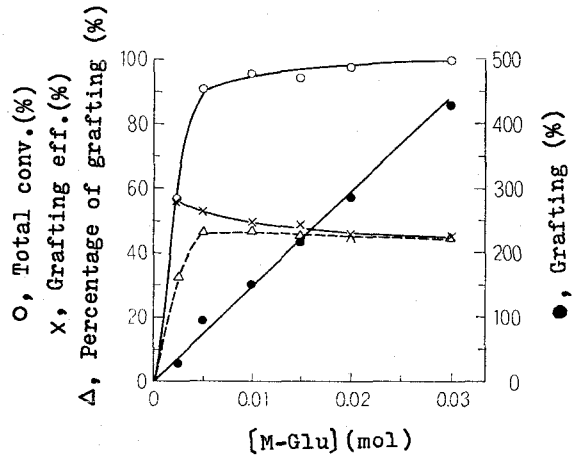


Fig. 80.　Effect of monomer concentration.
[NR], 0.01 mol; [BPO], 3.3 mmol/l;
Solvent, 30 cc(Toluene : Dioxane = 2 : 1);
80°C; 4 hr.

９５％の値を示す。モノマー濃度の上昇に伴いグラフト率は増大し，グラフト効率は僅かづつではあるが低下の傾向が見られる。しかし，大体４５〜５０％の値をとる。

3．3．1．4　重合温度および重合時間の影響

ゴム，モノマー，ＢＰＯおよび溶媒量を一定とし，重合温度の影響について６０，８０，１００℃ で4時間重合させた。その結果は表３５に示す。６０℃ではグラフト重合は起こり難いが，８０℃さらに１００℃ なると良好なグラフト結果を与える。したがって，つぎの重合時間の影響については，重合温度８０℃をとり，３０分から8時間にわたって検討した。その結果を図８１に示す。

Table 35. Effect of grafting temperature

Conditions: [NR], 0.01 mol; [M-Gly], 0.01 mol; [BPO], 3.3 mmol/l; Solvent, 30 cc; (Toluene : Dioxane = 2 : 1); 4 hr.

Temp. (°C)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
60	2.4	1.2	1.6	0.37
80	95.2	149.6	49.7	47.3
100	97.6	165.4	53.6	52.3

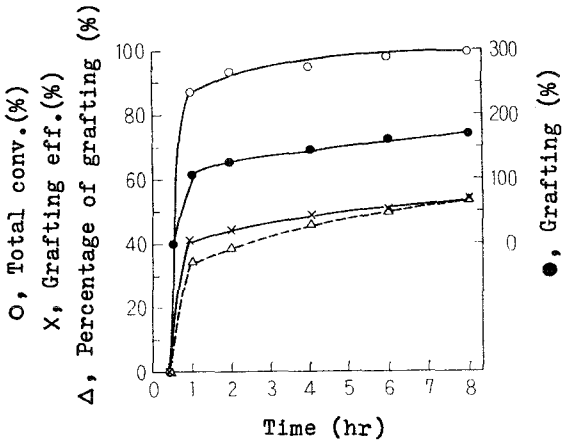


Fig. 81. Effect of grafting time.

[NR], 0.01 mol; [M-Glu], 0.01 mol; [BPO], 3.3 mmol/l; Solvent, 30 cc (Toluene : Dioxane = 2 : 1); 80°C.

グラフト重合は重合時間３０分以内では起こり難いが，それを過ぎると１時間内において急激に起こる。この事実は図８０の全重合率およびグラフト率から明らかである。この両値は重合時間１時間後は幾分上昇の傾向がみられるにすぎない。グラフト効率も同一傾向をとり，重合時間４時間以後大体５０％前後の値を示す。

3．3．2　天然ゴムへのM−Glu−(OEt)$_2$ のグラフト重合

重合溶媒としてトルエンを使用し，先のM−Gluの場合と同様に検討した。

3．3．2．1　開始剤濃度および重合液量の影響

開始剤としてのＢＰＯ濃度が重合に及ぼす影響について検討した。その結果を図８２に示す。本重合条件において，全重合率はＢＰＯ濃度0.625×10^{-2} mol／l 以上ではほとんど１００％の値を示す。グラフト率およびグラフト効

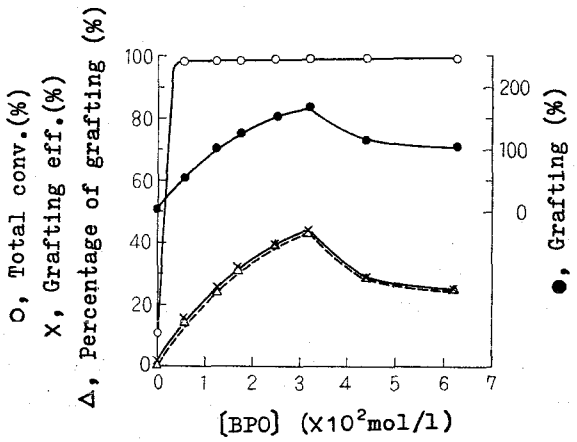


Fig. 82. Effect of concentration of BPO.
[NR], 5 mmol [M-Glu-(OEt)$_2$], 5 mmol;
Toluene, 8 cc; 100°C; 3 hr.

率はＢＰＯ濃度の増加に伴って上昇し3.125×10^{-2}mol／l 付近でピークの値，すなわちグラフト率１７０％，グラフト効率４２％を示し以後低下の傾向をたどる。このときの重合液量は図８３に示すように，トルエン８ cc 付近が最も良好なグラフト結果を与える。したがって，以下の実験は重合液量８ cc で検討することにした。

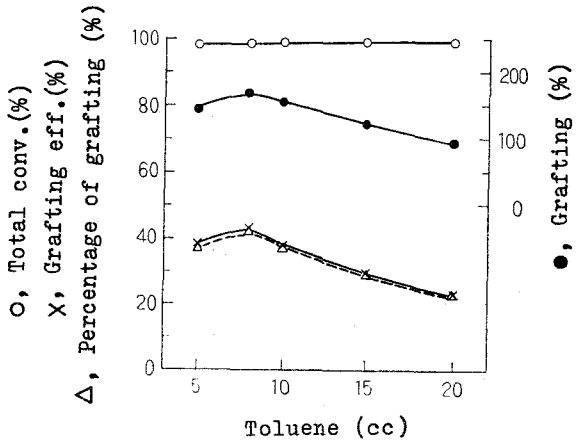


Fig. 83. Effect of amount of solvent.
〔NR〕, 5 mmol; 〔M-Glu-$(OEt)_2$〕, 5 mmol;
〔BPO〕, 31.2 mmol/l; 100°C; 3 hr.

3. 3. 2. 2 モノマー濃度の影響

モノマー濃度の重合に及ぼす影響について検討した。その結果を図８４に示す。モノマー濃度の増大は，M−Glu の場合と同様にグラフト率のみを著しく上昇させるが，グラフト効率はごく低濃度の場合を除いては約５０％である。

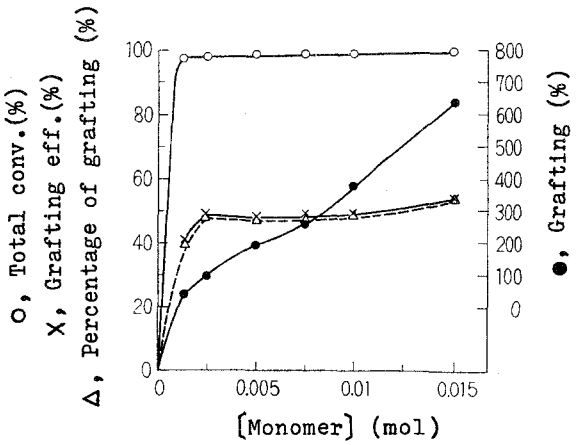


Fig. 84. Effect of monomer concentration.
〔NR〕, 5 mmol; 〔BPO〕, 31.2 mmol/l;
Toluene, 8 cc; 100°C; 3 hr.

3. 3. 2. 3　重合温度および重合時間の影響

重合温度の影響を60, 80, 100℃で検討した。その結果を表36に示す。

Table 36. Effect of grafting temperature

Conditions: [NR], 5 mmol; [M-Glu-$(OEt)_2$], 5 mmol; [BPO], 31.2 mmol/l; Toluene, 8 cc; 4 hr.

Temp. (°C)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
60	98.5	66.5	16.9	16.7
80	99.0	152.1	38.5	38.2
100	99.8	188.8	47.5	47.2

M−Gluの場合は80〜100℃が有効であったが，この場合は100℃であることがわかった。さらに，重合時間の影響について検討した結果を図85に示す。グラフト率およびグラフト効率は重合時間の延長に伴って増大するが，

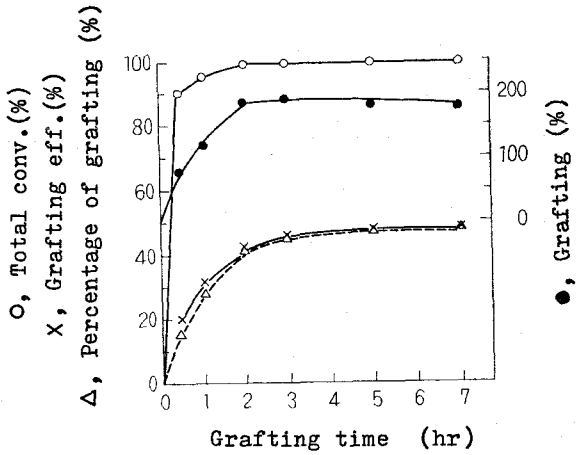


Fig. 85. Effect of grafting time.
[NR], 5 mmol; [M-Glu-$(OEt)_2$], 5 mmol; [BPO], 31.2 mmol/l; Toluene, 8 cc; 100°C.

大体2時間までに急増し，以後一定値をとる。このときのグラフト率180%，グラフト効率46%である。重合の誘導期は認められないようである。

以上のM−Glu−$(OEt)_2$のグラフト重合結果を先のM−Gluのそれと比較して，著しく異なる点は，重合温度とBPO濃度の影響であり，前者は

M−Gluの場合より高い重合温度が適当であり，後者は無開始剤においてもモノマーの重合のみは起こるがグラフト化は起こらない。グラフト化を進行させるには，M−Glu の場合よりも幾分多いめの開始剤を必要とすることである。

3．3．3　グラフトポリマーの性質

これまでの実験で得られたグラフト率を異にするM−GluおよびM−Glu−$(OEt)_2$ のグラフトポリマーについて，その性質を若干調べた。

まず，水，エタノール，ベンゼンおよび四塩化炭素などの各種溶媒中に常温（15〜20℃），30時間浸せきした後の膨潤度を測定した。その結果を表37に示す。

Table 37. Degree of swelling of graft polymer in various solvents
Steeping temp., 15 - 20°C; Steeping time, 30 hr.

Graft polymer of M-Glu :

Solvent	Degree of swelling[1]					
	Grafting about 20 %	Grafting 70-90 %	Grafting 120-140 %	Grafting 170-190 %	Grafting 220-240 %	Grafting about 400 %
Water	0.51	1.50	3.15	7.75	15.45	22.80
Ethanol	0.35	1.25	2.40	2.85	4.30	8.30
Benzene	4.35	2.20	1.70	1.50	1.05	0.75
Tetrachloro methane	5.40	5.35	3.30	2.90	1.45	0.75

Graft polymer of M-Glu-$(OEt)_2$:

Solvent	Degree of swelling[1]					
	Grafting 50 - 70 %	Grafting 80-100 %	Grafting 130-150 %	Grafting 180-200 %	Grafting about 300 %	Grafting about 600 %
Water	0.20	0.15	0.05	0	0	0
Ethanol	0.96	1.65	1.90	2.03	2.91	4.11
Benzene	16.55	18.90	20.10	26.65	43.57	55.00
Tetrachloro methane	19.66	24.00	27.60	30.70	34.85	63.70

1). The average of several measurements.

M−Glu グラフトポリマーにおいては，グラフト率の高いものほど水，アルコール中で膨潤度が大きく，ベンゼン，四塩化炭素中では小さい。また，M−Glu−$(OEt)_2$ グラフトポリマーにおいては，特にベンゼン，四塩化炭素中で膨潤度が著しく大きい。この傾向はグラフト率の高いポリマーほど顕著である。このことは，表３８に示す溶解率からもわかるようにグラフト率の高いポ

リマーほど溶解性を示す。

Table 38. Solubility of graft polymer
Steeping temp., 15－20°C; Steeping time, 30 hr.

Graft polymer of M-Glu :

Solvent	Solubility (%)[1]					
	Grafting about 20%	Grafting 70-90%	Grafting 120-140%	Grafting 170-190%	Grafting 220-240%	Grafting about 400%
Water	0	0.5	7.0	9.0	11.0	13.5
Ethanol	0	2.5	3.0	7.6	8.5	10.0
Benzene	11.0	10.5	5.0	3.5	0.5	0.5
Tetrachloro methane	18.5	15.5	9.0	6.5	2.0	1.5

Graft polymer of M-Glu-$(OEt)_2$:

Solvent	Solubility (%)[1]					
	Grafting 50-70%	Grafting 80-100%	Grafting 130-150%	Grafting 180-200%	Grafting about 300%	Grafting about 600%
Water	0	0	0	0	0	0
Ethanol	0.5	1.0	2.6	5.6	6.8	10.5
Benzene	16.0	20.0	29.0	48.5	65.5	80.5
Tetrachloro methane	18.0	24.5	25.0	46.0	51.0	53.0

1). The average of several measurements.

つぎに，M－Gluグラフトポリマーについて，水およびベンゼン中での浸せき時間に伴う膨潤度の変化を調べた。その結果を図８６に示す。図８６からわかるように，グラフト率２２０～２４０のポリマーは例外で，そのほかはすべて浸せき５時間以後ほぼ平衡状態をとる。

さらに，両グラフトポリマーのかたさをショアかたさ計により測定した。その結果は表３９に示すように，グラフト率の高いポリマーほどかたさも大きくなり，ほぼ同一グラフト率をもつポリマーにおいて，そのかたさはM－Glu－$(OEt)_2$ グラフトポリマーが

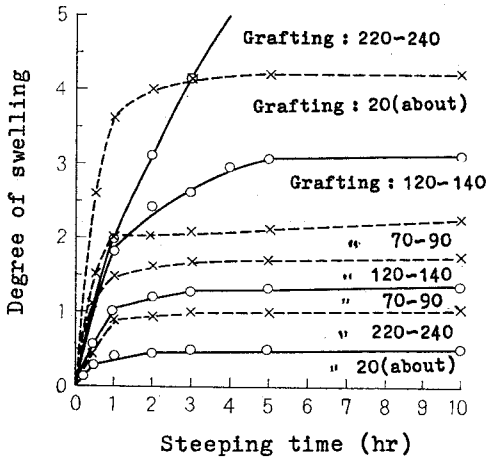


Fig. 86. Relation between degree of swelling and steeping time.
Steeping time, 15－20°C;
○, Water; ×, Benzene.

M−Glu グラフトポリマーより僅か大きいようである。

Table 39. Hardness of graft polymer

Grafting (%)	Hardness[1]	
	Graft polymer of M-Glu	Graft polymer of M-Glu-$(OEt)_2$
0	23	23
20(about)	38	−
50 − 70	−	42
70 − 90	51	−
80 − 100	−	50
120 − 130	53	−
130 − 150	−	60
150 − 180	57	−
180 − 200	−	75
220 − 240	72	−
300(about)	−	80
400(")	78	−
600(")	−	90

1). The average of several measurement.

第4節　アクリロイル−ω−アミノ酸およびそのエチルエステルの天然ゴムへのグラフト重合

4.1　緒　言

これまで，ＢＰＯおよびＡＩＢＮを開始剤として天然ゴムへのM−Gly，M−Glu およびそれらのエステルのグラフト重合を行い，重合に及ぼす諸因子の影響とさらに得られたグラフトポリマーの物性について検討した。

本節では，モノマーとして，ω−アミノ酸を結合した。アクリロイル−β−アラニン，アクリロイル−γ−アミノ酪酸，アクリロイル−ε−アミノカプロン酸を合成し，アミノ酸基の炭素数増大がグラフト重合とグラフトポリマーの性質にどのような影響を及ぼすかを明らかにする目的で，これまでと同様にその重合条件を検討し，そして得られたグラフトポリマーの性質を調べた。さらにそのエチルエステルのグラフト重合についても若干検討した。

4．2　実　　験

4．2．1　試　　料

天然ゴムはこれまでと同様に，素練りしたスモークドシート（分子量約１５万）を使用した。A－β－Ala，A－γ－Abut，A－ε－Acap は第１章，第２章で示した通りに合成した。また，これらモノマーのエチルエステルは，前節までと同様にして合成した。A－β－Ala－OEtはmp．22～23℃，bp 149～150℃／10mm Hg，A－γ－Abut－OEtは，bp．185.5～186℃／14 mm Hg．A－ε－Acap－OEtはmp 53～54℃，bp．168～169℃／5 mm Hg の留分を使用した。その他使用した試薬はこれまでと同様に精製した。

4．2．2　重合法およびグラフトポリマーの単離ならびにグラフトポリマーの膨潤度，溶解率，かたさの測定

これまでとほぼ同様の方法によって行った。ただし，A－γ－Abut，A－ε－Acap を用いた場合はポリマーをアセトンで沈澱させ，メタノールによるホモポリマーの抽出により，グラフトポリマーを得た。また，モノマーとしてエチルエステル体を用いた場合，グラフトポリマーとホモポリマー両者を沈澱させる適当な溶媒が見つからないため，メタノールでグラフトポリマーのみを沈澱させた。その他はこれまでと同一である。

4．3　結果と考察

4．3．1　天然ゴムへのアクリロイル－β－アラニンのグラフト重合

4．3．1．1　重合溶媒組成の検討

ゴムとアクリロイル－β－アラニンの単一溶媒がなく，トルエン－ジオキサン混合溶媒を使用し，グラフト重合に及ぼすその組成比の影響を調べた。その

結果を表４０に示す。

Table 40. Effect of graft solvent composition

Conditions: [NR], 0.01 mol; [M], 0.01 mol; [BPO], 3.3 mmol/l; Solvent, 30 cc; 80°C; 4 hr.

Solvent composition (Toluene : Dioxane)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
1 : 2	87.0	74.7	40.8	35.5
1 : 1	90.9	80.6	42.1	38.3
2 : 1	93.3	85.6	43.6	40.7
3 : 1	91.8	82.4	42.6	39.2

実験範囲内では，組成比２：１が適当であることがわかった。したがって，以下の実験では重合溶媒としてトルエン－ジオキサン２：１の組成比のものを使用した。

4. 3. 1. 2　開始剤の検討

開始剤としてＢＰＯ，ＡＩＢＮおよびＬＰＯの３種類を使用し，同一条件下で検討した。その結果を表４１に示す。ＢＰＯおよびＡＩＢＮはともにＬＰＯ

Table 41. Effect of initiator

Conditions: [NR], 0.01 mol; [M], 0.01 mol; [I], 3.3 mmol/l; Solvent, 30 cc(Toluene : Dioxane = 2 : 1); 80°C; 40 hr.

Initiator	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
BPO	93.3	85.6	43.6	40.7
AIBN	98.4	78.8	38.1	37.5
LPO	80.5	34.0	20.1	16.1

よりも有効であることがわかった。したがって，以下の実験はこの両者のうちＢＰＯを選び使用した。

4. 3. 1. 3　開始剤およびモノマー濃度の影響

ＢＰＯ濃度の影響について０～8.３３×１０$^{-3}$mol／l にわたって検討した。その結果を図８７に示す。全重合率はＢＰＯ濃度に無関係で９０％以上の値を

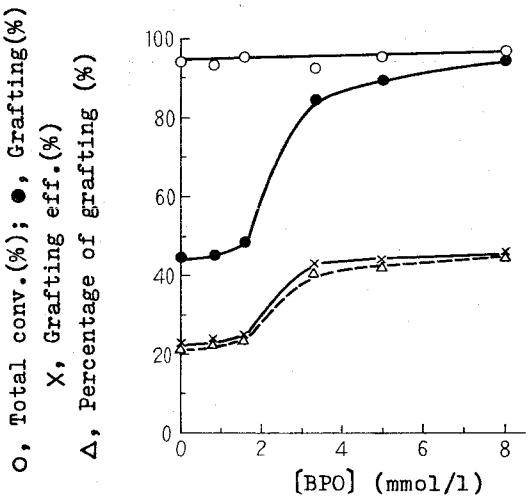


Fig. 87.　Effect of concentration of BPO.
[NR], 0.01 mol; [M], 0.01 mol;
Solvent, 30 cc(Toluene : Dioxane = 2 : 1)
80°C;　4 hr.

示す。グラフト率，グラフト効率およびグラフト重合率はＢＰＯ濃度の増大に伴って上昇し，3.３３×１０$^{-3}$mol／l 以上ではほぼ平衡値をとる。

つぎに，モノマー濃度の影響についてゴム0.０１mol につきモノマー0.0025～0.025 mol にわたって検討した。その結果を図８８に示す。全重合率はモノマー濃度と関係なくほぼ９０％以上の値を示し，グラフト率はモノマー濃度に比例して増大し，その関係は，$y=\sqrt{x}$（ｙ：グラフト率，ｘ：モノマー濃度）をほぼ満足させる。グラフト効率およびグラフト重合率はモノマー濃度の増大に伴って減少する。

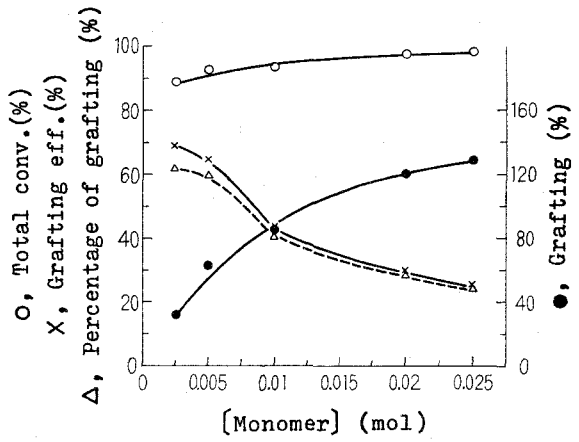


Fig. 88. Effect of monomer concentration.
[NR], 0.01 mol; [BPO], 3.3 mmol/l;
Solvent, 30 cc(Toluene : Dioxane = 2 : 1);
80°C; 4 hr.

4. 3. 1. 4　重合温度および重合時間の影響

重合温度の影響について60, 80, 100℃で検討した結果を図89に示し, 重合時間の影響について0～6時間にわたって検討した結果を図90に示す。

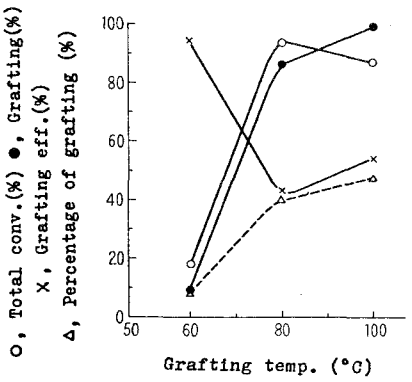


Fig. 89. Effect of grafting temperature.
[NR], 0.01 mol; [M], 0.01 mol;
[BPO], 3.3 mmol/l; Solvent 30 cc
(Toluene : Dioxane = 2 : 1); 4 hr.

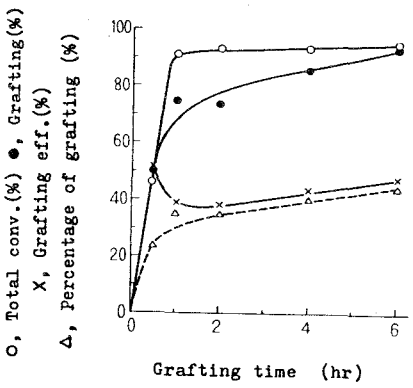


Fig. 90. Effecy of grafting time.
[NR], 0.01 mol; [M], 0.01 mol;
[BPO], 3.3 mmol/l; Solvent, 30 cc
(Toluene : Dioxane = 2 : 1); 80°C.

図８９からわかるように，重合温度６０℃においてはグラフト重合は起こりにくいが，８０℃そして１００℃になるとグラフト結果は良好となる。また，図９０からわかるように，グラフト重合は１時間内では起こりにくいが，その後は急激に起こる。このとき全重合率は平衡状態をとる。グラフト率およびグラフト重合率は重合時間１時間後はともに幾分上昇する傾向にある。

４．３．２　天然ゴムへのアクリロイル－ε－アミノカプロン酸のグラフト重合

重合溶媒としてトルエンを使用した。

４．３．２．１　開始剤の検討および開始剤濃度の影響

開始剤としてＢＰＯおよびＡＩＢＮを使用して天然ゴムへのアクリロイル－ε－アミノカプロン酸のグラフト重合について比較検討した。その結果を表42に示す。

Table 42. Effect of initiator

Conditions: [NR], 5mmol; [I], 3.3 mmol/l; Toluene, 10 cc; 80°C; 6 hr.

Initiator	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
BPO	59.0	77.1	48.0	28.3
AIBN	93.9	17.7	6.9	6.5

開始剤としてＡＩＢＮを使用した場合，全重合率は高いがグラフト効率ははなはだ低い値をとる。すなわち，ＡＩＢＮではモノマーの単独重合のみが起こりやすく，ゴムへのグラフト重合は起こりにくいようである。したがって，以下の実験では開始剤としてＢＰＯを使用した。

ＢＰＯ濃度の影響について検討した結果を図９１に示す。全重合率はＢＰＯ濃度 5.00×10^{-3} mol／l 付近まで直線的に上昇し，以後緩慢となる。グラフト率およびグラフト重合率はＢＰＯ濃度 3.33×10^{-3} mol／l 付近でピークを示す。したがって，この濃度を最適濃度と考え以下の実験に適用した。

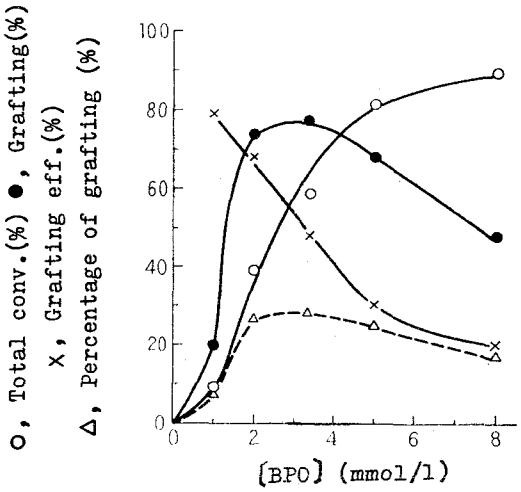


Fig. 91. Effect of concentration of BPO.
[NR], 5 mmol; [M], 5 mmol;
Toluene, 10 cc; 80°C; 6 hr.

4. 3. 2. 2　モノマー濃度の影響

ゴム 0.005 mol につきモノマー 0.00125～0.015 mol にわたって検討した。その結果を図92に示す。モノマー 0.01 mol の場合グラフト率はピーク

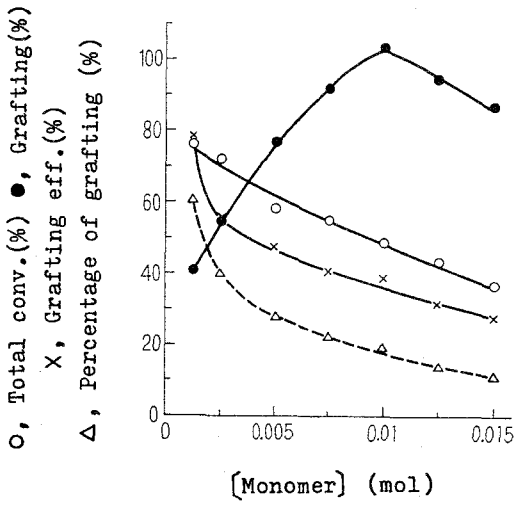


Fig. 92. Effect of monomer concentration.
[NR], 5 mmol; [BPO], 3.3mmol/l;
Toluene, 10 cc; 80°C; 6 hr.

を示し，全重合率，グラフト効率およびグラフト重合率はモノマー濃度の増大に伴って減少する。

4．3．2．3　重合温度および重合時間の影響

重合温度の影響について，70，80，100℃で検討した。その結果を図93に示し，また重合時間の影響について，1～6時間にわたって検討した。その結果を図94に示す。

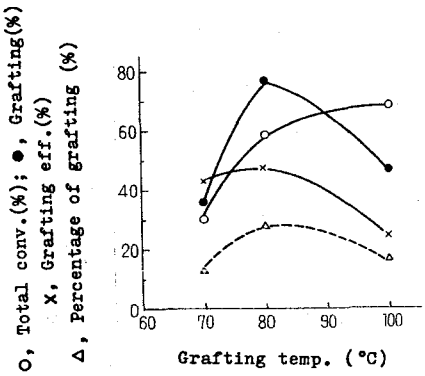


Fig. 93. Effect of grafting temperature.
[NR], 5 mmol; [M], 5 mmol;
[BPO], 3.3 mmol/l; Toluene, 10 cc;
6hr.

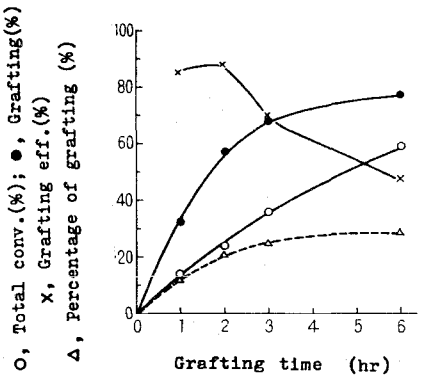


Fig. 94. Effect of grafting time.
[NR], 5 mmol; [M], 5 mmol;
[BPO], 3.3 mmol/l;
Toluene, 10 cc; 80°C.

重合温度は80℃が最適で，100℃になると全重合率は上昇するがモノマーの単独重合が起こりやすくなりグラフト率は減少する。重合時間の影響では，全重合率が時間とともにほぼ直線的に増大するが，グラフト率およびグラフト重合率は重合時間3時間内に急激に上昇し以後緩慢となる。グラフト効率は重合時間2時間をピークとし，時間の延長に伴って低下する。

4．3．3　天然ゴムへのアクリロイル－γ－アミノ酪酸のグラフト重合

アクリロイル－γ－アミノ酪酸は，そのアミノ酸基がβ－アラニンとε－アミノカプロン酸の中間に位するもので，そのグラフトポリマーの性質を比較す

るため，これまでの4.3.1，4.3.2の実験から得られた最適条件を適用して天然ゴムへのグラフト重合を行った。このとき，重合溶媒としてトルエン－ジオキサン２：１の混合溶媒を使用した。その結果を表４３に示す。

Table 43. Graft polymerization of A-γ-Abut onto NR.
acid onto NR

Conditions: [NR], 0.01 mol; [I], 3.3 mmol/l;
Solvent, 30 cc(Toluene : Dioxane = 2 : 1);
80°C; 6 hr.

Initiator	Monomer (mol)	Total conv. (%)	Grafting (%)	Grafting eff. (%)	Percentage of grafting (%)
AIBN	0.01	88.2	51.8	25.4	22.4
BPO	0.01	94.5	104.4	47.8	45.1
"	0.015	96.8	124.3	37.1	35.9

開始剤としてはＢＰＯがＡＩＢＮより有効であり，先の4.3.1，4.3.2のグラフト重合とほぼ同一結果が得られた。

４．３．４　天然ゴムへのアクリロイル－β－アラニンエチルエステルおよびアクリロイル－ε－アミノカプロン酸エチルエステルのグラフト重合

４．３．４．１　アクリロイル－β－アラニンエチルエステルのグラフト重合

開始剤としてＡＩＢＮを使用し，その濃度の影響について検討した。その結果は図９５に示す。ＡＩＢＮ濃度3.33×10^{-3} mol／l以上ではグラフト率およびグラフト重合率は平衡状態をとり，グラフト率は２０％前後で，このグラフト化は起こりにくいようである。

また，同一条件下で開始剤としてＢＰＯを使用したが全くグラフト化は起こらなかった。

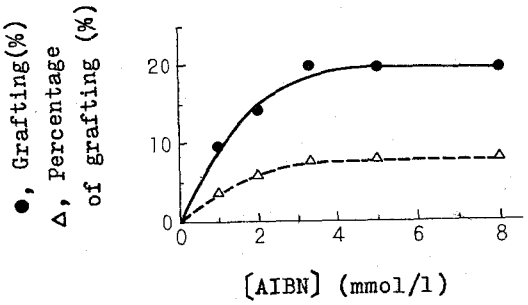


Fig. 95. Effect of concentration of AIBN
〔NR〕, 5 mmol; 〔M〕, 5 mmol;
Toluene, 10 cc; 100°C; 5 hr.

4. 3. 4. 2　アクリロイル－ε－アミノカプロン酸エチルエステルのグラフト重合

まず，開始剤としてＢＰＯおよびＡＩＢＮを使用しグラフト重合結果を比較した。表４４からわかるようにＢＰＯがＡＩＢＮより有効である。したがって，

Table 44. Effect of initiator
Conditions: 〔NR〕, 5 mmol; 〔M〕, 5 mmol; 〔I〕, 3.3 mmol/l;
Toluene, 10 cc; 100°C; 6 hr.

Initiator	Grafting (%)	Percentage of grafting (%)
BPO	52.9	16.9
AIBN	7.4	2.4

つぎに開始剤としてＢＰＯを使用し，その濃度の影響について検討した。その結果は図９６に示すように，グラフト率およびグラフト重合率がともにＢＰＯ濃度 3.33×10^{-3} mol／l 以上では平衡状態をとる。

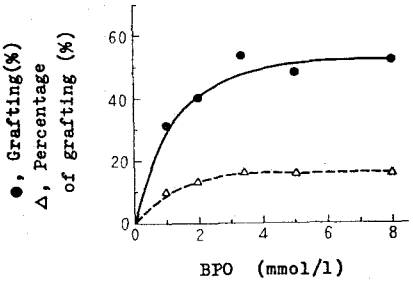


Fig. 96. Effect of concentration of BPO
〔NR〕, 5 mmol; 〔M〕, 5 mmol;
Toluene, 10 cc; 100°C; 6 hr.

さらに，以上の実験で得られた最適条件下で重合温度の影響を８０℃と１００℃で比較したところ表４５に示すように，重合温度は８０℃より１００℃の場

Table 45. Effect of grfting temperature

Conditions: [NR], 5 mmol; [M], 5 mmol; [BPO], 5 mmol/l; Toluene, 10 cc; 6 hr.

Temp. (°C)	Grafting (%)	Percentage of grafting (%)
80	35.9	11.4
100	48.5	15.5

合がその結果は良好である。

なお，アクリロイル－γ－アミノ酪酸エチルエステルのグラフト重合について，開始剤としてＢＰＯおよびＡＩＢＮを使用して各種条件のもとで検討したがモノマーの重合のみが起こりゴムへのグラフト化は起こりにくいようであった。

4．3．5　グラフトポリマーの性質

4.3.1～4.3.3の実験で得られたグラフト率を異にするグラフトポリマーを水，エタノール，ベンゼンおよび四塩化炭素中に常温（１６～２０℃），２４時間浸せきした後の膨潤度および溶解率を測定した結果を表46，47に示し，また，かたさをショアかたさ計で測定した結果を表４８に示す。

膨潤度は表４６より明らかなように，アクリロイル－β－アラニングラフトポリマーは水，エタノール中ではグラフト率の高いものほど膨潤度が大きく，逆にベンゼン，四塩化炭素中では小さい。アクリロイル－γ－アミノ酪酸グラフトポリマーも実験データが乏しいがアクリロイル－β－アラニングラフトポリマーとほぼ同一傾向を示すと考えられる。また，アクリロイル－ε－アミノカプロン酸グラフトポリマーはベンゼン，四塩化炭素中では，グラフト率が高くなるにつれて膨潤度も大きくなるが，グラフト率８０％付近をピークとし，それ以上では小さくなる。

Table 46. Degree of swelling of graft polymer in various solvents

Steeping temp., 16 – 20 C; Steeping time, 24 hr.

Graft polymer	Solvent	Degree of swelling[1]							
		Grafting about 40%	Grafting about 50%	Grafting about 60%	Grafting about 80%	Grafting about 100%	Grafting about 120%	Grafting about 140%	Grafting about 160%
Graft polymer of A-β-Ala	Water	0.64	–	0.76	2.96	4.73	–	7.96	8.14
	Ethanol	0.31	–	0.50	0.94	1.02	–	1.37	1.42
	Benzene	2.04	–	0.79	1.14	1.03	–	0.71	0.57
	Tetrachloro methane	4.01	–	3.42	2.53	2.01	–	1.42	1.32
Graft polymer of A-γ-Abut	Water	–	0.83	–	–	1.93	–	–	–
	Ethanol	–	0,48	–	–	0.58	–	–	–
	Benzene	–	1.59	–	–	1.14	–	–	–
	Tetrachloro methane	–	3.02	–	–	2.39	–	–	–
Graft polymer of A-ε-Acap	Water	0.18	–	0.16	0.15	–	0.18	–	–
	Ethanol	1.41	–	1.18	0.90	–	1.21	–	–
	Benzene	6.40	–	9.72	11.97	–	10.01	–	–
	Tetrachloro methane	3.14	–	16.89	20.37	–	15.40	–	–

1). The average of several measurements.

Table 47. Solubility of graft polymer in various solvents

Steeping temp., 15 – 20°C; Steeping time, 24 hr.

Graft polymer	Solvent	Solubility (%)[1]							
		Grafting about 40%	Grafting about 50%	Grafting about 60%	Grafting about 80%	Grafting about 100%	Grafting about 120%	Grafting about 140%	Grafting about 160%
Graft polymer of A-β-Ala	Water	0	–	0.5	3.7	8.6	–	12.0	19.1
	Ethanol	0.6	–	1.3	2.8	3.9	–	4.3	6.1
	Benzene	27.3	–	23.8	16.9	15.1	–	12.2	12.1
	Tetrachloro methane	29.6	–	24.1	14.5	12.3	–	12.0	11.9
Graft polymer of A-γ-Abut	Water	–	4.6	–	–	3.2	–	–	–
	Ethanol	–	0.6	–	–	1.5	–	–	–
	Benzene	–	42.5	–	–	24.0	–	–	–
	Tetrachloro methane	–	42.4	–	–	23.0	–	–	–
Graft polymer of A-ε-Acap	Water	2.5	–	3.0	2.9	–	3.2	–	–
	Ethanol	4.8	–	6.5	6.5	–	9.8	–	–
	Benzene	39.4	–	39.7	39.9	–	36.4	–	–
	Tetrachloro methane	47.7	–	39.5	37.5	–	33.8	–	–

1). The average of several measurements.

Table 48. Hardness of graft polymer

Grafting (%)	Hardness[1]		
	Graft polymer of A-β-Ala	Graft polymer of A-γ-Abut	Graft polymer of A-ε-Acap
20(about)	27	–	21
40(〃)	45	–	32
60(〃)	63	45	37
80(〃)	78	–	43
100(〃)	98	64	55
120(〃)	–	74	62

1). The average of several measurement.

溶解率は表４７より明らかなように，いずれの場合も四塩化炭素，ベンゼン中ではかなり溶解するが，グラフト率の上昇に伴って減少するようである。

かたさは表４８より明らかなように，グラフト率の高いポリマーほどかたさも大きく，同一グラフト率をもつポリマーにおいては，アミノ酸基の炭素数が大きくなるにつれて低下する傾向にある。

以上表46，47，48の結果からグラフト率１００前後のポリマーについて各種溶媒中における膨潤度および溶解率，そしてかたさを比較すると，膨潤度はモノマーのアミノ酸基の炭素数の増加により水中で減少し，ベンゼン，四塩化炭素中では増大する。とくに，アクリロイル－ε－アミノカプロン酸グラフトポリマーは他の２者に比べて数倍の大きい値を示す。溶解率はベンゼン，四塩化炭素中では炭素数の増加に伴って増大する。かたさも同様である。そして外観はつぎのようである。アクリロイル－β－アラニングラフトポリマーとアクリロイル－γ－アミノ酪酸グラフトポリマーは脆くて粉末状となるのに対しアクリロイル－ε－アミノカプロン酸グラフトポリマーはあめ色半透明で若干の粘性をもちゴム状である。

つぎに，4.3.4の実験で得られたグラフト率を異にするエステル体のグラフトポリマーについて，アセトン，エタノール，ベンゼンおよび四塩化炭素中に

常温（１６～２０℃），２４時間浸せきした後の膨潤度および溶解率を測定した。その結果を表４９に示す。

Table 49. Degree of swelling and solubility of graft polymer in various solvents
Steeping temp., 16 - 20°C; Steeping time, 24 hr.

Graft polymer	Solvent	Degree of swelling (Solubility %)[1]		
		Grafting about 20%	Grafting about 25%	Grafting about 50%
Graft polymer of A-β-Ala-OEt	Water	1.00 (7.3)	–	–
	Ethanol	0.35 (0.5)	–	–
	Benzene	Dispersion (61.9)	–	–
	Tetrachloro methane	Dispersion (47.2)	–	–
Graft polymer of A-ε-Acap-OEt	Water		1.63 (19.6)	1.72 (11.7)
	Ethanol		1.19 (1.3)	1.03 (0.8)
	Benzene		Dispersion (61.9)	34.64 (28.4)
	Tetrachloro methane		Dispersion (37.8)	85.24 (34.1)

1). The average of several measurements.

表４９から明らかなように，エステルのグラフトポリマーは特にベンゼン，四塩化炭素にかなり溶解し，しかも膨潤度ははなはだ大きく，グラフト率が低いと分散し測定不能となる。グラフトポリマーの外観は両者ともグラフト率の低いものはゴム状であるが，グラフト率５０％前後（アクリロイル－ε－アミノカプロン酸グラフトポリマー）となると透明のあめ状で弾性は乏しくなる。

総　括

天然ゴムへのアクリロイル系アミノ酸のグラフト重合を行った。モノマーとしては，メタクリロイルグリシン，メタクリロイルグルタミン酸，アクリロイル－β－アラニン，アクリロイル－γ－アミノ酪酸，アクリロイル－ε－アミノカプロン酸，ならびにそのエステル，さらに，これらとの比較の基礎となるアクリル酸，メタクリル酸を使用した。

その結果，重合溶媒としては大部分の場合，天然ゴムとアクリロイル系アミノ酸の両者を溶解させる溶媒がなく，トルエン－ジオキサン混合溶媒を使用したところ，その組成比は１：１～２：１が適当であった。ただし，アクリル酸，メタクリル酸およびA－ε－Acap，さらにはエステル体に関しては，溶媒としてはトルエンが適当であった。開始剤としては，大旨ＢＰＯが有効であったが，アクリル酸ではＡＩＢＮも有効であり，また，A－β－Ala－OEtの場合はＡＩＢＮが有効で，ＢＰＯではグラフト化が起こらなかった。そして，A－γ－Abut－OEtではＢＰＯ，ＡＩＢＮ両開始剤ともグラフト化は起らなかった。重合温度は，M－Glyでは60～80℃が適当であったが，その他のモノマーの場合には80～100℃が適当であり，特にエステル体の時には100℃が良好であった。グラフト率はモノマー濃度上昇に伴って増加した。また，グラフト効率は，アクリル酸では90～95％，メタクリル酸では約60％，M－Glyでは約30％，M－Gly－OMeでは約70％，M－Gly－OEt，M－Gly－OPrでは約40％，M－Glu，M－Glu－$(OEt)_2$では約50％，A－β－Ala，A－γ－Abut，A－ε－Acapでは45～50％であった。

得られたグラフトポリマーは，グラフト率の高いポリマーほど，ベンゼン中での膨潤度と溶解率は小さく，水およびエタノール中では大きくなった。この傾向はメタクリル酸の方がアクリル酸よりも，M－Glyの方がM－Gluよりも大きい。しかし，この傾向は，アミノ酸のメチレン基数を増すとほとんど見られなくなり，A－ε－Acapでは逆にベンゼン，四塩化炭素中での膨潤度は大きく，またその溶解率もわずかに低下する程度であった。そして，かたさもグラフト率の高いポリマーほど大きいが，アミノ酸基のメチレン基数が増すほどその程度は小さくなる。

エステル体より得たグラフトポリマーについては，M－Gly－OR の場合，グラフト率の高いポリマーほど膨潤度はわずかにメタノール中では大きく，ベンゼン中では小さい，M－Glu－$(OEt)_2$においては，グラフト率の高いポリマーほどベンゼン，四塩化炭素中での膨潤度，溶解率はかなり大きく，その傾向はM－Gly－OR に比べて著しく顕著である。A－ε－Acap－OEtのグラフ

トポリマーは，一般にベンゼン，四塩化炭素にかなり溶解し，しかも膨潤度ははなはだ大きい。また，エステル基の炭素数が増すほど，グラフトポリマーのベンゼン中での膨潤度と溶解率は大きくなった。そして，かたさは，グラフト率に比例して増大し，ゴム状から塊状体となる。ただし，エステル基の炭素数ならびにアミノ酸基のメチレン基数を増すにつれ柔軟となる傾向を示し，軟化温度も低下の傾向を示した。

文　　献

1) G.F.Bloomfield, F.M.Merrett, E.J.Pophan and P.Mc.L.Swift, *Rubber World*, **131**, 358(1954).

2) D.J.Angier and W.F.Watson, *J. Polym., Sci.*, **29**, 1140(1956).

3) 国沢新太郎, 箕浦有二, 日本ゴム協会誌, **33**, 5(1960).

4) 香西保明, 日本ゴム協会誌, **34**, 920(1961).

5) 香西保明, 秦　栄三, 池田能幸, 日本ゴム協会誌, **43**, 477(1970).

6) 香西保明, 山崎慎一, 日本ゴム協会誌, **44**, 370(1971).

7) 迫田直一, 小稲則夫, 日本化学雑誌, **87**, 1087(1967).

第4章　キレート樹脂としての応用

1. 緒　　言

ポリ－ε－アクリロイルリジンは側鎖にアミノ酸の両性基を有することより，その機能性が期待される。これに関連しては，既に，Morawetz[1]らによるポリ－ε－メタクリロイルリジンと銅イオンとのキレート平衡状態に関する分光学的研究や，Rogozhin[2]らによるポリ－〔4－(5－アミノ－5－カルボキシルペンチルアミノメチル)〕スチレンの Cu^{2+}，Ni^{2+} キレートによる光学分割が検討されている。さらには，ポリスチレンから誘導したグリシン樹脂[3]やアスパラギン酸樹脂[4]などの樹脂が合成され，その錯化学的挙動が報告されている。

本章においては，ε－アクリロイルリジン（A－Lys）と N,N'－メチレンビスアクリルアミド（MBA）との共重合によりキレート樹脂を合成し，その金属イオンの吸着性について検討を行った。

2. 実　　験

2.1　試　　料

A－Lys は第2章と同様にして合成した。MBAは Magat[5]らの方法によりアクリロニトリルとホルマリンより合成し，mp 181～182℃のものを用いた。その他使用した試薬は市販特級品をそのまま使用した。なお，金属塩は Cu^{2+} のみ硫酸塩，その他は硝酸塩を用いた。

2.2　樹脂の合成

A－Lys と MBA（A－Lys に対して 10 wt％使用）を水に溶解し，開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルのメタノール溶液を加え，窒素置換し，60℃で重合させ，ほぼ定量的に樹脂を得た。得られた樹脂は乾燥後，48メッシュに粉砕して使用した。このものの膨潤度は 2.0～2.3 であった。

2．3　金属イオンの吸着及び脱着

A－Lys 樹脂による各種金属イオンの交換容量の測定はバッチ法によった。すなわち，Clark－Lubs 氏の緩衝液に，それぞれの金属塩を溶かして一定濃度とし，これに樹脂 0.5 g を加え，4時間かくはんした後，上澄み液をキレート滴定法により定量し，樹脂に吸着された各金属イオンの量を求めた。吸脱着はカラム法により，樹脂 2 g をイオン交換水で浸漬し，直径 7mm のガラスカラムに充てんした。そして前記と同様に調製した金属イオンを含む溶液を通液した。溶出液として希塩酸を使用した。

3．結果と考察

3．1　A－Lys 樹脂の各種金属イオン吸着能

3．1．1　バッチ法による交換容量

Cu^{2+}，Ni^{2+}，Co^{2+}，Ca^{2+}，Mg^{2+} の各金属イオンについて交換容量を pH 1～7の範囲で測定した結果を図 97 に示す。図からも明らかなように，いずれの場合もイオンの吸着性は鋭敏な pH 依存性を示した。

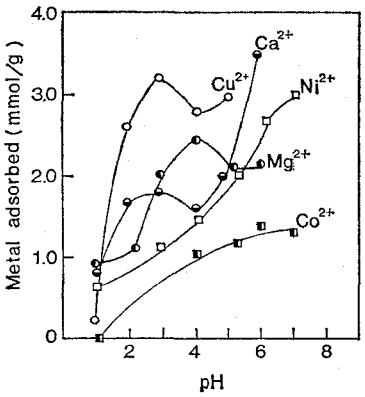


Fig. 97. Effect of pH on the adsorption of various metal ions.

3．1．2　カラム法による吸脱着

交換容量以下の各金属イオンをカラムに通し，希塩酸で溶出した結果を表50に示す。

Cu^{2+} の場合，吸着帯はカラム上部に認められ，水洗いしてもその位置は変化しなかったが，2N－HCl で Cu^{2+} はほぼ 100％溶離された。このときの pH 3.07 の場合の流出液を 1 mℓ ずつ分取した溶出曲線を図 98 に示す。

Ni^{2+}（pH 4.07），Co^{2+}（pH 3.58）の場合，両イオンともカラム全体に広がり，水洗いのみで100％溶離された。しかし，Ni^{2+}（pH6.08），Co^{2+}（pH5.41）の場合，両イオンともカラム上部にのみ吸着帯が認められ，水洗いでもその位置は変化しないが，2*N*-HC*l* で両イオンとも100％溶離された。また，Co^{2+}の pH 6 以上の場合，2*N*-HC*l* でほとんど溶離せず，熱 4*N*-H_2SO_4 を用いて34.3％が溶離したのみであった。

Table 50. Adsorption and elution of metal ions

Metal ion	pH	Loading solution (mmol)	Metal adsorbed (mmol)	Metal[a] eluted (mmol)
Cu^{2+}	3.07	5.63	5.63	5.62
Cu^{2+}	3.92	4.72	4.72	4.70
Co^{2+}	3.58	1.26	0	
Co^{2+}	5.41	2.22	2.22	2.20
Ni^{2+}	4.07	2.47	0	
Ni^{2+}	6.08	4.98	4.98	4.97
Hg^{2+}	0.70	0.429	0.429	0.420

[a] Elution, 2*N*-HCl or 6*N*-HCl (Hg^{2+})

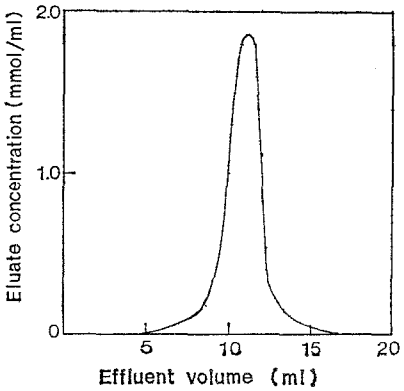


Fig. 98. Elution curve of Cu^{2+} with 2*N*-HCl.

Hg^{2+}の場合は，pH 0.7の硝酸水溶液に溶解し，カラムに通した。そして，溶出液として 6*N*-HC*l* を使用して97.8％溶離された。

以上の結果より，A-Lys樹脂と各金属イオンの錯体が安定に存在するpH領域に差異があるところから，溶出液のpHを変化させれば，金属イオンの定量的分離が可能であると考えられるので，以下の実験を行った。

3. 2　Cu^{2+}とNi^{2+}及びCu^{2+}とHg^{2+}の分離

3. 2. 1　Cu^{2+}とNi^{2+}の分離

両イオン1 mmol を水に溶かし，緩衝液で pH 3 に調整し，カラムに通した。

この時，Cu^{2+}の吸着帯はカラム上部のみに認められたが，Ni^{2+}はカラム全体に広がった。ついで水洗いし，流出液を0.2 ml/minの速度で1 mlずつ分取した。この時Cu^{2+}の吸着帯には全く移動は認められなかった。そして，Ni^{2+}がカラムから全く消失してから，2N-HClを溶出液として同速度でCu^{2+}の溶離を行った。その結果は図99に示すように，両イオンを完全に分離することができた。この時の錯解離pH値（DpH）はNi^{2+}，3.2，Cu^{2+}，0.4であった。

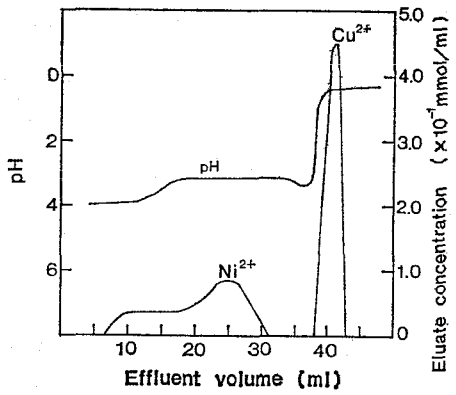


Fig. 99. Separation of Cu^{2+} and Ni^{2+}: Cu^{2+}, 1 mmol; Ni^{2+}, 1 mmol; pH, 3.0; flow rate, 0.2 ml/min; elution, $H_2O(Ni^{2+})$ or 2N-HCl (Cu^{2+}).

3. 2. 2　Cu^{2+}, Hg^{2+}の分離

pH 1.0の硝酸水溶液に両イオン1 mmolを溶かしカラムに通した。この時Cu^{2+}はカラム全体に広がった。0.5N-HClを溶出液として，0.2 ml/minの速度で1 mlずつ分取し，Cu^{2+}の溶離を行った。Cu^{2+}がカラムから全く消失してから，4N-HClを溶出液として，同一速度でHg^{2+}の溶離を行った。その結果を図100に示す。Cu^{2+}とHg^{2+}がわずかに同時に溶出する部分を除けばほとんど純粋な両イオンが得られた。　この時のDpHはCu^{2+}，1.9，Hg^{2+}，0.2であった。

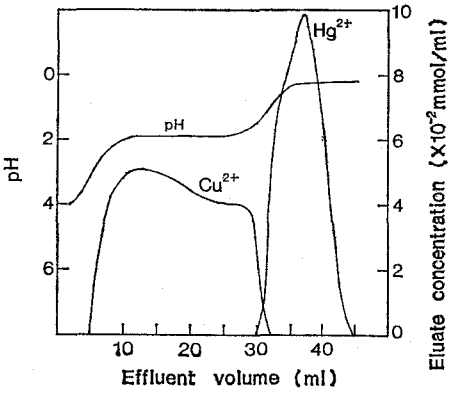


Fig. 100. Separation of Cu^{2+} and Hg^{2+}: Cu^{2+}, 1 mmol; Hg^{2+}, 1 mmol; pH, 1.0; flow rate, 0.2 ml/min; elution, 0.5N-HCl (Cu^{2+}) or 4N-HCl (Hg^{2+}).

なお，同樹脂によるアミノ酸の光学分割について，DL-プロリンの銅錯体

を通し，水を溶離液として分取し，施光分散から，わずかに D－体＞ L－体であることが認められた。

総　　括

両性基を含む ε－アクリロイルリジンから架橋剤として N, N'－メチレンビスアクリルアミドを用いてキレート樹脂を合成し，この樹脂の各種金属イオン（Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}）に対する交換容量をバッチ法で，また，吸着を，Hg^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} の各金属イオンを用い，カラム法で検討した。その結果，吸着性は鋭敏な pH 依存性を示した。また，Cu^{2+} と Ni^{2+} および Cu^{2+} と Hg^{2+} との分離を試みたところ，ほぼ 100％達成された。

文　　献

1) H. Morawetz and E. Sammak, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1357 (1957).

2) S. V. Rogozhin, I. A. Yamsnkov and V. A. Ravankov, *Vysokomol. Soedin., Ser. B.* **16**, 847 (1974).

3) K. Schlögl and H. Fabitschowitz, *Monatsh. Chem.*, **85**, 1223 (1954).

4) R. A. Mock, R. C. Calkins and C. A. Marshall, U. S. Patent, 2980607 (1961), 3089079 (1961).

5) F. E. Magat and B. F. Farie, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1028 (1951).

結　　論

アクリロイル系アミノ酸のラジカル重合ならびにその応用に関する研究について第１章から第４章にわたって論じてきた。

その結果つぎのようなことを明らかにすることが出来た。

第１章においては，アクリロイルアミノ酸（アミノ酸：グリシン，β-アラニン），メタクリロイルアミノ酸（アミノ酸：グリシン，β-アラニン，グルタミン酸）の有機溶媒中におけるラジカル重合を詳細に検討し，重合条件と重合率および極限粘度との関係を明らかにした。その結果，溶媒としてはジオキサンが有効であり，開始剤としてはＢＰＯが最適であり，ＡＩＢＮ，ＬＰＯも有効であった。また，開始剤およびモノマー濃度ならびに重合温度と重合率，極限粘度との関係，さらには重合における酸素の影響より，アクリロイル系アミノ酸のラジカル重合挙動は通常の酸素抑制型ビニルモノマーのそれと類似すると結論される。さらに比較のため，側鎖に第３アミン基を有しアミド結合した塩基性モノマーである *N*-（２-ジエチルアミノエチル）-アクリルアミド，-メタクリルアミドの重合を試みたところ，その挙動に顕著な相違は認められなかった。

第２章においては，アクリロイル系アミノ酸の水溶液重合を，モノマーのアミノ酸種を種々変化させ，過硫酸アンモニウム，アゾビスイソブチロニトリルなどを開始剤とし，主として重合速度の pH 依存性について詳細に検討した。その結果，アクリロイルアミノ酸（アミノ酸：グリシン，β-アラニン，γ-アミノ酪酸，ε-アミノカプロン酸）においては，重合速度が酸性領域では両開始剤ともアクリル酸などと同様に pH の増大に伴って減少するが，アルカリ性領域では，モノマー種，開始剤種によってかなり異なることを見出し，その理論的考察として，酸性領域では解離モノマーの生長マクロラジカルへの付加が未解離モノマーに比べて遅く．アルカリ領域では結合したアミノ酸のメチレン基数が増大するほど，カルボキシル基の解離定数が変化，対イオン固定度に差を生じるためであり，さらには開始剤の分解速度にも一部依存するものと推察

した。

メタクリロイルアミノ酸（アミノ酸：グリシン，DL－アラニン，DL－バリン，β－アラニン，ε－アミノカプロン酸）の場合は，両開始剤とも先のアクリロイルアミノ酸とは全く異なり，酸性領域では pHの増大に伴い重合速度も増大するが，アルカリ性領域ではほぼ一定であった。これはビニル基に結合した α－メチル基の超共役効果により Q 値が大きくなり生長ラジカルの反応性が低下したためであり，酸性から中性にかけての重合速度の増加は，生長マクロラジカルの静電反発による停止速度定数の減少によるものである。さらに，重合速度が結合したアミノ酸種と開始剤種により異なるのは e 値の差に基づくことを明らかにした。

ジカルボン酸モノマーであるメタクリロイルグルタミン酸の場合は，両開始剤とも先のメタクリロイルアミノ酸の場合とはかなり異なる挙動を示すことを認め，これはカルボキシル基の解離によるイオン反発，さらには側鎖のかさ高さ，ならびに 1,1－ジ置換エチレンの立体効果に基づくことを明らかにした。

両性モノマーである ε－アクリロイル－，ε－メタクリロイル－リジンの場合も，アクリロイル－，メタクリロイル－アミノ酸と同様に α－メチル基の影響が顕著であり，さらに開始剤種の影響も大きいことを認めた。これは静電的相互作用の異なることが大きな原因であることを明らかにした。一方，カルボキシル基の解離により e 値が正に大きくなること，また側鎖のかさ高さも起因していると推察した。そして，この系で用いたメタ過ヨウ素酸ナトリウムを開始剤とする重合は，メタ過ヨウ素酸ナトリウムのアニオン種がモノマー分子に配位して，コンプレックスを形成し，開始されるラジカル重合であることを見出した。

さらに，比較のため N－（2－ジエチルアミノエチル）－アクリルアミドおよび－メタクリルアミドについて検討し，アクリロイル系アミノ酸の重合挙動とは異なることを認めた。なお，この原因は第3アミン基と過酸化物とによるレドックス分解によると推察した。

第3章においては，応用研究として，天然ゴムの改質を目的とし，アクリロ

イル系アミノ酸およびそのエステルのグラフト重合を試みた。モノマーとしては，アクリル酸とメタクリル酸を始めとして，その誘導体であるアクリロイルアミノ酸（アミノ酸：β-アラニン，γ-アミノ酪酸，ε-アミノカプロン酸），メタクリロイルアミノ酸（アミノ酸：グリシン，グルタミン酸）およびそれらのエステルを使用し，天然ゴムへのグラフト重合の反応条件を詳細に検討し，それぞれの最適条件を確立した。さらにはグラフトポリマーの物性についても調べた。その結果，溶媒としては，トルエン-ジオキサン混合溶媒あるいはトルエンが適当で，開始剤としては主としてＢＰＯが有効であり，重合温度は80～100℃が適当であることが認められた。

そして，一般にグラフト化はアクリロイルアミノ酸の方がメタクリロイルアミノ酸より起こり易い。またグラフト率はモノマー濃度上昇に伴って増加した。

得られたグラフトポリマーは，アクリロイル-，メタクリロイル-アミノ酸の場合，グラフト率の高いポリマーほど，ベンゼン，四塩化炭素中での膨潤度，溶解率は小さく，水，エタノール中で大きかった。この傾向は，アミノ酸の炭素数を増すにつれ見られなくなり，アクリロイル-ε-アミノカプロン酸を用いると逆の傾向が認められた。また，かたさはグラフト率の高いポリマーほど大きいが，アミノ酸基の炭素数を増すにつれ小さくなった。

エステル体より得られたポリマーは，一般にグラフト率の高いポリマーほど，ベンゼン，四塩化炭素中での膨潤度，溶解率は大きく，アミノ酸基ならびにエステル基の炭素数を増すほどこの傾向が大きくなることが認められた。また，かたさはグラフト率に比例して増大し，ゴム状から塊状体となる。ただし，アミノ酸基ならびにエステル基の炭素数を増すにつれ柔軟となる傾向を示した。

第４章においては，ε-アクリロイルリジンと N, N'-メチレンビスアクリルアミドとを共重合させキレート樹脂を合成し，その金属イオン吸着性について検討した。その結果，吸着性は鋭敏なｐＨ依存性を示した。また，Cu^{2+} と Ni^{2+} および Cu^{2+} と Hg^{2+} の分離を試みたところほぼ完全に行なわれることを認めた。

謝　　辞

本論文の作成にあたり御懇篤なる御教示と御厚情を賜りました大阪大学工学部教授竹本喜一博士，同教授阿河利男博士，同教授園田昇博士に深く感謝の意を表しますとともに，厚く御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり終始御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りました甲南大学理学部教授香西保明博士に深く感謝し，厚く御礼申し上げます。

さらに本研究を行うにあたり種々御教示，御協力を戴きました甲南大学理学部応用化学科，化学科教員の方々ならびに教室員学兄に深く感謝の意を表します。

なお，研究の一部は文部省科学研究費補助金の助政的援助を受けたことを付記し謝意を表します。

論　文　目　録

I. 本研究に関する発表論文

1) アクリロイルグリシンおよびメタクリロイルグリシンのラジカル重合。
渡辺熙，香西保明，池田能幸，日本化学雑誌，**91**，874 (1970).

2) 天然ゴムへのアクリル酸およびメタクリル酸のグラフト重合。
香西保明，池田能幸，山崎慎一，日本ゴム協会誌，**44**，375 (1971).

3) 天然ゴムへのメタクリロイルグリシンおよびそのエステルのグラフト重合。
香西保明，池田能幸，高橋章，日本ゴム協会誌，**44**，425 (1971).

4) 天然ゴムへのメタクリロイル-L-グルタミン酸およびそのジエチルエステルのグラフト重合。
香西保明，池田能幸，村田博幸，日本ゴム協会誌，**44**，923 (1971).

5) 天然ゴムへの *N*-アクリロイル-ω-アミノ酸およびそのエチルエステルのグラフト重合。
香西保明，池田能幸，友国治隆，日本ゴム協会誌，**45**，1081 (1972).

6) 過硫酸アンモニウムを開始剤とするメタクリロイルグリシンの水溶液中での重合。
香西保明，池田能幸，藤井茂，高分子化学，**30**，99 (1973).

7) Polymerization of *N*-(2-Diethylaminoethyl)-acrylamide and -methacrylamide.
Y. Ikeda, Y. Kōzai, *Memoirs Konan Univ., Sci. Ser.*, **18**, 23 (1975).

8) アクリロイルアミノ酸の水溶液重合。
池田能幸，上野邦弘，吉田肇，香西保明，高分子論文集，**38**，515 (1981).

9) メタクリロイルアミノ酸の水溶液重合。
池田能幸，西村和雄，河田政広．香西保明，高分子論文集，**38**，781 (1981).

10) メタクリロイルグルタミン酸の水溶液重合。

池田能幸，甲南大学紀要理学編，**28**，15 (1982).

11) ε－アクリロイル－，ε－メタクリロイル－リジンの水溶液重合。

池田能幸，村上慎次，香西保明，高分子論文集，**39**，435 (1982).

12) 両性基を含むキレート樹脂の金属イオン吸着能。

池田能幸，山本博正，香西保明，高分子論文集，**39**，579 (1982).

Ⅱ. 本研究以外の発表論文

1) 塩酸ゴムへのアクリロニトリルのグラフト重合。

香西保明，秦栄三，池田能幸，日本ゴム協会誌，**43**，477 (1970).

2) グリシンアミドおよび DL－アラニンアミドの熱重縮合。

香西保明，池田能幸，吉田公一，生垣幹男，高分子論文集，

31，41 (1974).

3) 2,4－トリレンジイソシアナートおよび 2,6－ジイソシアナートカプロン酸メチルとモノメチロールアセトンとの反応速度。

香西保明，池田能幸，小南実，高分子論文集，**31**，356 (1974).

4) The Thermal Polycondensation of Glycine in the Presence of Urea.

Y. Kōzai, Y. Ikeda, M. Yoshida, *Bull, Chem. Soc. Japan*,

47，3125 (1974).

5) アンモニア水の存在下におけるピペラジン－2,5－ジオンの開環重合。

香西保明，林信夫，池田能幸，高分子論文集，**32**，49 (1975).

6) ナトリウム－ナフタレンによるメタクリルアミドの水素移動重合。

香西保明，池田能幸，木下裕，高分子論文集，**35**，345 (1978).