

塩化ビニルとアクリル酸およびメタクリル酸との共重合^{*1}

(昭和 40 年 11 月 29 日 受理)

竹本 喜一^{*2}・菊池 保夫^{*3}・井本 稔^{*2}

塩化ビニルとアクリル酸およびメタクリル酸との共重合を、主として 30~50°C の範囲内にてベンゼン溶媒中で検討した。共重合体の組成は、おこなった実験範囲内において単量体の仕込み組成比とくらべていずれも塩化ビニルのモル分率が少なく、また単量体組成中の塩化ビニルのモル分率が増加するとともに、重合速度はかなり減少することが見られた。また、反応時間とともに、共重合体組成は変化し、塩化ビニルの導入モル分率が増加する傾向が示された。生成共重合体の粘度測定では、とくに塩化ビニルのモル分率の少ないものについては、高分子電解質的な特異な傾向が示されたが、これはアクリル酸との共重合の場合にとくにいちじるしい。

塩化ビニル (M_1) とアクリル酸 (M_2) およびメタクリル酸 (M_2') との単量体反応性比は 40°C においてそれぞれ $r_1=0.027$, $r_2=8.2$, $r_1=0.025$, $r_2'=36$ とまとめられ、この値から $Q_2=1.22$, $e_2=+1.7$; $Q_2'=1.64$, $e_2'=+0.53$ の値が算出された。さらに共重合体の分別をおこなったほか、アクリル酸との共重合体については二、三の物性の測定を行なった。

1 緒 言

アクリル酸およびメタクリル酸の重合、ならびに共重合に関しては多くの研究があり、また高分子エステル加水分解など、高分子反応によってもカルボキシル基を導入しうることなどが知られているが、塩化ビニル (以下 VC と略す) とアクリル酸 (以下 AA と略す)、またはメタクリル酸 (以下 MA と略す) との共重合については、いまだ詳細な研究はみあたらない。そこで著者らは塩化ビニルの共重合に関する研究の一環として、ここではこれらの共重合をとりあげ、あわせて生成物の諸性質の検討をおこなうことを目的とした。得られた若干の知見についてとりまとめて報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

VC はボンベ入り市販品を 0.1 N 硝酸銀溶液、0.1 N カセイソーダ溶液をとおしたのち、塩化カルシウム管、固体カセイソーダで脱水したものを、さらに五酸化リンで乾燥し、蒸留して使用した。

AA, MA は市販品を凍結させ、非晶部分を傾斜してのぞいたのち、2 度減圧蒸留して使用した。AA : bp 52°C/20 mmHg, MA : bp 81°C/20 mmHg。

開始剤として用いたアゾビスイソブチロニトリル (以下 AIBN と略す) は、市販品をエタノールより再結晶して使用した。mp 103°C, 溶媒として用いたベンゼンは常法により精製した。そのほか共重合体の回収に用いた石油エーテル、粘度測定に用いたジメチルホルムアミド (以下 DMF と略す)、分別に用いたテトラヒドロフラン (以下 THF と略す)、*n*-ヘキサンなどはそれぞれ乾燥蒸留したものを使用した。

2.2 重合反応

重合はすべてガラス製重合管を用い、恒温槽中でふりまぜながら行なった。すなわちまず、重合管に所定量の AIBN と溶媒をとり、これにメスピペットで AA, MA をはかり入れ、ついで重合管を真空系に接続し、ドライアイス・メタノール浴で内容物の溶解、凍結をくり返ししながら十分に排気してのち、所定量の液化 VC を蒸留して仕込み入れ、重合管を溶封した。重合反応終了後は、重合管の内容物を 5~6 倍量の石油エーテル中に投入して粉末状に得られた共重合体を取り出し、減圧乾燥した。共重合体の組成分析は塩素について、Schöniger のフラスコ燃焼法を改良した方法で定量した。粘度測定は Ubbelohde の粘度計を用いて DMF 中 30°C で測定した。

2.3 共重合体の分別沈殿

分別沈殿は共重合体の THF 溶液について *n*-ヘキサンを非溶剤として行なった。すなわち適当量の沈殿を生じたのち、系を加温して十分かきまぜながら数分間放置し、沈殿を分離した。上層は傾斜によってわけ、つぎの操作に供した。沈殿は石油エーテルを用いて洗浄し、乾燥した。

3 実験結果および考察

3.1 単量体組成と共重合体組成との関係

AIBN を 6×10^{-3} mol/l の濃度になるように重合管にとり、所定量の溶媒、単量体をはかり入れて溶封し、40°C のふりまぜ式恒温槽中で重合させた。結果を示すと表 1 および表 2 のようになる。

また、単量体-共重合体の組成曲線は図 1 にあわせて示した。この図から明らかなように、共重合体中の VC のモル分率は行な

表 1 VC-AA 共 重 合

(40°C ベンゼン中, $[VC+AA]=4.64$ mol/l, $[AIBN]=6 \times 10^{-3}$ mol/l)

No.	単 量 体			重合時間 (min)	収 率 (%)	共 重 合 体				
	VC ml (mmol)	AA ml (mmol)	VC/AA モ ル 比			Cl 含量 (%)	VC 分率	AA 分率	$[\eta]$ (100 ml/g)	
*1 本報を「ビニル重合 (第 144 報)」 とする。前報は、井本、竹本、近 藤、 <i>Makromol. Chem.</i> , 印刷中	1	3.8(63)	0.48(7)	9.0	180	7.9	20.1	0.39	0.61	1.9
	2	3.8(63)	0.48(7)	9.0	240	9.3	21.2	0.41	0.59	—
	3	3.3(56)	0.96(14)	4.0	180	8.0	13.8	0.27	0.73	2.1
*2 Kiichi TAKEMOTO, Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部応用 化学科：大阪市住吉区杉本町。	4	2.9(49)	1.43(21)	2.3	180	8.1	9.3	0.18	0.82	2.5
	5	2.5(42)	1.92(28)	1.5	180	10.6	6.0	0.12	0.88	3.1
	6	2.1(35)	2.38(35)	1.0	240	12.3	5.6	0.11	0.89	3.5
	7	1.7(28)	2.87(42)	0.67	180	11.9	3.5	0.07	0.93	4.0
*3 Yasuo KIKUCHI 揖斐川電工株 式会社：大垣市神田町。	8	0.8(14)	3.84(56)	0.25	180	14.3	2.0	0.03	0.97	4.2
	9	0.4(7)	4.32(63)	0.11	180	17.5	1.6	0.01	0.99	4.1

表2 VC-MA 共 重 合

(40°C, ベンゼン中, $[VC+MA]=5.6 \text{ mol/l}$, $[AIBN]=6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$)

No.	単 量 体			重合時間 (min)	収 率 (%)	共 重 合 体			
	VC ml (mmol)	MA ml (mmol)	VC/MA モ ル 比			Cl 含量 (%)	VC 分率	MA 分率	$[\eta]$ (100 ml/g)
1	5.4(90)	0.84(10)	9.0	210	6.3	8.6	0.20	0.80	1.8
2	4.8(80)	1.69(20)	4.0	80	4.8	4.2	0.10	0.90	2.2
3	4.2(70)	2.53(30)	2.3	80	4.6	3.4	0.08	0.92	2.3
4	3.6(60)	3.42(40)	1.5	80	6.8	2.5	0.06	0.94	2.3
5	3.0(50)	4.28(50)	1.0	65	5.6	1.7	0.04	0.96	2.7
6	2.4(40)	5.14(60)	0.67	65	6.6	0.9	trace	0.99	3.0
7	1.8(30)	5.98(70)	0.43	65	7.5	trace	—	~1.0	2.9
8	1.2(20)	6.74(80)	0.25	65	7.5	trace	—	~1.0	3.0
9	0.6(10)	7.58(90)	0.11	65	7.4	trace	—	~1.0	3.1

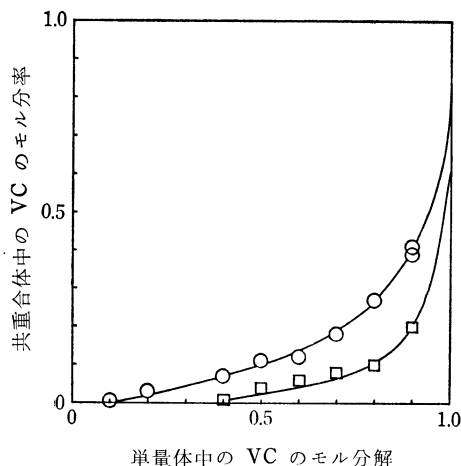


図1 単量体-共重合体組成曲線

○: VC+AA, □: VC+MA, —: 計算値
(40°C, ベンゼン中)

った実験条件の範囲内では仕込みの単量体組成にかかわらず、AA および MA のそれらよりも少なく、その傾向は VC・MA の共重合の場合の方がいちじるしい。

3.2 単量体組成と重合速度との関係

両単量体の全モル濃度を一定とし、それらの組成比を種々変化

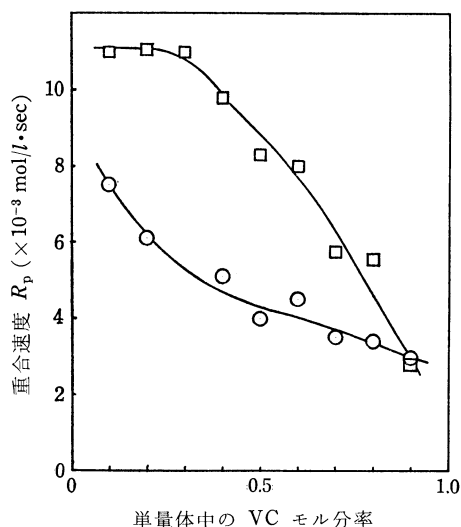


図2 単量体組成と重合速度の関係

○: VC+AA, □: VC+MA

$[VC+AA]=4.64 \text{ mol/l}$, $[VC+MA]=5.60 \text{ mol/l}$, $[AIBN]=6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 40°C, ベンゼン中, R_p は $d([VC]+[AA])/dt$ または, $d([VC]+[MA])/dt$ を示した。

させて 40°C, ベンゼン中で重合を行ない、沈殿法によってそれぞれの重合速度を求めた。なお VC と AA, VC と MA の行なったすべての共重合について、その単量体組成に応じてほぼ一定の誘導期がみとめられた。時間-重合率関係の直線の勾配を求め、その値を R_p として、図2に示した。この図より単量体中の VC のモル分率が增加するにつれて重合速度は低下するが、その傾向は VC・MA 共重合の場合の方がいちじるしいことが

わかる。

3.3 単量体反応性比の決定

表1および表2の結果から Fineman-Ross の方法によって各単量体の反応性の値を求めた。すなわち、得られた値から図3および図4のように直線関係を決定し、この直線の傾斜および切片から VC を M_1 とし、AA を M_2 , MA を M_2' として

$$r_1=0.027 \quad r_2=8.2$$

$$r_1=0.025 \quad r_2'=36$$

の値が得られた。これらの値を用いて単量体組成比から共重合体の組成比を計算した結果を図1にあわせて示した。実測値とのよい一致がみとめられる。さらにこれらの値から Alfrey, Price の Q および e 値を、VC のそれらを $Q_1=0.044$ および $e_1=+0.2$ として算出すると

$$Q_2=1.22 \quad e_2=+1.7 \quad (\text{AA})$$

$$Q_2'=1.64 \quad e_2'=+0.53 \quad (\text{MA})$$

の値がもとめられた*4。

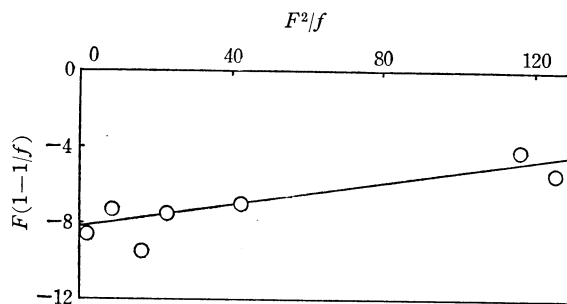


図3 VC+AA の Fineman-Ross プロット

F : 単量体中の $[VC]/[AA]$ のモル比

f : 共重合体中の $[VC]/[AA]$ のモル比

($[VC+AA]=4.64 \text{ mol/l}$, $[AIBN]=6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 40°C, ベンゼン中)

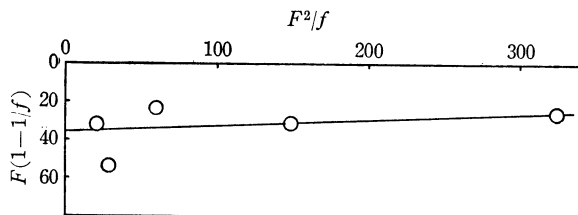


図4 VC+MA の Fineman-Ross プロット

F : 単量体中の $[VC]/[MA]$ のモル比

f : 共重合体中の $[VC]/[MA]$ のモル比

($[VC+MA]=5.60 \text{ mol/l}$, $[AIBN]=6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 40°C, ベンゼン中)

*4 G. E. Ham, "Copolymerization", Interscience Publishers (1964) によれば, $Q_2=1.15$, $e_2=+0.77$, $Q_2'=2.34$, $e_2'=+0.65$ と示されている。

3.4 反応温度と重合速度との関係

VC と AA, および VC と MA のそれぞれの単量体モル比が 70:30 のものについて, 30~50°C の範囲内で重合を行ない, 反応時間-変化率曲線をもとめて図 5 および図 6 の結果を得た。AA および MA いずれの場合についても, 各反応温度とも重合初期に誘導期がみとめられるが, その長さは重合温度の高くなるにつ

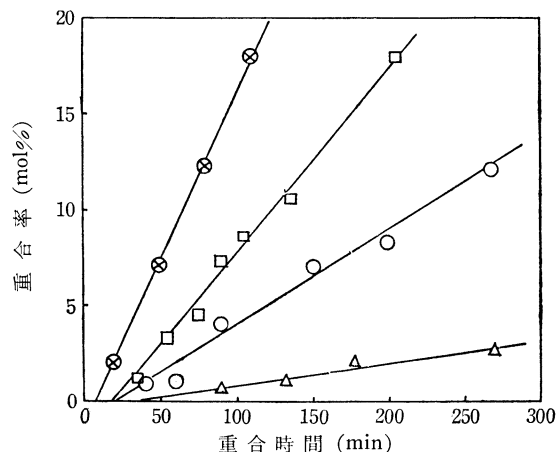


図 5 反応時間と重合率との関係 (VC+AA)

△: 30°C, ○: 40°C, □: 45°C, ⊗: 50°C
 ([VC+AA]=4.64 mol/l, [AIBN]=6×10⁻³ mol/l, ベンゼン中)

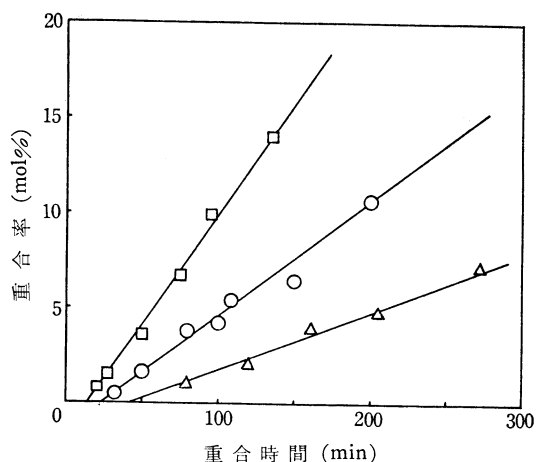


図 6 反応時間と重合率の関係 (VC+MA)

△: 35°C, ○: 40°C, □: 45°C
 ([VC+MA]=5.60 mol/l, [AIBN]=6×10⁻³ mol/l, ベンゼン中)

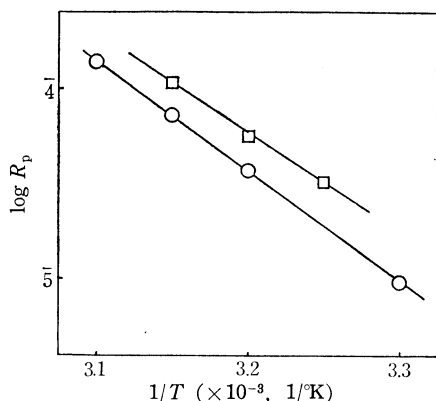


図 7 アレニウスプロット

○: VC+AA 共重合, □: VC+MA 共重合

れて減少する。重合速度は温度の上昇とともに当然増加するが, その関係をプロットしたのが図 7 で, 共重合の場合に本質的な意味をもたないが, 一応その勾配よりみかけの活性化エネルギーをもとめると, $E_{AA}=26.0$ kcal/mol, $E_{MA}=25.6$ kcal/mol の値がそれぞれ VC-AA, および VC-MA 共重合について得られた。

3.5 共重合体の収率と組成との関係

VC/AA, および VC/MA の仕込みモル比を 90/10 および 70/30 にとり, VC/AA は 50°C で, また VC/MA は 45°C で重合させたときの収率と, 得られた共重合体の組成との関係を図 8 に示した。この図の結果から収率が増すにつれて, 残存単量体組成は仕込み組成からずれてきて, VC のしめる割合が大となり, 共重合体中の VC モル分率が大きくなることがわかった。また AA, MA はほぼ直線的に消費され, AA, MA の消費がほぼ 100% になるあたりから重合速度はおそくなることが観察された。

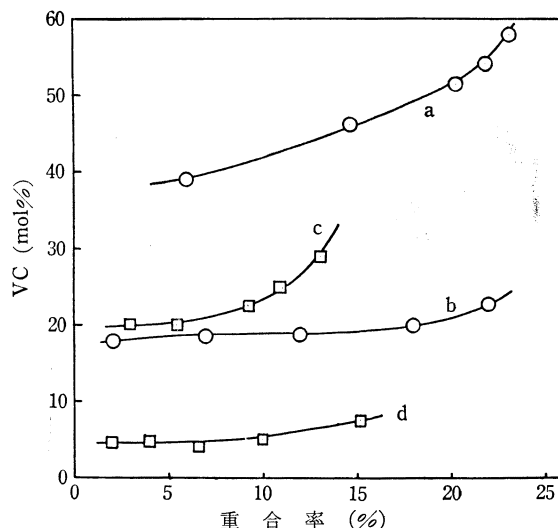


図 8 収率と共重合体組成との関係

○: VC+AA 共重合 a: [VC]/[AA]=90/10, b: [VC]/[AA]=70/30
 □: VC+MA 共重合 c: [VC]/[MA]=90/10, d: [VC]/[MA]=70/30

3.6 共重合体組成と粘度との関係

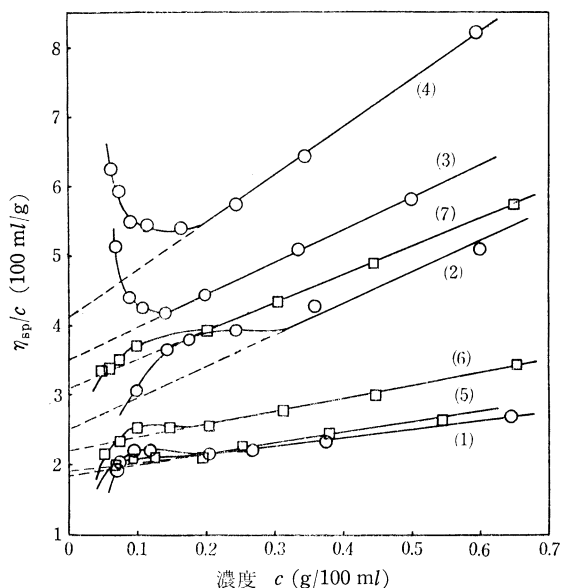
得られた共重合体について粘度測定を行なった。 η_{sp}/c と濃度 c との関係を図 9 に示した。この図に見られるように, 低濃度側において, いずれの場合も直線関係からずれ, そのずれの大きさは VC モル分率の大きいものほど大きい。VC・MA の共重合体および VC-AA 共重合体のうちで, VC 分率の大きい場合にみられる下に凹形の曲線を示す傾向は, 高分子電解質を緩衝溶液に溶解したときに見られる傾向¹⁾に類似している。また VC-AA 共重合体の AA 分率の大きいものに見られる上に凹形の曲線を示す傾向は, 高分子電解質にみられるものと類似するが, Fuoss らによる式

$$\eta_{sp}/c = A/(1+B\sqrt{c})^2$$

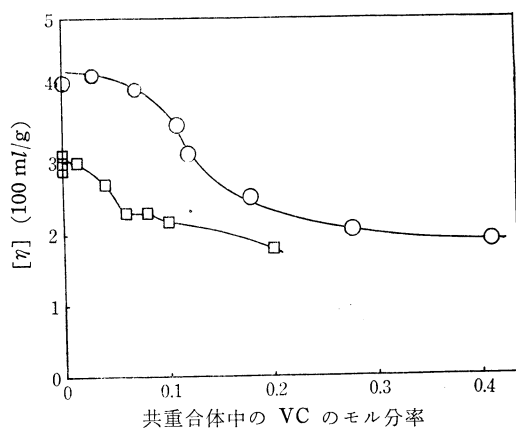
とははつきりした関係をもたなかった。

$\eta_{sp}/c-c$ の関係のうちで直線部分の外挿値を一応みかけの $[\eta]$ として $[\eta]$ 値と, 共重合体組成との関係を示すと図 10 のようになる。AA, MA それぞれの場合について一致した傾向がみとめられた。

1) R. M. Fuoss, U. P. Strauss, *J. Polymer Sci.*, 3, 246, 602 (1948).

図9 $\eta_{sp}/c \cdot c$ の関係

○: VC+AA 共重合体, (1), (2), (3), (4) はそれぞれ共重合体中の [VC]/[AA]=39/61, 18/82, 11/89, 1/99
 □: VC+MA 共重合体, (5), (6), (7) はそれぞれ共重合体中の [VC]/[MA]=20/80, 4/96, 0/100
 (30°C, DMF 中)

図10 共重合体組成と $[\eta]$ の関係

○: VC+AA 共重合体, □: VC+MA 共重合体
 (30°C, DMF 中)

3.7 共重合体の分別

先にもふれたように、収率の増加とともに共重合体の平均組成は残存単量体組成の変化と相まって変化する。そこで共重合体は組成のかなり違った重合体の混合体と考えられる。また、その分布は、反応性比のあまり大きく違わない単量体同志の共重合体よりもひろく、かつその傾向は AA, MA の少ない単量体組成の場合にいちじるしいであろう。そこで既述の方法により、VC/AA=90/10 および VC/MA=90/10 の仕込み組成でそれぞれ 50°C, および 45°C で重合させて得た共重合体について分別を行なった。用いた共重合体は、分別前の組成として VC-AA 共重合体は Cl=20.8%, $[\eta]=1.2$ (100 ml/g) で重合率 23% のものを、また VC+MA 共重合体の方は、Cl=8.1%, $[\eta]=1.1$ (100 ml/g) で重合率 9% のものを用いた。結果を表3および表4, さらに図11, 図12に示した。

表3 VC-AA 共重合体の分別

(0.8 g を THF 40 ml に溶解)

区分	n-ヘキサン 添加量 (ml)	区分の重量 (g) (%)	Cl (%)	$[\eta]$ (100ml/g)
A	15	0.164(20.5)	19.0	1.55
B	5	0.160(20)	19.7	1.20
C	8	0.120(15)	20.4	1.07
D	10	0.072(9)	22.7	0.70
E	15	0.104(13)	26.8	0.38
F	200	0.080(10)	34.5	0.30

表4 VC-MA 共重合体の分別

(0.7 g を THF 50 ml に溶解)

区分	n-ヘキサン 添加量 (ml)	区分の重量 (g) (%)	Cl (%)	$[\eta]$ (100ml/g)
A	3	0.353(50.5)	8.05	1.23
B	3	0.150(21.5)	8.80	0.93
C	15	0.056(8.0)	9.40	0.63
D	20	0.055(7.9)	10.45	0.30
E	300	0.057(8.1)	11.75	0.25

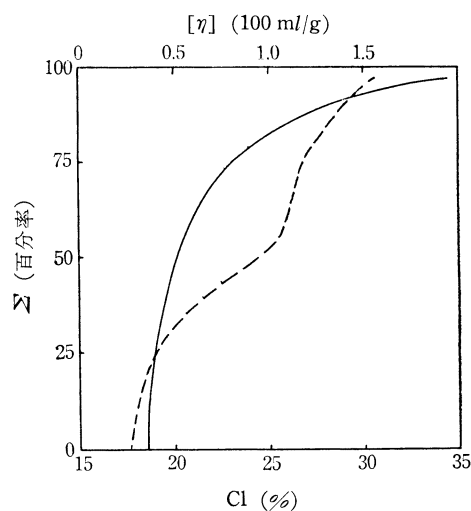


図11 VC+AA 共重合体の分別: 積分分布曲線

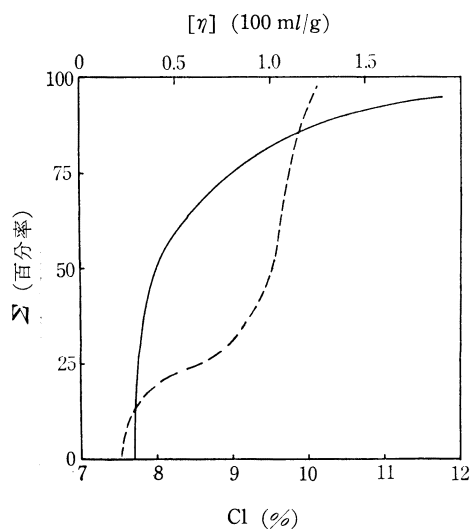
—: Cl(%), ---: $[\eta]$ 

図12 VC+MA 共重合体の分別: 積分分布曲線

—: Cl(%), ---: $[\eta]$

この結果, AA との共重合体の方が広い分布を示すようであるが, これは用いた試料の重合率が影響しているのであろう。また

Cl% 積分分布曲線も、 $[\eta]$ のそれかなり似た傾向を示している。

3・8 共重合体の性質

VC と AA および VC と MA の共重合体は、いずれも無色、無定形の粉末として得られた。VC と AA との共重合体が、その組成にかかわらずいずれもかなりの吸湿性を示すのに対し、VC と MA の共重合体は吸湿性をほとんど示さない。VC と AA の共重合体は多くの有機溶媒に可溶で、とくに THF, DMF, メタノールにはよく溶解する。水に対しては、その組成によって溶解性に差があり、共重合体中の VC のモル分率が 0.1 より大になると膨潤はするが溶解はしない。アルカリ水溶液には塩を形成してよくとける。

VC と MA との共重合体の溶解性は、VC と AA の共重合体の場合とほとんど一致しているが、THF に対する溶解性はいく分小である。

これら 2 種の共重合体は、いずれも空気中にながく放置すると徐々に茶褐色に着色してくるが、その傾向はいずれも共重合体中の VC のモル分率の多いものについていちじるしい。

VC・AA 共重合体については、さらに THF 溶液よりフィルムを作製し、いくつかの物性測定をおこなった。たとえば径約 10

表 5 VC-AA 共重合体の諸性質

共重合体中の AAモル分率	フィルムの 厚さ(mm)	表面電気抵抗 (Ω) ^{a)}	抗 張 力 (kg/cm ²)	破 壊 伸 度 (%)
0.57	0.34	1.00×10^9	24.6	193
0.68	0.37	1.04×10^{10}	87.3	295
1.00	0.38	—	4.2	53

a) 測定条件：加電圧 DC 500 V, 室温 23°C, 関係湿度 65%

cm のフィルムについて、表面電気抵抗をもとめたところ、表 5 の値を得た。このように VC・AA 共重合体の表面電気抵抗値は、PVC の値 (1.00×10^{10}) にくらべていちじるしく小さくなることがわかった。また同じ表にこれらフィルムの抗張力および破壊伸度の値を示したが、たとえば AA モル分率 0.68 の共重合体では抗張力は NBR の値 (50~80 kg/cm²) に、また破壊伸度はクロロプレンゴムの値 (300~450%) にほぼ匹敵する値が得られた。一般に共重合体は自然性を示さなかった。

以上の研究にあたり、アクリル酸およびメタクリル酸を提供下さった三菱レーヨン(株)研究所に感謝致します。また、共重合体の物性測定でお世話いただいた松本油脂(株)研究所 林文夫氏、ならびに東洋ゴム(株)中央研究所 深田和男氏にお礼申し上げます。

スチレンとクロトンアルデヒドの高圧共重合

(昭和 41 年 2 月 8 日 受理)

井本立也^{*1}・小郷良明^{*1}・後藤誠司^{*2}・三谷俱正^{*1}

スチレンとクロトンアルデヒドとの高圧共重合を、100°C, 1~1000 kg/cm² で行なった。

得られた生成物についてはその分析値より Fineman-Ross 法によって共重合比 r_1 , r_2 を求めた。

全重合速度、生成共重合物の分子量および r_2 は圧力の増加に伴って増大するが、 r_1 は圧力に影響されないことが明らかとなった。

生成ポリマーは白色の粉末で、クロロホルム、ベンゼン、トルエンおよび四塩化炭素に可溶であり、その赤外吸収スペクトルから、その構造はカルボニル基が側基となっているものと考えられる。

1 緒 言

カルボニル基を有する不飽和化合物には重合可能な二つの異なる部分がある。たとえばアクロレイン、クロトンアルデヒドのような化合物では、二重結合とアルデヒド基を有している。このような化合物のラジカル重合および共重合は非常に興味深いものであるが、共重合についてはほとんど研究がなされていない。著者らの知る限りでは、わずかに前嶋¹⁾が、アクロレインとスチレンおよびアクリロニトリルとアクロレインをレドックス乳化重合形式で共重合させているのみである。ここで著者らはクロトンアルデヒドとスチレンを試料とし、両者の高圧下における熱共重合について研究を行なった。

2 実験方法

スチレンは常法にしたがって水酸化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムで洗浄し、塩化カルシウムを使用して 1 昼夜乾燥させ、直前に窒素気流中で減圧蒸留したものを使用した。

クロトンアルデヒドはボウ硝で 1 昼夜乾燥し、ついで蒸留したものを試料とした。

実験装置についてはすでに詳述した²⁾。主実験に使用した反応筒本体の構造を図 1 に示す。このものは常用 1000 kg/cm², 内容積 500 ml のもので、この他補足実験用として常用 10000 kg/cm², 内容積 60 ml のものも使用した。これらの反応筒を外部より電熱加熱によってあらかじめ所定温度に設定しておき、この中にスチレンとクロトンアルデヒドの混合液を入れたガラス製のスライディング・チューブを装てんし、1000 kg/cm² 以下の場合は乾燥窒素ガスをを用い、それ以上の場合は水-グリセリン混合溶液を用

2) T. Imoto, K. Aotani, *Memoirs of the Faculty of Engineering, Osaka City Univ.*, 6, 209 (1964).

^{*1} Tatsuya IMOTO, Yoshiaki OGO, Tomomasa MITANI
大阪市立大学工学部：大阪市住吉区杉本町。

^{*2} Seiji GOTO 糸紡技術研究所：寝屋川市大字木田。

1) 前嶋, 高橋, “日本化学会第 17 年会講演要旨集”, (1964) p. 388.