

The rates of conversion and molecular weights of the copolymers decrease, as the fraction of vinyl ether increases in the monomer mixture. The fraction of vinyl ether in the copolymer increases with the increases of monomer conversion, while molecular weight of copolymer decreases.

### 第3報 アクリロニトリルとの共重合および共重合体の性質

(1959年2月27日受理)

赤染義一・酒井鎮美・村井孝一

**要 旨** オクチルよりオクタデシルに至る直鎖高級アルキルビニルエーテル( $M_2$ )とアクリロニトリル( $M_1$ )の共重合反応および共重合体の性質について検討した。50°CでBPOを用いて塊状重合を行なった際のモノマーの反応性の比は、オクチルビニルエーテルで  $r_1=0.81\pm0.05$ ,  $r_2=0.0\pm0.2$ , ドデシルビニルエーテルで  $r_1=0.82\pm0.05$ ,  $r_2=0.0\pm0.2$ , オクタデシルビニルエーテルで  $r_1=0.85\pm0.05$ ,  $r_2=0.0\pm0.2$  となった。モノマー中のビニルエーテル含有率が増加すると共重合速度は低下し、共重合体は強じんな固体より軟質の樹脂となり、ジメチルホルムアミド以外の通常の有機溶剤に溶解しやすくなるとともに、共重合体の還元粘度も低下する。ビニルエーテルのアルキル炭素数の共重合速度、モノマーの反応性の比、引張り強さ、伸びへの影響は、モノマー組成の影響に比してきわめて小さい。

#### 1. 緒 言

高級アルキルビニルエーテルの共重合に関する研究の一つとして、アクリロニトリルとの共重合について研究を行なった。ビニルエーテルとアクリロニトリルの共重合の研究は少なく、低級アルキルビニルエーテルとの共重合について有富、秦<sup>1)</sup>、村橋ら<sup>2)</sup>、F.R. Mayo ら<sup>3)</sup> および C.C. Price ら<sup>4)</sup> の基礎的研究と二、三の特許があるにすぎない。一方最近、高級アルキルビニル誘導体による内部可塑化が研究され、アクリル酸高級アルキルエステルとの共重合により、よく内部可塑化されたアクリロニトリル樹脂が得られている<sup>5)</sup>。高級アルキルビニルエーテルも同様に用いられると考えられるので、モノマーの反応性の比、共重合速度、共重合体の還元粘度、共重合体皮膜の機械的性質などの測定を行ない、組成あるいはアルキル炭素数の影響について検討を行なった。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 試 料

高級アルキルビニルエーテルは第1報<sup>6)</sup>と同じものを用い、またヤシ油、牛脂を高圧水素還元したアルコールを原料とするビニルエーテル(前者を VE-C、後者を VE-T とす)を用いた。アクリロニトリルは市販品をカセイソーダ水溶液で洗浄、水洗、乾燥、減圧蒸留後ただちに使用した。過硫酸カリウムなどの無機試薬は試薬一級を用い、過酸化ベンゾイル(BPO)は市販品をアセトンより再結晶して使用した。

##### 2.2 重 合

ガラス封管に所定量の試料を秤取後、上部の空気を窒素で置換後溶封し、50°Cの定温浴中で所定時間塊状重

合を行なった。重合生成物はジメチルホルムアミド(DMFA)に溶解後メタノールで重合体を沈殿させ、これを3回繰り返し精製した。ついで 110°C/30 mmHg で15時間乾燥し、共重合体収率を求めた。

乳化重合は内容約 100 cc のガラス封管にモノマー混合物 18.0 g と  $K_2S_2O_8$  0.18 g,  $NaHSO_4$  0.18 g の Redox 系触媒を加え、さらに  $N/10$   $NaH_2PO_4$  水溶液に  $N/10$   $NaOH$  を加えて pH 7.5 とし 0.5 wt% のドデシルサルフェート Na 塩を溶解した水溶液 63.0 cc を加え、上部の空気を窒素で置換後溶封し、40°C でふりまぜながら重合を行なった。所定時間重合後、内容物に飽和  $CaCl_2$  水溶液を加え重合体を塩析し、水蒸気蒸留によってモノマーを除き、ろ別、水洗、乾燥し共重合体収率を求めた。

##### 2.3 還元粘度

Ubbelohde 型粘度計を用い、DMFA を溶剤とし、0.10 g/100 ml の濃度で、 $25\pm0.02^\circ C$  で共重合体の還元粘度を測定した。

##### 2.4 共重合体組成

Kjeldahl 法で共重合体の窒素分析を行ない、組成を計算した。

##### 2.5 引張強さ、伸び

共重合体 0.10 g を 3 ml の DMFA に溶解し、水銀面に浮かべた清浄な写真用ガラス乾板 (5×5 cm) 上に流し、110°C で徐々に溶剤を蒸発除去し、さらに 110°C/30 mmHg で8時間乾燥し、厚さ約 15  $\mu$  の皮膜とした。皮膜を2枚調製し、それぞれより 1×10 mm の試験片 10本ずつを調製し、K.S. 式セニメーターを用いて引張強さ、伸びを測定し、平均値を求めた。

##### 2.6 比 重

浮沈法により測定した。

### 3. モノマーの反応性の比

BPO を重合開始剤とし、モノマー組成は 10 ないし 90 mol% の範囲で、塊状重合を行ない、初期共重合体を得た。収率は大部分は 2 ないし 3% で、最も大きいもので 6.5% の収率にとどめた。

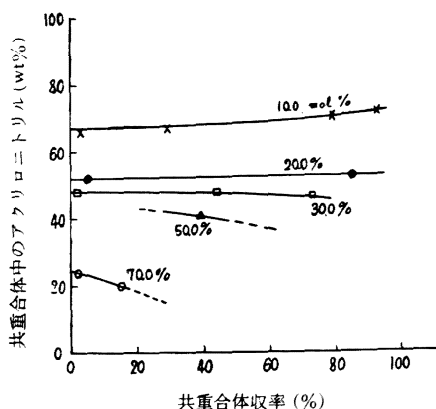
得られた共重合体の組成を求め、Mayo の微分式を用いてモノマーの反応性の比を求めた。結果は第 1 表のようになった。すなわち、得られた  $r_1$ ,  $r_2$  は C.C. Price

第 1 表 モノマーの反応性の比

ビニルエーテル ( $M_2$ )	$r_1$	$r_2$
オクチル	$0.81 \pm 0.05$	$0.0 \pm 0.2$
ドデシル	$0.82 \pm 0.05$	$0.0 \pm 0.2$
オクタデシル	$0.85 \pm 0.05$	$0.0 \pm 0.2$
エチル*	$0.7 \pm 0.2$	$0.03 \pm 0.2$

\* 文献<sup>1)</sup>の数値

らの結果と誤差の範囲で一致し、またビニルエーテルのアルキル炭素数の、モノマーの反応性の比に及ぼす影響は少ないと考えられた。ドデシルビニルエーテルについて、共重合アゼオトロップをモノマーの反応性の比から計算すると  $0.15 \pm 0.5$  となり、また第 1 図の共重合体の収率と組成の関係から約 20% に共重合アゼオトロップがあると考えられ、両者はほぼ一致する。



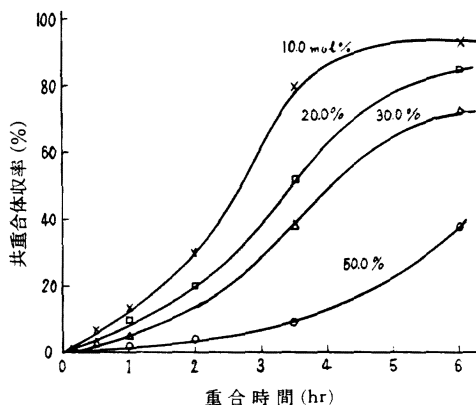
図中の数字はモノマー中のドデシルビニルエーテル mol%

第 1 図 共重合体組成の変化

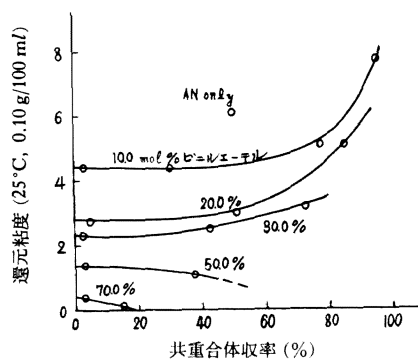
### 4. モノマー組成の影響

10 ないし 70 mol% のドデシルビニルエーテルのモノマー組成で 0.50 wt% の BPO を用い、 $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$  で塊状重合を行ない、重合時間と共重合体収率の関係を求め

第 2 図の結果を得た。また第 2 図の各点の共重合体について組成と還元粘度を測定し、共重合体収率との関係を求め、第 1 図と第 3 図が得られた。モノマー中にビニルエーテルが増加すると第 2, 3 図のように、共重合速度お



第 2 図 共重合速度



第 3 図 粘度の変化

よび生成する共重合体の還元粘度は減少する。

一方、共重合体の溶解性は第 2 表のようにビニルエーテル含有率とともに増加し、18 mol% のドデシルビニルエーテルを含有する共重合体はアセトンに可溶となる。また共重合体皮膜の引張強さは減少し、伸びは増加することが第 3 表にみられる。また低収率の共重合体は高収率のものより、引張強さ、伸びとともに大きい値となっている。機械的な性質は重合度の影響を受けるので、厳密な検討はできないが、第 2, 3 表の結果から、高級アルキルビニルエーテルとアクリロニトリルの共重合により、よく内部可塑化された樹脂が得られると考えられる。

第2表 共重合体の溶解性\*

モノマー組成 mol% **	10.0	20.0	30.0	50.0	70.0
共重合体組成 mol%	8.7	18.2	22.5	27.4	50.1
ジメチルホルムアミド	溶	溶	溶	溶	溶
アセトン	膨潤	"	"	"	"
テトラヒドロフラン	不溶	膨潤	膨潤	"	"
ジエチルエーテル	"	不溶	"	膨潤	"
四塩化炭素	"	"	"	"	"
ベンゼン	"	膨潤	"	"	"
ヘキサン	"	"	"	"	膨潤

\* 共重合体 0.10 g を溶剤 5.0 ml に入れ、24 時間室温で放置後、溶解状態を肉眼で判定した。

\*\* ドデシルビニルエーテル含量を示す。

第3表 共重合体皮膜の引張強さ、伸び

ビニル エーテル (mol%) *	低 収 率				高 収 率			
	収 率 (%)	引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	比 重	収 率 (%)	引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	比 重
0					~50	516	6.1	1.068
10.0	6.5	438	29.1	1.067	92.7	426	27.5	1.058
20.0	10.5	382	78.0	1.058	83.1	277	56.0	1.050
30.0	4.0	260	130.8	1.030	72.5	201	76.5	1.010
50.0	5.0	131	266.5	0.968	38.4	130	108.2	0.974

\* モノマー組成

## 5. アルキル炭素数の影響

ビニルエーテルのアルキル炭素数の影響を検討するため、オクチルよりオクタデシルまでのビニルエーテルを

10 mol% のモノマー組成で、0.50 wt% の BPO を用い、 $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$  で塊状重合を行ない、初期および5時間重合後の生成共重合体について検討し、第4表の結果を得た。

第4表 塊状共重合体の性質

アルキル炭素数		8	10	12	14	16	18
ビニルエーテル	(mol%*)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
"	(wt%)	24.6	27.8	31.3	33.5	36.0	38.0
5 時間 重合 後	共重合体収率 (%)	89.8	89.6	90.5	94.2	76.4	90.6
	還元粘度 (100 ml/g)	4.55	4.80	4.20	3.50	2.87	3.19
	比 重	1.055	1.055	1.061	1.067	1.059	1.059
	引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	374	415	468	405	451	418
	伸 び (%)	17.6	29.7	24.6	22.3	28.0	17.0
重 合 初 期	比 重	1.083	1.081	1.072	1.063	1.066	1.058
	引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	321	460	373	389	491	364
	伸 び	29.1	25.1	48.4	27.6	28.5	29.1

\* モノマー組成, \*\* 共重合体収率 10% 以下

第5表 乳化共重合体の性質

アルキル炭素数	8	10	12	14	16	18	VE-C	VE-T
ビニルエーテル(mol%)*	13.1	11.5	10.2	9.0	8.2	7.5	9.2	7.4
〃(wt%)*	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
共重合体収率(%)	87.2	91.7	92.2	92.1	95.0	95.5	93.0	96.0
還元粘度(100 ml/g)	1.88	1.90	2.57	2.89	2.65	2.32	2.34	2.81
共重合体分析値窒素(%)	18.12	18.92	18.37	18.17	18.14	18.13	18.02	18.55
引張強さ(kg/cm <sup>2</sup> )	470	500	580	680	690	660	560	600
伸び(%)	53.4	25.3	14.9	13.4	9.5	10.8	14.5	10.5

\* モノマー組成

モノマーの反応性の比にアルキル炭素数はあまり影響しないので、生成共重合体はほぼ同じ組成と考えて、比較を行なった。第4表の結果は引張強さ、伸びともにアルキル炭素数の増加にもかかわらず、大差がみられなかった。一方、重合度の目安としての還元粘度はアルキル炭素数の大なるものほど小さくなる。また初期生成物の比重はアルキル炭素数の増加とともに減少するが、これはアルキル炭素数の大きいものほど、同じmol%であっても、wt%に換算すると含量が大となるためと思われる。一方高収率ではアルキル炭素数と比重の関係は乱れており、第3図に見られるように収率90%付近ではゲル化が起り、共重合体の構造もいくぶん変わっているものと考えられ、共重合体の赤外線吸収スペクトルも高収率のものが複雑で2040および2090 cm<sup>-1</sup>に低収率の共重合体にみられない吸収が認められた。

次に、ビニルエーテル 30 wt%，アクリロニトリル 70 wt% のモノマー混合物を用い、実験方法に記したようにして、40°C で10時間乳化重合を行なって、得られた共重合体の性質を第5表に示す。この場合はモノマー中のビニルエーテルの wt% を同一としたので、モノマー

中および共重合体中のビニルエーテルの mol% はアルキル炭素数の大きいものほど少ない。

第5表の結果はアルキル炭素数の増加に伴って、還元粘度および引張強さは増大し、伸びは減少することを示している。また混合ビニルエーテルである VE-C、および VE-T はそれぞれ平均アルキル炭素数においてほぼ等しいドデシルおよびオクタデシルビニルエーテルとの共重合体と類似の性質を示している。

付記： 終りに本研究発表の許可をいただいた当社宮崎社長、ならびにご指導とご援助をいただいた武井常務に深謝いたします。また本研究は日化第11年会(1958年、東京)において発表した。

## 文 献

- 1) 有富, 秦: 高化, 11, 146(1952)
- 2) 村橋, 滝沢, 此常: 日化第10年会(1957)
- 3) F.R. Mayo, C. Walling and F.M. Lewis: *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1523(1948)
- 4) C.C. Price and J.C. Schwan: *J. Polymer Sci.*, 16, 577(1955)
- 5) J. Rehberg and H.L. Greenberg: *Mod. Plast.*, No. 11, 173(1957)
- 6) 赤染, 酒井, 村井: 工化, 62, 1247(1959)

## Copolymerization of Higher Alkyl Vinyl Ethers

## III. Copolymerization with Acrylonitrile and Properties of Copolymers

By Giichi Akazome\*, Shizuyoshi Sakai\* and Koichi Murai\*

Acrylonitrile is copolymerized in bulk and in emulsion with higher alkyl (n-octyl~n-octadecyl) vinyl ethers at 50°C in the presence of benzoyl peroxide as the initiator. Monomer reactivity ratios of acrylonitrile ( $M_1$ ) and vinyl ether ( $M_2$ ) are as follows:

Vinyl octyl ether	$r_1=0.81\pm0.05, r_2=0.0\pm0.2;$
Vinyl dodecyl ether	$r_1=0.82\pm0.05, r_2=0.0\pm0.2;$
Vinyl octadecyl ether	$r_1=0.85\pm0.05, r_2=0.0\pm0.2.$

As the content of the vinyl ether in the monomer mixture increases, the rates of copolymerization and the reduced viscosities of copolymers obtained decrease, and states of copolymers change from rigid and unflexible form to soft and plastic one, and solubilities from insoluble to soluble in ordinary organic solvents other than dimethyl-formamide. Even though the alkyl chain length is varied from 8 to 18 carbon atoms, copolymerization rates of monomer mixture containing the same molar per cent of vinyl ether are nearly the same each other, and reduced viscosities, tensile strengthes and elongations of copolymers are slightly affected.

\* Sansuiso Yushi Ind. Co. Ltd. (Yoshijima-yagura-cho, Fushimi, Kyoto)