(日本化学会誌, 1972, p. 209~211)

## フタル酸ジアリルと塩化ビニルの環化共重合い

(1971 年 8 月 27 日 受 理)

松 本 昭・伊勢 哲郎・大岩 正芳\*

## 1 緒 言

著者らはさきにフタル酸ジアリル(DAP)の単独重合³), さらには安息香酸アリル⁴), 酢酸ビニルおよびアクリル酸メチル²)との共重合を取り上げ,それらの重合挙動を環化重合および環化共重合の観点から詳細に検討し報告した。

本報では DAP のコモノマーとして塩化ビニル (VC) を取り上げ、既報<sup>2)4)</sup> と同様の観点から速度論的に検討を行なった。なお、DAP と VC の共重合については若干特許<sup>5)6)</sup> に記されてはいるが、その詳細は明らかではない。

#### 2 実験

DAPモノマー、溶媒のペンゼンは既報<sup>8)</sup>と同様に精製して用いた。開始剤のアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は市販品をエタノールで再結晶して用いた。VC は市販品を 0.1N 硝酸銀水溶液, ついで 0.1N 水酸化ナトリウム水溶液に通したのち、塩化カルシウムおよび五酸化リンによって脱水して用いた。 重合はアンプル中に所定量のペンゼン、AIBN および DAP を精秤し込み、

脱ガス、窒素置換を行なったのち、VC を所定量加えて溶封し、 ふりまぜながら行なった。所定時間反応後、反応混合物を大量の 冷メタノール中に投入してコポリマーを析出させた。得られたコ ポリマーはメチルエチルケトン-冷メタノール系で再沈殿を行なって精製し、分析用の試料とした。コポリマーの組成は Schöniger フラスコ燃焼法により求めた塩素含量から算出し、不飽和 度はビース法により測定したヨウ素価とコポリマー組成とから算 出した。分子量は Vapor Pressure Osmometer (Hewlett Packard 302) を用いて測定した。

#### 3 結果と考察

## 3.1 共量合結果

AIBN を開始剤、ベンゼンを溶媒とし、60℃ で行なった DAP と VC の溶液共重合の結果を表1に示した。

図1は表1の結果に基づきコポリマー組成と仕込みモノマー組成の関係を示したものである。点線で示したのは仕込みモノマー組成とコポリマー組成がつねに等しいアゼオトロープ線であり、実測値はほとんどそれに一致しているところから、このDAPとVC

Table 1 Copolymerization of diallyl phthalate  $(M_1)$  with vinyl chloride  $(M_2)^{a_1}$ 

					• •	` 4/				
Feed monomer				Conver-	D			Copolymer		
[M <sub>1</sub> ] (mol/ <i>l</i> )	[M <sub>2</sub> ] (mol/ <i>l</i> )	M <sub>1</sub> mole	Time (min)	sion (%)	R <sub>p</sub> (%/min) ×10 <sup>2</sup>	Chlorine contents	M <sub>1</sub> mole fraction	$R_{\mathrm{us}}^{b}$	<i>M</i> <sub>n</sub> (×10 <sup>8</sup> )	$ar{P}_{ m n}$
1. 52	0	1.000	600	6. 35	1.06	0	1.000	0. 180	4.76	19.3
1.45	0. 21	0.875	570	7. 25	1. 27	3. 34	0.802	0. 201	3.72	17.7
1.42	0.31	0.821	530	7. 12	1.34		0. 785°)	0.183		
1.36	0.52	0.724	440	<b>7</b> . 52	1.71	5.86	0. 688	0.186		
1.37	0.81	0.629	400	8.11	2.03	8. 50	0.590	0.201		
1.27	0.83	0.605	390	7.34	1.88	8.83	0. 579	0.206	3.05	18.1
1.20	1.03	0.539	320	6.13	1.492	9. 16	0.569	0.202	· —	
1.15	1.14	0.502	320	6.87	2.15		0. 485°)	0.223	3.75	24.7
1.05	1.54	0.405	290	9. 98	3.44	15.45	0.404	0.246		_
0.90	2.05	0.304	200	7.94	3.97	21.33	0.296	0.259	4.86	41.6
0.75	2.54	0.227	130	7.27	5.59	<b>25.</b> 51	0. 237	0.279 ′	4. 91	46.3
0.59	3.06	0 163	100	6.98	6.98	30. 61	0. 178	0.297		
0.30	4.30	0.064	80	8.40	10.50	43.00	0.075	0.317		
0	5.34	0	40	7.21	18.03	56.73	0			

- a) Benzene 10 ml, Total monomer ca. 5 ml, AIBN 123 mg, Polymerization temperature 60°C.
- b) Residual unsaturation is expressed as the molar ratio of the unreacted pendant allyl groups to the total allyl groups of the DAP incorporated into the copolymer.
- c) This was estimated from the copolymer composition curve shown in Fig. 1.
- \* 関西大学工学部応用化学科,吹田市千里山
- この報文を"ジアリル化合物の重合に関する研究(第 14 報)"とする。
- 2) 前報 (第13報), 松本 昭, 村岡 甫, 谷口満範, 大岩正 芳, 工化, 74, 1913(1971).
- 3) 松本 昭, 浅野晃司, 大岩正芳, 日化, 90, 290(1969).
- 4) 松本 昭, 大岩正芳, 工化, 72, 2127(1969).
- 5) T. Morikawa, K. Takiguch, U. S. P., 3,012,013(1959).
- 6) C. L. Rohn, U. S. P., 3, 197, 331 (1965).

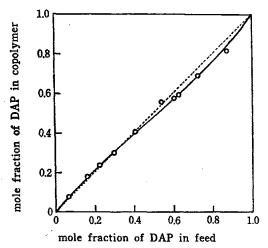


Fig. 1 Copolymer composition curve for the copolymerization of DAP with VC

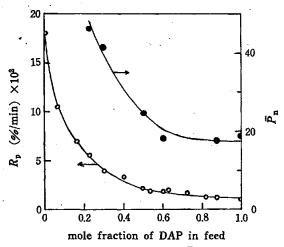


Fig. 2 Dependence of  $R_{\rm p}$  and  $\bar{P}_{\rm n}$  on monomer composition

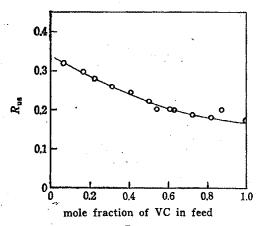


Fig. 3 Dependence of  $R_{\rm us}$  on monomer composition

の共重合はほぼ理想共重合に近い状態で進行していることがわかる。

図2は共重合速度および重合度と仕込みモノマー組成の関係を示したものであり、いずれも仕込みモノマー中の DAP 含量の増加とともに急激に低下している。これと同様の傾向は前報<sup>3)</sup>の DAP と酢酸ビニルの共重合においても観察されており、VC が酢酸ビニルと同様非共役モノマーであることを考慮すれば前報<sup>3)</sup>

で述べたのと同様の観点から理解されるであろう。

一方、コポリマーの不飽和度と仕込みモノマー組成の関係をプロットしたのが図3である。図から明らかなように、不飽和度は仕込みモノマー中の VC 含量の増加とともに増大しており、これは DAP のアリル基よりも VC の方が反応性がよいこと、さらには仕込みモノマー中の VC 含量の増加とともに反応系中のビニル基濃度が増大することなどにより DAP の分子内環化反応が抑制されることに起因しているものと推察される。

#### 3.2 モノマー反応性比の決定

表 1 および図 3 から明らかなように、コポリマー中に入り込んだ DAP の  $64\sim36\%$  (仕込みモノマー中の VC 含量の増加とともにその割合は減少する)が 2 個のアリル基を消費しており、また、得られたコポリマーはすべて溶媒に可溶であることから、DAP  $(M_1)$ と VC  $(M_2)$ の共重合においては DAP の分子内環化反応が無視できないことは明白である。

図 4 は表 1 の結果を基にし、 既報 $^{3/4}$  の取り扱いにしたがって $r_1$ ,  $K_0$  を求めるべくプロットしてみたものである。良好な直線関係が得られ、その勾配および切片から $r_1$ =0.38,  $K_0$ =6.54mol/l,  $K_0'=r_1 \times K_0=2.5 mol/l$  と求められた。

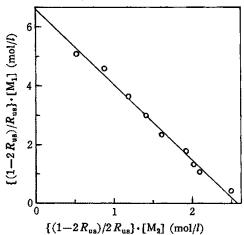


Fig. 4 Determination of  $r_1$  and  $K_c$   $\frac{1-2R_{us}}{R_{us}} \cdot [M_1] = K_c - \frac{1}{r_1} \cdot \frac{1-2R_{us}}{2R_{us}} \cdot [M_2]$ 

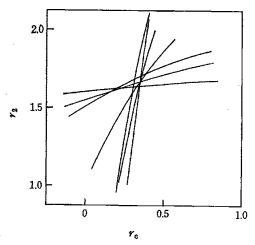


Fig. 5 Determination of  $r_c$  and  $r_2$   $r_2 = \frac{F}{f} \cdot \frac{(1 + r_c F)(1 + r_1 F + K_c'/[M_2])}{1 + r_c F + K_c'/[M_2]} - I$ 

図5 は $r_0$  と  $r_2$  を求めるためのプロットを示したものである。 曲線の交点から  $r_0$ =0.33±0.03,  $r_2$ =1.68±0.04 と求められた。

ちなみにに、Marvel ら<sup>7)</sup> によるペンゼン中、60℃ での allyl

R. C. L. Chow, C. S. Marvel, J. Polym. Sci., A-1, 5, 1515 (1968).

11-iodoundecanoate  $(M_1)$  と  $VC(M_2)$  の共重合では  $r_1=0.42$ ,  $r_2=1.64$  と求められた。

なお、本研究にあたり、試料を御供与賜わりました大阪**曹達株** 式会社に深く感謝致します。

(1971 年 7 月,第 17 回高分子研究発表会(神戸)講演)

## Cyclocopolymerization of Diallyl Phthalate with Vinyl Chloride<sup>†</sup>

Akira Matsumoto, Tetsuro Ise and Masayoshi Oiwa Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kansai University; Senriyama, Suita-shi, Osaka, Japan

Diallyl phthalate (DAP) was copolymerized with vinyl chloride (VC) at 60°C, using 2, 2'- azobisisobutyronitrile as an initiator.

The rate and the degree of polymerization of the copolymer decreased markedly with an increase in the mole fraction of DAP in the feed.

The residual unsaturation of the copolymer increased with increasing the mole fraction of VC in the feed.

• The following monomer reactivity ratios (MRR) were obtained on the basis of the cyclocopolymerization mechanism:  $r_1=0.38$  (MRR of the uncyclized radical),  $r_c=0.33$  (MRR of the cyclized radical), and  $r_2=1.68$  (MRR of the VC radical).

† Studies of the Polymerization of Diallyl Compounds. XIV.

(日本化学会誌, 1972, p. 211~213)

# 3-エチリデンアセチルアセトンおよびメタクリロイル マロン酸ジエチルのラジカル共重合性

(1971年10月4日受理)

大津 隆行・三崎 敏一\*

#### 1 緒 言

キレート環に共役した二重結合をもつモノマーの反応性を評価するために、既報りでメタクリルアセトン銅( $\Pi$ )キレートを合成し、重合を試みたが、このものはモノマーならびに開始剤としての活性をまったく示さなかった。このような点をさらに明らかにするために、他のピニル基をもつキレートモノマーの合成を試みた。結論として、3-エチリデンアセチルアセトン(EAA) およびメタクリロイルマロン酸ジエチル (MMD) を合成したが、これらの銅( $\Pi$ )キレート化には成功しなかった。本研究ではこれらモノマーの共重合体のキレート化に研究を進めるために、EAA およびMMD のスチレン (St) あるいはアクリロニトリル (AN) とのラジカル共重合について検討した。その結果を報告する。

3) B. D. Wilson, J. Org. Chem., 28, 314(1963).

### 2 実 験

### 2.1 EAA の合成

Knoevenagel らの方法<sup>3</sup>)にしたがって、アセチルアセトン(100 g)、アセトアルデヒド (44 g) およびクロロホルム (200 ml) の混合物を氷冷し、これに乾燥塩化水素を吹き込んで反応させ、生成物を減圧蒸留することによって得た。収率 63%、bp 64.7~66.0  $^{\circ}$ C/5mm Hg (文献値<sup>3)</sup> 44~45 $^{\circ}$ C/0.04 mm Hg)、 $n_D^{20}$  1.4624 (文献値<sup>3)</sup>  $n_D^{21}$  1.4608)、 $d_D^{20}$  0.9906。

<sup>\*</sup> 大阪市立大学工学部応用化学科,大阪市住吉区杉本町

<sup>1)</sup> 大津隆行, 三崎敏一, 工化, 71, 2041(1968).

<sup>2)</sup> E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt, Ber., 31, 1025(1893).