

[114] ビニル重合に関する研究

第163報 塩化ビニル-プロピレンおよび 他のビニルモノマーとの三元共重合

(1966年6月4日受理)

大塚三千夫*・竹本喜一*・井本 稔*

要 旨 塩化ビニル (M_1)-プロピレン (M_2) および他の第三モノマー (アクリル酸, メタクリル酸メチル, アクリル酸メチル, スチレン, アクリロニトリル) との三元共重合をベンゼン中 50°C で行ない, いずれの場合にも共重合体中にそれぞれの第三モノマーがきわめて入り込みやすいことを認めた。とくにアクリル酸 (M_3) を第三モノマーとする三元共重合を主としてベンゼン中, 50°C で検討し, 共重合体中への入り込みやすさはアクリル酸 ≫ 塩化ビニル > プロピレンの順であることを認めた。同時にプロピレンとアクリル酸との共重合をもベンゼン中, 50°C で行ない, 反応性比として, $r_{32}=9.7$, $r_{23}=0$ の値を得た。

1. 緒 言

塩化ビニル(以下 VC と略す)の共重合に関する研究の一環として, われわれは先に, VC とプロピレン (以下 P と略す) との共重合について報告したが¹⁾, 今回はさらに, アクリル酸 (以下 AA と略す), メタクリル酸メチル, アクリル酸メチル, スチレン, アクリロニトリルを第三モノマーとした VC および P との三元共重合をとり上げた。とくに AA を第三モノマーとする三元共重合を検討するにあたり, VC と P との共重合²⁾ および VC と AA との共重合²⁾ はすでに報告されているので, まず P と AA との共重合, ついで VC-P および AA との三元共重合を検討した。得られた若干の知見についてここに報告する。

2. 実験方法

2.1 試 薬

VC-P および AA は前報で述べた方法でそれぞれ精製したものを用い^{1), 2)}, メタクリル酸メチル, アクリル酸メチル, スチレンおよびアクリロニトリルは常法に従って精製し, それぞれ所定留分のものを使用した。開始剤として用いたアゾビスイソブチロニトリル (以下 AIBN と略す) は再結晶により, また溶媒として用いたベンゼン, 再沈殿剤として用いた石油エーテル, メタノールは蒸留により精製して使用した。

2.2 共重合反応

容量約 30 ml の封管中に所定量の AIBN, ベンゼンおよび第三モノマーを仕込み, 固体炭酸-メタノール浴にて冷却し, 脱気をくり返した後, VC を加え, さらに P を加えて, 溶封し, 50°C の恒温槽にて, ふりまぜ下に

重合を行なった。固体炭酸-メタノール浴にて冷却後, 開封し, アクリル酸を用いた場合は石油エーテルで再沈させ, その他のモノマーの場合はメタノールで再沈殿させ, 室温にて減圧乾燥した。共重合体の組成はアクリロニトリルの場合は塩素および窒素の分析により, その他の場合は塩素および炭素の分析により決定した。粘度測定は 2N-NaOH 中にて Ubbelohde 粘度計を用い 20°C で測定した。P と AA との共重合も, 同様の操作で行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 VC-P および他のビニルモノマーとの三元共重合

単量体組成と共重合体組成との関係を調べたのが Table 1 である。Table 1 に見られるように共重合体中には, 第三成分としての他のビニルモノマーが, VC および P に比べて, いずれの場合にも, 著しく入り込みや

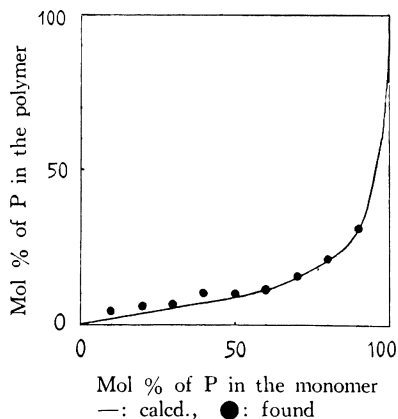


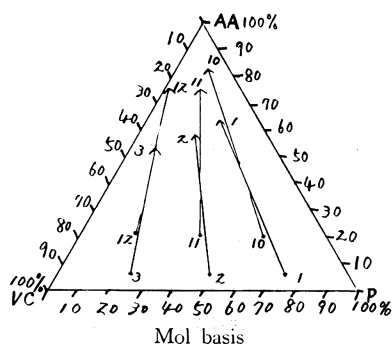
Fig. 1. Copolymerization of AA with P: Monomer-copolymer composition curve.

* 大阪市立大学工学部応用化学科(大阪市住吉区杉本町)

Table 1. Terpolymerization of VC and P with another vinyl monomer.
(VC 60 m mol, P 30 m mol, Termonomer 10 m mol, [VC+P+Termonomer]
6.7 mol/l, [AIBN] 8×10^{-3} mol/l, 50°C, in benzene)

Termonomer	Polymerization time (hr)	Conversion (%)	Terpolymer composition		
			VC (mol %)	P (mol %)	Termonomer (mol %)
Acrylic acid	5.73	6.1	27.5	5.9	66.6
Methyl methacrylate	4.68	2.9	22.4	11.3	66.3
Methyl acrylate	4.68	6.8	38.5	6.8	54.7
Styrene	32	3.0	21.1	14.2	64.7
Acrylonitrile	32	2.9	31.2	28.2	40.6

すいことが認められた。



Numericals in the triangle denote experimental numbers.

● —: monomer composition
←: terpolymer composition

Fig. 2. Monomer-polymer composition diagram in the terpolymerization between VC, P and AA.

3.2 P と AA との共重合

次に P と AA との共重合について仕込単量体中の P と AA とのモル組成を種々変化させて検討し, Table 2 の結果を得た。この結果より単量体-共重合体組成曲線を求め Fig. 1 に示した。Fig. 1 より共重合体中の P のモル分率は単量体中のそれよりも、常に低い値を示すことが見られる。また, Table 2 より, AA を M_3 , P を M_2 として単量体の反応性比を Fineman-Ross 法により求めると, $r_{32}=9.7$, $r_{23}=0$ 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, Fig. 1 に実線で示した実験値とのよい一致が見られる。また, 共重合体は, VC-AA の共重合体²⁾と同様に, 非常に吸湿性であり, ジメチルホルムアミド, メタノール, アルカリ水溶液に溶解, 石油エーテルに不溶である。共重合体の極限粘度値は共重合体中の P のモル分率が増加するにつれ小さくなることが認められた。

3.3 VC-P および AA との三元共重合

3.3.1 単量体組成と共重合体組成との関係

Table 2. Copolymerization of P with AA.
(50°C, in benzene, [AIBN] 8.4×10^{-3} mol/l, [P+AA] 5.33 mol/l)

Comonomers		Polymerization time (min)	Conversion (%)	Copolymer composition		
P (m mol)	AA (m mol)			P (mol %)	AA (mol %)	$[\eta]^a$ (dl/dg)
72.3	8.0	242	3.2	31.2	68.8	1.5
64.6	16.1	138	5.4	21.2	78.8	2.7
56.9	24.1	134	4.1	16.0	84.0	3.1
47.7	32.1	35	4.0	11.6	88.4	3.4
40.0	40.1	42	6.1	10.5	89.5	3.5
32.3	48.1	93	2.8	10.2	89.8	3.4
24.6	56.2	88	4.7	6.6	93.4	3.6
16.9	64.4	161	4.2	5.7	94.3	3.5
7.7	72.2	53	8.7	4.9	96.1	3.6

a) measured in 2N-NaOH aq. solution, at 20°C

Table 3. Terpolymerization between VC, P and AA.
(50°C in benzene, [AIBN] 8.1×10^{-3} mol/l, [VC+P+AA] 6.66 mol/l)

No.	Monomers			Polymerization time (min)	Conversion (%)	Polymer composition (calculated)			Polymer composition (found)			
	VC (mol %)	P (mol %)	AA (mol %)			VC (mol %)	P (mol %)	AA (mol %)	VC (mol %)	P (mol %)	AA (mol %)	$[\eta]$ (dl/dg)
1	20.2	74.9	5.0	125	1.9	18.6	30.4	51.0	12.4	23.9	63.7	0.8
2	45.5	50.5	5.0	125	3.8	31.7	19.1	49.2	22.8	19.0	58.2	0.4
3	70.8	24.5	5.0	133	5.5	42.4	9.3	48.3	39.2	8.1	52.7	0.2
4	20.2	70.3	9.9	101	1.1	12.3	24.3	63.4	9.2	20.2	70.6	1.2
5	40.4	50.5	9.9	147	4.9	21.7	17.0	61.3	19.1	12.4	68.5	0.7
6	60.7	30.6	9.9	193	6.0	30.6	6.8	62.6	27.5	5.9	66.6	0.5
7	20.2	65.8	14.9	193	4.7	9.7	20.2	70.1	9.0	15.1	75.9	2.1
8	40.4	45.9	14.9	140	2.6	17.7	13.8	68.5	15.9	8.4	75.7	1.1
9	60.7	24.5	14.9	96	4.2	24.7	7.3	68.0	23.6	2.0	74.4	0.9
10	20.2	59.6	19.8	140	3.2	8.1	16.5	75.4	7.4	9.5	83.0	2.5
11	40.4	39.8	19.8	111	3.1	15.1	10.8	74.1	13.4	10.7	75.8	1.1
12	60.7	19.9	19.8	48	4.6	21.3	5.4	73.3	22.3	2.3	75.5	0.8

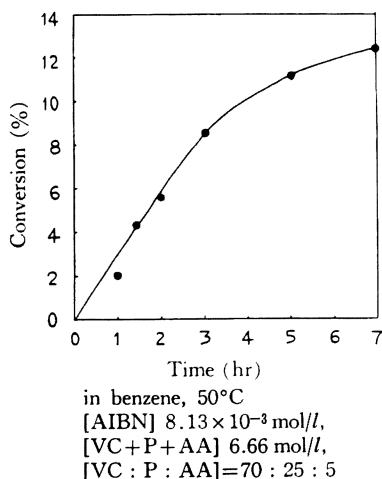


Fig. 3. Time-conversion curve for the terpolymerization between VC, AA and P.

仕込単量体のモル組成を種々変化させて行なったVC-PおよびAAの三元共重合の結果を Table 3 に示した。Table 3 より得られる単量体-共重合体組成の関係を Fig. 2 に示したが、この図から共重合体中には $AA \gg VC > P$ の順で導入されやすいことがうかがえる。

VC を M_1 , P を M_2 , AA を M_3 とし、それぞれの組み合わせについての反応性比の値、 $r_{12}=2.27^{13}$, $r_{13}=0.027^{23}$, $r_{31}=8.2^{23}$, $r_{32}=9.7$ および実験番号 7 の三元共重合における単量体-共重合体組成の値を用いて、単量体組成値から、Alfrey ら³¹⁾ の三元共重合式を用いて計算した共重合

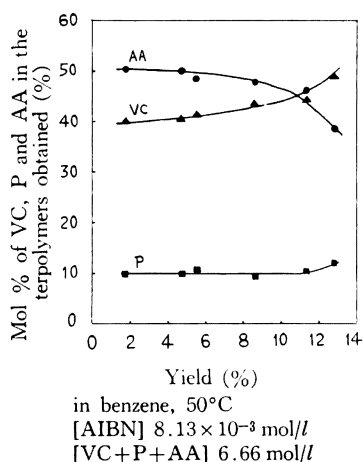


Fig. 4. Relationship between yield and the terpolymer compositions.

体組成値を Table 3 に示した。実験値とほぼ一致した傾向が見られる。

3.3.2 重合率と共重合体組成との関係

単量体組成モル比を VC : P : AA = 70 : 25 : 5 と一定にした場合の、反応時間と収率との関係を Fig. 3 に、また、収率と共重合体組成との関係を Fig. 4 に示した。

3.3.3 共重合体の性質

得られた共重合体はすべて無色粉末で、アルカリ水溶液、ジメチルホルムアミド、メタノールに溶け、石油エーテルには不溶である。

VC と AA の共重合体²⁾ および P と AA との共重合体は大きい吸湿性を示すが、三元共重合体はほとんど吸湿性を示さなかった。

付記：前報は井本稔、竹本喜一、大槻建樹：*Makromol. Chem.*，投稿中

文 献

- 1) 松岡公明，竹本喜一，井本 稔：工化，**68**，1941 (1965)
- 2) 竹本喜一，菊池保夫，井本 稔：工化，**69**，1367 (1966)
- 3) T. Alfrey, G. Goldfinger: *J. Chem. Phys.*, **12**, 322 (1944)

Vinyl Polymerization

CLXIII. Terpolymerization of Vinyl Chloride and Propylene
with Other Vinyl Termonomers

By Michio Otsuka*, Kiichi Takemoto* and Minoru Imoto*

Terpolymerization of vinyl chloride (M_1) and propylene (M_2) with other vinyl termonomers such as acrylic acid (M_3), methyl methacrylate, methyl acrylate, styrene and acrylonitrile was studied in benzene solution at 50°C, using azobisisobutyronitrile as initiator.

It was found that in all cases termonomer was predominantly incorporated in the terpolymer formed. From the copolymerization of propylene with acrylic acid, monomer reactivity ratios were determined at 50°C as follows:

$$r_{32}=9.7, \quad r_{23}=0$$

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka City University (Sugimoto-cho, Sumiyoshi-ku, Osaka)

昭和41年10月20日 印刷

昭和41年10月25日 発行

第23巻・第258号・1966

高 分 子 化 学

会員外 頒 価 350 円

編集兼発行人 荒 井 溪 吉

印 刷 所 共 立 印 刷 株 式 会 社

発 行 所 社 団 法 人 高 分 子 学 会

東京都中央区日本橋本町3の9 繊維会館内
電話 東京 (241) 2793 振替・東京 111688