

## 〔17~18〕 イタコン酸誘導体の重合と重合体の研究

## 第2報 イタコン酸ジアルキルエステルの共重合

(1959年10月7日受理)

永井 進\*・吉田経之助\*

**要 旨** イタコン酸ジエチル, ジイソプロピルおよびジオクチルエステルをそれぞれ塩化ビニルと共重合させて, アルキル基の変化により共重合性, 共重合速度, 共重合体の粘度がいかに変化するかを検討した。その結果 MRR は  $r_1 \approx 0.06$ ,  $r_2 \approx 5 \sim 7$  ( $M_1$ : 塩化ビニル) であり, イタコン酸エステルの少量の添加により塩化ビニル単独の場合に比して単量体消費速度は急減し, 共重合体粘度も急低下した。このことはエステルの種類にかかわらずほとんど同じ現象で, さきに得たイタコン酸ジメチルの結果ともほぼ一致する。

## 1. 結 言

前報<sup>1)</sup>でイタコン酸ジメチル(DMI), ジ- $\beta$ -クロロエチルについて二, 三のビニル単量体との共重合の結果を報告したが, 本報ではジカルボン酸であるイタコン酸のジエステルの共重合性がアルキル基の変化により変化するかどうかを塩化ビニル(VC)との共重合から検討した結果を報告する。

イタコン酸ジアルキルエステル(AI)としてはジエチル(DEI), ジイソプロピル(DiPI) および ジオクチル(DOI)を用いた。ただしここでジオクチルエステルとはジェチルヘキシルエステルの意である。

## 2. 実験方法

## 2.1 試 料

AI はイタコン酸と過剰のそれぞれのアルコールとから硫酸触媒で合成した。DEI: bp 80~82°C (2mmHg),

$n_D^{20}$ : 1.4355,  $d_{40}^{20}$ : 1.020. DiPI: bp 82~83°C (2 mmHg),  $n_D^{20}$ : 1.4301. DOI: bp 161~165°C (0.5 mmHg),  $d_{50}^{20}$ : 0.922.

VC は鐘淵化学 KK からいただいたものをそのまま用い, 開始剤は  $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を用いた。

## 2.2 重合その他

封管中で空間部分を窒素で置換し, 塊状, 50°C でふりまぜて行なった。重合物は含水メタノール中に沈殿し, さらにベンゼンに溶かし, メタノールで再沈殿して約 50°C で減圧乾燥して前報と同様に塩素分析による共重合組成の決定ならびにベンゼン中 30°C における  $[\eta]$  の測定をした。

## 3. 実験結果

(I) VC-DEI, (II) VC-DiPI および (III) VC-DOI 各系の共重合結果を一括して第1表に示す。

第1表 VC-AI 共重合結果  
(AI=(I) DEI, (II) DiPI, (III) DOI)

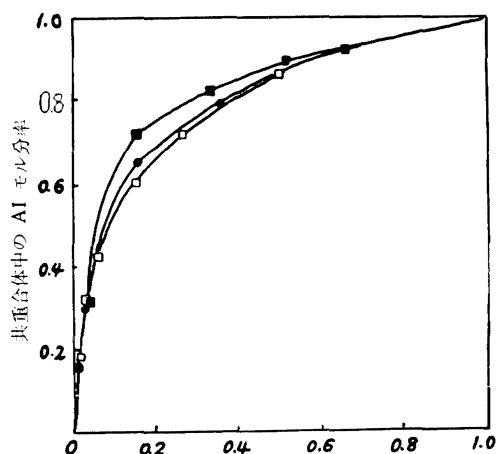
実験番号	単量体仕込量 (g)		単量体混合系中の AI モル分率	重合時間 (min)	収 量 (g)	単 量 体 消費 率 (mol%)	共重合体中の AI モル分率	共重合体の $[\eta]$ (C: g/100ml)
	VC	AI						
I-1	12.423	0.647	0.0172	150	1.025	5.95	0.183	0.215
I-2	12.427	1.277	0.0334	150	0.755	3.60	0.319	0.128
I-3	6.267	1.146	0.0578	200	0.323	3.17	0.423	0.107
I-4	6.188	3.405	0.156	340	~0.46	~3.8	0.599	0.069
I-5	3.205	3.430	0.264	340	~0.13	~1.4	0.722	—
I-6	3.055	9.163	0.502	260	0.216	1.3	0.864	0.086
II-1	12.460	0.634	0.0146	120	1.114	6.40	0.155	0.238
II-2	12.426	1.360	0.0309	150	1.104	4.96	0.302	0.146
II-3	6.205	3.926	0.156	270	—	—	0.648	0.077
II-4	2.938	5.418	0.355	260	0.493	1.75	0.792	0.086

\* 大阪市立工業研究所 (大阪市北区北扇町)

III-1	12.361	2.117	0.0293	70	1.26	4.0	0.315	0.153
III-2	4.391	4.695	0.159	240	0.90	3.6	0.721	—
III-3	2.239	6.437	0.336	390	1.55	10.0	0.817	—
III-4	1.458	9.040	0.522	525	2.9	18.4	0.892	0.076
III-5	1.089	12.125	0.663	525	4.2	24.0	0.920	0.091

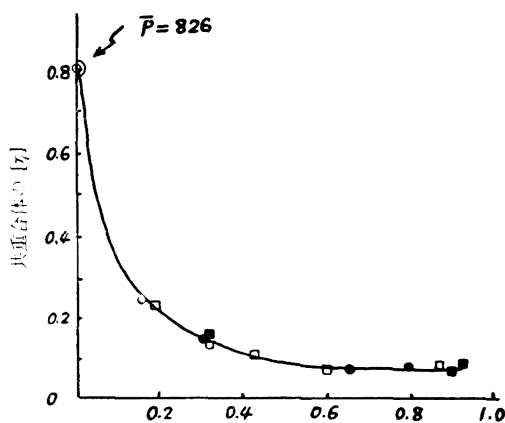
\* AIBN は単量体の 1/200 モル当量用いた。ただし II-4 のみは 1/344 モル当量である。

\*\* VC-DEI 共重合体は常温で固体であり、VC-DiPI も固体で得られるが VC-DOI はモチ状で常温で徐々に流動する。



単量体混合系中の AI モル分率  
□: VC-DEI, ●: VC-DiPI, ■: VC-DOI

第1図 VC-AI 共重合組成曲線



共重合体中の AI モル分率  
□: VC-DEI, ●: VC-DiPI, ■: VC-DOI

第3図 VC-AI 共重合体の組成と  $[\eta]$  の関係

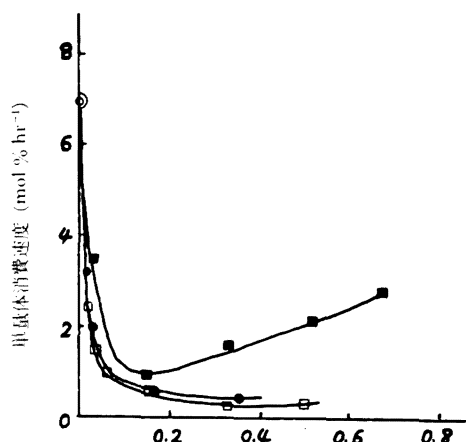
反応性比(MRR)を算出した結果を第2表に示す。

第2表 VC-AI 系共重合の MRR

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$
VC	DMI <sup>1)</sup>	$0.053 \pm 0.01$	$5.1 \pm 0.2$
VC	DEI	$0.06 \pm 0.01$	$5.65 \pm 0.25$
VC	DiPI	$0.06 \pm 0.01$	$6.0 \pm 0.5$
VC	DOI	$0.06 \pm 0.02$	$7.0 \pm 1.0$

#### 4. 実験結果の考察

第1図および第2表の結果より AI のアルキル基がメチルからオクチルまで変化しても  $r_1$ ,  $r_2$  ともにわずかに大きくなる傾向はみられるが、概して共重合性にほとんど変化がない。 $1/r_1 \approx 190 \sim 165$ , すなわち VC の単独生長速度定数  $k_{11}$  に比して VC ラジカルへの AI 付加反応速度定数  $k_{12}$  ははるかに大きく、しかもエステルを通じてほぼ同じ値であることはイタコン酸ジエステルの二重結合の重合性がエステルのアルキル基の立体的妨害を受けないことを示している。むしろ第2図の結果よりエステル基の大きな AI 系の方が単量体消費速度が大きく現われているので、この点さらに AI 単独重合を行ない比較して次報に述べる。一般に AI が約 5% 入ると VC



単量体混合系中の AI モル分率  
□: VC-DEI, ●: VC-DiPI, ■: VC-DOI

第2図 VC-AI 系単量体組成と消費速度の関係

第1図は第1表より得られた単量体混合系中の AI モル分率と共重合体中の AI モル分率との関係を示し、第2図は単量体組成とその消費速度との関係を示し、また第3図は共重合体の組成と粘度との関係を示す。

また Lewis, Mayo 法を用いてそれぞれの系の単量体

単独重合に比して単量体消費速度が著しく低下し、さらに AI の仕込割合が増すとそれぞれの AI 単独重合速度に依存しながら徐々に上昇する。

第3図より共重合体の組成と $[\eta]$ の関係は種々の AI を通じてほぼ一つの曲線にのり、わずかの AI の含有によって共重合体の $[\eta]$ がきわめて小さくなることがわかる。

付 記： 本研究にあたり終始ご指導ご討論いただきました当研究所 宇野泰三氏に厚くお礼申し上げます。日本化学会第12年会，昭和34年4月3日講演。

## 文 献

- 1) 永井進，宇野泰三，吉田経之助：高化，15，550(1958)

## Studies on Polymerization and Polymers of Itaconic Acid Derivatives

### II. Copolymerization of Dialkyl Itaconates

By Susumu Nagai and Keinosuke Yoshida

Bulk copolymerization of vinyl chloride with (I) diethyl itaconate, (II) diisopropyl itaconate and (III) dioctyl itaconate was studied at 50°C, using  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyronitrile as initiator. The values of  $r_1$  and  $r_2$  which are monomer reactivity ratios for each of these cases are (I)  $r_1=0.06 \pm 0.01$ ,  $r_2=5.65 \pm 0.25$ , (II)  $r_1=0.06 \pm 0.01$ ,  $r_2=6.0 \pm 0.5$  and (III)  $r_1=0.06 \pm 0.02$ ,  $r_2=7.0 \pm 1.0$ , respectively. Presence of a small fraction of dialkyl itaconates lowers the rate of polymerization of the system and decreases the viscosity of copolymers. From these results, it is concluded that changing alkyl group from methyl to octyl does not affect seriously the reactivity of the double bond of itaconate in the polymerization reaction.

### 第3報 イタコン酸エステルの単独重合速度

(1959年10月7日受理)

永井 進・吉田経之助

要 旨 AIBN を開始剤として塊状 50°C で数種のイタコン酸ジエステルの単独重合を行なった結果、重合速度は開始剤濃度の1.2乗に比例し、 $R_p=k_p[M][I]^{\frac{1}{2}}$  における  $k_p$  の値はメチル<エチル、*n*-プロピル<*n*-ブチル<オクチルの順に大きくなった。この理由についてイタコン酸ジエステルのアルキル基が大きいほど二重結合に隣接するメチレン基における連鎖移動が起りにくく、このため  $k_p$  が増大する機構を考察した。

#### 1. 緒 言

前報で VC-AI 共重合における単量体消費速度は総じてエステルによりあまり変化がないが、傾向としてはアルキル基の大きな AI 系の方が消費速度が大きいということを認めたので、なお詳細にエステルの重合性を検討するためにイタコン酸ジメチル(DMI)，ジエチル(DEI)，ジ-*n*-プロピル(DnPI)，ジ-*n*-ブチル(DBI)およびジオクチル(DOI) 各エステルの塊状単独重合を行ない、重合速度を比較考察した結果を報告する。

#### 2. 実験方法

イタコン酸ジアルキルエステル(AI)は前報と同じものと、さらに DnPI: bp 95~97°C (2 mmHg),  $n_D^{20}$ : 1.4379,  $d_{50}^{20}=0.9895$ , DBI: bp 135~138°C (5 mmHg),  $n_D^{20}$ : 1.4399,  $d_{50}^{20}=0.963$  を用いた。重合は硬質ガラス製内容 10 cc 細管部の半径 0.1 cm のディラトメーター中で行

ない、カセットメーターで系の収縮を追跡した。ディラトメーター中の単量体はあらかじめメタノール—固形炭酸で冷却して減圧になり、内蔵気体を極力除いた後窒素で置換した。開始剤は AIBN，重合温度は 50°C である。重合率は数%程度に止め内容物は溶剤としてベンゼン、非溶剤としてそれぞれ下記のものを用いて2回精製を行ない、減圧乾燥後収量を求めた。PDMI(メタノール)，PDEI(石油エーテルまたはメタノール・水混合物)，PDnPI(メタノール・水混合物)，PDBI，PDOI(わずかな水を含むメタノール)。また重合体の極限粘度 $[\eta]$ は従前と同じくベンゼンを溶媒として 30°C で測定した。

#### 3. 実験結果および考察

第1表および第1図は DBI の重合速度を種々の開始剤濃度で測定した結果であり、第2図は開始剤濃度 $[I]$ と重合初速度  $R_p$  との関係を対数軸にプロットしたものである。第2図における直線の勾配より  $R_p \propto [I]^{\frac{1}{2}}$  で、