〔30〕 アルデヒド類の共重合に関する研究

第3報 Et₂AlNPh₂ 触媒によるアセトアルデヒドと *n*-ブチルアルデヒドとの 共重合における仕込モノマーモル比の影響

(1964年9月25日受理)

田 中 穆*・穂積幸男*・畑田耕一**

要 旨 Et_2AINPh_2 を触媒としてトルエン中でアセトアルデヒド (AA) と n-ブチルアルデヒド (BA) との共重合を行ない,モノマー仕込モル比の影響を検討した。重合温度 $-55\sim-78^\circ$ C における共重合速度はモノマー仕込比 AA/BA=4/6 で最大値を与える。最終重合率および共重合体の溶液粘度もこれと全く同じ傾向で変化する。重合の素反応における解重合の影響を無視して算出した見かけのモノマー反応性比は, -78° C で $r_{AA}=1.97$, $r_{BA}=0.59$, -60° C で $r_{AA}=1.33$, $r_{BA}=0.88$, -55° C では $r_{AA}=0.92$, $r_{BA}=1.07$ であった。なお,生成共重合体の性状についても検討した。

1. 緒 言

われわれはさきに、種々の脂肪族アルデヒドを Et_2AINPh_2 などの有機金属触媒で共重合させると、全モノマー組成範囲にわたり結晶性の isomorphous copolymer が生成し、しかもこれらの共重合体はアルデヒド単独重合体に比べてその熱安定性がきわめてすぐれていることを報告した 10,20 。

本報では Et₂AlNPh₂ によるアセトアルデヒドと n-ブチルアルデヒドとの共重合において、仕込モノマーモル比の重合および生成共重合体の性質に及ぼす影響について報告する。

2. 実 験

2.1 モノマーおよび溶剤の精製

パラアルデヒドの 分解によって 得た アセトアルデヒド,または 市販の n-ブチルアルデヒドを モレキュラーシーブス 4A にて 1 夜処理後 窒素 気流下にて 2 回精留し,これを三方コック付容器に窒素下 0° C で保存する。このモノマーを重合に使用する直前にさらにモレキュラーシーブス 4A で 0° C で 1.5 時間処理した後,真空系にてジフェニルアミン上に移し, 0° C に戻してからジフェニルアミンの 1/3 倍モルの Et_2AINPh_2 を加えて 0° C で 1 時間保持してモノマー中に残存する微量の不純物をこれと反応せしめてから,再度真空蒸留して精製する。

溶媒のトルエンは市販品を常法にて精製脱水後, さらに Et_2AlNPh_2 で $60\sim80^{\circ}C$, 3 時間処理してから真空蒸留したものを使用した。

2.2 重合触媒

ジエチルアルミニウムジフェニルアミド(Et₂AlNPh₂)

は前報 11 と同様の方法で合成し、0.2 m mol/m l のトルエン溶液として使用した。

2.3 重 合

重合は前報¹¹ と同様の三方コック付重合管を用い窒素 気流下で行なった。すなわち重合管を減圧乾燥後窒素置 換し、これに所定量のモノマーと溶剤を注射器を用いて 導入する(この際アセトアルデヒド、およびその含量の多いモノマー混合物は注射器で抜き取りにくいので、トルエン溶液にして使用した)。モノマー溶液を所定の重合 温度に冷却した後よくかきまぜながら触媒を加え、そのまま反応浴中に静置して重合を行なった。所定の時間を経過したら重合物を重合温度に冷却したアンモニア性メタノール中に投じ、温度の上昇しないうちに家庭用まらにアンモニア性メタノール中に1昼夜浸漬した後、メタノールで十分洗浄し、減圧乾燥する。共重合体の組成は元素分析で決定し、共重合体生成量はポリマー中の両モノマー単位のモル数で表示した。

2.4 共重合体の極限粘度の測定その他

可溶性共重合体の溶液粘度は希釈粘度計を用い、トルエンを溶媒として 30° C で測定した。アセトアルデヒド含量約 60° 、極限粘度 $8{\sim}16$ の共重合体について求めたハギンス定数 k' は 0.43 であった。

共重合体の X 線スペクトルは 粉末試料について理学 電機製自動記録式 X 線回折装置 E 用いて、E により単色化)、E 30 kV、E 20 mA の条件で測定した。

3. 結果および考察

3.1 モノマーの精製

低級脂肪族アルデヒドモノマーは不純物として水および脂肪酸を含みやすい。それゆえこれらの有機金属触媒による重合にあたっては、モノマーを重合の起こらないような条件であらかじめ触媒で処理して、これらの不純物を除いて置くことが望ましい。アルデヒドと有機アル

^{*} 大日本セルロイド株式会社中央研究所(埼玉県入間郡大井 村大字鶴ケ岡 171)

^{**} 大阪大学基礎工学部合成化学科(大阪府豊中市太刀根山字 北谷)

ミニウム化合物を共存させるとよく知られたエステル化 反応が起こるが、この反応は上式のような al-H (ただ し al は 1/3 Al を示す)を触媒として進行するもので、 al-H と選択的に反応するような活性水素化合物を添加 することにより抑制されることが報告されている⁸⁾。

そこで重合触媒の Et₂AINPh₂ に 3 倍モルのジフェニルアミンを加えたものでモノマーを処理したところ,エステル化反応を起こすことなくモノマー中の水分,および酸分を除去できることがわかった。このようにして精製したモノマーおよび溶剤中の水分および酸分をカールフィッシャー法,およびアルカリ滴定でそれぞれ測定した結果は Table 1 のとおりである。また,このようにして精製したモノマーおよび溶媒を注射器にて重合容器に移してもその水分,および酸分量はほとんど変わらなかった。

Table 1. The water and the acid contents of reagents.

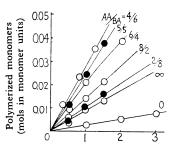
Reagent	H ₂ O (mg/ml)	Acid (m mol/ml)
Acetaldehyde	0.10~0.35	0.002~0.004
n-Butyraldehyde	0.05~0.09	0.005~0.009
Toluene	0.00~0.01	~0

3.2 仕込モノマー比の影響

種々の仕込モノマーモル比での -78°C における重合 結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。 重合 初期には重 合体生成量と 重合時間との間に ほぼ直線関係が得られ, この勾配から求めた共重合初速度は仕込モノマーモル比 に従って変化し,仕込比 AA/BA=4/6 で最大になる。 重合速度は時間とともに小さくなり,重合時間 24 時間 以上では重合体生成量は時間によらず一定である。この 共重合体の最終生成量は仕込モル比に対して重合初速度 と全く同様の傾向で変化する*1。

共重合による重合初速度の増加は重合温度の高い方が著しいが、共重合速度が最高になるのは -78°C の場合と同じ AA/BA=4/6 においてである (Fig. 2)。

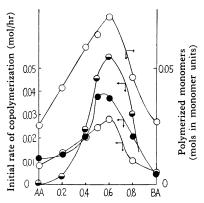
このアルデヒドの重合は第5報で述べるごとく平衡共



Polymerization time (hr)

Polymerization temp. -78°C, Total monomer 0.1 mol, Solvent: Toluene, Total volume of reaction mixture 27 ml, Catalyst 0.18 m mol

Fig. 1. Copolymerization of acetaldehyde (AA) and n-butyraldehyde (BA) with Et₂AlNPh₂.



Mol fraction of *n*-butyraldehyde in monomer Polymerization temp. −78°C (○), −60°C (●), −55°C (♠), Total monomer 0.1 mol (at −78°C, −60°C), 0.15 mol (at −55°C), Solvent: toluene, Total volume of reaction mixture 27 m*l*, Catalyst 0.18 m mol

Fig. 2. Effect of monomer composition on the initial copolymerization rate and the final polymer yield at various polymerization temperatures.

重合として取り扱うべきものであり、したがってそのモノマー反応性比 r_1 、 r_2 を求めるのは きわめて 困難である。 そこで一応の目安として重合における解重合反応を無視して通常の方法で、モノマー反応性比 r_1 、 r_2 を計算した。 結果を Table 2 に示す。 重合温度が高くなると r_{AA} は小さくなり、 r_{BA} は逆に大きくなる。 $r_{AA} \times r_{BA}$

^{**} この結果は前報やで報告した結果とは若干異なる。本報では前報とは異なる方法で、アルデヒドモノマーを精製し、その水分および酸分量を著しく少なくすることができたので、モノマーに対する触媒使用量は前報の 1/10 以下である。しかし、この実験条件の相違が重合結果の相違と、どのような関係にあるかは現在のところ不明である。

Table 2. Monomer reactivity ratios at various temperatures.

Polymerization temp. (°C)	r_{AA}	r_{BA}	$r_{AA} \times r_{BA}$
-78	1.97	0.59	1.16
-60	1.13	0.88	0.99
-55	0.92	1.07	0.98

の値は重合温度によらずほぼ1に近い。

仕込モノマー組成比 AA/BA=6/4 で得られる共重合体が、トルエン、シクロへキサン、クロロホルム、四塩化炭素などの有機溶剤に可溶なことはすでに述べたなが、一般に AA 含量 50~80 mol% の共重合体が可溶性である。したがってモノマー仕込モル比 AA/BA=4/6 で得られる共重合体は初期生成物しか溶剤に溶けず、また、一方仕込比 AA/BA=8/2 で得られる共重合体は重合初期には溶剤に不溶で膨潤さえしないが、重合が進むに従って生成共重合体全体が有機溶剤に溶けて肉眼で見て均一な溶液をつくるようになる。しかし、この溶液は5号のグラスフィルターまでしか通過せず、これ以上の細かい目のグラスフィルター(6号)ではロ過できない。

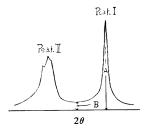
さて、Fig. 2 に 示したように 共重合による 共重合速 度の増加は いかなる原因によるものであろうか。 まず、 cross propagation の速度定数が 他に比して非常に大き いという考え方は、見かけのモノマー反応性比の値から みて妥当ではない。

これに対し共重合によって上述のごとく生成ポリマー

の溶解性が増し、重合系内でモノマーが拡散しやすくなることは、見かけの重合速度増加の1因であると思われる。ほかにもいろいろな原因が考えられるが、断定的な結論を下すには今後の詳細な検討が必要である。

3.3 共重合体の性状

アセトアルデヒドと n-ブチルアルデヒドとの 共重合体は先に報告したとおり 1 , isomorphous copolymer であって、全組成域にわたり結晶性を示す。 X 線回折図形から見たポリマーの結晶性は共重合によってやや低下し、AA 含量 80 mol % 程度のものが最も結晶性が悪い。



Index of non-crystallinity=B/A×100 Sharpness of Peak I=A/(peak width at half height of A)

Fig. 3. X-ray powder spectrum of acetaldhyden-butyraldehyde copolymer.

共重合体の X 線回折図形は 大略 Fig. 3 のような形状である。いま,この図形からポリマーの結晶性を判定するための一つの便宜的尺度として,ポリマーの「非晶性」を次のごとく定義する。

Table 3. Relation between the X-ray spectra of the copolymer and the polymerization conditions.

(Total monomer 0.1 mol, AA/BA=6/4, Solvent: Toluene 20 ml, Catalyst Et₂AlNPh₂ 0.18 m mol)

	Polymerization		Polymer		X-ray diffraction spectra			ra
Expt. No.	Temp.	Time	Yield	AA content	20	9°	Index of	Sharpness
	(°C)	(hr)	(wt%)	(mol%)	Peak I	Peak II	non- crystallinity	of Peak I
205	-78	0.5	9.1	72.4	11.0	21.65	7.2	63.6
207	-78	1	19.3	74.4	10.95	21.65	9.8	48.2
208	-78	2	38.4	63.3	10.8	21.6	10.4	42.2
209	-78	3	46.8	59.4	10.7	21.5	11.9	38.0
210	-78	5	51.3	58.3	10.6	21.5	13.5	37.3
200	-78	24	59.2	58.3	10.6	21.4	14.5	36.6
246	-60	0.33	6.8	66.7	10.55	21.5	7.2	83.7
242	-60	0.67	15.7	63.8	10.6	21.5	8.6	73.0
243	-60	1	19.6	63.8	10.7	21.7	10.2	69.1
245	-60	2	20.5	62.0	10.55	21.6	9.7	68.2

$$[非晶性] = \frac{B}{A} \times 100$$

また、ピークIの鋭さを次のような方式で表示することにする。

$$[\mathcal{C} - \rho \mathbf{I} \, O \hat{\mathbf{M}} \hat{\mathbf{S}}]$$

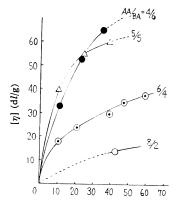
$$= \frac{A}{(\mathcal{C} - \rho \mathbf{I} \, O \hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{S}} \, O \, 1/2 \, \text{位置の } \mathcal{C} - \rho \, \mathbf{M})}$$

仕込モノマーモル比 AA/BA=6/4 で -78° C および -60° C において 種々の重合率で得られた 共重合体の非晶性、およびピーク I の鋭さを Table 3 に示す。

ピークIの鋭さは重合率の低いほど、また重合温度が -78℃ よりも -60℃ の方が鋭い。また、一般にこのピークの鋭い共重合体ほど非晶性が小さく、結晶性が良い。これはこのピークの鋭さが共重合体のモノマー組成の均一性に対応していることを示すものである。したがってまた、このピークの鋭さが共重合体の結晶性の良さと対応していることも容易に理解できる。

可溶性ポリマーの溶液粘度の重合率に伴う変化を Fig. 4 にまとめて示す。 共重合体の極限粘度は重合率 とともに増大する。また、同一重合率でも組成が異なれ ば極限粘度もかなり相違している。いずれの場合もその 極限粘度の値が非常に大きいのが特徴である。

仕込モノマーモル比 AA/BA=6/4 で得られる共重合体は重合初期には溶剤不溶であるが、重合の後期には生成共重合体の全部が溶剤可溶になる。重合初期にはポリマー中の AA 含量が多く結晶性が高いために溶剤不溶であるが、重合が進むにつれてポリマー鎖中に AA 単位と BA 単位とが入り乱れて導入されるようになり、ポリマーが溶剤可溶性となるものと思われる。この際、重合初期の溶剤不溶部も含めて全ポリマーが可溶化するの



Conversion (mol% in monomer units)

Polymerization temp. -78°C, Total monomer 0.1 mol, Solvent: toluene, Total volume of reaction mixture 27 ml, Catalyst 0.18 m mol

The copolymers, obtained in the conversion range indicated by dotted line, were insoluble in usual organic solvents. Intrinsic viscosities were measured in toluene at 30°C.

Fig. 4. Dependence of viscosity of copolymer on initial monomer composition for various conversion.

は続報⁵ で述べるように系が living であることを示す ものである。

ただ、ここに得られたトルエン溶液は見かけ上完全に 均一であり、トルエン中 30° C で極限粘度 $10\sim15$ を示すにもかかわらず、上記したごとく 6 号グラスフィルターをほとんど通過せず、また、光散乱法で分子量を測定すると無限大になる。これは共重合体がなんらかの形で会合していることを示すものである。 重合鎖の 前端の AA 含量の多い部分で構成される結晶領域がトルエンに完全溶解せずに、このような結果を与えるのではなかろうか。

共重合体の熱安定性に影響を及ぼす因子はいろいろあ

Table 4. Effect of the copolymer composition on the thermal stability. (Polymerization temp. -78° C; Polymerization time 24 hr; Total monomer 0.1 mol; Total volume of reaction mixture 27 ml; Catalyst Et₂AlNPh₂ 0.18 m mol)

Expt. No.	P	olymer	Weight loss (105°C, in air) (%)			
	Yield (wt%)	AA content (mol%)	1 hr	4 hr	10 hr	
273	25.6	100	58.8	91.2	98.5	
277	41.6	81.0	0.7	2.5	6.5	
200	59.2	58.3	0.3	1.6	4.1	
285	65.4	45.5	0.5	1.1	3.2	
269	72.5	39.2	0.3	1.0	2.9	
294	45.2	24.4	1.5	4.9	10.7	
278	27.2	0	2.4	7.4	15.2	

り,しかも,これら諸因子がお互いに関係し合うので問題が複雑になる。ただ共重合により重合体が著しく熱的に安定になることは明らかである。Table 4 には生成共重合体をアセチルアセトンで処理して、触媒残渣をほとんど完全に除去したポリマーの熱安定性とその組成との関係を示したが、アセトアルデヒド含量約 40% のものが最も安定である。この理由については、本報の結果からだけでは説明できない。

付記: 本研究の発表を許可された会社当局、光散乱測定をしていただいた東京工業試験所鎌田俊雄博士、および実験にご協力いただいた当研究所、谷口幸太郎、古川栄、小川千恵子、佐藤洋子の各氏と物性研究室の方々に厚く感謝します。なお、本研究は高分子学会第13回年次大会(昭和39年6月、京都)において発表した。

文 献

- 田中 穆, 穂積幸男, 遠藤重孝, 工藤禎造, 谷口幸太郎: 高化, 20, 687(1963)
- 田中 穆, 穂積幸男, 畑田耕一, 藤重良二: 高化, 20, 694(1963); A. Tanaka, Y. Hozumi, K. Hatada, S. Endo, R. Fujishige: J. Polymer Sci., B2, 181 (1964)
- 3) 馬場義雄, 肥沼 豊: 「有機金属討論会・講演要旨 集」, 36 (1962 年 10 月 11日, 東京)
- 4) G. G. Lowry: J. Polymer Sci., 42, 463(1960)
- 5) 田中 穆, 穂積幸男, 畑田耕一: 高化, 22, (1965)

Studies on the Copolymerization of Aldehydes

III. Effect of Monomer Composition on the Copolymerization of Acetaldehyde and n-Butyraldehyde with Et₂AlNPh₂

By Atsushi Tanaka*, Yukio Hozumi* and Kōichi Hatada**

Copolymerization of acetaldehyde (AA) and n-butyraldehyde (BA) was carried out in toluene with $\rm Et_2AlNPh_2$ under various compositions of two monomers. In the temperature range from $-55^{\circ}C$ to $-78^{\circ}C$, the initial rate of copolymerization varied remarkably with AA/BA ratio and gave a maximum value at AA/BA=4/6. The final yield and the intrinsic viscosity of copolymer also varied with AA/BA ratio and showed the same trend as the initial rate. When contribution of the depropagation reaction is negligible in the polymerization, the monomer reactivity ratios were determined as follows: r_{AA} =1.97, r_{BA} =0.59 at $-78^{\circ}C$, r_{AA} =1.33, r_{BA} =0.88 at $-60^{\circ}C$, r_{AA} =0.92, r_{BA} =1.07 at $-55^{\circ}C$. All the copolymer obtained were crystalline, but the crystallinity of copolymer was slightly inferior to that of each homopolymer. Other physical properties of copolymers were also examined.

第4報 Et_2AINPh_2 触媒によるアセトアルデヒドと n-ブチルアルデヒドとの 共重合における触媒およびモノマー濃度の影響

(1964年9月25日受理)

田 中 穆*** • 穂 積 幸 男*** • 畑 田 耕 一****

要 旨 Et_2AINPh_2 を触媒としてアセトアルデヒド (AA) と n-ブチルアルデヒド (BA) との共重合をトルエン中 -78° C で行ない,触媒濃度,およびモノマー濃度の影響を検討した。仕込モノマー組成が一定 (AA/BA=6/4) の場合,共重合初速度は触媒濃度および全モノマー濃度の 1 次に比例する。最終重合率は全モノマー初濃度 3.71 mol/l 以下ではモノマー濃度とともに増大するが, 触媒濃度にはよらずほぼ一定となる。 生成共重合体の溶液粘度は触媒濃度の大きいほど小さく,モノマー初濃度の大きい方が若干大きい。全モノマー初濃度がこれより大きいと最終重合率はかえってモノマー初濃度とともに低下する。これは重合系内に生じた多量のポリマーのためにモノマーの拡散が阻害される結果と考えられる。

^{*} Central Research Laboratory, Dainippon Celluloid Co., Ltd. (Oi, Iruma, Saitama)

^{**} Osaka University, Faculty of Engineering Science (Toyonaka, Osaka)

^{***} 大日本セルロイド株式会社中央研究所(埼玉県入間郡大井村大字鶴ケ岡 171)

^{****} 大阪大学基礎工学部合成化学科(大阪府豊中市太刀根山字北谷)