

フタル酸ジアリルとメタクリル酸メチルおよびアクリロニトリルとの共重合^{*1}

(昭和41年10月24日受理)

松本 昭・庄田昭三・原田恒哉・大岩正芳^{*2}

フタル酸ジアリルとメタクリル酸メチルおよびアクリロニトリルとの共重合を過酸化ベンゾイルを開始剤として種々の条件下で検討し、モノマー中のフタル酸ジアリルのモル分率が増加するにしたがって、重合速度がいちじるしく減少するとともに共重合度が低下し、また温度上昇により重合速度はいちじるしく増加し、共重合度は低下することを見出した。フタル酸ジアリルの鎖内環状化反応の割合は、共重合体中のメタクリル酸メチル、アクリロニトリル含量の増加とともに減少する傾向が見られた。フタル酸ジアリル (M_1) と、メタクリル酸メチル (M_2) およびアクリロニトリル (M_2') の塊状重合での反応性比は 60°C において、 $r_1=0.070$, $r_2=25.0$ および $r_1=0.057$, $r_2'=3.72$ となった。これらの共重合系において、反応性比の温度依存性はかなり大きい。

1 緒 言

ジアリル化合物の重合反応においては、二重結合による普通の重合反応の他に環状化反応が起こり、それを無視することはできない。著者らは、この環状化反応がモノビニルモノマーとの共重合ではどのように振舞うかを検討している。

フタル酸ジアリル (DAP) の単独重合については、すでに、Simpson ら¹⁻⁴⁾により詳細に研究されているが、モノビニルモノマーとの共重合についての速度論的研究は、酢酸ビニル⁵⁾ および塩化ビニリデン⁶⁾ との反応性比の決定に関する報告が見られる程度である。そこでまず、ジアリル化合物として DAP を選び、スチレン、メタクリル酸メチル (MMA) およびアクリロニトリル (AN) との共重合を行なった。スチレンとの共重合についてはすでに前報⁷⁾で述べたので、本報では MMA および AN との共重合で得られた若干の知見を述べることにする。

2 実 験

2.1 試薬の精製

DAP、開始剤の過酸化ベンゾイル (BPO) は前報⁷⁾と同様に精製した。MMA は市販品を水蒸気蒸留して塩化カルシウムで脱水したものを、また AN は市販品を 5% 硫酸、ついで 5% カセイソーダ水溶液で洗浄後塩化カルシウムで脱水したものをそれぞれ精留し、さらに反応直前に蒸留して使用した。溶媒として用いたジメチルホルムアミド (DMF) は市販品を常法により精製した。

2.2 共重合

容量約 30 ml の封管中に所定量の開始剤、モノマーおよび溶媒を精秤し込み、ドライアイス-メタノール浴にて冷却し、脱ガ

ス、窒素置換を繰り返して行なった後、減圧下に溶封し、所定温度の恒温槽中で静置重合を行なった。一定時間後、反応混合物をヒドロキノンを含む非溶媒中に注ぎ込み反応を停止させた。DAP と MMA の共重合の場合には非溶媒としてメタノールを用い、得られた共重合体はさらにアセトン-メタノール系で再沈殿を行ない、また DAP と AN の共重合の場合には非溶媒としてエチルエーテルを用い、得られた共重合体はメタノール中で約 30 分間還流して洗浄し、それぞれ減圧乾燥を行なった。

2.3 共重合体組成の決定

DAP-MMA 共重合体の組成は、共重合体の元素分析および NMR 分析により決定した。NMR スペクトルは、日本電子製 JNM-3 H-60 型 (60 Mc) 高分解能核磁気共鳴測定装置を用い、試料の約 10% 重クロロホルム溶液について、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準とし、室温で測定した。また、DAP-AN 共重合体の組成は Kjeldahl 法で窒素を定量して求めた。

2.4 共重合体の不飽和度および粘度

共重合体の不飽和度は、前報⁷⁾と同様、共重合体をケン化し、遊離したアリルアルコールを Bromide-Bromate 法で定量して決定した。DAP-MMA 共重合体の場合には、精秤した試料をベンゼンに溶解後、アルコール性 KOH を加え、還流下にケン化反応を行なった。ケン化後の試料についてはアセトン-水系で再沈殿を行ない、その NMR スペクトル (約 10% アセトン溶液) より芳香核プロトンが完全に消失していることを確認した。DAP-AN 共重合体の場合には、試料をアルコール性 KOH 中で還流下にケン化反応を行なった。ケン化後の試料については、その赤外吸収スペクトルにより芳香核の消失を確認した。

共重合体の極限粘度は、ウベローデ粘度計を用い、 $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$ に調節した恒温槽中で測定した。溶媒は DAP-MMA 共重合体の場合にはベンゼンを、また DAP-AN 共重合体の場合には DMF を使用した。

3 結果および考察

3.1 共重合結果

DAP と MMA および DAP と AN の塊状重合の結果を表 1 および 2 に示した。また溶媒として DMF を 5 ml 加えて行なった DAP と AN の溶液共重合の結果を表 3 に示した。

DAP と AN の共重合は、塊状重合では反応は不均一系で、また溶液重合では均一系で進行した。また塊状重合において、AN の仕込み含量の多いところでは AN の塊状重合に独特な加速作用が見られ、その傾向は DAP の仕込み含量の増加と共に減少し

*1 本報を「ジアリル化合物の重合に関する研究 (第2報)」とする。

*2 Akira MATSUMOTO, Shozo SHODA, Tsuneya HARADA, Masayoshi OIWA 関西大学工学部応用化学科：吹田市千里山。

1) W. Simpson, *J. Soc. Chem. Ind.*, 65, 107 (1946).

2) W. Simpson, *J. Polymer Sci.*, 10, 489 (1953)

3) W. Simpson, T. Holt, *J. Polymer Sci.*, 18, 335 (1955).

4) T. Holt, W. Simpson, *Proc. Roy. Soc.*, A 238, 154 (1956).

5) 高橋儀作, 高分子化学, 14, 151 (1957).

6) T. Alfrey, Jr., J. Bohrer, H. Mark, "Copolymerization, High Polymers, Vol. VIII", Interscience Pub. Inc., New York (1952) p. 40.

7) 松本 昭, 大岩正芳, 工化, 67, 360 (1967).

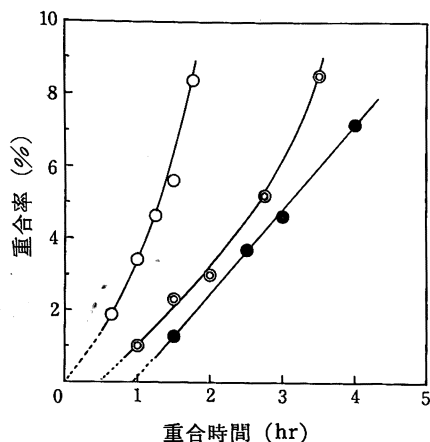


図 1 DAP-AN 共重合曲線 ([BPO]=0.1 wt %)

ただし、仕込みモノマー中の DAP のモル分率
 $f_1 = \bigcirc : 0.101, \bigcirc : 0.183, \bullet : 0.392$

た。その様子を図 1 に示した。

3.2 共重合体の IR および NMR スペクトル

共重合体の IR および NMR スペクトルを図 2 および図 3 に示した。図 2-A において、 2290 cm^{-1} 付近の吸収は AN 単位の $\nu(\text{C}\equiv\text{N})^8$ 、 745 cm^{-1} 付近の吸収は DAP 単位の $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 、 1650 cm^{-1} 付近の吸収は未反応アリル基の $\nu(\text{C}=\text{C})$ によると考えられる。また図 2-A, B において、 $3000, 1590, 1490, 1030, 700\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収はベンゼン環によると考えられる。

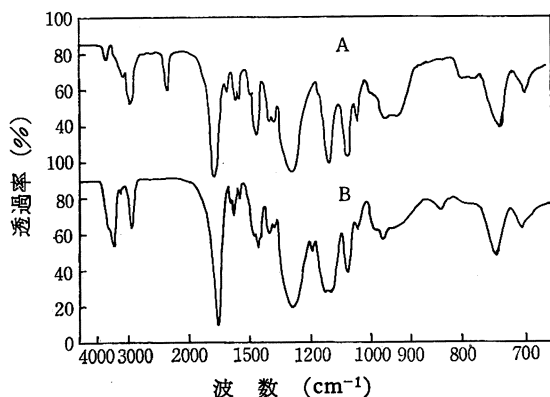


図 2 共重合体の赤外吸収スペクトル

ただし A : DAP と AN の共重合体
 B : DAP と MMA の共重合体

図 3 において、 2.39τ にあるピークは DAP 単位の芳香核プロトン、 $3.7\sim 5.3\tau$ の間にあるピークは未反応アリ

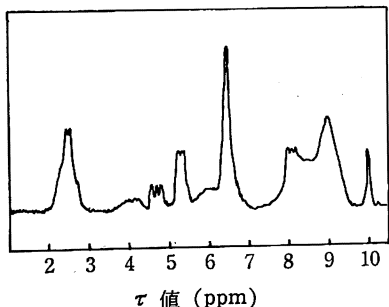


図 3 DAP-MMA 共重合体の NMR スペクトル

表 1 DAP(M_1) と MMA(M_2) の共重合 (全量 15 ml)

実験 番号	仕込みモノ マー中の M_1 の モル分率	重合 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	開始剤 濃度 (mol/l)	重合 時間 (min)	重合 収率 (%)	R_p^* ($\times 10^{-5}$ mol/l. sec)	共重合体中の M_1 のモル分率		共重合 体の臭 素価**	共重合 体の極 限粘度 [η]
							元素 分析	NMR 分析		
1	0.915	60	0.02	360	7.9	1.7	0.337	0.346	29.9	0.178
2	0.896	"	"	290	6.7	1.9	0.296	0.296	27.7	—
3	0.872	"	"	250	7.5	2.4	0.270	0.226	26.0	0.303
4	0.849	"	"	170	6.3	3.0	0.214	0.193	21.9	—
5	0.814	"	"	120	5.2	3.7	0.154	0.137	18.3	0.461
6	0.749	"	"	90	4.9	4.7	0.120	0.111	14.3	—
7	0.684	"	"	70	3.5	4.5	—	—	11.3	0.671
8	0.573	"	"	47	4.0	8.2	—	—	7.2	—
9	0.422	"	"	40	4.6	12.5	—	—	4.2	1.149
10	0.245	"	"	27	3.7	17.0	—	—	2.1	—
11	0.872	70	0.0494 ⁺	45	5.3	10	—	0.270	27.1	0.225
12	0.760	"	0.0489 ⁺	35	7.2	18	—	0.146	17.2	0.374
13	0.661	"	0.0483 ⁺	26	8.4	30	—	0.085	11.3	0.396
14	0.573	"	0.0478 ⁺	21	7.4	34	—	0.063	9.3	0.475
15	0.422	"	0.0467 ⁺	18	7.6	45	—	—	4.0	0.535
16	0.245	"	0.0450 ⁺	15	7.4	61	—	—	2.5	0.748
17	0.151	"	0.0439 ⁺	10	4.9	65	—	—	1.4	0.910
18	0.872	80	0.0494 ⁺	30	5.8	16	—	0.332	30.1	—
19	0.814	"	0.0491 ⁺	25	6.6	22	—	0.231	24.0	—
20	0.760	"	0.0489 ⁺	17	6.2	32	—	0.166	17.3	—
21	0.573	"	0.0481 ⁺	10	6.3	61	—	—	12.0	—
22	0.422	"	0.0467 ⁺	7	6.3	97	—	—	5.6	—
23	0.299	"	0.0456 ⁺	5	5.4	128	—	—	4.4	—

* $\frac{d[M_1+M_2]}{dt}$ を示す。 ** 共重合体 100 g に付加する臭素のグラム数

*** ベンゼン中 30°C で測定 + 対モノマー 1 wt% に相当する。

表 2 DAP(M_1) と AN(M_2) の共重合*

実験 番号	仕込みモノマー			重合 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	重合 時間 (min)	重合 収率 (%)	R_p ($\times 10^{-4}$ mol/l. sec)	共 重 合 体			
	M_1 (ml)	M_2 (ml)	モル比 $\frac{[M_1]}{[M_2]}$					N 含量 (%)	モル 分率 M_1	臭素 価	極限粘 度** [η]
1	10	3	1.00	60	75	6.6	10.2	12.84	0.178	19.2	—**
2	"	2	1.50	"	120	7.4	6.5	10.85	0.228	23.1	—**
3	"	1	2.99	"	420	11.3	2.5	7.14	0.359	32.6	—**
4	"	0.5	5.99	"	960	7.9	0.7	5.31	0.453	35.3	0.104
5	15	0.5	8.98	"	1440	5.2	0.3	4.35	0.514	—	0.097
6	"	3	1.50	80	30	8.6	30.2	9.33	0.275	33.8	—**
7	10	1	2.99	"	40	6.8	15.6	6.36	0.396	36.0	0.104
8	"	0.5	5.99	"	60	5.2	7.3	5.01	0.471	35.9	0.072
9	15	0.5	8.98	"	120	6.4	4.4	4.14	0.529	38.5	0.062

* 開始剤濃度：対モノマー 0.5 mol % ** 得られた共重合体は DMF に不溶

表 3 DAP(M_1) と AN(M_2) の共重合*

実験 番号	仕込みモノマー			重合 時間 (min)	重合 収率 (%)	R_p ($\times 10^{-4}$ mol/l. sec)	共 重 合 体			
	M_1 (ml)	M_2 (ml)	モル比 $\frac{[M_1]}{[M_2]}$				N 含量 (%)	モル 分率 M_1	臭素 価	極限粘 度** [η]
1	5	2	0.75	30	4.1	17.4	13.90	0.152	26.3	—
2	5	1	1.50	80	5.2	6.9	10.16	0.245	28.9	—
3	10	1	2.99	150	4.7	2.9	7.56	0.338	34.3	0.174
4	10	0.5	5.99	360	7.2	1.7	5.46	0.441	37.5	0.083
5	15	0.5	8.98	450	5.3	1.0	4.23	0.520	39.9	0.046

* 開始剤濃度：対モノマー 2 mol %, 溶媒：DMF 5 ml 使用。 ** DMF 中 30°C で測定。

ル基プロトン、 6.46τ のピークは MMA 単位のメトキシプロトン、 $7.5\sim 9.4\tau$ のピークは主鎖のプロトン、 8.99τ のピークは MMA 単位の α -メチルプロトンに帰属するものと考えられる。

以上、IR および NMR スペクトルより DAP と MMA および AN は共重合しており、未反応アリル基が残存することは明らかである。

3.3 NMR 分析

図 3 に示した DAP-MMA 共重合体の NMR スペクトルより共重合体組成の定量を行なうことができる。すなわち、NMR スペクトルではピーク面積とプロトン数とは比例関係にあるので、ここでは 2.39τ の芳香核プロトンと全プロトンの相対面積強度比を求め、組成の定量を行なった。実験番号 1~6 の試料につい

ては比較のため元素分析を行ない、その結果を表1に示した。

両者にはかなりよい一致が認められた。また 3.7~5.3 τ の間にある未反応アリル基プロトンと芳香核プロトンの相対面積強度を求めることにより、共重合体の不飽和度の定量が可能であり、Bromide-Bromate 法による結果と比較したのが表4である。

表4 DAP-MMA 共重合体の不飽和度*

実験番号	1	2	3	4	5
Bromide-Bromate 法	0.411	0.420	0.447	0.436	0.453
NMR 分析	0.40	0.38	0.45	0.43	0.45
実験番号	11	12	18	19	20
Bromide-Bromate 法	0.438	0.448	0.423	0.435	0.406
NMR 分析	0.42	0.43	0.41	0.41	0.45

* 共重合体中に入り込んだ全アリル基のモル数に対する未反応アリル基の比で示した。

両者にはかなりよい一致が認められた。Bromide-Bromate 法では組成決定の際の誤差が不飽和度の決定に影響するのに対し、NMR 分析では組成決定とは無関係に不飽和度が求められる利点がある。共重合体中の DAP のモル分率が10%以下になると誤差が大きくなり NMR 分析による不飽和度の定量は不可能であった。

3.4 モノマー反応性比の決定

表1, 2 および3の結果にもとづき Fineman-Ross プロットしたのが図6および7である。ただし DAP-MMA 共重合体の実験番号1~6の試料については、その組成は両分析値の平均より決定した。直線の勾配および切片を最小自乗法で求めた結果、モノマー反応性比はつぎのようになった。

DAP(M_1) と MMA(M_2) の共重合では、

$$r_1 = 0.070 \pm 0.007, \quad r_2 = 25.0 \pm 1.0 \quad (60^\circ\text{C})$$

$$r_1 = 0.074 \pm 0.008, \quad r_2 = 20.8 \pm 0.6 \quad (70^\circ\text{C})$$

$$r_1 = 0.113 \pm 0.002, \quad r_2 = 17.5 \pm 1.5 \quad (80^\circ\text{C})$$

DAP(M_1) と AN(M_2) のそれでは、塊状重合の場合には、

$$r_1 = 0.057 \pm 0.004, \quad r_2 = 3.72 \pm 0.15 \quad (60^\circ\text{C})$$

$$r_1 = 0.049 \pm 0.004, \quad r_2 = 2.54 \pm 0.16 \quad (80^\circ\text{C})$$

溶液重合の場合には、

$$r_1 = 0.055 \pm 0.004, \quad r_2 = 3.69 \pm 0.14 \quad (60^\circ\text{C})$$

また、これら r_1, r_2 の値を用いて単量体組成比から共重合体組成比を計算した結果を図4および5に曲線で示した。実験値とかなりよい一致が見られる。

DAP と AN の共重合においては、溶液重合と塊状重合とでは

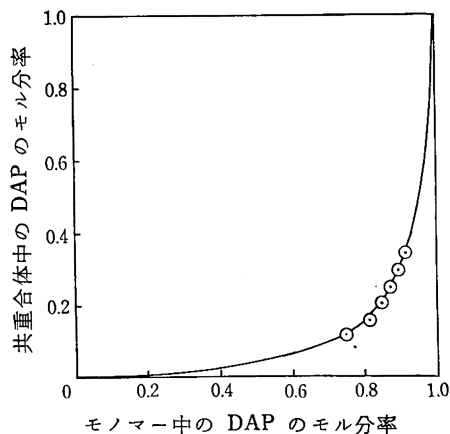


図4 DAP と MMA の共重合における組成曲線 (重合温度 60°C)

ただし ○: 実測値, —: $r_1 = 0.070, r_2 = 25.0$ としての理論曲線

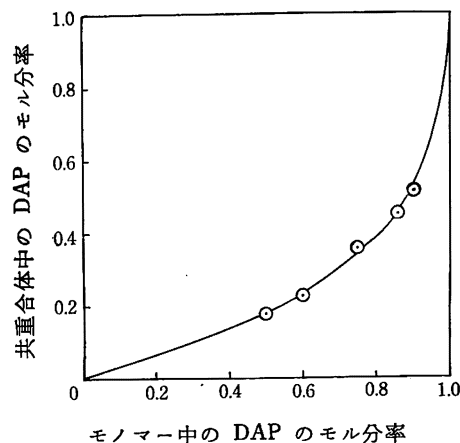


図5 DAP と AN の共重合における組成曲線 (60°C, 塊状)
ただし ○: 実測値, —: $r_1 = 0.057, r_2 = 3.72$ としての理論曲線

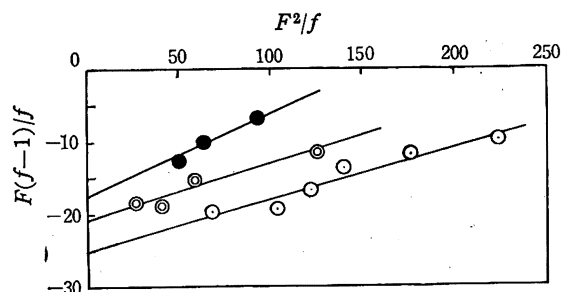


図6 DAP-MMA 共重合における Fineman-Ross プロット

ただし ○: 60°C, ◎: 70°C, ●: 80°C
F: 仕込みモノマー中の [DAP]/[MMA] のモル比
f: 共重合体中の [DAP]/[MMA] のモル比

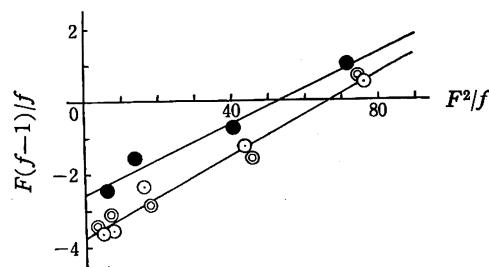


図7 DAP-AN 共重合における Fineman-Ross プロット

ただし ○: 60°C (塊状), ◎: 60°C (溶液), ●: 80°C
F: 仕込みモノマー中の [DAP]/[AN] のモル比
f: 共重合体中の [DAP]/[AN] のモル比

反応が均一系、不均一系と異なるにもかかわらずそのモノマー反応性比は全く同じである。DAP と AN の塊状共重合の場合のように重合が進むにつれ重合体が沈殿してくるような反応系では、生長しつつあるラジカルが生長中に沈殿してきて、その後は液相とは異なった相対モノマー濃度をもつ膨潤した重合体中で生長を続けることが予想される。しかし上の結果より、実際にはそのような反応による共重合体組成への影響は無視しうるものと考えられる。また DAP と MMA および AN との共重合において、モノマー反応性比 r_2 の温度依存性はかなり大きい。Arrhenius の式を用いて活性化エネルギーの差 $E_{22} - E_{21}$ を求めるとつぎのようになった。

$$\text{DAP-MMA} : -3.9 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{DAP-AN} : -4.8 \text{ kcal/mol}$$

前報⁷⁾で報告したスチレンの場合と同様に大きな値を示し、これは DAP のアリル基の反応性が MMA や AN に比べ低い

と関連していると考えられる。

3.5 共重合体の不飽和度

共重合体中に入り込んだアリル基の全モル数を $d[M_1]$ 、そのうちの未反応アリル基のモル数を $d[m_1]$ とし、 $d[m_1]/d[M_1]$ と共重合体中の DAP のモル分率との関係を示したのが図 8 である。この不飽和度は DAP の環状化反応と関連しており、環状化反応がまったく起こらない場合には不飽和度は 0.5 となり、環状化反応が増すにつれ減少する。図 8 の結果より、MMA との共重合の場合より AN との共重合の場合の方がより環状化しやすいようである。またどちらの場合にも温度の影響はほとんど見られなかった。

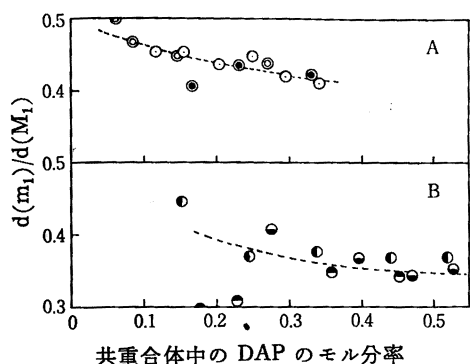


図 8 共重合体組成と不飽和度の関係

ただし A: DAP と MMA の共重合 ○: 60°C ◎: 70°C ●: 80°C

B: DAP と AN の共重合

●: 60°C, 塊状 ◎: 80°C ●: 60°C, 溶液

$d[M_1]$: 共重合体中のアリル基の全モル数

$d[m_1]$: 共重合体中の未反応アリル基のモル数

3.6 重合速度におよぼすモノマー組成および重合温度の影響

60°C での塊状重合におけるモノマー組成と重合速度の関係を示したのが図 9 である。重合速度はモノマー中の DAP のモル分率が増加するにしたがって、いちじるしく低下しており、これは DAP のアリル基による退化性連鎖移動のためと考えられる。ま

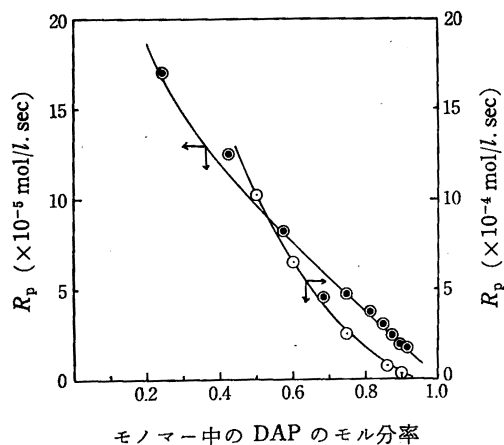


図 9 モノマー組成と重合速度の関係

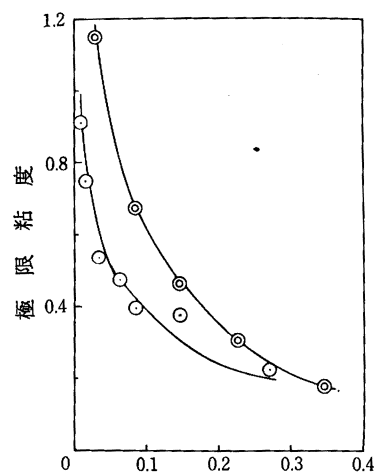
ただし ○: DAP と MMA の共重合 (60°C)

●: DAP と AN の共重合 (60°C, 塊状)

た表 1 および 2 より、温度上昇による重合速度の増加がいちじるしいことがわかる。

3.7 共重合体の粘度

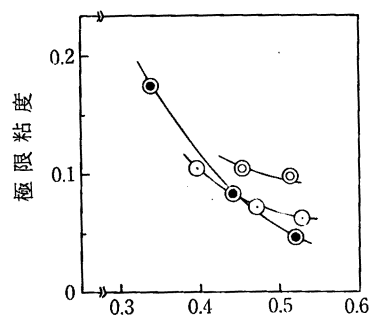
共重合体組成と極限粘度の関係を MMA および AN の場合につき示したのが図 10 および 11 である。極限粘度は共重合体中の DAP のモル分率の増加とともにいちじるしく低下しており、また重合温度の上昇によってもその低下が認められた。これらの結果は、モノマー中の DAP のモル分率が増加するにしたがって重合速度がいちじるしく低下するという前述の結果とともに、生長ラジカルと DAP のアリル基との退化性連鎖移動反応を考慮すれば理解される。



共重合体中の DAP のモル分率

図 10 DAP-MMA 共重合における共重合体組成と極限粘度の関係

○: 60°C ◎: 70°C



共重合体中の DAP のモル分率

図 11 DAP-AN 共重合体における共重合体組成と極限粘度との関係

○: 60°C, 塊状 ◎: 80°C ●: 60°C, 溶液

(昭和 41 年 5 月, 第 15 回高分子学会年次大会一部講演)

なお本研究にあたり、試料を御供与賜りました大阪曹達株式会社に深く感謝致します。また、NMR スペクトルの測定を行なっていただき、その解釈についても種々御教示いただいた山田富貴子助教授に厚く感謝致します。