

フタル酸ジアリルと酢酸ビニルおよびアクリル酸メチルとの環化共重合^{*1}

(昭和 46 年 4 月 12 日 受理)

松本 昭・村岡 甫・谷口 満範・大岩 正芳^{*2}

フタル酸ジアリル (M_1) と酢酸ビニルおよびアクリル酸メチル (M_2) 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行なった。

共重合速度あるいはコポリマーの極限粘度は仕込みモノマー中の M_1 含量の増加とともに著しく減少し、その様子はコモノマーが共役モノマーか非共役モノマーかにより差異が見られた。これは生長ラジカルによる DAP のアリル水素の引き抜き易さ、さらにはアリルラジカルの再開始能の違いなどに起因するものと推察された。

M_1 の分子内環化反応を考慮した共重合組成式を用いて各速度定数比を求め、次の値を得た。

M_2	温度 (°C)	r_1	r_c	r_2	K_c (mol/l)	K_c' (mol/l)
VAc	60	1.20	0.76	0.72	6.6	7.9
	80	0.93	0.64	0.83	6.6	6.1
MA	60	0.058	-0.01	12.9	6.9	0.40
	80	0.050	0.00	11.5	6.8	0.34

これらの結果について考察した。

1 緒 言

著者らはさきにフタル酸ジアリル (DAP) と安息香酸アリルの共重合を取り上げ、環化共重合の観点から動力学的解析を行ない、その共重合挙動を詳細に検討した結果について報告した¹⁾。そのさい、DAP の分子内環化反応を無視し、通常の共重合系と同様に取り扱って求めた見かけのモノマー反応性比と分子内環化反応を考慮して求めた真の反応性比の間にはかなりの差異が見られることが明らかとなった。これは DAP 単位をラジカル連鎖末端に有する 2 種のラジカル、すなわち、未環化ラジカルと環化ラジカルの各モノマーに対する反応性の差異に起因するものでありそこではラジカル末端構造に由来する立体因子が重要な役割を演じていることが推察された。

本報ではこれらの点をさらに検討するため、DAP のコモノマーとして酢酸ビニル (VAc) およびアクリル酸メチル (MA) を取り上げ、その共重合挙動を環化共重合の観点から動力学的に解析した。

ところで、DAP と VAc の共重合については高橋ら²⁾の研究が見られるが、そこでは DAP の 2 個のアリル基が互に独立でありさらにはコポリマー中のアリルは全て反応してしまったと仮定して DAP の 1 個のアリル基と VAc との反応性比が求められている。しかしながら、得られたコポリマー中にはかなりの未反応アリル基が残存しており、また、DAP の分子内環化反応は無視できないことから考えても上述の仮定は大いに問題がある。

2 実 験

2.1 試 料

DAP モノマーおよび開始剤の過酸化ベンゾイル (BPO) は既

報³⁾と同様に精製して用いた。VAc は市販品を重亜硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗ったのち、水で 5 回洗い、無水炭酸カルシウムで乾燥し、3 回蒸留をくり返したのち、使用直前に少量の BPO を添加して蒸留した。MA は市販品を 5% 水酸化ナトリウム水溶液で洗ったのち、減圧蒸留し、さらに使用直前に蒸留して用いた。溶媒類は常法にしたがって精製した。

2.2 共 重 合

アンプル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、窒素置換をくり返し行なったのち、減圧下に溶封し、所定温度の恒温槽中で静置下に重合を行なった。一定時間後、反応混合物を少量の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。上澄液が白濁する場合にはポリマーの分離を完全に行なうためさらに遠心分離した。DAP と VAc の共重合の場合には非溶媒として石油ベンゼンを用い、得られたコポリマーはさらにベンゼン-石油ベンゼン系で再沈殿を行ない、一方、DAP と MA の共重合の場合には非溶媒としてメタノール-石油エーテル混合溶液を用い、得られたコポリマーはアセトン-含水メタノール系にて再沈殿を行ない、それぞれ減圧乾燥を行なった。

2.3 コポリマー組成の決定

DAP-VAc コポリマーの組成はそのケン化価から算出し、一部のものについては NMR 分析および元素分析をも行なってチェックした。DAP-MA コポリマーの組成は元素分析により求め、一部コポリマーについては NMR 分析をもあわせて行なった。NMR スペクトルは既報³⁾と同様に測定した。

2.4 コポリマーの不飽和度および極限粘度

コポリマーの不飽和度は既報¹⁾と同様コポリマーをケン化し、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。ところで、この定量で十分に信頼度のおけるデータを得るためにはコポリマー中の未反応アリル基を完全にアリルアルコールとして遊離させる必要がある。したがって、ここではコポリマーのケン化価から算出した組成と元素分析あるいは NMR 分析から求めた組成がほぼ一致するところから十分にケン化が行なわ

3) 松本 昭, 大岩正芳, 工化, 70, 360 (1967)。

*1 この報文を「ジアリル化合物の重合に関する研究 (第 13 報)」とする。

*2 Akira MATSUMOTO, Hazime MURAOKA, Mitsunori TANIGUCHI, Masayoshi OIWA 関西大学工学部応用化学科：吹田市千里山。

1) 松本 昭, 大岩正芳, 工化, 72, 2127 (1969)。

2) 高橋儀作, 高分子化学, 14, 151 (1957)。

れていると判断した。

コポリマーの極限粘度は、ウペローデ粘度計を用い、ベンゼン中、30°C で測定した。

3 結果および考察

3.1 共重合結果

BPO を開始剤とし、モノマー全量 15 ml, 重合温度 60 および 80°C で行なった DAP と VAc の塊状共重合の結果を表 1 および 2 に示した。BPO を開始剤とし、全量 20 ml, 重合温度 60 および 80°C で行なった DAP と MA の塊状共重合の結果を表 3 および 4 に、また、ベンゼンを溶媒とし、60°C, モノマー全量 15 ml

表 1 DAP(M₁) と VAc(M₂) の共重合 (その 1)^{a)}

仕込みモノマー中の M ₁ のモル分率	重合時間 (min)	重合収率 (%)	R _p × 10 ² (%/min)	コ ポ リ マ ー			
				ケン化価	M ₁ のモル分率	不飽和度 ^{b)}	[η] ^{c)} (dl/g)
1.000	460	7.08	1.54	454.9	1.000	0.288	0.053
0.854	460	7.86	1.71	461.2	0.924	0.290	0.053
0.731	420	8.14	1.94	467.4	0.846	0.297	0.056
0.535	390	7.36	1.89	476.4	0.748	0.290	0.063
0.386	360	7.24	2.01	492.4	0.603	0.303	0.070
0.218	300	6.90	2.30	525.5	0.387	0.290	0.101
0.132	240	7.26	3.03	544.1	0.298	0.289	0.137
0.095	120	4.09	3.41	568.8	0.204	0.290	0.162
0.061	60	2.69	4.48	—	—	—	0.203

a) 塊状, 全量 15 ml, [BPO]=0.1 mol/l, 重合温度 60°C

b) コポリマー中に入り込んだ DAP の全アリル基に対する未反応アリル基のモル比。

c) ベンゼン中、30°C で測定した極限粘度。

表 2 DAP(M₁) と VAc(M₂) の共重合 (その 2)^{a)}

仕込みモノマー中の M ₁ のモル分率	重合時間 (min)	重合収率 (%)	R _p × 10 ² (%/min)	コ ポ リ マ ー			
				ケン化価	M ₁ のモル分率	不飽和度	[η] (dl/g)
1.000	505	6.70	6.38	455.5	1.000	0.285	0.054
0.854	95	5.72	6.02	462.4	0.908	0.291	—
0.731	90	5.71	6.34	469.5	0.822	0.295	—
0.535	80	6.29	7.86	484.3	0.672	0.301	0.060
0.386	72	5.72	7.94	501.5	0.534	0.307	0.067
0.218	55	5.23	9.51	528.7	0.371	0.314	0.089
0.132	40	5.00	12.50	555.9	0.251	0.308	0.139
0.095	30	4.81	16.03	571.7	0.194	0.312	0.159
0.061	20	3.94	18.20	—	—	—	0.208

a) 塊状, 全量 15 ml, [BPO]=0.02 mol/l, 重合温度 80°C。

表 3 DAP(M₁) と MA(M₂) の共重合 (その 1)^{a)}

仕込みモノマー中の M ₁ のモル分率	重合時間 (min)	重合収率 (%)	R _p × 10 ² (%/min)	コ ポ リ マ ー			
				炭素含量 (%)	M ₁ のモル分率	不飽和度	[η] (dl/g)
0.886	288	5.03	1.75	64.46	0.442	0.365	0.200
0.835	270	5.77	2.14	63.59	0.367	0.380	—
0.800 ^{b)}	128	5.65	4.41	62.96	0.320	0.388	0.204
0.787	190	5.39	2.84	62.84	0.311	0.402	—
0.699	115	4.78	4.16	61.71	0.239	0.422	0.548
0.621	92	5.55	6.03	60.84	0.191	0.435	0.919
0.551	63	4.87	7.73	60.08	0.154	0.455	1.153

a) 塊状, 全量 20 ml, [BPO]=0.01 mol/l, 重合温度 60°C。

b) [BPO]=0.02 mol/l。

表 4 DAP(M₁) と MA(M₂) の共重合 (その 2)^{a)}

仕込みモノマー中の M ₁ のモル分率	重合時間 (min)	重合収率 (%)	R _p × 10 ² (%/min)	コ ポ リ マ ー			
				炭素含量 (%)	M ₁ のモル分率	不飽和度	[η] (dl/g)
0.886	130	6.56	5.05	64.72	0.467	0.373	0.101
0.835	85	8.56	10.07	63.82	0.386	0.394	0.182
0.787	57	8.20	14.39	63.14	0.333	0.406	0.222
0.699	39	9.19	23.56	62.00	0.256	0.428	0.462
0.621	28	9.49	33.89	61.07	0.203	0.448	0.681

a) 塊状, 全量 20 ml, [BPO]=0.01 mol/l, 重合温度 80°C。

にベンゼン 15 ml を加えて行なった溶液共重合の結果を表 5 にそれぞれ示した。いずれの場合においても、その共重合速度およびコポリマーの極限粘度は仕込みモノマー中の DAP 含量の増加とともに低下している。その様子を 60°C, 塊状での結果を一例として各共重合系について示したのが図 1 および 2 である。これはおもに生長ラジカルが DAP のアリル水素の引き抜きを行なうところの退化性連鎖移動反応に起因するものと推察される。ところで、VAc の場合と MA の場合を比較して見ると、同じように低下の傾向を示しながらその間には大きな差異が存在する。すなわち、DAP と VAc との共重合では仕込みモノマー中の DAP

表 5 DAP(M₁) と MA(M₂) の共重合 (その 3)^{a)}

仕込みモノマー中の M ₁ のモル分率	重合時間 (min)	重合収率 (%)	R _p × 10 ² (%/min)	コ ポ リ マ ー			
				炭素含量 (%)	M ₁ のモル分率	不飽和度	[η] (dl/g)
0.851	440	5.89	1.34	63.84	0.387	0.306	0.150
0.787	305	5.74	1.88	62.81	0.309	0.338	0.200
0.727	225	5.95	2.64	62.03	0.258	0.368	0.260
0.621	189	8.36	4.42	60.81	0.190	0.384	0.538
0.530	160	12.31	7.69	—	—	—	—
0.450	145	14.87	10.26	—	—	—	—

a) モノマー全量 15 ml, ベンゼン 15 ml, [BPO]=0.01 mol/l, 重合温度 60°C。

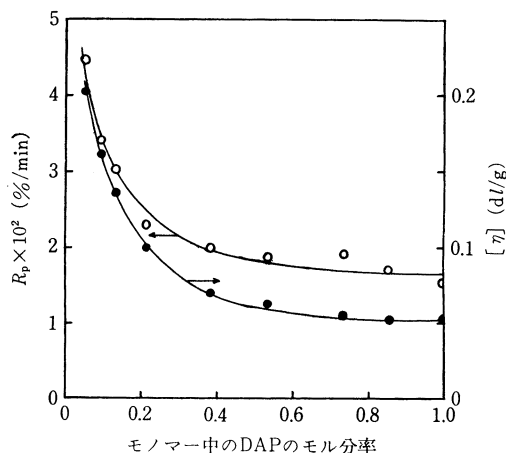


図 1 DAP と VAc の共重合における共重合速度および極限粘度と仕込みモノマー組成の関係 (60°C, 塊状, BPO=0.1 mol/l)

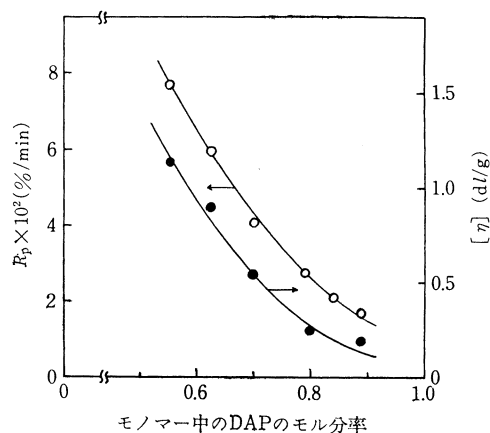


図 2 DAP と MA の共重合における共重合速度および極限粘度と仕込みモノマー組成の関係 (塊状, 60°C, BPO=0.01 mol/l)

のモル分率が0.4までは急激に低下しているが、そのうちでは非常にゆるやかな低下の傾向が観察されるにすぎないのに対し、DAP と MA との共重合では仕込みモノマー中の DAP のモル分率が0.5以上においてさへほとんど直線的に急激な低下をきたしている。これは生成したコポリマーの極限粘度と共重合速度が非常に良く類似した傾向を示すこと、さらにはのちに明らかにされるように DAP と VAc は非常に共重合性が良い、すなわち、DAP のアリル基と VAc の反応性がほとんど同じであるのに対し、DAP と MA の共重合性はあまり良くないことなどの点を考慮すれば、DAP ないしは VAc ラジカルは DAP のアリル水素を非常に引き抜きやすいのに対し、MA ラジカルによるそれはあまり大きくないことに起因するものと推察される。このことは種々の化合物に対する連鎖移動定数が VAc の方が MA よりも著しく大きい⁴⁾ ことから当然考えられるところである。ところで、MA およびスチレンの種々の化合物に対する連鎖移動定数を比較した場合、個々の化合物についてはもちろん差異は見られるが、全体的に見てほぼ同じオーダーであり、したがって、スチレンの DAP に対する連鎖移動定数⁵⁾ と DAP の単独重合のさいの $\alpha(k_{ti}/k_p)^{6)}$ を比較すれば間接的に MA および VAc ラジカルの DAP のアリル水素の引き抜きやすさを知る上での目安となるであろう。ちなみに、スチレンの DAP に対する連鎖移動定数は 6.3×10^{-4} であり、それに対し α は 2.7×10^{-2} であることから上述の MA ラジカルと VAc ラジカルの差異についての推察は支持される。他方、MA は共役モノマーであるのに対し VAc は非共役モノマーに属し、したがって、生長ラジカルの DAP のアリル水素引き抜き反応により生成したアリルラジカルは VAc に対しては DAP に対するのと同程度の再開始能⁷⁾ しか持たないのに、MA に対してはそれ以上の再開始能を持つことが期待され、このことは共重合速度と仕込みモノマー組成の関係を理解する上での一助となるであろう。なお、アリルラジカルの再開始能の問題に関してはブタジエンとの共重合性について検討することに興味を持たれる。すなわち、連鎖末端にブタジエンユニットを持つ生長ラジカルは常にアリルラジカルであり、また、ブタジエンとの種々のビニルモノマーとのモノマー反応性比を概観⁷⁾ して見れば明らかにように共役モノマーとは共重合性が良いのに対し非共役モノマーとの共重合性は悪く、これらのことから上述の観点は支持されるであろう。また、アクリル酸メチル⁸⁾、アクリロニトリル⁹⁾ およびスチレン⁹⁾ のような共役モノマーとの共重合では MA と同様の傾向が、非共役モノマーである塩化ビニル⁹⁾ の場合には VAc と同様の傾向が観察された。

図3および4は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。図から明らかなように VAc との共重合では

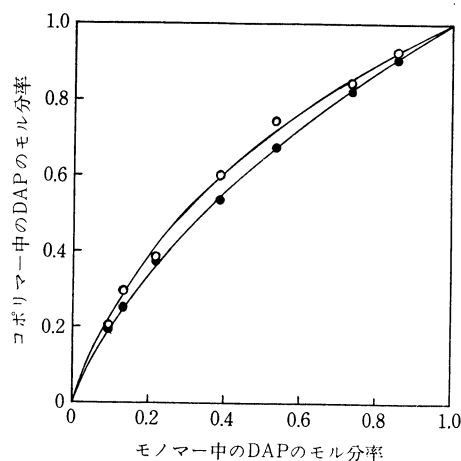


図3 DAP と VAc の共重合における組成曲線
○: 60℃, ●: 80℃

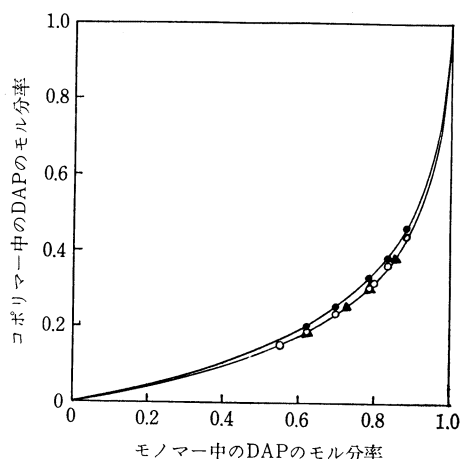


図4 DAP と MA の共重合における組成曲線
○: 60℃ (塊状), ●: 80℃ (塊状), ▲: 60℃ (溶液)

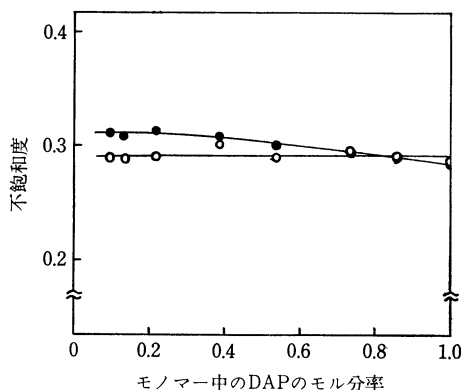


図5 DAP と VAc の共重合における不飽和度と仕込みモノマー組成の関係
○: 60℃, ●: 80℃

コポリマー組成は仕込みモノマー組成より常に高く、また、重合温度の上昇とともにその共重合性は良くなっている。一方、MA との共重合ではコポリマー組成は仕込みモノマー組成より常になくなっており、その共重合性は温度上昇とともに向上している。また、ベンゼンで希釈してもその共重合性は塊状の場合と全く変化していない。

4) たとえば、小竹無二雄監修，“大有機化学（別巻2），有機化学定数便覧”，朝倉書店（1963），p.701. G. E. Ham, “Kinetics and Mechanisms of Polymerization, Vol.1: Vinyl Polymerization, Part I”, Marcel Dekker, Inc., New York (1967), p.55.

5) A. Matsumoto, M. Oiwa, *J. Polymer Sci.*, A-1, 投稿中.

6) 松本 昭, 浅野晃司, 大岩正芳, 日化, 90, 290 (1969).

7) G. E. Ham, “Copolymerization”, Intersci. Pub., New York (1964), p.713.

8) 松本 昭, 庄田昭三, 原田恒哉, 大岩正芳, 工化, 70, 1007 (1967).

9) 松本 昭, 伊勢哲郎, 大岩正芳, 日化, 投稿中.

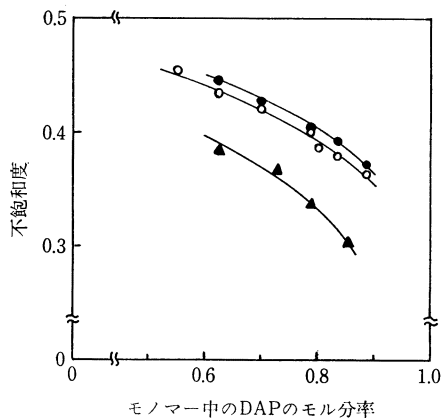


図 5 DPA と MA の共重合における不飽和度と仕込みモノマー組成の関係
○: 60°C (塊状), ●: 80°C (塊状), ▲: 60°C (溶液)

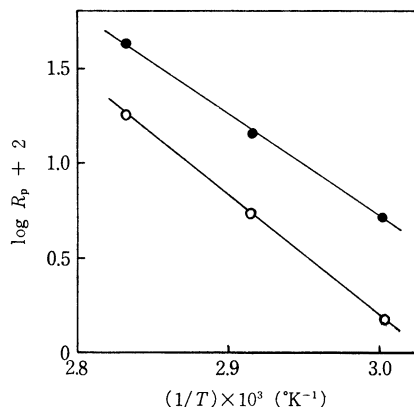


図 7 共重合速度の温度依存性
ただし, ○: DAP-VAc (仕込みモル比 1:1)
●: DAP-MA (仕込みモル比 4:1)

図 5 および 6 はコポリマーの不飽和度と仕込みモノマー組成の関係を示したものである。VAc との共重合においては、60°C の場合には不飽和度は仕込みモノマー組成に関係なくほぼ一定であるのに対し、80°C では仕込みモノマー中の VAc 含量の増加とともにわずかながら増大の傾向が見られる。この 60°C で一定となっているのは後に明らかにされるように VAc が DAP のアリル基よりもその反応性が低下していることによる分子内環化反応の促進と、逆に VAc 含量の増加とともに反応系中のビニル基濃度が増加することによる分子内環化反応の抑制効果が丁度相殺した状態となっているものと推察され、また、80°C になると不飽和度の増大の傾向が見られるのは図 3 から明らかなように 80°C になると VAc の反応性が増大するため DAP のアリル基と VAc との反応性の差が少なくなることによるものと思われる。MA との共重合においてはいずれの場合もその不飽和度は仕込みモノマー中の MA 含量の増加とともに増大しており、これは MA が DAP のアリル基に比べてその反応性が著しく高いこと、さらには MA 含量の増加とともに反応系中のビニル基濃度が増加することによる分子内環化反応の抑制効果が相乗的に働いた結果であると推察される。また溶液重合ではその不飽和度がかなり低下しており、これは分子内環化反応が 1 分子反応であるのに対し、分子間生長反応が 2 分子反応であることを考慮す

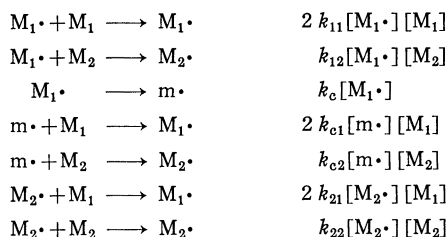
ば当然予想されるところである。

次に、共重合の見かけの活性化エネルギーを求めるため、DAP と VAc の共重合では塊状、BPO 濃度 0.1 mol/l、全量 5 ml、仕込みモル比 1:1 とし、DAP と MA の共重合では塊状、BPO 濃度 0.02 mol/l、全量 5 ml、仕込みモル比 4:1 とし、60、70 および 80°C で求めた重合速度と重合温度の関係を Arrhenius プロットしたのが図 7 である。得られた直線の勾配から見かけの活性化エネルギーは DAP と VAc の共重合では 29.5 kcal/mol、DAP と MA の共重合では 25.4 kcal/mol とそれぞれ求められた。

一方、分光学的には DAP-VAc および DAP-MA コポリマーの IR および NMR スペクトルについて検討を行なったところコポリマーのスペクトル中には両モノマーユニットに帰属しうる特性吸収が見られ、また、未反応アリル基による吸収も存在することが確認された。

3.2 モノマー反応性比 (MRR) の決定

図 5 および 6 から明らかなように、DAP と VAc および MA との共重合では得られたコポリマーの不飽和度は 0.5 よりもかなり低くなっており、したがって、DAP の分子内環化反応は無視し得ないであろう^{*3}。既報⁹では DAP と安息香酸アリルの共重合を行ない、DAP の分子内環化反応を考慮した環化共重合機構に基づいた取り扱いによりうまく解析しうることを示した。すなわち DAP のように反応性の等しい 2 個の二重結合を持つジビニル化合物 (M_1) とモノビニル化合物 (M_2) の共重合において、環化反応を考慮した場合には次の 7 個の生長反応が考えられる¹⁰。



ここで、 $m \cdot$ は分子内環化反応により生じた環化ラジカルを示す。

上記 7 個の素反応において、ラジカル定常濃度を仮定し、通常の動力学的取り扱いにしたがえば次式が誘導される¹⁾。

$$\frac{(1-2R_{us})}{R_{us}} \cdot [M_1] = K_c - \frac{1}{r_1} \cdot \frac{1-2R_{us}}{2R_{us}} \cdot [M_2] \quad (1)$$

$$r_2 = \frac{F}{f} \cdot \frac{(1+r_c F)(1+r_1 F + K_c'/[M_2])}{1+r_c F + K_c'/[M_2]} - F \quad (2)$$

$$r_2 = \frac{F^2}{f(1-2R_{us})} \cdot \frac{K_c'(r_c + 1/F)}{K_c' + 2[M_1](r_c + 1/F)} - F \quad (3)$$

ここで、 $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$, $r_c = k_{c1}/k_{c2}$, $K_c = k_c/k_{11}$, $K_c' = k_c/k_{12}$, $F = 2[M_1]/[M_2]$, $f = d[M_1]/d[M_2]$, $R_{us} = 1/2(1 - d[m]/d[M_1])$ 。

したがって、式 (1) からは r_1 と K_c が、式 (2) または (3) から r_2 と r_c が求められることになる。本報でも同様の観点からその解析を試みた。それらの解析の一例を 60°C での DAP と

*3 DAP の分子内環化反応ないしは橋架け反応が全く無視しうるさいには不飽和度は 0.5 となり、また、得られたコポリマーは全て溶媒に可溶であることから橋架け反応は重要でなく、したがって、不飽和度の 0.5 からのズレは全て分子内環化反応に起因するものと考えてよいであろう。

10) J. Roovers, G. Smets, *Makromol. Chem.*, 60, 89 (1963).

VAc との共重合の場合について示したのが図 8, 9 および 10 である。図から明らかなように、理論式と実験値の一致は良好であった。得られた結果を表 6 にまとめて示した。なお分子内環化反応を考慮しない通常の取り扱いにしたがって求めた見かけの MRR をもあわせて示した。

表に示した Q および e 値は DAP の 1 個のアリル基に対するものであり、VAc に対しては $Q=0.026$, $e=-0.22$, MA に対しては $Q=0.42$, $e=0.60$ を⁷⁾, r_1

および r_2 としては真の MRR を用いて算出した。得られた結果から明らかなように DAP は非共役モノマーに属し、その二重結合の π 電子はほとんど分極していないものと推察される。

3.3 各速度定数比の検討

表 6 の結果から明らかなように真の MRR と見かけの MRR を比較した場合 r_1 はいずれの共重合系においても真の MRR のほうがかなり大きい値が得られている。これは r_e が小さいことと関連しており、環化ラジカルと DAP の反応性が低下することにより見かけ上 r_1 が低下するものと推察される。これと同様の結果は DAP と安息香酸アリルの共重合¹⁾においても観察されており、その原因としては既報¹⁾と同様 DAP が 2 個のアリル基を隣接した位置に持つことから環化ラジカルと反応するさいには立体

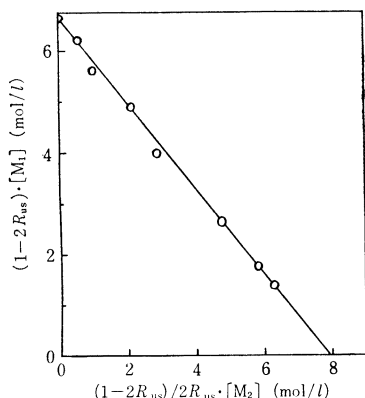


図 8 式 (1) による r_1 , K_e の決定
(DAP-VAc 共重合系, 60℃)

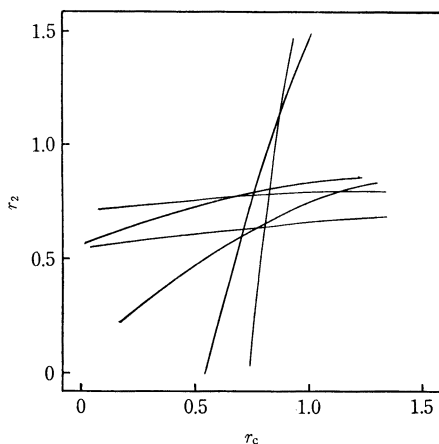


図 9 式 (2) による r_2 , r_c の決定
(DAP-VAc 共重合系, 60℃)

表 6 DAP(M_1) と VAc および MA(M_2) の共重合における各速度定数比の総まとめ

M_2	温度 (℃)	見かけの MRR ^{a)}		真の MRR ^{b)}			$K_e^{b)}$ (mol/l)	$K_e'^{b)}$ (mol/l)	$Q_1^{c)}$	$e_1^{c)}$
		r_1	r_2	r_1	r_c	r_2				
VAc	60	1.00	0.66	1.20	0.76 ± 0.07	0.72 ± 0.10	6.6	7.9	0.033	0.16
	80	0.82	0.88	0.93	0.64 ± 0.06	0.83 ± 0.03	6.6	6.1	0.028	0.29
MA	60 ^{d)}	0.025	11.9	0.058	-0.013 ± 0.017	12.9 ± 0.4	6.9	0.40	0.024	0.06
	80	0.031	10.8	0.050	0.000 ± 0.006	11.5 ± 0.3	6.8	0.34	0.023	-0.14

- a) DAP の分子内環化反応を考慮していない通常の共重合組成式に従って求めたものであり、DAP の 1 個のアリル基と M_2 モノマーとの MRR を示す。
b) r_1 , K_e および K_e' は式 (1) を用いて求め、 r_c および r_2 は式 (2) および式 (3) からそれぞれ求めたものを平均した。
c) 真の MRR における r_1 および r_2 を基にし、VAc では $Q_2=0.026$, $e_2=-0.22$, MA では $Q_2=0.42$, $e_2=0.60$ として⁷⁾, DAP のアリル基に対する Q , e 値を求めた。
d) 塊状重合と溶液重合とは反応性に差異が見られなかったゆえ、表 3 および 5 の結果をあわせて解析した。

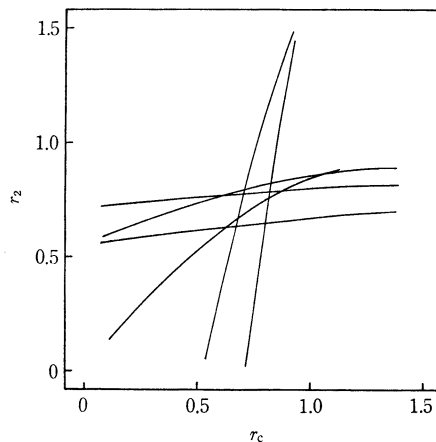


図 10 式 (3) による r_2 , r_c の決定
(DAP-VAc 共重合系, 60℃)

障害となることが考えられる。

一方、VAc と MA を比較して見た場合、VAc では r_e は r_1 より小さくはなっているがかなりの値を示しているのに対し、MA では r_e がほぼ 0 であることに気づく。この差異は上述の立体障害の観点から見ただけでは理解し難いようである。これは環化ラジカルの反応性そのものが未環化ラジカルのそれに比べて低下しており、そのためラジカルのモノマーに対する反応性に選択性が生じてくることにも起因しているものと推察される。すなわち、VAc の場合には DAP のアリル基と VAc の反応性がほぼ等しいため、選択性の問題はほとんど生じることなく立体障害の問題だけにかたづけられるのに対し、MA の場合には DAP のアリル基と MA の反応性が著しく異なっているため反応性の低下した環化ラジカルに対しては MA が優先的に付加していくものと考えられる。ところで、分子内環化反応の生起が著しい DAP の重合⁶⁾とあまり分子内環化反応が起こらないイソフタル酸ジアリルの重合¹¹⁾を比較した場合その重合速度はイソフタル酸ジアリルのほうが DAP の約 1.5 倍となっており、これは上述のような環化ラジカルと未環化ラジカルの反応性の差異によるのかもしれない。

60℃ と 80℃ の場合を比較して見た場合、重合温度の上昇とともに共重合性が良くなっていることは明白である。また、コポリマーの不飽和度と仕込みモノマー組成の関係についての前述のような重合温度による差異はこの共重合性の変化、さらには K_e' が温度の上昇とともに低下していることから理解されるであろう。

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。

11) 松本 昭, 大岩正芳, 日化, 90, 1278 (1969).