

Cl% 積分分布曲線も、 $[\eta]$  のそれともかなり似た傾向を示している。

### 3・8 共重合体の性質

VC と AA および VC と MA の共重合体は、いずれも無色、無定形の粉末として得られた。VC と AA との共重合体が、その組成にかかわらずいずれもかなりの吸湿性を示すのに対し、VC と MA の共重合体は吸湿性をほとんど示さない。VC と AA の共重合体は多くの有機溶媒に可溶で、とくに THF, DMF, メタノールにはよく溶解する。水に対しては、その組成によって溶解性に差があり、共重合体中の VC のモル分率が 0.1 より大になると膨潤はするが溶解はしない。アルカリ水溶液には塩を形成してよくとける。

VC と MA との共重合体の溶解性は、VC と AA の共重合体の場合とほとんど一致しているが、THF に対する溶解性はいく分小である。

これら 2 種の共重合体は、いずれも空気中にながく放置すると徐々に茶褐色に着色してくるが、その傾向はいずれも共重合体中の VC のモル分率の多いものについていちじるしい。

VC・AA 共重合体については、さらに THF 溶液よりフィルムを作製し、いくつかの物性測定をおこなった。たとえば径約 10

表 5 VC-AA 共重合体の諸性質

共重合体中の AAモル分率	フィルムの 厚さ(mm)	表面電気抵抗 ( $\Omega$ ) <sup>a)</sup>	抗 張 力 (kg/cm <sup>2</sup> )	破 壊 伸 度 (%)
0.57	0.34	$1.00 \times 10^9$	24.6	193
0.68	0.37	$1.04 \times 10^{10}$	87.3	295
1.00	0.38	—	4.2	53

a) 測定条件：加電圧 DC 500 V, 室温 23°C, 関係湿度 65%

cm のフィルムについて、表面電気抵抗をもとめたところ、表 5 の値を得た。このように VC・AA 共重合体の表面電気抵抗値は、PVC の値 ( $1.00 \times 10^{10}$ ) にくらべていちじるしく小さくなることがわかった。また同じ表にこれらフィルムの抗張力および破壊伸度の値を示したが、たとえば AA モル分率 0.68 の共重合体では抗張力は NBR の値 (50~80 kg/cm<sup>2</sup>) に、また破壊伸度はクロロプレンゴムの値 (300~450%) にほぼ匹敵する値が得られた。一般に共重合体は自然性を示さなかった。

以上の研究にあたり、アクリル酸およびメタクリル酸を提供下さった三菱レーヨン(株)研究所に感謝致します。また、共重合体の物性測定でお世話いただいた松本油脂(株)研究所 林文夫氏、ならびに東洋ゴム(株)中央研究所 深田和男氏にお礼申し上げます。

## スチレンとクロトンアルデヒドの高圧共重合

(昭和 41 年 2 月 8 日 受理)

井本立也<sup>\*1</sup>・小郷良明<sup>\*1</sup>・後藤誠司<sup>\*2</sup>・三谷俱正<sup>\*1</sup>

スチレンとクロトンアルデヒドとの高圧共重合を、100°C, 1~1000 kg/cm<sup>2</sup> で行なった。

得られた生成物についてはその分析値より Fineman-Ross 法によって共重合比  $r_1$ ,  $r_2$  を求めた。

全重合速度、生成共重合物の分子量および  $r_2$  は圧力の増加に伴って増大するが、 $r_1$  は圧力に影響されないことが明らかとなった。

生成ポリマーは白色の粉末で、クロロホルム、ベンゼン、トルエンおよび四塩化炭素に可溶であり、その赤外吸収スペクトルから、その構造はカルボニル基が側基となっているものと考えられる。

### 1 緒 言

カルボニル基を有する不飽和化合物には重合可能な二つの異なる部分がある。たとえばアクロレイン、クロトンアルデヒドのような化合物では、二重結合とアルデヒド基を有している。このような化合物のラジカル重合および共重合は非常に興味深いものであるが、共重合についてはほとんど研究がなされていない。著者らの知る限りでは、わずかに前嶋<sup>1)</sup>が、アクロレインとスチレンおよびアクリロニトリルとアクロレインをレドックス乳化重合形式で共重合させているのみである。ここで著者らはクロトンアルデヒドとスチレンを試料とし、両者の高圧下における熱共重合について研究を行なった。

### 2 実験方法

スチレンは常法にしたがって水酸化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムで洗浄し、塩化カルシウムを使用して 1 昼夜乾燥させ、直前に窒素気流中で減圧蒸留したものを使用した。

クロトンアルデヒドはボウ硝で 1 昼夜乾燥し、ついで蒸留したものを試料とした。

実験装置についてはすでに詳述した<sup>2)</sup>。主実験に使用した反応筒本体の構造を図 1 に示す。このものは常用 1000 kg/cm<sup>2</sup>, 内容積 500 ml のもので、この他補足実験用として常用 10000 kg/cm<sup>2</sup>, 内容積 60 ml のものも使用した。これらの反応筒を外部より電熱加熱によってあらかじめ所定温度に設定しておき、この中にスチレンとクロトンアルデヒドの混合液を入れたガラス製のスライディング・チューブを装てんし、1000 kg/cm<sup>2</sup> 以下の場合は乾燥窒素ガスをを用い、それ以上の場合は水-グリセリン混合溶液を用

2) T. Imoto, K. Aotani, *Memoirs of the Faculty of Engineering, Osaka City Univ.*, 6, 209 (1964).

\*1 Tatsuya IMOTO, Yoshiaki OGO, Tomomasa MITANI  
大阪市立大学工学部：大阪市住吉区杉本町。

\*2 Seiji GOTO 糸紡技術研究所：寝屋川市大字木田。

1) 前嶋, 高橋, “日本化学会第 17 年会講演要旨集”, (1964) p. 388.

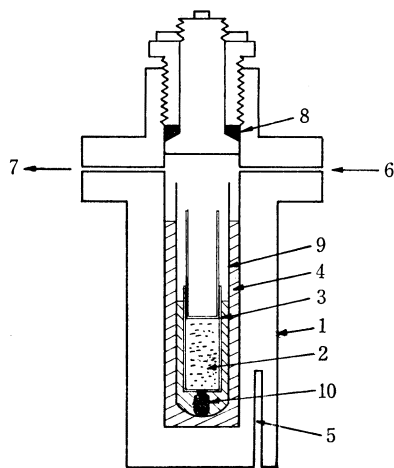


図1 反応筒断面図

1: 反応筒本体, 2: 試料, 3: スライディング・チューブ, 4: 熱媒体, 5: 熱電対取付け部, 6: 圧力入口, 7: 圧力出口, 8: パッキング, 9: 試験管, 10: スライディング・チューブ用空気抜き

いて加圧した。所定時間の反応を行なさせた後、スライディング・チューブを取り出し、内容物を大量のメタノール中に投入して反応を停止せしめると同時に生成物を沈殿させた。沈殿生成物はガラスフィルターでろ別してその収率を測定し、さらにメタノールでよく洗浄してクロトンアルデヒドを除去し、ベンゼン-メタノール系で再沈殿をくり返してから恒量になるまで乾燥し、生成試料とした。このものについての収率とろ別直後に測定した収率との差はわずかであった。

生成試料については、収率のほかに CH 分析値、赤外吸収スペクトルおよび粘度の測定を行なった。

### 3 結果と考察

#### 3.1 予備実験の結果

予備実験の結果を表1および2に示した。

表1 予備実験結果

実験番号	スチレン (ml)	クロトンアルデヒド (ml)	触媒の種類	温度 (°C)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	時間 (hr)	収率 (%)	備考
1	3	6	熱	100	1	20	6.7	赤外
2	3	6	"	"	1000	7	4.5	赤外
3	1	4	"	"	"	22	—	CHの赤外
4	5	10	"	80	4000	45	10.5	
5	0	5	"	100	1000	25	0	
6	0	4	"	"	"	20	0	
7	0	15	"	80	4000	43	0	
8	2	3	AIBN	100	1000	2.5	—	CHの赤外
9	0	5	"	"	"	4.8	0	

表2 予備実験生成物の CH 分析値

試料番号	C%	H%	アルデヒド含有量(%)
No. 3	87.88	8.09	24.1
No. 8	88.28	7.85	23.3

生成試料の赤外吸収スペクトルは図2のとおりであり、2720 cm<sup>-1</sup>に CH の吸収、1720 cm<sup>-1</sup>に C=O の吸収、1385 cm<sup>-1</sup>に CH<sub>3</sub>の吸収が現われている。したがって得られたポリマーはスチレンのホモポリマーとクロトンアルデヒドのホモポリマーの混合物、あるいは共重合物と考えられる。しかるに表1の結果から明らかに、著者らの実験条件下ではクロトンアルデヒドは単

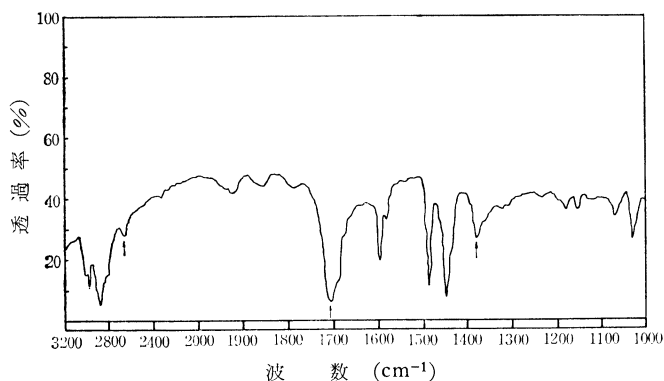


図2 生成物の赤外吸収スペクトル

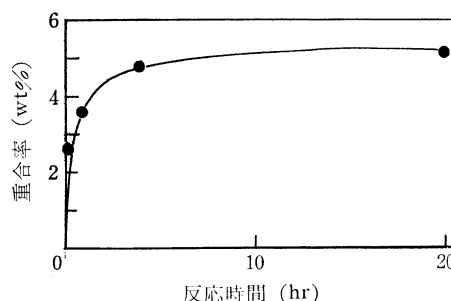


図3 重合率の時間変化

反応圧力: 1000 kg/cm<sup>2</sup>, モノマー中のスチレン含有量 34.8 wt%

独でラジカル触媒重合および熱重合を行なわないし、また生成物の共重合組成は後述図6のように、Mayo-Lewisの式によく適合するので、生成物はスチレンとクロトンアルデヒドの共重合物であると考えられる。

重合率と反応時間との関係を一例としてモノマー中のスチレン濃度 34.8 wt%, 反応圧力 1000 kg/cm<sup>2</sup> の場合について図3に示した。著者らの使用した反応容器ならびに反応条件では、反応時間4時間で重合率はほぼ平衡値に達する。したがって表1および図3より基準反応条件として反応温度 100°C, 反応時間4時間を選び、反応圧力は1~1000 kg/cm<sup>2</sup>として以後の実験を行なった。また予備実験以外に 1000 kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力を使用しなかったのは装置構造上の理由による。

#### 3.2 全重合速度

全重合速度のモノマー中におけるスチレン含有量および圧力に対する関係を示したものが図4である。図において縦軸に示した全重合速度は、反応時間4時間までの単位時間あたりのポリマーへの重合率で表わしたもので、みかけの重合速度に相当するものである。図から明らかなように、全重合速度は圧力の増加によっても、原料モノマーにおけるスチレンの量の増加によっても増大することを示す。一般に反応によって体積の減少をもたらすような反応、なかでも重合反応においてはその重合速度は圧力の上昇によって増加すべきであり、スチレンとクロトンアルデヒドとの共重合の場合では 500 kg/cm<sup>2</sup>では常圧時の約 1.5 倍、1000 kg/cm<sup>2</sup>では常圧時の約 2 倍まで、反応が加速されることがわかる。また原料モノマー中のスチレンの量が多いほど、重合が促進される理由については後述の  $r_1$ ,  $r_2$  の値から考えて当然であろう。

#### 3.3 極限粘度

生成共重合物の分子量を直接測定することは至難なので、極限

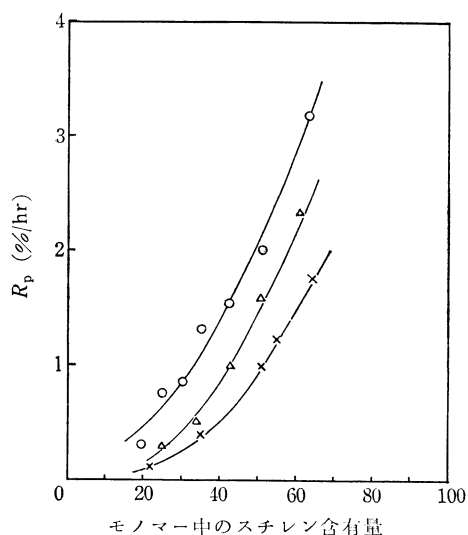
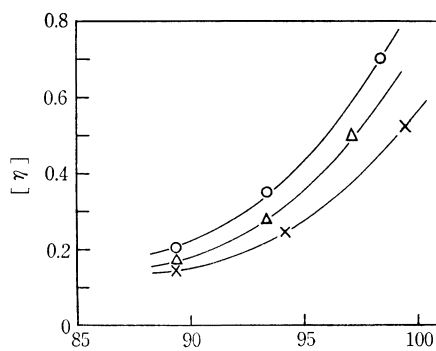


図4 コポリマーの全重合速度

—○—: 1000 kg/cm<sup>2</sup>, —△—: 500 kg/cm<sup>2</sup>, —×—: 常圧

粘度を求めることによってその分子量変化の目安とした。粘度測定は溶媒としてベンゼンを使用し、30°Cでウペローデ粘度計を使用して行なったものである。その結果を図5に示したが、圧力が高くなるほど、ポリマー中にスチレンが多く含まれるほど極限粘度は高くなる傾向にある。すなわち分子量には圧力の影響が認められ、高圧下における重合ほど高分子量のポリマーを生成することを示す。

図5 コポリマーの $[\eta]$ の変化—○—: 1000 kg/cm<sup>2</sup>, —△—: 500 kg/cm<sup>2</sup>, —×—: 常圧

### 3.4 共重合組成

共重合物のCH分析値より含有アルデヒド量を計算し、それによって作成した共重合組成曲線が図6である。圧力によって共重合組成が変化することがわかる。これよりFineman-Ross法によって $r_1$ ,  $r_2$ を求めて表3に示した。

ここで $r_1$ は、スチレンラジカルに対してクロトンアルデヒドが共重合する速度に対するスチレンの共重合する速度の比であり、 $r_2$ は、クロトンアルデヒドラジカルに対して、スチレンが共重

表3 共重合化に対する圧力の影響

圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$
1	14.7	0.03	0.441
500	14.7	0.07	1.029
1000	14.7	0.12	1.764

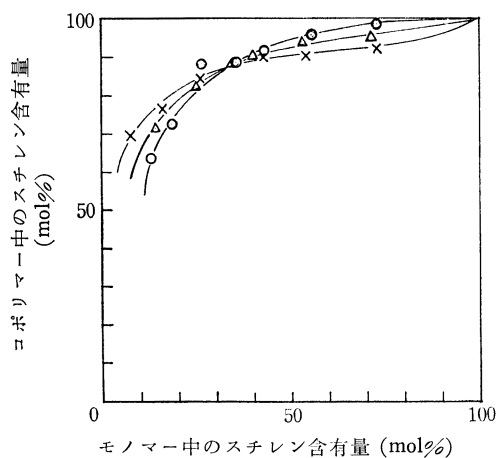


図6 共重合の組成曲線

—○—: 1000 kg/cm<sup>2</sup>, —△—: 500 kg/cm<sup>2</sup>, —×—: 常圧

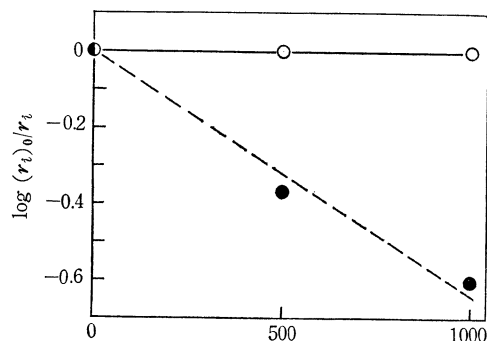
合する速度に対するクロトンアルデヒドの共重合する速度の比を示すものである。 $r_1$ は圧力によってほとんど影響を受けないが、 $r_2$ は1000 kg/cm<sup>2</sup>までの加圧によって約4倍となる。したがって $r_1 \cdot r_2$ の積も圧力により増加するが、その積は加圧した場合は1より大きくなる。一般にラジカル共重合の場合は加圧によって、 $r_1 \cdot r_2$ の積が1に接近し、理想的な共重合の方向に進むことが報告されているが<sup>3-5)</sup>、加圧によって $r_1 \cdot r_2$ の積が1を越える例は著者らの知る限り報告されていない。これらの点は今後検討すべき問題と考えている。

さて、圧力による反応速度の影響を表わすEvans-Polanyiの式より理論的に次式を導くことができる。

$$\log \frac{(r_1)_0}{r_1} = \frac{\Delta V_{11}^* - \Delta V_{12}^*}{2.303 RT} (P-1)$$

$$\log \frac{(r_2)_0}{r_2} = \frac{\Delta V_{22}^* - \Delta V_{21}^*}{2.303 RT} (P-1)$$

ここで $(r_1)_0$ ,  $(r_2)_0$ はそれぞれ常圧共重合の場合の $r_1$ ,  $r_2$ ,  $P$ は圧力,  $R$ はガス定数,  $T$ は絶対温度,  $\Delta V_{ij}^*$ は生長鎖の末端のモノマー $i$ にモノマー $j$ が付加する場合の活性化体積である。したがって $\log (r_1)_0/r_1$ および $\log (r_2)_0/r_2$ を $(P-1)$ に対して図示すれば、その直線の傾斜から $\Delta V_{11}^* - \Delta V_{12}^*$ および

図7  $r_i$ の圧力変化○:  $i=1$ , ●:  $i=2$ 

- 3) N. L. Zutty, R. P. Burkhart, *J. Polymer Sci.*, **57**, 793 (1962).
- 4) 浅井, 井本, 日化, **84**, 871 (1963).
- 5) 浅井, 井本, 日化, **85**, 155 (1964).

$\Delta V_{22}^* - \Delta V_{21}^*$  をそれぞれ求めることができる。

著者らの場合  $r_1$  に圧力変化が認められないので、 $\Delta V_{11}^* \cong \Delta V_{12}^*$  である。文献<sup>4)</sup>によれば  $\Delta V_{11}^*$  すなわちスチレンの活性化体積は  $-17.8 \text{ ml/mol}$  であった。したがって末端がスチレンのポリマー鎖に対して、クロトンアルデヒドが付加する場合の活性化体積も、また  $-17.8 \text{ ml/mol}$  ということになる。また図 7 に  $(r_2)_0/r_2$  の圧力依存性を示した。これから  $\Delta V_{22}^* - \Delta V_{21}^*$  の値を求めることができるが、クロトンアルデヒドの活性化体積が求められていないので、 $\Delta V_{22}^*$ ,  $\Delta V_{21}^*$  の個々の値を求めることはできなかった。

### 3.5 生成共重合物の構造および性質

図 2 に示したように生成共重合物の赤外吸収スペクトルには

$1385 \text{ cm}^{-1}$  に  $\text{CH}_3$ ,  $1720 \text{ cm}^{-1}$  に  $\text{C=O}$ ,  $2720 \text{ cm}^{-1}$  に  $\text{CH}$ , にそれぞれ相当する吸収が認められる。クロトンアルデヒドはアルデヒド基と二重結合を有し、それらが共役構造をとっているので、 $\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  のように符号をつけて表わすと、 $\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}=\overset{3}{\text{C}}-\overset{4}{\text{C}}=\overset{5}{\text{O}}$  のように符号をつけて表わすと、2,3 付加, 2,5 付加, 4,5 付加が考えられるが、エーテル結合および  $\text{C}=\text{C}$  結合の吸収がみられないことから、2,3 付加であり、カルボニル基は、ポリマー連鎖にくっついた側基となっているものと考えられる。

このポリマーは白色粉末で、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、アセトンおよび四塩化炭素に可溶であった。

(本報告は第 7 回高圧討論会で発表したものを一部加筆訂正したものである。)