Studies on Polymerization of Vinyl Chloride

XI A Few Results Obtained from Copolymerization of Vinyl Chloride and Crotonic Acid Derivatives

By Taizo Uno* and Keinosuke Yoshida*

The copolymerization of vinyl chloride (VC) and crotonic acid derivatives was studied at 50°C in emulsion system, with potassium persulfate-sodium sulfite used as initiator. Derivatives are crotonic acid (I), ethyl crotonate (II), vinyl crotonate (III) and allyl crotonate. MRR is $r_1=2.4$, $r_2=0$ in (I), $r_1=2.0$, $r_2=0$ in (II) and $r_1=0.98$, $r_2=0.97$ in (III), respectively, Crotonyl group copolymerizes with VC to the same degree as vinyl acetate does with VC. Copolymers of VC-I and VC-II are soluble to acetone-methanol mixed solvent. There component copolymerization of vinyl chloride-vinyl crotonate differs from vinyl chloride-vinyl acetate-crotonic acid system, and the former is restricted in the copolymerization processes. The k' of Huggins at the gel point by cross-linking is 0.53, and the chain transfer constant of crotonic acid is 2.1×10^{-8} .

第12報 過酸化クロトニルによる重合と分岐ポリマー

(1958年9月29日受理)

宇野泰三・吉田経之助

要 旨 過酸化クロトニル(CPO)を開始剤として塊重合を 50°C で行なった。重合の促進作用は過酸化ラウリル(LPO)よりかなりすぐれ、重合の見かけの活性化エネルギーは 20.3 kcal で、過酸化物としては小さい値である。CPO がモノマーに対して 1/400 モル当量以上ではポリマーは不溶化し、以下では可溶である。Huggins の k' は 0.4~1.8 で普通の重合開始剤で得られるポリマーの 0.3~0.4 に比べて大きいのは、分岐部分のポリマーが大きいためと考えられる。分岐によるゲル化点から k' 1.8 を得た。橋かけによるゲル化点の k' が 0.5 程度であるのと比べると興味がある。 R_p は $[I]^{0.59}$ に比例する。

1. 結 言

脂肪族系の過酸化物で LPO はもっとも重合促進作用が大きいといわれているが、不飽和結合をもった CPO はそれよりかなりすぐれていることがわかった。

CPO を開始剤とする場合は末端に共重合性のある 2 重結合を持ったポリマーが生成する。VC はクロトニル基とよく共重合するから分岐したポリマーが得られるはずである。

ポリマーの末端で共重合することは、CPO で重合させたポリスチロールに酢酸ビニルを共重合させることができる¹⁾ から確実と考えられる。

VC のポリマーはモノマーに不溶であり、第 8 報²⁾ で述べた重合機構から考えて、末端の共重合がいつ、どの

ように行なわれるかを知ることは、逆に重合機構を知る上に興味がある。

一方 Cotman³⁾ によれば、普通 PVC はモノマー単位 50~100 に 1 個程度の分岐があると報告されているが、Huggins の k' は 0.3~0.4 程度である。しかし CPO で分岐ポリマーにすると k' は 0.4~1.8 のように大きな値を示す。

このような二、三の知見を得たので報告する。

2. 実験の方法

2.1 過酸化物

CPO は無水クロトン酸と過酸化バリウムの 8 水塩を 0°C で 24 時間反応させた後エーテルで抽出、リグロインから再結晶した。

LPO は市販品で純度 97.2% であった。

2.2 重合方法

すでに報告したディラトメーターで行なった。モノマーは全部 5g ずつを用い、重合率は 6% で止めた。

第1表 CPO の濃度, 温度を変えた場合の R_p 変化

記 号 →		$[I]_{\text{CPO}4-50^\circ}$	$[I]_{\text{CPO}6-50^\circ}$	$[I]_{\text{CPO}12-50^\circ}$	$[I]_{\text{CPO}20-50^\circ}$	$[I]_{\text{CPO}6-40^\circ}$	$[I]_{\text{CPO}6-60^\circ}$
$[I] \cdot 10^3$ (mol/l)		34.11	22.70	11.35	6.97	22.70	22.70
$R_p \cdot 10^4$ (mol/l·sec)	1 次	2.73	2.34	1.63	1.25	0.78	5.82
	2 次	3.79	3.29	2.30	1.53	0.88	8.88
	3 次	4.11	3.50	2.41	1.86	1.13	8.88
モノマーの Sp. Gr. 0.8722(40°), 0.8514(50°), 0.8307(60°)							

第2表 CPO の濃度と極限粘度, 重合度, k' の変化

記号→	$[I]_{\text{CPO}2-50^\circ}$	$[I]_{\text{CPO}4-50^\circ}$	$[I]_{\text{CPO}5-50^\circ}$	$[I]_{\text{CPO}7.5-50^\circ}$	$[I]_{\text{CPO}10-50^\circ}$	$[I]_{\text{CPO}20-50^\circ}$	$[I]_{\text{CPO}30-50^\circ}$	But. ald.†
CPO/VC (モル比)	1/200	1/400	1/500	1/750	1/1000	1/2000	1/3000	—
η	不	0.089	0.102	0.088	0.077	0.082	0.078	0.087
k'	溶	1.824	0.773	0.522	0.370	0.292	0.407	0.245
$\bar{P}$		1030	1285	1005	810	890	830	980

† But. ald.† は KPS-SS を開始剤とする乳化重合にブチルアルデヒドを添加したもので $\bar{P}$ が同程度の大きさであるが分岐の少ないと考えられるポリマー。添加の量はモノマーの 1/50 モル当量。

2.3 粘度測定

Ubbelohde 型粘度計を用いシクロヘキサノン溶液で測定した。重合度は桜田・松本の式から計算した。

3. 重合の結果

CPO の濃度および温度を変えた場合の結果を第1表に, 50°C における R_p と $[I]$ の両対数を第1図に示した。

第1図 過酸化クロトニルを開始剤とした場合の $R_p \sim [I]$ の対数関係 (第1表より)

R_p は $[I]^{0.56}$ に比例し, 重合の見かけの活性化エネルギーは 20.3 kcal であった。

第2図は LPO を用いた場合と重合速度の比較である。

第2表は CPO の濃度を変えた場合の極限粘度, 重合度, k' である。極限粘度は大きな相違が認められないが, k' はかなり変化する。第3図に粘度勾配を示した。

4. 考 察

4.1 CPO の重合促進作用

LPO に比べてかなり重合促進作用の大きいことが第2図から明らかである。重合の見かけの活性化エネルギーは過酸化物の分解の活性化エネルギーを表わしている

第2図 過酸化クロトニルの濃度, 温度を変えた場合および過酸化ラウリルを用いた場合の Time-Conversion Curve

第3図 過酸化クロトニルの濃度を変えた場合の粘度勾配 (第2表参照)

と考えても大した違いはないが、一般に 30 kcal 程度を示すようである。しかし、CPO の場合は 20 kcal であり分解しやすいといえる。

4.2 分岐と重合機構

Cotman によれば普通の PVC は 50~100 モノマー単位に 1 個の割合で分岐があると報告されているが、重合の方法および重合率を変えて Huggins の k' を調べた⁵⁾ が 0.3~0.4 であった。特に重合率を 90% 程度にした場合も同様であった。

しかし分岐をできるだけ少なくするために、重合系にブチルアルデヒドを添加している重合度の異なるポリマーをつくり⁴⁾、 k' を比べると 0.3 以下のものが多かった。第2表の右端はアルデヒドを添加した場合の中で CPO から得たポリマーと重合度の比較的近似したものを比較に記載した。

一方、CPO で分岐させた場合、開始剤濃度で異なるが 0.4~1.8 となり非常に大きな値であった。大きな分岐のあるポリマーは重合度式が当然異なってくると考えられるが、極限粘度を直接使って重合度式から重合度を求めると、第2表のように分岐によって 20~30% 程度大きくなっているだけで、極端に大きな重合度増加も示していないことがわかった。 $\bar{P}$ は $[I]^{1/2}$ に反比例することを他の開始剤系⁶⁾ で見出されているから、末端のクロトニル濃度は $[I]^{1/2}$ に比例して増加するにすぎないことが考えられる。したがって、 $[I]$ を 1/400 から 1/3000 モル当量モノマーの範囲で変えても、末端のクロトニル濃度

が大きく変化することはない。さらにクロトニル基が全部共重合するとは限らないから、末端基共重合による分岐で、重合度の増加が 20~30% 程度であることはうなずける。しかし KPS やアゾビスイソブチロニトリルを開始剤とした場合でも、重合率が 80% 近くになると初期に比べて重合度は 20~30% 増加するが、 k' は 0.4 程度である⁵⁾。それに比べて CPO を開始剤とする場合の k' の増加はかなり大きい。これは共重合により分岐したポリマーがかなり大きいことを推定させる。

以上のことを要約すると、連鎖移動によって生成した分岐部分のポリマーとポリマーの末端で共重合して生成した分岐を比べて、後者の方が大きいことが考えられる。

VC のポリマー粒子はモノマーに不溶であるが、モノマーが自由に通れる程度にポーラスである²⁾。CPO で重合したポリマーはその開始側の末端にクロトニル基をもっているが、ポリマー粒子の内部は十分にモノマーを含有しているから粒子の内部で重合が続けられ、当然共重合も起りうると考えられる。共重合したポリマーは次のような形をもっているだろう。

(a) は同一ポリマーで輪状に共重合した場合、(b) は連鎖移動したモノマーラジカル ($M\cdot$) が粒子内で再開始して⁷⁾、そのポリマーラジカルによって分岐した場合、(c) は他のポリマーラジカルが粒子内に入ってきて分岐した場合である。それぞれの割合などは決める手段がないが、(c) の場合は特に大きな分岐が起っていると考えられる。

連鎖移動によって生成した分岐ポリマーが小さいだろうと述べたのは、ポリマーとの連鎖移動が多くなるのはポリマー濃度が大きくなった場合で、分岐ポリマーラジカルが生成しても、連鎖移動しやすいポリマー⁵⁾ の濃度が大きくなっているから、分岐ポリマーラジカルがあまり成長しないうちに再び連鎖移動する。したがって分岐部分のポリマーは小さいと考えられる。

5. 結 論

CPO は LPO より分解しやすく、重合開始剤としてはすぐれている。

CPO で重合させたポリマーの末端基は共重合して分岐ポリマーを生成するが、分岐部分のポリマーは大きく、Huggins の k' も著しく大きくなる。

しかし普通の開始剤で重合させたポリマーが重合の進行とともに連鎖移動によって分岐した場合、分岐部分のポリマーは前者に比べて小さいと考えられ、 k' もさほど大きくはならない。

分岐部分の長さの大きな場合は k' も大きく、小さな場合は k' もあまり大きくならないことが考えられる。

分岐重合における停止は2分子停止であった。

文 献

- 1) 宇野, 永井, 吉田: 日化第9年会で講演
- 2) 宇野: 高化投稿中
- 3) 原報は J. D. Cotman: *Annals of the New York Academy of Science* 57, Art. 4, 417; G. Bier und

H. Krämer: *Kunststoffe*, 46, 504 (1956) に引用されている。

- 4) 宇野, 吉田: 日化第8年会で一部を講演
- 5) 宇野, 吉田: 続いて投稿する予定
- 6) 宇野, 吉田: 高化, 14, 602 (1957) 水溶液重合から渡辺, 豊田, 天城: 高分子討論会 (1957, 於名大) メタノール中の重合から
- 7) 2) では検討しなかったが重合場所を参考として考えた。

Studies on Polymerization of Vinyl Chloride

XII. On Polymerization using Crotonyl Peroxide and Branched Polymer

By Taizo Uno* and Keinosuke Yoshida*

Using crotonyl peroxide (CPO) as initiator, bulk polymerization at 50°C was studied. The catalytic action is more excellent than lauroyl peroxide. Apparent activation energy of polymerization is 20.4 kcal/mol, which is small for peroxide. If the CPO concentration is above 1/400 eq. mol per monomer, insoluble polymer is obtained, and if the CPO concentration is below it, polymer obtained is soluble in a solvent. The k' of Huggins is 0.4 ~ 1.8, which is larger than ordinary polymer, 0.3 ~ 0.4. It is obvious, therefore, that the branching part of polymer is large. The k' of Huggins at the gel point by branching was 1.82. Compared with the k' of the gel point by cross-linking is 0.5, it is interesting. The rate of polymerization is proportional to $[I]^{0.56}$.

* The Osaka Municipal Technical Research Institute (Kitaogi-machi, Kitaku Osaka)