〔 138 〕 ポリメタクリル酸メチルへのスチレンの グラフト共重合

(1959 年 3 月 7 日受理)

岡村 誠三*・稲垣 寛**・尾形 栄***

要 旨 開始剤として過酸化ベンゾイル, 過酸化ラウロイル, アゾビスイソブチロニトリルを用い, 60, 70, 80°C でポリメタクリル酸メチルへのスチレンのグラフト共重合を行ない, 各開始剤を用いた場合のグラフト効率を比較した。

1. 緒 言

ポリマーを含んだ系でビニルモノマーを重合するとき, 生成したラジカルがポリマーに移動してポリマーラジカルとなり, それにモノマーが付加生長してグラフトあるいはブロック共重合体を生成するが, 使用する開始剤の違いによって開始剤ラジカルへのラジカル移動の度合に差異のあることが考えられる。すなわち, 生長ラジカルへの連鎖移動は, 開始剤によって差異がないから¹⁾, 開始剤ラジカルへのラジカル移動の難易によってグラフト効率が変化することが予想される。ゴム炭化水素を幹ポリマーとした場合に開始剤の違いによってグラフト効率に差異のあることはこれまでに二, 三報告されている²⁾。特に Merrett らによれば, ゴムに対する MMA および St のグラフト重合において, アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) によってはほとんどグラフト共重合体は生成しないと述べられている。われわれは開始剤として過酸化ベンゾイル (BPO), 過酸化ラウロイル (LPO), アゾイソブチロニトリル (AIBN) の 3 種を用い, ポリメタクリル酸メチル-スチレンの系のグラフト共重合のグラフト効率を比較し, ゴム炭化水素を幹ポリマーとした場合ほどに大きくはないが差異があることを認めた。

2. 実 験

2.1 材料の精製

BPO は市販品をクロロホルム-メタノールで再沈殿を 3 回くり返して精製し, Nozaki らの方法で純度を決定した (99.3%)。AIBN はエタノール溶液から再結晶を 3 回くり返したものを純度 100% として使用した。LPO は市販品を未精製のまま BPO と同じ方法で純度を決定した (97%)。メタクリル酸メチル (MMA) は市販品を 5% カセイソーダ水溶液で着色しなくなるまで洗浄し, さらに蒸留水で 2 回洗浄した後, 無水ボウ硝で脱水し減

圧下に 2 回蒸留して使用した。スチレン (St) も MMA と同じく洗浄脱水し, 減圧蒸留を 2 回窒素気流中で行ない 43.4~44.0°C/21 mmHg (未補正) の沸点範囲のものを使用した。アセトンは市販の試薬 1 級品を蒸留した。ベンゼンは試薬特級を金属ナトリウムで脱水して蒸留した。メタノールは試薬 1 級品を蒸留し, エーテル, テトラリンは化学用をそのまま使用した。

2.2 幹ポリマーの調製, 重合

MMA 720 g AIBN 0.144 g, ベンゼン 1680 g を混合して重合管中に 50~60 cc ずつ分配してドライアイス-メタノール中で凍結させ, 内部を 10^{-3} mmHg 以下に減圧にして管を封じた。封管は $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に調節された恒温槽中で 30.5 時間 静置重合した。重合物は石油エーテル中で沈殿させ, 40°C で減圧乾燥した。重合率は 27% であった。次に得られたポリメタクリル酸メチル (PMMA) 125 g を 10 l 細口びん中でアセトン 6250 cc 中に溶解し, 冷却後恒温槽中で 30°C に保ちながら, アセトン:水=1:3 の混合物を沈殿剤として分別を行なった。ポリマーの各区分は 1 夜放置したところでびんの底部にゲル状で析出した。第 3 区分の沈殿から沈殿剤として水単独を用いた。全部で 6 区分に分別し, 各区分の重合度はクロロホルム溶液の粘度をオストワルド型粘度計を用いて 30°C で測定し, その極限粘度から Tobolsky ら³⁾ の $[\eta] = 1.91 \times 10^{-3} P^{0.80}$ の式を用いて算出した。結果を第 1 表に示す。

第 1 表 幹ポリマーの分別

区 分	重 量 (g)	極限粘度 [η]	重合度 P_n
1	12	5.25	19900
2	28	4.61	16800
3	18	3.93	13800
4	12	3.47	10600
5	17	2.90	9900
6	32	1.23	3250
2+3+4	58	4.27	15400

* 京都大学工学部繊維化学教室 (京都市左京区吉田)

** 京都大学化学研究所 (大阪府高槻市古曾部)

*** 高分子化学工業株式会社研究室 (大阪府寝屋川市仁和寺)

2.3 グラフト共重合

幹ポリマーとしては分別 PMMA の区分 2, 3, 4 の混合物を用いた。重合処法を第 2 表に示す。なお表中第 3 行

第 2 表 グラフト共重合処法

No.	開 始 剤 (g)	幹ポリマー (g)	St (cc)	重合温 度(°C)	重合時 間(hr)	
23	BPO	0.0434	0.5040	10	60	7
10	LPO	0.0372	0.5037	10	60	7
22	AIBN	0.0095	0.5012	10	60	7
8	BPO	0.0434	0.5030	10	70	7
9	LPO	0.0278	0.5020	10	70	7
6	AIBN	0.0090	0.5036	10	70	7
2	BPO	0.0434	0.5039	10	80	3
11	LPO	0.0324	0.5015	10	80	3
12	AIBN	0.0107	0.5035	10	80	3

目に示した開始剤量は Tobolsky, Mesrobian⁴⁾ の著書に記載されている重合速度の値を使用し、各開始剤による全重合速度が等しくなるような濃度比とした。重合管中に幹ポリマーを正確に秤取し、St を添加して密栓して 2 日間暗所に放置して溶解し、ついで開始剤は 1 cc 中に所要量が含まれるように溶解したベンゼン溶液を 1 cc 加え、ドライアイス-メタノールで凍結させ、 10^{-3} mm Hg 以下に減圧にし、さらに常温にして融解させて、溶けている空気を除き再び凍結させる。この操作を 3 回くり返した後凍結させ、減圧下に口を溶封した。重合は所定の温度に調節された恒温槽で行なった。重合物は過剰のメタノール中で沈殿させ、減圧下 40°C で恒量になるまで乾燥した。

2.4 グラフト共重合物の分離

分離は Melville⁵⁾ らの方法で行なった。重合物はまずベンゼンに溶解し、過剰のメタノール中に投入し、析出ポリマーをロ別した。ロ液は減圧下にベンゼンを揮発させ、残渣を数 cc のベンゼンに溶解し、さらに少量のメタノールを加えてポリマーを回収した。次にポリマーを 25 cc のクロロホルムに溶解しエーテルを少量ずつ添加して全体を約 200 cc とし 1 夜放置する。この際エーテルが揮発しないように密閉器中に置く。ここで PMMA およびグラフト共重合物はゲル状で底部に沈殿するから傾斜法によって大部分の上澄を除き、残部に 25 cc のテトラリンを加えて 60°C 前後に保った湯浴上で 90 分間加熱した後、常温で 1 夜放置し、次に氷水で 90 分間冷却し、3500 rpm で遠心分離を行ない、青味をもったゲル状ポリマーを沈殿させる。上澄は注意して傾斜法で除き、さらに新しいテトラリンを加えて同様な操作をくり返し、上澄のテトラリン中にもはやポリマーが抽出されなくなるまで続ける(約 5~6 回)。分離したゲル状ポリマーは 10 cc のクロロホルムに溶かして過剰のメタノール中に

投じて再沈殿する操作を 3 回くり返してテトラリンを除去し、ポリマーは 40°C で減圧乾燥した。得られたポリマーはグラフト共重合物と遊離の PMMA の混合物である。テトラリン抽出部は先のエーテル抽出部と混合してまず大部分のエーテルを揮発させ過剰のメタノール(テトラリンに対して 4 倍量以上)を加えて沈殿するポリマーをロ別する。ポリマーはさらにクロロホルム-メタノール系で 2 回再沈殿をくり返してテトラリンを除去して 40°C で減圧乾燥した。ここで得られたポリマーは遊離のポリスチレン(PSt)である。分離におけるポリマー収率を第 3 表に示す。

第 3 表 グラフト共重合物の分離

No.	全ポリマー (g)	遊離の PSt (g)	グラフト共重合物 + 遊離の PMMA (g)
23	2.1162	1.4242	0.4951
10	2.1343	1.4111	0.4977
22	2.0424	1.3645	0.4695
8	4.9897	3.8913	0.4820
9	3.9565	3.0755	0.3520
6	4.2090	3.3804	0.4210
2	4.5153	3.7064	0.4723
11	4.1126	3.4968	0.4038
12	3.7231	3.1319	0.4543

比濁法によるグラフト共重合体の確認：測定装置は KK コキタ製作所製光電比色計 5 号 D 型を使用した。セルは $(6 \times 6 \times 6)$ cm³ の立方体に 2 個の小孔をもったガラスのふたをもったもので、1 方の孔はマイクロビュレットの先がきっちり合うようなもので、他はかきまぜ棒が通る孔である。かきまぜ棒には溶媒が逃げないようにゴム板を取りつけている。

No. 9 の試料 0.0225 g を 150 cc のアセトン：シクロヘキサノン(7:3)の混合溶媒に溶解し、そのうちの 50 cc をピペットでとってセルに入れ、30°C の恒温槽で温度を一定に保ちながら沈殿剤として水をマイクロビュレットから 0.05 cc ずつ添加して濁度を測定した。

3. 結果と考察

グラフト共重合物の分離を正確にするために幹ポリマーとしてかなり高重合度の PMMA を使用し、生成する PSt との重合度の差が大きくなるようにした。グラフト共重合物の分離に際して予備実験としてテトラリン・エーテル中に幹ポリマーが全く溶解しないことを確かめた。遊離の PSt の抽出にテトラリンのような高沸点の溶媒を使用したため、再沈殿法をくり返して精製した結果、分別収率が低下したが分別によって逃げたポリマーの組成も元のものと同一であると考えた。グラフト共重

化合物の確認には No. 9 の試料を用い Melville ら^{5),6)} の行なったように溶媒-非溶媒の混合割合の変化に対する幹ポリマー、生成した遊離のポリマー、グラフト共重合体の溶解性の違いを利用した。測定結果を第 1 図に示し

第 1 図

た。沈殿剤%が 3~4% にかけてみられる PMMA + P(MMA)-St 曲線の山がグラフト共重合体の析出による濁度の増加である。15.5% において PMMA が析出する。一方 PSt 曲線は 3.1% のところで急に上昇し、この点で遊離の PSt の析出が occurring ことを示している。PMMA + P(MMA)-St 曲線が PSt 析出点で特別な曲率を示さないことは遊離の PSt を含まない証拠である。

3 種の開始剤のグラフト効率の比較は重合に関与した全ラジカル数の何%がグラフト共重合体生成に役立ったかを次のように計算した。

b : 0.5000 g の PMMA にくっついた枝の数

h : 遊離の PSt の分子の数

グラフト効率 E_G (%) は次のようになる。

$$E_G = \frac{b}{h+b} \times 100 \quad (\%)$$

実際の重合実験では幹ポリマーは正確に 0.5000 g ではなくて、わずかに大きい量であるが、増分による影響は無視した。ここで W_G : 0.5000 g の PMMA にくっついた St 鎖の g 数, W_S : St の全重合量, g, P_G : PMMA にくっついた St 鎖の長さ(モノマー単位), P_H : 遊離の PSt の重合度, N : アボガドロ数とすると

$$b = \frac{W_G}{P_G} N, \quad h = \left(\frac{W_S - W_G}{P_H} + \frac{W_G}{P_G} \right) N$$

$$E_G = \frac{W_G P_H}{(W_S - W_G) P_G + W_G P_H} \times 100$$

ここでゴム炭化水素にビニルモノマーをグラフトさせる場合について報告されているように、遊離の PSt の重合度とグラフトした枝の長さが等しいとする⁷⁾と

$$E_{G1} = \frac{W_G}{W_S} \times 100$$

となり、また Melville⁸⁾ らが仮定したように生長ラジカルの幹ポリマーへの移動だけから分枝が起り、停止が再結合だけで起るとして枝の長さが平均して遊離の PSt の重合度の 3/4 となるとすれば E_G は次のようになる。

$$E_{G2} = \frac{4W_G}{3W_S + W_G} \times 100$$

以上のようにして求めた E_{G1} , E_{G2} を第 4 表に示した。

第 4 表中 E_{G2} が開始剤によって異なっていることは Melville らの仮定が正しくないことを示すものであろう。また、No. 9 の実験の E_G が No. 10 のそれよりも大きくなっているのは、70°C と 60°C における重合で同一の開始剤濃度、重合時間としたため、重合率が大きく相

第 4 表 グラフト効率

No.	開始剤	重合温度 (°C)	W_S (g)	グラフト共重合体+遊離の PMMA 中の PSt の割合 (wt %)	W_G (g)	E_{G1} (%)	E_{G2} (%)
10	LPO	60	1.6122	3.92	0.0204	1.27	1.68
23	BPO	60	1.6306	3.95	0.0206	1.26	1.68
22	AIBN	60	1.5412	3.90	0.0203	1.32	1.75
9	LPO	70	3.4545	10.25	0.0570	1.65	2.19
8	BPO	70	3.4864	7.90	0.0429	0.96	1.51
6	AIBN	70	3.7054	6.75	0.0361	0.97	1.30
11	LPO	80	3.6061	4.00	0.0208	0.58	0.77
2	BPO	80	4.0114	3.56	0.0185	0.46	0.61
12	AIBN	80	3.2196	2.31	0.0119	0.37	0.49

違ったことによって生じたものである。なお第3表の5行目に示した PSt の割合は元素分析の結果から算出した。これらの結果からわかるように、60°C においては3種の開始剤についてグラフト効率にはほとんど差がないが 70, 80°C と温度が上昇するにつれて効率が低下し差が現われる。この差はゴム炭化水素の場合にもいわれているように開始剤ラジカルの種類によって幹ポリマーへの直接攻撃に難易の差のあることを示すものであろう。Schulz¹⁾ らは先に PMMA の連鎖移動定数を測定した際に BPO と AIBN で連鎖移動定数が異なっていないことを報告している。Olivé⁹⁾ らは開始剤として AIBN を用い開始剤濃度が高くなると開始剤ラジカルによるポリマー攻撃の速度 V_i と生長速度 V_w との比 V_i/V_w が大きくなることを報告し AIBN ラジカルのポリマー攻撃のあることを明らかにしている。温度の高いところではグラフト効率は次の順に低下するといえる。

また高温ほどグラフト効率が低下するのは連鎖移動反応の活性化エネルギーよりも重合開始の活性化エネルギーの方が大きいためであろう。

付 記： 終りにあたり有益なご教示をいただきました京大工学部宇野助教授に対し感謝いたします。

文 献

- 1) G.V. Schulz, G.H. Olivé and S. Olivé: *J. Polym. Sci.*, **17**, 45 (1955)
- 2) G.F. Bloomfield and F.M. Merrett: *Rubber World* **131**, 358 (1954); F.M. Merrett: *Trans Faraday Soc.*, **50**, 759 (1954); Y. Minoura, Y. Mori and M. Imoto: *Makromol. Chem.*, **24**, 205 (1957); 工化, **61**, 109 (1958)
- 3) B. Baysal and A.V. Tobolsky: *J. Polym. Sci.*, **1**, 171 (1952)
- 4) A.V. Tobolsky and R.B. Mesrobian: "Organic Peroxide" Interscience Publisher's, New York 136~137 (1954)
- 5) A.S. Dunn, B.D. Stead and H.W. Melville: *Trans Faraday Soc.*, **50**, 279 (1954)
- 6) H.W. Melville and B.D. Stead: *J. Polym. Sci.* **16**, 505 (1955)
- 7) Y. Mori, Y. Minoura and M. Imoto: *Makromol. Chem.*, **25**, 1 (1957); 工化, **61**, 263 (1958)
- 8) J.C. Bevington, G.M. Guzman and H.W. Melville: *Proc. Roy. Soc.*, **A221**, 453 (1954)
- 9) G.H. Olivé and S. Olivé: *Makromol. Chem.*, **2**, 166 (1958)

The Graft Copolymerization of Styrene on Polymethylmethacrylate

By Seizo Okamura*, Hiroshi Inagaki** and Sakae Ogata***

The graft copolymerization of styrene on polymethylmethacrylate was carried out at 60, 70 and 80°C using benzoyl peroxide, lauroyl peroxide and α, α' -azobisisobutyronitrile as initiator. The grafting efficiencies were compared in each cases.

* Department of Textile Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University (Kyoto)

** Institute for Chemical Research, Kyoto University (Takatsuki, Osaka)

*** High Polymer Chemical Industries, Ltd. (Osaka)