〔12〕 ポリプロピレンにビニルモノマー のグラフト重合

(1960年6月27日受理)

河合和三郎*・堤 繁*

要 旨 前報¹⁾において、ポリプロピレンの化学反応について報告したが、本報では、ポリプロピレンへのグラフト新重合法として、ナフテン酸コバルトの存在下第3級ブチルヒドロペルオキシドを反応せしめ、第3級ブチルヒドロペルオキシ基の導入により、これより他のビニルモノマーのグラフト重合を行ない、その重合体の検索を行なった。

1. 緒 言

グラフト重合法としては最近には紫外線照射法、放射線照射法が進歩しており、また古くヒドロペルオキシドを導入して2次的にグラフト重合させる方法も行なわれている。しかしアイソタクチックポリマーのグラフト重合は、Natta²⁾が最近に酸素酸化でヒドロペルオキシドをつくり、これにメチルメタクリレート、塩化ビニルを重合させているが、本報は第3級ブチルペルオキシドとナフテン酸コバルト存在下にポリプロピレンと反応させたポリマーがグラフト重合体を得るのに好都合であることを知った。この方法は Kharasch³⁾によって、*t*-buthyl- α -cumyl peroxide の合成に用いられた。

2. 実験方法と結果

2.1 実験方法

用いたポリプロピレンは AlEt_3 , TiCl_4 触媒より合成したもので、*n*-ヘプタン抽出分の残りである。

このポリプロピレン 4.0 g, 第3級ブチルヒドロペルオキシド 8.0 g, トルエン 50 cc, ナフテン酸コバルト 0.3 g の混合物を 60~70°C で6時間、加熱しながらかきまぜ後、メタノール中に投じて洗浄液から第3級ブチルヒドロペルオキシドが認められなくなるまで洗浄をくり返す(ヨウ化カリテスト)。減圧乾燥に付して試料とする。

一方上記 AlEt_3 , TiCl_4 よりのアセトン抽出分の液状ポリプロピレン 10 g, ベンゼン 50 cc, 第3級ブチルヒド

ロペルオキシド 8.0 g, ナフテン酸コバルト 0.2 g を 60~70°C で5時間かきまぜを行ない、反応後水洗してペルオキシドを認めなくなるまで洗う。これらのいずれにおいても微量のペルオキシドの残存は避けがたいと思われるが、その点については後述する。

2.2 グラフト重合法

アイソタクチックポリプロピレンについては、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、アクリル酸ブチルについて行なった。すなわち所要量のプレポリマーとモノマーを封管中にとり、窒素気流中で、空気を置換後、減圧下に溶封し、70~75°C にて重合させ、後メタノール中に投じてポリマーを沈殿させる。結果は Table 1 に示す。

2.3 グラフトポリマーの分離抽出

アクリロニトリルのグラフトポリマーでは、メタノール中に投じて得られたポリマーをジメチルホルムアミドで熱時(沸騰)抽出し、抽出部 6.1% と非抽出ポリマーを得る。

酢酸ビニルのグラフトポリマーでは、メタノールに投じて熱時に抽出されないポリマー 8.5% を得、抽出ポリマーはカセイソーダ 1 g/50 cc のメタノール溶液中で加水分解し、析出してくるポリマーは水に対し、著しく膨潤し、ゲル状となる。約 0.25 g を得る。スチレングラフトポリマーでは、アセトン抽出によって非抽出ポリマー 24.0% と抽出ポリマー 76.0% に分離される。アクリル酸ブチルではメタノール中に投じて得られた、もち状

Table 1 Graft polymerization in heterogeneous system

Isotactic polypropylene (g)	Monomer (10 cc)	Reaction temperature (°C)	Reaction time (hr)	Conversion (%)	Solubility
0.3800	Acrylonitrile	70~75	1	29	Hot tetraline and xylene insoluble
0.3906	Vinyl acetate	"	2	31	Hot xylene soluble
0.3626	Styrene	"	"	7	"
0.2383	Butyl acrylate	"	"	62	"

* 大阪大学工学部(大阪市東区杉山町 1)

のポリマーをアセトン抽出して 75% が得られ、さらにシクロヘキサノンで 21.9% が抽出され、残りは 3.1% である。

2.4 グラフトポリマーの赤外線吸収スペクトル

以上の抽出操作によって得られたグラフトポリマーの赤外線吸収スペクトルを Fig. 1, 2, 3 に示す。Fig. 1 はポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルとポリプロピレンのグラフト重合体のうち、DMF 可溶分と不溶分（本質的にグラフト重合体である）のそれを示す。

DMF 可溶分は、赤外線吸収スペクトルからポリアクリロニトリルと一致し、遊離のポリアクリロニトリルと考えられるが、DMF 不溶分はポリプロピレン、ポリアクリロニトリルのいずれの赤外線吸収スペクトルとも異なり、特に $1000 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ の領域の幅広い吸収は特徴的であり、また 2252 cm^{-1} 付近のニトリル基の吸収は、これがアクリロニトリルのグラフト重合体であることを明らかにしている。

このようなスペクトルの特徴は、エチレン、プロピレンの共重合体においても認められている⁹⁾。

Fig. 2 は、スチレングラフトポリマーのそれで、ポリプロピレンの特有吸収のほか、スチレンに基づくモノ置換体の吸収が 750 cm^{-1} 付近に認められることから、スチレングラフトポリマーであることが支持される。

酢酸ビニルのグラフトポリマーは Fig. 3 に示され、この場合も 1750 cm^{-1} にカルボニル基の吸収が認められ、グラフトポリマーであることが支持される。

2.5 グラフトポリマーの X 線回折

アイソタクチックポリプロピレンにグラフトさせた場合、もとのポリマーの結晶性はどのように変化するか。アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニルについて検索

した結果は、Fig. 4, 5, 6 に示す。アクリロニトリルの場合は、アクリロニトリル含量 80.6% (N: 21.06%), 酢酸ビニルの場合には、酢酸ビニル含量 27.3% (C: 78.43%, H: 12.54%) である。X 線計数管による結果では、アクリロニトリルグラフトポリマーの DMF 抽出ポリマーは、

- I: Polypropylene
 II: Polyacrylonitrile
 III: Acrylonitrile-propylene graft polymer; soluble in dimethylformamide
 IV: Ibid; insoluble in dimethylformamide

Fig. 1 Infra-red spectra of graft polymer of acrylonitrile on the polypropylene

Fig. 2 Infra-red spectra of graft polymer of vinyl acetate on the polypropylene

Fig. 3 Infra-red of graft polymer of styrene on the polypropylene

I: Polymer extracted by dimethylformamide
II: Polymer unextracted by dimethylformamide
Fig. 4 X-ray diffraction curve of acrylonitrile-propylene (81:19), graft polymer (CuK α (Ni filter), 32 kV, 18 mA, 2°/min)

Fig. 5 X-ray diffraction curve of styrene-propylene graft polymer

Fig. 6 X-ray diffraction curve of vinyl acetate-propylene graft polymer

ラジカル重合で得たポリマーと同様の曲線を示すが、DMF 非抽出ポリマーは著しい結晶度の増加が認められ、次のX線粉末写真の結果によっても、このことは明らかとなった。幹としてアイソタクチックポリマーを用いて、グラフトさせるとき、枝として生長したポリマーの結晶度がこのように増加することは興味あるものである。しかし、これはアクリロニトリルが約 80% も含まれているグラフト重合体の結果であって、枝と幹になるモノマー種の含有比によって変化するものと思われる。

スチレンがグラフトした場合、ポリプロピレンの結晶性はやや保たれているが、その結晶度は低下することが Fig. 5 および Photo 3 からわかる。Photo 3 および

Photo 1 X-ray powder photograph of acrylonitrile-propylene graft polymer extracted by dimethylformamide ($l=2.87$ cm, $K_{Fe\alpha}$)

Photo 2 X-ray powder photograph of acrylonitrile-propylene graft polymer unextracted by dimethylformamide

Photo 3 X-ray powder photograph of styrene-propylene graft polymer unextracted by acetone

Photo 4 X-ray powder photograph of vinyl acetate-propylene graft polymer unextracted by methanol

Photo 4 はポリプロピレンにスチレンまたは酢酸ビニルのグラフト重合体のX線粉末写真を示す。

酢酸ビニルがグラフトした場合、ポリプロピレンの結晶度は、そのまま保たれているようであり、Fig. 6 および Photo 4 はこのことを示している。しかし酢酸ビニルの含量は約 27% の場合で、さらに含量が増せば、結果は異なったものになるであろう。

2.6 アタクチックポリプロピレンにアクリロニトリルのグラフト重合

前述した第3級ブチルペルオキシ化したポリプロピレン(液状)についても、同様にグラフト重合を行なった。もし遊離の第3級ブチルヒドロペルオキシドが開始作用を示すものと仮定したときを考慮し、第3級ブチルヒドロペルオキシドとアタクチックポリプロピレンとモノマー混合系における結果も同時に行ない、Table 2 に併示する。極限粘度は、得られたポリマーが DMF 中で、混濁しない温度として 40°C で測定した。

Table 2 Polymerization of acrylonitrile with atactic polypropylene

Exp. No.	Polymer ^{a)} (g)	t-Butylhydroperoxide (mol)	Reaction temperature (°C)	Reaction time (hr)	Intrinsic viscosity (40°C)
1	0.506	2.2×10^{-4}	75	1.5	0.31
2	0.849	"	"	"	0.11
3	1.667	—	"	0.6	0.90
4	1.045	—	"	"	1.09
5	0.841	—	"	"	1.25
6	0.641	—	"	"	1.40

a) The polymers were hydroperoxidized with the pre-treatment of cobalt naphthenate and tert-buthyl hydroperoxide.

Fig. 7

No. 1, 2 はアタクチックポリプロピレンと第3級ブチルヒドロペルオキシドの存在の下にアクリロニトリルを重合させたもので、重合後アセトン抽出によってポリプロピレンを除いたポリマーについて極限粘度を測定した。また No. 3~6 は、あらかじめナフテン酸コバルトと第3級ブチルヒドロペルオキシドによってペルオキシ化

したポリプロピレンを開始剤としてアクリロニトリルの重合を行なったもので、重合後、アセトンによりポリプロピレンを抽出し去り、極限粘度測定に用いた。使用したペルオキシ化ポリプロピレンの増加とともに、得られたグラフトポリマーの極限粘度は減少していることから、ポリマー開始剤によるグラフト重合の生成が考えられる。またグラフトポリマーは、DMF 中では、室温で濁りを生じ、完全に溶解せず、温度を上げる必要があった。すなわち DMF にはポリプロピレンは貧溶媒であり、ポリアクリロニトリルに対しては、良溶媒となるからであろうと考えられる。

付 記: 本報は日本化学会 第13 年会にて講演したものである。

文 献

- 1) 河合和三郎, 堤 繁: 日化, **80**, 780(1959)
- 2) G. Natta et al: *J. Polymer Sci.*, **34**, 531(1959)
- 3) G. Natta et al: *Chim. e. ind.*, **39**, 733, 743, 825(1957)
- 4) M.S. Kharasch and A. Fono: *J. Org. Chem.*, **23**, 324(1958); M.S. Kharasch et al: *J. Org. Chem.*, **18**, 322(1953); W. Pritzkow and K.A. Muller: *Ann.*, **597**, 167(1956)

Graft Polymerization of Vinyl Monomer on Polypropylene

By Wasaburo Kawai* and Shigeru Tsutsumi*

Grafted polypropylenes were obtained from the reaction of vinyl monomers, such as styrene, vinylacetate, acrylonitrile and methylmethacrylate, and isotactic or atactic propylene which was treated with t-butyl hydroperoxide and cobalt naphthenate. The change of crystallinity of isotactic polypropylene was examined by X-ray diffraction method.

* Department of Engineering, Osaka University (Osaka)