〔109〕 無水マレイン酸のコポリマー

第8報 アリルグリシジルエーテルと無水マレイン酸のラジカル共重合

(1967年6月12日受理)

野間央之*・丹羽政三*

要 旨 無水マレイン酸とアリルグリシジルエーテルとのラジカル共重合をアゾビスイソブチロニトリル (0.5 wt %) を開始剤としてアセトン溶液で 60°C で行なった。重合率は 80 % に達し、コポリマーの極限粘度数 (アセトン溶液, 30°C) は 0.08~0.10 であった。モノマー反応性比は 0.002 (r_m) および 0.01 (r_a) である。このコポリマーは無水マレイン酸基とエポキシ基の反応で不溶性に変わる。

1. 緒 論

二塩基酸無水物とエポキシ化合物は三級アミン¹⁾や酸化亜鉛²⁾などの触媒によりポリエステルを生成する。無水マレイン酸 (MAN と略記) とアリルグリシジルエーテル (AGE と略記) のラジカル共重合で得られるコポリマーは類似の反応で三次元的網状構造に変わることが期待されるから ((1)式), MAN と AGE のラジカル共重合および得られるコポリマーの性状などについて実験した。

2. 実験方法

AGE は市販品を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、窒素気中で減圧蒸留し、23.5 mmHg で 58.5~59.0°C の留分を用いた。MAN は窒素気中で減圧蒸留し、10 mmHg で 78.7°C の留分を使用した。重合開始剤には市販特級のアゾビスイソブチロニトリル (AIBN と略記) を使用した。重合溶剤のアセトンは常法で精製し、十分に乾燥

し、蒸留した。コポリマーの沈殿剤であるベンゼンは常法で精製し、金属ナトリウムで乾燥し、蒸留した。

AGE と MAN の混合物に 0.5 wt % の AIBN を加え、モノマーと等重量のアセトンに溶解し、常法で洗浄して特に注意深く乾燥した重合管に入れ、窒素置換して溶封し、アルミハクで覆って光をしゃ断し、60°C の定温水槽に入れ、所定時間ごとに重合管を取り出し、コポリマーをベンゼンで沈殿させ、乾燥空気中でろ別し、アセトン・ベンゼンで再沈殿した。コポリマーは乾燥すると不溶性に変わるから、その一部は未乾燥のままアセトンに溶解して酸価や粘度の測定に使用し、残部は減圧乾燥して重合率や元素分析値の測定に使用した。

コポリマーの酸価の測定には、コポリマー 0.2~0.4 g を溶解しているアセトン溶液を 0.25N 水酸化ナトリウムで電導度滴定し、コポリマー量はアセトン溶液の濃度測定で求めた。コポリマーの炭素量は微量元素分析により、IR スペクトルは KBr 錠剤法により、極限粘度数はアセトン溶液の 30°C の粘度測定で求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 共 重 合

モノマー中の MAN のモル分率 f_m が 0.5 のときの重合時間と重合率の関係を Fig. 1 に示した。モノマー組成とコポリマー組成はほぼ同一であるから (3.2 参照), wt % の重合率は mol % の重合率にはほぼ等しい。開始剤はモノマーの 0.5 wt % しか使用していないが、重合率は 80 % にも達する。コポリマーの極限粘度数 (dl/g) は 0.08~0.12 であった。AGE の単独重合では開始剤を 7 wt % も使用したが、重合率が 10 % 程度に達すると、重合は實際上停止し、重合度が 10 以下の低重合物しか得られない³⁾。他のアリル化合物のラジカル重合と同様に退化的連鎖移動が顕著なためであると考えられるが、酢酸ビニルとの共重合は単独重合より高重合率に達し³⁾, MAN との共重合はさらに高重合率に達する (Fig. 1 参照)。

モノマー A と B の共重合で連鎖停止反応はモノマー A

* 同志社大学工学部工業化学科 (京都市上京区烏丸通今出川)

●: allyl glycidyl ether-maleic anhydride
○: allyl glycidyl ether-vinyl acetate

Fig. 1. Copolymerization of allyl glycidyl ether and maleic anhydride (acetone solution, 60°C, 0.5 wt % AIBN) or vinyl acetate (benzene solution, 65°C, 4.0 wt % BPO).

との退化的連鎖移動のみであると、共重合は次の素反応で示されうるものとする。

ラジカル濃度の定常状態を仮定して常法で共重合速度 (R_p) を求めると(2)式が得られる。

$$R_p = -\frac{d(M)}{dt} = f k_d(I) \left\{ \frac{r_a(A)^2 + r_b(B)^2 + 2(A)(B)}{C_{ma}r_a(A)^2 + C_{mb}r_b(A)(B)} \right\} \quad (2)$$

ただし (M) , (A) , (B) および (I) はそれぞれ全モノマー、モノマー A、モノマー B および開始剤の濃度、 f は開始剤効率、 k_d は開始剤の分解速度定数、 r_a および r_b はモノマー反応性比 (MRR)、 C_{ma} および C_{mb} はそれぞれラジカル A および B とモノマー A との退化的連鎖移動定数 (k_{fa}/k_{aa} および k_{fb}/k_{bb}) である。開始剤の分解速度は(3)式で与えられ、(2)式と(3)式から(4)式が得られ、数平均重合度 $\bar{P}_n$ は(5)式で与えられる。

$$-\frac{d(I)}{dt} = k_d(I) \quad (3)$$

$$\frac{d(M)}{d(I)} = f \frac{r_a(A)^2 + r_b(B)^2 + 2(A)(B)}{C_{ma}r_a(A)^2 + C_{mb}r_b(A)(B)} \quad (4)$$

$$\bar{P}_n = \left\{ \frac{r_a(A)^2 + r_b(B)^2 + 2(A)(B)}{C_{ma}r_a(A)^2 + C_{mb}r_b(A)(B)} \right\} \quad (5)$$

(2)式、(4)式および(5)式によると、 r_a および r_b がともに小であるほど R_p , $d(M)/d(I)$ および $\bar{P}_n$ が大であることになり、 $d(M)/d(I)$ が大であるほど最高重合率は大きくなるであろう。AGE のラジカル共重合では連鎖停止反応が退化的連鎖移動のみであったにしても、AGE-MAN 共重合では MRR がともに非常に小であるから(3.2 参照)、この共重合の R_p , $d(M)/d(I)$ および $\bar{P}_n$ はかなり大であることが期待できる。また AGE-酢酸ビニル共重合では開始剤が AGE-MAN 共重合の 8 倍程度も使用されているにもかかわらず、 R_p および最高重合率が AGE-MAN 共重合のときより小であるのは、AGE-酢酸ビニル共重合の MRR ($r_a=0.7$, $r_v=1.0$)³⁾ がかなり大であることによるのであろう。

AGE-MAN 共重合で不溶性コポリマーの生じることがある。その原因は明確ではないが、重合系から水分を注意深く排除すると、不溶性コポリマーは生じないから、たとえば(6)および(7)式の反応で橋かけ結合の生じることが考えられる。

3.2 モノマー反応性比 (MRR)

モノマー組成を変えて共重合を行ない、重合率 10 wt % 以下で初期重合物を収得し、酸価および炭素量を測定した。AGE-MAN コポリマーの MAN 基のモル分率 F_m は酸価 (mmol/g) θ または炭素量 (wt %) C (%) から(8)式または(9)式で計算できる。

$$F_m = \frac{114 \times \theta}{2000 + 16 \times \theta} \quad (8)$$

$$F_m = \frac{7200 - 114 \times C(\%) }{2400 - 16 \times C(\%) } \quad (9)$$

Table 1. Carbon contents (wt %) C (%), acid values (mmol/g) θ and molar fractions of maleic anhydride units F_m .

Sample No.	64	69	66	49	60	61	65	71	53
f_m	0.050	0.075	0.100	0.179	0.300	0.400	0.499	0.700	0.800
θ	8.63	8.79	9.05	9.10	9.08	9.13	9.04	9.44	9.45
F_m	0.460	0.468	0.481	0.484	0.482	0.485	0.481	0.500	0.501
C (%) found	56.68	56.94	56.54	56.49	—	56.69	55.99	57.68	—
C (%) calcd.	57.16	57.10	56.87	56.81	—	56.81	56.87	56.62	—

Fig. 2. $f(F-1)/F$ vs. f^2/F .

AGE のラジカル重合物のエポキシ含量は理論量の 80~90% 程度であることが多く、炭素量も理論値に一致しない場合がある³⁾。ラジカル重合操作中にエポキシ基の一部が消失したのであるが、その反応は明りょうでなく、AGE-MAN 共重合でも同様の変化が生じる可能性がある。AGE-MAN コポリマーは乾燥すると不溶性に変わるから、乾燥中に化学変化の生じたことは明らかであり、その反応が(6)式および(7)式のようにであれば炭素量は低下し、(9)式による F_m は炭素量の僅少の誤差でもかなり大きく変動する。しかし酸価の測定には未乾燥試料を使用するから、乾燥中の変化は考慮の必要がなく、AGE 基が化学変化しても基本分子量に著しい変化がなければ酸価はほとんど変化せず、酸価の僅少の誤差では(8)式による F_m はあまり大きく変動しない。このような理由から酸価により(8)式で F_m を求めることとした。 F_m と炭素量 (wt%) C (%) の間には(10)式の関係があり、酸価よりの F_m で(10)式により炭素量を計算すると、実測値と計算値はほぼ一致する。これらの結果を Table 1 に示した。

$$C(\%) = \left(\frac{72 - 24 \times F_m}{114 - 16 \times F_m} \right) \times 100 \quad (10)$$

コポリマーの AGE 基が部分的に変化しておれば、AGE 基のモル分率 F_a は $(1-F_m)$ に等しくはない。このコポリマーのエポキシ基は常法での測定が困難であったから、 F_a は不明である。しかし、コポリマーの AGE 基が 2 次的に変化したのであれば、MRR の計算には考慮する必要がない。モノマーの段階で変化したのであれば、正確には 3 成分共重合になるけれども、二重結合から遠く離れた位置の変化であれば、重合性に大差はない

Fig. 3. Monomer compositions (f_m) and copolymer compositions (F_m).

であろう。それで Table 1 の F_m を用いて $f(F-1)/F$ および f^2/F を計算した。ただし $f = (1-f_m)/f_m$ であり、 $F = (1-F_m)/F_m$ である。 f^2/F と $f(F-1)/F$ の関係を Fig. 2 に示した。両者の間に直線関係があり、これから MRR として 0.002(r_m) および 0.01(r_a) が得られる。この MRR を用いて f_m と F_m の理論曲線を求めると Fig. 3 の実線であり、実測値は理論曲線によく一致する。

MAN に対する Alfrey-Price の Q および e として文献値 ($Q=0.23$, $e=2.25$)⁴⁾ を採用し、上記の MRR から AGE に対する値を計算すると、 $Q=0.07$ および $e=-1.0$ である。この値は酢酸アリの文献値 ($Q=0.028$, $e=1.13$)⁴⁾ および AGE と酢酸ビニルの共重合から推定した AGE の値 ($Q=0.03$, $e=-0.85$)³⁾ にほぼ近い値である。

3.3 コポリマーの性状

AGE-MAN コポリマーはアセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミドなどに可溶で、ベンゼン、トルエン、石油ベンジン、クロロホルム、四塩化炭素、ジオキサン、エーテル、酢酸エチルなどに不溶である。

コポリマーのアセトン溶液に少量の水、アルコール、ピリジンなどを加えて放置すると、不溶性コポリマーが沈殿してくる。不溶性コポリマーの IR スペクトルにはカルボン酸またはエステルの吸収 (1725 cm^{-1}) が明りょうに認められるが、原コポリマーにはこの吸収は認められない。水またはアルコールを加えたときは(6)および(7)式または類似の反応で橋かけ結合が生じたものであろう。ピリジンを加えたときは MAN 基とエポキシ基の

Copolymers of Maleic Anhydride

VIII. Copolymerization of Maleic Anhydride and Allyl Glycidyl Ether

By Kaishi Noma* and Masazo Niwa*

The radical copolymerization of maleic anhydride and allyl glycidyl ether was carried out by azobisisobutyronitrile (0.5 wt %) as an initiator in acetone at 60°C. The yields of the copolymers reached to 80 %, and the limiting viscosity numbers of the copolymers were 0.08~0.12. The monomer reactivity ratios were found to be 0.002 (r_m) and 0.01 (r_a). The copolymers were converted to the insoluble copolymers by the reaction of maleic anhydride units and epoxide groups.

* Faculty of Engineering, Doshisha University (Karasuma-Imadegawa, Kamikyo-ku, Kyoto)