ジエン系ポリマーとビニルモノマーとのアニオングラフト共重合^{*1,*2}

(昭和41年4月27日受理)

原 田 洋・椎 名 教・箕 浦 有 二^{*3}

ジエン系ポリマーを N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンの存在下に n -ブチルリチウムでメタル化し、ついでスチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリルなどを加え、アニオン重合させ、グラフトポリマーを合成した。 cis -1,4-ポリブタジエン-スチレン系グラフトポリマーを種々の条件下に合成し、得られたグラフトポリマーを解析した結果、グラフト率は添加したモノマー量に比例して増大し、グラフト効率はブチルリチウム量が一定のときはモノマー量に無関係に一定となった。グラフトポリマーの酸化処理から、幹のポリブタジエンを切断して得たポリスチレンと系の中に残存するブチルリチウムから自由に重合したポリスチレンの $[\eta]$ を測定して、分枝のポリスチレンもフリーのポリスチレンもその長さが等しいことがわかった。その結果を用いて、ポリブタジエンに接枝したポリスチレンの長さや数を計算した。

1 緒 言

前報¹⁾で述べたように、ジエン系ポリマーは N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) の存在下に n -ブチルリチウム (BuLi) によってメタル化を受け、リチウム化ポリジエンを生成する。本報ではこうして得たリチウム化ポリジエンの存在下にモノマーをアニオン重合させ、グラフトポリマーの合成を行なった。

アニオン機構によるグラフトポリマーの合成はその例が比較的少ないが、その中には Greber ら^{2a-h)}の種々のポリマーと有機金属化合物との反応により生じたポリアニオン、ポリラジカルアニオンからモノマーを重合させ、グラフトポリマーを得る一連の研究がある。またリビングポリスチレンにポリメタクリル酸メチル³⁾、ポリ塩化ビニル⁴⁾などを反応させグラフトポリマーを得る例もある。

ジエン系ポリマーのグラフト共重合に関してはすでにポリマーへの連鎖移動を利用する方法⁵⁾、放射線照射による方法⁶⁾など主としてラジカルの合成され、動力学的にも詳細に調べられている。

しかしアニオン機構による合成例はまだない。

ジエン系ポリマーには cis -1,4-ポリブタジエン(PB)、 cis -1,4-ポリイソプレン(PI)を、モノマーにはスチレン(St)、メタクリル酸メチル(MMA)、アクリロニトリル(AN)を用いた。

*1 この論文を「ポリマーと n -ブチルリチウムとの反応に関する研究 (第3報)」とする。

*2 前報(第2報)；原田 洋，椎名 教，箕浦有二，工化，69，2194 (1966)。

*3 Hiroshi HARADA, Kyo SHIINA, Yuji MINOURA 大阪市立大学原子力基礎研究所：大阪市北区南扇町。

1) 原田 洋，椎名 教，箕浦有二，工化，69，2194 (1966)。

2) a) G. Greber, G. Egle, *Makromol. Chem.*, 53, 206 (1962); b) 53, 208 (1962); c) 54, 136 (1962); d) 59, 174 (1963); e) 62, 196 (1963); f) 64, 68 (1963); g) 64, 207 (1963); h) 71, 47 (1964)。

3) G. Finaz, Y. Gallot, J. Parrod, P. Rempp, *J. Polymer Sci.*, 58, 1363 (1962)。

4) Y. Gallot, P. Rempp, J. Parrod, *J. Polymer Sci.*, B1, 329 (1963)。

5) 箕浦有二，森 弥生，工化，61，109，263 (1958)。

6) D. J. Angier, D. T. Turner, *J. Polymer Sci.*, 28, 265 (1958)。

2 実 験

2.1 試薬類

ジエンポリマー、BuLi、TMEDA、 n -ヘプタンは前報に示したとおりである。St、MMA、ANは常法により精製して使用した。その他溶媒類は蒸留して用いた。

2.2 ジエンポリマーのリチウム化とグラフト共重合

PB-St 系グラフト共重合については、前報¹⁾に示した反応管に PB 0.54 g (0.01 mol) の n -ヘプタン溶液 20 ml、所定量の TMEDA (0.001~0.003 mol) を採取し、ドライアイス-メタノール浴で試料を冷却した後管内を窒素で置換した。ついで所定量の BuLi (0.001~0.003 mol) を加え、80°C に 40分 反応させた。反応後氷冷し、これに所定量のスチレン (0.0044~0.044 mol) のベンゼン溶液 (20 ml) を加えはげしく振りまぜながら重合させた。

2.3 グラフトポリマーの分離

PB-St、PI-St 系グラフトポリマーは全重合物の一定量を熱アセトンで抽出し、可溶部のフリーポリスチレンと不溶部のグラフトポリマーを分離した。PB-MMA、PI-MMA 系グラフトポリマーは全重合物を冷時に石油エーテル、アセトン、ベンゼンで連続的に抽出し、フリーのゴム、フリー PMMA、グラフトポリマーの順に分離した。PB-AN、PI-AN 系グラフトポリマーは全重合物を冷時にジメチルホルムアミドで抽出し、不溶部のグラフトポリマーを分離した。抽出物についてのおおの元素分析、赤外吸収、濁度滴定、溶液粘度等の測定を行ない、グラフトポリマーの分離されたことを確認した。

2.4 グラフトポリマーの酸化切断

PB-St 系グラフトポリマーについて次のような酸化処理を行ない、幹の PB を切断した。

まずグラフトポリマーをクロロホルムに溶解し、過安息香酸のクロロホルム溶液⁷⁾を加えて 24 時間常温に放置した。このものをメタノール中に注いでポリマーを沈殿させ、次にこのものをテトラヒドロフランに溶かし、この中へ過ヨウ素酸の飽和水溶液を加え再び 24 時間放置後、60°C に 1 時間加熱し、冷却後メタノールで沈殿させた。ここでの操作をまとめると表 1 のようになる。

PSt(C) は赤外吸収から PB に関係した吸収を認めず、元素分

7) G. Braun "Organic Syntheses" Col. Vol. I, 431 (1941)。

表1 PB-St 系グラフトポリマーの酸化処理

析も PSSt に一致した (実測値 ; C : 92.11%, H : 7.81%, 計算値 ; C : 92.26%, H : 7.74%)。したがって PSSt(C) の中には PB は含まれていない。PSSt(A) は系の中で自由に重合した PSSt で、それにグラフトポリマーに対すると同様な酸化処理を施したのが PSSt(B) である。

2.5 測定値

モノマーの全重合率, 幹ポリマーに対するグラフト率, グラフト効率を次のようにして求めた。

$$\text{全重合率} = \frac{M_p}{M_0} \times 100(\%)$$

$$\text{グラフト率} = \frac{\text{枝ポリマー重量}}{\text{幹ポリマー重量}} = \frac{M_g}{P_0} \times 100(\%)$$

$$\text{グラフト効率} = \frac{\text{枝ポリマー量}}{\text{重合した全ポリマー量}} = \frac{M_g}{M_p} \times 100(\%)$$

M_0 : 添加したモノマー重量, M_p : 重合したモノマー重量,

M_g : 抽出によるグラフト部の重量増加, P_0 : 用いたジエンポリマー重量

溶液粘度はポリマーのベンゼン溶液を 30°C で改良ウベローデ型粘度計を用いて測定した。

PSSt については極限粘度 $[\eta]$ から次の Tobolsky の式⁸⁾に従って重合度を算出した。

$$\bar{P}_0 = 1770 \times [\eta]^{1.40}$$

3 結果と考察

3.1 PB-St 系グラフト共重合

3.1.1 グラフトポリマーの合成と分離 枝の数および長さの異なるグラフトポリマーをつくるため, 種々の条件でグラフト共重合を行なった。

得られた粗ポリマーは熱時にアセトン抽出し, 可溶部と不溶部

図1 PB-St 系未分別グラフトポリマーの濁度曲線

(試料 No. 7)

溶媒 : ベンゼン 100 ml (0.7% soln.)

非溶媒 : メタノール(10)-アセトン(1) 混合溶液

に分け, 粗ポリマーについて行なった濁度測定の結果 (図1) と比較すると両者はほぼ一致した。このことからグラフトポリマーとフリー PSSt との分離にアセトン抽出法を用いてさしつかえないことがわかった。また図からフリーの PB は存在しないことが確認できた。

表2に PB のリチウム化とスチレンのグラフト共重合の結果を示す。

3.1.2 グラフト率, グラフト効率に及ぼす BuLi 濃度, モノマー濃度の影響 グラフト率, グラフト効率は PB のリチウム化に使用した BuLi 量および添加したモノマー量に依存する。おのおのの定義から, また枝の PSSt がリビングポリマーとして生長することから考えて次のことが期待される。

(1) BuLi 量が一定のときはグラフト率はモノマー量に比例し, グラフト効率はモノマー量に無関係である。

(2) モノマー量が一定のときはグラフト率, グラフト効率は共に表の $[PBLi]/[BuLi]_0$ の値に関係し, この値の大きなほど (したがって始めに用いる BuLi 量の少ないほど) 両者は大きい。

実際の結果を図2, 3に示した。図から明らかなように (1),

表2 PB-St 系グラフト共重合結果

PB のリチウム化 : 80°C, 40 min, スチレンの重合 : 0°C, 10 hr

No.	(PB) ^{a)} (mol) $\times 10^2$	(BuLi) ₀ ^{b)} (mol) $\times 10^2$	PB の Li 化度 ^{c)} (mol%)	PBLi ₀ ^{d)} (BuLi) ₀	スチレン ^{e)} (mol) $\times 10^2$	スチレン 重合率 (%)	粗重合物 (g)	グラフト部 (g)	フリー-PSSt (g)	グラフト率 (%)	グラフト効 率 (%)
1	1	0.1	5.7	0.57	0.44	60	0.81	0.73	0.08	37	72
2	"	"	"	"	1.3	100	1.89	1.36	0.53	150	60
3	"	"	"	"	2.6	100	3.38	2.17	1.21	298	57
4	"	"	"	"	4.4	97	4.98	3.20	1.78	494	60
5	"	0.2	9.5	0.47	0.44	71	0.86	0.67	0.19	24	41
6	"	"	"	"	1.3	58	1.32	0.78	0.54	44	38
7	"	"	"	"	2.6	100	3.47	1.36	2.11	157	29
8	"	"	"	"	4.4	100	5.22	2.46	2.76	350	41
9	"	0.3	11.7	0.39	0.44	44	0.74	—	—	—	—
10	"	"	"	"	1.3	66	1.43	0.73	0.70	34	21
11	"	"	"	"	2.6	80	2.71	0.92	1.79	100	25
12	"	"	"	"	4.4	100	5.48	3.10	2.38	474	51

a) PB 0.54 g が 0.01 mol モノマーユニットに相当する。[PB] : 0.67 mol/l, *n*-ヘプタン中。

b) BuLi と等モルの TMEDA を用いた。

c) リチウム化 PB をカーボネーションし, その -COOH 基含量から算出した。

d) 始めに用いた BuLi 量に対するポリマー中に入った Li 量の割合を示す。

e) ベンゼン 20 ml で希釈して用いた。

8) A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 938 (1952).

図 2 グラフト率と添加 St 量との関係

[BuLi]₀: ○: 1×10^{-3} mol, △: 2×10^{-3} mol, ×: 3×10^{-3} mol
PB: 0.01 mol

図 3 グラフト効率と添加 St 量との関係

[BuLi]₀: ○: 1×10^{-3} mol, △: 2×10^{-3} mol, ×: 3×10^{-3} mol
PB: 0.01 mol

(2)のことはほぼ成立した。すなわちグラフト率, グラフト効率は共に [BuLi]₀ の増加により減少し, グラフト率はモノマー量に対しほぼ直線的に増加するが, グラフト効率はモノマー量に無関係に一定であった。しかし [BuLi]₀ が大になると全体の再現性が悪く, 特にグラフト率の直線からのずれが顕著になる。これはリチウム化ポリマーの溶解性に問題があると思われる。リチウム化 PB はそのリチウム化度の増加と共に溶解性が減じ, だいに黒赤色の沈殿として器壁に付着してくる。したがってリチウム化度の少ない場合は均一な系で重合が行なえるが, 多くなると不均一系を含む複雑な重合系となり, 上記の結果が得られたものと思われる。

3・1・3 フリーの PSt とグラフトした PSt との比較 試料 No. 7, 8 について PSt (A) (フリー PSt), PSt (B) (酸化処理 PSt), PSt (C) (酸化処理グラフトポリマー) の極限粘度をおおの測定した。結果を図 4, 5 に示した。図 4, 5 において三種の PSt (A), (B), (C) の $[\eta]$ には事実上差異が認められないことから, PB にグラフトした PSt も, 残存する BuLi から自由に重

図 4 試料 No. 7 における枝 PSt とフリー PSt の溶液粘度

30°C, ベンゼン中
○: PSt (A), ×: PSt (B), △: PSt (C)

図 5 試料 No. 8 における枝 PSt とフリー PSt の溶液粘度

30°C, ベンゼン中
○: PSt (A), ×: PSt (B), △: PSt (C)

合した PSt もその長さが等しいこと, 酸化処理により PSt は切断を受けないことが結論できた。

3・1・4 ポリマーの溶液粘度 グラフトポリマーの生成を確認し, 枝の長さ, 数などを知るため 30°C, ベンゼン中における $[\eta]$ を幹ポリマー, グラフトポリマー, フリー PSt について測定した。幹ポリマーはリチウム化ポリマーを直ちにメタノールで加水分解して得たものである。またフリー PSt とグラフトした PSt とはその長さが等しいことから, フリー PSt の $[\eta]$ の値を用い, 枝の長さおよび数を計算した。結果を表 3 に示した。

表 3 PB-St 系グラフトポリマーの $[\eta]$ と枝の長さおよび数

No.	$[\eta]_{30^\circ\text{C}}^{\text{ベンゼン}}$		フリー PSt (グラフト PSt)	枝ポリマー の $\bar{P}_n$	枝の数 (PB100 モノマー単位 当り)
	幹ポリマー	グラフトポリマー			
1	0.28	—	0.12	91	0.21
2	"	0.35	0.13	105	0.74
3	"	0.46	0.17	161	0.96
4	"	0.56	0.22	213	1.2
5	0.21	0.26	0.08	55	0.23
6	"	0.24	0.10	71	0.32
7	"	0.31	0.11	81	1.01
8	"	0.28	0.13	105	1.74
9	0.20	0.24	0.04	19	—
10	"	0.28	0.07	46	0.29
11	"	0.29	0.10	71	0.73
12	"	0.51	0.12	91	2.7

図6にグラフトポリマーの $[\eta]$ をグラフト率に対して図示した。グラフト率0における値は幹ポリマーについての測定値である。グラフトポリマーの $[\eta]$ はグラフト率の増大と共にほぼ直線的に増大することがわかった。図7に枝ポリマーの重合度と添加モノマー量との関係を示した。枝ポリマーの重合度は実験範囲内でモノマー量に比例して増大し、また BuLi 量の小さいものほど大きい。しかし縦軸に外挿した値はいずれも原点を通らず、理想的なリビングポリスチレンについて成立する $\bar{P}_n = \text{モノマー量} / \text{開始剤量}$ の式は成立しなかった。このことは求めた重合度が滲透圧法によるものでないこともあるが、表2, 3の結果からも明らかのように、PBのリチウム化度と実際の枝の数は一致せず、PB中の炭素-リチウム結合の内、一部だけが重合を開始し、残りはそのままメタノールで加水分解したか、またはオリゴマー程度のスチレン重合体が接枝したためと考えられる。しかし同一のリチウム化度を有するPBについてモノマー量を多くすると枝の数は増加し、実際のリチウム化度の値に近づく傾向にある。BuLi量を少なく、モノマー量をさらに多くすれば、 $[\text{St}]/[\text{BuLi}]$ で表わされる値に近い重合度の枝ポリマーを有するグラフトポリマーの

図6 グラフトポリマーの $[\eta]$ とグラフト率との関係
 $[\text{BuLi}]_0$: ○: 1×10^{-3} mol, △: 2×10^{-3} mol, ×: 3×10^{-3} mol
 PB: 0.01 mol

図7 枝 PSt 重合度と添加 St 量との関係
 $[\text{BuLi}]_0$: ○: 1×10^{-3} mol, △: 2×10^{-3} mol, ×: 3×10^{-3} mol

図8 PBのリチウム化度とグラフトポリマーの枝数との比較

○: リチウム化度, ●: 枝数, St: 0.044 mol

合成も可能であると考えられる。図8に添加 St 量が一定 (0.044 mol) のときの PB のリチウム化度と実際の枝の数とを用いた BuLi 量に対して図示した。

3.2 PB と他のモノマーとのグラフト共重合

PB をリチウム化したのち、MMA, AN を同様に重合させ、グラフトポリマーを得た。

表4 に反応条件および選択抽出の結果を、表5にグラフトポリマーの性質を示した。

表4 PB と MMA, AN とのグラフト共重合結果

PB のリチウム化: 80°C, 60 min, モノマーの重合: 0°C

No.	PB (mol)	BuLi (mol)	モノマー (mol)	モノマーの重 合率 (%)	抽出結果(重量%)			
					フ リー PB	グラフト ポリマー	フリービ ニルポリ マー	
13	0.04	0.008	MMA	0.11	92	1.3	57.3	PMMA 41.2
14	0.018	0.0036	AN	0.17	85	65		PAN 35

表5 PB 系グラフトポリマーの性質

No.	グラフトポリマー元素分析 (%)			グラフト率 (%)	グラフト効率 (%)	$[\eta]_{30^\circ\text{C}}$	
	C	H	N			グラフトポリマー	フリービニルポリマー
13	67.76	6.65	—	230	50	1.21	PMMA 0.91
14	79.3	7.7	11.52	77 ^{a)}	10.5	—	—

a) 窒素含量から求めた

3.3 PI と種々のモノマーとのグラフト共重合

リチウム化 PI の存在下に St, MMA, AN を重合させおのお

表6 PI 系グラフトポリマーの実験結果

PI のリチウム化: 80°C, 60 min, モノマーの重合: 0°C

No.	PI (mol)	BuLi (mol)	モノマー (mol)	モノマー 重合 率 (%)	粗ポリ マー収 量 (g)	抽出結果(重量%)		
						フリー PI	グラフト ポリ マー	フリービ ニルポリ マー
15	0.05	0.005	St	0.1	95	12.9	49.5	50.5
16	0.03	0.01	MMA	0.2	30	8.1	13.1	35.6
17	0.03	0.004	AN	0.18	43	6.2	38.5	61.5

表7 PI系グラフトポリマーの性質

No.	グラフトポリマー の元素分析 (%)			グラフト 率 (%)	グラフト 効率 (%)	[η] _{30°C} ベンゼン		
	C	H	N			フリー PI	グラフト ポリマー	フリービニ ルポリマー
15	89.7	10.1	—	89	31.6	0.72	—	PSt 0.054
16	69.55	6.65	—	63	18.5	1.34	2.8	PMMA 0.57
17	83.7	9.9	4.75	22 ^{a)}	11.0	—	—	—

a) 窒素含量から求めた

のグラフトポリマーを得た。表6に実験結果を表7にグラフトポリマーの性質を示した。

(昭和41年4月3日, 日本化学会第19年会発表)

本研究に対し, プチルリチウムを御提供下さった旭化成工業株式会社に厚く御礼申し上げます。

メチレン化ポリ-ジフェニルエーテルとホルムアルデヒドとの酸触媒反応の速度^{*1,*2}

(昭和41年3月15日受理)

井本 稔・蜷 川 彰・伊地知 市郎^{*3}

酢酸またはプロピオン酸中, 過塩素酸を触媒としてジフェニルエーテル (P), *p,p'*-ジフェノキシジフェニルメタン (M2P), *p,p'*-ビス(*p'*-フェノキシベンジル)-ジフェニルエーテル (2M3P) および *p*-オキシジフェニルエーテル (MMP) とホルムアルデヒドとの反応の速度論的研究をおこなった。酢酸中, 反応速度式として

$$R = \frac{-d[F]}{dt} = k_2[P][F]$$

をえた。プロピオン酸中, おおのこの反応の反応速度定数 ($k_2 \times 10^3 \text{ mol/l} \cdot \text{min}$, 70°C), 活性化エネルギーおよび活性化エントロピーを求めた。おおのこの値は P=5.26, 18.4, -11.66; M2P=6.85, 18.3, -11.2; 2M3P=6.69, 18.4, -11.0; MMP=2.39 (k_2) であった。以上の結果にもとづいて種々の考察をおこなった。

1 緒 言

第1次ホルマリン系樹脂 (フェノール, 尿素, キシレン, ジフェニルエーテル等とホルマリンとの反応で, はじめに得られる反応物) の分子量が 1000 を超えないことはほとんど例外のない事実であるが, なぜに巨大分子になり得ないかについては未だに確実な知見は得られていない。そのために分子量の異なる同一系統の同族体化合物について, ホルムアルデヒドとの反応速度を測定してゆくことは有力な研究手段となりうるであろうし, これまでにもなされてきた (4 考察を参照)。

本報はジフェニルエーテルおよびメチレン化多量体とホルムアルデヒド水溶液とを酢酸, プロピオン酸中で, 過塩素酸 70% 水溶液を触媒として反応せしめた結果について報告する。

2 実 験

2.1 反応試料および反応試薬の調整

ジフェニルエーテル (以下 P と略す) は市販品を減圧蒸留して使用した。bp 114.5°C/9.8 mmHg。

p-オキシジフェニルエーテル (以下 MMP と略す), *p,p'*-ジフェノキシジフェニルメタン (M2P と略す), *p,p'*-ビス(*p'*-フェノキシベンジル)-ジフェニルエーテル (2M3P と略す) は前

報¹⁾と同じ方法で合成した。MMP: mp 54°C, M2P: mp 68°C, 2M3P: mp 116°C。

ホルムアルデヒド (F と略す) 水溶液は市販の α -ポリオキシメチレンを水溶液中で熱分解し, 蒸留したものを適当に希釈して使用した。

氷酢酸は市販品を無水酢酸で脱水し, 蒸留したものを使用した²⁾。

プロピオン酸は市販品をそのまま蒸留して使用した。

2.2 反応速度の測定法

容量 50 ml のメスフラスコに試料 (たとえば P) を精秤し, これを所定温度の恒温槽に入れ放置する。30~40 分後に溶媒 (酢酸またはプロピオン酸) を加えて試料をとかし, ついで所定量の F 水溶液を加え, 触媒として過塩素酸を加え, さらに溶媒を加えてメスフラスコの標線を合わせ, 触媒を加えたときを反応の開始時間として以後所定時間ごとに反応液を 5 ml ずつを取り出し, 残存する未反応の F を定量しその消費速度から反応速度を求めた。

F の定量は KCN-Ilg(NO₃)₂ 法^{2,3)}でおこなった。所定時間ごとに取り出した反応液を, 反応液を中和するに十分なカセイソーダ溶液と一定量のシアン化カリ水溶液とを入れた容量 200 ml の共栓フラスコ中に入れて, 氷水中で 20 分間冷しておいたもののなかに入れ, さらに 20 分間放置して過剰のシアン化カリを指示薬ジフェニルカルバゾーンのメタノール溶液を加え, 生じた赤色が黄橙色になるまで 1 N 硝酸を加えて調節し, その後すばやく硝酸第二水銀で滴定液が紫色になるまで滴定した。本報の実験では, 反応試薬と F の付加反応を求めることが目的であるので, 反

2) 谷垣, 井本, 工化, 66, 517 (1963)。

3) J. I. de Jong, J de Jonge, *Rec. Trav. Chim.*, 72, 356 (1953); 井本, 谷垣, 前野, 工化, 64, 389 (1961)。

*1 本報を「ホルムアルデヒド系樹脂に関する研究(第89報)」とする。

*2 前報(第88報); 竹本, 大槻, 井本, 大阪市立大学理工学部紀要, 投稿中。

*3 Minoru IMOTO, Akira NINAGAWA, Ichiro IJICHI 大阪市立大学工学部: 大阪市住吉区杉木町。

1) M. Imoto, A. Ninagawa, *Makromol. Chem.*, 97, 163 (1966)。