ポリジクロルアセトアルデヒドとそのグラフトポリマー

(昭和40年4月6日受理)

河合吉雄^{*1}・布施陸雄^{*1}・神戸博太郎^{*2}・三田 達^{*2}

触媒としてアルミニウムイソプロポキシド (AIP), アルミニウムエトキシド, 三フッ化ホウ素エーテラートをを用い, $-60\sim-70^{\circ}\text{C}$ の低温で, ジクロルアセトアルデヒド (DCA) の重合を行なった。クロロホルム溶媒中, AIP を触媒とした時の重合収率, および重合体の極限粘度は著しく触媒濃度に依存した。最高収率は 87% であった。DCA ポリマーをスチレン, アクリロニトリル, 酢酸ビニルに没し, 室温で ^{60}Co γ 線を照射し, いずれの場合もグラフトコポリマーが形成されたことが, ホモポリマー抽出後の重量増加と, 赤外吸収スペクトルによって確認された。同一条件では, グラフト率は用いたモノマーに依存し, アクリロニトリルが最も高く, 酢酸ビニルが最も低い。DCA ポリマーは良好な熱安定性を示し, そのアセチル化およびビニルモノマーとのグラフト化は更に熱安定性を向上せしめた。

1 緒 言

ハロアセトアルデヒドの重合に関しては Novak ら^{1,2)}, 古川ら³⁾, 祖父江ら⁴⁾, 岩田ら⁵⁾, 和才ら⁶⁾ の研究がある。このうち, DCA の重合を含むものは Novak ら¹⁾, 和才ら⁶⁾ の報告のみであるが, これらはポリマーの赤外, X線の研究である。すなわち, Novak らの研究は, DCA (含水) に少量の濃硫酸を加え蒸留し, その蒸気を乾燥して得られたものが重合して半透明の柔かな固体となり, これがポリエーテル構造を有し, 結晶性であることを示している。また, 和才らは, トリエチルアルミニウムを触媒として重合した場合, アセトン可溶と不溶のポリマーが得られ, いずれも結晶性であることを認め, その結晶構造についての研究を行っているが, これらの報告は, いずれも重合反応や, グラフト重合, ポリマーの熱安定性に関するものではない。また, 従来ホルムアルデヒド以外のアルデヒドポリマーは熱安定性悪く, 未だ実用化には不十分である。

本研究では, DCA の重合, DCA ポリマーの放射線グラフト重合, およびそれらのポリマーの熱安定性について検討し, 従来のポリアセトアルデヒド類よりも熱安定性良好なポリマーが得られたので, その結果を報告する。

2 実 験

2.1 DCA モノマーの合成^{7,8,9)}

パラアルデヒドに触媒として塩化鉄(III)を加え, $0\sim60^{\circ}\text{C}$ の反

*1 Yoshio KAWAI, Mutsuo FUSE 三工株式会社研究部：川崎市鈴木町。

*2 Hirotaro KAMBE, Itaru MITA 東京大学宇宙航空研究所：東京都目黒区駒場町。

1) A. Novak, E. Whalley, *Can. J. Chem.*, **37**, 1722(1959).

2) A. Novak, E. Whalley, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1490 (1959).

3) J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujii, *Makromol. Chem.*, **44/46**, 398 (1961).

4) 祖父江, 田畑, 柴野, 日本特許公告, 昭 38-4695.

5) T. Iwata, G. Wasai, T. Saegusa, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, **77**, 229 (1964).

6) 和才, 岩田, 広野, 倉賀野, 三枝, 古川, 工化, **67**, 1920 (1964).

7) 太田, 今村, 工化, **55**, 395 (1952).

8) 太田, 今村, 工化, **56**, 528 (1953).

9) M. N. Shchukina, *J. Gen. Chem.*, **18**, 1653 (1948); *Chem. Abst.*, **43**, 2575 (1949).

応温度で塩素ガスを通気する。塩素化度が約 90% (目的の塩素化物の理論重量増加を 100% とする) に達した時に塩素化を停止し, この粗塩素化物を蒸留し, 蒸留残分には少量の濃硫酸を加えて蒸留する。両方の留出液を合せてウィドマー分留管を用いて蒸留し, ついで五酸化リンを加えて脱水蒸留後, 再びウィドマー分留管を用いて精留し, bp $87\sim88^{\circ}\text{C}$ の留分を重合に用いた。このモノマーは無色透明液体で塩素含量 62.79% (理論塩素含量 62.78%) である。また, ガスクロマトグラフィーの純度分析によれば, 純度は 97% 以上で, 他にモノクロル, トリクロルアセトアルデヒドが合計 3% 以下, 水分は 0.2% 以下含まれている。

2.2 DCA の重合

2.2.1 触媒 AIP, アルミニウムエトキシドは, 金属アルミニウムとイソプロピルアルコール, エチルアルコールよりそれぞれ常法¹⁰⁾により調製した。三フッ化ホウ素エーテラートは, 市販品を蒸留精製した。

2.2.2 溶媒 市販品をそれぞれ常法により脱水蒸留精製した。

2.2.3 重合 真空中の重合は $10^{-2}\sim10^{-4}$ mmHg の減圧下, 封管中で液体窒素で冷却した触媒中に, 溶媒およびモノマーを蒸留仕込みした後, $-60\sim-70^{\circ}\text{C}$ の温度で一度よくふりまぜ, その温度に静置重合する。窒素中の場合は窒素置換した系内で $-60\sim-70^{\circ}\text{C}$ に冷却した触媒中に, 溶媒およびモノマーを蒸留仕込みし, 2~3 時間かきまぜた後, その温度に静置重合した。

重合後の操作はアルミニウムアルコキシドを触媒とした場合は, 重合終了後析出物を口過し, 希塩酸で洗って残存触媒を除き, 水洗, メタノール洗後, 減圧乾燥する。三フッ化ホウ素エーテラートを触媒とした場合は, 重合終了液にリグロインを加え, 析出する沈殿を口過し, 希塩酸, 水, メタノール洗後, 減圧乾燥する。

2.2.4 ポリマーの極限粘度 ジメチルホルムアミド中の溶液粘度を 30°C でオストワルド粘度計を用いて測定し, 外挿法により極限粘度を求めた。

2.2.5 ポリマーの末端処理(アセチル化) DCA ポリマー 5g に無水酢酸 100g, 酢酸ナトリウム 0.05g を加え, 窒素下 10 分間かきまぜながら加熱還流後口過し, 水洗, メタノール洗後, 減圧乾燥した。

2.3 DCA ポリマーとビニルモノマーとの放射線グラフト重合

2.3.1 DCA ポリマー AIP を触媒とし, クロロホルムを溶媒として $-60\sim-70^{\circ}\text{C}$ の低温重合によって得られた DCA ポリ

10) A. L. Wilds, "Organic Reactions, Vol. II", John Wiley & Sons, Inc., New York (1944) p.198.

マーを使用し、フィルムの場合は 130~150°C で厚さ 0.2 mm に圧縮成形して用いた。

2・3・2 ビニルモノマー 市販品をそれぞれ蒸留精製した。

2・3・3 試料調製 DCA ポリマーの粉末またはフィルムとビニルモノマーを秤量してガラス試験管に入れ、空气中照射の場合はそのまま封じ、真空中照射の場合は 10^{-2} ~ 10^{-4} mmHg 減圧下に封じる。

2・3・4 グラフト重合 調製した試料に室温 (10~20°C) において、 ^{60}Co γ 線を照射する。所定時間照射後管を開いて次のように処理する。ビニルモノマーにスチレンを用いた場合には、グラフトポリマーの粉末またはフィルムを口過し、ベンゼンでよく洗い、スチレンおよびポリスチレンを除去し、減圧乾燥後、秤量してグラフト重合率を求める。アクリロニトリルの場合は、ジメチルホルムアミドを加えてポリアクリロニトリルを溶解後口過し、グラフトポリマーのフィルムをベンゼンでよく洗い、減圧乾燥後秤量する。酢酸ビニルの場合は、メタノールを加えてポリ酢酸ビニルを溶解後口過しメタノールで洗い、減圧乾燥後秤量する。

2・3・5 グラフトポリマーの赤外吸収スペクトル 赤外吸収スペクトルは KBr 錠剤法により測定した。

2・4 ポリマーの熱安定性

DCA ポリマーは AIP を触媒とし、クロロホルム溶媒中で低温重合によって得られたもの、またそのアセチル化ポリマーは 2・2・5 によって得られたもの、グラフトポリマーは 2・3 によって得られたものを使用した。

2・4・1 100~167°C における熱安定性 試料 (DCA ポリマー、アセチル化ポリマー) 約 0.2~0.3 g を精秤し、100°C に加熱し、30 分毎に 3 回秤量し、ついで 135.5~136°C に加熱し、30 分毎に 3 回秤量、更に 165~167°C に加熱、30 分毎に 2 回秤量してその減量を求めた。

2・4・2 熱天秤による熱安定性 試料 (DCA ポリマー、アセチル化ポリマー) 10 mg を精秤して自記記録式熱天秤¹¹⁾の試料皿に入れ、電気炉で加熱し、1°C/min の速度で温度を上昇させ、重量減少を測定する。

2・4・3 222°C における熱安定性 試料 (DCA ポリマー、アセチル化ポリマー、グラフトポリマー) 約 0.2~0.3 g を精秤し、222°C のサリチル酸メチル蒸気の温度で加熱を行ない、5 分後、10 分後、20 分後、40 分後に秤量してその減量を求めた。

3 実験結果および考察

3・1 DCA の重合

3・1・1 AIP 触媒による重合

(1) 溶媒の影響：種々の溶媒が、重合率および $[\eta]$ におよぼす影響を表 1 に示した。

クロロホルムを溶媒として用いた場合によい重合率を示し、また $[\eta]$ も大であったので、以下クロロホルムを溶媒として重合条件の検討を行なった。なお、得られたポリマーは塩素分析の結果、DCA ポリマーの理論塩素含量と一致した。

(2) 触媒濃度の影響：触媒濃度が、重合率、 $[\eta]$ に及ぼす影響を表 2、図 1 に示した。

表 1 溶媒の影響

真空中重合、重合温度 -60~-70°C、重合時間 20 hr、溶媒量 20 ml

実験番号	モノマー (g)	触媒 (g)	溶媒	重合率 (%)	$[\eta]$
4	7.3	3	—	19.2	0.5
3	5.6	1.5	クロロホルム	35.7	1.7
7	"	"	石油エーテル	9.0	1.3
5	"	"	トルエン	26.8	0.2
6	"	"	テトラヒドロフラン	0	—

表 2 触媒濃度の影響

真空中重合、重合温度 -60~-70°C、重合時間 20 hr

実験番号	モノマー (g)	クロロホルム (ml)	触媒濃度 (wt%)	重合率 (%)	$[\eta]$
11	5.1	20	9.5	23.5	3.0
3	5.6	"	4.2	35.7	1.7
14	2.9	"	2.3	41.4	0.5
15	4.5	"	1.4	33.3	1.1
16	4.2	"	0.29	50.0	0.9
21	5.4	"	0.28	73.5	0.5
17	10.7	30	0.18	3.7	2.1
18	10.8	"	0.09	0	—

図 1 触媒濃度の影響

真空中重合、重合温度 -60~-70°C、重合時間 20 hr

○：触媒濃度と重合率との関係、●：触媒濃度と $[\eta]$ との関係

触媒濃度は 0.28 wt% の時に最高の重合率が得られた。また触媒濃度と $[\eta]$ との関係はばらつきがあるが、触媒濃度の高いほど $[\eta]$ が高いようである。

(3) 雰囲気の影響、重合時間の影響：雰囲気の影響、重合時間の影響を表 3 に示した。

表 3 雰囲気の影響、重合時間の影響

重合温度 -60~-70°C

実験番号	雰囲気	モノマー (g)	クロロホルム (ml)	触媒濃度 (wt%)	重合時間 (hr)	重合率 (%)	$[\eta]$
16	真空中	4.2	20	0.29	20	50.0	0.9
21	"	5.4	"	0.28	"	73.5	0.5
63	"	4.4	"	0.29	70	79.5	1.6
57	窒素中	33.5	120	0.28	20	50.5	—
37	"	33	"	0.28	45	63.6	0.5
59	"	31.5	"	"	70	68.2	0.9
70	"	22.3	80	"	"	87.0	1.7

真空中でも、窒素中でも大体同じ程度の重合率、 $[\eta]$ を示す。また、重合率、 $[\eta]$ は重合時間と共に大になる傾向が示される。

3・1・2 アルミニウムエトキシドによる重合 アルミニウムエトキシドを触媒に用いて、AIP の場合と同様に重合を行なった結果を表 4 に示した。

アルミニウムエトキシドでも重合するが、AIP に比べるとかなり重合率は低い。

11) S. Igarashi, H. Kambe, *Aeron. Res. Inst. Univ. Tokyo*, Rept., 28, No. 8 (1963).

表4 アルミニウムエトキシドによる重合

真空中重合、重合温度 $-60 \sim -70^{\circ}\text{C}$ 、重合時間 20 hr

実験番号	モノマー (g)	クロロホルム (ml)	触媒濃度 (wt%)	重合率 (%)	$[\eta]$
33	3.1	20	1.51	19.4	0.6
34	3.0	"	0.30	26.7	1.9

3・1・3 三フッ化ホウ素エーテラートによる重合 三フッ化ホウ素エーテラートを触媒として重合を行なった結果を表5に示した。

表5 三フッ化ホウ素エーテラートによる重合

真空中重合、重合温度 $-60 \sim -70^{\circ}\text{C}$ 、重合時間 20 hr

実験番号	モノマー (g)	溶媒 (ml)	触媒濃度 (wt%)	重合率 (%)	$[\eta]$
54	4.1	クロロホルム	20	0.28	0
40	4.7	"	"	1.46	9.8
49	5.3	"	"	2.88	68.0
41	5.6	トルエン	"	2.18	0
42	5.3	二塩化エチレン	"	1.64	43.4

三フッ化ホウ素エーテラートによる重合体の $[\eta]$ は、アルミニウムアルコキシドの場合にくらべ、著しく小さい。

3・1・4 AIP 触媒によって得られたポリマーの性質 AIP を触媒として重合し、得られたポリマーは白色の粉末で、キャピラリーを用いて融点を測定すると、一定の融点を示さず、 $220 \sim 260^{\circ}\text{C}$ で分解する。 $[\eta]$ は 0.1~3.0 位である。赤外吸収スペクトルは、和才らの場合とほとんど同一で、ポリエーテル構造を示す。また $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で圧縮成形することができる。

このポリマーはベンゼン、トルエン、エタノール、*n*-ヘキサン、石油エーテル、エーテル、クロロホルム、アセトン、メチルエチルケトン、無水酢酸、酢酸エチルには加熱時でも不溶である。テトラヒドロフラン、フェノールに対しては膨潤を示す。濃塩酸には熱時でも不溶であるが、濃硫酸に対しては常温では不溶であるが、 100°C に加熱すると着色溶解する。ジメチルホルムアミドに溶解する。

3・1・5 三フッ化ホウ素エーテラート触媒によって得られたポリマーの性質 三フッ化ホウ素エーテラートを触媒として重合し、得られたポリマーはやや褐色をおびた白色の粉末で、キャピラリーを用いて融点を測定すると、一定の融点を示さず、 $200 \sim 220^{\circ}\text{C}$ で分解する。 $[\eta]$ は 0.1 以下である。クロロホルム、アセトン、トルエン、酢酸メチル等の有機溶媒に溶解する。 $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で圧縮成形することができる。

3・2 DCA ポリマーとビニルモノマーとの放射線グラフト重合

3・2・1 DCA ポリマー（フィルム）とスチレンとのグラフト重合 DCA ポリマー（フィルム）と、スチレンとの真空中におけるグラフト重合の結果を表6、図2に示す。

照射後の重量増加によりグラフト重合が認められ、照射線量率が大になるほど、また照射時間が長いほど、グラフト重合率は大きい。

表6 DCA ポリマー（フィルム）とスチレンとのグラフト重合（真空中）

実験番号	DCA ポリマー (g)	スチレン (ml)	線量率 (r/hr)	照射時間 (hr)	全線量 (r)	グラフトポリマー (g)	グラフト重合率 (%)
G-1	0.1335	6	10^3	16	1.6×10^4	0.1435	7.5
G-2	0.1446	"	5×10^3	"	$8 \times "$	0.1686	16.5
G-3	0.1314	"	10^4	"	$16 \times "$	0.1515	18.3
G-4	3.6122	50	5×10^3	48	$24 \times "$	4.3835	21.4
G-5	3.4944	"	10^4	"	$48 \times "$	5.1606	47.7

図2 DCA ポリマー（フィルム）とスチレンとのグラフト重合（真空中）

グラフト重合率と照射時間との関係

照射線量率 ○: 10^4 r/hr, ●: 5×10^3 r/hr, ▲: 10^3 r/hr

表7 DCA ポリマー（フィルム）とスチレンとのグラフト重合（空气中）

実験番号	DCA ポリマー (g)	スチレン (ml)	線量率 (r/hr)	照射時間 (hr)	全線量 (r)	グラフトポリマー (g)	グラフト重合率 (%)
G-6	0.1317	6	10^3	16	1.6×10^4	0.1327	0.8
G-7	0.1000	"	5×10^3	"	$8 \times "$	0.1053	6.3
G-8	0.1212	"	10^4	"	$16 \times "$	0.1298	7.1

次に空気中におけるグラフト重合の結果を表7に示す。

空気中でもグラフト

重合するが、そのグラフト重合率はかなり低い。空気中では酸素の存在によりグラフト重合の阻止が起こるからである。

3・2・2 DCA ポリマー（粉末）とスチレンとのグラフト重合 DCA ポリマー（粉末）と、スチレンとのグラフト重合の結果を表8、図3に示す。

DCA ポリマーは粉末の場合も照射線量率、照射時間が大きになるとグラフト重合率は大きくなる。また同一線

図3 DCA ポリマー（粉末）とスチレンとのグラフト重合（真空中）

グラフト重合率と照射時間との関係

照射線量率 (r/hr) ○: 10^4 , ●: 5×10^3 , ▲: 10^3

表8 DCA ポリマー（粉末）とスチレンとのグラフト重合（真空中）

実験番号	DCA ポリマー (g)	スチレン (ml)	線量率 (r/hr)	照射時間 (hr)	全線量 (r)	グラフトポリマー (g)	グラフト重合率 (%)
G-9	0.1124	6	10^3	16	1.6×10^4	0.1134	0.9
G-10	0.1137	"	5×10^3	"	$8 \times "$	0.1151	1.2
G-11	0.1340	"	10^4	"	$16 \times "$	0.1426	6.4
G-12	3.2574	50	5×10^3	48	$24 \times "$	3.6809	13.0
G-13	3.4923	"	10^4	"	$48 \times "$	4.4461	27.3
G-14	20.3286	"	"	72	$72 \times "$	30.2321	48.7
G-15	14.8741	30	"	"	$72 \times "$	22.8647	53.0

件では粉末よりフィルムの方がグラフト率が高い。これは松田ら¹²⁾が、ポリエチレンにスチレンをグラフトした場合と同様に、フィルムにおいてはその内部で重合したホモポリスチレンが、普通に洗ったのでは容易に洗い出されないため、フィルム中に残り、見かけ上高いグラフト率を示したものと思われる。

3・2・3 DCA ポリマー (フィルム) とアクリロニトリル, 酢酸ビニルとのグラフト重合 DCA ポリマー (フィルム) とアクリロニトリル, 酢酸ビニルとのグラフト重合の結果を表9に示す。

表9 DCA ポリマー (フィルム) とアクリロニトリル, 酢酸ビニルとのグラフト重合 (真空中)

実験 番号	DCA ポリマー (g)	モノマー (ml)	線量率 (r/hr)	照射時間 (hr)	全線量 (r)	グラフト ポリマー (g)	グラフト 重合率 (%)
G-16	0.1172	アクリロ ニトリル 6	10 ³	16	1.6×10 ⁴	0.1383	18.0
G-17	0.8549	酢酸 ビニル 20	10 ⁴	48	48×10 ⁴	1.1001	28.6

DCA ポリマーはアクリロニトリル, 酢酸ビニルともグラフト重合した。アクリロニトリルのグラフト率は照射線量率 10³ r/hr, 照射時間 16 時間で 18% に対し, スチレンでは 7.5% であり, また酢酸ビニルのグラフト率は照射線量率 10⁴ r/hr, 照射時間 48 時間で 28.6% に対し, スチレンは 47.7% を示し, 酢酸ビニルの方が低くなっている。ラジカル重合の k_p^2/k_t はスチレンよりも酢酸ビニルの方が大きいことからみて, 酢酸ビニルがかなり連鎖移動でホモポリマーとなり, グラフトに入っていないものと思われる。

3・2・4 グラフトポリマーの赤外吸収スペクトル グラフトポリマーの確認は重量増加の他に, 赤外吸収スペクトルによっても行なった。DCA ポリマーと, スチレンとのグラフトポリマー (実験 No. G-4), アクリロニトリルとのグラフトポリマー (実験 No. G-16), 酢酸ビニルとのグラフトポリマー (実験 No. G-17) のそれぞれの赤外吸収スペクトルを図4, 5, 6に示した。

スチレンとのグラフトポリマーにはポリスチレンの吸収である 1450 cm⁻¹, 1493 cm⁻¹, 1602 cm⁻¹, 2923 cm⁻¹, 3029 cm⁻¹ 等の吸収が認められ, アクリロニトリルとのグラフトポリマーには, ポリアクリロニトリルの -CN の 2237 cm⁻¹ の吸収があり, また酢酸ビニルとのグラフトポリマーには C=O の 1700 cm⁻¹ 付近の

図5 DCA ポリマーとアクリロニトリルとのグラフトポリマー (No. G-16) の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

図6 DCA ポリマーと酢酸ビニルとのグラフトポリマー (No. G-17) の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

吸収が見られ, いずれもそれぞれのグラフトポリマーが得られたことを示している。

3・3 ポリマーの熱安定性

3・3・1 100~167°C における熱安定性 DCA ポリマー ([η] 2.4) およびそのアセチル化ポリマーの 100°C, 135.5~136°C, 165~167°C における熱安定性を図7に示した。

100°C および 135.5~136°C においては, 熱安定性はかなり良いが, 165~167°C になるとやや分解量が多くなる。また, アセ

図4 DCA ポリマーとスチレンとのグラフトポリマー (No. G-4) の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

図7 熱安定性, 100°C, 135.5~136°C, 165~167°C, 空气中
—○—: アセチル化前, —●—: アセチル化後

12) 松田, 早川, 江田, 川瀬, 高分子化学, 18, 639 (1961).

チル化したものの方が熱安定性がよいのは、末端が安定化されたためであると思われる。

3・2・2 熱天秤による熱安定性 熱天秤による熱安定性の結果を図8に示した。DCA ポリマーの $[\eta]$ は 0.5 である。

図8 熱天秤による熱安定性

—○—：空气中，—●—：窒素中

図8から 100°C 以下において、既に一部分解が起こっているが、170°C 付近から急速に分解が進み、空气中では 210~220°C で、窒素中では 250°C 付近で大部分分解することがわかる。空気中では窒素中より分解が早いので、酸化分解が一部起っていることになる。

3・3・3 222°C における熱安定性 DCA ポリマーおよびそのアセチル化ポリマーの 222°C における熱安定性を図9に示した。DCA ポリマーの No.1 の $[\eta]$ は 2.4, No. 2 の $[\eta]$ は 0.1 である。

DCA ポリマーは 40 分の加熱により大半が分解するが、アセチル化したものは重量減少 50% 以下でかなり熱安定性が向上す

図9 222°C, 空气中における熱安定性

—○—：No.1 アセチル化前，—●—：No.1 アセチル化後
—□—：No.2 “ “ —■—：No.2 “ “

表10 222°C における熱分解率

DCA ポリマー 熱分解率 (%/min) 222°C

No. 1 アセチル化前
No. 2 “
No. 1 アセチル化後
No. 2 “

1.51
2.34
0.96
0.74

図10 グラフトポリマーの熱安定性

222°C, 空气中

—●—：DCA ポリマー (粉末)
—○—： “ (フィルム) と スチレンとのグラフトポリマー (No. G-4)
—□—： “ (粉末) と “ “ “ (No. G-12)
—×—： “ (フィルム) と アクリロニトリルとのグラフトポリマー (No. G-16)
—△—： “ “ “ “ “ “ “ (No. G-17)

る。222°C における熱分解率を求め、表 10 に示す。

DCA ポリマーおよびグラフトポリマーの 222°C における熱安定性を図 10 に示す。

グラフトポリマーはいずれも元のポリマーより重量減少が小さい。また、グラフトポリマー中の DCA ポリマー主鎖の重量を基準とした場合でも、その重量減少は 40 分の加熱により、スチレンの場合 58.4% (フィルム), 62.7% (粉末), アクリロニトリルの場合 78.5%, 酢酸ビニルの場合 70.4% を示す程度で、DCA ポリマーの重量減少 98.1% に比べて少なく、熱安定性の向上が認められる。これはおそらく、グラフト点が DCA ポリマーの解重合を妨げるためであろうと思われる。

3・3・4 極限粘度と熱安定性の関係 $[\eta]$ の異なる DCA ポリマー数種について 222°C における熱分解率と極限粘度 $[\eta]$ との関係を図 11 に示した。 $[\eta]$ が大になるほど熱安定性はよい。

熱安定性試験の結果、DCA ポリマーは同じポリアルデヒドであるアセトアルデヒドポリマー⁵⁾ に比すれば、格段の熱安定性を示し、またモノクロロアセトアルデヒドポリマー⁵⁾ にくらべても良好であることがわかった。ポリマーの末端処理 (アセチル化)

図11 極限粘度 $[\eta]$ と熱分解率との関係

によって安定化をはかることは、ホルムアルデヒドポリマー¹⁴⁾などにおいても行なわれているが、DCA ポリマーもアセチル化により熱安定性の向上が認められた。またグラフトポリマーにおい

ては、DCA ポリマーに、それよりも熱安定性のよいビニルモノマーをグラフトさせることによって、熱安定性を向上させることができた。

- 14) C. E. Schweitzer, R. N. MacDonald, J. O. Punderson, *J. Appl. Polymer Sci.*, 1, 158 (1959).

(昭和 39 年 9 月, 日本化学会東北大会一部講演)

メタクリル酸メチルとフェニルアセチレンの共重合

(昭和 40 年 8 月 9 日 受理)

東 浦 浩^{*1}

メタクリル酸メチル (MMA) とフェニルアセチレン (PA) の混合物を窒素雰囲気中 150°C に加熱して得られた固体を、シクロヘキサンで抽出して可溶物と不溶物に分けた。可溶物は、モノマー混合比 $r = ([MMA]/[PA]) = 1.6 \sim 9.4$ の範囲内で得られるときは全生成物の 6% 以内であるが、 $r < 1$ で急に増え、 $r = 0.4$ では 100% になる。 $r = 1.0 \sim 4.2$ で得た不溶物は、分子量が 2200~7900 であり、元素分析、分別沈殿、過酸によるエポキシ化、赤外吸収および核磁気共鳴吸収スペクトルの諸結果から、MMA と PA のラジカル共重合体であり、PA の三重結合が付加機構で反応したものと考えられる。

1 緒 言

アセチレン系化合物とビニル化合物の共重合については、Natta らの Ziegler-Natta 触媒による例があり、ラジカル共重合については Doak の例がある¹⁾。著者らは前報において、フェニルアセチレン (PA) の熱重合²⁾ および PA 存在下のビニル化合物の 60°C のラジカル重合³⁾ を報告したが、後者においては、PA のビニル重合抑制機構について Kice⁴⁾ の速度式が適用できるとともに、PA とビニルモノマーが共重合する可能性のあることを知った。そこで本報では重合温度を更に上げ、150°C でメタクリル酸メチル (MMA) と PA の混合物を加熱して、共重合体を多量に得ることを目的とした。

2 実 験

2.1 重 合

PA の合成法、MMA の精製法はいずれも前報³⁾と同様に行なった。混合した MMA と PA の全量を 10 ml とし、内径 15 mm、内容約 16 ml のアンフル中に前報²⁾と同じ方法で酸素を除いて封入した。加熱は $150 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に調節された恒温油浴中にアンフルを静置して行なった。重合終了後、アンフル内容物を過剰のメタノール中に加え、不溶の重合体を集め、メタノールで十分洗浄し、減圧デシケーター中恒量になるまで乾燥した。

2.2 重合体の分別

重合体の 1% アセトン溶液 5 ml を共栓つきの内容 10 ml のナスフラスコに入れ、栓をして 30°C の恒温槽中に浸す。数分後

一定量の水を加えなお数分放置する。つぎにそのフラスコを約 35°C の別の水浴中に移し、数分後再びもとの 30°C の恒温槽に戻す。2~3 分後フラスコのまま遠心分離にかけ、析出した重合体をすばやく沈殿せしめる。上ずみ液を除き、フラスコ底に付着している重合体をフラスコとともに減圧デシケーター中で十分乾燥して秤量する。添加した水の量に対して析出した重合体の析出率をプロットして分別曲線を得た。

重合体のシクロヘキサン抽出は、ソックスレー抽出器を用い、24 時間行なった。

シクロヘキサンに不溶の重合体は、ペンゼンに溶かし、沸点上昇法で分子量を求めた。ただし Ray⁵⁾ が考案した装置を応用して製作された柴山科学器械製作所の沸点上昇測定装置を用いた。

2.3 過安息香酸による重合体中の二重結合の定量

精秤した重合体 (0.15~0.2 g) を 100 ml のメスフラスコ中に入れ、精製したクロロホルム (濃硫酸で洗浄し、水洗、塩化カルシウムで乾燥後精留したもの) 約 50 ml を加えて溶かす。その溶液に、文献の方法⁶⁾で合成し標定した 0.5 N 過安息香酸クロロホルム溶液 25 ml を加え、さらにクロロホルムを加えて全容を 100 ml とする。一定時間後この反応液の 10 ml を 10% ヨウ化カリウム水溶液 25 ml と 0.4 N 酢酸水溶液 25 ml の混合液に加え、栓をして静かにふりまぜ、遊離するヨウ素を 0.05 N チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定した。一方空試験も行い、両滴定値の差から未反応過安息香酸量を計算し、反応した過安息香酸量を求めた。

2.4 分光分析

赤外吸収スペクトルは島津 IR-27 型赤外分光器により、臭化カリウム錠剤法で測定した。

核磁気共鳴吸収スペクトルは日本電子 JNM-3 H-60 型核磁気共鳴吸収装置 (60 Mc/sec) により、四塩化炭素を溶媒とし、テトラメチルシランを内部基準物質として 130°C で測定した。

5) N. H. Ray, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 809 (1952).

6) "Organic. Syntheses". Coll. Vol. I, 431 (1948).

*1 Ko HIGASHIURA 関西大学工学部応用化学科: 吹田市千里山。

1) G. Natta et al., *Ital. Pat.*, 536, 899 (1955); *Belg. Pat.*, 548, 927 (1956); 日本特許公告, 昭 33-7193 (1958); K. W. Doak, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4681 (1950).

2) 東浦, 谷本, 浜地, 大岩, 工化, 66, 374 (1963).

3) 東浦, 工化, 69, 349 (1966)

4) J. L. Kice, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 6274 (1954); *J. Polymer Sci.*, 19, 123 (1956).