— ノ — ト —

アクリル酸メチルと塩化ビニリデンのラジカル共重合における四塩化スズの添加効果

(昭和 42 年 1 月 16 日 受理)

伊 保 内 賢・加 藤 孝 司^{*1}

1 緒 言

アクリル酸メチルの単独ラジカル重合において、塩化亜鉛が重合を加速する効果のあることが認められている¹⁾。著者らはアクリル酸メチルのラジカル重合に四塩化スズを添加すると、著しく重合速度が増加することを見出した²⁾。その機構としてアクリル酸メチルと四塩化スズがコンプレックスを形成し、そのため生長段階に影響を与えていると考えた。

アクリル酸メチルは塩化ビニリデンとはほぼ 1:1 で共重合することが知られているが、この共重合においても、四塩化スズの加速効果が認められる。加速効果は仕込み組成中のアクリル酸メチルが多いほど著しいことから、この場合、生長段階にも影響を与えていると考えられ、当然四塩化スズ濃度によってモノマー反応性比が変化することが期待される。共重合終了後の未反応モノマー量をガスクロマトグラフィーによって分析した結果、また共重合生成物の塩素分析結果の両者から、モノマー反応性比を求めたところ期待した結果を得たので、二、三の知見とともに報告する。

2 実 験

2.1 共重合物の組成分析

共重合物の塩化ビニリデン組成を測定するため、共重合物の塩素分析を行なった。塩素分析はエシュバ試薬による方法³⁾に準じて行なった。

ガスクロマトグラフィーによって未反応モノマー量を定量し、そのクロマトグラムのピーク面積比から計算によって共重合体の組成を求めた。著者がガスクロマトグラフィーを用い、アクリル酸メチルと塩化ビニリデンのラジカル重合の共重合反応性比を求めた値⁴⁾は、既報の塩素分析値⁵⁾によく一致した。本報における計算も著者の方法⁴⁾によった。この検量線図を図 1 に示し、その実験値を表 3 に示した。これらの結果から四塩化スズを加えた場合もアクリル酸メチル、塩化ビニリデンの定量値はまったく検量線の上にあり、ガスクロマトグラフィーによって、四塩化スズ添加系の実験も検討できることを示している。

^{*1} Masaru IBONAI, Takashi KATO
愛知県工業指導

所化学部：名古屋市中千種区花田町。
1) 井本，大津，清水，*Makromol. Chem.*, 55, 174 (1963).

2) 伊保内，加藤，第 14 回高分子討論会要旨集，609 (1965).

3) I. P. Rosef, “高分子化学実験法”，技報堂 (1965) p. 72.

4) 伊保内，高分子化学，23, 559 (1966).

5) F. R. Mayo, C. Walling, *Chem. Rev.* 46, 191 (1950).

図 1 ガスクロマトグラムの検量線図

内部標準ベンゼン，●：MA，▲：VDC

ガスクロマトグラフィーは日立製高感度ガスクロマトグラフ KGL-2 型を用い、カラムはシリコン DC-550 (島津製) を充填し、カラム長さ 2 m, カラム温度 80°C, 通気速度 30 ml/min, キャリヤーガスはヘリウム、試料注入量は 0.02 ml, 蒸発器温度は 90°C である。この条件下ではポリアクリル酸メチルの分解はないことも確かめている (表 2, No. 54)。

3 結果と考察

3.1 実験結果

実験結果を表 1 に示す。この結果が示すように、仕込みモノマー組成中にアクリル酸メチル成分が多くなるほど、重合速度の加

表 1 アクリル酸メチルと塩化ビニリデンの共重合結果

実験 番号	[MA] (mol/l)	[VDC] (mol/l)	[AIBN] ($\times 10^3$ mol/l)	[SnCl ₄] (mol/l)	重合時間 (min)	収 量 (mg)	重合速度 (%/min)	[η] (dl/g)	ガスクロマトグラフィー 測定値(面積比)		
									MA	VDC	Bz
25	5.57	0	4.06	0	100	200	0.07	—	0.920	0	1.00
26	3.73	2.10	4.06	0	100	370	0.12	0.67	0.675	0.370	1.00
27	3.67	2.07	4.00	0.14	60	497	0.26	0.66	—	—	—
28	3.61	2.03	3.93	0.28	45	621	0.45	0.61	0.650	0.390	1.00
29	3.73	2.10	4.06	0	70	188	0.09	0.65	0.690	0.402	1.00
30	3.67	2.07	4.00	0.14	70	473	0.22	0.68	0.677	0.380	1.00
31	3.61	2.03	3.93	0.28	43	577	0.42	0.65	0.660	0.380	1.00
32	3.73	2.10	0	0	0	0	0	—	0.730	0.410	1.00
33	2.73	3.15	4.06	0	75	177	0.072	0.48	0.495	0.530	1.00
34	2.68	3.10	4.00	0.14	65	425	0.20	0.43	0.478	0.534	1.00
35	2.64	3.05	3.93	0.28	60	687	0.35	0.38	0.456	0.545	1.00
36	2.73	3.15	0	0	0	0	0	—	0.550	0.600	1.00
37	1.87	4.20	4.06	0	75	126	0.05	0.30	0.340	0.739	1.00
38	1.83	4.13	4.00	0.14	75	481	0.19	0.28	0.328	0.710	1.00
39	1.80	4.06	3.93	0.28	60	617	0.31	—	0.255	0.680	1.00
40	1.87	4.20	0	0	0	0	0	—	0.370	0.810	1.00
41	0	6.33	4.06	0	30	39	0.035	—	—	—	—
42	0	6.22	4.00	0.14	30	50	0.042	—	—	—	—
43	0	6.12	3.93	0.28	30	75	0.070	—	—	—	—

注) 重合温度 60°C, 溶媒ベンゼン 3 ml.

[η] はアセトン中 30°C で測定。

重合速度は収量と重合時間から求めた。

速が大となる。また開始剤濃度とモノマー組成が一定の場合、共重合速度は四塩化スズ濃度の1次に比例するようである。アクリル酸メチルと塩化ビニリデンの組成にかかわらず、開始剤のない場合およびラジカル重合禁止剤を加えた場合に重合しないことから、ラジカル重合がおこっており、四塩化スズによる重合はほとんどおこっていないと考えられる。

3.2 ガスクロマトグラフィーによる未反応モノマーの定量

アクリル酸メチルと溶媒のベンゼンはほとんど同じ沸点を示すが、本報の条件ではガスクロマトグラフィーでよく分離し、また前述のようにベンゼンを内部標準とした検量線も直線であるので(図1, 表2), ベンゼンを内部標準として使用した。

表2 モノマーのガスクロマトグラフによる分析結果

実験番号	モノマー量 (g)			ガスクロマトグラフピーク面積比			標準に対するモノマーモル比	
	MA	VDC	Bz	MA	VDC	Bz	[MA] [Bz]	[VDC] [Bz]
44	0.48	1.22	0	0.57	1.21 ^{a)}	—	0.49	(1.10)
45	0.96	1.22	0	1.08	1.21 ^{a)}	—	0.99	(1.10)
46	0.48	1.22	0.88	0.57	1.21	1.00	0.49	1.10
47	0.96	0.61	0.88	1.06	0.59	1.00	0.99	0.55
48	0.96	1.22	0.88	1.08	1.20	1.00	0.99	1.10
49	0.96	1.22	0.88	1.06	1.22	1.00	0.99	1.10
50	0.96	2.44	0.88	1.08	2.32	1.00	0.99	2.21
51	1.92	1.22	0.88	2.29	1.22	1.00	1.97	1.10
52	2.88	0	2.64	1.07	—	1.00	0.99	—
53	2.88	0	5.24	0.58	—	1.00	0.50	—
54 ^{b)}	1.92	1.22	2.64	0.73	0.41	1.00	0.66	0.37
55	2.88	0	5.28	0.54	—	1.00	0.50	—
56	1.44	1.83	5.28	0.25	0.29	1.00	0.25	0.27
57	2.88	0	2.64	1.07	—	1.00	0.99	—
58	2.88	0	5.28	0.59	—	1.00	0.50	—
59	2.88	0	2.64	1.08	—	1.00	0.99	—
60	0.48	3.05	5.28	0.09	0.45	1.00	0.08	0.46
61	0.67	2.56	5.28	0.14	0.42	1.00	0.12	0.39
62	2.88	0	5.28	0.58	—	1.00	0.50	—
63	2.88	0	5.28	0.57	—	1.00	0.50	—
64	0.57	2.93	5.28	0.12	0.47	1.00	0.10	0.44

注) 測定条件: カラム温度 80℃, 蒸発器温度 90℃. No. 44~56 は四塩化スズ無添加, No. 57 は四塩化スズ濃度 0.14 mol/l, No. 58~61 は 0.28 mol/l, No. 62~64 は 0.56 mol/l (モノマーに対し約 10 mol%).

a) VDC を 1.21 とした。

b) カラム温度 90℃, 蒸発器温度 100℃。

重合終了後冷却するとともに開封して、ガスクロマトグラフィーに注入し、残存モノマーを定量した。ガスクロマトグラムの測定値は重量法で算出した。

3.3 共重合物の赤外吸収スペクトル

共重合物の赤外吸収スペクトルは共重合物中のアクリル酸メチルユニットの数(成分)によって変化するが、ポリアクリル酸メチル、ポリ塩化ビニリデンの赤外吸収スペクトルのいずれとも異なった吸収を示し、共重合していることを確認した。

3.4 みかけのモノマー反応性比

表3にガスクロマトグラムによる方法および塩素分析による方法で算出した共重合物の組成を示した。また図2はガスクロマトグラフ法による共重合組成曲線である。これらの値を用い、Fineman-Ross 法によって r_1 , r_2 を求め、表4にみかけの反応性比を示した。この値から両法による値には若干の差が認められるが、傾向は一致しており、塩化スズ(IV)添加量の増加とともに、共重合体中のアクリル酸メチル組成が多くなって、 r_1 が増加している。

この場合ガスクロマトグラフィーによる方法のモノマー反応性

表3 重合体の組成分析結果

実験番号	モノマー中のMAモル分率	ガスクロマトグラフィーによる分析のポリマー中のMAモル分率	塩素分析によるポリマー中のMAモル分率
26	0.641	0.561	0.603
30	〃	0.635	0.675
31	〃	0.710	0.731
33	0.471	0.422	0.476
34	〃	0.490	0.585
35	〃	0.627	0.680
37	0.309	0.296	0.342
38	〃	0.316	0.447
39	〃	0.445	0.597

図2 アクリル酸メチル(MA)と塩化ビニリデンの共重合組成曲線

重合条件: AIBN 4 mg, ベンゼン 3 ml, モノマー約 3.6×10^{-2} mol, 60℃
[SnCl₄] は ×: 0.28, Δ: 0.14, ○: 0 mol/l

表4 モノマー反応性比 (M_1 : MA, M_2 : VDC)

添加 SnCl ₄ 濃度		ガスクロマトグラフィーによる法		塩素分析による法	
(mol/l)	(mol%/モノマー)	r_1	r_2	r_1	r_2
0	0	0.6	0.85	0.65	0.66
0.14	2.4	0.8	0.7	0.8	0.3
0.28	4.8	1.1	0.3	1.0	~0

比を用いてアクリル酸メチルの Q , e を求めれば次のようになる。

VDC の $Q_2=0.26$, $e_2=0.4$ として

	Q_1	e_1
*[SnCl ₄]=0	0.40	0.8
[SnCl ₄]=0	0.42	1.2
[SnCl ₄]=0.14 mol/l	0.51	1.2
[SnCl ₄]=0.28 mol/l	1.25	1.4

* $r_1=0.84$, $r_2=0.99$ の文献⁴⁾ の値より求めた。

このように e はあまり変化なく、 Q が増加している。

3.5 共重合物の重合度

四塩化スズ濃度を一定としたとき、仕込みモノマー組成中のアクリル酸メチルのモル分率が増加すると共重合速度は増加する。モノマー組成が一定の場合も四塩化スズ濃度が増加すると加速も著しくなる。しかし共重合体の極限粘度 $[\eta]$ をアセトン中、30℃で測定したところ、図3に示すように測定した範囲ではモノマー組成に大きく依存し、ポリマー組成、四塩化スズ濃度による変化は大きくないことが認められた。

3.6 アクリル酸メチルと(IV)塩化スズのコンプレックス

図4に示すようにアクリル酸メチルに四塩化スズを加えると、赤外吸収スペクトルに両者のコンプレックス生成のためと思われる⁶⁾ 1580 cm⁻¹ の吸収を生じ、二重結合の 1650 cm⁻¹ は変化し

図 3 共重合物の組成と極限粘度

仕込みモノマー中の MA モル分率は ○: 0.64, □: 0.47, △: 0.31 である。SnCl₄ 添加量は 0~0.37 mol/l の範囲である。

ない⁷⁾。また紫外吸収スペクトルにおいてもアクリル酸メチルと四塩化スズのコンプレックスの生成が考えられるが⁷⁾、塩化ビニリデンと四塩化スズのコンプレックスは認められない。赤外吸収スペクトルにおけるアクリル酸メチルとルイス酸のコンプレックスの 1580 cm⁻¹ の吸収については田中らも認めている⁸⁾。

塩化ビニリデンの加速はアクリル酸メチルにくらべわずかであるが、これは溶媒効果的なものと思われる⁹⁾。したがって本報では考察しないこととする。

4 結 語

アクリル酸メチルのラジカル重合において四塩化スズを添加す

- 6) J. J. Myhet, K. E. Russel, *Can. J. Chem.*, 42, 1555 (1964).
- 7) 伊保内, 加藤, 愛知県工業指導所報告投稿中.
- 8) 田中, 沢田, 鳥羽, 第 15 回高分子討論会要旨 (1966) p. 362.
- 9) 伊保内, 加藤, 第 15 回高分子学会年次大会講演要旨 (1966) p. 80.
- 10) C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, *Proc. Roy. Soc., A* 239, 214 (1957), *Trans. Faraday Soc.*, 58,

図 4 MA および MA-SnCl₄ コンプレックスの赤外吸収スペクトル

—: MA, ---: MA-SnCl₄ コンプレックス ([MA]/[SnCl₄]=4 (モル比))

ると重合速度の増加が認められるが、これが生長段階にもあることを示すため、塩化ビニリデンとのラジカル共重合を行ない、そのモノマー反応性比を求めた。塩化ビニリデンは現在著者らの知見において四塩化スズとコンプレックスを作ることとは考えられないからである。この共重合において、四塩化スズの添加量の増加とともにアクリル酸メチルの見かけのモノマー反応性比が増加することが認められた。ラジカル重合において、酸化性のルイス酸を添加すると、重合度を低下させる場合もあることが知られているが^{10,11)}、共重合の場合にも同様の作用をするであろう。しかしアクリル酸メチル-塩化ビニリデンの共重合に四塩化スズを (10 mol% 以下) 加えた場合の $[\eta]$ の低下は大きくない。以上前報⁹⁾の結果を支持する結果が得られた。

本報の概要は日本化学会名古屋大会 (1964 年 11 月) において発表した。

1203, 1212 (1962).

- 11) F. S. Dainton, W. D. Sisley, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1377, 1357 (1963).