β-アルコキシアクリル酸エステルとスチレンとの共重合^{*1,*2}

(昭和 42 年 2 月 20 日 受理)

迫田 直一・西原 貢二^{*3}

酢酸ビニルと四塩化炭素との 1:1 付加物 1,3,3,3-テトラクロロプロピルアセテートにアルコールを作用させてえられる β,β-ジアルコキシプロピオン酸エステルをさらに熱分解して種々の β-アルコキシアクリル酸エステルを合成し、これとスチレンとの共重合性を検討した。α,α'-アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として 60°C でスチレンと共重合して単量体の反応性比を求めるに、スチレン (M₁) と β-エトキシアクリル酸エチル (EEA), β-プロポキシアクリル酸 n-プロピル (PPA) および β-ブトキシアクリル酸 n-ブチル (BBA) (M₂) とについてそれぞれ r₁=24, 42 および 78 で、r₂ はいずれも 0.01 であった。またこれから求めた Q, e 値は EEA, PPA および BBA についてそれぞれ Q=0.016, 0.011, 0.008, また e=0.39, 0.14, -0.26 であった。生成した共重合体はいずれもアセトンに不溶で、IR スペクトルの変化からケン化後塩酸性で加熱することによりポリマー中に分子内ラクトン構造を生ずるものと思われる。

1 緒 言

酢酸ビニルと四塩化炭素との 1:1 付加物 1,3,3,3-テトラクロロプロピルアセテート (TPA) に光増感作用のあることはすでに報告したが¹⁾, TPA はまた容易に加水分解されて 3,3,3-トリクロロプロピオンアルデヒドおよび 3,3-ジクロロアクロレインになり^{2,3)}, さらに TPA をエタノール中で加熱すると β,β-ジエトキシプロピオン酸エチルを経て、β-エトキシアクリル酸エチルになることが明らかにされている³⁾。本報では TPA をエタノール, n-プロピルアルコールおよび n-ブタノールと反応させてえられる種々の β-アルコキシアクリル酸エステルとスチレンとの共重合反応性比, および共重合体中の官能基の反応性について検討した。

2 実 験

2.1 β-アルコキシアクリル酸エステルの合成

β-アルコキシアクリル酸エステルの合成は前報の方法³⁾によって行なった。

2.1.1 β-n-プロポキシアクリル酸 n-プロピルアルコール (PPA) の合成 酢酸ビニルと四塩化炭素とから前報³⁾に従って合成した TPA 10 g (0.042 mol) と、塩化水素ガスを飽和した n-プロピルアルコール 90 ml との混合物を 100~105°C で 5 時間加熱還流させた後、減圧蒸留して β,β-ジ-n-プロポキシプロピオン酸 n-プロピル 4.6 g (収率 47.7%) をえた。bp 98~100°C/10 mmHg, d₄²⁰ 0.9952, n_D²⁰ 1.4210。

分析値 C: 61.90%, H: 10.43%, O: 27.30%

計算値 (C₁₂H₂₄O₄ として)

C: 62.08%, H: 10.38%, O: 27.54%

次に β,β-ジ-n-プロポキシプロピオン酸 n-プロピル 15 g を浴温 180~200°C で 5 時間還流した後、減圧蒸留して PPA 8.7 g をえた。収率 37.5%, bp 103~105°C/20 mmHg, d₄²⁰ 0.9889, n_D²⁰

1.4286。

分析値 C: 61.40%, H: 9.94%, O: 28.62%

計算値 (C₉H₁₈O₃ として)

C: 61.89%, H: 9.30%, O: 27.92%

2.1.2 β-n-ブトキシアクリル酸 n-ブチル (BBA) の合成 TPA 10 g (0.042 mol) に塩化水素ガスを飽和した n-ブタノール 120 ml を加えて浴温 120~125°C にて 5 時間還流し、β,β-ジ-n-ブトキシプロピオン酸 n-ブチル 5.6 g をえた。収率 49.5%, bp 124~125°C/5 mmHg, d₄²⁰ 0.9987, n_D²⁰ 1.4276。

分析値 C: 65.75%, H: 10.97%, O: 23.66%

計算値 (C₁₆H₃₀O₄ として)

C: 65.69%, H: 10.96%, O: 23.55%

β,β-ジ-n-ブトキシプロピオン酸 n-ブチル 15 g を浴温 180~200°C で 5 時間還流し、これを減圧蒸留して BBA 9.1 g をえた。収率 84.3%, bp 110~113°C/23 mmHg, d₄²⁰ 0.9949, n_D²⁰ 1.4450。

分析値 C: 65.56%, H: 10.35%, O: 23.73%

計算値 (C₁₁H₂₀O₃ として)

C: 66.00%, H: 10.00%, O: 24.00%

2.1.3 β-エトキシアクリル酸エチルの合成 すでに前報³⁾で報告したとおりで、次の物理定数を有している。bp 87~89°C/17 mmHg, d₄²⁰ 0.9937, n_D²⁰ 1.4424。

2.2 共重合

種々のモル比の単量体混合物 10 ml と α,α'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 14.3 mg (8.74×10⁻³ mol/l) とを封管重合用ガラス管中に入れ、数回窒素置換した後減圧下に封管した。60°C の恒温水槽中で所定時間反応させた後、反応液を大量のメタノール中に投入して沈殿した重合体を吸引ろ過し、メタノールで十分洗浄乾燥する。さらにこれをベンゼンに溶かして大量のメタノールで再沈殿させた後、40°C で真空乾燥して定量となった点を重合体の収量とし、次の方法によって共重合体の組成を求めた。なおスチレンおよび AIBN の精製方法は前報¹⁾に準じて行なった。

2.3 共重合体組成の分析

試料約 0.1 g を精秤してジオキサン 40 ml に溶解し、0.2 N 水酸化ナトリウム水溶液 3 ml を加えて 80°C で 5 時間ケン化させた後フェノールフタレインを指示薬として 0.02 N 塩酸で逆滴定し、白試験との差から水酸化ナトリウムの消費モル数を求めて単量体組成比を決定した。

*1 本研究を「テロメル化に関する研究 (第 3 報)」とする。

*2 前報 (第 2 報), 迫田直一, 大北耕三, 工化, 71, 272 (1968)。

*3 Naokazu SAKOTA, Koji NISHIHARA 愛媛大学工学部工業化学教室: 松山市文京町。

1) 迫田直一, 田淵研三, 西原貢二, 工化, 71, 268 (1968)。

2) 高木行雄, 浅原昭三, 工化, 64, 1691 (1961)。

3) 迫田直一, 大北耕三, 工化, 71, 272 (1968)。

3 実験結果と考察

3.1 共重合体組成

スチレンと EEA, PPA および BBA との仕込み単量体のモル比を種々変えて共重合を行ない、生成した共重合体の組成を分析した結果をそれぞれ表 1, 表 2 および表 3 に示した。

EEA, PPA および BBA のいずれのモノマーでもスチレンの仕込み量が減少すると共重合速度 R_p は低下しているが、このことは β -アルコキシアクリル酸エステルが共重合と同じ重合条件では全然重合しなかったことから予想されるところである。また単量体中のスチレンのモル分率と共重合体中のそれとの関係を図 1 に示した。図から明らかなように仕込み単量体中のスチレンのモル分率を減少させても共重合体中のスチレンのモル分率はあまり減少しないが、その減少の度合は EEA>PPA>BBA の順序に従い、EEA の共重合反応性が最も良いことがうかがわれる。

表 1~3 に見られるように重合率は 3 % 以下に過ぎないので、Finemann-Ross⁴⁾ 法を適用して図 2 の結果をえた。スチレンの仕込みモル分率の小さい場合にはいずれも直線関係がえられ、これから求めた共重合反応性比は EEA, PPA および BBA についてそれぞれ ($r_1=24$, $r_2=0.01$), ($r_1=42$, $r_2=0.01$) および ($r_1=78$, $r_2=0.01$) であった。EEA について Price⁵⁾ の求めた値は $r_1=23.5 \pm 1$, $r_2=0.012$ であり、著者らの求めた値

表 1 スチレン (M_1) と EEA (M_2) との共重合

(重合温度 60°C, 開始剤 AIBN 0.00874 mol/l)

No.	M_1 ml (mol/l)	M_2 ml (mol/l)	$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ [M_2] ^{a)}	重合時間 (hr)	重合率 ^{b)} (%)	共重合速度 ^{c)} R_p ($\times 10^{-6}$ mol/l·sec)	共重合体			
							消費水酸化ナトリウム ($\times 10^{-6}$ mol/0.1g)	M_1 (mol%)	M_2 (mol%)	$f = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ ^{e)}
1	10(8.74)	0	∞	1	3.1	73.8	—	100	0	∞
2	9(7.88)	1(0.70)	11.4	1	2.6	62.4	1.15	98.8	1.21	81.6
3	8(7.60)	2(1.39)	5.03	1	2.1	50.6	1.17	98.8	1.22	81.0
4	6(5.24)	4(2.79)	1.88	2	3.1	40.2	1.87	98.0	1.96	50.0
5	3(2.62)	7(4.88)	0.54	4	2.2	15.6	6.26	93.3	6.67	14.0
6	1(0.87)	9(6.28)	0.14	10	1.5	3.60	12.98	85.3	14.7	5.8

a) 仕込みモノマー中の M_1 , M_2 のモル比。

b) 混合仕込みモノマーの総重量に対する重合率 (wt%)。

c) $d[M_1] + d[M_2]/dt$, 表中の重合時間に対する重合率から求めた。

d) 共重合体 0.1 g をケン化するに要する水酸化ナトリウムのモル数。

e) 共重合体中の M_1 , M_2 のモル比。表 2 スチレン (M_1) と PPA (M_2) の共重合

(重合温度 60°C, 開始剤 AIBN 0.00874 mol/l)

No.	M_1 ml (mol/l)	M_2 ml (mol/l)	$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ [M_2]	重合時間 (hr)	重合率 (%)	共重合速度 ^{c)} R_p ($\times 10^{-6}$ mol/l·sec)	共重合体			
							消費水酸化ナトリウム ($\times 10^{-6}$ mol/0.1g)	M_1 (mol%)	M_2 (mol%)	$f = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$
7	9(7.88)	1(0.58)	13.6	1	2.6	62.8	1.13	98.8	1.18	83.8
8	8(7.00)	2(1.15)	6.09	1	2.1	50.9	1.14	98.8	1.19	83.0
9	6(5.24)	4(2.31)	2.27	2	2.4	29.2	1.62	98.3	1.70	57.7
10	4.5 (3.93)	5.5 (3.42)	1.15	3	2.5	22.1	1.97	97.9	2.08	47.1
11	3(2.62)	7(4.06)	0.64	4	2.0	12.6	2.49	97.4	2.64	36.9
12	2(1.75)	8(4.62)	0.39	8	1.8	5.80	4.54	95.1	4.88	19.5
13	1(0.87)	9(5.22)	0.17	10	0.9	2.50	7.53	91.6	8.42	10.9

表 3 スチレン (M_1) と BBA (M_2) の共重合

(重合温度 60°C, 開始剤 AIBN 0.00874 mol/l)

No.	M_1 ml (mol/l)	M_2 ml (mol/l)	$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ [M_2]	重合時間 (hr)	重合率 (%)	共重合速度 ^{c)} R_p ($\times 10^{-6}$ mol/l·sec)	共重合体			
							消費水酸化ナトリウム ($\times 10^{-6}$ mol/0.1g)	M_1 (mol%)	M_2 (mol%)	$f = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$
14	9(7.88)	1(0.50)	15.8	1	2.3	60.1	0.98	99.0	1.03	96.1
15	8(7.00)	2(1.00)	7.00	1	1.8	43.1	1.08	98.9	1.14	86.7
16	6(5.24)	4(2.00)	2.62	2	1.3	16.3	1.23	98.7	1.29	76.5
17	4.5 (3.93)	5.5 (2.74)	1.43	3	1.3	10.7	1.44	98.5	1.52	64.8
18	3(2.62)	7(3.49)	0.75	4	0.9	5.80	1.94	98.0	2.05	47.8
19	2(1.75)	8(3.99)	0.44	8	0.5	4.70	2.32	97.5	2.47	39.5
20	1(0.874)	9(4.50)	0.19	20	1.2	1.50	4.12	95.5	4.46	21.4

図 1 単量体-共重合体組成曲線

—○— M_1 : スチレン, M_2 : EEA, —□— M_1 : スチレン, M_2 : PPA,
—△— M_1 : スチレン, M_2 : BBA

はこれと良く一致している。さらに後に述べるように EEA, PPA および BBA とスチレンとの共重合体は本報のケン化条件でいず

図 2 Finemann-Ross プロット

—○—: EEA, —□—: PPA, —△—: BBA

4) M. Finemann, S. D. Ross, *J. Polymer Sci.*, 5, 269(1950).5) C. C. Price, T. C. Schwan, *J. Polymer Sci.*, 16, 577 (1955).

れも完全にケン化されることが、IR スペクトルの変化から見られるから、共重合体組成比を求めるのに前述の水酸化ナトリウム水溶液によるケン化法が適用しうるものと思われる。さらにこれらの値から Q , e 値を求めるに、EEA, PPA および BBA についてそれぞれ ($Q=0.016$, $e=0.39$), ($Q=0.011$, $e=0.14$) および ($Q=0.008$, $e=-0.26$) であった。 r_1 が EEA, PPA, BBA の順に大きくなることはスチレン末端の生長ラジカルへの β -アルコキシアクリル酸エステル付加のし易さが置換基の大きさに左右され、最もかさ高い BBA の場合が最も付加し難いことを示している。また r_2 がいずれの場合にもきわめて小さい値を示していることは、 β -アルコキシアクリル酸エステル末端を有する生長ラジカルへの β -アルコキシアクリル酸エステル付加が困難で置換基の種類による差がないことを示し、これらのモノマーが 60°C で AIBN 存在下でも、単独重合しなかった事実とも一致している。また置換基の差によって Q , e 値が変わっているが、モノマーの共役性および極性効果の影響がアルコール残基の炭素数の変化によって変わると考えるよりも、むしろ 1, 2 置換による立体障害の度合が変化するものと考えられる。

3.2 共重合体の性質

EEA, PPA および BBA とスチレンとの共重合体はベンゼン、ジオキサンに常温で溶解するが、アセトンには膨潤するのみで加熱しても完全に溶解せず、スチレンの単独ポリマーとは明らかにその性質を異にしている。またスチレンと EEA との共重合体の IR スペクトル (図 3b) はスチレンの単独ポリマーのそれ (図 3a) に比較して 1735 cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に起因する吸収が認められ、さらに 1260 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} にはエステル基の特性吸収が存在することからも共重合の事実がうかがわれる。次に共重合体をケン化すると図 3c に見られるようにエステル基の特性吸収が消えて、新たに 1630 cm^{-1} および 1340 cm^{-1} のカルボキシレートに起因する吸収と 3450 cm^{-1} に弱い吸収があらわれる。

さらにケン化してえられる共重合体 0.1 g をジオキサン 40 ml に溶解し、約 0.2 N の塩酸 3 ml を加えて 80°C で 5 時間反応させた後、ベンゼン-メタノール系溶媒で再沈殿精製をおこなったものの IR スペクトルは、図 3d に見られるようにカルボキシレートに起因する吸収が消えて再び 1260 cm^{-1} および 1125 cm^{-1} のエステルの特性吸収があらわれている。EEA 単位がケン化、塩酸処理によって (1) 式の反応を起こすものとするれば、上式の IR スペクトルの消長は十分理解される。

なお共重合体の極限粘度は $[\eta]=0.228$ (ベンゼン溶媒, 25°C) であって、ケン化および塩酸処理によってそれぞれ 0.238 および

図 3 赤外吸収スペクトル (フィルム)

a: スチレン, b: EEA-スチレン共重合体, c: 同上ケン化, d: 同上塩酸処理

0.232 とほとんど変化していないから、ケン化や塩酸処理によって共重合体の分解や架橋は起こっていないものと考えられる。したがって連鎖移動による [I] および [II] 式のようなポリマーの生成は考えられず、(1) 式に従って [III] のような分子内ラクトン構造の生成する可能性がもっとも強いと考えられる。なお PPA および BBA とスチレンとの共重合体についてもケン化、酸処理によってまったく同様な IR スペクトルの変化が見られた。

本報は第 15 回高分子年次大会 (名古屋・1966 年) で発表されたものである。