ジアリリデンペンタエリスリトールの重合*

(昭和 43 年 10 月 2 日 受理)

大内 辰郎・大岩 正芳*

過酸化ベンゾイルを開始剤としてジアリリデンペンタエリスリトールの重合を種々の条件下で行ない、アリリデン基の退化性連鎖移動、有効連鎖移動および二つの二重結合による環状化反応を考慮して動力式を誘導し、実測値と比較検討を行なった結果、次のことが明らかになった。

1) モノマー濃度が一定の時、重合速度は開始剤濃度に比例する。2) 開始剤濃度 $[I]$ が一定の時、重合速度 R_p とモノマー濃度 $[M]$ には次の関係が成立する。 $([I]/R_p - \alpha)^{-1} = A[M] + B$ ただし、 α , A および B は定数である。3) 生長速度 $2k_p[M\cdot][M]$ および連鎖移動速度 $2(k_{tr} + k_{tr}^*)[M\cdot][M]$ の和に対する環状化速度 $k_c[M\cdot]$ の比、すなわち $k_c/2(k_p + k_{tr} + k_{tr}^*)[M]$ は 0.276 である。4) 環状化ラジカルよりも環状化しないラジカルの方が退化性連鎖移動を起こしやすい。5) ポリマーの重合度はモノマー濃度に依存するが、開始剤濃度には関係なく一定である。

1 緒 言

ペンタエリスリトールとアクロレインによりジアリリデン・ペンタエリスリトール (DAPE) が合成できる。

このものの共重合については前報¹⁾で述べたが、本報では単独重合について報告する。

アリリ化合物の重合については Bartlett ら²⁾による退化性連鎖移動説や、桜田、高橋³⁻⁵⁾による退化および有効連鎖移動を考慮に入れた一連の研究がある。またジアリリ化合物の重合に関しては Simpson⁶⁻⁸⁾, Gordon⁹⁾ および著者ら¹⁰⁻¹¹⁾の動力学的研究があり、環状化反応と退化性連鎖移動について考察している。

ところで、予備実験の結果 DAPE を重合すると反応初期では 4~5 量体の低重合体しか生成せず、また重合速度も普通のビニルモノマーに比べて非常に小さく、さらに開始剤濃度が小さい場合ポリマーの収率は低い点で止ってしまうなどのことが明らかとなった。その結果、ジアリリ化合物の重合においても退化性連鎖移動や環状化反応が起こることが考えられる。なお DAPE の重合では退化性連鎖移動ラジカルは活性を失ってそのまま安定

化することが推察される。以上の他に有効連鎖移動も考慮に入れて、DAPE の重合に関して動力式検討を行なった。

なお DAPE の重合では架橋反応が考えられるが、これについては次報で述べる予定である。

2 理論式の誘導

2.1 反応機構

DAPE の初期反応では生長ラジカルの環状化反応、生長と環状化ラジカルの有効および退化性連鎖移動、さらに開始剤ラジカルの連鎖移動が起こることが考えられる。したがって、いま開始剤を I 、それが分解して生じたラジカルを $R\cdot$ 、モノマーを M 、生長ラジカルを $M\cdot$ 、環化ラジカルを $Mc\cdot$ 、不活性になった開始剤片 (安息香酸) を R' 、活性を失った退化性モノマーを M^* 、ポリマーを P で示せば、次の素反応が考えられる。

なお、この他に M^* 同志の停止反応および M^* の再開始が考えられるが、反応初期を取扱っているので無視した。またベンゼンを溶媒とし、BPO を開始剤として用いたので、溶媒および開始剤への連鎖移動は除いて考えた。

2.2 重合速度

以上の反応式にしたがって速度式を導いた。まず定常状態を仮定し、各ラジカルの濃度を求めれば次のようになる。

$$d[R\cdot]/dt = 2k_d[I] - 2(k_i + k_i' + k_i^*)[R\cdot][M] = 0 \quad (2)$$

$$d[Mc\cdot]/dt = k_c[M\cdot] - 2(k_{cp} + k_{ct} + k_{ct}^*)[Mc\cdot][M] = 0 \quad (3)$$

$$d[M\cdot]/dt = 2(k_i + k_i')[R\cdot][M] - (k_c + 2k_{tr} + k_{tr}^*)[M\cdot][M] + 2(k_{cp} + k_{ct})[Mc\cdot][M] = 0 \quad (4)$$

(2), (3) および (4) 式より

$$[R\cdot] = \left(\frac{k_d}{k_i + k_i' + k_i^*} \right) \frac{[I]}{[M]} \quad (5)$$

*4 本報を「ジアリリデンペンタエリスリトールの重合に関する研究 (第2報)」とする。

*2 Tatsuro OUCHI, Masayoshi OIWA 関西大学工学部応用化学科: 吹田市千里山。

- 1) 大内辰郎, 山本清香, 赤尾義輝, 中岡義男, 大岩正芳, 工化, 71, 1078 (1968).
- 2) P. D. Bartlett, R. Altschul, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 816 (1945).
- 3) 桜田一郎, 高橋儀作, 高分子化学, 11, 255, 260, 266 (1954).
- 4) 桜田一郎, 高橋儀作, 高分子化学, 12, 362 (1955).
- 5) 桜田一郎, 高橋儀作, 高分子化学, 13, 25 (1956).
- 6) W. Simpson, *J. Soc. Chem. Ind.*, 65, 107 (1946).
- 7) W. Simpson, *J. Polymer Sci.*, 10, 489 (1953).
- 8) W. Simpson, T. Holt, *J. Polymer Sci.*, 18, 335 (1955).
- 9) M. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 22, 610 (1954).
- 10) 大岩正芳, 尾形弥生, 日化, 79, 1506 (1958).
- 11) 松本 昭, 大岩正芳, 日化投稿中「フタル酸ジアリルの重合」。

$$[Mc\cdot] = \left\{ \frac{k_d k_c (k_1 + k_1')}{k_c k_{ct}^* + 2k_{tr}^* (k_{cp} + k_{ct} + k_{ct}^*) [M]} \right\} \times \frac{[I]}{(k_1 + k_1' + k_1^*) [M]} \quad (6)$$

$$[M\cdot] = \left\{ \frac{2k_d (k_1 + k_1')}{k_c k_{ct}^* + 2k_{tr}^* (k_{cp} + k_{ct} + k_{ct}^*) [M]} \right\} \times \frac{(k_{cp} + k_{ct} + k_{ct}^*) [I]}{(k_1 + k_1' + k_1^*)} \quad (7)$$

(5), (6) および (7) 式において定数をまとめ、式を簡単にすれば、

$$[R\cdot] = \left(\frac{\gamma_1}{k_1 + k_1'} \right) \frac{[I]}{[M]} \quad (8)$$

$$[Mc\cdot] = \left(\frac{\gamma_1 \alpha_c}{\alpha_c k_{ct}^* + 2k_{tr}^* [M]} \right) \frac{[I]}{[M]} \quad (9)$$

$$[M\cdot] = \frac{2\gamma_1 [I]}{\beta_{ct}^* k_c + 2k_{tr}^* [M]} \quad (10)$$

なる関係が得られる。

ただし

$$\left. \begin{aligned} \gamma_1 &= k_d (k_1 + k_1') / (k_1 + k_1' + k_1^*) \\ \alpha_c &= k_c / (k_p + k_{tr} + k_{tr}^*) \\ \alpha_{tr}^* &= k_{tr}^* / (k_p + k_{tr} + k_{tr}^*) \\ \beta_{tr}^* &= k_{ct}^* / (k_{cp} + k_{ct} + k_{ct}^*) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

いま、退化性連鎖移動以外で消費されるモノマーの濃度を、 $[M]_{\text{eff}}$ とすれば、重合速度 R_p は次のようになる。

$$\begin{aligned} R_p &= d[M]_{\text{eff}}/dt \\ &= 2(k_1 + k_1') [R\cdot] [M] + 2(k_p + k_{tr}) [M\cdot] [M] \\ &\quad + 2(k_{cp} + k_{ct}) [Mc\cdot] [M] \end{aligned} \quad (12)$$

この式に (8), (9) および (10) 式を代入すると次式が誘導される。

$$\begin{aligned} R_p &= 2\gamma_1 \left(\frac{2[M] + \alpha_c}{2\alpha_{tr}^* [M] + \alpha_c \beta_{ct}^*} \right) [I] \\ &= \left(\frac{2[M] + \alpha_c}{2\alpha [M] + \alpha_c \beta} \right) [I] \end{aligned} \quad (13)$$

ただし

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_{tr}^* / 2\gamma_1 \\ \beta &= \beta_{ct}^* / 2\gamma_1 \end{aligned} \quad (14)$$

さらに (13) 式を変形すると

$$\frac{1}{[I]/R_p - \alpha} = \left(\frac{2}{\beta - \alpha} \right) \left(\frac{[M]}{\alpha_c} + \frac{1}{2} \right) \quad (15)$$

2.3 重合体の不飽和度

モノマーには二重結合が2個あるから、生成ポリマー中にも未反応アリリデン基が残る。いま、その残っているアリリデン基の濃度を $[m]$ とすれば、未反応アリリデン基の生成速度は

$$\begin{aligned} 2d[m]/dt &= 2(k_1 + k_1') [R\cdot] [M] + 2(k_p + k_{tr}) [M\cdot] [M] \\ &\quad + 2(k_{cp} + k_{ct}) [Mc\cdot] [M] - k_c [M\cdot] \end{aligned} \quad (16)$$

であらわすことができる。そこで、この式の $[R\cdot]$, $[M\cdot]$, $[Mc\cdot]$ に (8), (9), (10) 式を代入すると次式が誘導される。

$$2d[m]/dt = \left(\frac{2[M]}{2\alpha [M] + \alpha_c \beta} \right) [I] \quad (17)$$

ポリマー中の全アリリデン基に対する未反応アリリデン基の割合、すなわち不飽和度 $d[m]/d[M]_{\text{eff}}$ とモノマー濃度の間には、(13) および (17) 式を用いると、次の関係が成立する。

$$\frac{1}{2d[m]/d[M]_{\text{eff}}} - 1 = \frac{\alpha_c}{2[M]} \quad (18)$$

2.4 重合体の重合度

さらに、生成重合体の重合度と、モノマーおよび開始剤濃度の関係を誘導する。いま停止反応を有効および退化性連鎖移動の和として考えると、停止速度は次式で示される。

$$\begin{aligned} R_t + R_t^* &= 2(k_1' + k_1^*) [R\cdot] [M] \\ &\quad + 2(k_{tr} + k_{tr}^*) [Mc\cdot] [M] + 2(k_{ct} + k_{ct}^*) [Mc\cdot] [M] \end{aligned} \quad (19)$$

この式を整理すると

$$\begin{aligned} &\frac{(2\alpha [M] + \alpha_c \beta) (R_t + R_t^*)}{[I]} \\ &= \frac{2\alpha_{tr}^*}{k_{tr}^*} \left\{ \frac{k_{tr}^* (k_1' + k_1^*)}{k_1 + k_1'} + k_{tr} + k_{tr}^* \right\} [M] \\ &\quad + \frac{\alpha \beta_{ct}^*}{k_{ct}^*} \left\{ \frac{k_{ct}^* (k_1' + k_1^*)}{k_1 + k_1'} + k_{tr} + k_{tr}^* \right\} \end{aligned} \quad (20)$$

また重合度は $\bar{P}_n = R_p / (R_t + R_t^*)$ とおくことができるから、(14), (20) 式より次の関係が誘導される。

$$\begin{aligned} \frac{R_p (2\alpha [M] + \alpha_c \beta)}{\bar{P}_n [I]} &= 4\alpha \gamma_1 (k_1' + k_d / \gamma_1 + k_{tr} / k_{tr}^*) [M] \\ &\quad + 2\alpha \beta \gamma_1 (k_1' + k_d / \gamma_1 + k_{ct} / k_{ct}^*) \end{aligned} \quad (21)$$

以上のようにして得られた式により実験結果を解析した。

3 実験

3.1 試料

DAPE モノマーは前報¹⁾と同様にアクロレインとペンタエリスリトールから合成し、メタノール-水系で再結晶して用いた (mp 42.0~43.0°C)。開始剤の過酸化ベンゾイル (BPO) はクロロホルム-メタノール系で2回再沈殿を行ない、減圧下に乾燥したものを使用した。また溶媒のベンゼンは市販品を常法により精製して供した。

3.2 重合

容量約 40 ml の封管中に所定の開始剤、モノマーおよび溶媒を仕込み、ドライアイス-メタノール浴にて冷却し、脱ガス、窒素置換を繰返し行なった後、減圧溶封し、所定温度の恒温槽中で静置重合を行なった。一定時間後、反応混合物をヒドロキノンを含む石油エーテル中に注ぎ込み反応を停止させ、さらに得られた重合体はベンゼン-石油エーテル系で再沈殿し、減圧乾燥を行なった。重合速度は重合体の収率が 10% 以下のものについて、重合時間と収率の関係をプロットして得られる直線の傾きより求めた。

3.3 重合体の不飽和度および重合度

重合体の不飽和度は通常のビース法¹²⁾またはクノッパ法¹²⁾でヨウ素価 (IV)、臭素価 (BV) を測って、その値から算出した。また重合体の分子量は蒸気圧分子量測定装置 (Hewlett Packard 製 302 型) を用い、ベンゼンを溶媒として 37°C で測定した。

3.4 IR スペクトル

IR スペクトルは島津製作所製 IR-27 型の装置を用い、KBr 錠剤法で測定した。

4 結果および考察

4.1 IR スペクトルの比較

まず DAPE モノマーおよび生成ポリマーの IR 吸収スペクトルを図 1 に示した。これによると、重合体スペクトルの 1200~1040 cm⁻¹ の四つの環状アセタール基吸収はモノマーと変わりな

12) И. П. Лосев, О. Я. Федотова 著, 田中豊助訳, “高分子化学実験法”, 技報堂 (1965),

図 1 赤外吸収スペクトル

A: DAPE モノマー B: DAPE ポリマー

く、また未反応アリリデン基のものと思われる 1645, 990, 901 cm^{-1} の吸収がみられ、ポリマー中にはかなりの未反応二重結合が残存していることがわかる。

4.2 重合速度と開始剤およびモノマー濃度との関係

また重合条件および測定結果を表 1 (開始剤濃度変化) と表 2 (モノマー濃度変化) にまとめて示した。なお表に記した不飽和度および重合度の値は収率 0 への外挿値を示したものである。

表 1 DAPE の重合 (開始剤濃度変化)

60°C, [DAPE]=2.356 mol/l

[BPO] ($\times 10^{-2}$ mol/l)	R_p ($\times 10^{-6}$ mol/l·sec)	重 合 体			
		BV	不飽和度	分子量	重合度
($\times 10^{-2}$ mol/l)	($\times 10^{-6}$ mol/l·sec)	(I V)	$d[m]/d[M]_{eff}$	$\bar{M}_n$	$\bar{P}_n$
41.28	55.63	66.7	0.443	950	4.48
20.64	26.31	67.0	0.445	964	4.54
10.32	14.07	(106)	0.445	956	4.50
5.16	6.30	66.7	0.443	951	4.48
2.06	3.14	67.2	0.446	953	4.49
1.03	1.73	66.6	0.442	958	4.51
0.52	0.64	—	—	948	4.47
0.21	0.27	—	—	942	4.44

表 2 DAPE の重合 (モノマー濃度変化)

60°C, [BPO]= 1.032×10^{-1} mol/l

[DAPE] (mol/l)	R_p ($\times 10^{-6}$ mol/l·sec)	重 合 体			
		BV	不飽和度	分子量	重合度
(mol/l)	($\times 10^{-6}$ mol/l·sec)	(I V)	$d[m]/d[M]_{eff}$	$\bar{M}_n$	$\bar{P}_n$
4.711	20.7	70.5	0.468	1046	4.93
3.534	16.8	69.1	0.459	1012	4.77
2.356	14.1	(106)	0.445	956	4.50
1.178	7.1	61.4	0.408	938	4.42
0.471	5.2	48.3	0.321	889	4.19

表 1, 2 の値を用いて、重合速度と開始剤およびモノマー濃度との関係をプロットすると図 2 のようになり、モノマー濃度が一定の時、重合速度は開始剤濃度に比例して (13) 式が成立することがわかる。一方、開始剤濃度が一定の時はモノマー濃度が増加するにつれて重合速度も増すのであるが、上に凸の曲線となり、重合速度とモノマー濃度の間には直線関係は認められなかった。そこで (15) 式にしたがい α の値を種々仮定して $([I]/R_p - \alpha)^{-1}$ と $[M]$ の関係をプロットすると、図 3 のように α が 2.0×10^8 より大きい値では上向きの曲線となり、また 2.0×10^8 より小さい時は下向きの曲線が得られる。すなわち (15) 式を満足するのは α 値が 2.0×10^8 sec 前後の場合で、よい直線性が見られる。この直線の勾配および切片から α_0 および β の値を求めると、

$$\alpha_0 = 0.552 \text{ mol/l} \quad \beta = 5.66 \times 10^4 \text{ sec}$$

なる値が算出された。いま開始剤ラジカルの退化性連鎖移動は無

図 2 重合速度と開始剤およびモノマー濃度との関係

図 3 $([I]/R_p - \alpha)^{-1}$ と $[M]$ の関係

視しうるほど小さいものであると考えられ、 τ_1 はほとんど k_d とおくことができ、またベンゼン中での BPO の分解速度定数 k_d は通常 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ のオーダーであることが知られている¹³⁾。得られた α, β 値が $10^8 \sim 10^4$ sec のオーダーであることより、 α^* の値は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 、また β^* は $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 程度の大きさとなり、DAPE の重合では生長反応に対して退化性連鎖移動が相当量起こっているものと思われる。また β^* が α^* の値の約 30 倍であることから、環化しないラジカルの方が環化ラジカルよりも退化性連鎖移動を起こしやすいことが明らかとなった。これは立体的な影響によるものと思われる。

4.3 重合体の不飽和度と開始剤およびモノマー濃度との関係

次に表 1, 2 によると、モノマー濃度一定の時は不飽和度は開始剤濃度に関係なくほぼ一定値をとっており、環化の割合は開始剤濃度に依存しないことがわかる。また開始剤濃度が一定の時はモノマー濃度が減少するにつれて不飽和度は小さくなり、環化し

13) J. Brandrup, H. E. Immergut, "Polymer Handbook", John Wiley & Sons (1965).

図4 $\left(\frac{1}{2d[m]/d[M]_{\text{eff}}} - 1\right)$ と $1/[M]$ の関係

やすくなる傾向が見られる。そこで (18) 式にしたがい $(2d[m]/d[M]_{\text{eff}})^{-1} - 1$ を $1/[M]$ に対してプロットすると、図4のような直線関係が得られた。すなわち、この関係式が成立することがわかる。

この直線の勾配より α_0 の値は 0.552 mol/l として求められ、これは前に (15) 式を用いて trial and error 法で得た値とよい一致をみた。 α_0 の値は 0.552 mol/l とかなり大きく、DAPE の重合ではベンゼンによる希釈で環状化が起りやすくなっているものと思われる。

4.4 重合体の重合度と開始剤およびモノマー濃度との関係

重合体の重合度とモノマー濃度の関係をプロットすると、図5に示すように重合度はモノマー濃度が増加するにつれて増す傾向が見られる。また表1によると、DAPE の重合では重合度は開始剤濃度には依存せず、通常のビニルモノマーの重合と異にしており、これは環状化と退化性連鎖移動に起因しているためであろうと思われる。そこで、すでに求めてある α_0 、 α および β の値を用いて $(2\alpha[M] + \alpha_0\beta)R_p/\bar{P}_n[I]$ を縦軸に、 $[M]$ を横軸にと

図5 $\bar{P}_n$ および $\frac{(2\alpha[M] + \alpha_0\beta)R_p}{\bar{P}_n[I]}$ との $[M]$ 関係

ってプロットすると、図5に示すようなよい直線関係が得られ、(21) 式が成立し、先に求めた α_0 、 α および β の値が適当なものであると考える。

また $R_p/\bar{P}_n$ と $[I]$ および $[M]$ の関係をプロットすると図6のようになる。ここで $[M]$ が増すにつれて $R_p/\bar{P}_n$ の値も大きくなり、 $R_p/\bar{P}_n$ はモノマー濃度に依存していることがわかる。また $R_p/\bar{P}_n$ と $[I]$ には直線関係が認められ、(21) 式が成立することが証明された。これらのことから、DAPE の初期反応では退化性連鎖移動により生じるラジカル M^* の再開始を考える必要はないものとする。

図6 $R_p/\bar{P}_n$ と $[I]$ および $[M]$ との関係

4.5 触媒の影響

次に α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤として、開始剤濃度を変化して DAPE の重合を行なった結果を表3に示す。

表3 DAPE の重合 (AIBN)

60°C, ベンゼン中, $[DAPE] = 2.356 \text{ mol/l}$

$(\times 10^{-2} \text{ mol/l})$ [AIBN]	反応 時間 (hr)	収率 (%)	重 合 体			
			分子量 $\bar{M}_n$	重合度 $\bar{P}_n$	窒素含量 (%)	$[RMi]/([RMi] + [Mi])^a)$
30.5	2	2.61	940	4.43	0.93	0.62
15.2	4	3.00	948	4.47	0.79	0.53
7.6	4	2.31	937	4.45	0.71	0.48
3.1	8	2.33	950	4.48	0.59	0.40
1.5	15	2.00	945	4.45	0.47	0.32

a) 重合体に結合している開始剤切片を C_4H_9N として計算した。

これによると DAPE の重合では、重合速度、重合度に対しては開始剤の種類による変化はほとんど認められないことがわかった。そこで桜田、高橋³⁻⁵⁾の方法により、生成ポリマーの分子量と窒素含量から算出した開始剤切片含有重合体と開始剤濃度の関係をプロットすると図7のようになり、開始剤濃度が増加するにつれて、ポリマー中の開始剤切片含有率も増す傾向が見られる。このことから反応初期では有効連鎖移動を考慮する必要があることがわかる。

4.7 反応温度と重合速度の関係

また反応温度 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ で DAPE の重合を行ない、反応時間と収率の関係を求め、重合速度の対数と絶対温度の逆数をプロッ

図 7 開始剤接片含有重合体と開始剤濃度の関係

トすると図 8 に示す直線が得られた。この直線の勾配から見掛けの活性化エネルギーは 20.5 kcal/mol と算出され、通常のビニル重合のそれとかわりはない。

5 結 び

(15) 式より trial and error 法で求めた α_e の値と、(18) 式にしたがい $2d[m]/d[M]_{eff}-1$ と $1/[M]$ をプロットして得られ

図 8 Arrhenius プロット

る直線の勾配より求めた α_e 値とはよい一致をみた。また (15) 式で得た α_e , α および β の値を用いると (21) 式の関係が成立する。以上のことから、仮定した式により DAPE の初期重合反応をうまく説明することができる。

なお、本研究を行なうにあたり、試料ペンタエリスリトールを御供与賜りました日本瓦斯化学工業株式会社に深く感謝の意を表わします。

また、本研究に対し御指導、御批判を賜りました東浦 浩助教授、山本清香講師に厚く感謝致します。