ジアリリデンペンタエリトリットと酢酸ビニルの共重合におけるゲル化^{*1}

(昭和45年3月4日受理)

大内 辰郎・尾田 智・大岩 正芳^{*2}

2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として 60°C でジアリリデンペンタエリトリット (DAPE) と酢酸ビニルの共重合を行ない、ジアリリデン化合物の共重合における橋架け反応およびゲル化について検討した結果、次のことが明らかになった。

- 1) DAPE の仕込みモル比が増加し、モノマー濃度が低下するにつれてゲル化点における共重合体の収率が高くなる。
- 2) DAPE の仕込みモル比およびモノマー濃度が大きくなるにつれて、橋架けの割合は増加し、環化が抑制される。
- 3) 高分子主鎖長は DAPE の仕込みモル比が増加するにつれて小さくなるが、モノマー濃度による依存性は認められない。
- 4) モノマー濃度が低下し、また DAPE の仕込みモル比が増加するにつれてゲル化点における架橋指数の値は Charlesby のいう 0.5 から次第に離れて大きくなり、無効な多重架橋が相当起らなければゲル化しない。

1 緒 言

ジビニル化合物の単独重合のゲル化については Flory, Charlesby 以来多くの研究があるが¹⁻⁶⁾、共重合に関するものは少なく、2~3 の報告が見られるのみである⁶⁻⁸⁾。しかし、それらはいずれもジビニルベンゼン-スチレン系のように反応性の等しいモノマー同士の共重合であって、一般的なものでない。

著者らは分子内に二つのアリリデン基を有するジアリリデンペンタエリトリット (DAPE) の重合について研究しており、DAPE の単独重合の橋架け反応におよぼす退化性連鎖移動および環化反応の影響については既に報告した⁹⁾。

そこで、ここでは DAPE と酢酸ビニル (VAc) の共重合を行ない、ジビニル化合物とモノビニル化合物の共重合におけるゲル化の理論式を導き、実験値との比較検討を行なった結果について述べることにする。

2 理論式の誘導

DAPE は分子間に二つの二重結合を有しており、単独重合だけでなく、モノビニル化合物との共重合においても環化および橋架け反応して、収率が大きくなると網目構造の共重合体が生成してゲル化することが考えられる。そこで、以下共重合のゲル化についての理論式を誘導してみる。

2.1 共重合体の分子量

共重合体中のジビニルおよびモノビニル化合物の構造単位を次のようにおくと、共重合体の分子量 $\bar{M}$ および重合度 $\bar{P}$ は式 (1)~(2) で表わすことができる。

*1 本報を「ジアリリデンペンタエリトリットの重合に関する研究 (第 14 報)」とする。

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

- 1) P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 3097 (1941).
- 2) A. Charlesby, *J. Polym. Sci.*, **11**, 513 (1953).
- 3) W. Simpson, T. Holt, *ibid.*, **18**, 335 (1955).
- 4) T. Holt, W. Simpson, *Proc. Roy. Soc., A* **238**, 154 (1956).
- 5) M. Gordon, *J. Chem. Phys.* **22**, 610 (1954).
- 6) L. Minnema, A. J. Staverman, *J. Polym. Sci.*, **29**, 281 (1958).
- 7) B. T. Storey, *ibid.*, **A 3**, 265 (1965).
- 8) M. Gordon, R. J. Roe, *ibid.*, **21**, 27 (1956); **21**, 39 (1956); **21**, 57 (1956); **21**, 75 (1965).
- 9) 大内辰郎, 大岩正芳, 工化, **73**, 2505 (1970).

モノマー	共 重 合 体		
	構 造 単 位		モル分率
	分 子 量	個 数	
ジビニル化合物	$M_{AA'}$	m	$X_{AA'}$
モノビニル化合物	M_V	n	X_V

$$\bar{M} = m M_{AA'} + n M_V \quad (1)$$

$$\bar{P} = m + n \quad (2)$$

(1) および (2) 式から

$$\frac{\bar{M}}{\bar{P}} = \left(\frac{m}{m+n} \right) M_{AA'} + \left(\frac{n}{m+n} \right) M_V$$

$$\bar{P} = \frac{\bar{M}}{\left(\frac{m}{m+n} \right) M_{AA'} + \left(\frac{n}{m+n} \right) M_V}$$

すなわち

$$\bar{P} = \frac{\bar{M}}{X_{AA'} M_{AA'} + X_V M_V} \quad (3)$$

いま共重合体中の DAPE がすべて未反応の二重結合を含有しているものと仮定した時の臭素価を BV_{id} とし、その実測値を BV_{ex} とすると、ポリマー 1 分子中の橋架けおよび環化に用いられる二重結合の平均数は $\bar{P} X_{AA'} (1 - BV_{ex}/BV_{id})$ で表わすことができる。したがって橋架けおよび環化が起こっていない場合には $BV_{ex}/BV_{id} = 1$ となる。またポリマー 1 分子中の橋架けおよび環化に用いられる結合点の数 n_p は次のようになる。

$$n_p = 2 \bar{P} X_{AA'} \left(1 - \frac{BV_{ex}}{BV_{id}} \right) \quad (4)$$

このうち環化による結合点の数 n_p' は n_p の値を収率 $w=0$ へ外挿することにより求めることができる。

$$n_p' = \lim_{w \rightarrow 0} n_p \quad (5)$$

したがってポリマー 1 分子中の橋架け点の数 n' は次式で表わすことができる。

$$n' = n_p - n_p' \quad (6)$$

2.2 高分子主鎖の分子量

また共重合体の橋架け結合を切って得られる高分子主鎖 (Primary Polymer Chain) 中のジビニル化合物の処理物の構造単位の分子量を M_A' 、高分子鎖の分子量および数を $\bar{M}_C$, N とおくと、(7) 式が成立するはずである。

$$\bar{M}_C = \frac{m M_A' + n M_V + \bar{P} X_{AA'} (1 - BV_{ex}/BV_{id}) M_A'}{N} \quad (7)$$

たとえば m 個の DAPE を有する DAPE-モノビニル化合物の共

重合体を酸処理すると、未反応の二重結合を有する DAPE は m 個のアクロレイン (M_A') に、また環化および橋架けをしている DAPE は $\bar{P}X_{AA}(1-BV_{ex}/BV_{id})$ 個のアクロレイン (M_A') となって高分子鎖に残る。

(2) および (7) 式から

$$\bar{M}_C = \frac{(2-BV_{ex}/BV_{id})mM_A' + nM_V}{N} \quad (7)'$$

さらに式 (3) および (7) を組合わせることにより (8) 式が誘導される。

$$\frac{\bar{M}_C}{\bar{P}} = \frac{1}{N} \left\{ \left(2 - \frac{BV_{ex}}{BV_{id}} \right) \left(\frac{m}{m+n} \right) M_A' + \left(\frac{n}{m+n} \right) M_V \right\}$$

$$N = \frac{\bar{P}}{\bar{M}_C} \left\{ \left(2 - \frac{BV_{ex}}{BV_{id}} \right) X_{AA} M_A' + X_V M_V \right\} \quad (8)$$

いま、鎖当りの橋架け点の数を架橋指数 $r^{(10)}$ で示すと

$$r = \frac{n'}{N} \quad (9)$$

となる。したがって式 (6), (8) および (9) を用いて r の値を算出することができる。

3 実 験

DAPE は既報¹¹⁾と同様の方法で合成し、またモノマーの VAc, 開始剤の 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) および溶媒のベンゼンはいずれも市販品を常法により精製して用いた。

共重合は通常の封管法にしたがって 60°C で静置下に行なった。所定の反応時間後、開封して多量のシクロヘキサン中に投入して得た共重合体はさらにベンゼン-シクロヘキサン系で再沈殿し、減圧乾燥して分析用試料とした。

また生成重合体の組成は初期重合と同様の方法により決定し¹²⁾、また不飽和度 (BV_{ex}/BV_{id}) はクノッブ法¹³⁾により求めた臭素価 (BV) および共重合体組成から算出した。

また生成共重合体およびそれを塩酸で処理して⁹⁾得た高分子主鎖の分子量は、いずれも蒸気圧分子量測定装置 (Hewlett Packard 製 302 型) を用いてベンゼンを溶媒とし、37°C で測定した。

なおゲル化点はベンゼンを溶媒として生成共重合体のソックスレー抽出を一昼夜行ない、不溶部を秤量することにより決定した。

4 結果および考察

4.1 ゲル化におよぼすモノマー組成および濃度の影響

重合時間と共重合体の収率の関係をプロットして、ベンゼンに不溶な三次元網目構造のポリマーが生成し始める収率を求めて、単量体の組成および濃度との関係を示すと表 1 のようになった。これより、DAPE の仕込みモル比が大きくなるにつれてゲル化点における収率が增加しており、通常のジビニル-モノビニル系と異なる特異な傾向が見られた。これは後述するように、この系に

表 1 ゲル化点

	単 量 体		ゲル化点 (%)
	[DAPE]/[VAc] モル比	濃 度 (mol/l)	
塊状重合	1.00	7.00	18.2
	0.60	7.67	17.2
	0.33	8.50	15.8
溶液重合	0.33	4.35	19.3
	0.33	3.48	25.1
	0.33	2.89	34.0

図 1 単量体組成とゲル化点における収率の関係 (塊状重合)

において生成する共重合体中には相当量の DAPE が含有されており、退化性連鎖移動により鎖長が大きくなり、DAPE の仕込み組成が多くなるにつれてゲル化が遅れるものと考えられる。しかし図 1 にプロットするように、DAPE の仕込み組成が非常に小さいところでは当然のことではあるが、ゲル化の遅れがみられ、モノマー中の DAPE のモル分率の値が 0.1 付近で極小値をもっていることがわかった。

一方、溶液重合ではモノマー濃度が低下するにつれて、ゲル化点における収率が大きくなる傾向が見られた。これは溶媒による希釈で環化が促進されるためであると思われる。

4.2 共重合体組成および不飽和度におよぼす収率の影響

DAPE と VAc の仕込みモル比を 0.33 の一定に保ち、ベンゼンを溶媒として濃度変化させた場合の収率と不飽和度の関係をプロットすると図 2 のようになり、モノマー濃度が低下するにつれ

図 2 収率と不飽和度の関係

[DAPE]/[VAc]=0.33

[DAPE+VAc]=8.50 mol/l (○), 4.35 mol/l (◐), 3.48 mol/l (●), 2.89 mol/l (⊗), ゲル化点 (⊗)

10) 大岩正芳, “反応速度計算法”, 朝倉書店 (1962).

11) 大内辰郎, 大岩正芳, 工化, 72, 746 (1969).

12) 大内辰郎, 山本清香, 赤尾義輝, 中岡義明, 大岩正芳, 工化, 71, 1078 (1968).

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

図3 収率と共重合体組成および不飽和度の関係
[DAPE]/[VAc]=0.33 (○), 0.60 (◐), 1.00 (●), ゲル化点 (⊗)

て収率0における不飽和度の値は減少しており、ベンゼンによる希釈で環化が促進されることが明らかである。また不飽和度は収率の増加とともに直線的に低下しており、その勾配はモノマー濃度が増加するにつれて僅かながら大きくなる傾向が見られ、橋架けの割合が増加しているものと思われる。

なおモノマー濃度を変化しても生成共重合体の組成には変化は認められなかった。

また DAPE と VAc の仕込みモル比を種々変化して塊状重合した場合、収率と共重合体組成および不飽和度の関係をプロットすると図3のようになり、いずれの仕込み組成においても共重合体中の DAPE のモル分率および不飽和度は収率が増加するにつれて低下することがわかった。また不飽和度に対する収率の依存度は DAPE の仕込みモル比が増加するにつれて少しずつ大きくなっており、DAPE モノマーの増加により橋架けが促進されているものと思われる。

4.3 共重合体および高分子主鎖の分子量におよぼすモノマー組成および濃度の影響

DAPE と VAc の仕込みモル比を 0.33 の一定に保って、モノマー濃度を種々変化すると図4のようになり、ゲル化点における分子量はあまり大きなものでないことがわかる。また共重合体の分子量は収率の増加にしたがって当然のことではあるが大きくなっており、モノマー濃度が大きくなる程その傾向が強くなり見られた。またゲル化点における分子量もモノマー濃度の増加にしたがい、少しずつ大きくなることがわかった。

なお高分子鎖長はモノマー濃度および収率のいずれにも依存せず、ほぼ一定であることが明らかである。

一方、塊状重合においてモノマー組成を変化させた場合の収率と共重合体および高分子鎖長の分子量の関係をプロットすると図5のようになり、収率および DAPE の仕込みモル比が増すと共重合体の分子量は急激に大きくなってゲル化することがわかった。またゲル化点における共重合体の分子量は DAPE の仕込みモル比が増加するにつれて低下する傾向が見られる。

なお高分子主鎖の分子量は DAPE の仕込みモル比が増加するにつれて大きくなるが、収率による影響はほとんど認められなかった。

図4 収率と共重合体および高分子主鎖の分子量の関係

[DAPE]/[VAc]=0.33
[DAPE+VAc]=8.50 mol/l (○), 4.35 mol/l (◐), 3.48 mol/l (●), 2.89 mol/l (⊗), ゲル化点 (⊗)

図5 収率と共重合体および高分子主鎖の分子量の関係
[DAPE]/[VAc]=0.33 (○), 0.60 (◐), 1.00 (●), ゲル化点 (⊗)

4.4 収率と共重合体の橋架けおよび環化の結合点の関係 前述した理論にしたがってこれらの実験結果を解析した。

まず(4)式を用いて橋架けおよび環化による結合点の数 n_p の値を計算し、収率との関係を図6~7に示す。これより、収率が増すにつれて n_p 値は著しく増加し、また仕込み組成が一定の場合にはモノマー濃度が低下するにつれて収率0における n_p の値、すなわち環化による結合点の数 n_p' の値は大きくなることわかる。

一方、塊状重合においては DAPE の仕込みモル比が増加するにつれて n_p' 値は小さくなる傾向が見られ、共重合体中に VAc が入ることにより環化が促進することが確認された。また DAPE

図 6 収率と共重合体の橋架けおよび環化の結合点との関係

[DAPE]/[VAc]=0.33
 [DAPE+VAc]=8.50 mol/l (○), 4.35 mol/l (◐), 3.48 mol/l (●)
 2.89 mol/l (⊗), ゲル化点 (⊗)

図 7 収率と共重合体の橋架けおよび環化の結合点との関係

[DAPE]/[VAc]=0.33 (○), 0.60 (◐), 1.00 (●), ゲル化点 (⊗)

の仕込みモル比が増加するにつれて、橋架け点の数に対する収率の依存性が大きくなることが明らかである。

4.5 架橋指数におよぼすモノマー組成および濃度の影響

また式 (6) および (8) の関係を用いて共重合体 1 分子中の橋架け点の数 n' および鎖の数 N の値を算出し、さらにこれらの値を (9) 式に代入して架橋指数 γ の値を求めて、収率との関係を図 8~9 にプロットした。これより、同じ収率でもモノマー濃度が高くなるにつれて γ 値は大きくなり、またモノマー濃度が低

図 8 収率と架橋指数の関係

[DAPE]/[VAc]=0.33
 [DAPE+VAc]=8.50 mol/l (○), 4.35 mol/l (◐), 3.48 mol/l (●)
 2.89 mol/l (⊗), ゲル化点 (⊗)

図 9 収率と架橋指数の関係

[DAPE]/[VAc]=0.33 (○), 0.60 (◐), 1.00 (●), ゲル化点 (⊗)

下するにつれてゲル化点における架橋指数 γ_g の値は Charlesby⁵⁾ のいう 0.5 から次第に離れて大きくなり、分子内の無効な多重架橋が相当起らなければゲル化しないことがわかった。

一方、塊状重合においては、 γ_g の値は DAPE の仕込みモル比が増加するにつれて 0.5 よりも次第に大きくなっており、多重架橋して始めてゲル化するという傾向が見られた。これは DAPE-VAc 系のような鎖長の非常に小さい共重合体のみで見られる特異な現象といえる。

以上の結果、DAPE と VAc の共重合においては DAPE の仕込みモル比が増加し、またモノマー濃度が低下するとゲル化点における架橋指数の値は 0.5 より次第に大きくなり、多重架橋の割合が増して始めてゲル化することがわかった。