ジアリリデンペンタエリトリットとアクリロニトリルおよびメタクリル酸メチルとの共重合におけるゲル化^{*2}

(昭和45年3月4日受理)

大内辰郎・辰井広行・峰松 剛・大岩正芳^{*2}

ジアリリデンペンタエリトリット (DAPE) とアクリロニトリル (AN) およびメタクリル酸メチル (MMA) との共重合を橋架けおよび環化反応の観点から検討した結果、次のことが明らかになった。

- 1) DAPE の仕込みモル比およびモノマー濃度が減少するにつれてゲル化の遅れが見られる。
- 2) AN あるいは MMA の仕込みモル比およびモノマー濃度が増加すると橋架けは促進され、環化は抑制される。
- 3) DAPE の仕込みモル比が増加するにつれて両系ともに一次高分子鎖長が短くなるが、DAPE-MMA 系の鎖長はモノマー濃度が減少するにつれて少しずつ低下するのに対し、DAPE-AN 系の鎖長はモノマー濃度による依存性がなく一定である。
- 4) モノマー濃度が低下し、また DAPE の仕込みモル比が減少するにつれて、ゲル化点における架橋指数の値は 0.5 から離れて次第に大きくなる。

1 緒 言

前報において、架橋および環化反応の観点から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を誘導して、ジアリリデンペンタエリトリット (DAPE) と酢酸ビニル (VAc) の共重合のゲル化を解析した¹⁾。ところが DAPE-VAc 系は生成ポリマーの鎖長が非常に小さい特殊な系であり、理論の一般性が問題となった。そこで本報ではコモノマーとしてアクリロニトリル (AN) およびメタクリル酸メチル (MMA) を選んで DAPE との共重合を行ない、これら三つの共重合系におけるゲル化について総括的な検討を加えた。

なお DAPE-スチレン系においてはゲル化の非常な遅れがみられ、モノマーの共重合性がゲル化に非常な影響を与えることを知ったが、それについてはここでは詳しく述べないことにする。

2 実 験

重合は通常の封管法により 60°C の恒温槽中で行なった。生成重合体の分離および組成の決定は初期反応と同様の方法²⁾で行ない、また不飽和度はクノッブ法³⁾より求めた臭素価および共重合体組成から算出した。

なお共重合体およびそれを酸処理して得られる高分子主鎖の分子量は蒸気圧測定装置 (Hewlett Packard 製 302 型) を用い、DAPE-AN 系ではジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒として 65°C で、また DAPE-MMA 系ではベンゼンを溶媒として 37°C でそれぞれ測定した。

またゲル化点は DAPE-AN 系では DMF を溶媒としてオイルバス中で、また DAPE-MMA 系ではベンゼン

を溶媒としてソックスレー抽出器中で、それぞれ生成共重合体の煮沸還流を 1 昼夜行なった後、不溶部を秤量して決定した。

3 結果および考察

3.1 ゲル化におよぼすモノマー組成および濃度の影響

DAPE と MMA の共重合を 60°C で行ない、重合時間と収率の関係を図 1 および 2 にプロットした。図 2 ではゲル化点付近で著しい重合速度の増加が見られ、ゲル効果が認められた。

また DAPE-AN 系においても同様の傾向が見られ、ゲル化点における共重合体の収率とモノマー組成および濃度との関係を図 3~4 にまとめて示した。

モノマー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ゲル化点における収率は大きくなり、ゲル化の遅れが見られた。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考える。

また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、両重合系ともにゲル化が促進されていることがわかる。これは DAPE-VAc 系と異なっており、DAPE と AN および MMA との共重合において得られるポリマーの鎖長が DAPE-VAc ポリマーのそれに較べて大きいことが推察される。

図 1 重合時間と収率と関係 (60°C, DAPE-MMA の溶液重合)
[DAPE]/[MMA]=1.00, [DAPE+MMA]=6.72 mol/l (○), 4.49 mol/l (●), 3.74 mol/l (◐), 2.49 mol/l (●), ゲル化点 (⊗)

^{*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 15 報)」とする。

^{*2} Tatsuro OUCHI, Hiroyuki TATSUI, Tsuyoshi MINEMATSU, 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, 尾田 智, 大岩正芳, 工化, 73, 2515 (1970)。

2) 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)。

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

図 2 重合時間と収率の関係
(60°C, DAPE-MMA の塊状重合)

[DAPE]/[MMA]=1.00 (○), 0.67 (◐), 0.33 (●), ゲル化点 (⊗)

図 3 モノマー濃度とゲル化点における収率の関係
(DAPE-AN の溶液重合)
60°C, [DAPE]/[AN]=0.94

図 4 モノマー組成とゲル化点における収率の関係
(60°C, DAPE-AN の塊状重合)

3.2 共重合体組成および不飽和度におよぼす収率の影響

DAPE とモノマーの仕込みモル比を一定に保ち、モノマー濃度を種々変化して収率と不飽和度の関係をプロットすると図 5~6 のようになり、両系ともにモノマー濃度が低下するにつれて環化が促進され、また橋かけ反応が抑制されることを知った。なお共重合体組成はモノマー濃度の影響を受けないこともわかった。

図 5 収率と不飽和度の関係 (DAPE-AN)

[DAPE]/[AN]=0.94, [DAPE+AN]=7.84 mol/l (○), 5.89 mol/l (◐), 4.71 mol/l (●), 3.93 mol/l (●), ゲル化点 (⊗)

図 6 収率と不飽和度の関係 (DAPE-MMA)

[DAPE]/[MMA]=1.00, [DAPE+MMA]=6.72 mol/l (○), 4.49 mol/l (◐), 3.74 mol/l (●), 2.49 mol/l (●), ゲル化点 (⊗)

また塊状重合においてモノマーの仕込みモル比を変化して、収率と共重合体の組成および不飽和度の関係を示すと図 7~8 のようになり、DAPE の仕込みモル比および収率の増加にしたがい、共重合体中の DAPE のモル分率が増加することがわかった。これはこれらの系におけるモノマー反応性比から当然考えられることである²⁾。また両系の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 DAPE の仕込みモル比が増加するに

図 7 収率と共重合体組成および不飽和度の関係
(DAPE-AN, 塊状重合)

[DAPE]/[AN]=0.94 (○), 0.55 (◐), 0.29 (●), ゲル化点 (⊗)

図 8 収率と共重合体組成および不飽和度の関係 (DAPE-MMA, 塊状重合)

[DAPE]/[MMA]=1.00 (○), 0.67 (◐), 0.33 (●), ゲル化点 (⊗)

つれて大きくなっており, DAPE-VAc 系と同様, DAPE の増加により橋架け反応が促進されることがわかった。

3・3 共重合体および高分子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 とコモノマーの仕込みモル比を一定に保ち, モノマー濃度を変化させて得られた共重合体および高分子主鎖の分子量と収率の関係をプロットすると図 9~10 のようになり, 両系で得られる分子量は DAPE-VAc 系のそれに較べて大きく, 各共重合におけるモノマー反応性比の違いが相当影響していることを知った。また収率に対する共重合体分子量の増加の割合はモノマー濃度が増加するにつれて大きくなるが, ゲル化点における共重合体の分

図 9 収率と共重合体および高分子主鎖の分子量の関係 (DAPE-AN)

[DAPE]/[AN]=9.4, [DAPE+AN]=7.84 mol/l (○), 5.89 mol/l (◐), 4.71 mol/l (●), 3.93 mol/l (●), ゲル化点 (⊗)

図 10 収率と共重合体および高分子主鎖の分子量の関係 (DAPE-MMA)

[DAPE]/[MMA]=1.00, [DAPE+MMA]=6.72 mol/l (○), 4.49 mol/l (◐), 3.74 mol/l (●), 2.49 mol/l (●), ゲル化点 (⊗)

子量は逆にモノマー濃度が増加するにつれて減少することがわかった。

また DAPE-MMA 系の鎖長はモノマー濃度が減少するにつれて少しづつ低下しているのに対し, DAPE-AN 系の鎖長は DAPE-VAc 系と同じくモノマー濃度による影響は認められず, 一定であることがわかった。

一方, 塊状重合においてはモノマー組成を種々変化して, 収率と共重合体および高分子主鎖の分子量の関係をプロットすると図 11~12 のようになり, DAPE の仕込みモル比が増すにつれて共重合体および高分子鎖の分子量ともに低下しており, DAPE のアリリデン基による退化性連鎖移動が相当影響していることが明らかである。

3・4 収率と共重合体の橋架けおよび環化の結合点の関係

以上の結果を前報の理論にしたがって解析した。

図 11 収率と共重合体および高分子主鎖の分子量の関係 (DAPE-AN, 塊状重合)

[DAPE]/[AN]=0.94 (○), 0.55 (◐), 0.29 (●), ゲル化点 (⊗)

図 12 収率と共重合体および高分子主鎖の分子量の関係 (DAPE-MMA, 塊状重合)

[DAPE]/[MMA]=1.00 (○), 0.67 (◐), 0.33 (●), ゲル化点 (⊗)

まず橋架けおよび環化による結合点の和 n_p の値を求めて、収率との関係を図 13~14 (DAPE-AN) および図 15~16 (DAPE-MMA) にプロットした。当然のことではあるが、収率が増すにしたがって n_p 値は増加しており、また両系ともに仕込み組成が一定の時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' の値が増加していることがわかる。

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両系の n_p' 値はともに増大しており、共重合体中のモノマーが入ることにより環化が促進されることが明らかである。また環化の割合は $AN > MMA > VAc$ の順に大きくなっており、鎖長がこれに影響していることが考えられる。なお DAPE の仕込みモル比が増加するにつれて橋架けが増加しており、当然のことといえよう。

図 13 収率と共重合体の橋架けおよび環化の結合点の関係 (DAPE-AN)

[DAPE]/[AN]=0.94, [DAPE+AN]=7.84 mol/l (○), 5.89 mol/l (◐), 4.71 mol/l (●), 3.93 mol/l (⊗), ゲル化点 (⊗)

図 14 収率と共重合体の橋架けおよび環化の結合点の関係 (DAPE-AN, 塊状重合)

[DAPE]/[AN]=0.94 (○), 0.55 (◐), 0.29 (●), ゲル化点 (⊗)

図 15 収率と共重合体の橋架けおよび環化の結合点の関係 (DAPE-MMA)

[DAPE]/[MMA]=1.00, [DAPE+MMA]=6.72 mol/l (○), 4.49 mol/l (◐), 3.74 mol/l (●), 2.49 mol/l (⊗)

図 16 収率と共重合体の橋架けおよび環化の結合点の関係 (DAPE-MMA, 塊状重合)

[DAPE]/[MMA]=1.00 (○), 0.67 (◐), 0.33 (●), ゲル化点 (⊗)

3.5 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、さらに鎖当りの橋架け点の数、すなわち架橋指数 r の値を求めて、収率との関係を図 17~18 (DAPE-AN) および図 19~20 (DAPE-MMA) にプロットした。これによると、両系と

図 17 収率と架橋指数の関係 (DAPE-AN)

[DAPE]/[AN]=0.94, [DAPE+AN]=7.84 mol/l (○), 5.89 mol/l (●), 4.71 mol/l (◐), 3.93 mol/l (◑), ゲル化点 (⊗)

図 18 収率と架橋指数の関係 (DAPE-AN, 塊状重合)

[DAPE]/[AN]=0.94 (○), 0.55 (◐), 0.29 (●), ゲル化点 (⊗)

もにモノマー濃度および DAPE の仕込みモル分率が増加するにつれて, γ 値の収率に対する依存度が大きくなっており, 溶媒による希釈効果および共重合体組成が γ 値に大いに影響していることがわかる。

また DAPE とモノマーの仕込みモル比が一定の場合, ゲル化点における架橋指数 γ_g とモノマー濃度の関係をプロットすると図 21 のようになり, 両系ともにモノマー濃度が低下すると γ_g の値が増加しており, 有効な分子間の橋架け反応以外に無効な分子間の橋架けが多量に起こらなければゲル化しないことを知った。なお DAPE-AN 系の γ_g 値が DAPE-MMA 系のそれよりも大きい理由の一つに, DAPE-AN の共重合体の高分子鎖長の方が DAPE-MMA のそれよりも大きいために, 共重合体中のペン

図 19 収率と架橋指数の関係 (DAPE-MMA)

[DAPE]/[MMA]=1.00, [DAPE+MMA]=6.72 mol/l (○), 4.49 mol/l (◐), 3.74 mol/l (●), 2.49 mol/l (◑), ゲル化点 (⊗)

図 20 収率と架橋指数の関係 (DAPE-MMA, 塊状重合)

[DAPE]/[MMA]=1.00 (○), 0.67 (◐), 0.33 (●), ゲル化点 (⊗)

図 21 モノマー濃度とゲル化点における架橋指数の関係

●: [DAPE]/[AN]=0.94, ○: [DAPE]/[MMA]=1.00

図 22 モノマー組成とゲル化点における架橋指数の関係
(塊状重合)

ダントなアリリデン基が free となって、立体障害が緩和されることがあげられる。

一方、塊状重合におけるモノマー組成と r_0 の関係をプロットすると図 22 のようになり、 r_0 は DAPE-AN > DAPE-MMA > DAPE-VAc の順に低下しており、また DAPE-VAc 系では DAPE の仕込みモル比が増すにつれて r_0 も増加するという特異現象が見られたが、DAPE-AN, MMA 系では予想したように逆の傾向が認められた。このことも各系における高分子鎖長および共重合性の違いを考慮すれば理解できる。

以上の結果、前報で求めた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が DAPE-VAc 以外の系にも適用できることを知った。

カルバミン酸ベンジル類とホルムアルデヒドとの反応生成物^{*1}

(昭和 45 年 5 月 8 日 受理)

竹内 茂弥^{*2}・木下 雅悦^{*3}・黄 慶雲^{*4}・井本 稔^{*3}

塩基および酸触媒を用いてカルバミン酸ベンジル類とホルムアルデヒドとの反応を行なった。塩基触媒ではおのおののモノメチロール体を単離し、酸触媒ではその二量体を得た。生成物は元素分析、IR および NMR によってその構造を確認した。また、カルバミン酸ベンジルのモノメチロール体は、酸触媒下でカルバミン酸ベンジルと縮合反応により *N, N'*-メチレンビス(カルバミン酸ベンジル) 酸ベンジルとなることより、付加縮合による反応経路が認められた。

1 緒 言

カルバミン酸ベンジル (以下 BC と略記) とホルムアルデヒド (以下 F と略記) との反応に関しては、わずかに垣内¹⁾が磷酸触媒下で *N, N'*-メチレンビス(カルバミン酸ベンジル) を得た報告と、著者らが前報²⁾で、塩基性触媒下での BC と F との初期反応について報告しているだけである。

本報では、BC と F との反応よりモノメチロール体を得、また BC と F との反応の塩基性触媒下での置換基効果測定の試料とするために、*p*-置換カルバミン酸ベンジル類 (以下 *p*-XBC と略記) を合成し、おのおののモノメチロール体とその二量体を得てその

構造を元素分析、IR, NMR により確認したことについて報告する。また、BC と F とがつぎの反応経路で付加縮合することとも BC とモノメチロール体との反応で二量体を得たことにより確認された。

2 実験と結果

2・1 試 料

原料のカルバミン酸エチルはベンゼンで 2 回再結晶し、ベンジラルアルコールは減圧蒸留して用いた。*p*-クロルベンジラルアルコール、*p*-ブロムベンジラルアルコールは、おのおの *p*-ジクロルベンゼン、*p*-ジブロムベンゼンより、グリニャール反応を経て合成し、

*1 本報を「ホルムアルデヒド系樹脂に関する研究(第 96 報)」とする。前報は、竹内、木下、黄、井本、工化、72, 1362 (1969)。

*2 Shigeya TAKEUCHI 富山大学教育学部：富山市五福。

*3 Masayoshi KINOSHITA, Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部：大阪市住吉区杉本町。

*4 Chingyun HUANG 日本瓦斯化学工業(株) 大阪研究所：尼崎市長洲西通。

1) 直川、石井、垣内、工化、66, 514 (1963)。

2) 竹内、木下、黄、井本、工化、72, 1362 (1969)。