アクリル酸トリニトロペンタエリトリットとスチレン およびメタクリル酸メチルとの共重合

(昭和 44 年 10 月 17 日 受理)

山下 忠孝・守屋 雅文*

1 緒 言

最近ロケット推進薬の分野において、有効酸素含有高分子を利用して、燃焼性能を向上させようとする試みがなされている。例えば有効酸素として、ニトロ基^{1,2)}、硝酸エステル基³⁾およびフッ素⁴⁾などを含むポリアクリル酸エステルおよびポリメタクリル酸エステルが研究されてきた。著者らもすでにモノ硝酸エステル基を含むモノマーとして、アルキレングリコールニトラートアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの単独重合⁵⁾および共重合⁶⁾を研究してきた。また 3 個の硝酸エステル基を含むモノマーであるアクリル酸トリニトロペンタエリトリット (Petrin A) の合成と重合に関しては特許文献には詳細な記述がない⁷⁾。著者らは前報において⁸⁾、Petrin A の合成および単独重合挙動に関する報告を行なった。本報では Petrin A とスチレンおよびメタクリル酸メチルとの共重合を行ない、若干の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

Petrin A は前報と同様に合成し⁸⁾、メタノールから 2 回再結晶したものを使用した (mp 77~78°C)。

スチレン (St) は市販品を希水酸化ナトリウム溶液で洗浄し、十分水洗して、無水塩化カルシウムで脱水乾燥し、減圧蒸留を行なって、55°C/33 mmHg の留分を使用した。

メタクリル酸メチル (MMA) は市販品を水蒸気蒸留に付した後、希水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、水洗して、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥し、減圧蒸留を行ない、46°C/100 mmHg の留分を使用した。

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) はエタノールより 2 回再結晶したものをを用いた。

アセトンおよびメタノールなどの溶剤は常法どおり精製、蒸留して用いた。

2.2 重合方法

Petrin A, St あるいは MMA, および AIBN (1 mol%) をアセトンに溶解して、全容を 2 mol/l (No. 1~No. 6, No. 1'~No. 5'), 1.5 mol/l (No. 7 と No. 8, No. 6') とし、常法で洗浄した重合管に入れ、窒素置換、減圧脱気の操作をくり返し、最後に減圧下で溶封し 60°C に保った。所定時間後封管内容物を大量の熱メタノール中に投入して生成した重合体を沈殿させ、ろ過後さらに熱メタノールにて洗浄し、Petrin A-St 系では乾燥後重量法により収量を求めた。Petrin A-MMA 系ではさらにアセトン-熱メタノールで再沈殿し行なった後、乾燥後収量を求めた。得られた共重合体の組成は素素分析から決定した。モノマー反応性比、 r_1 および r_2 の値は、Petrin A-St 系では Fineman-Ross の方法⁹⁾ (F.R. 法) で、Petrin A-MMA 系では F.R. 法と重合率が高いので Mayo-Lewis の積分法¹⁰⁾ (M.L. 法) によっても求めた。

2.3 生成共重合体の分析

2.3.1 粘度の測定 メチルエチルケトンに溶媒とし、オストワルド粘度計を用い、30°C で測定した。

2.3.2 示差熱分析 (DTA) 生成コポリマー約 10 mg を島津 DT 10 型示差熱分析装置を用いて、感度 50 または 100 μ V、温度上昇速度 10°C/min の条件で分析を行なった。

3 結果と考察

図 1 には Petrin A-St 系のコポリマー (表 1 中の No. 1 サンプル) の IR スペクトルを示したが、1743 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)、1650 cm^{-1} と 1273 cm^{-1} (ν_{NO_2}) 付近に Petrin A に基づく吸収と、3000~3050 cm^{-1} 、1494 cm^{-1} 、1025 cm^{-1} および 695 cm^{-1} 付近にスチレンに基づく吸収が現われ、これら 2 種のモノマーは明らかに共重合していることがわかる。Petrin A-St 系および Petrin A-MMA 系で得られたコポリマーの分解温度は、示差熱分析により約 200~215°C であった。

図 1 Petrin A-St 系コポリマー*の IR スペクトル

* 表 1 中の No.1 のコポリマー、KBr 法

*1 Tadataka YAMASHITA, Masafumi MORIYA 東洋大学工学部応用化学科：埼玉県川越市鯨井中野台。

1) A. Tanaka, K. Sasaki, Y. Hozumi, O. Hashimoto, *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 1787 (1964).

2) K. Takahashi, S. Abe, K. Namba, *J. Appl. Polymer Sci.*, 12, 1683 (1968).

3) N. S. Marans, R. P. Zelinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5330 (1950).

4) 山下忠孝, 笠間恒雄, 清水治昭, 佐野正勝, 工業火薬協会誌, 30, 157 (1969).

5) 守屋雅文, 山下忠孝, 高分子化学, 26, 587 (1969).

6) M. Moriya, T. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 208 (1970).

7) R. F. Preckel, U. S. P., 3116597 (1964); *Chem. Abst.*, 60, 7865 (1964).

8) 山下忠孝, 守屋雅文, 工業火薬協会誌, 30, 153 (1969).

9) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, 5, 269 (1950).

10) F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1594 (1944).

表1 Petrin A (M_2) と St (M_1) および MMA (M_1') との共重合結果 (60°C)

モノマー	モノマー中の M_2 のモル分率	重合時間 (min)	重合率 (%)	コポリマーのN分析値 (%)	コポリマー中の m_2 のモル分率	コポリマーの $[\eta]$
St(M_1)-Petrin A (M_2)						
No. 1	0.100	900	7.32	4.01	0.126	
2	0.200	192	1.98	7.16	0.285	
3	0.298	192	2.58	8.57	0.387	
4	0.400	192	5.32	8.89	0.414	
5	0.500	187	13.57	9.59	0.480	
6	0.599	187	16.51	10.16	0.541	
7	0.698	180	5.85	10.46	0.577	
8	0.802	180	10.57	11.02	0.650	
MMA(M_1')-Petrin A (M_2)						
No. 1'	0.100	90	11.44	2.45	0.067	0.320
2'	0.200	90	10.64	4.98	0.162	0.334
3'	0.300	90	14.20	5.48	0.185	
4'	0.500	90	22.18	8.27	0.346	0.785
5'	0.601	90	28.30	9.25	0.437	
6'	0.799	80	16.25	11.09	0.651	0.578

表1には Petrin A (M_2) と St (M_1) および MMA (M_1') との共重合結果とともに極限粘度 ($[\eta]$) を示したが, St, MMA の結果から, それぞれの系におけるモノマー反応性比, r_1 および r_2 の値を表2に示した。

図2と図3 (F.R. 法より求めた r_1 と r_2 値から) にはこれらの r_1 および r_2 値より計算した共重合組成曲線と実験値との合

表2 Petrin A (M_2) と St および MMA との共重合におけるモノマー反応性比

M_1	M_2	r_1	r_2	$1/r_2$
St	Petrin A	0.38	0.26	3.85
MMA	Petrin A (F.R. 法)	1.50	0.39	2.56
MMA	Petrin A (M.L. 法)	1.60 ± 0.07	0.31 ± 0.02	3.23

図2 Petrin A (M_2) と St (M_1) との共重合

○: 実験値, —: 計算曲線

図3 Petrin A (M_2) と MMA (M_1) との共重合○: 実験値, —: 計算曲線 (F.R. 法の r_1, r_2 値より)表3 St (M_1) と種々のアクリル酸アルキル (M_2) との共重合パラメーター (60°C)

アルキル基の種類	r_1	r_2	$1/r_1$	$r_1 \times r_2$	Q_2	e_2	文献
C_2H_5	0.77	0.17	1.30	0.131	0.42	0.62	11
$n-C_4H_9$	0.82	0.21	1.22	0.172	0.43	0.53	12
$CH_3CH_2ONO_2$	0.48	0.08	2.08	0.038	0.49	1.00	6
$CH_2CH(NO_2)CH_2CH_3$	0.58	0.115	1.72	0.067	0.47	0.85	1
CH_2CH_2Cl	0.43	0.12	2.33	0.052	0.58	0.93	11
CH_2CH_2CN	0.40	0.13	2.50	0.052	0.63	0.92	11
$CH_2C(CH_2ONO_2)_3$	0.38	0.26	2.63	0.099	0.78	0.72	

致性を示した。

表2の $1/r_2$ の値より末端が Petrin A である生長ラジカルに対する反応性は MMA よりも St の方が大きいことがわかる。表3に数種のアクリレートモノマーと St との共重合結果から求められたモノマー反応性比と Q, e 値を示した。

表3の $r_1 \times r_2$ 値, また図2の共重合組成曲線より, Petrin A と St との共重合では交互共重合性の高いコポリマーの生成することがわかる。また同じような傾向は表3において, 電子吸引性の大きい Cl, CN, NO_2 , ONO_2 基をエステル側鎖中に含むアクリレートモノマー (M_2) と St (M_1) との共重合でも認められる。

Petrin A の大きい $1/r_1$ の値 (2.63) は, 大津らがアルキルアクリレートはポリスチレンラジカルの攻撃に対し, その相対反応性 ($1/r_1$) はアルキル基の極性に支配され, 立体効果には依存しないことを報告している¹¹⁾, 電子吸引性の大きい硝酸エステル基を含むアルキル基の極性効果が大きいと理解される。

11) T. Otsu, T. Ito, T. Fukumizu, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 2257 (1966).

12) "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 1, Interscience, New York (1964) p. 246.