ために、無次元パラメータの挙動をこの α と重合率 C から定量的に考察し、そのさい実験系の開始剤効率 ε が0.21~0.43でかなり低いこと、一方停止反応機構は再結合が主であるとする方が実験系の特に重合度分布により近いモデル計算値が得られること、また、AIBNの分解速度定数 k_d はこの系でBamfordらによる

値 6.22×10^{-4} (1/min) (60°C) が適用しうるなどが得られる。

最後に本研究にて、いろいろの御助言をいただきました岩佐芳典氏(住友ベークライト(株))および実験にいろいろと御協力していただきました野末純君(日本ペイント(株))に感謝します。(1966年5月, 第15回高分子年次大会発表)

ジアリリデンペンタエリトリットと無水マレイン酸の共重合^{*1}

(昭和44年10月14日受理)

大内 辰郎・大岩 正芳^{*2}

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トリット(DAPE)と無水マレイン酸(Manh)の共重合を種々の条件下で検討し、反応したアリリデン基とManhの官能基の比はほぼ等しくなるが、モノマーの仕込み組成および濃度によっても多少変化することを見出した。また重合速度は仕込みモル比 $[DAPE]/[Manh]$ の値が0.5の時最大となり、またUVスペクトルからも錯合体の形成が推察された。

そこでアリリデン基とManhの間で生成した電荷移動錯合体とアリリデンおよびManhの三元的共重合を考えて、動力学的解析を行ない、それらの官能基の反応性比として

$$\begin{aligned} r_{1c}K &= 0.76, & r_{2c}K &= 0.055 \\ r_1 &= 0.08, & r_2 &= 0.03 \end{aligned}$$

なる値を算出した。ここで K は錯合体生成の平衡定数である。

1 緒 言

無水マレイン酸(Manh)は種々のビニルモノマーとの間で交互共重合体を生成することが知られており、種々の特異な現象が数多く報告されている¹⁻¹⁰⁾。しかし交互共重合体の生成機構についての考え方はPriceの極性相互作用、すなわちManhが極めて強い電子欠乏型モノマーであるので、電子供与型モノマーとの間に極性相互作用を生じ、遷移状態のエネルギーがそれだけ低くなり、交互共重合体を生成するという考え方¹⁻⁴⁾、WallingのAcceptor型のManhとDonor型のモノマー間で電荷移動錯合体(CT-Complex)を生成し、遷移状態が安定化して交互共重合するという説(free propagation mechanism)⁶⁻⁸⁾、およびモノマー間で形成されるCT-complexが重要な因子となって生長反応

に関与するという山下らの考え方(Complex mechanism)⁹⁻¹⁰⁾の三つに大別することができるが、それぞれ問題点もある。

本報においては、ジアリリデンペンタエリトリット(DAPE)の重合に関する研究の一環として、DAPEとManhの共重合を行ない、そのラジカル共重合の挙動について検討した結果を報告する。DAPEはアリル化合物特有の退化性連鎖移動を行なうので重合性は悪い。しかしManhとの共重合では共重合性がよく、反応アリリデン基とManhの比はほぼ等しいが、モノマーの仕込み組成および濃度によって多少変化することが認められた。このような挙動をアリリデン基とManhの間で生成したCT-complexとアリリデン基およびManhの三元的共重合により重合が進行するという、Complex mechanismとfree propagation mechanismの両説を含有する考え方により動力学的に解析した。

2 実 験

2.1 試 料

DAPEは既報¹¹⁾と同様の方法で合成した。またManhは市販品をクロロホルムで再結晶後、減圧蒸留したものを使用した。なお、開始剤の過酸化ベンゾイル(BPO)はじめ、用いた溶媒はいずれも市販品を常法に従って精製した。

2.2 共 重 合

重合管中にDAPEの濃度が一定になるようにモノマー、BPOおよびベンゼンを仕込み、窒素置換後、減圧下に溶封し、60°Cの恒温槽中で静置重合を行なった。一定時間後、ハイドロキノンを含むベンゼンを加えて重合を停止させた。つづいて、よく脱水したエチルエーテルを沈殿剤として重合物を沈殿させ、さらに脱水エーテルを溶媒として十分にソックスレー抽出した後、減圧下

*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6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) T. Alfey, C. C. Price, *J. Polyme. Sci.*, **2**, 101 (1947).
- 2) C. C. Price, *ibid.*, **1**, 83 (1946).
- 3) C. C. Price, *Discussions Faraday Soc.*, **2**, 304 (1947).
- 4) C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, **3**, 772 (1948).
- 5) P. D. Bartlett, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1495 (1946).
- 6) C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Woltsirn, F. R. Mayo, *ibid.*, **70**, 1537, 1544 (1948).
- 7) F. R. Mayo, C. Walling, *Chem. Rev.*, **46**, 191 (1950).
- 8) F. M. Lewis, C. Walling, W. Cumming, E. R. Briggs, E. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1519 (1948).
- 9) S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **5**, 1753 (1967).
- 10) S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Makromol. Chem.*, **89**, 205 (1965); **104**, 263 (1967).

11) 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).

で恒量になるまで乾燥した。なお本報では反応初期を取扱うため、収率は 10% 以下におさえた。

2.3 共重合体の分析

共重合体の組成は炭水素分析により決定した。また共重合体中の DAPE に残存するペンダントな未反応二重結合の割合は既報¹²⁾と同様の方法で臭素価を測定することにより決定した。なお UV スペクトルは伊藤超短波分光計 QU-3 型を用いて、石英セルを使用してクロロホルム中、室温で測定した。

3 結果および考察

3.1 仕込みおよび反応ビニル基分率の関係

各単量体の仕込みビニル基濃度および官能基比を種々変化させ

て 60°C で重合を行なった結果を表 1~4 に示した。DAPE の仕込み濃度を 0.590 と 1.18 mol/l の一定に保ち、Manh のモル濃度を種々変化させた時の単量体と共重合体の組成および不飽和度の関係を図 1 にプロットした。

この図より、モノマー中の DAPE 分率が増すにつれて共重合体中の DAPE のモル分率は 0.3~0.4 と増加しており、またモノマー濃度に対する依存性はあまり顕著ではないが、DAPE の仕込み濃度が低下すると、その傾向が大きくなることがわかる。また共重合体中の DAPE がすべて未反応のペンダントな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} とすると、 BV_{id} に対する実測値 (BV_{ex}) の割合、すなわち不飽和度 BV_{ex}/BV_{id} とモノマー組成の間には DAPE の仕込みモル分率および濃

度の減少とともに、不飽和度も低下するという関係があることが明らかである。

いま共重合体中の DAPE および Manh の濃度を $d[M_1]$, $d[M_2]$ および $d[m_1]$, $d[m_2]$ とすると、それらの間には

$$\frac{d[m_1]}{d[m_2]} = \left(2 - \frac{BV_{ex}}{BV_{id}}\right) \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$$

という関係式が成立するはずである。そこで、この式を用いて仕込みおよび反応ビニル基分率の関係をプロットすると図 2 のようになり、仕込みアリリデンの分率が増加し、濃度が減少するにつれて、反応アリリデン分率が 0.48~0.58 の範囲で増加し、共重合性がよくなり、CT-complex の生成が共重合に関与していることが予想される。

3.2 仕込み組成と重合速度の関係

つぎにモノマー組成および濃度の共重合速度におよぼす影響についてプロットすると図 3 のようになり、Manh の仕込みモル分率が 0.67 の時、すなわちモノマー組成が 1:2 の時、最大速度を示す典型的山型の曲線が得られた。

3.3 連続変化法

DAPE の Q , e 値は 0.03, 0¹¹⁾ と電荷的には中性であるが、Manh の Q , e 値は 0.23, 2.25¹³⁾ と極めて電子欠乏性であるので、これらのモノマー間では Complex が生成する可能性がある。両モノマーを混合しても着色は認められないが、光学的解析、すなわち連続変化法¹⁴⁾で解析すると図 4 のようになり、1:2 の組成の complex が生成していることが確認された。

なお、Manh と *p*-ジオキセンの間の

表 1 DAPE (M_1) と Manh (M_2) の共重合

60°C, ベンゼン中, $[DAPE]=1.18$ ビニル基/l, $[BPO]=1.51 \times 10^{-2}$ mol/l

単 量 体		重合時間 (hr)	重 合 率 (%)	$R_p^{b)}$ ($\times 10^{-5}$ mol/l·sec)	共 重 合 体					
Manh (mol/l)	$F^{a)}$				酸素含量 (%)	DAPE モル分率	$BV_{id}^{c)}$	BV_{ex}	BV_{ex}/BV_{id}	$f^{d)}$
0.15	7.87	1.5	5.15	0.71	37.81	0.401	44.54	0.31	0.007	1.333
0.21	5.76	1.0	4.25	0.94	38.16	0.383	43.21	0.22	0.005	1.239
0.30	4.00	1.0	5.27	1.30	38.47	0.368	41.98	0.13	0.003	1.161
0.59	2.00	1.0	6.09	2.00	38.91	0.347	40.26	0	0	1.062
1.18	1.00	1.0	5.11	2.51	39.19	0.333	39.10	0	0	0.998
1.77	0.67	1.0	3.59	2.35	39.33	0.326	38.49	0	0	0.966
2.36	0.50	1.5	4.01	1.75	39.48	0.320	38.01	0	0	0.942

a) 仕込みモノマー中の $[M_1]$ と $[M_2]$ の官能基比。

b) $d[M_1M_2]/dt$ を示す。

c) 共重合体中の二重結合がすべてペンダントに残っていると仮定して組成から算出した臭素価。

d) 反応した $[M_1]$ と $[M_2]$ の官能基比。

表 2 DAPE (M_1) と Manh (M_2) の共重合

60°C, ベンゼン中, $[DAPE]=1.57$ ビニル基/l, $[BPO]=1.51 \times 10^{-2}$ mol/l

単 量 体		重合時間 (hr)	重 合 率 (%)	$R_p^{b)}$ ($\times 10^{-5}$ mol/l·sec)	共 重 合 体					
Manh (mol/l)	$F^{a)}$				酸素含量 (%)	DAPE モル分率	$BV_{id}^{c)}$	BV_{ex}	BV_{ex}/BV_{id}	$f^{d)}$
0.20	7.87	2.0	6.78	0.93	37.95	0.393	43.93	0.47	0.011	1.287
0.27	5.81	1.5	6.38	1.25	38.27	0.377	42.69	0.35	0.008	1.205
0.39	4.03	1.0	5.20	1.70	38.57	0.363	41.59	0.29	0.007	1.136
0.79	1.99	1.0	6.01	2.63	38.97	0.343	39.92	0.07	0.002	1.043
1.57	1.00	1.0	5.23	3.42	39.23	0.331	38.95	0.08	0.002	0.989
2.36	0.67	1.5	5.49	3.20	39.40	0.324	38.33	0	0	0.958
3.15	0.50	2.0	5.38	2.94	39.50	0.318	37.81	0	0	0.932

表 3 DAPE (M_1) と Manh (M_2) の共重合

60°C, ベンゼン中, $[DAPE]=1.88$ ビニル基/l, $[BPO]=1.51 \times 10^{-2}$ mol/l

単 量 体		重合時間 (hr)	重 合 率 (%)	$R_p^{b)}$ ($\times 10^{-5}$ mol/l·sec)	共 重 合 体					
Manh (mol/l)	$F^{a)}$				酸素含量 (%)	DAPE モル分率	$BV_{id}^{c)}$	BV_{ex}	BV_{ex}/BV_{id}	$f^{d)}$
0.24	7.85	1.5	5.12	1.12	37.92	0.394	43.99	2.68	0.061	1.258
0.33	5.81	1.0	4.28	1.51	38.35	0.374	42.48	1.19	0.028	1.180
0.47	4.03	1.0	5.24	2.06	38.65	0.360	41.36	0.46	0.011	1.120
0.94	1.99	1.0	6.06	3.17	38.97	0.343	39.92	0.20	0.005	1.040
1.89	1.00	1.0	5.18	4.08	39.25	0.330	38.87	0.12	0.003	0.984
2.83	0.67	1.0	3.63	3.81	39.42	0.322	38.21	0.04	0.001	0.952
3.78	0.50	1.5	4.07	3.55	39.53	0.317	37.73	0	0	0.928

表 4 DAPE (M_1) と Manh (M_2) の共重合

60°C, ベンゼン中, $[DAPE]=2.36$ ビニル基/l, $[BPO]=1.51 \times 10^{-2}$ mol/l

単 量 体		重合時間 (hr)	重 合 率 (%)	$R_p^{b)}$ ($\times 10^{-5}$ mol/l·sec)	共 重 合 体					
Manh (mol/l)	$F^{a)}$				酸素含量 (%)	DAPE モル分率	$BV_{id}^{c)}$	BV_{ex}	BV_{ex}/BV_{id}	$f^{d)}$
0.30	7.85	2.0	6.84	1.42	37.95	0.393	43.93	4.95	0.113	1.221
0.41	5.81	1.5	6.42	1.89	38.32	0.375	42.54	2.91	0.068	1.159
0.59	4.03	1.0	5.22	2.57	38.60	0.361	41.42	1.98	0.048	1.103
1.18	1.99	1.0	6.03	3.95	38.97	0.343	39.92	0.99	0.025	1.031
2.36	1.00	1.0	5.21	5.12	39.23	0.331	38.95	0.79	0.020	0.980
3.54	0.67	1.5	5.45	4.76	39.42	0.322	38.21	0.16	0.004	0.948
4.72	0.50	2.0	5.52	4.52	39.53	0.317	37.73	0.08	0.002	0.927

12) 大内辰郎, 大岩正芳, 工化, 72, 746 (1969).

13) G. E. Ham, "Copolymerization", (1964) p. 859.

14) P. Job, Ann. Chim., 9, 113(1928).

図 1 単量体および共重合体組成と不飽度の関係

○ : [DAPE]=0.590 mol/l, ● : [DAPE]=1.18 mol/l

図 4 連続変化法

クロロホルム溶液, 室温

図 2 仕込みおよび反応ビニル基分率

○ : [m₁]=1.18 ビニル基/l, ● : [m₁]=1.57 ビニル基/l,
● : [m₁]=1.88 ビニル基/l, ● : [m₁]=2.36 ビニル基/l
—— : 理論値

図 3 単量体組成と重合速度の関係

complex の構造⁹⁻¹⁰⁾などから, CT-complex として次の構造が考えられる。

3・4 動力学式の誘導

以上の結果, CT-complex, アリリデン基および Manh の三元共重合が考えられるが, 仕込み Manh の大きいところでは 1 個のアリリデン基に対して Manh が 1 個以上の割り合いで反応しており, これを説明するために complex は必ず Manh 側から攻撃され, 生長末端ラジカルがアリリデンラジカルとなるものと仮定して取扱った。いまアリリデン基を m_1 , Manh を m_2 として, それらによって生成する complex $m_1 m_2$ を C とすると, 次の素反応が考えられる。

ここでラジカル濃度および complex 濃度に定常状態を仮定すると,

$$d[m_1 \cdot]/dt = (k_{2c}[C] + k_{21}[m_1])[m_2 \cdot] - k_{12}[m_1 \cdot][m_2] = 0 \quad (1)$$

$$d[C]/dt = k_1[m_1][m_2] - k_{-1}[C] - k_{1c}[m_1 \cdot][C] - k_{2c}[m_2 \cdot][C] = 0 \quad (2)$$

式 (1), (2) から

$$[m_1 \cdot]/[m_2 \cdot] = (k_{2c}[C] + k_{21}[m_1])/k_{12}[m_2] \quad (3)$$

アリリデン基および Manh の減少速度は

$$-d[m_1]/dt = k_1[m_1][m_2] - k_{-1}[C] + k_{11}[m_1][m_1] + k_{21}[m_2][m_1] \quad (4)$$

$$-d[m_2]/dt = k_1[m_1][m_2] - k_{-1}[C] + k_{12}[m_1][m_2] + k_{22}[m_2][m_2] \quad (5)$$

式(1)~(5)から

$$\frac{d[m_1]}{d[m_2]} = \frac{(k_{2c}[C] + k_{21}[m_1])(k_{1c}[C] + k_{11}[m_1] + k_{12}[m_2])}{(k_{2c}[C] + k_{21}[m_1])(k_{1c}[C] + k_{12}[m_2]) + k_{12}[m_2](k_{2c}[C] + k_{22}[m_2])} \quad (6)$$

いま $K = k_1/k_{-1}$ とおくと

$$\frac{d[m_1]}{d[m_2]} = \frac{(k_{2c}K[m_1] + k_{21}[m_1]/[m_2])(k_{1c}K[m_1] + k_{11}[m_1]/[m_2] + k_{12})}{(k_{2c}K[m_1] + k_{21}[m_1]/[m_2])(k_{1c}K[m_1] + k_{12}) + k_{12}(k_{2c}K[m_1] + k_{22})} \quad (7)$$

ここで, $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$, $r_{1c} = k_{1c}/k_{12}$, $r_{2c} = k_{2c}/k_{21}$, $F = [m_1]/[m_2]$, $f = d[m_1]/d[m_2]$ とおいて式(7)を整理すると

$$\frac{F}{1-f} = \left(\frac{r_{2c}K[m_1] + r_2}{r_1} \right) \left(\frac{1}{r_{2c}K[m_1] + F} \right) \left(\frac{f}{1-f} \right) - \frac{r_{1c}K[m_1] + 1}{r_1} \quad (8)$$

さらに

$$A = \frac{r_{2c}K[m_1] + r_2}{r_1}, \quad B = r_{2c}K[m_1], \quad C = \frac{r_{1c}K[m_1] + 1}{r_1} \quad (9)$$

とおくと, 次式が得られる。

$$\frac{F}{1-f} = A \left(\frac{1}{B+F} \right) \left(\frac{f}{1-f} \right) - C \quad (10)$$

したがって, $[m_1]$ が一定の時は $F/(1-f)$ と $f/(1-f)(B+F)$ の間に直線関係が得られるように B の値を種々変化して, A と C の値を求めることができる。

3.5 式の適用

以上のようにして誘導された式により実験結果を解析した。すなわち, 式(10)を用いて定数 A , B および C の値を求めると, 図5のように $[m_1] = 1.88$ ビニル基/l の場合, $B = 0.10$ の時よい直線性が得られ, その勾配および接片から, $A = 1.62$, $C = 28.9$ なる値が求められた。そこで m_1 の濃度を種々変化させて, 同様に A , B , C の値を求めて A , B および C の値と $[m_1]$ の関係をプロットすると, 図6~7 のようにいずれも良好な直線が得られ, 式(9)を満足していることがわかる。また式(9)の関係がある

図5 $F/(1-f)$ と $f/(1-f)(B+F)$ の関係

$[m_1] = 1.88$ ビニル基/l	
△: $B=0$	▽: $B=0.15$
□: 0.05	▲: 0.20
○: 0.10	■: 0.30
	●: 0.50

図6 A および B の値と DAPE 濃度の関係

図7 C 値と DAPE 濃度の関係

から, $r_{2c}K/r_1$, r_2/r_1 ; $r_{2c}K$; $r_{1c}K/r_1$, $1/r_1$ の値が求められるので, これらの値を組み合わせると各種の共重合パラメーターを算出すると

$$r_{1c}K = 0.76, \quad r_{2c}K = 0.055$$

$$r_1 = 0.08, \quad r_2 = 0.03$$

なる値が得られた。ここで平衡定数 K の値は非常に小さい値であると考えられるので, r_{1c} , r_{2c} は r_1 , r_2 の値に較べて非常に大きく, 生長ラジカルはいわゆるモノマーの官能基よりも complex のそれとはるかに優先的に反応していることがわかる。また $r_{1c}K$ の値は $r_{2c}K$ のそれに較べて大きく, $k_{1c} > k_{2c}$ すなわちアリリデンラジカルの方が Manh ラジカルよりも complex と反応する速度が大きくなることが予想され, complex は必ず Manh の方が攻撃されるという仮定と一致が見られる。これらのパラメーターの値を用いて計算した仕込みおよび反応アリリデン組成曲線は図2に示すように実験値とよい一致が認められた。

以上のようにして DAPE-Manh 系の共重合の動力学的解析を行なったが, 仮定に相当無理な点があるので, 今後, 他のアリリデン性の環状アセタール化合物についても Manh との共重合を行ない, 動力学的検討を加える予定である。