イタコン酸ジアリルスチレン共重合系の 重合性について

UDC
547.462/361.3-126
:678.746.2-13

Copolymerization of Diallylitaconate and Styrene

福田 俊 昭*
HUKUDA Tosiaki

加 藤 文 彦*
KATOO Humihiko

要 旨

イタコン酸ジアリルとスチレンとの共重合について、主に、その重合性を研究した。まず、モノマー 1 (M_1) をイタコン酸ジアリル (以下 DAI と略す) とし、モノマー 2 (M_2) をスチレンとして、この共重合系の相対反応性比・ r_1-r_2 を決定した結果、 $r_1=0.23$, $r_2=0.48$ であった。この r_1-r_2 の値と理論共重合体組成式から計算した理論共重合体組成と実測値とは、非常によく一致した。この値から描いた組成曲線と、 $r_1 \times r_2=0.11$ の値から、この系は比較的交互性のある共重合体を作り、共重合しやすいといえる。また、 r_1-r_2 の値から計算した DAI の共重合のパラメーターは、 $e=+0.68$, $Q=4.64$ であり、モノマーとしての DAI は、他のイタコン酸モノマーと同じく、大きな反応性は持っていないことがわかった。

実際に共重合体を高収率でうる場合の共重合体組成を知るために、共重合体積分組成曲線を描いたが、この低収率における r_1-r_2 をもとにして描いた理論積分曲線と、高収率までの実測ポリマー組成とはよく一致した。このことから、一応この系はゲル点までは単純な二成分系として取り扱ってもさしつかえないことを知った。

その他、実用的に重要な配合モノマー比別の初期反応速度の比較、ゲル化点における収率、および、収率と融点との関係を求めた。特に、配合別反応速度曲線において、アゼオトロープ点であるモノマー配合比・ $f_1=0.4$ の場合が最も反応速度が速く、このことから、この系は共重合性の大きいことがわかった。

緒 言

イタコン酸はその構造上古くから興味を持たれ、多くの用途が示めされていたが、その供給量が少なく高価なため大きな発展はなかった。しかし最近発酵法による工

業的生産が開始されるに至り、不飽和二塩基酸として、多くの方面における利用が検討されている。特にそのエステル類は、単量体として相当開発されているようである。わが国においては、イタコン酸について、宇野氏らにより以前から研究されている¹⁾。また需要の増加によってイタコン酸の国産化も考えられているが、現在のところ、そのジアルキルエステル類の共重合体以外は、大きな用途は報告されていない。

そのうち、DAI についての報告はほとんどなく、わずかにポリエステル用架橋剤としての用途が示めされているにすぎない²⁾。DAI とスチレンとの共重合体は、フタル酸ジアリルと同じく β -ポリマーを径て熱硬化性樹脂となるが、フタル酸ジアリルと異なり、その β -ポリマー中の残存二重結合は比較的安定であり、熱可塑性樹脂として成形することができる³⁾。さらに、共重合体であるために、単量体の割合により広範囲な性質の重合体がえられることから、種々の用途が期待されるが、いままです、この系の重合に関するくわしい報告がなされていない。そこで我々は、イタコン酸ジアリル-スチレン共重合系研究の第一歩として、この系の β -ポリマーまでの重合性について検討したので報告する。

1. 理 論

1.1. イタコン酸二重結合とアリル基の反応性

DAI は、性質の異なったビニル基とアリル基の二重結合を持っているため、このものの共重合系は単純な共重合系とは異なると考えられるが、ビニル基とアリル基の反応性の差から、ビニル基であるイタコン酸の二重結合が選択的に反応し、式(1)のようにアリル基が残ると考えられるので、実際には単純な二成分系として r_1-r_2 を算出した。

昭 37.7.27 受理

* 日東電気工業株式会社

1.2. 共重合体積分組成曲線の算出法

積分組成曲線の報告は、わずかにソ連の文献⁴⁾に見られるが、その算出法については述べられていない。そこで、我々のたてた式について簡単に述べる。ここで使用した式は次の式(2)、式(3)である。

$$F_1 = \{x(f_1 + c - 1) + f_1\} / c(x + 1) \dots\dots\dots (2)$$

$$r_2 \log x - k \log(1 - px) + (1 - r_2) \log(1 + x) = (1 - r_2) \log(1 - c) + r_2 \log \alpha - k \log(1 - p\alpha) - (1 - r_2) \log(1 - f_1) \dots\dots\dots (3)$$

f_1 : モノマー配合比 (DAI のモル分率)

c : 重合率, ただし, $0 \leq c \leq 1$

F_1 : モノマー配合比・ f_1 , 重合率・ c における共重合体組成 (DAI のモル分率)

$$k = (1 + r_2 p) / p$$

$$p = (1 - r_1) / (1 - r_2)$$

$$\alpha = f_1 / f_2$$

$$x = M_1 / M_2$$

M_1, M_2 : それぞれの残存モノマー量 (モル)

式の誘導

式(2)

$$F_1 = (M_1^0 - M_1) / \{(M_1^0 - M_1) + (M_2^0 - M_2)\} \dots\dots (4)$$

$$c = 1 - (M_1 + M_2) / (M_1^0 + M_2^0) \dots\dots\dots (5)$$

式(5)を式(4)に代入し, $M_1^0 + M_2^0 = 1$ とすれば, $M_1^0 = f_1$ また, $M_2 = xM_1$, $f_1 + f_2 = 1$ であるから, 式(1)となる。ここで M_1^0, M_2^0 はモノマー配合量である。

式(3)

Mayo-Lewis の積分式,

$$r_2 = \frac{\log \frac{M_2^0}{M_2} - \frac{1}{P} \log \frac{1 - PM_1/M_2}{1 - PM_1^0/M_2^0}}{\log \frac{M_1^0}{M_1} - \log \frac{1 - PM_1/M_2}{1 - PM_1^0/M_2^0}} \dots\dots (6)$$

$M_1^0 = f_1$, $M_2^0 = f_2$ として式(6)を変形すれば,

$$r_2 \log x - k \log(1 - px) = (1 - r_2) \log M_2 / f_2 + r_2 \log \alpha - k \log(1 - p\alpha) \dots\dots\dots (6)'$$

一方, 式(5)に $M_2 = xM_1$, $f_1 + f_2 = 1$ を代入すれば, $M_2 = (1 - c) / (1 + x) \dots\dots\dots (5)'$

式(5)'を式(6)'に代入すれば, 式(3)が導かれる。

式(3)の右边に, ある重合率・ c , およびモノマー配合比・ f_1 を与えて算出した右边の値と, x の関数である左辺の曲線とから図上で x の値を求め, えられた x と c および f_1 より式(2)を用いて F_1 の値を求めた。

2. 実 験

2.1. 試 料

ここで使用した DAI は, イタコン酸と塩化アリルとから直接エステル化により合成し, その収率はほぼ 90 % であった。蒸留により精製し, 酸価が 5 以下のものを使用した。分析試験結果を表-1 に示す。これらの値は文献値あるいは理論値とよく一致した。

表-1 DAI の性状

		実 測 値	理論値または文献値
元素分析	C %	61.27	62.86
	H %	6.633	6.67
屈 折 率	η_{20}	1.4662	1.4663 ⁷⁾
分 子 量		210.3a)	210.2
沸 点	°C/mm	115/5	133/10 ⁷⁾

外 観 無色透明, 液体

a 氷点降下法による。

スチレンは工業用品をチオ硫酸ナトリウム, カセイソーダ約 20 % 水溶液, 水の順序で洗浄し, 塩化カルシウムにより乾燥した後蒸留精製したものを -30°C 以下で保存し, 使用に際してメチルアルコール中に投入し, ポリマーの生成していないことを確かめた。

重合開始剤である 2, 2'-アゾビスイソブロンニトリルはエチルアルコールより再結晶を行なった, m. p. $\cdot 101^\circ\text{C} \sim 103^\circ\text{C}$ であった。溶剤のベンゼンは試薬特級を用いた。

2.2. 二重結合の反応性

共重合体中の残存二重結合の検出のために, DAI, スチレンおよび共重合体の IR 曲線を比較し, それぞれの二重結合の共重合による変化を追跡した。試料は $F_1 = 0.40$, 収率 8.56 % のものを用い, NaCl 板塗法によった。

2.3. $r_1 - r_2$ の決定

重合は窒素置換した封管中で, ベンゼン溶液重合法を用い, 重合開始剤はアゾビスイソブチロニトリル, 重合温度は $81^\circ\text{C} \sim 82^\circ\text{C}$ でかきまぜつつ行なった。配合は全モノマー量 0.5 モル, 触媒 0.17 gr (0.00125 モル), ベンゼン 150 ml である。ポリマーの回収精製にはメタノールとベンゼンによる再沈殿法を三回繰り返した。組成分析は元素分析からの炭素%によった。DAI の炭素%は, 62.9%, スチレンのそれは 92.3 % である。これらのデータが表-2 であり, 重合時間を 30~40 分とし, 重合物収率は 10 % 以下とした。

表-2 r_1-r_2 の決定データ

No.	f_1	重合物 収率(%)	C% (実測値)	F_1 (実測値)	F_1 (計算値)
1	0.1	8.24	83.97	0.163	0.162
2	0.2	8.91	79.73	0.270	0.266
3	0.3	7.43	77.33	0.340	0.341
4	0.4	8.56	75.38	0.400	0.401
5	0.5	8.20	73.65	0.460	0.454
6	0.6	7.90	72.10	0.518	0.505
7	0.7	7.83	71.39	0.547	0.560
8	0.8	8.90	70.86	0.568	0.632
9	0.9	1.18	67.04	0.752	0.745

2.4. 重合速度, ゲル化点, 融点および積分組成曲線

これらの実験は, 2.3 と全く同じであるが, 重合時間を短くするために, 配合を, モノマー量 0.5 モル, 触媒量 1g (0.006 モル), ベンゼン 100 ml とした。またゲル化点は, この配合において, 流動性を失った点とした。

3. 結果および考察

3.1. アリル基とイタコン酸二重結合の反応性

1.1. で述べたアリル基とイタコン酸二重結合の反応性の差についての定性的裏付けとして, 赤外線分光分析を行なったが, 各, 二重結合の変化の比較を図-1 に示す。

図中矢印はそれぞれの二重結合の吸収を示す。つまり, 共重合体にはスチレンとイタコン酸の二重結合が, 全く見当らなくなっているのに比べて, アリル基はほとんど減っていない。試料は収率 10% 以下のものである。

このことから重合の初期においてはアリル基はほとん

ど反応に関与せず, この共重合系はスチレンとイタコン酸二重結合との単純なる二成分系と考えてもよいようである。しかし重合率が増加するにつれて, アリル基が反応に加わってくるであろうことは, 反応の途中でゲル化することから明らかである。

3.2. r_1-r_2 の決定, および DAI の e, Q 値の決定, 表-2 の実測ポリマー組成・ F_1 (実測値) の値から, 直線合致法により, $r_1=0.23, r_2=0.48$ と決定した。図-2 のように大体よく一点に集中しているが, $f_1=0.8$ の場合は特に 1 個だけはずれているので除外した。この r_1-r_2

図-2 直接合致法

の値を共重合体組成式 (7) に代入して計算した理論共重合体組成が, 表-2 の F_1 (計算値) であり, これらの値は実測値と非常によく一致している。 F_1 (計算値) をプロットした共重合体組成曲線が図-3 であり, ×印は

$$F_1 = (r_1 f_1^2 + f_1 f_2) / (r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2) \cdots \cdots (7)$$

実測値である。

図-1 単量体と共重合体の曲線

図-3 共重合体組成曲線

アゼオトロップ点は $f_1=0.40$ にある。アゼオトロップ点の算出は、式(7)において、 $F_1=f_1$ を代入して算出した。

r_1-r_2 の値と、Price-Alfrey の式(8)、(9)から共重合のパラメーターを、 $e=+0.68$ 、 $Q=0.64$ と計算した。 e_1 の値は、 $+0.68$ と -2.28 の二つの値が算出され

$$e_1=e_2 \pm (-I_n r_1 r_2)^{1/2} \dots\dots\dots (8)$$

$$Q_1=Q_2/r_2 \exp \{-e_2(e_2-e_1)\} \dots\dots\dots (9)$$

ただし、 M_2 =スチレンであるから

$$e_2=-8.0, Q_2=1.0$$

るが、他のイタコン酸系モノマーの値⁵⁾と似ている点で $+0.68$ を採用した。

$r_1 \times r_2=0.11$ 、 $e_1=0.68$ 、 $e_2=-0.8$ の値および、共重合体組成曲線の形から、この系は比較的交流性、共重合性が大きいといえる。DAI モノマー自身の反応性は、他のイタコン酸系モノマーと同じく、イタコン酸無水物のような特に大きな Q の値は持っていない⁶⁾。

3.3. 配合比別重合速度、ゲル点における収率、および収率との関係

これら一連の実験は、実際に共重合体を作る場合に役立つであろう。

図-4 は配合比別の重合速度を比較したものである。最も速度の遅いのは、 $f_1=1.0$ 、つまり DAI 100% の配合で、DAI はスチレンよりも反応性は劣る。このことは $Q_1=0.64$ 、 $Q_2=1.0$ の結果からもうなずける。最も速い配合比はアゼオトロップ点である $f_1=0.4$ であり、DAI、スチレンいずれよりも速い。これからもこの系は共重合性が大きいといえるのであろう。図-4 において○の付いている点(ゲル点)における収率をプロットしたものが図-5 である。DAI の多い配合比のものほど、低収率でゲル化が起こることは当然であるが、モノマー

図-4 重合速度

図-5 ゲル化点における収率

0.5 モルに対して、ベンゼン 100 ml、触媒 1g の配合で、温度 $81 \sim 82^\circ\text{C}$ の条件においては、DAI 100% の場合は収率約 36% 以上で β -ポリマーをえることはできず、DAI の配合比が 0.2 以下ではゲル化は起こらない。

実際に樹脂を成形する場合、その樹脂の融点は重要であり、図-6 は収率による融点の変化を示すものである。

この測定は測定誤差が大きく、わずかな融点の差は問題にならないが、これらの共重合体はすべて 100°C 前後の融点を持ち、DAI の多いほど低融点であるといえる。

また、われわれがゲル化点とした流動を失った点は、融点が急に上昇するので、架橋が始まっているものと考えられる。

図-6 収率と融点の関係

3.4. 共重合体積分組成曲線

図-7 は 1.2, の算出法により、始めに決めた r_1-r_2 の値を基にして描いた理論曲線である。○印は、4.3, の一連の実験に用いた同じ試料による実測値であり、◎印はゲル化点である。△は始めに r_1-r_2 を求めた際の実測値である。 r_1-r_2 測定用の実測値が一致するのは当然であるが、高重合率における実測値もよく理論曲線と一

図-7 共重合体積分組成曲線

致している。もし、アリル基が反応に加わった場合、当然 r_1-r_2 の値が変化し、ポリマー組成も変わるものと考えられるが、理論曲線と一致している点までは、 r_1-r_2 が低重合率のままであり、アリル基がほとんど反応に加わっていないといえるであろう。ただし、DAI の多い $f_1=0.8$ の場合のように、アリル基が反応に加わってくる

と考えられるゲル化、特に相当ゲル化が進んだ場合、ポリマー中の DAI の比が増加するように思われるが、このゲル化による r_1-r_2 の変化を追求することは、興味のある点である。このように、イタコン酸ジアリルスチレン共重合系は、イタコン酸の二重結合とスチレンとの単純なる共重合系として取り扱っても大きな誤りはないと考えられる。

終りに、この発表を許可され、研究を御指導頂いた、小林研究部長に感謝致します。

文 献

- 1) 永井, 宇野, 吉田, 高分子化学, 15, 550 (1958) 同 17, 77, 79, 748 (1960)
- 2) U. S. Patent. 2, 310, 731 (1943)
- 3) Earl E. Parker and Tomas L. St. Pierre. Modern Plastic, 38, [10] 133 (1961)
- 4) S. S. Spasskii, M. A. Mikhailova ら Zhur. Fiz. Khim. 33, 1449 (1959) 他
- 5) L. J. Young, J. Poly. Sci., 54, [160] 411 (1961)
- 6) J. Drougs and R. L. Guile, J. Poly. Sci., 55, [161] 297 (1961)
- 7) 台糖ファイザー K. K. カタログ “イタコン酸およびエステル類”

(昭 37.7.14 第 8 回高分子研究発表会, 神戸大において発表)

刊行物紹介

致 667.621+667.633+667.661]: 667.647.263.2: 668.447.5

材料と用具 漆工手帳Ⅱ, 山崎寛太郎・六角頼雄・清水正雄・渡利吉・福岡縫太郎・山岸寿治 執筆, 昭和 35 年 11 月, 208×142 mm, 8+145 ペ, 東京, 日本漆工協会発行 紙装かがりとし, 180 円。

総論, 材料(素地類, 塗料, 溶剤, 下地材料, 顔料, 染料, 接着材, 研磨材, 雑材料, 加飾材料, 薄類, 貝類, 変り塗材料), 用具(乾燥器, 焼付炉), スプレー用具, 静電塗装機, 調漆用具, ハケ類, 刃物, といし, 加飾用具, 筆の類)について簡単に記す。附録として漆工材料及び用具製造販売商社一覧があって実務家に便利である。引用文献, 索引などは無い。(H-S)

678.6/7: 678.01: 532.73: 546.212

Water-Soluble resins. R. L. Davidson および M. Sittig 編, 本文執筆者 9 名, 1962 年, 235×155 mm, vii+209 ペ, New York. Reinhold Publ. Corp. クロース装, \$ 7. 50

章次と章題は下記のとおりに: 1. 水溶性ポリマー, 2. 変性澱粉, 3. アルキルセルロース誘導体, 4. カルボ

キシメチルセルロース, 5. ポリビニルアルコール, 6. ポリビニルピロリドン, 7. アクリル酸重合体, 8. ポリアクリルアミド, 9. 酸化エチレン重合体。索引。

塗料に関しては、第一章に「塗料への用途の重要度は第 9 位で、最重要な重合物はヒドロキシエチルセルロース, メチルセルロース, CMC である。水エマルジョン塗料の安定剤, 加粘剤となるのがおもな効用である」と書いてある。近ごろ進出した金属焼付塗料に使われる塗膜形成主要素としての水溶性樹脂については何も書いてない。(H-S)

535.65

色の測定とその応用 福田 保著, 148×210 mm, 序 2 ページ, 目次 6 ページ, 本文 326 ページ, 昭和 37 年 7 月 31 日, 東京都千代田区飯田町 1 の 1 日刊工業新聞社発行, 定価 1300 円

第 1 章 色, 第 2 章 分光測光, 第 3 章 XYZ 系による色の表示方法, 第 4 章 色の測定方法, 第 5 章 色の物体標準, 第 6 章 色差, 第 7 章 白色度, 第 8 章 蛍光物体の色の測定, 第 9 章 色の見え方, 第 10 章 測色の応用, 参考文献, 索引。

以上著者の長年の測色の研究に基づいて執筆されたもので、色の測定の仕事に直接役立つ図表が多く掲載される(56 頁へ続く)