

アクリル酸オクチルとスチレンの共重合に おけるルイス酸の効果

Effects of Lewis Acids on Copolymerization of Octyl Acrylate with Styrene

伊保内 賢*・妹尾 学*・浅原 照三*

Masaru IBONAI, Manabu SENŌ, Teruzō ASAHARA

1. 緒 言

アクリル酸メチルのラジカル重合において四塩化スズ (SnCl₄) を添加すると重合速度は増加する¹⁾。またアクリル酸エステル類 (メチル, エチル, ブチルエステル) とスチレンのラジカル共重合において SnCl₄ 濃度の増加により, さらにメチル<エチル<ブチルの順に交互共重合性が大きくなる²⁾。これらのことはアクリル酸エステルと SnCl₄ の錯体形式によると考えられている。

ここでは, コモノマとしてアクリル酸オクチルを用いてスチレンとの共重合を行なった。得られた 2~3 の知見を報告する。

2. 実 験

(1) 試 薬

モノマおよび溶媒は常法により精製し, 開始剤 (アゾイソブチロニトリル, AIBN) および SnCl₄ は市販特級品をそのまま使用した。

(2) 重 合

反応試験管に AIBN を所定量秤量し, 0°C でエーテル, SnCl₄, アクリル酸オクチル(OA), スチレンの順に加え窒素置換後, 溶封し, 65°C の恒温槽中で静置重合した。スチレンのカチオン重合をおさえるためにエーテルを 53 vol % 加えた。AIBN はモノマに対して 0.4 wt % 添加した。重合終了後, 0°C に冷却して開封し, メタノール中に注ぎ, さらにベンゼンに溶解し, 再びメタノール中に注いで沈殿させ, 減圧乾燥し, 秤量した。

3. 結果および考察

実験結果を表 1 に示す。図 1 に重合速度と SnCl₄ 濃度との関係を示す。図 1 より OA の単独重合において, SnCl₄ 濃度が増加するにしたがって重合速度は減少する傾向が認められる。メチルメタクリレート (MMA) は電荷移動剤として不活性であるが, MMA/AlCl₃ 錯体は活性であることが報告されている³⁾。また Gayload らは AIBN/AIEt₃ 存在下では MMA の重合は抑制され, これは電荷移動剤である MMA/AIEt₃ 錯体のためである

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

表 1 OA の単独重合および OA-St 共重合結果^{a)}

実験 番号	OA mol/l	St mol/l	AIBN wt% ^{b)}	SnCl ₄ 10 ⁻² mol/l	Et ₂ O vol%	重合 時間 (hr)	収率 %	重合 速度 %/hr	[η] ^{c)} dl/g
1-1	2.26	0	0.4	7.1	53	3.05	39.1	12.8	0.28
1-2	"	"	"	6.0	"	3.03	41.4	13.7	0.33
1-3	"	"	"	7	"	0.88	15.8	17.9	0.33
1-4	"	"	"	2.0	"	2.95	40.7	13.8	0.31
1-5	"	"	"	0	"	1.83	74.7	40.8	0.30
2-1	1.75	0.921	"	7.1	"	3.88	13.2	3.39	0.39
2-2	"	"	"	6.0	"	3.88	19.1	6.08	0.28
2-3	"	"	"	4.0	"	3.85	8.90	2.31	0.25
2-4	"	"	"	2.0	"	4.30	17.9	4.17	0.30
2-5	"	"	"	0	"	4.65	15.4	3.31	0.24
3-1	1.36	1.64	"	7.1	"	3.62	22.3	6.16	0.31
3-2	"	"	"	6.0	"	3.95	18.6	4.70	0.32
3-3	"	"	"	4.0	"	4.10	20.6	5.02	0.27
3-4	"	"	"	2.0	"	4.67	17.4	3.72	0.25
3-5	"	"	"	0	"	4.92	17.2	3.49	0.30
4-1	1.02	2.25	"	7.1	"	3.42	30.0	8.78	0.29
4-2	"	"	"	6.0	"	3.52	25.6	7.28	0.30
4-3	"	"	"	4.0	"	3.75	21.8	5.80	0.25
4-4	"	"	"	2.0	"	4.43	22.1	4.98	0.22
4-5	"	"	"	0	"	4.50	17.6	3.91	0.32
5-1	0.677	2.87	"	7.1	"	3.35	48.5	14.5	0.19
5-2	"	"	"	6.0	"	3.55	27.5	7.74	0.24
5-3	"	"	"	4.0	"	3.67	27.9	7.60	0.26
5-4	"	"	"	2.0	"	4.43	25.6	5.76	0.21
5-5	"	"	"	0	"	4.43	19.3	4.36	0.31
6-1	0.395	3.38	"	7.1	"	3.48	30.2	8.66	0.18
6-2	"	"	"	6.0	"	3.87	24.0	6.19	0.19
6-3	"	"	"	4.0	"	4.30	24.2	5.63	0.21
6-4	"	"	"	2.0	"	4.90	17.1	3.49	0.26
6-5	"	"	"	0	"	4.38	14.9	3.41	0.24

a) 重合温度は 65°C, b) モノマーに対する wt%, c) [η] はベンゼン中 30°C で測定

と報告している⁴⁾。本報告の系でも, OA の単独重合速度が SnCl₄ の添加により低下するのは OA-SnCl₄ 錯体が電荷移動剤として働らくためと思われる。

OA とスチレンの共重合速度についてスチレンの仕込みモル分率が 0.34 のとき, SnCl₄ 濃度の増加によって顕著な変化はみられない。スチレンの仕込みモル分率が 0.55 のとき, SnCl₄ 濃度の増加によって共重合速度は少し増加するだけである。スチレンの仕込みモル分率が

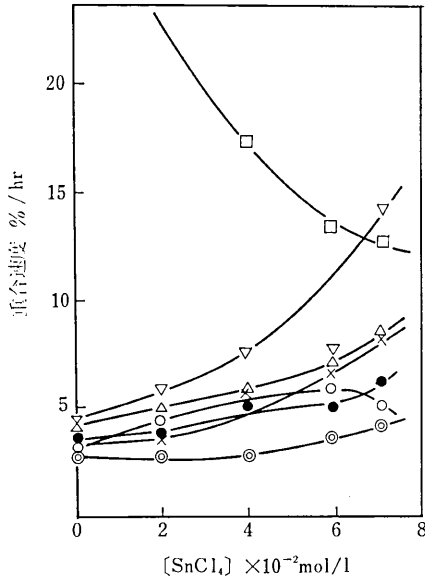


図1 OA と St の共重合における共重合速度と SnCl₄ 濃度との関係

St の仕込みモル分率

□: 0.00, ○: 0.34, ●: 0.55, △: 0.69, ▽: 0.81, ×: 0.90, ⊙: 1.00

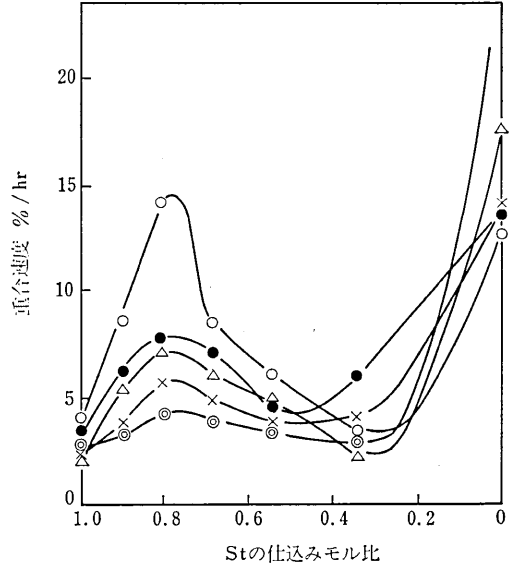


図2 OA と St の共重合における共重合速度と St の仕込み組成との関係

[SnCl₄]

○: 7.1×10⁻², ●: 6.0×10⁻², △: 4.0×10⁻², ×: 2.0×10⁻², ⊙: 0 (mol/l)

0.7~0.9 となると, SnCl₄ 濃度の増加による共重合速度の増加はかなり著しくなり, スチレンの単独重合における SnCl₄ の添加効果と, 同様の傾向を示すようになる。

図2に共重合速度とスチレンの仕込み組成との関係を示す。この図から明らかなように, スチレンの仕込みモル分率が 0.7~0.8 のとき共重合速度が極大値を示す。これは, OA とスチレンが 1:3 の割合で SnCl₄ に配位し, [OA-SnCl₄-(スチレン)₃] なる錯体を形成して重合が進行するものとして説明することができる。

共重合体の極限粘度 (η) はほぼ 0.2~0.3 dl/g の間にあり, SnCl₄ 濃度が 0~0.02 mol/l の間では重合時の SnCl₄ 濃度にあまり影響を受けない。

図3にポリアクリル酸オクチル (POA) とポリスチレンおよび共重合体の IR スペクトルを示す。共重合体の IR スペクトルはほとんど両ポリマの重ね合わせとして説明できる。

図4に共重合体の NMR スペクトルを示す。POA における -O-CH₂- のメチレンプロトンのシグナルは 6.0 τ

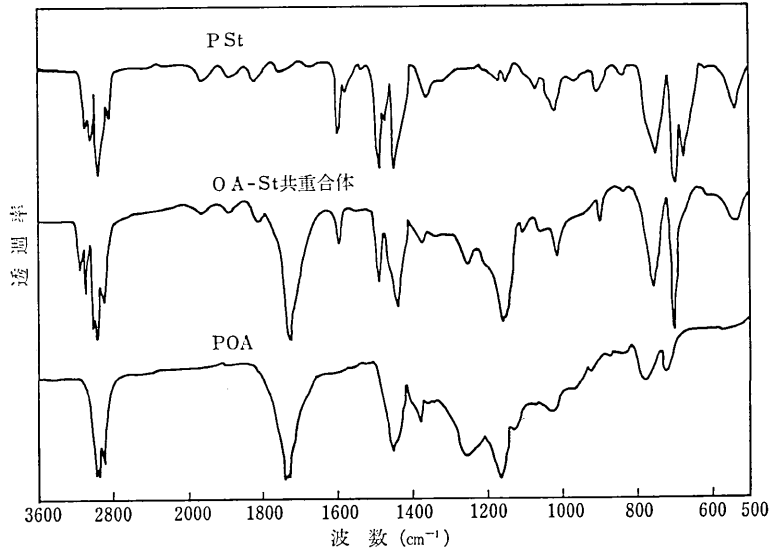


図3 OA-St 共重合体の IR スペクトル

にあるが, 共重合体では 6.3 τ にシフトしている。

スチレンの仕込みモル分率の低い共重合体では, 2.8 τ 付近のベンゼン核プロトンのシグナルの肩は, SnCl₄ 濃度によってあまり影響されないが, 図4にみられるように, スチレンの仕込みモル分率が高いとき, SnCl₄ 濃度の増加とともにベンゼン核のプロトンのシグナルの肩が小さくなっている。

このことより, OA-スチレンの共重合において, スチ

研 究 速 報

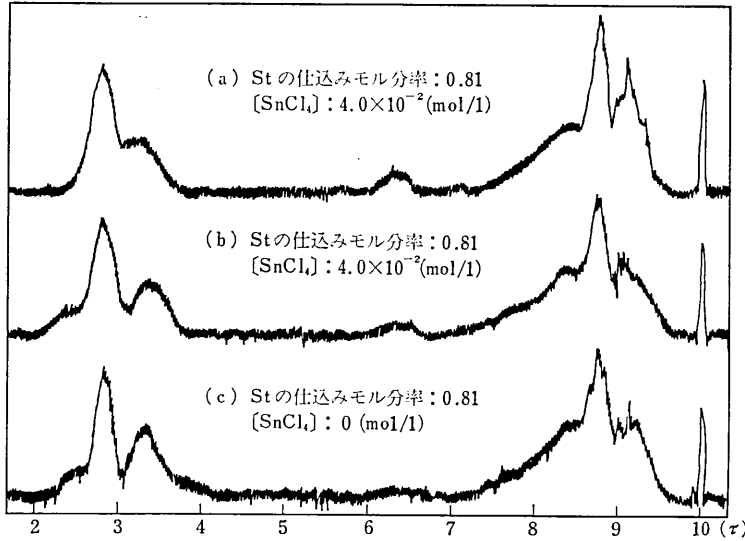


図4 OA-St 共重合体の NMR スペクトル

表2 St(M₁) と OA(M₂) の共重合におけるモノマ反応性比

SnCl ₄ (mol/l)	r ₁	r ₂	r ₁ r ₂
0	0.82	0.41	0.34
2.0×10 ⁻²	0.36	0.26	0.094
4.0×10 ⁻²	0.50	0.31	0.16
6.0×10 ⁻²	0.45	0.25	0.11
7.0×10 ⁻²	0.87	0.79	0.69

レンの仕込みモル分率が高いとき、SnCl₄ の添加によって、わずかではあるが、交互性が高くなることが示される。

NMR スペクトルから得られた共重合体の組成分析値を用いて、Fine man-Ross 法によってスチレン (M₁) と OA (M₂) のモノマ反応性比を求めた。その結果を表2に示す。OA-スチレン共重合における r₁ および r₂ は、SnCl₄ 濃度が 0~0.06mol/l までは r₁, r₂ ともに減少している。しかし、0.07 mol/l では逆に著しい増加がみられる。SnCl₄ 濃度が低い場合、ある程度の交互共重合性を示すが、SnCl₄ 濃度が高くなると OA-スチレン-SnCl₄ 間で、さらに大き

な範囲で相互作用が働らき、交互性が減少するものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 伊保内 賢, 工化, 70, 1267 (1967)
- 2) 伊保内 賢ら, 日化第 27 年会要旨集, p. 59, (1972)
- 3) C. H. Bamford, S. Brumby: Makromol. Chem., 134, 159 (1970)
- 4) N. G. Gaylord, S. Mait: Makromol. Chem., 142, 101~110 (1971)

(1973年4月28日受理)

(p. 50 よりつづく)

とが結論される。(1)本機構による対応粒界の移動度はとくに Σ 値の小さい対応粒界 Σ 7, 13 において著しい。(2)これと比較するとその他の規則粒界の移動度はいずれも小さいと考えられる。以上の結果は面心立方晶の再結晶における知見¹⁾²⁾ と一致し本機構が実際におこっていることを暗示する。(1973年5月1日受理)

参 考 文 献

- 1) M. L. Kronberg and F. H. Wilson: Metals Trans. 185, 501 (1949)
- 2) B. B. Rath and Hsun Hu: Trans. AIME 245, 1243

(1969)

- 3) 石田: 生産研究 (昭和 48 年 5 月号)
- 4) K. Lücke and K. Detert.: Acta Met. 5, 628 (1957)
- 5) K. T. Aust and J. W. Rutter: Trans. AIME 215, 820 (1959)
- 6) E. R. Parker and J. Washburn: Trans. AIME 194, 1076 (1952)
- 7) W. T. Read: [Dislocations in Crystals] McGraw-Hill. (1953)
- 8) D. G. Brandon et al.: Acta Met. 12, 813 (1964)
- 9) Y. Ishida and M. McLean: Phil. Mag. 27 1125 (1973)
- 10) M. F. Ashby: Surface Science 31, 498 (1972)