

脂肪酸ビニルエステルとアクリロニトリル

との共重合に関する研究 (第1報)

浅原 照三・三橋 啓了

I. 緒言

ビニル系合成樹脂は一般に相当量の可塑剤を添加して成型加工するが、これらは、単に低分子可塑剤を混和して可塑性を与えているので、大なり小なり可塑剤の揮発 (volatilization), 移動 (migration), 浸出 (leaching) などが問題となる。したがって共重合系で適当な可塑性を与え得るならば、このような欠点を除くことができるので、われわれはこのいわゆる内部可塑剤の研究の一端として、さらにまた高級脂肪酸の利用面開拓の目的をも含めて、単独では樹脂成型が困難なアクリロニトリルと各種脂肪酸ビニルエステルとの共重合を研究し、その第一段階として Monomer Reactivity Ratio (以下 M. R. R. と略記) を検討した結果を報告する。

II. 実験方法

1) 脂肪酸ビニルエステルの合成

脂肪酸としては、カプロン酸よりパルミチン酸までの炭素数偶数の6種の直鎖状飽和脂肪酸を用い、これらと酢酸ビニルとの液相ビニル交換反応¹⁾によって脂肪酸ビニルエステルを合成した。これらエステルの性状を第1表に示す。ただし比重は Ostwald の比重計を用い、屈折率は Abbe の屈折計を用いた。なお酸価は、いずれも 0.5 以下であった。

第1表 脂肪酸ビニルエステルの性質

ビニルエステル	bp °C/mmHg	d_4^{30}	n_D^{25}
カプロン酸	43~44/4	0.884	1.4194
カプリル酸	68~69/4	0.872	1.4272
カプリン酸	76~77/2	0.867	1.4343
ラウリン酸	119~120/1	0.863	1.4388
ミリスチン酸	134~135/1 (mp 16~17°C)	0.862	1.4427
パルミチン酸	151/1 (mp 26~27°C)	0.860	1.4436*

* のみは n_D^{30} の値を示す。

2) アクリロニトリルとの共重合

十分に洗浄した内容約 15ml のガラス製重合管中に、あらたに蒸留したアクリロニトリルと脂肪酸ビニルエステルを数種のモル比で、かつ合計 5,000g になるように秤取し、これに過酸化ベンゾイルをモノマー総モルに対し 0.1 モル%, ジメチルホルムアミド (以下 DMF と略記) を 2,000g 加え、窒素を充たして封管し、60±0.1°C の恒温そう中で重合させた。重合率は大体 10% 以内に止め、反応物を DMF に溶解し、これをメタノール中に注

加して重合物を沈殿させ、ろ過、メタノール洗浄したのも 60°C, 4 mmHg の減圧乾燥器中で 12hr 乾燥して、その重量から重合率を測定した。つぎに重合物をケルダール法により分解して窒素を定量し、重合物中の両成分のモル比を求め、これから Finemann Ross 法²⁾により最小自乗法を用いて M. R. R. を算出した。

また重合の際 DMF を加えないで他の条件は前記と同様にして重合を行い、重合率, M. R. R. におよぼす溶剤効果を比較検討した。

III. 実験結果

以下の実験において、

アクリロニトリル (AN と表わす) をモノマー(1),
脂肪酸ビニル (V と表わす) をモノマー(2)
として M. R. R. を算出した。

1) DMF を用いた場合の M. R. R.

各項を通じて DMF は 2,000g, 過酸化ベンゾイルはモノマー総モルの 0.1モル% 用いた。

(i) カプロン酸ビニル

モノマー中の Vモル%	20	20	20	40	40	60	60	60
モノマー (mmol)	AN 56.4	56.4	56.4	33.8	33.8	33.8	18.8	18.8
	V 14.1	14.1	14.1	22.5	22.5	22.5	28.2	28.2
重合率 %	3.78	5.19	7.61	1.69	2.15	4.59	1.83	4.00
ポリマー (mmol)	AN 3.06	4.22	6.33	1.11	1.46	3.31	0.78	2.32
	V 0.19	0.25	0.32	0.18	0.21	0.38	0.35	0.54

最小自乗法を用い, $r_1=4.04, r_2=0.01$

(ii) カプリル酸ビニル

モノマー中の Vモル%	20	20	30	30	40	40
モノマー (mmol)	AN 52.3	52.3	39.7	39.7	30.0	30.0
	V 13.1	13.1	17.0	17.0	20.0	20.0
重合率 %	6.10	8.46	5.00	6.96	2.30	5.81
ポリマー (mmol)	AN 4.89	6.62	3.41	4.23	1.52	3.74
	V 0.25	0.41	0.32	0.43	0.20	0.53

最小自乗法を用い, $r_1=3.99, r_2=0.07$

(iii) カプリン酸ビニル

モノマー中の Vモル%	20	20	30	30	40	40
モノマー (mmol)	AN 48.7	48.7	36.2	36.2	27.0	27.0
	V 12.2	12.2	15.5	15.5	18.0	18.0
重合率 %	3.35	8.33	8.59	14.92	4.37	5.02
ポリマー (mmol)	AN 2.62	6.30	5.83	10.46	2.68	2.86
	V 0.14	0.41	0.61	0.96	0.39	0.50

最小自乗法を用い, $r_1=3.84, r_2=0.02$

(iv) ラウリン酸ビニル

モノマー中の Vモル%	20	20	30	30	40	40
モノマー (mmol)	AN 45.6	45.6	33.3	33.3	24.5	24.5
	V 11.4	11.4	14.3	14.3	16.3	16.3
重合率 %	3.77	7.34	5.80	7.61	2.13	3.44
ポリマー (mmol)	AN 2.84	5.64	3.98	5.11	1.23	2.06
	V 0.16	0.29	0.33	0.47	0.18	0.27

最小自乗法を用い, $r_1=4.25, r_2=0.04$

(v) ミリスチン酸ビニル

研 究 速 報

モノマー中のVモル%	20	20	30	30	40	40
モノマー (mmol)	AN 42.8	42.8	30.8	30.8	22.5	22.5
	V 10.7	10.7	13.2	13.2	15.0	15.0
重合率 %	4.15	7.45	8.34	10.61	4.35	6.17
ポリマー (mmol)	AN 3.06	5.67	5.57	6.87	2.56	3.48
	V 0.18	0.28	0.48	0.65	0.32	0.49

最小自乗法を用い, $r_1=4.33$, $r_2=0.03$

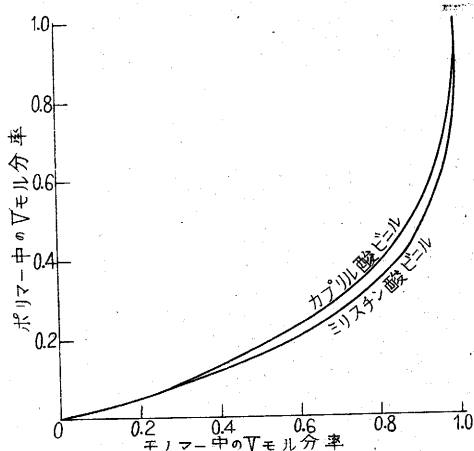
(vi) バルミチン酸ビニル

モノマー中のVモル%	20	20	30	30	40	40
モノマー (mmol)	AN 40.4	40.4	28.7	28.7	20.7	20.7
	V 10.1	10.1	12.3	12.3	13.8	13.8
重合率 %	4.37	6.76	6.04	8.72	2.60	4.19
ポリマー (mmol)	AN 3.04	4.97	3.86	5.39	1.45	2.18
	V 0.17	0.26	0.32	0.52	0.18	0.32

最小自乗法を用い, $r_1=4.31$, $r_2=0.02$

なお多少条件は異なるが従来の文献から, アクリロニトリルと酢酸ビニルは 60°C で $r_1=4.05$, $r_2=0.06$ ³⁾, アクリロニトリルとステアリン酸ビニルは 70°C で $r_1=4.3$, $r_2=0.03$ ⁴⁾ なる値があるが, これらと上記の結果から考え合わせて M. R. R. にはアシル基の長さによる差異はほとんど現れないことがわかった。

つぎに上に得た M. R. R. から, モノマー中のビニルエステルのモル分率とポリマー中のそれとの関係図を, カプリル酸ビニル, ミリスチン酸ビニルについて示すと第 1 図のようになる。このほかのものもほぼこれと同様の曲線となる。ただしこの曲線は初期重合物についてのみ成立する。



第 1 図 モノマーおよびポリマー中における成分比

2) DMF を用いない場合の M. R. R.

(i) カプリル酸ビニル

モノマー中のVモル%	20	20	30	30	40
モノマー (mmol)	AN 52.3	52.3	39.7	39.7	30.0
	V 13.1	13.1	17.0	17.0	20.0
重合率 %	5.53	8.93	6.14	7.61	4.38
ポリマー (mmol)	AN 4.23	6.02	4.28	5.21	1.28
	V 0.22	0.38	0.40	0.50	0.19

最小自乗法を用い, $r_1=4.00$, $r_2=0.06$

(ii) ミリスチン酸ビニル

モノマー中のVモル%	20	20	30	40	40
モノマー (mmol)	AN 42.8	42.8	30.8	22.5	22.5
	V 10.7	10.7	13.2	15.0	15.0

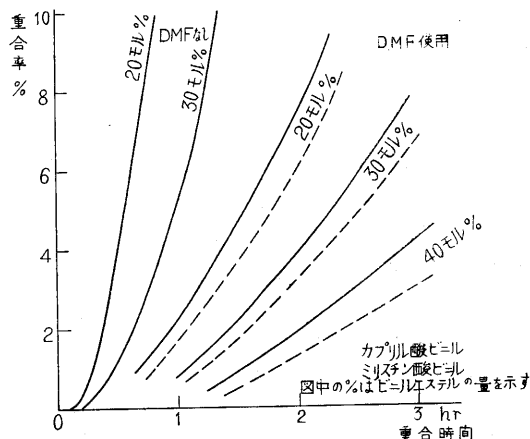
重合率 %	3.45	6.40	8.41	4.01	5.58
ポリマー (mmol)	AN 2.49	5.59	5.51	1.79	2.39
	V 0.13	0.32	0.49	0.24	0.34

最小自乗法を用い, $r_1=4.30$, $r_2=0.00$

この結果から, M. R. R. に対しては溶媒効果は現れないことを知った。

3) 重合率

カプリル酸ビニル, ミリスチン酸ビニルの場合の重合率曲線を第 2 図に示すが, このほかの場合もほとんど類似の結果であった。第 2 図中実線はカプリル酸ビニル, 破線はミリスチン酸ビニルの場合を示す。



第 2 図 重合率曲線

第 2 図から明らかなように, 脂肪酸ビニルエステルのモル比が増加するにつれて重合速度は低下し重合率は小さくなる。また DMF を用いた場合, アシル基の長さが長くなるにつれて, 重合率はやや小さくなる傾向がみられるが, これはモノマー総量を一律に 5,000g にしたため, 同一モル%に対しアシル基の長いエステルを用いたときは短いエステルのときに比し, モノマーの総モル数が少なくなるにかかわらず, DMF をいづれも 2,000g 用いたための希釈効果の差異にも起因すると考えられる。

また DMF を用いない場合はいちじるしく重合速度は早く, 同一混合比で DMF を用いた場合に比し, 重合初期において約 5 倍の重合率を示した。

IV. 結 言

以上の結果により, Monomer Reactivity Ratio に及ぼすアシル基の長さの影響はほとんど現れないことを知ったが, 共重合体の性質についてはさらに浸透圧, 粘度その他の方法により目下研究中である。(日本化学会, 第10年会講演発表) (1957. 6. 10)

文 献

- 1) R. L. Adelman, *J. Org. Chem.*, **14**, 1057 (1949)
- 2) Finemann, Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259 (1950)
- 3) F. M. Lewis et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1523 (1948)
- 4) L. P. Witnauer, N. Watkins, W. S. Port, *J. Polym. Sci.*, **20**, 213 (1956)