

cm² で 2150~2410 という報告例⁶⁾と比較してもこの場合の分子量の圧力依存性がかなり大きい。また高圧重合における分子量増加の一因は重合の進行によって系の粘度が増加し、拡散律速となり、その拡散が圧力によって阻害されると考えられているが、この場合はコポリマーの分子量が小さいので一般のラジカル重合にくらべて圧力の効果は受けにくいであろう。したがって高圧の適

用は FN の有する penultimate 効果の解消に大きく作用すると考えるのが妥当であろう。

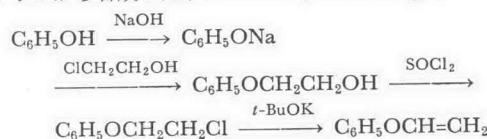
4 その他のモノマーとの共重合

4.1 実験

4.1.1 試料

アクリル酸メチル(MA): 市販品を 10% の水酸化ナトリウム水溶液で数回洗浄したのち水洗し、塩化カルシウムで乾燥させ、減圧蒸留して中間留分(50°C/298 mmHg)を採取した。

ビニルフェニルエーテル(VPE): フェノールとエチレンクロロヒドリンから合成した(155~156°C/760 mmHg)。



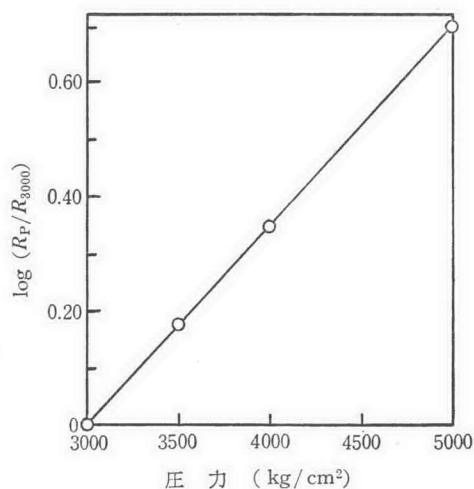
メタクリル酸メチル(MMA): 市販品を 10% 水酸化ナトリウム水溶液で数回処理したのち、水洗し、塩化カルシウムで乾燥後窒素気流中で減圧蒸留し、中間留分(43°C/90 mmHg)を採取した。

α -メチルスチレン(α -MSt): 市販品を MMA の場合と同様な方法で精製した。

4.1.2 実験方法: すべて前に述べた方法と同様である。

4.2 結果と考察

FN と共重合させるとモノマーとしてビニル形モノマーでは



反応条件 全モノマー: 5.56, THF: 1.23,
BPO: 0.0021 mol, 90°C, $\Delta V^\ddagger = -25 \text{ cm}^3/\text{mol}$

図 7 FN と DPE との共重合における van't Hoff プロット

表 2 FN とビニル形モノマーとの共重合

モノマー	全モノマー (wt%)	AIBN (wt%)	アセトン (wt%)	仕込みモノマーモル比	圧力 (kg/cm ²)	温度 (°C)	コポリマー中の N (wt%)	コポリマー中の FN (mol%)
St	50.1	0	49.9	1	1	60	11.74	39.86
	50.1	0	49.9	1	2000	60	12.57	41.80
	50.1	0	49.9	1	7000	60	12.68	42.14
MA	43.3	0.21	56.5	1	1	54	3.58	10.88
	43.3	0.21	56.5	1	2000	54	3.40	10.33
	43.3	0.21	56.5	1	3000	54	3.47	10.54
	43.3	0.21	56.5	1	4000	54	3.87	11.76
VPE	40.5	0.19	59.3	1	1	54	13.65	48.6
	40.5	0.19	59.3	1	4000	54	13.88	49.4
	40.5	0.19	59.3	1	5000	54	—	—

表 3 FN のビニリデン形モノマーとの共重合

モノマー	全モノマー (wt%)	開始剤 (wt%)	溶媒 (wt%)	仕込みモノマーモル比	圧力 (kg/cm ²)	温度 (°C)	コポリマー中の N (wt%)	コポリマー中の FN (mol%)
MMA	51.3	AIBN 0.003	アセトン 48.7	1	1	60	2.75	9.61
	51.3	0.003	48.7	1	2750	60	2.54	8.89
	51.3	0.003	48.7	1	4650	60	1.98	6.96
α -MSt	48.7	AIBN 0.12	アセトン 51.2	1	1	50	12.89	45.87
	48.7	0.12	51.2	1	2000	50	12.71	45.33
	48.7	0.12	51.2	1	2450	50	12.80	45.60
	48.7	0.12	51.2	1	4100	50	12.91	45.93
DPE	43.4	BPO 3.0	THF 53.6	1	3000	90	9.10	50
	43.4	3.0	53.6	1	3500	90	9.20	50
	43.4	3.0	53.6	1	4000	90	9.36	50
	43.4	3.0	53.6	1	5000	90	9.65	50

6) M. G. Gonikberg, R. I. Baikova, V. M. Zhulin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, 1962, 1164.

St, MA, VPE, ビニリデン形モノマーとして α -MSt, MMA, DPE を用い最高 7000 kg/cm² まで圧力下で共重合させた。実験条件および結果を表 2 および 3 に示す。すべての場合仕込みモノマー濃度は同一である。

St との共重合の場合、コポリマー中の FN 含有量は圧力の増加とともに増加し、第 2 節で述べたのと同様な傾向を示した。MA との共重合では FN がわずか 10% しか含まれないので penultimate 効果は無視でき、圧力による組成変化は認められなかった。VPE と共重合させるとコポリマー中の FN 含有量は 48~50% となり、両モノマーのラジカル機構での単独生長速度がきわめて小さいことから交互ポリマーに近いものが得られたと考えられるので、この系では当然 penultimate 効果が表われることが予想され、圧力により FN 含有量は増加した。

しかしながら表 3 のようにビニリデン形モノマーとの共重合ではまた圧力効果を異にする。 α -MSt との共重合では St とのそれに比べてコポリマー組成が交互共重合物に近い。したがって当然より大きい penultimate 効果が予想されるが圧力による組成変化はみられなかった。また MMA との共重合物は MA との共重合物よりもさらに FN 含有量が少なく 10% 以下であり、圧力によりコポリマー組成は FN 含有量が減少するように変化している。これらの理由は明らかではないが一応つぎのように考えられる。 α -MSt は天井温度が低く、解重合を起こしやすい。このようなモノマーは高圧の適用により解重合反応が抑制されて単独生長反応がより加速されるのは周知の事実である。したがってこの場合は penultimate 効果の解消にバランスする分だけ単独生長反応も圧力によって加速されたと考えられる。また MMA との共重合では FN 含有量が少ないので penultimate 効果は問題にならない。しかしながらコポリマー中の FM 含有量が逆に高圧下で小さくなるという事実を考慮すると、MMA の生長反応の圧力依存性は一般のビニル形モノマーと異なっていくぶん大きな値をとるとみるべきであろう。ビニル形化合物の連鎖移動反応の圧力依存性からある程度その傾向は予測されているが、現在までのところ MMA の生成反応の圧力依存性は求められてい

ないのでこれらは今後の検討にまたねばならない。

DPE との共重合では VPE との場合のように両モノマーに単独生長が起こらないので交互ポリマーに近いものが得られると考えられ、当然 penultimate 効果が予想されることになる。表 3 ではコポリマー中における FN の含有量に変化は認められないが、この値は分子量が小さいため末端基を除いたモノマー単位に対する概算のモルパーセントであって、第 3 節で述べたような圧力による分子量の増加を考慮に入れば当然末端基を含むコポリマー中の FN 含有量は増加することになる。ただしこのような低重合度の化合物に対して末端基を含むコポリマー中の FN 含有量の変化から penultimate 効果を論ずることはかなり問題があり、停止反応に対する圧力効果も当然問題になってくると思われるが、全共重合反応の活性化体積値が大きいことから考えても、この共重合反応が圧力によって FN 含有量の多いコポリマー生成の方向に移行することは確かであろう。

以上の結果を要約すると表 4 のようになる。

表 4 コポリマー中の FN 含有量の圧力による変化

モノマー	FN 含有量の変化
スチレン	+
ビニルフェニルエーテル	+
アクリル酸メチル	変化なし
α -メチルスチレン	変化なし
1,1-ジフェニルエチレン	+
メタクリル酸メチル	-

6 結 論

フマロニトリルは e 値の小さいスチレン、1,1-ジフェニルエチレン、 α -メチルスチレン、ビニルフェニルエーテルとよく共重合し、交互共重合体に近いポリマーを得た。フマロニトリルとの共重合系においてとくに顕著にあらわれる penultimate 効果は高圧下で解消される傾向を示したが、コポリマーのフマロニトリル含有量の変化から推察されるのは主としてビニル形モノマーと共重合させた場合であった。

本研究は大阪市立大学佐野 孝氏のご協力を得た。深く感謝の意を表する。

- 7) V. M. Zhulin, M. G. Gonikberg, A. L. Goff, V. N. Zagorbinina, *Vysokomol. Soed.*, **A** 11, 777(1969).