The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ジカルボン酸ジアリルエステルの重合に関する研究
Author(s)	松本, 昭
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1989
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

ジカルボン酸ジアリルエステルの重合に関する研究

松　本　　昭

論　文　目　録　　大阪大学

報告番号：乙第1184号　　松本　昭

主論文　ジカルボン酸ジアリルエステルの重合に関する研究

（主論文のうち印刷公表したもの）

1．フタル酸ジアリルとスチレンの共重合
工業化学雑誌70巻3号
昭和42年3月

1．フタル酸ジアリルとメタクリル酸メチルおよびアクリロニトリルとの共重合
工業化学雑誌70巻6号
昭和42年6月

1．脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルとスチレンの共重合
工業化学雑誌71巻12号
昭和43年12月

1．フタル酸ジアリルの重合
日本化学雑誌90巻3号
昭和44年3月

1．Kinetic Study of the Polymerization of Diallyl Carbonate
（炭酸ジアリルの重合に関する速度論的研究）
Bulletin of the Chemical Society of Japan 42巻7号
昭和44年7月

1．フタル酸ジアリルと安息香酸アリルの環化共重合
工業化学雑誌72巻9号
昭和44年9月

1．イソフタル酸ジアリルおよびテレフタル酸ジアリルの重合
日本化学雑誌90巻12号
昭和44年12月

1. 芳香族ジカルボン酸のジアリルおよびジメタリルエステルとスチレンの共重合

工業化学雑誌 73巻 1号
昭和45年1月

1. フタル酸ジメタリルの重合

日本化学雑誌 91巻 1号
昭和45年1月

1. Studies of the Polymerization of Diallyl Compounds. VII. Kinetics of the Polymerization of Diallyl Esters of Aliphatic Dicarboxylic Acids
(ジアリル化合物の重合に関する研究（第7報）脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルの重合速度論)

Journal of Polymer Science : Part A-1, 8巻 3号
昭和45年3月

1. フタル酸ジアリルと酢酸ビニルおよびアクリル酸メチルとの環化共重合

工業化学雑誌 74巻 9号
昭和46年9月

1. Studies of the Polymerization of Diallyl Compounds. XII. Cyclocopolymerization of Dimethallyl Phthalate with Vinyl Acetate
(ジアリル化合物の重合に関する研究（第12報）フタル酸ジメタリルと酢酸ビニルの環化共重合)

Jounal of Polymer Science : Part A-1, 9巻 12号
昭和46年12月

1. Studies of the Polymerization of Diallyl Compounds. XI. Polymerization of Styrene in the Presence of Diallyl Compounds
(ジアリル化合物の重合に関する研究（第11報）ジアリル化合物存在下でのスチレンの重合)

Jounal of Polymer Science : Part A-1, 10巻 1号
昭和47年1月

1. フタル酸ジアリルと塩化ビニルの環化共重合

日本化学会誌 1972 巻 1 号
昭和 47 年 1 月

1. イソフタル酸ジアリルおよびテレフタル酸ジアリルと安息香酸アリルの共重合

日本化学会誌 1972 巻 1 号
昭和 47 年 1 月

1. 2 種のジカルボン酸ジアリルエステル間の共重合

日本化学会誌 1972 巻 10 号
昭和 47 年 10 月

上記論文のうち未公表のもの

なし

ジカルボン酸ジアリルエステルの重合に関する研究

松　本　　昭

目　次

緒　論 …… 1

第1章　芳香族ジカルボン酸ジアリルエステルの重合 …… 6

第1節　フタル酸ジアリルの重合 …… 6

第2節　イソフタル酸ジアリルおよびテレフタル酸ジアリルの重合 …… 25

第2章　脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルの重合 …… 33

第1節　炭酸ジアリルの重合 …… 33

第2節　シュウ酸ジアリル，マロン酸ジアリル，コハク酸ジアリル，アジピン酸ジアリルおよびセバシン酸ジアリルの重合 …… 39

第3章　芳香族ジカルボン酸ジアリルエステルと安息香酸アリルの共重合 …… 49

第1節　フタル酸ジアリルと安息香酸アリルの環化共重合 …… 49

第2節　イソフタル酸ジアリルおよびテレフタル酸ジアリルと安息香酸アリルの共重合 …… 66

第4章　フタル酸ジアリルと各種ビニル化合物との共重合 …… 75

第1節　フタル酸ジアリルと酢酸ビニルおよびアクリル酸メチルとの環化共重合 …… 75

第2節　フタル酸ジアリルと塩化ビニルの環化共重合 …… 89

第3節　フタル酸ジアリルとメタクリル酸メチルおよびアクリロニトリルとの共重合 …… 94

第 5 章　ジカルボン酸ジアリルエステルとスチレンの共重合 …… 109
第1節　芳香族および脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルとスチレンの共重合 …… 109
第2節　ジアリル化合物存在下におけるスチレンの重合 …… 117
第 6 章　フタル酸ジメタリルの重合および酢酸ビニルとの共重合 …… 129
第1節　フタル酸ジメタリルの重合 …… 129
第2節　フタル酸ジメタリルと酢酸ビニルの還化共重合 …… 134
第 7 章　二種のジカルボン酸ジアリルエステル間の共重合 …… 140
総　括 …… 150

緒　論

アリル化合物とは一般にアリル共鳴を起こしうる構造を持っている化合物の総称であり，古くからその特異な反応性について興味が持たれていたが，近年石油化学の発展に伴いプロピレン誘導体としての各種アリル化合物が工業的にも合成されるようになって，それらの反応および誘導体についての研究は多数行なわれるようになってきた。

アリル化合物の重合では一般に高重合体が得られないところから，ビニル樹脂に比べて工業的に脚光を浴びることは少なかったが，近年アメリカにおいてジアリルフタレート樹脂（DAP樹脂）の苛酷な条件下における電気的特性，寸法安定性，熱安定性などの優秀さが認識され，電子工業を始めとして航空機，通信機などの諸工業の分野で広く用いられるようになったので，我国でも最近とみに注目されてきた。その生産高は1962年には年産400トンであったのが1969年には5000トンにも達し[1]，その樹脂特性の優秀さが益々認識されるようになって，成形材料，高級内装材としての化粧板などの分野にも独自の地位を築きつつあり，将来価格面での障壁が克服されれば汎用樹脂としての需要量の大巾な増大が期待される。このような現状において，DAP樹脂の唯一の欠点とも言える脆性の改良が強く要望されているが，これが改良されれば現在では利用の途が閉ざされている分野，たとえば基材を含まぬ単品としての成形材料，積層板，さらには塗料などの分野への進出が可能となる。すなわち，DAP樹脂の脆性の改良はその優れた諸特性を生かした最も合目的的な用途の開拓といった点からも欠くことのできない命題となっている。

著者はこのような情勢をアリル化合物の重合に関する従来の研究に鑑みるに，モノアリル化合物の重合については詳細に検討され総説[2-4]あるいは成書[5-7]にまとめられているが，肝心のジカルボン酸ジアリルエステルの重合については基礎研究に乏しいことを痛感した。すなわち，単独重合についてはゲル化の観点からかなり研究されているが[8-11]それ

それの研究結果にはそごする点が多く，その動力学的解析には大巾な近似が行なわれており，またビニル化合物との共重合に至っては若干の特許[7]が見られる程度でその詳細は明らかではない。

したがって，本研究はＤＡＰを中心とした一連のジカルボン酸ジアリルエステルの単独重合およびビニル化合物との共重合を取り上げ，そのラジカル重合挙動をジアリルエステルの分子内環化反応を考慮した環化重合および環化共重合の観点から動力学的に検討して重合機構を明らかにし，これら化合物の利用のための基礎資料を求めるとともに，上述のＤＡＰ樹脂の脆性の改良をも意図したものである。

以下に各章の概要を述べる。

第１章では，ジカルボン酸ジアリルエステルの重合に対して分子内環化反応および退化性連鎖移動反応を考慮した重合機構を提出し，重合速度論の展開を行なったのち，ＤＡＰの重合を誘導した理論式と対比させながら検討した。またＤＡＩおよびＤＡＴの重合についても検討し，三者の差異について考察した。

第２章では，脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルの重合を取り上げ，前章で提出した重合機構の検討を行ない，その環化能と分子構造の関連についても言及した。

第３章では，芳香族ジカルボン酸ジアリルエステルと安息香酸アリルの共重合を環化共重合の観点から検討し，未環化ラジカルと環化ラジカルの反応性の差異について考察した。

第４章では，分子内環化反応の生起が特に著しく，現在工業的に最も注目されているＤＡＰと種々のビニル化合物との共重合を，前章で明らかにした環化共重合の観点から詳細に検討した。

第５章では，ジカルボン酸ジアリルエステル存在下でのスチレンの重合を共重合およびポリスチリルラジカルのジアリル化合物への連鎖移動といった観点から検討した。

第６章では，フタル酸ジメタリルの単独重合および酢酸ビニルとの共重合を取り上げ，ジアリルエステルに対する重合機構のジメタリルエス

テルへの適用性について詳細に検討した。

第7章では，第3および第4章で示した環化共重合の取り扱いを2種のジカルボン酸ジアリルエステル間の共重合にまで拡張し，その共重合挙動を動力学的に検討するとともに，逆にジアリルエステル間の共重合を行なうことによって単独重合およびビニル化合物との共重合の際の解析結果がチェックできることを明らかにした。

なお，本研究の成果は次の学会誌に公表したものである。

1) フタル酸ジアリルとスチレンの共重合
松本昭，大岩正芳，工化，70，360 (1967).

2) フタル酸ジアリルとメタクリル酸メチルおよびアクリロニトリルとの共重合
松本昭，左田昭三，原田恒哉，大岩正芳，工化，70，1007 (1967).

3) 脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルとスチレンの共重合
松本昭，大岩正芳，工化，71，2063 (1968).

4) フタル酸ジアリルの重合
松本昭，浅野晃司，大岩正芳，日化，90，290 (1969).

5) Kinetic Study of the Polymerization of Diallyl Carbonate 松本昭，高島勝利，大岩正芳，Bull. Chem. Soc. Japan，42，1959 (1969).

6) フタル酸ジアリルと安息香酸アリルの環化共重合
松本昭，大岩正芳，工化，72，2127 (1969).

7) Studies of the Polymerization of Diallyl Compounds. VII. Kinetics of the Polymerization of Diallyl Esters of Aliphatic Dicarbodylic Acids.
松本昭，大岩正芳 J. Polymer Sci., A-1，8，751 (1970).

8) 芳香族ジカルボン酸のジアリルおよびジメタリルエステルとスチレンの共重合
松本昭，大岩正芳，工化，73，228 (1970).

9) イソフタル酸ジアリルおよびテレフタル酸ジアリルの重合

松本昭，大岩正芳，日化，90，1278（1969）.

10) フタル酸ジメタリルの重合

松本昭，前田敏一，大岩正芳，日化，91，89（1970）.

11) Studies of the Polymerization of Diallyl Compound. XI. Polymerization of Styrene in the Presence of Diallyl Compounds.

松本昭，大岩正芳，J. Polymer Sci., A-1，10，103（1972）.

12) Studies of the Polymerization of Diallyl Compounds. XII. Cyclocopolymerization of Dimethallyl Phthalate with vinyl Acetate.

松本昭，大岩正芳，J. Polymer Sci., A-1，9，3607（1971）.

13) フタル酸ジアリルと酢酸ビニルおよびアクリル酸メチルとの環化共重合

松本昭，村岡甫，谷口満範，大岩正芳，工化，74，1913（1971）.

14) フタル酸ジアリルと塩化ビニルの環化共重合

松本昭，伊勢哲郎，大岩正芳，日化，1972，209.

15) イソフタル酸ジアリルおよびテレフタル酸ジアリルと安息香酸アリルの共重合

松本昭，佐々木広海，大岩正芳，日化，1972，166.

16) 二種のジカルボン酸ジアリルエステル間の共重合

松本昭，大岩正芳，日化，1972，No. 10 掲載予定.

参考論文および特許

1) Studies of the Polymerization of Diallyl Compounds. XVI. Copolymerizations of Diallyl Esters of Aromatic Dicarboxylic Acids with Methallyl Benzoate.

松本昭，佐々木広海，大岩正芳，Makromol. Chem.，投稿中.

2) "新規共重合体の製造法"に関する特許出願中のもの8件

特許願　昭45－28935,　昭45－28805,

昭45－46608,　昭45－56175,

昭45－105113,　昭46－14604,

昭46－14605,　昭46－74781,

参　考　文　献

1) 吉見直喜, "プラスチック材料講座3　ジアリルフタレート樹脂", 日刊工業新聞社 (1969); "プラスチック年鑑", 工業調査会 (1971).

2) R. C. Laible, Chem. Rev., 58, 807 (1958).

3) プラスチックス, 13, No. 5 (1962).

4) V. I. Volodina, Russ. Chem. Rev., 39, 140 (1970).

5) "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Intersci. Pub., New York, vol. 1 (1964), P. 750.

6) H. Raech, "Allylic Resins and Monomers", Reinhold Pub. Co., New York (1965).

7) 村橋俊介他, "合成高分子 I", 朝倉書店 (1970), P. 235.

8) T. F. Bradley, U. S. P., 2,311,327 (1943).

9) W. Simpson, T. Holt, J. Soc. Chem. Ind., 65, 107 (1946); J. Polymer Sci., 10, 489 (1953), 18, 335 (1955); Proc. Roy. Soc., A238, 154 (1956).

10) M. Gordon, J. Chem. Phys., 22, 610 (1954).

11) 大岩正芳, 尾形弥生, 日化, 79, 1506 (1958).

第1章 芳香族ジカルボン酸ジアリルエステルの重合

第1節 フタル酸ジアリルの重合

1.1 緒　　言

ジアリルエステルは1分子中に2個の二重結合を持っているため，その重合反応においては通常の生長反応の他に分子内環化反応が起こり，それを無視することはできない。その点に最初に注目したのは Simpson ら[1~3]であった。彼等はジアリルエステルの重合において，ゲル化点での反応率が Stockmayer の式[4]から予想される値よりもかなり高くなることに注目し，ゲル形式に対し有効に作用しない分子内環化反応を考慮するとその差異がある程度説明できることを示した。また Gordon[5]はこの点につき共重合の概念を用いて理論的に計算を行なった。一方，大岩ら[6]もジアリル化合物の重合反応におけるゲル化点の問題を解析するため，分子内環化反応を含めた重合速度論を展開し，理論式を導いた。しかしながら，いずれの場合もその興味の対象がもっぱらゲル化の問題に向けられたため，そこに示された重合機構はいずれも大きな近似を含んでおり，充分に解明されたとは言い難い。たとえば，Simpson らによって提案された重合機構においては，未環化ラジカルと環化ラジカルが区別して取り扱われなかったため，両ラジカルの反応性の差異の問題（この両ラジカルの反応性に差異があることについては，後に著者が明らかにした。第3章参照），さらには，環化ラジカルがさらに環化しうるという矛盾等を含むことになり，充分に展開し得なかった。一方，大岩らは数学的な取り扱いの関係上便宜的に分子内環化反応が一段階の反応によって起こるものと仮定し，通常の生長反応と分子内環化反応の起こる割合を定数 C_1 で表わした。したがって，その重合機構においては Simpson らの場合にも指摘したように未環化ラジカルと環化ラジカルの反応性の差異の問題（この場合にも両ラジカルは区別されていない），さらには C_1 がモノマー濃度の変化とともに変化するといった問

題点が存在することになる。

そこで，著者はまず上述の問題点を解消するために未環化ラジカルと環化ラジカルを区別して取り扱った新しい重合機構を提出し，その新しい重合機構に基づく重合速度論を展開した。ついで過酸化ベンゾイル（BPO）を開始剤としたフタル酸ジアリル（DAP）の重合を種々の観点から検討し，理論式と実験値の比較を行なった。その結果，新しく誘導された理論式がDAPの重合には充分適用できることが明らかとなった。

1.2 理論式の誘導

開始剤をI，それが分解して生じたラジカルをR・，モノマーをM，生長中の未環化ラジカルをM・，環化ラジカルをMc・，退化性連鎖移動によって生じたラジカルを$M^{*}\cdot$とすれば，ジアリルエステルの重合の素反応は初期段階では近似的に次のように考えることができる。

$$
\begin{array}{llll}
I \longrightarrow 2R\cdot & 2k_d[I] & & (\text{分解}) \\
R\cdot + M \longrightarrow M\cdot & 2k_i[R\cdot][M] & & (\text{開始}) \\
M\cdot \longrightarrow Mc\cdot & k_c[M\cdot] & & (\text{環化}) \\
M\cdot + M \longrightarrow M\cdot & 2k_p[M\cdot][M] & \left.\right\} & (\text{生長}) \\
Mc\cdot + M \longrightarrow M\cdot & 2k_{cp}[Mc\cdot][M] & & \\
M\cdot + M \longrightarrow P + M^{*}\cdot & 2k_{t1}[M\cdot][M] & \left.\right\} & (\text{連鎖移動}) \\
Mc\cdot + M \longrightarrow P + M^{*}\cdot & 2k_{t2}[Mc\cdot][M] & & \\
M^{*}\cdot + M \longrightarrow M\cdot & 2k_i'[M^{*}\cdot][M] & & (\text{再開始}) \\
M^{*}\cdot + M^{*}\cdot \longrightarrow M^{*}-M^{*} & k_{t3}[M^{*}\cdot]^2 & & (\text{安定化})
\end{array}
$$

以上の反応の他に連鎖移動反応としては隣接する同一分子内の末反応アリル基からの水素引き抜き反応が考えられるが，この点に関しては*Simpson*らは興味はあるがあまり重要でないとして無視している[3]。ところで，この反応がおもに起こっていると仮定すると重合速度は開始剤濃度の1乗に比例することになり，これは後に示すように実験結果と

一致せず，またこの反応を導入して取り扱うと動力学式が非常に複雑となり，一方，無視して取り扱っても実験結果が充分に解析できたので一応無視することにした。この他に，ポリマー中に生じた未反応アリル基の反応，すなわち，橋架け反応についても考えねばならないが，重合初期ではその濃度はアリルモノマーに比べて非常に低いので一応無視して取り扱うことにする。また，通常のビニル重合の素反応に見られるような生長ラジカル同志の停止反応（たとえば $M\cdot + M\cdot \longrightarrow P$，$M\cdot + Mc\cdot \rightarrow P$ など）はこの場合には考慮されていない。これはアリル化合物の重合における大きな特徴であり，生長ラジカルがアリル水素の引き抜きを行なうところの連鎖移動反応によって消費されるから無視できることになる。この点は重合度が開始剤濃度を変化させてもほぼ一定であること，および通常のビニル化合物の場合に比べて非常に低いことから支持される。

ここで各ラジカルの定常濃度を仮定すると

$$d[R\cdot]/dt = 2fk_d[I] - 2k_i[R\cdot][M] = 0 \qquad (1-1)$$

$$d[M\cdot]/dt = 2k_i[R\cdot][M] - k_c[M\cdot] + 2k_{cp}[Mc\cdot][M] - 2k_{t1}[M\cdot][M] + 2k_i'[M^*\cdot][M] = 0 \qquad (1-2)$$

$$d[Mc\cdot]/dt = k_c[M\cdot] - 2k_{cp}[Mc\cdot][M] - 2k_{t2}[Mc\cdot][M] = 0 \qquad (1-3)$$

$$d[M^*\cdot]/dt = 2k_{t1}[M\cdot][M] + 2k_{t2}[Mc\cdot][M] - 2k_i'[M^*\cdot][M] - k_{t3}[M^*\cdot]^2 = 0 \qquad (1-4)$$

式（1-1）から

$$[R\cdot] = fk_d[I]/k_i[M] \qquad (1-5)$$

式（1-1）～（1-4）から

$$2fk_d[I] = k_{t3}[M^*\cdot]^2$$

$$\therefore [M^*\cdot] = (2fk_d[I]/k_{t3})^{1/2} \qquad (1-6)$$

式（1－3）から

$$[M_c\cdot] = k_c[M\cdot]/2(k_{cp}+k_{t2})[M] \qquad (1-3')$$

式（1－2）から

$$k_c[M\cdot]+2k_{t1}[M\cdot][M]-2k_{cp}[M_c\cdot][M]$$
$$=2k_i[R\cdot][M]+2k_i'[M^*\cdot][M] \qquad (1-2')$$

式（1－2′）に式（1－5），（1－6）および（1－3′）を代入し，[M·]について整理すると

$$[M\cdot] = \frac{2fk_d[I]+2k_i'(2fk_d[I]/k_{t3})^{1/2}\cdot[M]}{2k_{t1}[M]+k_c\cdot k_{t2}/(k_{cp}+k_{t2})} \qquad (1-7)$$

式（1－3′）に式（1－7）を代入すると

$$[M_c\cdot] = \frac{\{k_c/2(k_{cp}+k_{t2})[M]\}\{2fk_d[I]+2k_i'(2fk_d[I]/k_{t3})^{1/2}\cdot[M]\}}{2k_{t1}[M]+k_c\cdot k_{t2}/(k_{cp}+k_{t2})} \qquad (1-8)$$

つぎに重合速度，重合度および重合体中の末反応アリル基の生成速度について考える。この反応では通常のビニル重合と異なり重合度が低いことに注意する必要がある。すなわち，通常のビニル重合ではその重合速度は生長反応のみを考慮すればよいのであるが，重合度が低い場合には開始反応も重要な役割を演じることになる。さらにもう一つの厄介な点は退化性ラジカル同志の安定化によって生じた二量体をどのように取り扱うかである。二量体分子は反応性二重結合を持っており，したがって厳密には素反応式において二量体分子の反応を考慮する必要がある。しかしながら，重合初期ではポリマー中の末反応アリル基と同様，モノマー分子に比べてその濃度は非常に低いので無視できる。問題は二量体が回収されたポリマー中に含まれているかどうかである。この点についてはさらに詳細な検討を必要とするが，一応ポリマー中に含まれているものと仮定して動力学式の誘導を行なうことにする。

前述の素反応式からモノマーの消失速度は

$$-d[M]/dt = R_p = 2k_i[R\cdot][M] + 2(k_p + k_{t1})[M\cdot][M]$$

$$+ 2(k_{cp} + k_{t2})[M_c\cdot][M] + 2k_i'[M^*\cdot][M] \qquad (1-9)$$

式（1−9）に式（1−5）〜（1−8）を代入して整理すると

$$R_p = \{2fk_d[I] + 2k_i'(2fk_d[I]/k_{t3})^{1/2}\cdot[M]\}$$

$$\times\left\{1 + \frac{2(k_p + k_{t1})[M] + k_c}{2k_{t1}[M] + k_c\cdot k_{t2}/(k_{cp} + k_{t2})}\right\} \qquad (1-10)$$

ポリマーの重合度は

$$\bar{P}_{n.0} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{R_p}{2k_{t1}[M\cdot][M] + 2k_{t2}[M_c\cdot][M] + k_{t3}[M^*\cdot]^2}$$

$$= \left\{1 + \frac{2(k_p + k_{t1})[M] + k_c}{2k_{t1}[M] + k_c\cdot k_{t2}/(k_{cp} + k_{t2})}\right\}$$

$$\times\left\{\frac{fk_d[I] + k_i'(2fk_d[I]/k_{t3})^{1/2}[M]}{2fk_d[I] + k_i'(2fk_d[I]/k_{t3})^{1/2}\cdot[M]}\right\} \qquad (1-11)$$

式（1−11）から

$$(\bar{P}_{n.0})_{M\to 0} = \frac{1}{2}(2 + k_{cp}/k_{t2})$$

$$\therefore\ k_{cp}/k_{t2} = 2\{(\bar{P}_{n.0})_{M\to 0} - 1\} \qquad (1-12)$$

同様に

$$k_p/k_{t1} = (\bar{P}_{n.0})_{M\to\infty} - 2 \qquad (1-13)$$

一方，ポリマー中の未反応アリル基の生成速度は

$$dm/dt = 2k_i[R\cdot][M] + 2k_p[M\cdot][M] - k_c[M\cdot]$$

$$+ 2k_{cp}[M_c\cdot][M] + 4k_{t1}[M\cdot][M] + 4k_{t2}[M_c\cdot][M]$$

$$+ 2k_i'[M^*\cdot][M] \qquad (1-14)$$

式（1−14）に式（1−5）〜（1−8）を代入して整理すると

$$\frac{dm}{dt} = \{2fk_d[I] + 2k_i'(2fk_d[I]/k_{t3})^{1/2}\cdot[M]\}$$

$$\times\left\{2+\frac{2(k_p+k_{t1})[M]}{2k_{t1}[M]+k_c\cdot k_{t2}/(k_{cp}+k_{t2})}\right\} \qquad (1-15)$$

式（1−10）および（1−15）から

$$-\frac{dm}{dM}$$

$$=\frac{2+2(k_p+k_{t1})[M]\{2k_{t1}[M]+k_c\cdot k_{t2}/(k_{cp}+k_{t2})\}^{-1}}{1+\{2(k_p+k_{t1})[M]+k_c\}\{2k_{t1}[M]+k_c\cdot k_{t2}/(k_{cp}+k_{t2})\}^{-1}} \qquad (1-16)$$

ここで，$-dm/dM=F$，$k_{t1}/k_p=\alpha$，$k_{t2}/k_{cp}=\beta$，$k_c/k_p=K_c$ とおき，式（1−16）を整理すると，

$$\left(F-\frac{2\beta}{1+2\beta}\right)^{-1}=\frac{(1+2\alpha)(1+2\beta)}{2\alpha\beta+3\alpha+1}$$

$$+\frac{(1+2\beta)^2}{2(2\alpha\beta+3\alpha+1)(1+\beta)}\cdot K_c\cdot\frac{1}{[M]} \qquad (1-17)$$

また，重合速度，重合度およびモノマー濃度の間には次の関係式が成立する（式（1−10）および（1−11）から）。

$$P_p/\bar{P}_{n,0}=4fk_d[I]+2k_i'(2fk_d[I]/k_{t3})^{1/2}\cdot[M] \qquad (1-18)$$

しかしながら，重合度がかなり高い場合には生長反応のみを考慮して近似的に取り扱うことができ，動力学式は次のように簡単化される。

$$R_p=2k_p[M\cdot][M]+2k_{cp}[M_c\cdot][M]$$

$$=\{2fk_d[I]+2k_i'(2fk_d[I]/k_{t3})^{1/2}\cdot[M]\}$$

$$\times\left\{\frac{2k_p[M]+k_c\cdot k_{cp}/(k_{cp}+k_{t2})}{2k_{t1}[M]+k_c\cdot k_{t2}/(k_{cp}+k_{t2})}\right\} \qquad (1-19)$$

$$\bar{P}_{n,0}=R_p/(2k_{t1}[M\cdot][M]+2k_{t2}[M_c\cdot][M])$$

$$=\frac{2k_p[M]+k_c\cdot k_{cp}/(k_{cp}+k_{t2})}{2k_{t1}[M]+k_c\cdot k_{t2}/(k_{cp}+k_{t2})} \qquad (1-20)$$

$$dm/dt=2k_p[M\cdot][M]-k_c[M\cdot]+2k_{cp}[M_c\cdot][M]$$

$$=\{2fk_d[I]+2k_i(2fk_d[I]/k_{t3})^{1/2}\cdot[M]\}$$

$$\times\left\{\frac{2k_p[M]-k_c\cdot k_{t2}/(k_{cp}+k_{t2})}{2k_{t1}[M]+k_c\cdot k_{t2}/(k_{cp}+k_{t2})}\right\} \qquad (1-21)$$

式(1-19)および(1-21)から

$$(1-F)^{-1} = \frac{1}{1+\beta} + \frac{2[M]}{K_c} \qquad (1-22)$$

式(1-19)および(1-20)から

$$R_p/\bar{P}_{n,0} = 2fk_d[I] + 2k_i'(2fk_d[I]/k_{t3})^{1/2}[M] \qquad (1-23)$$

以上の結果から明らかなように，誘導した動力学式を用いてジアリルエステルの重合を解析するに当っては，まず，その重合度を調べる必要がある。すなわち，重合度が低いときには式(1-10)～(1-18)を用いる必要があり，かなり高い場合には式(1-19)～(1-23)が近似的に適用できる。

1.3 実　験

1.3.1 試　薬

DAPモノマーは市販品を窒素気流中で2回減圧蒸留して，その中間留分を使用した。bp 123℃/0.2 mmHg，開始剤のBPOは溶剤としてクロロホルム，沈殿剤としてメタノールを用い再沈殿を2回行ない，減圧下に充分乾燥して精製したものを用いた。溶媒のベンゼンは常法によって精製して用いた。

1.3.2 重　合

所定量の開始剤，モノマーおよび溶媒を重合管中に精秤し込み，ドライアイスーメタノール浴で冷却し，脱ガス，窒素置換をくり返し行なった後，減圧下に溶封し，所定温度の恒温槽中で静置重合を行なった。一定時間後，反応混合物をヒドロキノンを含む冷メタノール中に注ぎ込みポリマーを析出させ，白濁した上澄液をさらに遠心分離機にかけ，ポリマーを完全に分離させた。得られたポリマーをメタノールでくり返し洗浄後，恒量に達するまで減圧乾燥して重合率を求めた。ポリマーはさらにアセトンーメタノール系で再沈殿を行なって精製し，分析用の試料とした。

2.3 ポリマーの分析

ポリマー中の未反応アリル基の定量は Simpson らの方法[2]に準拠して行なった。すなわち，ポリマー約 0.1 g を空冷管を付した 50 ml スリ合せ付三角フラスコ中に採取し，ベンゼン 5 ml を添加してポリマーを完全に溶解後，0.2 N エタノール性水酸化カリウム 10 ml を加え，還流下に約 3 時間ケン化を行なった。ポリマーが完全にケン化されていることを 0.2 N 塩酸で滴定することによって確認した後，反応混合物を 250 ml 三角フラスコ中に移し，遊離したアリルアルコールを臭化物—臭素酸塩法で定量した。ポリマーの分子量は Vapor Pressure Osmometer（Hewlett Packard 302）を用い，ベンゼンを溶媒とし 37℃で測定した。

1.4 結果および考察

1.4.1 重合速度に及ぼす開始剤濃度の影響

重合速度と開始剤濃度の関係を検討するため，BPO 濃度を 0.06，0.1，0.2，0.4 mol/l と変化させ，60℃，塊状で DAP の重合を行なった結果を示したのが図 1-1 である。図の直線の勾配から求めた重合速度と開始剤濃度の関係を 70 および 80℃の結果とともに表 1-1 にまとめた。ただし，70 および 80℃の結果は，Simpson らのデータ[3]から算出したものである。表

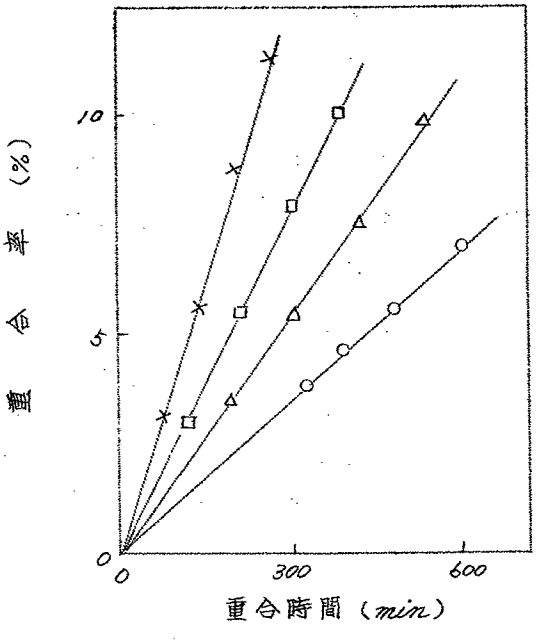


図 1-1 DAP の重合（60℃，塊状）
[BPO] = 0.06（○），0.1（△），0.2（□）
0.4（×）mol/l

から明らかなように，いずれの場合も重合速度は開始剤濃度の1/2乗にも1乗にも比例しない。これは理論式からも当然予想されるところである。すなわち，重合速度と開始剤濃度の関係は式(1-10)および(1-19)に示されるように，モノマー濃度一定の条件下では重合速度は開始剤濃度の1/2乗および1乗の関数となることが期待されるからである。

表1-1　重合速度と開始剤濃度の関係

重合温度 (℃)	[I] (mol/ℓ)	$R_p \times 10^5$ (mol/ℓ·sec)	$(R_p/[I]) \times 10^4$ (sec^{-1})	$(R_p/[I]^{1/2}) \times 10^5$ $(mol/\ell \cdot sec^2)^{1/2}$
60	0.400	3.42	0.86	5.41
〃	0.200	1.96	0.98	4.38
〃	0.100	1.31	1.31	4.14
〃	0.060	0.92	1.53	3.76
70	0.100	4.57	4.57	14.5
〃	0.050	2.82	5.64	12.6
〃	0.025	1.81	7.24	11.5
〃	0.013	1.21	9.31	10.8
80	0.081	11.07	13.7	38.8
〃	0.041	6.87	16.8	34.0
〃	0.020	4.32	21.6	30.2
〃	0.010	2.78	27.8	27.5

また，式(1-10)ないしは(1-19)が成立すると仮定すれば$R_p/[I]^{1/2}$と$[I]^{1/2}$の間には直線関係が得られるはずである。たとえば，式(1-10)の両辺を$[I]^{1/2}$で除すれば

$$R_p/[I]^{1/2} = \left\{ 2fk_d[I]^{1/2} + 2k_i' (2fk_d/k_{t3})^{1/2} \cdot [M] \right\}$$
$$\times \left\{ 1 + \frac{2(k_p + k_{t1})[M] + k_c}{2k_{t1}[M] + k_c \cdot k_{t2}/(k_{cp} + k_{t2})} \right\} \qquad (1\text{-}24)$$

図1-2はそれらの関係を表1-1のデータに基づきプロットしたも

のである。予想どおり良好な直線関係が得られ，動力学式と実験値の間によい一致が見られた。ところで，図1－8を見れば明らかなように，重合度はモノマー濃度の増加とともに大きくなっており，塊状ではかなり高くなっている。したがって塊状重合の解析には式（1－19）が適用できると考えられる。一方，60℃，塊状でBPO濃度を0.1，0.2および0.4 mol/ℓ と変化させて重合を行なった際の初期重合度はそれぞれ，37.2，36.9，36.3となりほぼ一定値が得られた。このように重合度が開始剤濃度に依存しないことは式（1－20）から予想されるところであり，この点からも塊状重合に対しては簡単化された場合が近似的に適用できることが支持される。

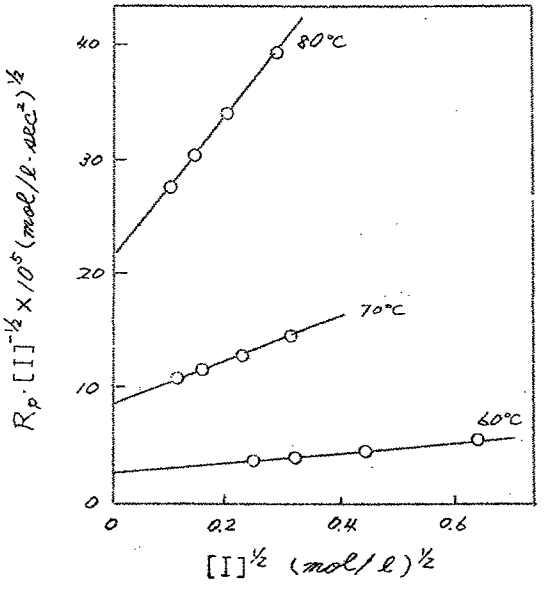


図1－2　$R_p \cdot [I]^{-1/2}$ と $[I]^{1/2}$ の関係

式（1－19）および（1－20）から次式が得られる。

$$R_p / [I]^{1/2} = \{2fk_d[I]^{1/2} + 2k_i'(2fk_d/k_{t3})^{1/2} \cdot [M]\} \cdot \bar{P}_{n,0} \quad (1\text{-}25)$$

式（1－25）を用いて図1－2のデータを解析した結果を表1－2にまとめた。表1－2において，70℃での重合度はBPO濃度0.03 mol/ℓでの重合結果であり，80℃での値は85℃，BPO濃度0.006 mol/ℓでの値が44であることから推算した。

また，k_d および $k_i'/k_{t3}^{1/2}$ の温度依存性を図1－3にArrheniusプロットとして示した。得られた直線の勾配から，$E_d = 28.9$ Kcal/mol，

表1－2　式（1－25）による解析結果

重合温度 (℃)	初期重合度	$2fk_d \times 10^6$ (sec^{-1})	$(k_i'/k_{t3}^{1/2}) \times 10^4$ $(l/mol \cdot sec)^{1/2}$
60	37	1.11	0.77
70	41	4.39	1.12
80	43	14.3	1.45

$(E_i' - \frac{1}{2}E_{t3}) =$ 7.2 Kcal/mol と算出した。ただし，f は一定と仮定して計算した。ちなみに，BPO の分解の活性化エネルギーは約 30 Kcal/mol[7] であり，上述のような近似的な取り扱いにもかかわらず妥当な値が得られたことは興味が持たれる。一方，$(E_i' - \frac{1}{2}E_{t3})$ は退化性連鎖移動反応によって生じた退化性ラジカルの再開始反応と安定化反応の活性化エネルギーの差を示すものであり，これは通常のビニル重合における生長反応と停止反応の活性化エネルギーの差 $(E_p - \frac{1}{2}E_t)$ と比較しうるものである。ちなみに，スチレンでは 6.5 Kcal/mol，メタクリル酸メチルでは 4.5 Kcal/mol，酢酸ビニルでは 4.2 Kcal/mol，アクリロニトリルでは 5.0 Kcal/mol などであり[8]，さきに求めた 7.2 Kcal/mol とい

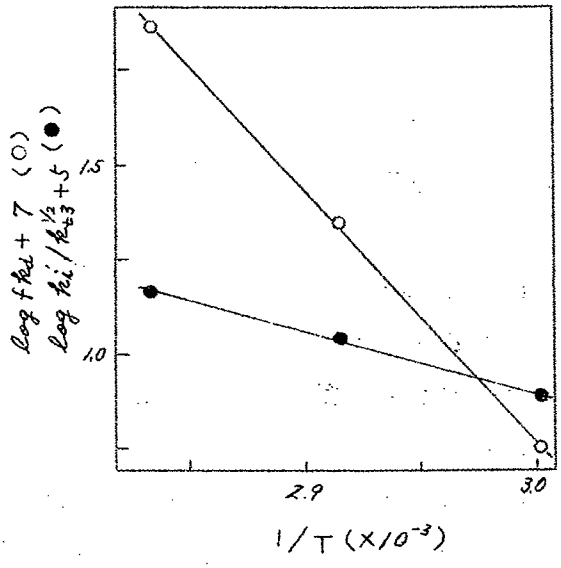


図1－3　k_d, $k_i'/k_{t3}^{1/2}$ の温度依存性

う値はこれらのどの値よりも大きい。E_{t3} と E_t とではむしろ E_{t3} の方が大きいと考えられる。したがって，E_i' は E_p よりも大きく，これは再開始反応が通常の生長反応に比べ困難なことを示しており，$k_i'/k_{t3}^{1/2}$ の値が通常のビニル重合における $k_p/k_t^{1/2}$ の値に比較してかなり小さい[8]という結果とも一致している。

1.4.2 環化能 Kc の決定

モノマー固有の環化能を示すところの未環化ラジカルの分子内環化反応と分子間生長反応の速度定数の比 Kc を求めるため，重合度および不飽和度のモノマー濃度依存性について検討した。重合はベンゼンを溶媒として種々モノマー濃度を変化させ，60，70，および 85℃と温度を変えて行なった。図1－4および1－5は85℃の場合をその一例とし，重合度および不飽和度と重合率の関係を示したものである。ここで，不飽和度はポリマー中に残存する二重結合量をモノマーの二重結合量に対する割合として示したものであり，したがって，分子内環化反応ないしは橋架け反応がまったく起こらない場合には0.5となる。

図から明らかなように，重合度は重合率の増大とともに大きくなっており，一方，不飽和度は減少している。その傾向はモノマー濃度の減少とともに低下しており，低モノマー濃度では両者とも重合率による変化はほとんど見られない。重合度が重合率とともに大きくなっている点に関しては，重合率が増すにつれ橋架け

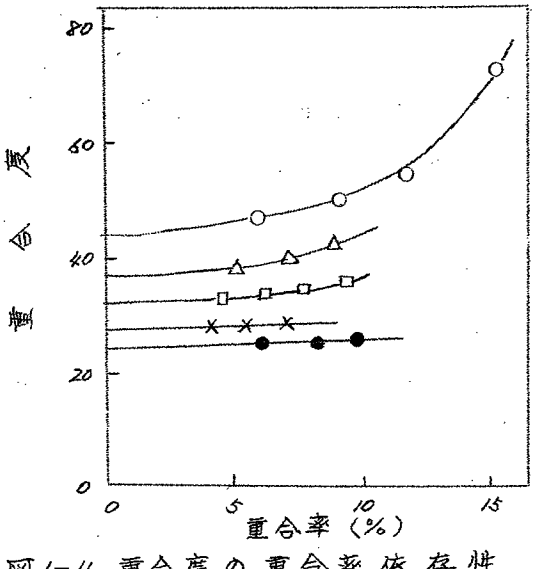


図1－4 重合度の重合率依存性
(85℃，BPO = 0.006 mol/ℓ)
〔M〕= 4.55 (○)，2.27 (△)，1.52 (□)
1.14 (×)，0.91 (●) mol/ℓ

反応の起こる確率が増大するためと考えられる。一方，不飽和度に関しては重合度の増大を伴うところの橋架け反応の増加と，もう一つ，重合率が増すにつれ反応系のモノマー濃度が減少し，そのため分子内環化反応が増大することが考えられる。これらの現象は相関連しており，分子内環化反応の割合が増すにつれ橋架け反応の確率が減少することになる。したがって，上述の傾向がモノマー濃度の減少とともに低下しているのも当然の結果といえる。

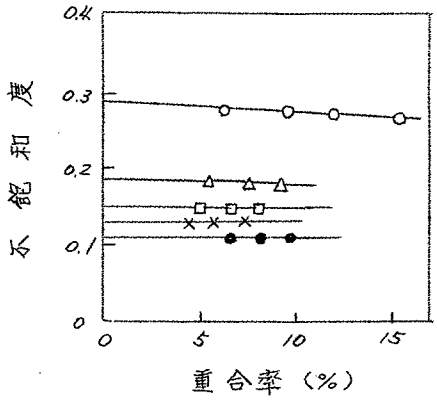


図 1-5　不飽和度の重合率依存性
（85°C，BPO＝0.006 mol/ℓ）
〔M〕＝4.55（○），2.27（△），1.52（□）
1.14（×），0.91（●）mol/ℓ

図 1-4 および 1-5 に見られるような関係に基づき，重合率 0 への外挿を行なって初期重合度 $\overline{P}_{n,0}$ および初期不飽和度 $R_{us,0}$ を求めた。それらの結果を 60 および 70℃の結果ともあわせ，表 1-3 に示した。

表 1-3 の結果に基づき重合速度，不飽和度および重合度とモノマー濃度の関係をプロットしたのが図 1-6，1-7 および 1-8 であり，重合速度，不飽和度，重合度ともモノマー濃度の減少とともに低下の傾向が見られた。一方，式（1-18）から開始剤濃度一定の条件下では $R_p / \overline{P}_{n,0}$ と〔M〕の間には直線関係が得られることが予想される。表 1-3 の結果に基づきそれらの関係を点綴して見たのが図 1-9 であり，予想どおり良好な直線関係が成立することが明らかとなった。この点からも理論式の妥当性が支持された。

ところで，末環化ラジカルの分子内環化反応と分子間生長反応の速度定数の比 Kc は式（1-17），（1-22）あるいは次式[7]から求めることができる。

表1－3　フタル酸ジアリルの重合

（開始剤：BPO，溶媒：ベンゼン）

[M] (mol/ℓ)	重合温度 (℃)	[I] (mol/ℓ)	$R_p \times 10^5$ (mol/ℓ·sec)	$R_{us,0}$ a)	$\overline{P}_{n,0}$ a)
4.55	60	0.2	1.96	0.290	36.9
3.41	〃	〃	1.44	0.269	32.3
2.27	〃	〃	0.96	0.219	26.4
1.52	〃	〃	0.64	0.182	21.0
1.14	〃	〃	0.52	0.151	20.5
0.91	〃	〃	0.42	0.130	16.4
0.65	〃	〃	0.30		16.6
4.55	70	0.03	1.91	0.285	41.0
2.27	〃	〃	0.78	0.206	31.5
1.52	〃	〃	0.52	0.167	28.0
1.14	〃	〃	0.40	0.139	24.7
0.91	〃	〃	0.33	0.121	23.0
4.55	85	0.006	3.98	0.285	44.0
2.27	〃	〃	1.97	0.186	37.0
1.52	〃	〃	1.12	0.148	32.0
1.14	〃	〃	0.85	0.130	28.0
0.91	〃	〃	0.71	0.112	25.2

a）重合率0への外挿値

$$1/F = 1 + Kc/2\,[M] \qquad (1\text{-}26)$$

この式（1－26）は通常のジビニル化合物の環化重合を取り扱う際に，その環化能を算出するために誘導されたものであり，式（1－17）あるいは（1－22）において，$\alpha = 0$，$\beta = 0$とおけば得られる。式（1－22）あるいは（1－26）は近似式であり，これらを用いて表1－3の

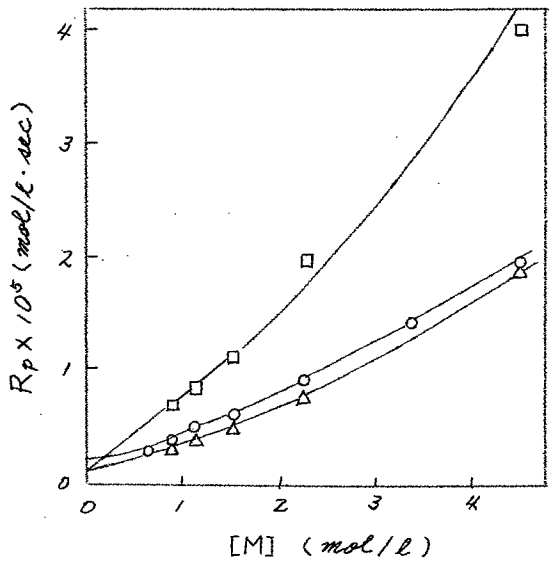


図1－6　重合速度とモノマー濃度の関係

重合温度（℃）：60（○），70（△），85（□）

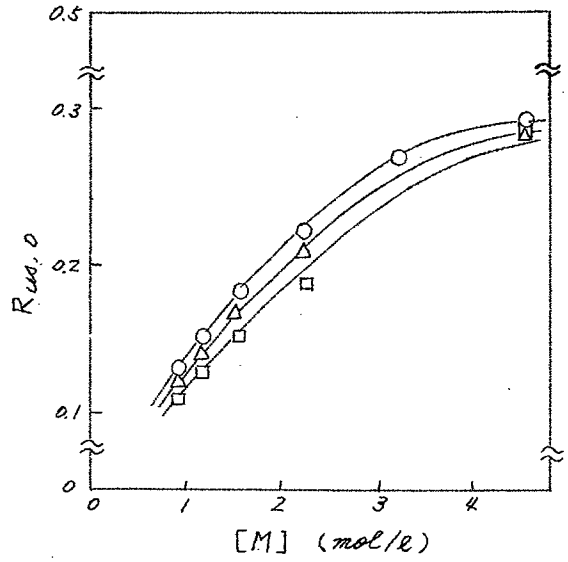


図1－7　不飽和度とモノマー濃度の関係

重合温度（℃）：60（○），70（△），85（□）

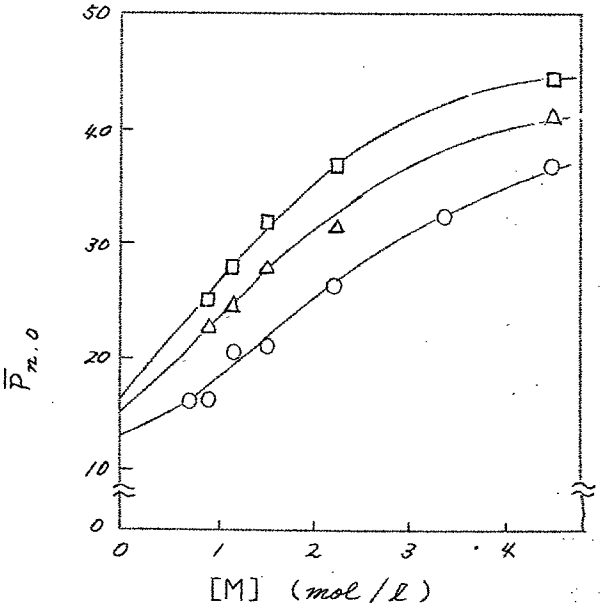


図1-8　重合度とモノマー濃度の関係

重合温度(℃)：　60(○)，70(△)，85(□)

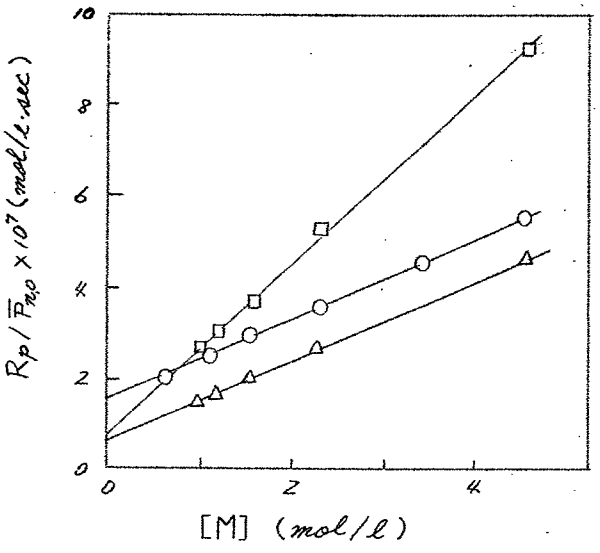


図1-9　$R_p/\bar{P}_{n.0}$とモノマー濃度の関係

重合温度(℃)；60(○)，70(△)，80(□)

結果を解析したのが図1−10および1−11である。式(1-22)を用いた図1−10においては，理論式から予想される切片が1より小さいのに対し，いずれの場合も1より大きくなっている。一方，式(1−26)を用いた図1−11においては，モノマー濃度の減少とともに直線からのずれが見られ，また直線と見なした場合には切片が1より大きくなってくる。このように近似式を用いた際には理論式と実験値の間に差異が見られ，近似式は充分には適用し得なかった。これらは退化性ラジカル同志の安定化によって生じた二量体が回収されたポリマー中に混入していることと，モノマー濃度の減少とともに重合度が低下していることをあわせ考

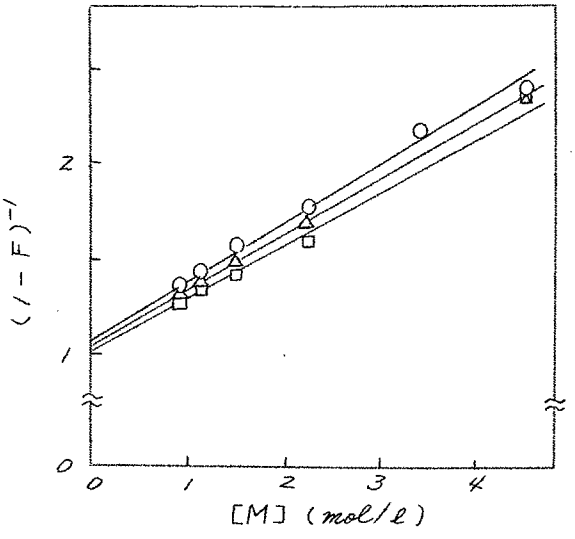


図1−10　式(1−22)によるKcの決定
温度(°C)：60(○)，70(△)，85(□)

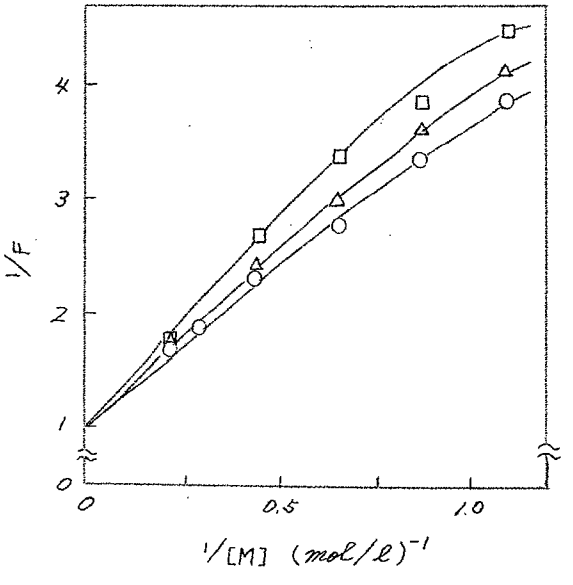


図1−11　式(1−26)によるKcの決定
温度(°C)：60(○)，70(△)，85(□)

れば当然予想される結果である。したがって，厳密に環化能Kcを求めるには式（1-17）を適用する必要があると考えられる。式（1-17）を適用するにはまず初期重合度のモノマー濃度依存性から式（1-12）と（1-13）を用いてα，βを求める必要がある。ついで不飽和度のモノマー濃度依存性とさきに求めたα，βを用いて式（1-17）の左辺をモノマー濃度の逆数に対して図示すれば，その直線の勾配からKcが算出できる。図1-8の初期重合度とモノマー濃度の関係に基づき，[M]→0および[M]→∞への外挿を行ないα，βの概略値を得た。式（1-17）の左辺をモノマー濃度の逆数に対して図示したのが図1-12である。良好な直線関係が得られ，理論式との良い一致が見られた。直線の勾配からK_cを求め，α，βの値とともに表1-4に示した。

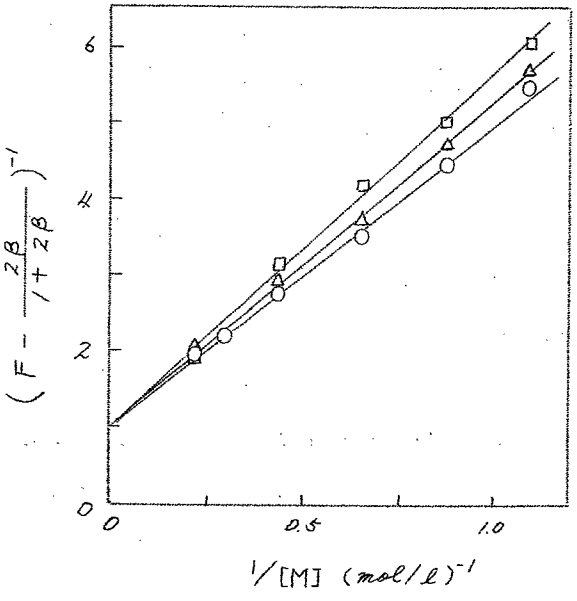


図1-12　式（1-17）によるKcの決定
温度(℃)：60(○)，70(△)，85(□)

表1-4　Kc，α，βの値

重合温度 (℃)	α×10²	β×10²	Kc (mol/l)
60	2.7	4.2	7.5
70	2.5	3.6	8.2
85	2.3	3.1	8.9

ところで，環化重合を行なうようなモノマーの重合においてはこのKc値は得られたポリマーのミクロ構造を知る上に非常に重要な因子となる。すなわち，Kc値は2分子生長反応と1分子環化反応の速度が等しくなる濃度の2倍となる。たとえば，DAPの60℃での重合ではKcは7.5 mol/l であるからモノマー濃度をその半分の3.75 mol/l とすれば2分子生長と1分子環化が同一速度で進行する，すなわち，環化構造と未環化構造の割合が1：1であるようなポリマーが得られることになる。ただし，この議論は厳密にはポリマーの構造が生長反応によってのみ規制される場合（重合度が充分に大きい場合）についてであり，DAPの場合には再開始反応等によって未反応アリル基がポリマー中に導入されるため，少しずレが生じてくることが考えられるであろう。

なお，表1－4のKcの温度依存性から未環化ラジカルの分子内環化反応と分子間生長反応の活性化エネルギーの差（$E_c - E_p$）は1.6 Kcal/mol と求まった。

ちなみに，O－ジビニルベンゼン[10]では1.9，無水アクリル酸[11]では2.4 Kcal/mol と求められている。したがって，Kcがかなり大きな値を示すのは環化反応がエントロピー的に優先するためであると推察した。

1.5 結　言

Simpson らによって提案されたジアリルエステルの重合機構[3]には緒言にも述べたように未環化ラジカルと環化ラジカルの区別をしないという大きな近似がおかれたため実験結果を定量的に解析できなかった。そこで，著者はこの欠点を補うために未環化ラジカルと環化ラジカルを区別して取り扱った新しい重合機構を提出し，それに基づいた重合速度論の展開をまず行なった。ついで，BPOを開始剤としたDAPの重合を種々の条件下で検討し，得られた結果を誘導された理論式と対比させながら定量的に考察した。その結果，提出した理論式と実験値の間には非常に良好な一致が見られることを明らかにした。それらを要約すれば

つぎのとおりである。

1. 重合速度（R_p）は開始剤濃度（[I]）の 1/2 乗にも 1 乗にも比例せず，$R_p/[I]^{1/2}$ と $[I]^{1/2}$ の間に直線関係が成立した。このことから，生長ラジカルがモノマーのアリル水素を引き抜くことによって生じる退化性ラジカルが一部再開始能を持つことが明らかとなった。

2. 重合速度，初期重合度（$\bar{P}_{n,0}$）およびモノマー濃度（[M]）の間には，$R_p/\bar{P}_{n,0}$ が [M] と直線関係にあることを明らかにした。

3. 重合度は重合率とともに大きくなり，その傾向はモノマー濃度の減少とともに低下した。このことは，重合率が増すにつれ橋架け反応の起こる確率が増大すること，さらには分子内環化反応の割合が増すにつれ橋架け反応の確率が減少することと相関連しているものと推察した。

4. 不飽和度は重合率の増大およびモノマー濃度の減少とともに低下した。これも重合度の場合と同様，分子内環化反応および橋架け反応の起こる確率（おもに分子内環化反応）と関連しているものと考えた。

5. モノマー固有の環化能を示すところの未環化ラジカルの分子内環化反応と分子間生長反応の速度定数の比 Kc を誘導した動力学式を用い，不飽和度のモノマー濃度依存性から求めた。60，70 および 85℃における Kc の値は，それぞれ，7.5，8.2 および 8.9 mol/l と得られ，分子内環化反応の活性化エネルギーは分子間生長反応のそれよりも 1.6 Kcal/mol 大きいことが明らかとなった。

第2節 イソフタル酸ジアリルおよびテレフタル酸ジアリルの重合

2.1 緒　言

前節ではジアリルエステルの重合に対する新しい重合機構を提出し，DAPの重合に対しては誘導した理論式と実験値の間に非常に良い一致が見られることを明らかにした。

本節ではDAPの異性体ではあるイソフタル酸ジアリル（DAI）およびテレフタル酸ジアリル（DAT）を取り上げ，DAPの場合と同様，環化重合の観点から検討した。ところで，DATの場合にはその分子模

型からも明らかなように同一モノマーユニット内での分子内環化反応は不可能であり，それにもかかわらずかなりの分子内環化反応が起こっていることが推察され，その結果から分子内環化反応が同一モノマーユニット内だけのものではなく，反応したアリル基を2個以上隔てて存在する未反応アリル基との間でもかなり生じていることを明らかにした。このような分子内環化反応が生じるであろうことは simpson ら[3]によって一応提起されてはいるが，それを直接実験的に証明したのはこれが最初である。

2.2 実　験

DAIモノマーは市販品を窒素気流中で2回減圧蒸留し，その中間留分を使用した。bp 135℃/10 mmHg。DATモノマーはテレフタル酸を五塩化リンを用いて酸塩化物にした後，アリルアルコールとのエステル化によって合成[2]したものを窒素気流下に2回減圧蒸留を行なって精製した。bp 123℃/0.2 mmHg。開始剤の過酸化ベンゾイル（BPO），溶媒のベンゼンは前節と同様に精製して用いた。重合方法，ポリマーの分析等についても前節に示すとおりである。

2.3 結果および考察

2.3.1 重合結果

ベンゼンを溶媒として種々モノマー濃度を変化させ，BPO濃度0.1 mol/l，60℃で重合を行ない，各モノマー濃度での初期重合速度，不飽和度の重合率依存性および重合度の重合率依存性について検討した。その結果の詳細は省略するが［日化，90，1278（1969）］，前節のDAPの場合と同様，不飽和度は重合率の増大とともに減少し，一方，重合度は増大した。その傾向はモノマー濃度の減少とともに低下し，低モノマー濃度では両者とも重合率による変化はほとんど見られなかった。このような結果は前節のDAPの場合と同様の観点から理解されるであろう。

不飽和度および重合度の重合率依存性から重合率ゼロへの外挿を行なって初期不飽和度 $R_{us,0}$ および初期重合度 $\overline{P}_{n,0}$ を求め，初期重合速

表1－5　DAIおよびDATの重合
（60°C，[BPO]＝0.1 mol/ℓ，溶媒：ベンゼン）

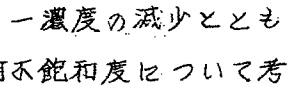
モノマー	[M] (mol/ℓ)	$R_p \times 10^5$ (mol/ℓ·sec)	$R_{us,0}$ a)	$\overline{P}_{n,0}$ a)
DAI	4.56	2.21	0.423	42.8
〃	2.28	1.05	0.349	35.2
〃	1.52	0.69	0.316	33.8
〃	1.14	0.46	0.289	31.4
〃	0.91	0.38	0.273	29.1
DAT	4.56	2.28	0.450	41.4
〃	2.28	1.01	0.411	33.8
〃	1.52	0.70	0.392	29.8
〃	1.14	0.52	0.376	28.2
〃	0.91	0.41	0.365	27.3

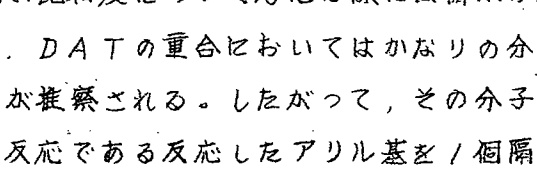
a) 重合率0への外挿から算出した不飽和度および重合度

度 R_p のデータとともに表1－5に示した。初期不飽和度はいずれの場合も0.5より小さくなっており，その0.5からのズレはモノマー濃度の減少とともに大きくなっている。ところで，得られたポリマーはすべてベンゼンに可溶であり，また，重合度の重合率依存性もあまり大きくないことから，初期不飽和度について考える際には橋架け反応は無視できるものと考えられる。したがって，初期不飽和度の0.5からのズレはおもに分子内環化反応に起因するものであると推察される。また，初期重合度はモノマー濃度の減少とともに低下の傾向が見られ，これは未環化ラジカルと環化ラジカルの反応性の差異によるものと考えた。

2.3.2 環化能の決定

ジアリルエステルの重合においては通常の生長反応のほかに分子内環化反応が生じ，それを無視することはできない。通常この分子内環化反応はジアリルエステルの2個のアリル基のうち1個が反応して生じた未環化ラジカルの隣接するもう1個のアリル基との反応として考えられている。ところで，DATの場合について考えて見ると，分子模型からも明らかなように同一モノマーユニット内での分子内環化反応は起こり得ないと考えられ，したがって，このような観点からすればDATの重合では分子内環化反応は起こらないことが期待される。しかしながら，表1-5の結果から明らかなように，DATの重合における初期不飽和度は仕込みモノマー濃度の減少とともに低下しており，一方，さきにも述べたように初期不飽和度について考える際には橋架け反応はあまり重要でないことから，DATの重合においてはかなりの分子内環化反応が起こっていることが推察される。したがって，その分子内環化反応としては，通常の環化反応である反応したアリル基を1個隔てて存在する未反応アリル基との反応としてではなく，反応したアリル基を2個以上隔てて存在する未反応アリル基との反応が生じているものと考えられる。ところで，このような分子内環化反応が生じる可能性についてはすでにSimpsonら[3]によって指摘されているが，しかしながら，直接それを支持するようなデータを与えたのはこれが最初である。これらの環化を模型で示すとつぎのa形，b形の2種に分けられる。

(a)


(b)


ただし，X：－OCORCOO－

DATの場合にはb形のみが生じており，DAPのように通常の分子内環化反応が起こる場合にはおもにa形が生じているものと考えられる。この両者は相関連しており，a形の環化が起こりやすい場合にはそれだけb形の環化の起こる確率は減少することになる。

ところで，前節で詳細に検討したジアリルエステルの重合機においては，分子内環化反応としてはおもにa形が生じるものと考えており，したがってDAIの場合にはその重合機構がほぼそのまま適用しうることが考えられるが，DATの場合にはb形しか生じる可能性がないことから厳密には適用できない。しかしながら，その重合機構において問題になるのはb形の環化が生じる際には環化ラジカルがさらにさらに環化しうることであり，一方，DATの重合においてはかなりの低モノマー濃度においてさえ環化の割合が少ないことから近似的にはその重合機構が適用できることが考えられる。

したがって，DAIおよびDATの重合においても重合速度，重合度およびモノマー濃度の間に開始剤濃度一定という条件下では式（1－18）から明らかなように $R_p/\bar{P}_{n,0}$ と[M]の間には直線関係が成立することが期待される。図1－13は表1－5の結果に基づき $R_p/\bar{P}_{n,0}$ と[M]の関係をプロットしたものであり，予想どおりDAI，DAT

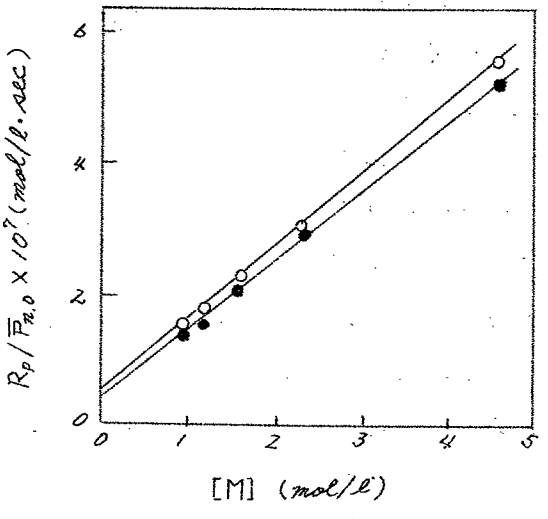


図1－13　$R_p/\bar{P}_{n,0}$ と[M]の関係

○：DAT，　●：DAI

いずれの場合にも良好な直線関係が得られた。

また，モノマー固有の環化能を示すところの末環化ラジカルの分子内環化反応と分子間生長反応の速度定数の比Kcは式（1－17）から求められる。図1－14は表1－5の結果に基づきプロットしたものであり，DAI，DATいずれの場合にもほぼ良好な直線関係が得られた。なお，低モノマー濃度で少し直線からのズレが見られるが，これは低モノマー濃度では環化ラジカルがさらに環化する確率が高くなることに起因するものと推察される。直線の勾配から求めた環化能KcはDAIでは1.6 mol/ℓ，DATでは0.6 mol/ℓであった。なお，α，βについては式（1-12）および（1－13）からその概略値を求めた。DAIではα＝0.024，β＝0.019，DATではα＝0.025，β＝0.020であった。

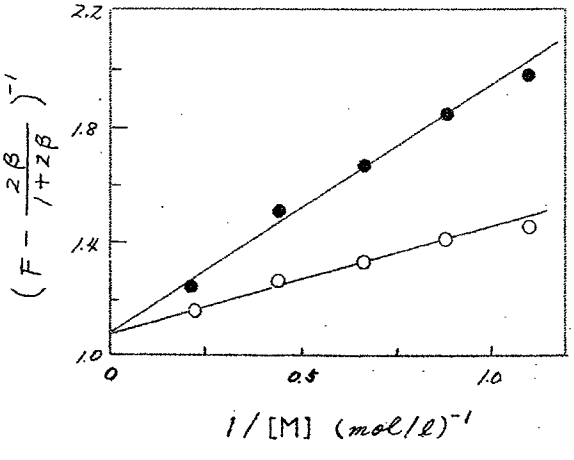


図1－14　Kc の決定
○：DAT，　●：DAI

ところで，前節で示したようにDAPではKcは7.5 mol/ℓと求められており，DAIの環化能がこのようにDAPに比べて小さいのは立体的な因子，すなわち，2個のアリル基の相対位置のオルト位とメタ位の差異によるものである。なお，分子模型からは同一モノマーユニット内での環化は不可能であると考えられるDATの重合において，反応したアリル基を2個以上隔てて存在する未反応アリル基との間での分子内環化反応がかなり生じていることは大いに興味が持たれるところであり，また，DAIの重合においても一部そのような分子内環化反応が生じているであろうことは大いに考えられる。

ところで，ジアリルエステルのゲル化に関する研究[2]では，DAP，DAIおよびDATの塊状重合において，そのゲル化点での重合率にほとんど差異が見られないと報告された。しかしながらその三者を比較した場合，各モノマーのアリル基の反応性に差異がないと仮定すると，ゲル形成に対して有効に作用しない分子内環化反応の生起する確率が大きく異なるところから当然三者の間にはそのゲル化点にかなりの差異が現われてくるであろうことが期待され，この矛盾は未解決の問題として残された。しかるに，著者がDAP，DAIおよびDATの重合で明らかにした三者の間におけるその分子内環化反応の様相の違いが上述の問題点を解明する上での一助となることは大いに考えられるところである。すなわち，DAP，DAI，DATとなるにつれ分子内で大きな環を形成する確率が高くなるため（同一モノマーユニット内での環化以外の環化により）それだけ生成するプレポリマーの構造がこみいった状態となり，プレポリマー中の未反応アリル基の反応性が立体障害のため低下することが考えられる。この点についての詳細は別に検討された（日本化学会第26春季年会講演）。

2.4 結　言

DAIおよびDATの重合を，BPOを開始剤，ベンゼンを溶媒として60℃で行ない，環化重合の観点から検討した結果を要約すれば次のとおりである。

1. 生成ポリマーの不飽和度はモノマー濃度の減少とともに低下し，その傾向はDAIの方がDATの場合よりも著しく，これは分子内環化反応の起こり易さに由来することを明らかにした。

2. 分子模型からはDATの場合には同一モノマーユニット内では分子内環化反応の可能性が考えられないにもかかわらず，その重合において分子内環化反応の生起が推察された。このことから，DATの場合には反応したアリル基を2個以上隔てて存在する未反応アリル基との反応による環化反応が生じているものと考えた。また，DAIの場合にも一

部このような環化反応が生じていることを推察した。

3．環化能 Kc は DAI では 1.6 mol/ℓ，DAT では 0.6 mol/ℓ であった。

参　考　文　献

1) W. Simpson, T. Holt, R. J. Zetie, J. Polymer Sci., 10, 489 (1953).

2) W. Simpson, T. Holt, J. Polymer Sci., 18, 335 (1955).

3) T. Holt, W. Simpson, Proc. Roy. Soc., A238, 154 (1956).

4) W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 12, 125 (1944).

5) M. Gordon, J. Chem. Phys., 22, 610 (1954).

6) 大岩正芳，尾形弥生，日化，79，1506 (1958).

7) たとえば，C. Bawn, S. Mellish, Trans. Faraday Soc., 47, 1216 (1951).

8) Kh. S. Bagdasaryan 著，井本稔，二見成共訳："ラジカル重合の理論"，朝倉書店 (1959) p. 105.

9) W. E. Gibbs, J. Polymer Sci., A2, 4815 (1964).

10) C. Aso, T. Nawata, H. Kamao, Makromol. Chem., 68, 1 (1963).

11) J. Mercier, G. Smets, J. Polymer Sci., A1, 1491 (1963).

第2章 脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルの重合

第1節 炭酸ジアリルの重合

1.1 緒　言

前章では芳香族ジカルボン酸のジアリルエステルであるフタル酸ジアリル，イソフタル酸ジアリルおよびテレフタル酸ジアリルを取り上げ，その重合挙動を環化重合の観点から詳細に検討した。

本章は脂肪族ジカルボン酸のジアリルエステルである炭酸ジアリル（DAC），シュウ酸ジアリル（DAO），マロン酸ジアリル（DAM），コハク酸ジアリル（DASu），アジピン酸ジアリル（DAA）およびセバシン酸ジアリル（DAS）を取り上げ，それらの重合挙動について検討したものである。

まず本節ではDACの重合を取り上げ，前章で提出した重合機構が脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルの場合にも適用できるかどうかを種々の観点から検討し，DACの場合には生成したポリマーの重合度がかなり高いことなどから近似式がそのまま適用できることを明らかにした。

1.2 実　験

DACモノマーは炭酸ジエチルとアリルアルコールとのエステル交換反応によって合成し[1]，窒素気流下に2回減圧蒸留を行なった。bp 90－91°C／50 mmHg，d_4^{20} 0.969（文献値[1]，bp 95－97°C／57－61 mmHg）。モノマーの純度はNMRスペクトルにおいてエチル基によるピークの消失から確認した。溶媒のベンゼン，開始剤のBPOは前章と同様に精製して用いた。重合方法，ポリマーの分析などについても前章に示すとおりである。

1.3 結果および考察

1.3.1 重合結果

ＤＡＣの重合を塊状，６０℃でＢＰＯ濃度を種々変化させて行なった際の重合率と時間の関係を示したのが図２－１である。

直線の勾配から初期重合速度を求め表２－１に示した。前章で提出した理論式から予想されるように，重合速度は開始剤濃度の１/２乗にも１乗にも比例しなかった。

次に，ＢＰＯ濃度0.2 mol/ℓと一定にし，６０℃，ベンゼンを溶媒とし，種々のモノマー濃度で行なった際の重合結果を示したのが表２－２である。

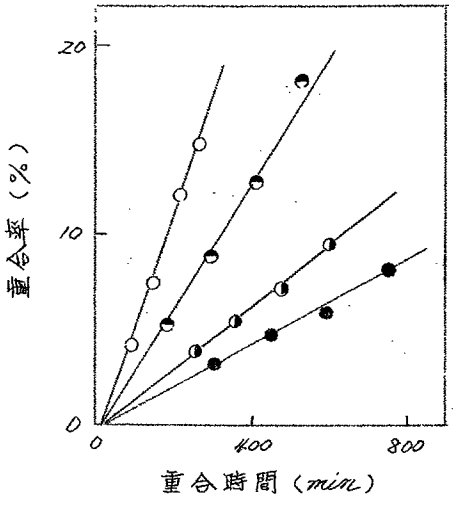


図２－１　ＤＡＣの重合（60℃塊状）
〔BPO〕＝0.4（○），0.2（◓），0.1（◑）
0.06（●）mol/ℓ

表２－１　重合速度と開始剤濃度の関係
（塊状，６０℃）

[I] (mol/ℓ)	$R_p \times 10^5$ (mol/ℓ·sec)	$(R_p/[I]^{1/2}) \times 10^5$ $(mol/ℓ \cdot sec^2)^{1/2}$	$(R_p/[I]) \times 10^5$ (sec^{-1})
0.4	6.84	10.24	16.2
0.2	3.64	8.13	18.2
0.1	2.05	6.47	20.5
0.06	1.44	5.91	24.1

表2-2　DACの重合

（60°C，[BPO]＝0.2 mol/ℓ，溶媒：ベンゼン）

[M] (mol/ℓ)	$R_p \times 10^5$ (mol/ℓ·sec)	R_{us} a)	$\bar{P}_{n,0}$ b)	$(R_p/\bar{P}_{n,0}) \times 10^7$ (mol/ℓ·sec)
6.82	3.64	0.379	77	4.72
4.54	3.12	0.341	75	4.16
3.41	2.47	0.306	67	3.69
2.27	2.05	0.253	63	3.25
1.70	1.82	0.237	56	3.25
1.14	—	0.224	51	—

a）重合率10％以内のポリマーを分析して求めた不飽和度。

b）図2-2において重合率0へ外挿して求めた初期重合度。

図2-2は各種モノマー濃度における重合度の重合率依存性を示したものであり，重合度は重合率が増すにつれ高くなり，また，モノマー濃度の減少とともに低下する傾向が見られた。これと同様の傾向は前章における芳香族ジカルボン酸ジアリルエステルの重合においても観察された。この重合率依存性は重合が進むにつれ橋架け反応の確率が増大することによるものと考えられ，また，モノマー濃度の減少とともに低下するのは

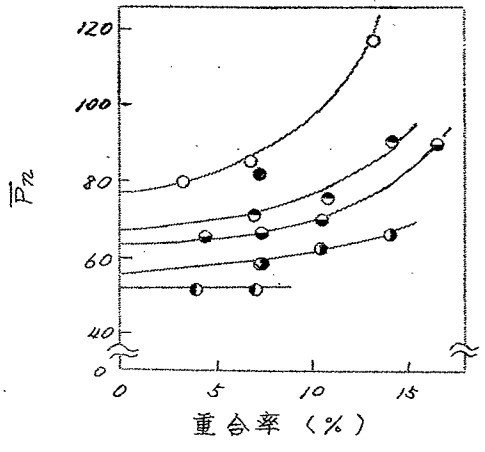


図2-2　重合度の重合率依存性

（60°C，BPO＝0.2 mol/ℓ）

[M]＝6.82（○），4.54（●），3.41（◒）

2.27（◒），1.70（◑）1.14（◑）

mol/ℓ

未環化ラジカルと環化ラジカルとではその反応性に差異があるためであろうと推察した。図2－2において，重合率0へ外挿して求めた初期重合度とモノマー濃度の関係を示したのが図2－3である。図2－4にはポリマーの不飽和度とモノマー濃度の関係を示した。初期重合度および不飽和度はともにモノマー濃度の減少とともに低下した。

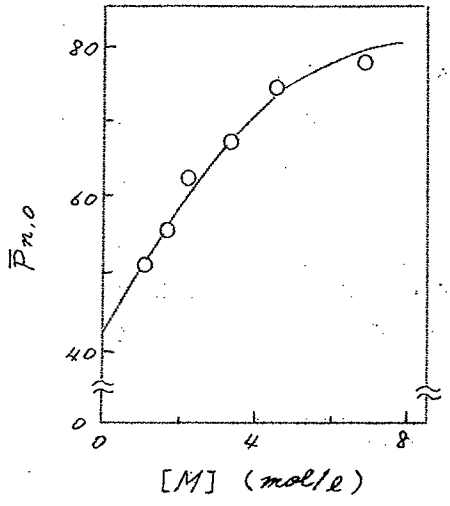


図2－3　初期重合度とモノマー濃度の関係
（60°C，BPO＝0.2 mol/ℓ）

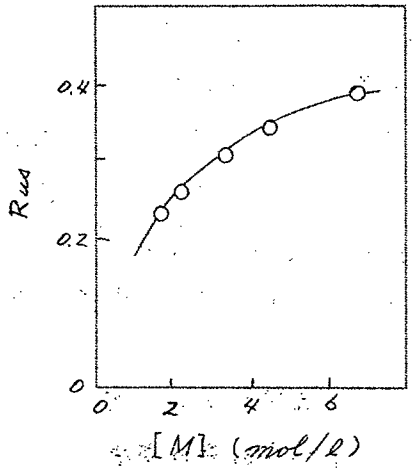


図2－4　不飽和度とモノマー濃度の関係
（60°C，BPO＝0.2 mol/ℓ）

以上の結果から明らかなように，得られたポリマーの重合度は芳香族ジカルボン酸ジアリルエステルの場合に比べてかなり高くなっており，したがって，前章で述べたように簡単化された式（1－19）～（1－23）がDACの場合には適用可能であると考えられる。

1．3．2　重合度の開始剤およびモノマー濃度依存性

DACの重合ではかなり重合度の高いポリマーが得られたので，この場合には簡単化された理論式が適用可能であると仮定すると，式（1－20）

から重合度は開始剤濃度に依存しないことが予想される。BPO濃度0.4，0.2，0.1および0.06 mol/ℓで得られたポリマー（重合率約5%）の重合度は，それぞれ，86，82，86および83と求められ，予想どおり重合度の開始剤濃度依存性は観察されなかった。この結果は簡単化された理論式がDACの重合に適用可能であることを支持するものである。

一方，図2－3に示された初期重合度のモノマー濃度依存性からモノマー濃度0および∞に外挿し，式（1－20）と比較することによって $(\bar{P}_{n,0})_{M\to 0} = k_{cp}/k_{t2} \simeq 42$，$(\bar{P}_{n,0})_{M\to\infty} = k_p/k_{t1} \simeq 80$ と求められた。これは環化ラジカルと未環化ラジカルとではその反応性が異なることを示すものである。

1.3.3 重合速度に及ぼす開始剤濃度およびモノマー濃度の影響

（式1－19）は式（2－1）のように変形できる。

$$R_p/[I]^{1/2} = \left\{2fk_d[I]^{1/2} + 2k_i'(2fk_d/k_{t3})^{1/2}\cdot[M]\right\} \times \left\{\frac{2k_p[M] + k_c\cdot k_{cp}/(k_{cp}+k_{t2})}{2k_{t1}[M] + k_c\cdot k_{t2}/(k_{cp}+k_{t2})}\right\} \qquad (2\text{-}1)$$

ここで，モノマー濃度一定という条件とおけば

$$R_p/[I]^{1/2} = a[I]^{1/2} + b \qquad (2\text{-}2)$$

したがって，モノマー濃度一定の条件下では重合速度と開始剤濃度の間には式（2－2）のような直線関係が成立することが期待される。図2－5は表2－1の結果に基づき，$R_p/[I]^{1/2}$ と $[I]^{1/2}$ の関係を点綴したものであり，良好な直線関係が得られた。

一方，式（1－23）からは開始剤濃度一定の条件下では $R_p/\bar{P}_{n,0}$ とモノマー濃度の間に直線関係が成立することが期待される。図2－6は表2－2の結果に基づき，$R_p/\bar{P}_{n,0}$ と [M] の関係を点綴したもので

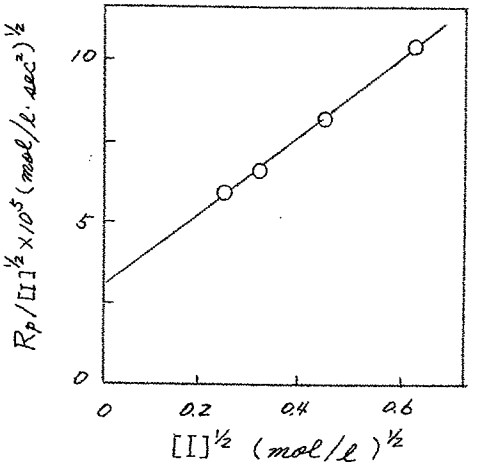


図2-5　$R_p/[I]^{1/2}$と$[I]^{1/2}$の関係
（塊状，60℃）

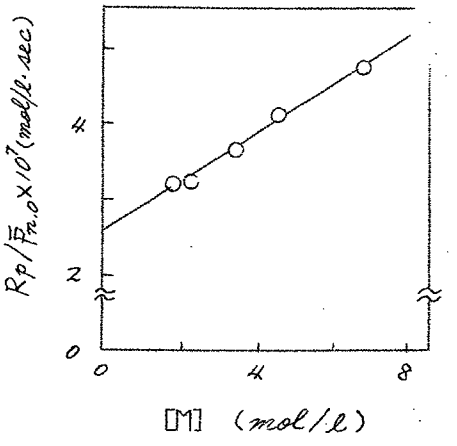


図2-6　$R_p/\bar{P}_{n,0}$と[M]の関係
（60℃，BPO=0.2 mol/ℓ）

ありこの場合も予想どおり良好な直線関係が得られた。図2-5および2-6の直線の勾配および切片から求めたfk_dおよび$k_i'/k_{t3}^{1/2}$は，それぞれ，0.74×10^{-6} sec^{-1}および0.23×10^{-4} (ℓ/mol·sec)$^{1/2}$（図2-5），0.67×10^{-6} sec^{-1}および0.30×10^{-4} (ℓ/mol·sec)$^{1/2}$（図2-6）であり，その両者の一致はかなり良好であった。このことからもDACの重合には簡単化された理論式適用の妥当性が支持される。

1.3.4　環化能 Kcの決定

上述のように，DACの重合には簡単化された理論式の適用が可能であることが明らかとなったので，図2-4に示された不飽和度のモノマー濃度依存性を式（1-22）に代入して環化能Kcを決定した。図2-7は$(1-F)^{-1}$と[M]の関係を点綴したものである。良好な直線関係が得られ，その勾配から求めたKcは4.0 mol/ℓであった。

1.4　結　言

以上，DACの重合をBPOを開始剤とし60℃で種々検討した結果

を要約すれば次のとおりである。

1．前章で述べた芳香族ジカルボン酸ジアリルエステルの場合と同様，DACの重合に対しても前章で誘導した理論式の適用が可能であること，それもその重合度がかなり高いことから簡単化された式（1-19）～（1-23）が適用可能であることを明らかにした。

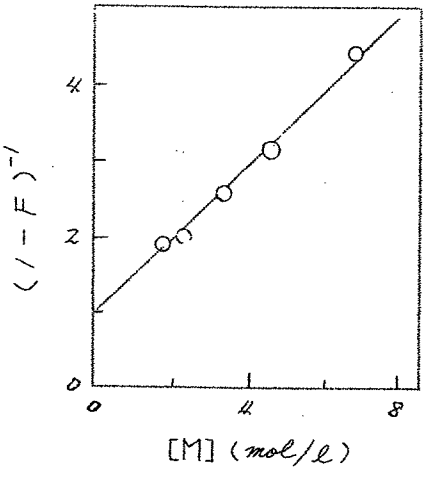


図2-7　Kc の決定
（60℃，BPO=0.2 mol/l）

2．重合速度，重合度および不飽和度はモノマー濃度の減少とともに低下し，その不飽和度のモノマー濃度依存性から求めた環化能Kcは4.0 mol/lであった。

第2節　シュウ酸ジアリル，マロン酸ジアリル，コハク酸ジアリル，アジピン酸ジアリルおよびセバシン酸ジアリルの重合

2.1　緒　言

前節ではDACの重合を取り上げ種々の観点から検討した結果，前章で誘導した理論式の適用が芳香族ジカルボン酸ジアリルエステルの場合と同様にDACのような脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルに対しても可能であること，それも簡単化された式（1-19）～（1-23）が適用可能であることを明らかにした。

本節ではさらにDAO，DAM，DASu，DAAおよびDASと一連の脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルの重合を取り上げ，その環化能とモノマー構造の間には良好な相関関係が成立することを明らかにした。

2.2 実　験

DAO, DAM, DASu, DAA および DAS の各モノマーは相当する脂肪族ジカルボン酸とアリルアルコールとのエステル化反応によって合成[2]し，窒素気流下に2回減圧蒸留を行なって精製した。得られた各モノマーの性状を表2－3に示す。他の試薬の精製，重合方法，ポリマーの分析等については前節と同様である。なお，DAMポリマーの分析に当ってはその不飽和度はビース法[3]によるヨウ素価の測定から算出した。

表2－3　$(CH_2)_n(COOCH_2CH{=}CH_2)_2$ の性状[a)]

n	沸　点 (°C/mmHg)	d_4^{20}	n_D^{20}
0	107/15 (85/3)	1.081 (1.085)	1.4460 (1.4468)
1	119/15 (112/9)	1.060 (1.065)	1.4489 (1.4489)
2	94/1 (102/3)	1.056 (1.055)	1.4507 (1.4510)
4	115/1 (125/3)	1.023 (1.020)	1.4542 (1.4541)
8	164/2 (165/3)	0.978 (0.979)	1.4550 (1.4558)

a) カッコ内は文献値[2]

2.3 結果および考察

2.3.1 重合速度に及ぼす開始剤濃度の影響

DAO, DAM, DASu, DAA および DAS の重合を，60°C，塊状で開始剤濃度を種々変化させて行なった。その一例として DAO の重合結果を示したのが図2－8である。直線の勾配から重合速度を求め

他のジアリルエステルの場合とともに表2－4にまとめて示した。

表2-4　各種脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルの重合
（60℃，塊状）

モノマー	[I] (mol/l)	$R_p \times 10^5$ (mol/l·sec)	$R_p/[I]^{1/2} \times 10^5$ (mol/l·sec$^{3/2}$)	$R_p/[I] \times 10^5$ (sec^{-1})
DAO	0.40	8.05	12.72	20.1
〃	0.20	5.29	11.84	26.5
〃	0.10	3.14	9.93	31.4
〃	0.06	2.31	9.42	38.5
DAM	0.40	7.42	11.73	18.5
〃	0.20	4.42	9.87	22.1
〃	0.10	2.86	9.06	28.6
〃	0.06	2.06	8.41	34.3
DASu	0.40	5.15	8.14	12.9
〃	0.20	2.96	6.61	14.8
〃	0.10	1.88	5.95	18.8
〃	0.06	1.28	5.22	21.3
DAA	0.40	4.27	6.74	10.7
〃	0.20	2.28	5.09	11.4
〃	0.10	1.38	4.37	13.8
〃	0.06	1.01	4.11	16.8
DAS	0.40	3.45	5.46	8.6
〃	0.20	1.95	4.36	9.8
〃	0.10	1.22	3.85	12.2
〃	0.06	0.83	3.40	13.9

表の結果から明らかなように重合速度は開始剤濃度の1/2乗にも1乗にも比例していない。ところで，これらポリマーの初期重合度は，DAOでは85，DAMでは70，DASuでは71，DAAでは61，DASでは54といずれの場合もDACの場合と同様に大きく，したがって，簡単化された理論式の適用が可能であると考えられる。したがって，重合速度と開始剤濃度の間には式（2-1）の関係が成立することが期待される。図2-9は$R_p/[I]^{1/2}$と$[I]^{1/2}$の関係をプロットして見たものであり，いずれの場合も良好な直線関係が得られ，理論式と実験値の間に良い一致が見られた。

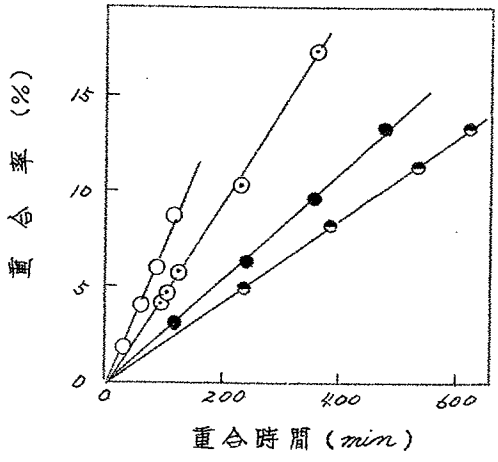


図2-8　DAOの重合
（60°C，塊状）

[BPO]＝0.4（○），0.2（⊙），0.1（●）
0.06（◉）mol/ℓ

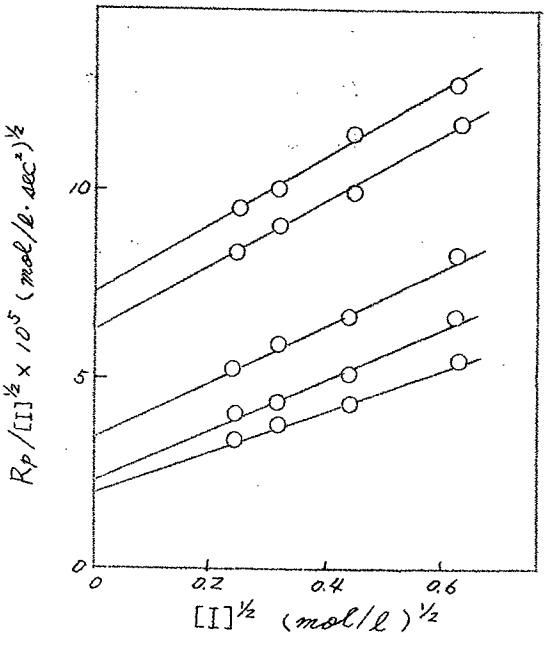


図2-9　$R_p/[I]^{1/2}$と$[I]^{1/2}$の関係
（塊状，60°C）

2.3.2　重合速度の温度依存性

全活性化エネルギーを求めるため，BPO濃度を0.06 mol/ℓと一定にし，重合温度を60，70およ

び80°Cと変化させ，各モノマーの重合を塊状で行なった。得られた重合速度の対数と重合温度の逆数との関係を示したのが図2−10である。直線の勾配から，それぞれ，21.1(DAO)，24.2(DAM)，21.7(DASu)，22.0(DAA)，および22.2(DAS) kcal/mol と求まった。

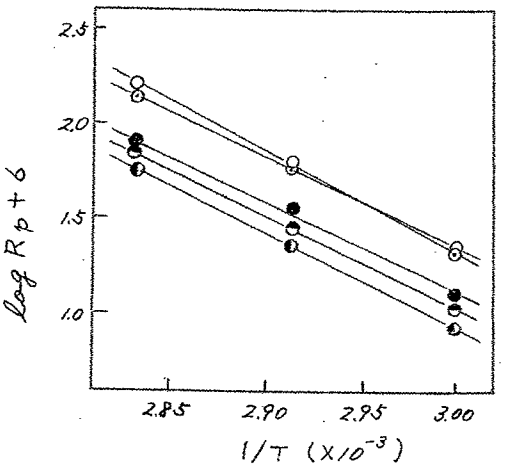


図2-10 重合速度の温度依存性
（塊状，BPO＝0.06 mol/ℓ）
DAO（⊙），DAM（○），DASu（●）
DAA（◓），DAS（◐）

2.3.3 環化能Kcの決定

環化重合において，分子内環化反応は1分子反応であり，通常の生長反応は2分子反応である。したがって，ポリマー中の残存不飽和度はモノマー濃度の減少とともに減少することが期待される。そこで，BPO濃度を0.2 mol/ℓ と一定にし，60°C，ベンゼン溶媒として種々のモノマー濃度での重合を行ない，得られたポリマーの不飽和度を求め表2−5および図2−11に示した。

予想どおり不飽和度はモノマー濃度の減少とともに減少した。このように得られた不飽和度のモノマー濃度依存性から，DACの場合と同様式（1−22）を用いてKcを決定した。図2−12は $(1-F)^{-1}$ と[M]の関係をプロットしたものであり，いずれの場合も良好な直線関係が得られた。直線の勾配から求めたKcは，それぞれ，3.6（DAO），3.2（DAM），2.8（DASu），2.5（DAA），1.2（DAS）mol/ℓであった。

表2-5　不飽和度のモノマー濃度依存性

（60°C，BPO＝0.2 mol/l，溶媒：ベンゼン）

モノマー	[M]（mol/l）	R_{us} [a]
DAO	6.38 [b]	0.391
〃	4.95	0.363
〃	3.19	0.319
〃	1.59	0.265
DAM	5.76 [b]	0.387
〃	2.88	0.322
〃	1.92	0.267
〃	1.44	0.232
DASu	5.33 [b]	0.392
〃	2.66	0.324
〃	1.78	0.272
〃	1.33	0.242
DAA	4.53 [b]	0.388
〃	3.23	0.362
〃	2.26	0.317
〃	1.51	0.272
〃	1.13	0.244
DAS	3.47 [b]	0.426
〃	2.48	0.395
〃	1.73	0.363
〃	1.16	0.335
〃	0.87	0.303

a）重合率約5%のポリマーを分析して求めた。

b）塊状重合

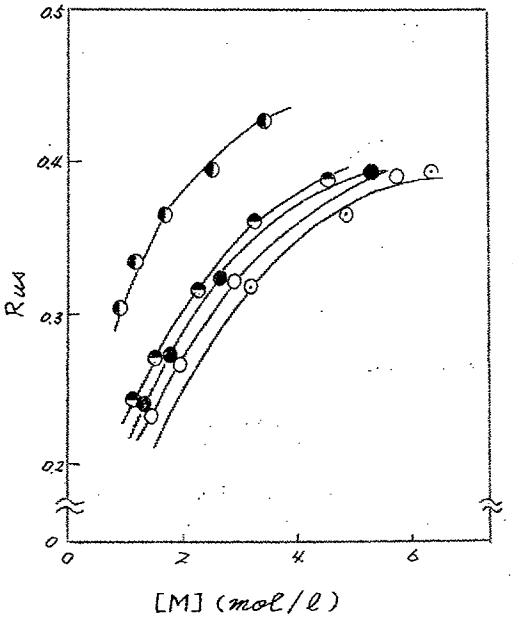


図2-11　不飽和度とモノマー濃度との関係

(60°C, BPO=0.2 mol/ℓ)

DAO(⊙), DAM(○), DASu(●), DAA(◐), DAS(◑)

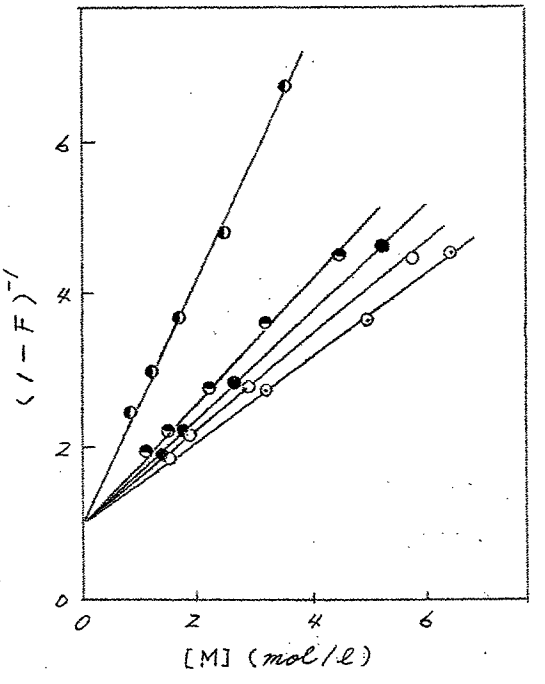
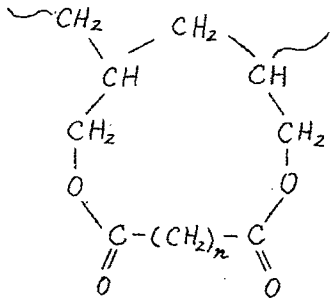


図2-12　Kc の決定

(60°C, BPO = 0.2 mol/ℓ)

DAO(⊙), DAM(○), DASu(●), DAA(◐), DAS(◑)

ところで，前章ですでに述べたように分子内環化反応としては同一モノマーユニット内での環化（a形）と反応したアリル基を2個以上隔てて存在する未反応アリル基との間に生じる環化（b形）の2種が考えられ，a形の環化がおもに生じていると仮定すると，環化能Kcと分子内環化反応によって形成される環員数あるいは2個のアリル基間の距離との間にある種の相関関係が成立することが期待される。図2-13は重合反応が頭尾配置をとりながら進行し，したがって，ジアリルエステルの重合では右に示すような環構造を形成すると仮定した場合の環員数とKcの関係を示したものである。図から明らかなように良好な相関関係が見られた。図2-14は Wall[4] の取り扱いを適用して計算された2個



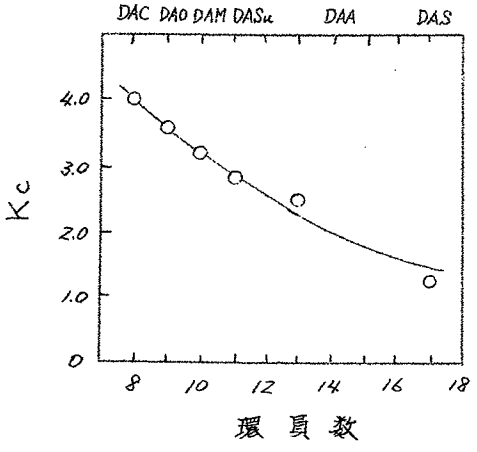


図2-13　Kc と環員数の関係

のアリル基間の平均二乗距離[5] $\overline{r^2}$ と Kc の関係を示したものであり，この場合も非常に良い相関関係が得られた。

図中黒丸で示したのはDAIの場合であり，一方，DAPの場合を図中に示せば（$\overline{r^2}$，Kc）＝（36.94，7.5）の位置にある。このように，DAIでは脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルとほぼ同様の傾向を示すのに対し，DAPでは大きくはずれてくるのは注目に値する。この原因としては大きな双極子を持つカルボニル基間の相互作用が考えられる。すなわち，$\overline{r^2}$ の算出にあたっては各原子間での完全な自由回転が可能であるとの仮定がおかれているのに対し，DAPで

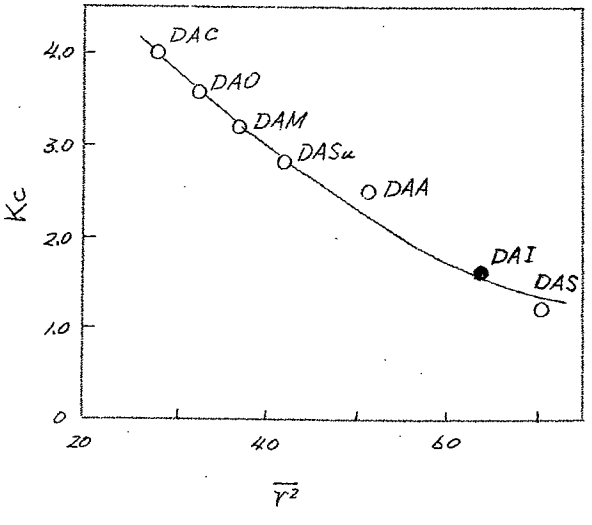


図2-14　Kc と $\overline{r^2}$ の関係

は構造上２個のカルボニル基は接近し，なおかつ，ベンゼン環を通して共役している関係上その相関性はかなり大きなものとなり，一部自由回転が規制され，したがって，実際上は計算された$\overline{r^2}$以上に２個のアリル基は接近しているのではないかと考えられる。そのためKcの値が大きくなるのであろう。DAIの場合には２個のカルボニル基はかなり離れており，そのためDAPの場合に見られたような効果は事実上解消され，脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルに対応する値を示すものと思われる。

1.4 結　言

前節のDACに引き続き，DAO，DAM，DASu，DAAおよびDASと一連の脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルの重合を取り上げ，それらの重合挙動をDACの場合と同様の観点から検討した。その結果を要約すれば次のとおりである。

1. $R_p/[I]^{1/2}$と$[I]^{1/2}$の間には良好な直線関係が成立した。

2. ポリマーの不飽和度はモノマー濃度の減少とともに減少し，分子内環化反応が起こることを明らかにした。

3. 環化能Kcは，それぞれ，3.6（DAO），3.2（DAM），2.8（DASu），2.5（DAA）および1.2（DAS）mol/lと求められ，分子内環化反応によって形成される環の員数あるいは同一モノマーユニット内の２個のアリル基間の平均二乗距離とKcとの間には良好な相関関係が見られた。

参　考　文　献

1) D. E. Adelson, H. Daunenberg, U. S. Pat. 2514354 (1950).

2) D. M. Vinokurov, M. B. Khaikina, Izv. Vysshikh. Ucheb. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol., 6, 83 (1963); cf. Chem. Abstr., 59, 6250 (1963).

3) W. Simpson, T. Holt, J. Polymer Sci., 18, 335 (1955).
4) F. T. Wall, J. Chem. Phys., 11, 67 (1943).
5) R. N. Haward, J. Polymer Sci., 14, 535 (1954).

第3章　芳香族ジカルボン酸ジアリルエステルと安息香酸アリルの共重合

第1節　フタル酸ジアリルと安息香酸アリルの環化共重合

1.1　緒　言

第1および第2章では種々のジカルボン酸ジアリルエステルを取り上げ，その重合を環化重合の観点から詳細に検討し，その分子内環化反応の起こり易さを動力学的手法によって解析した。その際，未環化ラジカルと環化ラジカルとではその反応性に差異があることも見いだした。このようなジアリルエステルの環化重合挙動がモノビニル化合物との共重合ではどのような振舞を示すかは大いに興味の持たれるところである。

本章では，その手始めとしてジアリルエステルとしては芳香族ジカルボン酸ジアリルエステルを，また，コモノマーとしてはそれらのアリル基と反応性が等しいと考えられる安息香酸アリル（AB_z）を選び，その共重合機構について，さらには未環化ラジカルと環化ラジカルの反応性の差異について検討した。

本節ではまずフタル酸ジアリル（DAP）とAB_zの共重合を取り上げた。

ところで，分子内環化を伴うジビニル化合物とモノビニル化合物との共重合については，その環化反応をも考慮した動力学がすでにSmetsらによって報告されており[1]，ここではその取り扱いに準拠して共重合の解析を行なった。

1.2　実　験

1.2.1　試　薬

DAPモノマー，開始剤の過酸化ベンゾイル（BPO）および溶媒のベンゼンは第1章と同様に精製して用いた。AB_zは塩化ベンゾイルとアリルアルコールとの反応によって合成し，窒素気流下に2回減圧蒸留

を行なって精製した。bp 126.5 °C / 30 mmHg（文献値[2]：155～158 °C / 40 mmHg）。生成物はNMRスペクトル，ケン化価，臭素価，元素分析値などから確認した。フタル酸アリルプロピル（APP）は無水フタル酸とプロピルアルコールとからモノエステルを調製した後，水酸化ナトリウムと反応させ塩にし，銅粉および塩化第一銅の存在下で塩化アリルと反応させて合成した[3]。bp 123 °C / 0.5 mmHg，d_4^{20} 1.097，n_D^{20} 1.5065。生成物の確認はABzと同様に行なった。

1.2.2 重　合

アンプル中に所定量の開始剤，モノマーおよび溶媒をし込み，ドライアイス－メタノール浴で冷却し，脱ガス，窒素置換をくり返し行なった後，減圧下に密封し，所定温度の恒温槽中で静置下に重合を行なった。一定時間後，反応混合物を大量の冷メタノール中に注ぎ込み反応を停止させた。ついで白濁した上澄液を遠心分離してポリマーの回収を完全に行なった。得られたポリマーはメタノールでくり返し洗浄後，減圧乾燥し，その重量から重合率を求めた。ポリマーの精製はアセトン－冷メタノール系での再沈殿によって行なった。

1.2.3 分　析

コポリマーの組成はおもにケン化価から求め，以後の計算にはその値を用いた。一部のコポリマーについては元素分析およびNMR分析をもあわせ行なうことによってチエックした。NMRスペクトルは，日本電子製JNM－3H－60型（60Mc）高分解能核磁気共鳴測定装置を用い，試料の約10％重クロロホルム溶液について，テトラメチルシランを内部標準とし，室温で測定した。その一例として，DAP－ABzコポリマーのNMRスペクトルを示したのが図3－1である。図において，1.9～3.0 τの間にあるピークはDAPおよびABzの芳香核プロトン，3.8～5.4 τの間にあるピークはDAPの未反応アリル基プロトン，6.7 τのピークは反応アリル基の－CH_2O－プロトン，7.4～9.1 τのピークは主鎖のプロトンに帰属するものと考えられる。したがって，ここで

は芳香核プロトンと全プロトンとの相対面積強度比を求め，組成の定量を行なった。コポリマーの不飽和度はその真素価から算出した。ケン化価および真素価の測定はSimpsonらの方法[4]に準拠して第1章の場合と同様に行なった。分子量測定についても同様である。

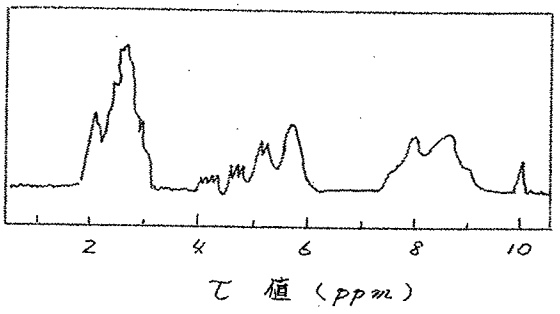


図3－1　DAP－ABzコポリマーのNMRスペクトル

1．3　結果および考察

1.3.1　DAPおよびABzの単独重合

ジアリルエステルの単独重合については前2章で詳細に検討し，第1章に示すように反応機構で重合が進行することを明らかにした。ところで，ABzの重合においてもその分子構造の類似性から考えて，分子内環化反応を除いてはジアリルエステルに対する重合機構がそのまま適用できることが考えられる。したがって，その重合機構は次のように示しうるであろう。

$$I \longrightarrow 2R\cdot \qquad 2k_d[I]$$

$$R\cdot + M \longrightarrow M\cdot \qquad k_i[R\cdot][M]$$

$$M\cdot + M \longrightarrow M\cdot \qquad k_p[M\cdot][M]$$

$$M\cdot + M \longrightarrow P + M^*\cdot \qquad k_{t1}[M\cdot][M]$$

$$M^*\cdot + M \longrightarrow M\cdot \qquad k_i'[M^*\cdot][M]$$

$$M^*\cdot + M^*\cdot \longrightarrow M^*-M^* \qquad k_{t3}[M^*\cdot]^2$$

ここで，各ラジカルの定常濃度を仮定すると

$$d[R\cdot]/dt = 2fk_d[I] - k_i[R\cdot][M] = 0 \qquad (3-1)$$

$$d[M\cdot]/dt = k_i[R\cdot][M] - k_{t1}[M\cdot][M] + k_i'[M^*\cdot][M] = 0 \qquad (3-2)$$

$$d[M^*\cdot]/dt = k_{t1}[M\cdot][M] - k_i'[M^*\cdot][M] - k_{t3}[M^*\cdot]^2 = 0 \qquad (3-3)$$

ただし，fは開始剤効率を表わす。

式（3－1），（3－2）および（3－3）から

$$[R\cdot] = 2fk_d[I]/k_i[M] \qquad (3-4)$$

$$[M^*\cdot] = (2fk_d[I]/k_{t3})^{1/2} \qquad (3-5)$$

$$[M\cdot] = \frac{1}{k_{t1}[M]}\left\{2fk_d[I] + k_i'\left(\frac{2fk_d[I]}{k_{t3}}\right)^{1/2}\cdot[M]\right\} \qquad (3-6)$$

したがって，重合速度は次のように示される。

$$R_p = k_i[R\cdot][M] + k_p[M\cdot][M] + k_i'[M^*\cdot][M]$$

$$= \left(1 + \frac{k_p}{k_{t1}}\right)\left\{2fk_d[I] + k_i'\left(\frac{2fk_d[I]}{k_{t3}}\right)^{1/2}\cdot[M]\right\} \qquad (3-7)$$

また，生成ポリマーの重合度は

$$\overline{P}_n = R_p/k_{t1}[M\cdot][M] = 1 + k_p/k_{t1} \qquad (3-8)$$

以上，式（3－8）から重合度は開始剤濃度に関係なく一定となり，式（3－7）からは $R_p/[I]^{1/2}$ と $[I]^{1/2}$ の間には直線関係が成立することが予想される。

図3－2はABzの重合を60℃で，BPO濃度を種々変化させて行なった結果を示したものである。直線の勾配から重合速度を求め，重合度，収率値の値とともに表3－1に示した。

図3－3は $R_p/[I]^{1/2}$ と $[I]^{1/2}$ の関係を示したものであり，式（3－7）から予想されるように良好な直線関係が得られた。

また，重合度と開始濃度の関係であるが，表3－1の結果から明らかなように式（3－8）の関係がほぼ満足されるようである。ただし，開始剤濃度の高いところで重合度が少し低下しているのは，開始剤への連鎖移動が関与しているものと考えられる。

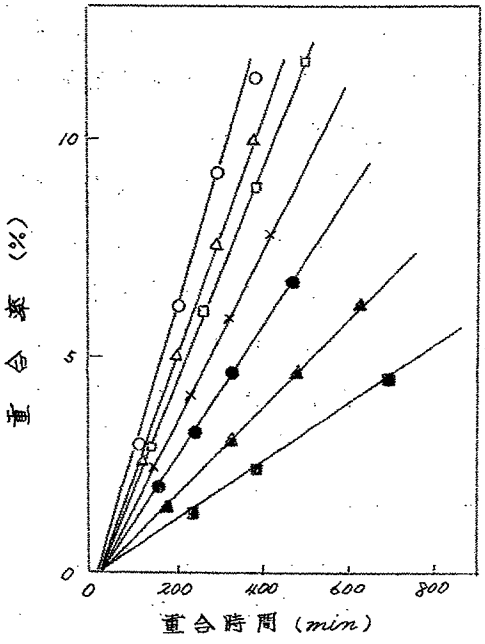


図3-2　AB_Zの重合（塊状，60℃）
[BPO] = 0.40 (○), 0.30 (△), 0.283 (□), 0.20 (×), 0.15 (●), 0.10 (▲), 0.06 (■) mol/ℓ

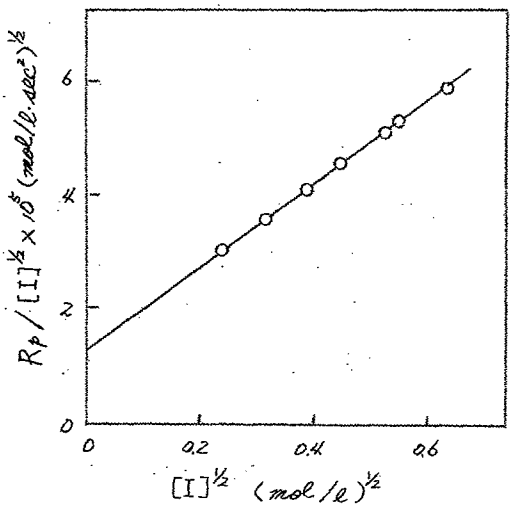


図3-3　$R_p/[I]^{1/2}$と$[I]^{1/2}$の関係

表3-1　AB_Zの重合

重合温度 (℃)	BPO濃度 (mol/ℓ)	R_p ($\times 10^{-5}$ mol/ℓ·sec)	重合度	真素価	X a)
60	0.060	0.75	33.6	0.80	0.27
〃	0.100	1.12	34.0	0.67	0.23
〃	0.150	1.60	—	—	—
〃	0.200	2.08	33.4	0.64	0.22
〃	0.283	2.74	—	—	—
〃	0.300	2.93	28.9	1.01	0.30
〃	0.400	3.75	28.1	0.98	0.28
70	0.060	2.38	34.6	0.68	0.24
80	〃	7.94	35.8	0.80	0.29

a) 全開始反応に対する再開始反応の割合

一方，退化性ラジカルによる再開始反応が起これはポリマー中に二重結合が含まれるはずである。このような観点からポリマーの臭素価を測定したところ，ポリマー鎖当たりかなりの二重結合を含むことが判明した。その臭素価の値と重合度とから全開始反応に対する再開始反応の割合を求めたところ，表3－1に示すようにかなりのバラツキが見られるが，その割合は約0.26と求められた。このように再開始反応が起こっているという事実は図3－3の結果ともよく一致している。すなわち再開始反応が全く生じていなければ直線は原点を通るべきである（式（3－7）において $k_i' = 0$）。

また，重合速度の温度依存性から求めた見かけの活性化エネルギーは27.6 Kcal/mol であった。DAPについても同様に，BPO濃度を0.06 mol/l とし，60，70および80℃での重合速度から見かけの活性化エネルギーは29.4 Kcal/mol と求まった。

1.3.2 DAPとAB$_2$の共重合

1.3.2.1 共重合結果

DAPとAB$_2$の仕込みモノマー組成を種々変化させて行なった塊状共重合の結果を表3－2に示した。

図3－4はコポリマー組成と仕込みモノマー組成の関係を示したものである。コポリマー中のDAPの含量は仕込みモノマー中のDAPの含量より常に高く，これはDAPがAB$_2$とほぼ同等の反応性を持つアリル基を2個持っていることから当然予想される

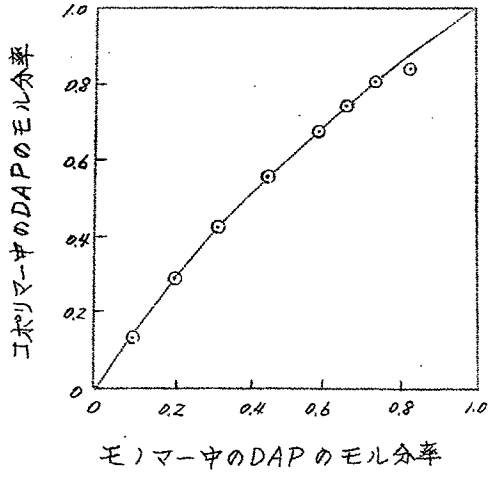


図3-4 DAPとAB$_2$の共重合組成曲線
⊙：実測値，—：$r_1 = 1.02$，$r_c = 0.43$，$r_2 = 1.17$，$K_c = 6.85$ mol/l としての理論曲線

表3－2　DAP(M_1)とAB_2(M_2)の共重合（その1）[a)]

仕込みモノマー中のM_1のモル分率	重合時間 (min)	重合収率 (%)	$R_p \times 10^2$ (%/min)	コポリマー M_1のモル分率[b)] ケン化価	NMR分析	元素分析	不飽和度[c)]	分子量[d)] ($\times 10^3$)	重合度[e)] m	n
1.000	200	5.29	2.65	1.000	1.000	1.000	0.280	10.37	42.1	0
0.908	210	5.37	2.56	—	—	—	—	9.87	—	—
0.820	220	5.60	2.55	0.842	0.840	—	0.279	9.06	32.7	6.1
0.738	230	5.70	2.48	0.804	—	0.822	0.273	8.76	30.6	7.5
0.659	240	5.79	2.41	0.743	0.738	—	0.272	8.55	28.2	9.9
0.584	250	5.78	2.31	0.678	0.702	0.665	0.273	8.17	25.3	12.0
0.500[f)]	—	—	1.00	0.598	—	—	0.275	—	—	—
0.445	260	5.72	2.20	0.565	0.570	—	0.260	7.14	19.2	14.8
0.319	270	5.63	2.09	0.431	0.434	0.410	0.257	6.35	13.8	18.2
0.203	280	5.53	1.98	0.287	0.299	—	0.247	6.09	9.4	23.3
0.098	290	5.53	1.91	0.139	0.135	0.125	0.262	5.79	4.6	28.7
0	300	5.46	1.82	0	0	0	0	5.41	0	33.4

a) 塊状，全量 15 ml，[BPO] = 0.2 mol/l，重合温度 60°C。
b) コポリマーの組成はケン化価から求め，NMR分析，元素分析によりチエックした。
c) コポリマー中に入り込んだDAPの全アリル基に対する未反応アリル基のモル比。
d) Vapor Pressure Osmometer を用い，ベンゼン溶液について，37°Cで測定した。
e) コポリマーの構造を $\leftarrow DAP\rangle_m (AB_2\rangle_n$ と仮定し，ケン化価から求めた組成と分子量測定値を用いて算出した m, n を示す。
f) 全量 10 ml，[BPO] = 0.06 mol/l で共重合速度を求めた際，その重合率が5%以内のものを分析した。

ところである。また，DAPのアリル基とAB_zの反応性が等しく，分子内環化反応が無視できるとすればコポリマー組成は仕込みモノマー組成の2倍（ただし，モル比で）となるべきであり，これよりも低くなっているのは後に明らかにされるように，分子内環化反応によって生じた環化ラジカルの反応性が未環化ラジカルの反応性と異なるためである。

不飽和度および重合度と仕込みモノマー組成の関係を示したのが図3－5である。ところで，この不飽和度はDAPの分子内環化反応と関連しており，環化反応が全く起こらない場合には0.5となり，環化反応の割合が増すにつれ減少するところのものである。一方，環化反応はDAPの2個のアリル基のうち1個が反応して生じた未環化ラジカルが隣接するもう1個のアリル基と反応した際に生じるものであり，環化反応の割合は未環化ラジカルの隣接アリル基との反応速度に対するDAPのアリル基またはAB_zとの反応速度の比率から決定される。前者は1分子反応であるのに対し，後者は2分子反応であり，したがって3種のアリル基の反応性が等しいときには反応系中のアリル基濃度の減少とともに不飽和度が減少することになる。したがって，図3－5において不飽和度が仕込みモノマー中のDAP含量の減少とともにわずかながら減少の傾向が見られるのは反応系中のアリル基濃度の減少と関連しているのであろ

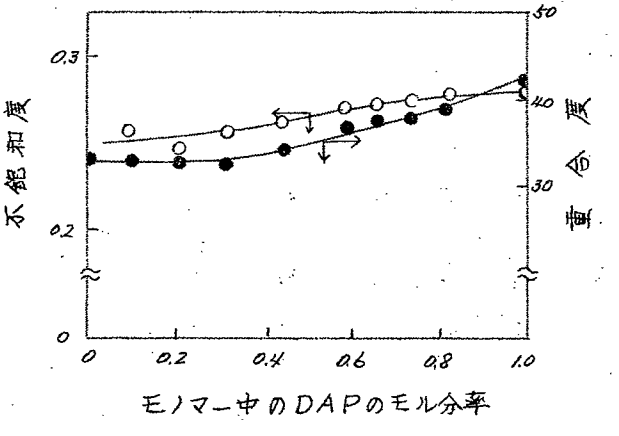


図3-5 モノマー組成と不飽和度および重合度の関係

ただし，重合度はコポリマーを$\{DAP\}_m\{AB_z\}_n$と仮定した場合の（$m+n$）を示す。

表3-3　DAP (M_1) と AB_2 (M_2) の共重合（その2）[a)]

仕込みモノマー濃度		重合時間	重合収率	$R_p \times 10^2$	コポリマー				
[M_1] (mol/ℓ)	[M_2] (mol/ℓ)	(min)	(%)	(%/min)	M_1のモル分率[b)]	不飽和度	分子量 ($\times 10^3$)	重合度 m	重合度 n
3.41	1.62	250	5.90	2.36	0.731	0.279	—	—	—
2.96	〃	255	5.83	2.29	0.696	0.278	7.58	23.9	10.4
2.50	〃	260	5.96	2.29	0.670	0.251	7.30	22.4	11.0
2.05	〃	265	5.97	2.25	0.642	0.235	6.71	19.9	11.1
1.59	〃	270	6.22	2.30	0.608	0.217	4.78	13.6	8.8
1.14	〃	275	6.28	2.28	0.540	0.188	4.43	11.5	9.8
0.68	〃	280	6.21	2.22	0.425	0.154	—	—	—
2.27	3.24	275	5.96	2.17	0.506	0.272	6.77	16.7	16.3
〃	2.59	270	5.89	2.18	0.564	0.264	6.18	16.6	12.9
〃	1.94	265	6.02	2.27	0.647	0.247	6.06	18.1	9.9
〃	1.29	260	6.07	2.33	0.752	0.240	4.94	17.0	5.6
〃	0.97	255	6.02	2.36	0.775	0.232	5.91	20.2	5.8
〃	0.65	250	5.78	2.31	0.833	0.221	6.29	22.6	4.5

a) 溶媒ベンゼン，全量 20 mℓ，[BPO] = 0.2 mol/ℓ，重合温度 60°C.

b) コポリマーのケン化価から算出した。

う。また，重合度も仕込みモノマー中のDAP含量の減少とともにわずかに減少している。これはモノマーへの連鎖移動の起こり易さの違いが関与しているのではないかと考えられる。

次に，ベンゼンを溶媒とし，全量20ml，BPO濃度0.2 mol/lで，DAP濃度を一定としAB₃濃度を変化させた場合およびAB₃濃度を一定としDAP濃度を種々変化させた場合の重合結果を表3-3に示した。この場合もモノマー濃度の減少とともに不飽和度の減少が見られる。

また，共重合の見かけの活性化エネルギーを求めるため，塊状，BPO濃度0.06 mol/l，全量10ml，仕込みモル比1：1とし，60，70および80℃で重合を行なった。得られた重合速度の温度依存性から見かけの活性化エネルギーは28.6 Kcal/mol と求まった。

1.3.2.2 見かけのモノマー反応性比（MRR）

DAPのように反応性の等しい2個の二重結合を持つジビニル化合物（M_1）とモノビニル化合物（M_2）の共重合において，分子内環化反応を考慮しない場合には次の4個の生長反応が考えられる。

$$M_1\cdot + M_1 \longrightarrow M_1\cdot \qquad 2k_{11}[M_1\cdot][M_1]$$

$$M_1\cdot + M_2 \longrightarrow M_2\cdot \qquad k_{12}[M_1\cdot][M_2]$$

$$M_2\cdot + M_1 \longrightarrow M_1\cdot \qquad 2k_{21}[M_2\cdot][M_1]$$

$$M_2\cdot + M_2 \longrightarrow M_2\cdot \qquad k_{22}[M_2\cdot][M_2]$$

これらの素反応を基にし，通常の動力学的取り扱いから次式が得られる。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{2[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{2r_1[M_1]+[M_2]}{2[M_1]+r_2[M_2]} \qquad (3-9)$$

ここで，$r_1 = k_{11}/k_{12}$，$r_2 = k_{22}/k_{21}$

塊状共重合のデータに基づき，式（3-9）のFineman－Rossプロット[5]を行なったのが図3-6であり，その勾配と切片から見かけのM

RRは次のように得られた。

$r_1 = 0.72 \pm 0.01$

$r_2 = 1.22 \pm 0.03$

しかしながら，このようにして得られた値は分子内環化反応が無視できる場合にのみ真であり，DAP－ABx共重合系では環化反応が無視できないため厳密には正しいとは言えない。すなわち，表3－2および3－3の結果から明らかなように，不飽和度は0.28～0.15とかなり低く，これはコポリマー中に入り込んだDAPのうちその44～70%が2個のアリル基を消費したことになる。DAPの2個のアリル基の消費は分子内環化反応および橋架け反応によって起こされる。しかしながら，得られたコポリマーは溶媒に可溶であるから橋架けは重要でなく，この消費はおもに分子内環化反応によるものと考えられる。

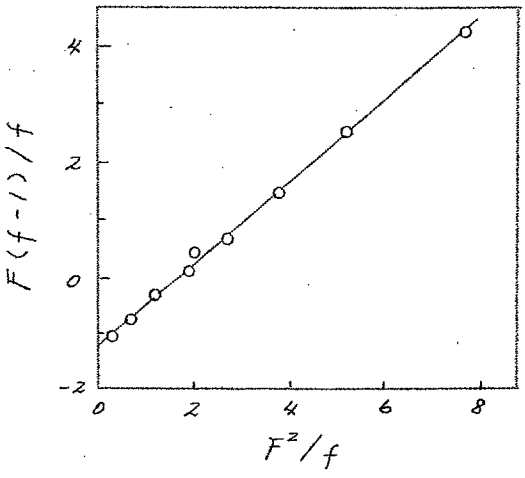


図3-6　Fineman－Rossプロットによるモノマー反応性比の決定

1.3.2.3　分子内環化反応を考慮したMRR

Smetsらは前述の4個の反応に加え，さらに次の3個の反応を考慮して，分子内環化反応を伴う共重合における組成式を誘導した[1]。

$M_1\cdot \longrightarrow m\cdot$　　$k_c[M_1\cdot]$

$m\cdot + M_1 \longrightarrow M_1\cdot$　　$2k_{c1}[m\cdot][M_1]$

$m\cdot + M_2 \longrightarrow M_2\cdot$　　$k_{c2}[m\cdot][M_2]$

ここで，$m\cdot$は分子内環化反応により生じた環化ラジカルを示す。

上記7個の素反応において，ラジカル定常濃度を仮定することによっ

て，次の式（3-10）～（3-12）が導かれた。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{2[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{2r_1[M_1]+[M_2]+K_c'}{2[M_1]+r_2[M_2]+K_c'\left\{\frac{2[M_1]+r_2[M_2]}{2r_c[M_1]+[M_2]}\right\}} \qquad (3\text{-}10)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[m]} = 1 + \frac{2[M_1]}{K_c} + \frac{[M_2]}{K_c'} \qquad (3\text{-}11)$$

$$\frac{d[M_2]}{d[m]} = [M_2]\left\{1+\frac{r_2[M_2]}{2[M_1]}\right\}\left\{\frac{1}{K_c'}+\frac{1}{2r_c[M_1]+[M_2]}\right\} \qquad (3\text{-}12)$$

ここで，$r_c = k_{c1}/k_{c2}$，$K_c = k_c/k_{11}$，$K_c' = k_c/k_{12}$

*Smets*らは上記組成式をビニルトランスシンナメート（M_1）と酢酸ビニルおよびビニルピロリドン（M_2）の共重合に適用する際に，$k_{12} \to 0$であって，分子内環化がコモノマーの存在に影響を受けないとして，式（3-10）～（3-12）をさらに簡略化して用い，反応性比の推定を行なっている[1]。また，無水アクリル酸および無水メタクリル酸（M_1）とスチレンおよびメタクリロニトリル（M_2）との共重合の際には，コポリマー組成がモノマー濃度に無関係であることから，$r_1 = r_c$ として反応性比を推定した[6]。

一方，麻生らは式（3-11）および（3-12）を次のように変形し，オルトジビニルベンゼン－4－ビニルピリジン共重合系に適用した[7]。その際には *Smets* らのような近似的な取り扱いは行なっていない。

$$\frac{2[M_1]}{f_1-1} = K_c - \frac{1}{r_1}\cdot\frac{[M_2]}{f_1-1} \qquad (3\text{-}11)'$$

$$r_2 = \frac{f_2}{F^2}\cdot\frac{K_c'(r_c+F)}{K_c'+2[M_1](r_c+F)} - \frac{1}{F} \qquad (3\text{-}12)'$$

ここで，$f_1 = d[M_1]/d[m]$，$f_2 = d[M_2]/d[m]$，$F = [M_2]/2[M_1]$

ところで，ここで取り上げたDAPとAB2の共重合では *Smets* らが行なったようなある種の速度定数を無視できるような知見が得られないので，麻生らと同様式の簡略化を行なわずに式（3-10）～（3-12）を

次のように変形して用いた。なお，式（3-14）および（3-15）は式（3-11）′および（3-12）′と本質的に変わるものではないが，計算の便宜上，不飽和度（R_{us}）を用いて示して見た。なお，式（3-10）から（3-13）への展開は新しい試みである。

式（3-10）から

$$r_2 = \frac{F}{f} \cdot \frac{(1+r_c F)(1+r_1 F + K_c'/[M_2])}{1+r_c F + K_c'/[M_2]} - F \qquad (3-13)$$

式（3-11）において，$K_c' = K_c \times r_1$ であるから次のように変形される。

$$\frac{(1-2R_{us})}{R_{us}} \cdot [M_1] = K_c - \frac{1}{r_1} \cdot \frac{1-2R_{us}}{2R_{us}} \cdot [M_2] \qquad (3-14)$$

式（3-12）から

$$r_2 = \frac{F^2}{f(1-2R_{us})} \cdot \frac{K_c'(r_c+1/F)}{K_c'+2[M_1](r_c+1/F)} - F \qquad (3-15)$$

ここで，$F = 2[M_1]/[M_2]$，$f = d[M_1]/d[M_2]$

これら式（3-13）～（3-15）を用いて共重合の解析を行なうに当っては，まず式（3-14）を用いてK_cとr_1を求める必要がある。塊状共重合の結果に基づき式（3-14）に従ってプロットしたのが図3-7である。

図から明らかなように，かなり良好な直線性が見られ，その勾配と切片から次の値を得た。

$r_1 = 1.02 \pm 0.04$

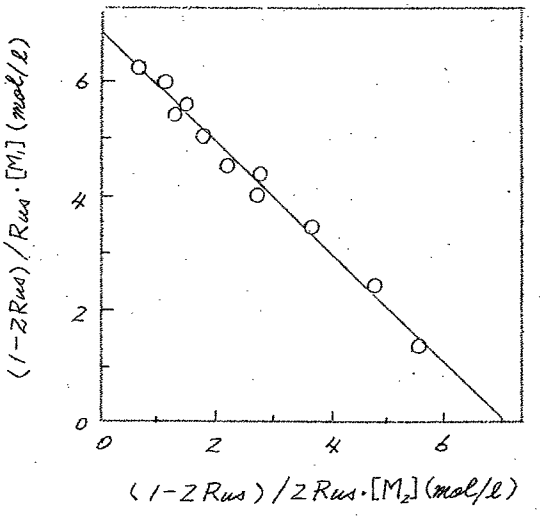


図3-7　式(3-14)によるr_1，K_cの決定

$K_c = 6.85 \pm 0.11\ mol/l$

$K_c' = K_c \times r_1 = 7.0\ mol/l$

このようにしてr_1およびK_c'が求まれば，それらの値を用いることによって式（3-13）または式（3-15）からr_2およびr_cが求められる。すなわち，式（3-13）においては，任意の仕込みモノマー組成で得られたコポリマーの組成を求めることによってr_2をr_cの関数とした曲線が得られる。したがって，仕込みモノマー組成を種々変化させることによって得られた種々の曲線の交点からr_2およびr_cが求められる。塊状共重合の結果を基にし，式（3-13）に従ってプロットしたのが図3-8である。曲線の交点から次の値を得た。

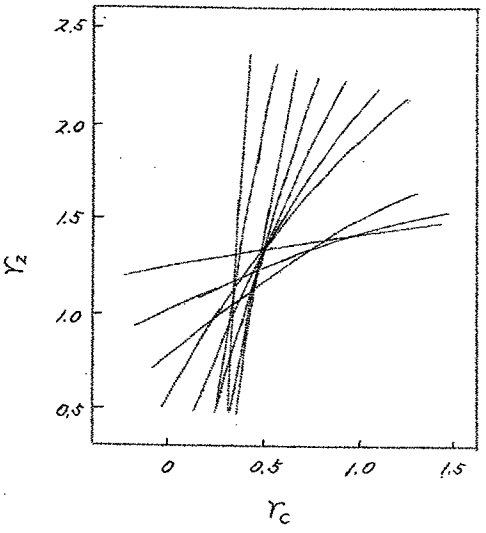


図3-8　式（3-13）によるr_2, r_cの決定

$r_2 = 1.17 \pm 0.17$,　　$r_c = 0.43 \pm 0.12$

また，式（3-15）においては，任意の仕込みモノマー組成で得られたコポリマーの組成と不飽和度を求めることによってr_2をr_cの関数とした曲線が得られる。塊状共重合の結果に基づき，式（3-15）に従ってプロットしたのが図3-9である。曲線の交点から次の値を得た。

$r_2 = 1.18 \pm 0.19$,　　$r_c = 0.42 \pm 0.13$

式（3-13）から求めた値と式（3-15）から求めた値の一致は満足すべきものである。

以上で一応各反応比を求め得たのであるが，前述の動力学式をさらに検討し確認するために，補足的な意味合いにおいて次の実験を行なった。

すなわち，式（3-11）から明らかなように$[M_1]$を一定とし，$[M_2]$を種々変化させて得られたコポリマーの分析結果から$d[M_1]/d[m]$と$[M_2]$の関係をプロットすれば直線関係が得られ，その勾配からK_c'，切片からK_cが求められるはずである。逆に，$[M_2]$を一定とし，$[M_1]$を種々変化させた場合の$d[M_1]/d[m]$と$[M_1]$の関係から同様にK_cおよびK_c'が求められるであろう。このような観点から行なった重合結果をまとめたのが表3-3であり，図3-10は上述の関係をプロットしたものである。いずれの場合も良好な直線関係が得られ，その勾配と切片から次の値が求められた。

$[M_1]$が一定のとき：$K_c = 6.41$ mol/l，$K_c' = 6.61$ mol/l　$r_1 = 1.03$

$[M_2]$が一定のとき：$K_c = 6.38$ mol/l，$K_c' = 6.52$ mol/l　$r_1 = 1.02$

ただし，$r_1 = K_c'/K_c$

両者の一致は良好である。

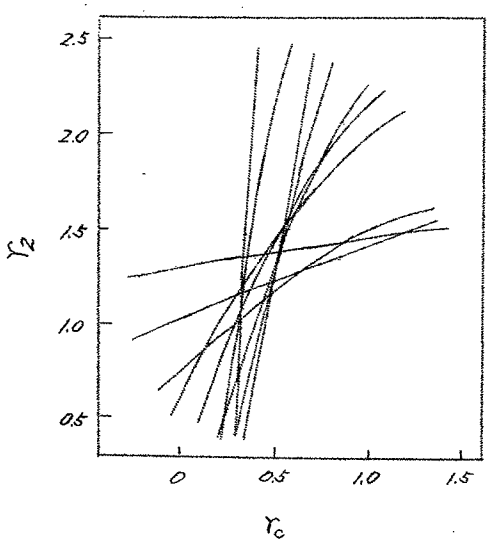


図3-9　式（3-15）によるr_2，r_cの決定

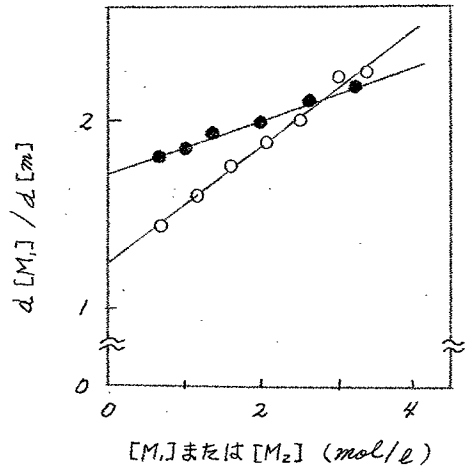


図3-10　式（3-11）によるK_c，K_c'の決定

○：$[M_2]$一定，　●：$[M_1]$一定

また，さきに式（3-14)を用いて求めた塊状共重合の結果と比較した場合，r_1 は良く一致しているが，K_c および K_c' は少し少さな値となっている。しかしながら，この差異は実験誤差を考慮すればほんのわずかのものであると考えられる。このように式（3-14）の適用性は非常に良好であり，前述の結果ともあわせ考えると，DAP－AB_z 共重合系への環化共重合機構の適用は妥当であることが明らかである。

以上の結果を表3－4にまとめた。

表3－4　各速度定数比の総まとめ

決定法	r_1	r_2	r_c	K_c (mol/ℓ)	K_c' (mol/ℓ)
式（3－9）から	0.72±0.01	1.22±0.03	—	—	—
式（3－14）から	1.02±0.04	—	—	6.85±0.11	7.0
式（3－13）から	—	1.17±0.17	0.43±0.12	—	—
式（3－15）から	—	1.18±0.19	0.42±0.13	—	—
単独重合から	—	—	—	7.5	—

1.3.2.4　速度定数比の検討

表3－4の結果から明らかなように，真の反応性比は見かけのものよりも r_2 は少し小さく，r_1 はかなり大きいことが判明した。これは r_c が小さいことと関連しており，環化ラジカルのDAPとの反応性が低下するため見かけ上 r_1 が小さく，r_2 が大きくなるものと考えられる。また，真の反応性比は r_1，r_2 ともにほぼ1に近い値を示しており，最初予想したようにDAPのアリル基と AB_z の反応性はほとんど等しいものと考えられる。

一方，r_1 と r_c の値を比較することは末環化ラジカルと環化ラジカルの反応性の比較という面で大いに興味が持たれるところである。ところ

で，未環化ラジカルと環化ラジカルを比較した場合，その共鳴安定化（反応性）および極性効果に差異があることは期待できず，また上述のようにDAPのアリル基とAB$_Z$の反応性はほぼ等しいところから，r_1とr_cはほぼ等しいことが予想される。しかしながら表3－4から明らかなように，r_1はr_cのほぼ2倍の大きさである。この差異はDAPが2個のアリル基を隣接した位置に持つことから，未環化ラジカルとの反応では立体障害とはならないが，環化ラジカルとの反応では立体障害となるためと考えられ，このことはスチュワートモデルからも大いに考えられるところである。このr_1とr_cの差異をさらに実験的に確認するため，DAPの未環化ラジカルのモデルとしてDAPの2個のアリル基の片方を飽和にしたAPPの共重合を，また環化ラジカルのモデルとしては希薄溶液中でのDAPの共重合を取り上げ検討した結果，APP（M_1）とAB$_Z$（M_2）の共重合では$r_1 = 0.96$，$r_2 = 0.93$，希薄溶液中でのDAP（M_1）とAB$_Z$（M_2）の共重合では$r_1 = 0.58$，$r_2 = 1.04$と求まり，表3－4の結果ともよく対応した[8]。なお，希薄溶液中での共重合で得たr_1がr_cに比較して少く高くなっているのはDAPユニットの約20％が環構造をとっていないことと関連しているものと推察される。

また表3－4において，共重合から求めたK_cの値は単独重合から求められたものよりも少し小さくなっており，これは共重合の場合には生長反応のみを考慮して取り扱われているところから，再開始反応などによってコポリマー中に入り込んだ未反応アリル基が見かけ上環化反応の割合を低下させているものと考えられる。

1．4 結　言

以上，DAPとAB$_Z$の共重合をBPOを開始剤として種々の条件下で行ない，環化共重合の観点から動力学的に検討した結果，次の点が明らかとなった。

1．DAPとAB$_Z$は環化反応以外は同様の反応機構に従って重合することが確認され，AB$_Z$の単独重合の結果から全開始反応に対する再

開始反応の割合は約0.26と求められた。

2. DAPとAB$_2$の共重合は，DAPの分子内環化反応を考慮した環化共重合の取り扱いに従えば充分に解析できることを明らかにした。その結果，60℃においてr_1＝1.02（未環化ラジカルに対するモノマー反応性比），r_c＝0.43（環化ラジカルに対するモノマー反応性比），r_2＝1.17（AB$_2$ラジカルに対するモノマー反応性比），K_c＝6.85 mol/l（未環化ラジカルの環化と生長の速度定数の比）と求められた。ここでr_1とr_cの差異はDAPが2個のアリル基を隣接した位置に持つことから，未環化ラジカルとの反応では立体障害とはならないが，環化ラジカルとの反応では立体障害となることに起因するものと推察した。

第2節　イソフタル酸ジアリルおよびテレフタル酸ジアリルと安息香酸アリルの共重合

2.1　緒　　言

前節ではDAPとAB$_2$の共重合を種々の観点から詳細に検討し，Smetsらによって提出された環化共重合機構[1]に従えば充分に解析できることを示した。

本節ではイソフタル酸ジアリル（DAI）およびテレフタル酸ジアリル（DAT）とAB$_2$の共重合について検討し，前節の結果，さらには第1章の単独重合における結果とも併せ，DAP，DAIおよびDATにおけるその分子内環化反応の様相の違いに焦点をあわせながら考察した。

2.2　実　　験

DAIおよびDATモノマーの調整は第1章と同様に行なった。その他の試薬の精製，重合方法およびポリマーの分析は前節に示すとおりである。

2.3 結果および考察

2.3.1 共重合結果

DAIおよびDATとAB_Zの共重合を，BPOを開始剤，モノマー全量 15 ml，60℃，塊状で，仕込みモノマー組成を種々変化させて行なった際の結果を表3-5および3-6に示した。

表3-5 DAI(M_1)とAB_Z(M_2)の共重合[a)]

仕込みモノマー中のM_1のモル分率	重合時間 (min)	重合収率 (%)	$R_p \times 10^2$ (%/min)	コポリマー M_1のモル分率[b)]	コポリマー 不飽和度	コポリマー $\bar{M}_n \times 10^3$
1.000	180	6.04	3.36	1.000	0.418	9.90
0.821	200	6.15	3.07	0.869	0.411	9.56
0.738	220	6.37	2.89	0.810	0.417	—
0.660	240	6.53	2.72	0.735	0.420	8.76
0.585	260	6.83	2.63	0.692	0.414	7.14
0.514	280	6.83	2.44	0.618	0.422	7.88
0.446	300	6.81	2.27	0.568	0.417	6.79
0.320	330	6.63	2.01	0.443	0.422	6.32
0.204	360	6.28	1.74	0.315	0.416	5.98
0.098	390	6.22	1.59	0.174	0.414	5.18
0	420	5.44	1.30	0	—	5.32

a) 塊状，全量 15 ml，[BPO] = 0.15 mol/l，重合温度 60℃.
b) コポリマーのケン化価から算出し，一部は元素分析，NMR分析によりチェックした。

表から明らかなように，いずれの場合においてもその共重合速度および分子量は仕込みモノマー中のAB_Z含量の増加とともに減少の傾向が見られた。不飽和度は仕込みモノマー中のAB_Z含量の増加とともにDAIの場合には一定，DATの場合には増大する傾向が観察された。

表3－6　DAT（M_1）とAB_2（M_2）の共重合[a)]

仕込みモノマー中のM_1のモル分率	重合時間（min）	重合収率（%）	$R_p \times 10^2$（%/min）	コポリマー M_1のモル分率[b)]	コポリマー 不飽和度	コポリマー $\bar{M}_n \times 10^3$
1.000	180	6.03	3.35	1.000	0.435	11.76
0.821	220	7.48	3.40	0.881	0.440	10.10
0.738	250	7.87	3.15	0.823	0.446	—
0.660	270	7.88	2.92	0.754	0.449	8.85
0.585	290	8.21	2.83	0.707	0.450	8.36
0.514	310	8.21	2.65	0.639	0.450	7.96
0.446	330	7.88	2.39	0.580	0.452	7.76
0.320	350	7.34	2.10	0.459	0.454	7.19
0.204	370	6.73	1.82	0.315	0.467	6.35
0.098	390	6.19	1.59	0.177	0.457	5.44
0	420	5.55	1.32	0	—	5.09

a）塊状，全量15ml，［BPO］＝0.15mol/l，重合温度60°C

b）コポリマーのケン化価から算出した。

2.3.2　コポリマー組成と仕込みモノマー組成の関係

図3－11はコポリマー組成と仕込みモノマー組成の関係を示したものである。なお，比較のためDAPとAB_2の共重合についても示した。いずれの場合もコポリマー中のジアリルエステル含量は仕込みモノマー中のジアリルエステルの含量より常に高く，これはジアリルエステルがAB_2とほぼ同等の反応性を持つアリル基を2個持っていることから当然予想されるところである。ところで，前節でも述べたようにジアリルエステルの1個のアリル基とAB_2の反応性が全く等しいと仮定すると分子内環化反応ないしは橋架け反応が生じない際には得られた初期コポリマーの組成$d[M_1]/d[M_2]$は仕込みモノマー組成$[M_1]/[M_2]$の2倍

となるであろう。しかしながら実際はジアリルエステルの分子内環化反応が生起する結果，コポリマー組成は仕込みモノマー組成の2倍よりも低くなり，その低下の傾向は分子内環化反応の起こり易さの順序，すなわち，DAT＜DAI＜DAPの順に大きくなっている。また，AB_Z による立体的な環化抑制効果が存在するとすれば，その効果は仕込みモノマー中の AB_Z 含量の増加とともに大きくなることが考えられ，したがって，仕込みモノマー中の AB_Z 含量の増加とともにコポリマー組成は仕込みモノマー組成の2倍に近づくであろう。そのような現象はDATの場合に顕著に見られ，これは第1章でも述べたようにDAP，DAI，DATではその分子内環化反応の様相が異なることからも当然予想されるところである。

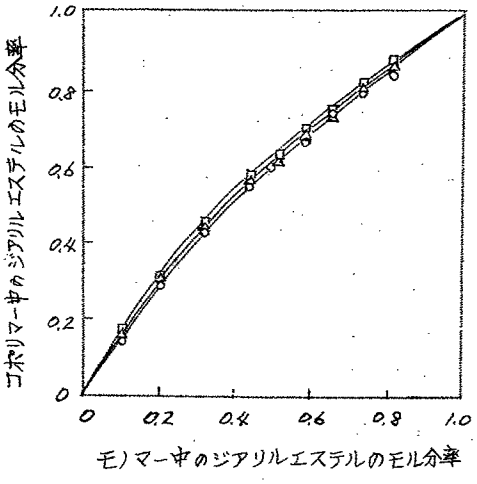


図3-11　DAP，DAIおよびDATとAB_Zの共重合における組成曲線

○：DAP，　△：DAI，　□：DAT

2.3.3　不飽和度と仕込みモノマー組成の関係

図3-12は表3-5および3-6の結果に基づき，コポリマーの不飽和度と仕込みモノマー組成の関係を示したものである。

DAPとAB_Zの共重合についても比較のため同時に示した。DAPの場合には仕込みモノマー中の AB_Z 含量の増加とともに減少の傾向が見られ，DAIの場合にはほぼ一定であり，DATの場合には逆に増加している。このように三者三様の傾向が観察されたことは非常に興味の持たれるところであり，このような結果は第1章で述べたような分子内

環化反応に対する考えを支持するものである。すなわち，DAPの場合にはそのほとんどが同一モノマーユニット内での環化であると考えられるため，DAPの分子内環化反応に及ぼすAB_Zの影響について考える際には生長連鎖末端（3種の生長ラジカルの中の末環化ラジカル）の反応のみを考慮すればよいことになる。末環化ラジカルの生長反応としてはDAPおよびAB_Zモノマーとの2分子反応，隣接するアリル基との分子内環化反応（1分子反応）が考えられ，したがって，2分子反応が抑制されるような効果が生ずれば結果として環化反応が促進されることになり，逆に2分子反応が促進されれば環化反応が抑制される結果となる。ところで，DAPとAB_Zの共重合ではDAPのアリル基とAB_Zの反応性がほぼ等しいことから2分子反応に影響を及ぼす因子としては反応系中のアリル基濃度が考えられる。実際，仕込みモノマー中のAB_Z含量の増加とともに反応系中のアリル基濃度は減少することになり，これが要因となって2分子反応が抑制され，結果としてDAPの分子内環化反応が促進された。すなわち，その結果の現われが不飽和度の低下として観察されたものと考えられる。

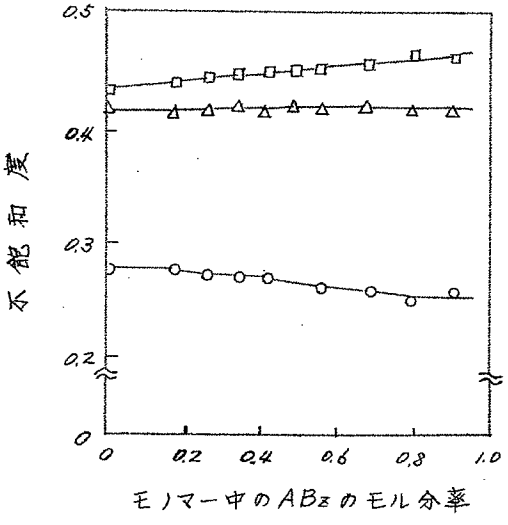


図3-12　モノマー組成と不飽和度の関係

○：DAP，△：DAI，□：DAT

一方，DATの場合には分子模型からも明らかなように同一モノマーユニット内での環化は不可能であり，したがって，その分子内環化反応は反応したアリル基を2個以上隔てて存在する未反応アリル基との間で起こるものと考えられる。ところで，コポリマー中にAB_Zが入り込め

はそれだけ環化反応に必要なコポリマー中の未反応アリル基が減少することになり，したがって，DATの場合には仕込みモノマー中の AB_Z 含量の増加とともに分子内環化反応が抑制され，その結果として不飽和度増大の傾向が観察されたものと思われる。

DAIの場合にはDAPとDATの丁度中間に属し，したがって，両者に見られたような現象が同時に生起することが考えられ，それらが互に相殺しあった結果不飽和度は見かけ上仕込モノマー組成に関係なく一定となったものと推察される。

2.3.4 各速度定数比の決定

表3-5および3-6の結果に基づき，まず最初に分子内環化反応を無視した通常の共重合の取り扱いに従って見かけのMRRを求めた。DAI－AB_Z 共重合系では $r_1 = 0.69$，$r_2 = 1.02$，DAT－AB_Z 共重合系では $r_1 = 0.77$，$r_2 = 0.89$ と得られた。

ところで，このような共重合系に前節で述べたような環化共重合の取り扱いをそのまま適用することは厳密には正しくないことは明白である。しかしながら，少くともDAIと AB_Z の共重合には近似的に適用できるものと考えられる。図3-13は r_1 および K_c を求めるため式（3-14）に従ってプロットしたものである。かなり良好な直線関係が得られ，その勾

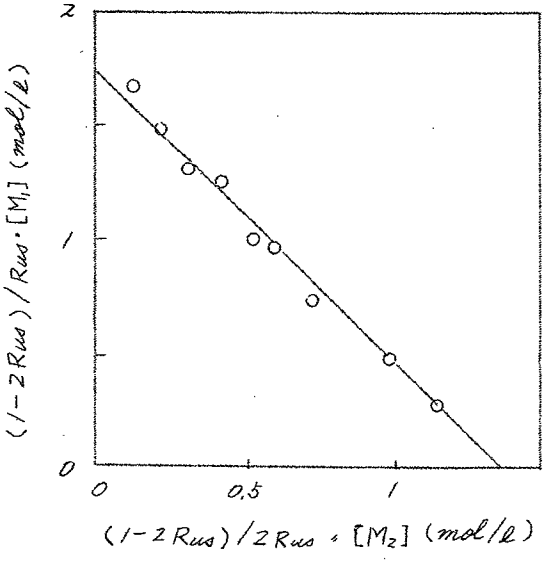


図3-13　式（3-14）による r_1，K_c の決定

配と切片から $r_1 = 0.77$, $K_C = 1.7\ mol/l$ と求められた。ところでDAIの単独重合では $K_C = 1.6\ mol/l$ と求められており（第1章参照），良好な一致が見られた。

一方，図3-14は式（3-13）を用いて r_C と r_2 を求めたものである。曲線の交点から

$r_2 = 1.00 \pm 0.03$

$r_C = 0.52 \pm 0.07$

と得られた。このようにDAIの場合もDAPの場合と同様 r_C が r_1 よりも小さいという結果が得られた。この原因としては前節のDAPの場合と同様，DAIモノマーが2個のアリル基を隣接した位置に持つことから，未環化ラジカルとの反応では立体障害とはならないが，環化ラジカルとの反応では立体障害となることが推察される。

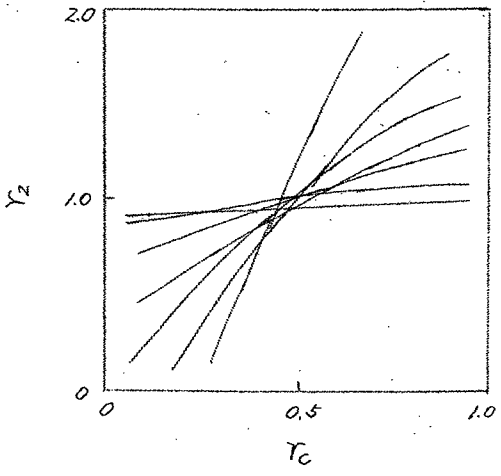


図3-14　式（3-13）による r_C, r_2 の決定

また，DATとAB$_2$ の共重合においては分子内環化反応を考慮した動力学式によっては当然のことながら充分には解析できなかった。

2.4 結　　言

DAIおよびDATとAB$_2$ の共重合をBPOを開始剤として60℃，塊状で行ない前節の結果とも併せ考察した。それらの結果を要約すれば次のとおりである。

1．いずれの共重合系においてもコポリマー中のジアリルエステル含量は仕込みモノマー中のそれよりも常に高く，またその2倍（ただしモル比で）よりも低かった。それはジアリルエステルがAB$_2$ とほぼ同等の反応性を持つアリル基を2個持っていること，さらには環化ラジカル

の反応性比 r_c が低いことなどに起因するものと推察した。

2. コポリマーの不飽和度は仕込みモノマー中の AB_z 含量の増加とともにDAPでは減少，DAIでは一定，DATでは逆に増加の傾向が観察された。これは第1章で明らかにしたDAP，DAIおよびDATにおける分子内環化反応の様相の違いに起因するものと推察した。

3. 環化共重合の取り扱いからDAI (M_1) − AB_z (M_2) 共重合系では $r_1 = 0.77$，$r_c = 0.52$，$r_2 = 1.00$，$K_c = 1.7$ mol/ℓ と求まった。

4. DATではその分子内環化反応が同一モノマーユニット内で起こらず，反応したアリル基を2個以上隔てて存在する未反応アリル基との間で生じるところから，その環化反応に及ぼす AB_z の影響が未環化ラジカルの反応に際して競争反応的に作用するのみではなくなるため，DATと AB_z の共重合には環化共重合機構の適用は不適であった。

参　考　文　献

1) J. Roovers, G. Smets, Makromol. Chem., 60, 89 (1963).

2) W. Simpson, T. Holt, R.J. Zetie, J. Polymer Sci., 10, 489 (1953).

3) G. Borsini, G. Sinatti, G. Cossi, Fr. P., 1,372,967 (1964).

4) W. Simpson, T. Holt, J. Polymer Sci., 18, 335 (1955).

5) M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259 (1950).

6) G. Smets, N. Deval, P. Hous, J. Polymer Sci., A2, 4835 (1964).

7) 麻生忠二，縄田孝成，工化，68，549 (1965).

8) 松本 昭氏ほか，第18回高分子研究発表会（神戸），講演要旨集，p. 36.

第4章　フタル酸ジアリルと各種ビニル化合物との共重合

第1節　フタル酸ジアリルと酢酸ビニルおよびアクリル酸メチルとの環化共重合

1.1　緒　言

第1および第2章では種々の脂肪族および芳香族ジカルボン酸ジアリルエステルの重合について環化重合の観点から詳細な検討を行なったが，その際，フタル酸ジアリル（DAP）がとくに優れた環化能を持っていることが判明した．また，前章ではDAPと安息香酸アリルの共重合を取り上げ，環化共重合の観点から動力学的解析を行ない，その共重合挙動を詳細に検討した。その結果，DAPの分子内環化反応を無視し，通常の共重合系と同様に取り扱って求めた見かけのモノマー反応性比と分子内環化反応を考慮して求めた真の反応性比の間にはかなりの差異が見られることが明らかとなった。これはDAP単位をラジカル連鎖末端に持つ2種のラジカル，すなわち，未環化ラジカルと環化ラジカルの各モノマーに対する反応性の差異に起因するものであり，そこではラジカル末端構造に由来する立体因子が重要な役割を演じていることを推察した。

本章ではこれらの点をさらに検討し，また，DAPと各種ビニル化合物との共重合に関する詳細なデータを得る目的からビニル化合物として酢酸ビニル（VAc），アクリル酸メチル（MA），塩化ビニル（VC），メタクリル酸メチル（MMA）およびアクリロニトリル（AN）を取り上げ，これらとDAPのラジカル共重合を種々の条件下で行ない，重合初期の共重合挙動を環化共重合の観点から検討した。

ところで，ジカルボン酸ジアリルエステルとしては種々の化合物が合成されているが[1]，なかでも本章で取り上げたDAPはジアリルフタレート樹脂として現在工業的にも確固たる位置を占めており[2]，しかるに，DAPと各種ビニル化合物との共重合についての詳細なデータはほとんど報告されていない現在[3]，その詳細を明らかにすることはジアリルフ

タレート樹脂の今後のより一層の発展を促すものと期待される。

本節ではまずDAPのコモノマーとしてVAcおよびMAを取り上げ，その共重合挙動について検討した。

1.2 実　験

1.2.1 試　薬

DAPモノマー，開始剤の過酸化ベンゾイル（BPO）および溶媒のベンゼンは第1章と同様に精製して用いた。VAcは市販品を重亜硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗った後，水で5回洗い，無水炭酸カルシウムで乾燥し，3回蒸留をくり返した後，使用直前に少量のBPOを添加して蒸留した。MAは市販品を5%水酸化ナトリウム水溶液で洗った後，減圧蒸留し，さらに使用直前に蒸留して用いた。

1.2.2 共重合

重合は前章と同様に封管法によって行なった。一定時間後，反応混合物を少量のヒドロキノンを含む非溶媒中に注ぎ込み反応を停止させた。上澄液が白濁する場合にはポリマーの分離を完全に行なうためさらに遠心分離した。DAPとVAcの共重合の場合には非溶媒として石油ベンジンを用い　得られたコポリマーはさらにベンゼン－石油ベンジン系で再沈殿を行ない，一方DAPとMAの共重合の場合には非溶媒としてメタノール－石油エーテル混合溶液を用い，得られたコポリマーはアセトン－含水メタノール系にて再沈殿を行ない，それぞれ減圧乾燥を行なった。

1.2.3 コポリマーの分析

DAP－VAcコポリマーの組成はそのケン化価から算出し，一部のものについてはNMR分析および元素分析をも行なってチェックした。DAP－MAコポリマーの組成は元素分析によって求め，一部のコポリマーについてはNMR分析をもあわせ行なった。NMRスペクトルは前章と同様に測定した。

コポリマーの不飽和度は前章と同様コポリマーをケン化し，遊離したアリルアルコールをBromide-Bromate法で定量して決定した。ところで，この定量で十分に信頼度のおけるデータを得るためにはコポリマー中の未反応アリル基を完全にアリルアルコールとして遊離させる必要がある。したがって，ここではコポリマーのケン化価から算出した組成と元素分析あるいはNMR分析から求めた組成がほぼ一致するところから十分にケン化が行なわれていると判断した。

コポリマーの極限粘度は，ウベローデ粘度計を用い，ベンゼン中，30℃で測定した。

1.3 結果および考察

1.3.1 共重合結果

BPOを開始剤とし，モノマー全量15 ml，重合温度60および80℃で行なったDAPとVAcの塊状共重合の結果を表4-1および4-2に示した。BPOを開始剤とし，全量20 ml，重合温度60および80℃で行なったDAPとMAの塊状共重合の結果を表4-3および4-4に，また，ベンゼンを溶媒とし，60℃，モノマー全量15 mlにベンゼン15 mlを加えて行なった溶液共重合の結果を表4-5にそれぞれ示した。いずれの場合においても，その共重合速度およびコポリマーの極限粘度は仕込みモノマー中のDAP含量の増加とともに低下している。その様子を60℃，塊状での結果を一例として各重合系について示したのが図4-1および4-2である。これはおもに生長ラジカルがDAPのアリル水素の引き抜きを行なうところの退化性連鎖移動反応に起因するものと推察される。ところで，VAcの場合とMAの場合を比較して見ると，同じように低下の傾向を示しながらもその間には大きな差異が存在する。すなわち，DAPとVAcとの共重合では仕込みモノマー中のDAPのモル分率が約0.4までは急激に低下しているが，その後では非常にゆるやかな低下の傾向が観察されるにすぎないのに対し，DAPとMAとの共重合では仕込みモノマー中のDAPのモル分率が0.5以上に

表4-1　DAP (M_1) と VAc (M_2) の共重合（その1）[a)]

仕込みモノマー中のM_1のモル分率	重合時間 (min)	重合収率 (%)	$R_p \times 10^2$ (%/min)	コポリマー ケン化価	コポリマー M_1のモル分率	コポリマー 不飽和度	コポリマー $[\eta]$[b)] (dl/g)
1.000	460	7.08	1.54	454.9	1.000	0.288	0.053
0.854	460	7.86	1.71	461.2	0.924	0.290	0.053
0.731	420	8.14	1.94	467.4	0.846	0.297	0.056
0.535	390	7.36	1.89	476.4	0.748	0.290	0.063
0.386	360	7.24	2.01	492.4	0.603	0.303	0.070
0.218	300	6.90	2.30	525.5	0.387	0.290	0.101
0.132	240	7.26	3.03	544.1	0.298	0.289	0.137
0.095	120	4.09	3.41	568.8	0.204	0.290	0.162
0.061	60	2.69	4.48	—	—	—	0.203

a) 塊状，全量 15 ml，[BPO] = 0.1 mol/l，重合温度 60°C．
b) ベンゼン中，30°C で測定した極限粘度．

表4-2　DAP (M_1) と VAc (M_2) の共重合（その2）[a)]

仕込みモノマー中のM_1のモル分率	重合時間 (min)	重合収率 (%)	$R_p \times 10^2$ (%/min)	コポリマー ケン化価	コポリマー M_1のモル分率	コポリマー 不飽和度	コポリマー $[\eta]$[b)] (dl/g)
1.000	105	6.70	6.38	455.5	1.000	0.285	0.054
0.854	95	5.72	6.02	462.4	0.908	0.291	—
0.731	90	5.71	6.34	469.5	0.822	0.295	—
0.535	80	6.29	7.86	484.3	0.672	0.301	0.060
0.386	72	5.72	7.94	501.5	0.534	0.307	0.067
0.218	55	5.23	9.51	528.7	0.371	0.314	0.089
0.132	40	5.00	12.50	555.9	0.251	0.308	0.139
0.095	30	4.81	16.03	571.7	0.194	0.312	0.159
0.061	20	3.94	18.20	—	—	—	0.208

a) 塊状，全量 15 ml，[BPO] = 0.02 mol/l，重合温度 80°C．
b) ベンゼン中，30°C で測定した極限粘度

表4-3　DAP(M_1)とMA(M_2)の共重合（その1）[a)]

仕込みモノマー中のM_1のモル分率	重合時間 (min)	重合収率 (%)	$R_p \times 10^2$ (%/min)	コポリマー 炭素含量 (%)	コポリマー M_1のモル分率	コポリマー 不飽和度	コポリマー $[\eta]$[b)] (dl/g)
0.886	288	5.03	1.75	64.46	0.442	0.365	0.200
0.835	270	5.77	2.14	63.59	0.367	0.380	—
0.800[c)]	128	5.65	4.41	62.96	0.320	0.388	0.204
0.787	190	5.39	2.84	62.84	0.311	0.402	—
0.699	115	4.78	4.16	61.71	0.239	0.422	0.548
0.621	92	5.55	6.03	60.84	0.191	0.435	0.919
0.551	63	4.87	7.73	60.08	0.154	0.455	1.153

a) 塊状，全量20ml，[BPO]＝0.01 mol/l，重合温度60℃.
b) ベンゼン中，30℃で測定した極限粘度
c) [BPO]＝0.02 mol/l.

表4-4　DAP(M_1)とMA(M_2)の共重合（その2）[a)]

仕込みモノマー中のM_1のモル分率	重合時間 (min)	重合収率 (%)	$R_p \times 10^2$ (%/min)	コポリマー 炭素含量 (%)	コポリマー M_1のモル分率	コポリマー 不飽和度	コポリマー $[\eta]$[b)] (dl/g)
0.886	130	6.56	5.05	64.72	0.467	0.373	0.101
0.835	85	8.56	10.07	63.82	0.386	0.394	0.182
0.787	57	8.20	14.39	63.14	0.333	0.406	0.222
0.699	39	9.19	23.56	62.00	0.256	0.428	0.462
0.621	28	9.49	33.89	61.07	0.203	0.448	0.681

a) 塊状，全量20ml，[BPO]＝0.01 mol/l，重合温度80℃.
b) ベンゼン中，30℃で測定した極限粘度.

表4-5　DAP(M_1)とMA(M_2)の共重合（その3）[a)]

仕込みモノマー中のM_1のモル分率	重合時間 (min)	重合収率 (%)	$R_p \times 10^2$ (%/min)	コポリマー 炭素含量 (%)	コポリマー M_1のモル分率	コポリマー 不飽和度	コポリマー $[\eta]$[b)] (dl/g)
0.851	440	5.89	1.34	63.84	0.387	0.306	0.150
0.787	305	5.74	1.88	62.81	0.309	0.338	0.200
0.727	225	5.95	2.64	62.03	0.258	0.368	0.260
0.621	189	8.36	4.42	60.81	0.190	0.384	0.538
0.530	160	12.31	7.69	—	—	—	—
0.450	145	14.87	10.26	—	—	—	—

a)　モノマー全量15 ml，ベンゼン15 ml，[BPO]=0.01 mol/l，重合温度60°C。

b)　ベンゼン中，30°Cで測定した極限粘度。

おいてさえほとんど直線的に急激な低下をきたしている。これは生成したコポリマーの極限粘度と共重合速度が非常に良く類似した傾向を示すこと，さらには後に明らかにされるようにDAPとVAcは非常に共重合性が良い，すなわち，DAPのアリル基とVAcの反応性がほとんど同じであるのに対し，DAPとMAの共重合性はあまり良くない

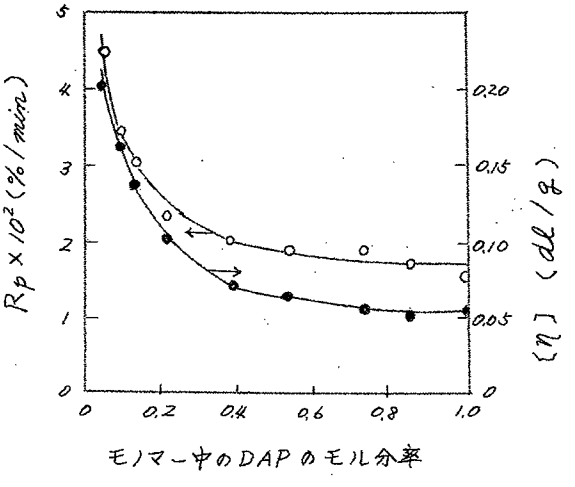


図4-1　DAPとVAcの共重合における共重合速度および極限粘度と仕込みモノマー組成の関係（60°C，塊状，[BPO]=0.1 mol/l）

ことなどの点を考慮すれば，DAPないしはVAcラジカルはDAPのアリル水素を非常に引き抜き易いのに対し，MAラジカルによるそれはあまり大きくないことに起因するものと推察される。このことは種々の化合物に対する連鎖移動定数がVAcの方がMAよりも著しく大きい[4]ことからも当然考えられるところである。ところで，

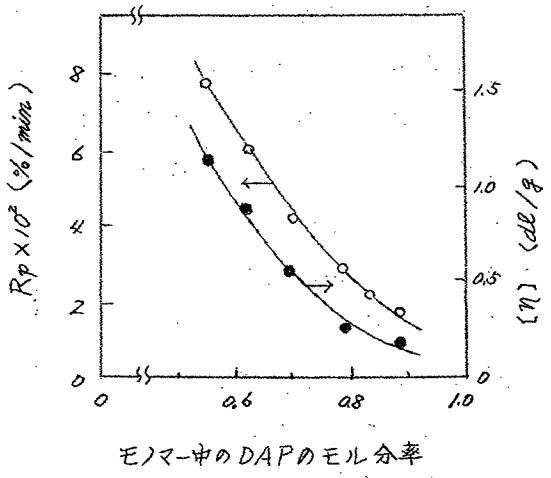


図4-2 DAPとMAの共重合における共重合速度および極限粘度と仕込みモノマー組成の関係

(60°C，塊状，[BPO]=0.01 mol/l)

MAおよびスチレンの種々の化合物に対する連鎖移動定数を比較した場合，個々の化合物についてはもちろん差異は見られるが，全体的に見てほぼ同じオーダであり[4]，したがって第5章で明らかにされるスチレンのDAPに対する連鎖移動定数と第1章で求められたDAPの単独重合のさいのα ($= k_{tl} / k_p$)を比較すれば間接的にMAおよびVAcラジカルのDAPのアリル水素の引き抜き易さを知る上での目安となるであろう。ちなみに，スチレンのDAPに対する連鎖移動定数は6.3×10^{-4}であり，それに対し，αは2.7×10^{-2}であることから上述のMAラジカルとVAcラジカルの差異についての推察は支持される。他方，MAは共役モノマーであるのに対しVAcは非共役モノマーに属し，したがって，生長ラジカルのDAPのアリル水素引き抜き反応によって生成したアリルラジカルはVAcに対してはDAPに対するのと同程度の再開始能しか持たないのに（第1章および第3章参照），MAに対してはそれ以上の再開始能を持つことが期待され，このことは共重合速度と仕込みモノ

マー組成の関係を理解する上での一助となるであろう。なお，アリルラジカルの再開始能の問題に関してはブタジエンとの共重合性について検討することに興味が持たれる。すなわち，連鎖末端にブタジエンユニットを持つ生長ラジカルは常にアリルラジカルであり，また，ブタジエンと種々のビニルモノマーとのモノマー反応性比を概観[5]して見れば明らかなように共役モノマーとは共重合性が良いのに対し，非共役モノマーとの共重合性は悪く，これらのことからも上述の観点は支持されるであろう。また，後に示されるが，MMA，ANおよびスチレンのような共役モノマーとの共重合ではMAと同様の傾向が，非共役モノマーであるエチレン[6]やVCの場合にはVAcと同様の傾向が観察された。

図4-3および4-4はコポリマー組成と仕込みモノマー組成の関係を示したものである。図から明らかなようにVAcとの共重合ではコポリマー組成は仕込みモノマー組成より常に高くまた，重合温度の上昇とともにその共重合性は良く

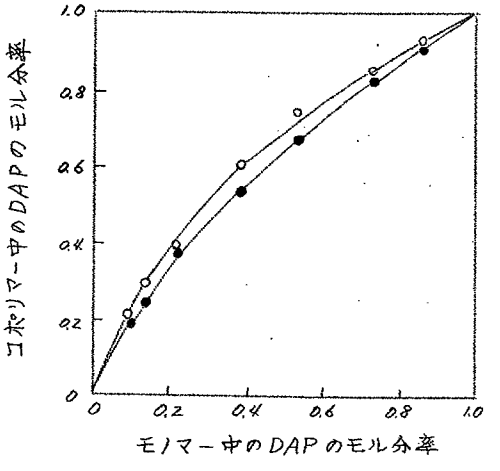


図4-3　DAPとVAcの共重合における組成曲線

○：60℃，●：80℃.

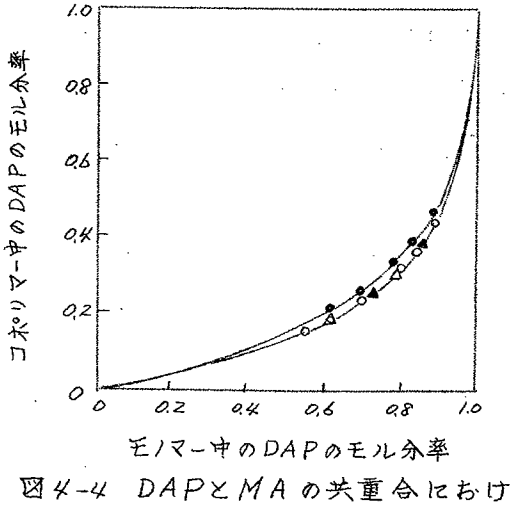


図4-4　DAPとMAの共重合における組成曲線

○：60℃(塊状)，●：80℃(塊状)，▲：60℃(溶液)

なっている。一方，MAとの共重合ではコポリマー組成は仕込みモノマー組成より常に低くなっており，その共重合性は温度の上昇とともに向上している。また，ベンゼンで希釈してもその共重合性は塊状の場合と全く変化していない。

図4-5および4-6はコポリマーの不飽和度と仕込みモノマー組成の関係を示したものである。VAcとの共重合においては，60℃の場合には不飽和度は仕込みモノマー組成に関係なくほぼ一定であるのに対し，80℃では仕込みモノマー中のVAc含量の増加とともに増大の傾向が見られる。この60℃で一定となっているのは，後に明らかにされるようにVAcがDAPのアリル基よりもその反応性が低下していることによる分子内環化反応の促進と，逆にVAc含量の増加とともに反応系中のビニル基濃度が増加することによる分子内環化反応の抑制効果が丁度相殺しあっ

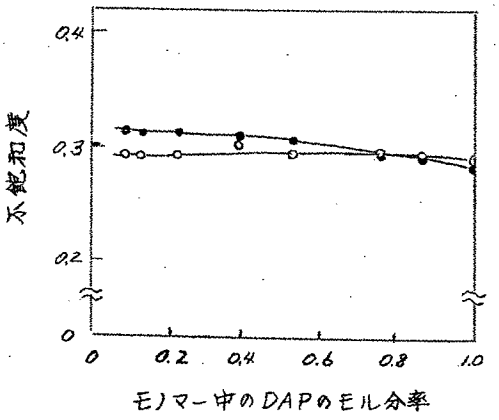


図4-5　DAPとVAcの共重合における不飽和度と仕込みモノマー組成の関係

○：60℃，●：80℃

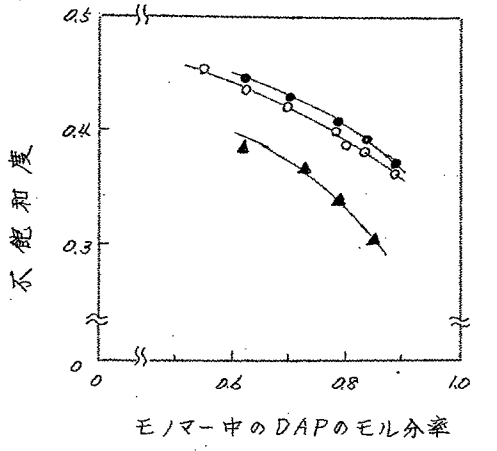


図4-6　DAPとMAの共重合における不飽和度と仕込みモノマー組成の関係

○：60℃(塊状)，●：80℃(塊状)

▲：60℃(溶液)

た状態となっているものと推察され，また，80℃になると不飽和度の増大の傾向が見られるのは図4－3からも明らかなように80℃になるとVAcの反応性が増大するためDAPのアリル基とVAcとの反応性の差が少くなることによるものと思われる。MAとの共重合においてはいずれの場合もその不飽和度は仕込みモノマー中のMA含量の増加とともに増大しており，これはMAがDAPのアリル基に比べてその反応性が著しく高いこと，さらにはMA含量の増加とともに反応系中のビニル基濃度が増加することによる分子内環化反応の抑制効果が相乗的に働いた結果であると推察される。また，溶液重合ではその不飽和度がかなり低下しており，これは分子内環化反応が1分子反応であるのに対し，分子間生長反応が2分子反応であることを考慮すれば当然予想されるところである。

一方，分光学的には赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルによってコポリマーのスペクトル中には両モノマーユニットに帰属される特性吸収が見られ，また未反応アリル基による吸収も存在することを確認した。

1.3.2 モノマー反応性比の決定

図4－5および4－6から明らかなように，DAPとVAcおよびMAとの共重合では得られたコポリマーの不飽和度は0.5よりもかなり低くなっており*1，したがって，DAPの分子内環化反応は無視できないであろう。

前章ではDAPと安息香酸アリルの共重合を行ない，DAPの分子内環化反応を考慮して取り扱った環化共重合機構に基づけば充分に解析で

---

*1 DAPの分子内環化反応ないしは橋架け反応が全く無視できる際には不飽和度は0.5となり，また，得られたコポリマーは全て溶媒に可溶であることから橋架け反応は重要でなく，したがって，不飽和度の0.5からのズレは全て分子内環化反応によるものと考えてもよいであろう。

きることを示した。本章でも同様の観点からその解析を試みた。それらの解析の一例を，60°CでのDAPとVAcとの共重合の場合について示したのが図4－7，4－8および4－9である。図から明らかなように，理論式と実験値の一致は良好であった。得られた結果を表4－6にまとめて示した。なお，分子内環化反応を考慮しない通常の取り扱いに従って求めた見かけのMRRをもあわせ示した。

表4－6に示したQおよびe値はDAPの1個のアリル基に対するものであり，VAcに対しては $Q=0.026$，$e=-0.22$，MAに対しては $Q=0.42$，$e=0.60$ なる値を用い[5]，Alfrey－Priceによって提唱された次式[7]に従って求めた。

$$r_1=\frac{k_{11}}{k_{12}}=\frac{Q_1}{Q_2}\exp\{-e_1(e_1-e_2)\}$$

$$r_2=\frac{k_{22}}{k_{21}}=\frac{Q_2}{Q_1}\exp\{-e_2(e_2-e_1)\}$$

なお，r_1およびr_2としては式（3－13）～（3－15）から求めた真のMRRを用いた。表4－6の結果から明らかなようにDAPは

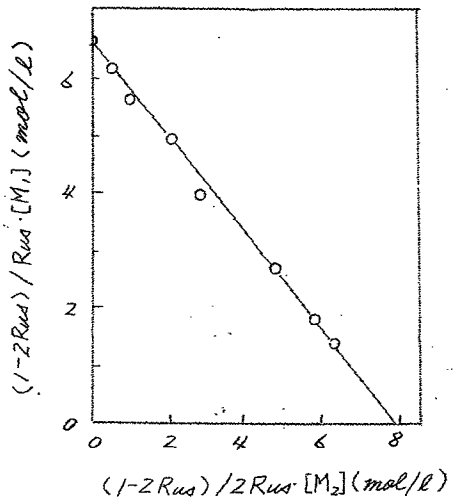


図4－7　式（3－14）によるr_1，K_cの決定

（DAP－VAc共重合系，60°C）

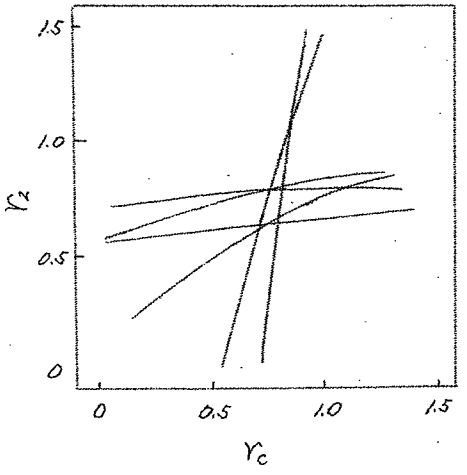


図4－8　式（3－13）によるr_2，r_cの決定

（DAP－VAc共重合系，60°C）

表4-6 DAP(M_1)とVAcおよびMA(M_2)の共重合における各速度定数比の総まとめ

M_2	温度 (°C)	見かけのMRR[a] r_1	見かけのMRR[a] r_2	真のMRR[b] r_1	真のMRR[b] r_c	真のMRR[b] r_2	K_c[b] (mol/ℓ)	K_c'[b] (mol/ℓ)	Q_1[c]	e_1[c]
VAc	60	1.00	0.66	1.20	0.76±0.07	0.72±0.10	6.6	7.9	0.033	0.16
	80	0.82	0.88	0.93	0.64±0.06	0.83±0.03	6.6	6.1	0.028	0.29
MA	60[d]	0.025	11.85	0.058	-0.013±0.017	12.9±0.4	6.9	0.40	0.024	0.06
	80	0.031	10.84	0.050	0.000±0.006	11.5±0.3	6.8	0.34	0.023	-0.14

a) 式(3-9)に従って求めた。DAPの1個のアリル基とM_2モノマーとのMRRを示す。

b) r_1, K_cおよびK_c'は式(3-14)を用いて求め，r_cおよびr_2は式(3-13)および式(3-15)からそれぞれ求めたものを平均した。

c) 真のMRRにおけるr_1およびr_2を基にし，VAcでは$Q_2=0.026$，$e_2=-0.22$，MAでは$Q_2=0.42$，$e_2=0.60$として[5]，DAPのアリル基に対するQ，e値を求めた。

d) 塊状重合と溶液重合とでは反応性に差異が見られなかったゆえ，表4-3および4-5の結果をあわせて解析した。

非共役モノマーに属し，その二重結合のπ電子はほとんど分極していないことが判明した。

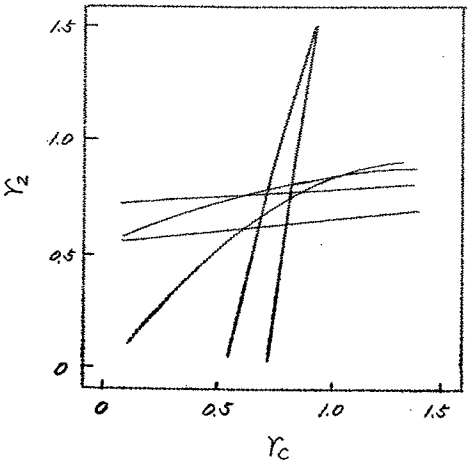


図4-9 式(3-15)によるr_2，r_cの決定
（DAP-VAc共重合系，60°C）

1.3.3 各速度定数比の検討

表4-6の結果から明らかなように，真のMRRと見かけのMRRを比較した場合r_1はいずれの共重合系についても真のMRRの方がかなり大きい値が得られている。これはr_cが小さいことと関連しており，環化ラジカルとDAPの反応性が低下することによって見かけ上r_1が低下するものと推察される。これと同様の結果は前章で述べたDAPと安息香酸アリルあるいは安息香酸メタリル[3]との共重合においても観察されており，その原因としては前章と同様DAPが2個のアリル基を隣接した位置に持つことから環化ラジカルと反応する際には立体障害となることが考えられる。一方，VAcとMAを比較して見た場合，VAcではr_cはr_1より小さくはなっているがかなりの値を示しているのに対し，MAではr_cがほぼ0であることに気づく。この差異は上述の立体障害の観点から見ただけでは理解し難いようである。これは環化ラジカルの反応性そのものが未環化ラジカルのそれに比べて低下しており，そのためラジカルのモノマーに対する反応性に選択性が生じてくることにも起因しているものと推察される。すなわち，VAcの場合にはDAPのアリル基とVAcの反応性がほぼ等しいため選択性の問題はほとんど生じることなく立体障害の問題だけでかたづけられるのに対し，MAの場合にはDAPのアリル基とMAの反応性が著しく異っているため反応性の低下した環化ラジカ

ルに対してはMAが優先的に付加していくものと考えられる。このような環化ラジカルと未環化ラジカルの反応性の差異については，分子内環化反応の生起が著しいDAPの重合とあまり分子内環化反応が起こらないイソフタル酸ジアリルの重合を比較した場合にその重合速度はイソフタル酸ジアリルの方がDAPの約1.5倍となっており，また，重合度のモノマー濃度依存性がDAPの方が大きいことなどからも支持されるであろう（第1章参照）。

60℃と80℃の場合を比較して見た場合重合温度の上昇とともに共重合性が良くなっていることが明らかである。また，コポリマーの不飽和度と仕込みモノマー組成の関係についての前述のような重合温度による差異はこの共重合性の変化さらにはK_c'が温度の上昇とともに低下していることからも理解されるであろう。

ところで，DAPとVAcとの共重合については高橋らの報告が見られる[9]。彼等はBPOを開始剤として60℃で共重合を行ない，コポリマー組成を未反応モノマーの分析から求め，そのMRRの算出はDAPの2個のアリル基の反応性が互に無関係であり，コポリマー中のアリル基は全て反応してしまったと仮定して行なった。しかしながら，表4-1あるいは4-2の結果から明らかなようにコポリマー中に入り込んだDAPのうち約60%は1個のアリル基を未反応のまま残存しており，また，前述のようにDAPの2個のアリル基の消失は分子内環化反応によって惹起されることからも高橋らの取り扱いが妥当でないことは明白であろう。

1.4 結　言

以上，DAPとVAcおよびMAとの共重合について検討した結果を要約すれば次のとおりである。

1. 共重合速度あるいはコポリマーの極限粘度は仕込みモノマー中のDAP含量の増加とともに著しく減少し，その様子はコモノマーが共役モノマーか非共役モノマーかによって差異が見られた。これは生長ラジ

カルによるDAPのアリル水素の引き抜き易さ，さらにはアリルラジカルの再開始能の違いなどに起因するものと推察した。

2．DAPの分子内環化反応を考慮して誘導された共重合組成式を用いて解析した結果，各速度定数比は次のように求められた。さらに，それらの結果について考察した。

M_2	温度 (℃)	r_1	r_c	r_2	K_c (mol/ℓ)	K_c' (mol/ℓ)
VAc	60	1.20	0.76	0.72	6.6	7.9
	80	0.93	0.64	0.83	6.6	6.1
MA	60	0.058	−0.01	12.9	6.9	0.40
	80	0.050	0.00	11.5	6.8	0.34

第2節　フタル酸ジアリルと塩化ビニルの環化共重合

2．1　緒　言

前節ではDAPとVAcおよびMAとの共重合を取り上げ，環化共重合の観点から詳細に検討した。

本節ではDAPのコモノマーとしてVCを取り上げ，前節と同様の観点から速度論的に検討を行なった。なお，DAPとVCの共重合については若干特許[10,11]に記されてはいるが，その詳細は明らかではない。

2．2　実　験

DAPモノマー，溶媒のベンゼンは第1章と同様に精製して用いた。開始剤のアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）は市販品をエタノールで再結晶して用いた。mp 103℃。VCは市販品を0.1N硝酸銀水溶液，ついで0.1N水酸化ナトリウム水溶液に通した後，塩化カルシウムおよび五酸化リンによって脱水して用いた[12]。重合はアンプル中に所定

量のベンゼン AIBNおよびDAPを精秤し込み，脱ガス，窒素置換を行なった後，上記のように精製したVCを所定量加えて密封し，ふりまぜながら行なった。所定時間反応後，反応混合物を大量の冷メタノール中に投入してコポリマーを析出させた。得られたコポリマーはメチルエチルケトン－冷メタノール系で再沈殿を行なって精製し，分析用の試料とした。コポリマーの組成は Schöniger フラスコ燃焼法[13]によって求めた塩素含量から算出し，不飽和度はビース法[14]によって測定したヨウ素価とコポリマー組成とから算出した。分子量は第1章と同様にして測定した。

1.3 結果および考察

1.3.1 共重合結果

AIBNを開始剤，ベンゼンを溶媒とし，60℃で行なったDAPとVCの溶液共重合の結果を表4-7に示した。

図4-10はコポリマー組成と仕込みモノマー組成の関係を示したものである。点線で示したのは仕込みモノマー組成とコポリマー組成が常に等しいアゼオトロープ線であり，実測値はほとんどそれに一致しているところからこのDAPとVcの共重合はほぼ理想共重合に近い状態で進行していることがわかる。

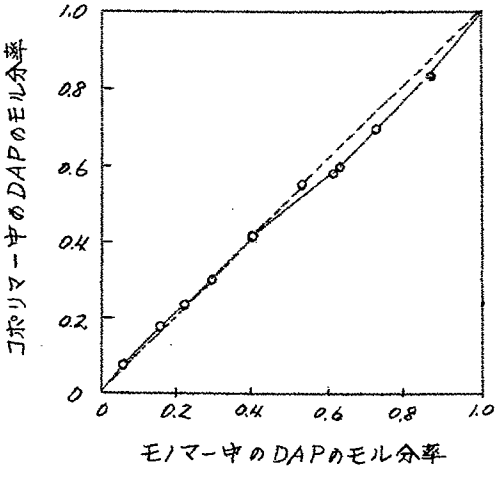


図4-10 DAPとVcの共重合における組成曲線

図4-11は共重合速度および重合度と仕込みモノマー組成の関係を示したものであり，いずれも仕込みモノマー中のDAP含量の増加とともに急激に低下している。こ

表4－7　DAP（M_1）とVC（M_2）の共重合[a)]

モノマー			重合時間	重合収率	R_p ($\times 10^{-2}$ %/min)	コポリマー			
[M_1] (mol/l)	[M_2] (mol/l)	M_1のモル分率	(min)	(%)		塩素含量 (%)	M_1のモル分率	不飽和度	$\overline{M}_n \times 10^3$
1.52	0	1.000	600	6.35	1.06	0	1.000	0.180	4.76
1.45	0.21	0.875	570	7.25	1.27	3.34	0.802	0.201	3.72
1.42	0.31	0.821	530	7.12	1.34	—	(0.785)[b)]	0.183	—
1.36	0.52	0.724	440	7.52	1.71	5.86	0.688	0.186	—
1.37	0.81	0.629	400	8.11	2.03	8.50	0.590	0.201	—
1.27	0.83	0.605	390	7.34	1.88	8.83	0.579	0.206	3.05
1.20	1.03	0.539	320	6.13	1.92	9.16	0.569	0.202	—
1.15	1.14	0.502	320	6.87	2.15	—	(0.485)[b)]	0.223	3.75
1.05	1.54	0.405	290	9.98	3.44	15.45	0.404	0.246	—
0.90	2.05	0.304	200	7.94	3.97	21.33	0.296	0.259	4.86
0.75	2.54	0.227	130	7.27	5.59	25.51	0.237	0.279	4.91
0.59	3.06	0.163	100	6.98	6.98	30.61	0.178	0.297	—
0.30	4.30	0.064	80	8.40	10.50	43.00	0.075	0.317	—
0	5.34	0	40	7.21	18.03	56.73	0	—	—

a) ベンゼン10ml，モノマー全量約5ml，AIBN 123mg，重合温度60°C

b) 図4－10の共重合組成曲線から推算した。

れと同様の傾向は前節のDAPとVAcの共重合においても観察されており，VCがVAcと同様非共役モノマーであることを考慮すれば前節で述べたのと同様の観点から理解されるであろう。

また，コポリマーの不飽和度と仕込みモノマー組成の関係をプロットしたのが図4-12である。図から明らかなように，不飽和度は仕込みモノマー中のVC含量の増加とともに増大しており，これはDAPのアリル基よりもVCの方が反応性が良いこと，さらには仕込みモノマー中のVC含量の増加とともに反応系中のビニル基濃度が増大することによってDAPの分子内環化反応が抑制されることに起因しているものと推察される。

1.3.2 モノマー反応性比の決定

表4-7および図4-12から明らかなように，コポリマー中に入り込んだDAPの64～36％（仕込みモノマー中

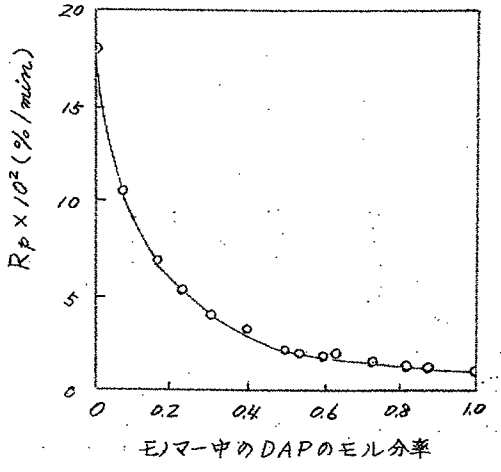


図4-11 共重合速度および重合度と仕込みモノマー組成の関係

重合度はコポリマーを $\leftarrow DAP\rightarrow_m \leftarrow VC\rightarrow_n$ と仮定した場合の（$m+n$）を示す。

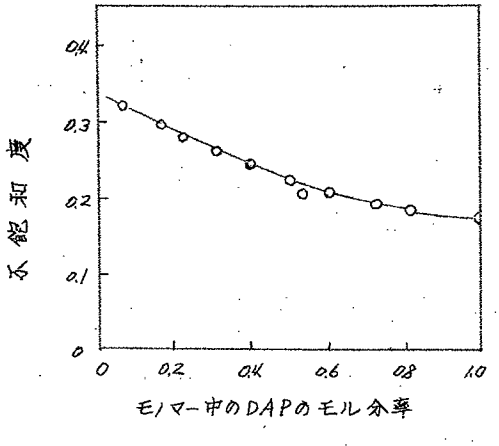


図4-12 コポリマーの不飽和度と仕込みモノマー組成の関係

のVC含量の増加とともに，その割合は減少する）が2個のアリル基を消費しており，また，得られたコポリマーは全て溶媒に可溶であることから，DAPとVCの共重合においてはDAPの分子内環化反応が無視できないのは明白である。図4-13は表4-7の結果を基にし，式(3-14)に従ってr_1およびK_cを求めるためのプロットを示したものである。良好な直線関係が得られ，その勾配および切片から

$r_1 = 0.38$

$K_c = 6.54\ mol/l$

$K_c' = r_1 \times K_c = 2.5\ mol/l$

と求めた。

図4-14はr_cとr_2を求めるため，式(3-13)に従ってプロットしたものである。曲線の交点から

$r_c = 0.33 \pm 0.03$

$r_2 = 1.68 \pm 0.04$

と求めた。

なお，DAPの分子内環化反応を考慮せずに通常の

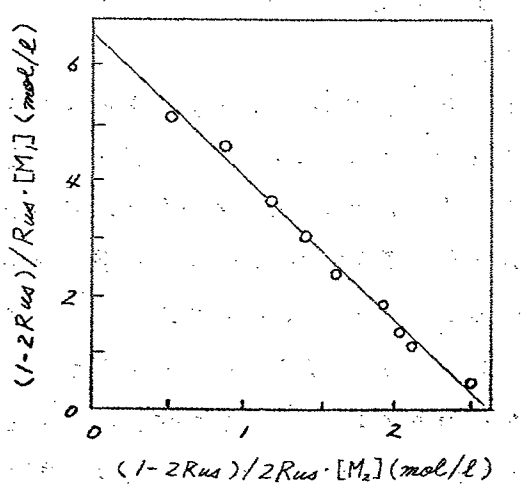


図4-13　式(3-14)によるr_1, K_cの決定

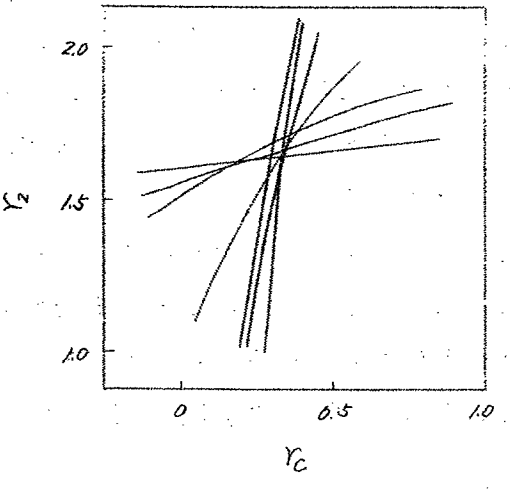


図4-14　式(3-13)によるr_c, r_2の決定

取り扱いに従って求めた見かけのMRRは $r_1 = 0.36$, $r_2 = 1.70$ であった。

ところで，DAPの分子内環化反応を考慮して求めた r_1, r_2 を用い，VCについては $Q = 0.044$, $e = 0.20$[5] なる値を採用してDAPのアリル基に対する Q, e 値を求めたところ，$Q = 0.038$, $e = -0.47$ であった。前節で求めた Q, e 値と比較すると e 値がかなり低く得られている。しかしながら，このQ, e値の決定精度は不十分なものであり，たとえばVCとMMAとの共重合からは $Q = 0.074$, $e = 0.40$ なる値が得られており[15]，この値を用いるとDAPのアリル基については $Q = 0.057$, $e = -0.27$ となり，前節の結果とかなり一致してくる。

また，ここで求めた反応性比が妥当であることは Marvel ら[16] によるベンゼン中，60°Cでの allyl 11-iodoundecanoate (M_1) とVC (M_2) の共重合で $r_1 = 0.42$, $r_2 = 1.64$ と求められていることからもうかがえるであろう。

1.4 緒　言

以上，DAPとVCの溶液共重合をAIBNを開始剤として60°Cで行なった結果を要約すれば次のとおりである。

1. 共重合速度および重合度は仕込みモノマー中のDAP含量の増加とともに著しく減少した。

2. コポリマーの不飽和度は仕込みモノマー中のVC含量の増加とともに増大し，VCによる環化抑制効果が観察された。

3. 環化共重合機構に基づきDAP (M_1) と VC (M_2) の共重合を解析した結果，$r_1 = 0.38$, $r_c = 0.33$, $r_2 = 1.68$ と求められた。

第3節　フタル酸ジアリルとメタクリル酸メチルおよびアクリロニトリルとの共重合

3.1 緒　言

前2節においてはDAPとVAc，MAおよびVCの共重合を取り上げ，環化共重合の観点から詳細に検討した。

本節ではDAPのコモノマーとしてMMAおよびANを取り上げ，その共重合挙動を種々の観点から詳細に検討した。なおDAPとMMAの共重合についてはそのコポリマーがコンタクトレンズとして優れ[17]，また，人工歯として有用である[18,19]といった実用的な研究が，一方，DAPとANの共重合についても若干の特許[20~22]が見られるが，その共重合挙動についての詳細は明らかではない。

3．2 実　験

DAPおよびBPOは第1章と同様に精製した。MMAは市販品を水蒸気蒸留して塩化カルシウムで脱水したものを，また，ANは市販品を5％硫酸，ついで5％カセイソーダ水溶液で洗浄後塩化カルシウムで脱水したものをそれぞれ精留し，さらに反応直前に蒸留して使用した。ジメチルホルムアミド（DMF）は常法[23]により精製して用いた。

重合は前章と同様に行なった。DAPとMMAの共重合では非溶媒としてメタノールを用い，アセトン－メタノール系で再沈殿を，またDAPとANの場合には非溶媒としてエチルエーテルを用い，メタノール中で約30分間還流して洗浄を，それぞれ行なうことによってコポリマーを得た。DAP－MMAコポリマーの組成は元素分析およびNMR分析から，DAP－ANコポリマーの組成はKjeldahl法で窒素を定量して求めた。コポリマーの不飽和度および極限粘度の測定は前々節のとおりである。

3．3 結果および考察

3．3．1 共重合結果

DAPとMMAおよびDAPとANの塊状共重合の結果を表4－8および4－9に示した。また，溶媒としてDMFを5ml加えて行なったDAPとANの溶液共重合の結果を表4－10に示した。

DAPとANの共重合は塊状では反応は不均一系で，溶液では均一系で進行した。また，塊状重合において，ANの仕込み含量の多いところではANの塊状重合に特徴的な加速作用[24]が見られ，その傾向は図4-15に示すようにDAPの仕込み含量の増加とともに減少した。

図4-16はコポリマーの不飽和度とコポリマー組成の関係をプロットしたものである。

図から明らかなようにMMAとの共重合の場合よりANとの共重合の場合の方が環化を起こし易いようであり，これは後に明らかにされるようにANとの方が共重合性が良いことから理解されるであろう。また，どちらの場合にも温度の影響はデータのバラツキの範囲内にあり判定できなかった。

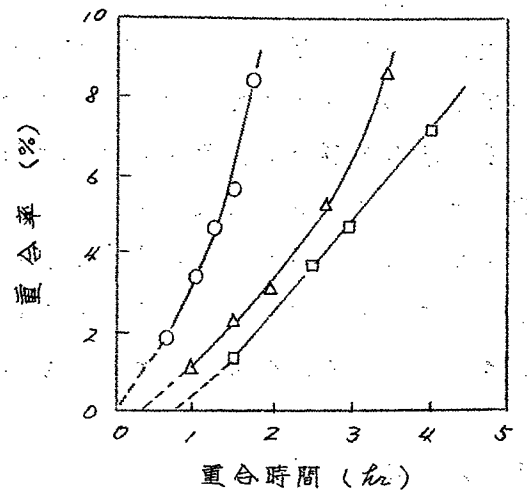


図4-15　DAP-AN共重合曲線
（[BPO]＝0.1wt%）
仕込みモノマー中のDAPのモル分率
f＝○：0.101，△：0.183
□：0.392

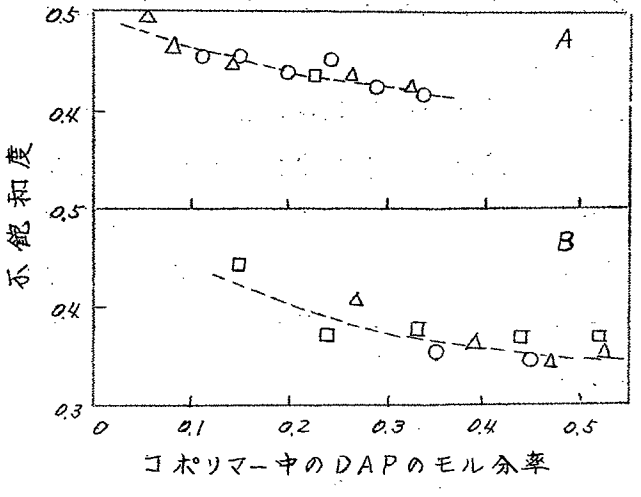


図4-16　不飽和度とコポリマー組成の関係
A：DAPとMMAの共重合
○：60°C，△：70°C，□：80°C
B：DAPとANの共重合
○：60°C(塊状)，△：80°C，□：60°C(溶液)

表4－8　DAP(M_1)とMMA(M_2)の共重合[a)]

実験番号	仕込みモノマー中のM_1のモル分率	重合時間 (min)	重合収率 (%)	$R_p \times 10^2$ (%/min)	コポリマー M_1のモル分率 元素分析	コポリマー M_1のモル分率 NMR分析	コポリマー 真素価[b)]	コポリマー $[\eta]$[c)] (dl/g)
1	0.915	360	7.9	2.2	0.337	0.346	29.9	0.178
2	0.896	290	6.7	2.3	0.296	0.296	27.7	—
3	0.872	250	7.5	3.0	0.270	0.226	26.0	0.303
4	0.849	170	6.3	3.7	0.214	0.193	21.9	—
5	0.814	120	5.2	4.3	0.154	0.137	18.3	0.461
6	0.749	90	4.9	5.4	0.120	0.111	14.3	—
7	0.684	70	3.5	5.0	—	—	11.3	0.671
8	0.573	47	4.0	8.5	—	—	7.2	—
9	0.422	40	4.6	11.5	—	—	4.2	1.149
10	0.245	27	3.7	13.7	—	—	2.1	—
11	0.872	45	5.3	11.8	—	0.270	27.1	0.225
12	0.760	35	7.2	20.6	—	0.146	17.2	0.374
13	0.661	26	8.4	32.3	—	0.085	11.3	0.396
14	0.573	21	7.4	35.2	—	0.063	9.3	0.475
15	0.422	18	7.6	42.2	—	—	4.0	0.535
16	0.245	15	7.4	49.3	—	—	2.5	0.748
17	0.151	10	4.9	49.0	—	—	1.4	0.910
18	0.872	30	5.8	19.3	—	0.332	30.1	—
19	0.814	25	6.6	26.4	—	0.231	24.0	—
20	0.760	17	6.2	36.5	—	0.166	17.3	—
21	0.573	10	6.3	63.0	—	—	12.0	—
22	0.422	7	6.3	90.0	—	—	5.6	—
23	0.299	5	5.4	108.0	—	—	4.4	—

a) 塊状，全量 15 ml；60°C，[BPO] = 0.02 mol/l（実験番号1～10）：70°C，[BPO] = 1 wt %（実験番号11～17）；80°C，[BPO] = 1 wt %（実験番号18～23）．

b) 共重合体 100g に付加する真素のグラム数

c) ベンゼン中，30°C で測定した極限粘度

表4-9　DAP(M_1)とAN(M_2)の共重合(その1)[a)]

モノマー			重合温度	重合時間	重合収率	$R_p \times 10^2$	コポリマー			
M_1 (ml)	M_2 (ml)	M_1のモル分率	(℃)	(min)	(%)	(%/min)	N含量 (%)	M_1のモル分率	真素価	$[\eta]$[b)] (dl/g)
10	3	0.500	60	75	6.6	8.8	12.84	0.178	19.2	—[c)]
〃	2	0.600	〃	120	7.4	6.2	10.85	0.228	23.1	—[c)]
〃	1	0.749	〃	420	11.3	2.7	7.14	0.359	32.6	—[c)]
〃	0.5	0.857	〃	960	7.9	0.8	5.31	0.453	35.3	0.104
15	0.5	0.900	〃	1440	5.2	0.4	4.35	0.514	—	0.097
〃	3	0.600	80	30	8.6	28.7	9.33	0.275	33.8	—[c)]
10	1	0.749	〃	40	6.8	17.0	6.36	0.396	36.0	0.104
〃	0.5	0.857	〃	60	5.2	8.7	5.01	0.471	35.9	0.072
15	0.5	0.900	〃	120	6.4	5.3	4.14	0.529	38.5	0.062

a) 塊状，[BPO] = 0.5 mol%（対モノマー）
b) DMF中，30℃で測定した極限粘度
c) 得られたコポリマーはDMFに不溶

表4-10　DAP(M_1)とAN(M_2)の共重合(その2)[a)]

モノマー			重合時間	重合収率	$R_p \times 10^2$	コポリマー			
M_1 (ml)	M_2 (ml)	M_1のモル分率	(min)	(%)	(%/min)	N含量 (%)	M_1のモル分率	真素価	$[\eta]$[b)] (dl/g)
5	2	0.429	30	4.1	13.7	13.90	0.152	26.3	—
5	1	0.600	80	5.2	6.5	10.16	0.245	28.9	—
10	1	0.749	150	4.7	3.1	7.56	0.338	34.3	0.174
10	0.5	0.857	360	7.2	2.0	5.46	0.441	37.5	0.083
15	0.5	0.900	450	5.3	1.2	4.23	0.520	39.9	0.046

a) 60℃，[BPO] = 2 mol%（対モノマー），DMF 5 ml 添加
b) DMF中，30℃で測定した極限粘度

図4-17は共重合速度と仕込みモノマー組成の関係を示したものである。いずれの場合も仕込みモノマー中のDAP含量の増加とともに急激に低下しており，これは第1節におけるMAとの共重合の場合と全く同様である。表4-8～4-10の結果から明らかなように得られたコポリマーの極限粘度が仕込みモノマー中のDAP含量の増加とともに共重合速度と同様著しく低下していること，さらにはMMAおよびANがMAと同様共役モノマーであることを考慮すれば第1節で述べたのと全く同様の観点から上述の結果は理解されるであろう。

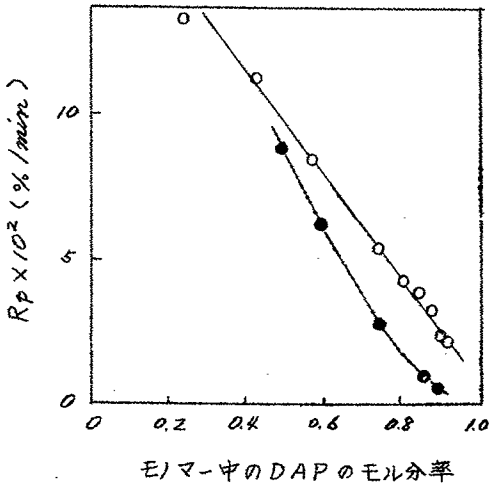


図4-17　共重合速度とモノマー組成の関係

○：DAPとMMAの共重合（60°C）

●：DAPとANの共重合（60°C，塊状）

3.3.2　コポリマーのIRおよびNMRスペクトルとNMR分析

代表的なコポリマーのIRおよびNMRスペクトルを図4-18および4-19に示した。図4-18のAにおいて，2290 cm^{-1}付近の吸収はAN単位のν(C≡N)[25]，1725 cm^{-1}付近の吸収はDAP単位のν(C=O)，1650 cm^{-1}付近の吸収は未反応アリル基のν(C=C)によると考えられる。また，図4-18のA，Bにおいて，3000，1590，1490，1030，700 cm^{-1}付近の吸収はベンゼン環によると考えられる。

図4-19において，2.39τにあるピークはDAP単位の芳香核プロトン，3.7～5.3τの間にあるピークは未反応アリル基プロトン，

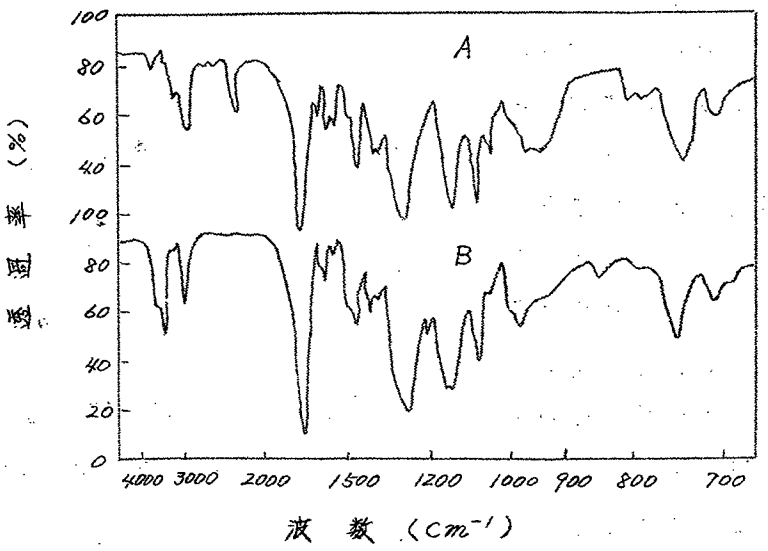


図4－18　コポリマーの赤外吸収スペクトル
A：DAPとANのコポリマー
B：DAPとMMAのコポリマー

6.46 τのピークはMMA単位のメトキシプロトン，7.5～9.4 τのピークは主鎖のプロトン，8.99 τのピークはMMA単位のα－メチルプロトンに帰属するものと考えられる。

以上，IRおよびNMRスペクトルからDAPとMMAおよびANは共重合しており，かなりの未反応アリル基が残存することは明らかである。

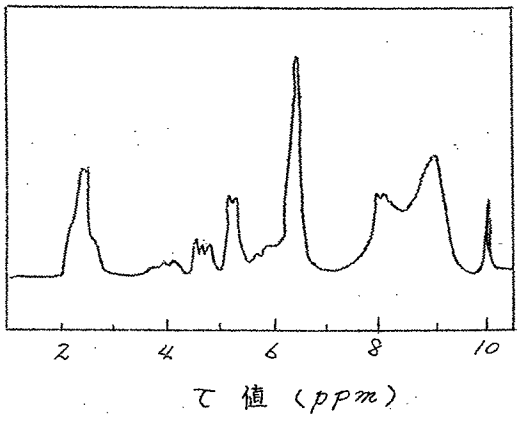


図4－19　DAP－MMAコポリマーのNMRスペクトル

また，図4-19に示したDAP-MMAコポリマーのNMRスペクトルからコポリマー組成の定量を行なうことができる。すなわち，NMRスペクトルではピーク面積とプロトン数とは比例関係にあるので，ここでは2.39τの芳香核プロトンと全プロトンの相対面積強度比を求め，組成の定量を行なった。実験番号1～6の試料については比較のため元素分析を行ない，その結果を表4-8に示した。両者の間にはかなり良い一致が認められた。また3.7～5.3τの間にある未反応アリル基プロトンと芳香核プロトンの相対面積強度比を求めることによってコポリマーの不飽和度の定量が可能であり，Bromide-Bromate法による結果と比較したのが表4-11である。

表4-11 DAP-MMAコポリマーの不飽和度

実験番号	1	2	3	4	5
Bromide-Bromate法	0.411	0.420	0.447	0.436	0.453
NMR分析	0.40	0.38	0.45	0.43	0.45

実験番号	11	12	18	19	20
Bromide-Bromate法	0.438	0.448	0.423	0.435	0.406
NMR分析	0.42	0.43	0.41	0.41	0.45

両者の間にはかなり良好な一致が見られた。Bromide-Bromate法では組成決定の際の誤差が不飽和度の決定に影響するのに対し，NMR分析では組成決定とは無関係に不飽和度が求められる利点がある。なお，コポリマー中のDAPのモル分率が10%以下になってくると誤差が大きくなりNMR分析による不飽和度の定量は不可能であった。

3.3.3 モノマー反応性比の決定

図4-20は60°C，塊状での重合につき，そのコポリマー組成と仕込みモノマー組成の関係を示したものである。いずれの共重合系においてもコポリマー中のDAP含量は仕込みモノマー中のそれよりも常にかなり低くなっており，とくにMMAの場合にはDAPの共重合性が悪いことが明らかである。

ところで，図4-16からも明らかなようにDAPとMMAあるいはANとの共重合においてはDAPの分子内環化反応がかなり起こっていることが推察され，したがって，それを無視して取り扱えばそれだけ厳密さを欠くことになろう。しかしながら，これら共重合の解析をDAPの分子内環化反応を考慮した式（3-13）～（3-15）を用いて行なうには，MMAとの共重合ではDAPのアリル基とMMAの反応性が著しく異なるため少しのデータのバラツキが大きく解析精度に影響すること，またANとの共重合では不飽和度のデータにかなりのバラツキが見られたことなどが問題となって表4-8～4-10の結果を充分に解析できなかった。

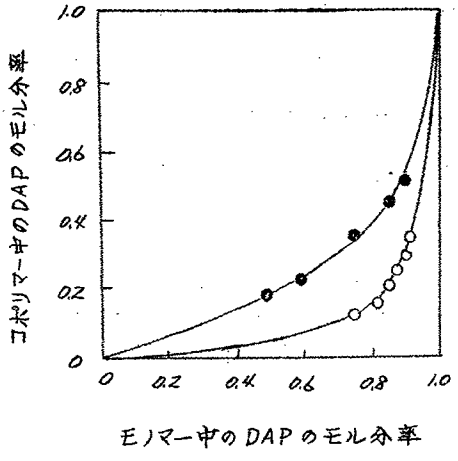


図4-20　DAPとMMAおよびANとの共重合における組成曲線

○：DAP-MMA共重合系，60°C

●：DAP-AN共重合系，60°C（塊状）

したがって，ここではDAPの分子内環化反応を無視して取り扱った式（3-9）を用いて近似的な解析を行なった。図4-21および4-22は表4-8～4-10の結果に基づきFineman－Rossプロットしたものである。ただし，DAP－MMAコポリマーの実験番号1～6の試料については，その組成は両分析値を平均して決定した。直線の勾配およ

び切片を最小二乗法で求めた結果，見かけのMRRは次のようになった。

DAP（M_1）とMMA（M_2）の共重合では，

$$\left.\begin{aligned} r_1 &= 0.035 \pm 0.004 \\ r_2 &= 50.0 \pm 2.0 \end{aligned}\right\} (60°C)$$

$$\left.\begin{aligned} r_1 &= 0.037 \pm 0.004 \\ r_2 &= 41.6 \pm 1.2 \end{aligned}\right\} (70°C)$$

$$\left.\begin{aligned} r_1 &= 0.057 \pm 0.001 \\ r_2 &= 35.0 \pm 3.0 \end{aligned}\right\} (80°C)$$

DAP（M_1）とAN（M_2）のそれでは，塊状重合の場合には，

$r_1 = 0.029 \pm 0.002$，　$r_2 = 7.44 \pm 0.30$　（60°C）

$r_1 = 0.025 \pm 0.002$，　$r_2 = 5.08 \pm 0.32$　（80°C）

溶液重合の場合には，

$r_1 = 0.028 \pm 0.002$，　$r_2 = 7.38 \pm 0.28$　（60°C）

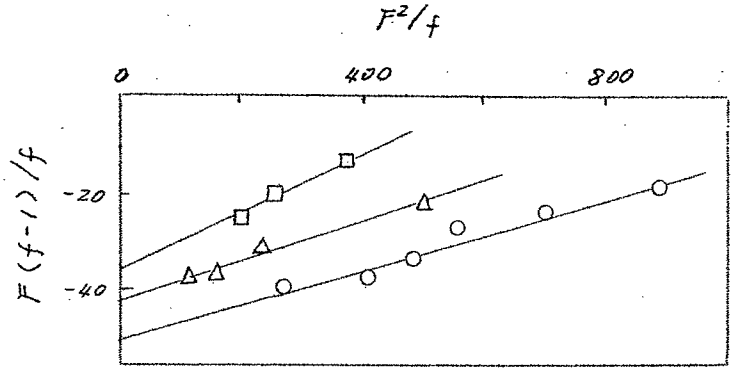


図4-21　DAPとMMAの共重合における Fineman－Ross プロット

○：60°C，　△：70°C，　□：80°C

ところで，ANおよびMMAは共役モノマーであることを考慮するならば，DAPの分子内環化反応によって生じた環化ラジカルに対する挙動はMAと類似していることが推察され，したがって，真のMRRはここで求めた見かけのMRRと比較してr_1は大きくr_2はほぼ等しい値を示すものと考えられる。とくに，ANの場合にはMAの場合と非常に良く似た共重合性を示すところから，MAの場合における見かけのMRRと真のMRRの関係をそのまま平行移動してDAPとANの共重合における真のMRRを推算すると $r_1 = 0.067$, $r_2 = 8.10$（60°C，塊状），$r_1 = 0.040$, $r_2 = 5.39$（80°C，塊状）と求められた。ここで，ANについて $Q = 0.60$, $e = 1.20$ なる値を用い[5]，DAPのアリル基に対するQ，e値を求めたところ，60°CでのMRRからは $Q = 0.029$, $e = 0.42$, 80°CでのMRRからは $Q = 0.025$, $e = -0.04$ と得られた。

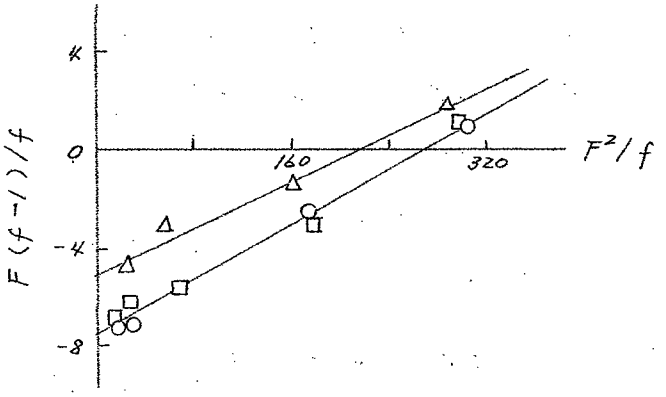


図4-22　DAPとANの共重合における Fineman－Ross プロット

○：60°C（塊状），　△：80°C
□：60°C（溶液）．

以上，DAPとVAc（60°C，80°C），MA（60°C，80°C），VC（60°C）およびAN（60°C，80°C）との共重合結果から求められたDAPのアリル基に対するQ，e値を平均すると $Q = 0.029$, $e = 0.04$ と得られた。

ところで，DAPとANの共重合においては，溶液重合と塊状重合と

では反応が均一系，不均一系と異なるにもかかわらずそのMRRは全く同じである。DAPとANの塊状共重合の場合のように重合が進むにつれポリマーが沈殿してくるような反応系では，生長しつつあるラジカルが生長中に沈殿してきて，その後は液相とは異なった相対モノマー濃度をもつ膨潤したポリマー中で生長を続けることが予想される。しかし上述の結果から，実際にはそのような反応によるコポリマー組成への影響は無視できるものと考えられる。

また，重合温度の上昇とともにその共重合性は良くなっており，これらの結果は高温になると理想共重合に近づく傾向にあることを指摘している報告[26~30]と一致している。r_2の温度依存性から，Arrheniusの式を用いて活性化エネルギーの差 $E_{22}-E_{21}$ を求めるとつぎのようになった。

DAP − MMA ： − 3.9 Kcal/mol

DAP − AN ： − 4.8 Kcal/mol

これはDAPのアリル基の反応性がMMAやANに比べ低いことと関連しているものと思われる。

3.4 結　言

以上，DAPとMMAおよびANとの共重合をBPOを開始剤として種々の条件下で検討した結果を要約すれば次のとおりである。

1．重合速度およびコポリマーの極限粘度は仕込みモノマー中のDAPの仕込み含量の増加とともに著しく減少し，また温度上昇によって重合速度は著しく増加し，極限粘度は低下した。

2．DAPの分子内環化反応の割合はコポリマー中のMMAおよびAN含量の増加とともに減少する傾向が見られた。

3．DAP（M_1）とMMAおよびAN（M_2）の塊状共重合におけるモノマー反応性比は60°Cにおいて，$r_1=0.035$，$r_2=50.0$（MMA），$r_1=0.029$，$r_2=7.44$（AN）と求められた。また，これらの共重合系ではモノマー反応性比の温度依存性はかなり大きかった。

4. DAPとVAc（60℃，80℃），MA（60℃，80℃）VC（60℃）およびAN（60℃，80℃）との共重合結果から求めたDAPのアリル基に対するQ，e値は Q＝0.029，e＝0.04 であった。

参　考　文　献

1) たとえば，村橋俊介ほか編集，"合成高分子 I"，朝倉書店（1970），p. 262.

2) 吉見直喜，"プラスチック材料講座 3，ジアリルフタレート樹脂"，日刊工業新聞社（1969）.

3) "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. I, Intersci. Pub., New York, p. 788.

4) たとえば，小竹無二雄監修，"大有機化学（別巻2），有機化学定数便覧"，朝倉書店（1963），p. 701；G. E. Ham, "Kinetics and Mechanisms of Polymerization, Vol. 1: Vinyl Polymerization, Part I", Marcel Dekker, Inc., New York (1967), p. 55.

5) G. E. Ham, "Copolymerization", Intersci. Pub., New York (1964), p. 713.

6) 松本　昭，迫　登雄，大岩正芳，第20回高分子年次大会講演 (1971).

7) Jr. P. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101 (1947).

8) A. Matsumoto, H. Sasaki, M. Oiwa, Makromol. Chem., 投稿中.

9) 高橋儀作，高分子化学，14，151（1957）.

10) T. Morikawa, K. Takiguchi, U. S. P., 3,012,013 (1959).

11) C. L. Rohn, U. S. P., 3,197,331 (1965).

12) 松岡公明，竹本喜一，井本　稔，工化，68，1135（1965）.

13) 有機微量分析研究懇談会編集，"有機微量定量分析"，南江堂(1969), p. 383.
14) I. P. Loseb, O. Ya. Phedotoba 著，田中豊助訳，"高分子化学実験法"，技報堂(1965), p. 68.
15) C. Walling, "Free Radicals in Solution", p. 143 (1957).
16) R. C. L. Chow, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A-1, 6, 1515 (1968).
17) 水谷，江口，日本眼科学会誌，66, 379 (1962); Cf. Chem. Abstr., 62, 11969 (1965).
18) 西村，日本歯科材料器械学会誌，No. 2, 9 (1955); Cf. Chem. Abstr., 52, 1670 (1958).
19) Societe Anon. des Usines Chausson, Brit. P., 983, 234 (1965); Cf. Chem. Abstr., 62, 16466 (1965).
20) FMC Corp., Belg. P., 630, 690 (1963); Cf. Chem. Abstr., 61, 3268 (1964).
21) Johns-Manville Corp., U. S. P., 3, 197, 331 (1965); Cf. Chem. Abstr., 63, 11872 (1965).
22) Standard Oil Co., Belg. P., 659, 283 (1965); Cf. Chem. Abstr., 63, 18398 (1965).
23) J. A. Riddick, E. E. Toops, Tr, "Organic Solvents", Intersci. Pub., New York (1955); 有機合成化学協会編，"溶剤ポケットブック"，オーム社(1967).
24) C. H. Bamford 著，岡村誠三訳，"ラジカル重合の理論"，丸善(1963), p. 88.
25) C. Y. Liang, S. Krimm, J. Polymer Sci., 513 (1958).
26) F. M. Lewis, C. Walling, F. P. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 70, 1519 (1948).
27) R. M. Joshi, S. L. Kapur, J. Sci. Ind. Res (India),

16B, 379 (1957)
28) M. Imoto, K. Saotome, J. Polymer Sci, 31, 208 (1958).
29) F. R. Mayo, C. Walling, Chem. Revs., 46, 191 (1950).
30) K. I. Beynon, J. Polymer Sci., A1, 3357 (1963).

第5章　ジカルボン酸ジアリルエステルとスチレンの共重合

第1節　芳香族および脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルとスチレンの共重合

1.1　緒　言

前章では種々のジカルボン酸ジアリルエステルのうち最大の環化能を持ち，かつ工業的にも最も重要であるフタル酸ジアリル（DAP）を取り上げ，それと種々のビニル化合物との共重合を環化共重合の観点から詳細に検討した。

本章は多くのビニル化合物のうちでも最も典型的なモノマーであるスチレン（St）を取り上げ，それとジアリルエステルとの反応を共重合あるいは連鎖移動反応の観点から検討したものである。

本節ではまず種々の芳香族および脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルとStの共重合について検討した。

1.2　実　験

ここで用いたジアリルエステルはDAP，イソフタル酸ジアリル（DAI），テレフタル酸ジアリル（DAT），シュウ酸ジアリル（DAO），マロン酸ジアリル（DAM），コハク酸ジアリル（DASu），アジピン酸ジアリル（DAA）およびセバシン酸ジアリル（DAS）であり，これらは第1および第2章と同様に合成あるいは市販品を精製して用いた。過酸化ベンゾイル（BPO）およびベンゼンについても同様である。過酸化ジ-tert-ブチル（DTBPO）は市販品を減圧蒸留して使用した。Stは市販品を常法によって精製し[1]，使用直前に減圧蒸留して用いた。

重合は前章と同様に封管法によって行なった。

コポリマーの組成はおもにそのケン化価から算出し，一部のものについては元素分析あるいはNMR分析からも求めチェックした。ケン化価

の測定は試料約0.1～0.15gを採取し，ベンゼン15mlを加えて完全に溶解後，0.2Nまたは0.4Nエタノール性力性カリ5mlを添加し，約4時間還流下にケン化を行なわせ，未反応力性カリを0.1Nまたは0.2N塩酸で滴定することによって行なった。

コポリマーの不飽和度および極限粘度の測定は前章と同様に行なった。

1.3 結果および考察

1.3.1 共重合結果

全量が15mlになるようジアリルエステルモノマーとStをアンプル中に仕込み，BPO濃度を0.06mol/lとし，60℃でDAP，DAI，DAT，DAO，DAM，DASu，DAAおよびDASとStとの塊状共重合を行なった結果を表5-1にまとめて示した。いずれの共重合系においてもコポリマー中のジアリルエステルのモル分率は常に仕込みモノマー中のそれに比べて非常に低く，このことからジアリルエステルとStの共重合性はあまり良くないことが明らかである。また，共重合速度およびコポリマーの極限粘度は仕込みモノマー中のジアリルエステル含量の増加とともに急激に低下しており，これは前章において詳細に考察したように生長ラジカルによるDAPのアリル水素引き抜き反応を考慮することによって理解される。また，各共重合系の代表的な試料についてそのIRおよびNMRスペクトルを詳細に検討した結果，いずれのスペクトルにおいてもそれぞれ相当するジアリルエステルとStに帰属しうる特性吸収が見られ，またかなりのアリル基が未反応のまま残存することが明らかとなった。

1.3.2 モノマー反応性比（MRR）の決定

前章で述べたDAPとメタクリル酸メチルあるいはアクリロニトリルとの共重合の際と同様の観点から，ここでもジアリルエステルの分子内環化反応を無視して取り扱った式（3-9）を用いて近似的な解析を行なった。すなわち，表5-1の結果に基づいてFineman-Rossプロ

表5－1　ジアリルエステル(M_1)とSt(M_2)の共重合[a)]

M_1	$\frac{[M_1]}{[M_2]}$ [b)]	重合時間 (min)	重合収率 (%)	$R_p \times 10^2$ (%/min)	コポリマー ケン化価	$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ [c)]	不飽和度 [d)]	$[\eta]$ [e)] (dl/g)
DAP	12.51	600	4.20	0.70	278.7	0.666	0.353	—
	7.26	500	3.30	0.66	199.5	0.329	0.406	0.077
	4.68	400	5.19	1.30	153.8	0.215	0.433	0.107
	3.37	300	4.75	1.58	96.8	0.114	0.465	0.135
	2.09	250	5.56	2.22	78.1	0.083	—	0.158
	1.04	210	6.99	3.33	58.1	0.062	—	0.252
	0.325	150	8.25	5.50	31.6	0.022	—	0.325
DAI	12.55	500	4.93	0.99	281.2	0.682	0.457	0.067
	7.32	420	4.85	1.15	209.5	0.360	0.472	—
	5.08	360	5.12	1.42	162.6	0.233	0.500	0.097
	4.71	360	5.28	1.47	156.6	0.221	0.500	0.103
	4.00 [f)]	—		1.36	125.3	0.160	—	—
	3.40	280	4.74	1.69	109.5	0.134	0.497	0.138
	2.09	210	3.98	1.90	77.6	0.087	0.486	0.172
	1.05	150	4.59	3.06	39.7	0.040	—	0.261
	0.349	90	4.54	5.04	—	—	—	0.355
DAT	7.32	400	4.77	1.19	197.6	0.234	0.484	—
	4.70	340	4.78	1.41	143.6	0.195	0.492	0.110
	3.40	280	4.93	1.76	113.6	0.140	0.520	0.140
	2.09	210	4.66	2.22	74.8	0.083	—	0.180
	1.05	140	4.47	3.19	40.0	0.041	—	0.225
	0.348	80	3.59	4.50	13.6	0.013	—	0.340

表5－1　（続き）

M_1	$\frac{[M_1]}{[M_2]}$ b)	重合時間 (min)	重合収率 (%)	$R_p \times 10^2$ (%/min)	コポリマー ケン化価	コポリマー $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ c)	コポリマー 不飽和度 d)	コポリマー $[\eta]$ e) (dl/g)
DAO	10.19	690	5.12	0.74	314.0	0.556	0.470	0.075
	8.73	690	5.64	0.82	281.8	0.457	0.464	0.081
	6.55	540	4.95	0.92	230.5	0.329	0.468	0.130
	4.00 f)			1.15	147.1	0.176	0.466	0.140
	2.91	390	6.35	1.63	113.2	0.127	0.462	0.146
	1.46	240	5.15	2.15	56.7	0.058	0.452	0.211
	1.09	120	3.20	2.67	42.6	0.042	0.487	0.280
	0.485	150	6.03	4.02	23.5	0.023	—	0.302
DAM	9.23	720	4.90	0.68	271.7	0.455	0.451	0.080
	5.93	660	7.51	1.14	190.7	0.258	0.451	0.096
	4.29	480	5.91	1.23	148.2	0.182	0.451	0.100
	4.00 f)			1.05	139.0	0.167	0.448	0.120
	2.64	180	4.06	2.26	92.3	0.101	0.447	0.106
	1.81	240	4.91	2.05	65.3	0.068	0.487	—
	1.32	210	4.82	2.30	47.5	0.048	0.499	0.188
	0.440	150	6.58	4.39	—	—	—	0.232
DASu	8.55	660	3.60	0.55	231.3	0.363	0.443	0.097
	3.97	450	4.86	1.08	123.2	0.146	0.458	0.122
	2.44	450	6.38	1.42	75.9	0.081	0.479	0.153
	1.74	270	5.71	2.11	50.7	0.052	0.490	0.194
	0.916	180	5.04	2.80	28.5	0.028	0.491	0.238
	0.407	150	6.07	4.05	—	—	—	0.331

表5－1（続き）

M_1	$[M_1]^{b)}/[M_2]$	重合時間 (min)	重合収率 (%)	$R_p \times 10^2$ (%/min)	コポリマー ケン化価	$d[M_1]^{c)}/d[M_2]$	不飽和度$^{d)}$	$[\eta]^{e)}$ (dl/g)
DAA	7.25	600	3.73	0.62	184.5	0.273	0.460	0.069
	4.66	480	4.04	0.84	132.8	0.168	0.454	0.110
	4.00$^{f)}$			0.95	112.2	0.135	0.448	0.123
	3.37	420	4.17	0.99	97.7	0.113	0.456	0.115
	2.07	300	4.79	1.60	60.5	0.064	0.468	0.163
	0.345	150	6.67	4.45	—	—	—	0.240
DAS	5.55	600	3.45	0.59	145.5	0.213	0.501	0.080
	4.00$^{f)}$			0.85	114.2	0.149	0.496	0.100
	2.58	480	5.02	1.05	73.8	0.084	0.476	0.125
	1.59	360	6.11	1.70	50.1	0.053	0.484	0.187
	1.11	300	6.17	2.06	32.7	0.033	0.481	—
	0.595	210	6.26	2.98	—	—	—	0.259
	0.264	150	6.78	4.52	—	—	—	—

a) 全量 15 ml，60 ℃，塊状，[BPO] = 0.06 mol/l.

b) 仕込みモノマー中の $[M_1]$，$[M_2]$ のモル比．

c) 生成コポリマー中の $[M_1]$，$[M_2]$ のモル比．

d) コポリマー中に入り込んだ全アリル基に対する未反応アリル基のモル比．

e) ベンゼン中，30℃で測定したコポリマーの極限粘度．

f) 全量 5 ml として共重合速度を求めた際，その重合率が 10 % 以内のものを分析した。

ットを行ない，得られた直線の勾配および切片から求めたMRRをまとめて示したのが表5－2である。なお，ここで求めたMRRはジアリルエステルの1個のアリル基とStとの反応性比として示したものである。

表5-2　ジアリルエステル(M_1)－St(M_2)共重合系のr_1，r_2値

M_1	r_1	r_2
DAP	0.028 ± 0.004	65.6 ± 1.2
DAI	0.046 ± 0.002	53.4 ± 0.6
DAT	0.034 ± 0.001	53.0 ± 0.4
DAO	0.052 ± 0.002	55.0 ± 0.8
DAM	0.050 ± 0.002	59.6 ± 0.6
DASu	0.053 ± 0.005	71.8 ± 2.0
DAA	0.044 ± 0.004	71.0 ± 1.8
DAS	0.052 ± 0.007	70.0 ± 2.4

表5－2の結果から明らかなように，芳香族ジカルボン酸ジアリルエステルについて見た場合，DAPよりもDAIやDATの方が共重合性が良い。これは一つには反応性の等しい2個の二重結合が離れた位置にある方が立体的に有利であることが考えられる。さらに考えられるのはジアリルエステル単位の重合中に生じる環化ラジカルと未環化ラジカルの反応性の差異である。すなわち，環化ラジカルがジアリルエステルモノマーと反応する際には立体障害が生じ（第3および第4章参照），それに加えて第3章においてDAPとアクリル酸メチルとの共重合で明らかにしたように共役モノマーとの共重合では環化ラジカルの反応性比r_cが0，すなわち，この場合には環化ラジカルは選択的にStと反応する

ということである。この影響は分子内環化反応の生じる確率が一番大きいDAPの場合に最も顕著に現われることになる。一方，脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルについて見た場合，DAO，DAM，DASuというように高級な脂肪酸エステルになるにつれ共重合性が低下し，DASu以上では全く差異が見られなかった。これらの結果はその単独重合性とよく対応している（第2章参照）。いずれにしても，ジカルボン酸ジアリルエステルとStとの共重合性はあまり良好でないことが明らかである。

表5－3はDAPとStの共重合につきその反応性比の重合温度依存性を検討したものである。

表5－3　DAP（M_1）－St（M_2）共重合系のr_1，r_2値

温度	開始剤	r_1	r_2
60	BPO	0.029 ± 0.004	65.6 ± 1.2
70	〃	0.044 ± 0.004	55.0 ± 1.2
80	〃	0.053 ± 0.005	47.6 ± 0.4
90	〃	0.041 ± 0.003	37.6 ± 0.4
100	DTBPO	0.027 ± 0.003	42.8 ± 0.4
110	〃	0.033 ± 0.003	38.8 ± 1.0
120	〃	0.053 ± 0.001	33.8 ± 0.2
130	〃	0.067 ± 0.004	30.2 ± 1.0

表5－3の結果から明らかなように重合温度の上昇とともにr_1は増加の傾向にあり，r_2は減少している。これらの結果は高温になるとモノマー反応性比が1に近づく傾向にあることを指摘している報告[2~6]と一致し

ている。このr_1，r_2の温度依存性からArrheniusの式を用いて活性化エネルギーの差（$E_{11}-E_{12}$）および（$E_{22}-E_{21}$）を求めたところ，それぞれ，BPOの場合には7.6 Kcal/molおよび−4.5 Kcal/mol，DTBPOの場合には8.3 Kcal/molおよび−3.6 Kcal/molとなった。Stはdapのアリル基より高反応性であるから，ラジカル反応性の理論からは$E_{11}>E_{12}$，$E_{21}>E_{22}$となり，得られた結果と一致している。普通モノマー反応性比の温度依存性は実験誤差と考えてよい程度に小さいものと考えられているが[7]，この場合には相当大きな値を示している。これはdapが典型的な非共役モノマーであり，それに対してStが高反応性の共役モノマーであることと関連しているのであろう。ちなみに，ジアリルフェニルフオスフィンオキシド（M_1）とn−ラウリルメタクリレート（M_2）の共重合についてのBeynonの報告[6]によると$E_{22}-E_{21}$は−5.7 Kcal/molである。

1.3.3 分子内環化反応に及ぼすスチレンの影響

得られたコポリマーの不飽和度を見た場合，かなりのバラツキは見られるがdap以外はいずれもその値は0.5に近くなっていることがわかる。ところで，この不飽和度は第3章でも述べたようにコポリマー中に入り込んだ全アリル基に対する未反応アリル基の割合で示したものであり，環化反応や橋架け反応が無視できる場合には0.5となるものである。ここでは重合率10％以内の重合初期について取り扱っており，また，得られたコポリマーは全てベンゼンに可溶であることから橋架け反応は無視できる条件下にあると考えられる。それゆえ，不飽和度の0.5からのズレはジアリルエステルの分子内環化反応に由来するものであり，表5−1の結果からも明らかなようにジアリルエステルの分子内環化反応はStによって大きく抑制されていることがわかる。DATやDASでは環化が全く起こっていないものと思われる。ところで，この環構造の形成であるが，これはジアリルエステルの2個のアリル基のうち1個が反応した際に生じる未環化ラジカルが，隣接したもう1個と反応した際に

生じるものである。したがって，Stのような高反応性のモノマーが共存する場合には生成した末環化ラジカルが隣接するもう1個のアリル基と反応するよりもSt と反応する確率の方が高くなるため環化が抑制され，得られたコポリマーの不飽和度はSt 含量の増大とと0.5に近づくものと推察した。

1.4 結　　言

以上，種々の芳香族および脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルとStとの共重合をBPOあるいはDTBPOを開始剤として種々の条件下で検討した結果を要約すれば次のとおりである。

1．仕込みモノマー中のジアリルエステルのモル分率が増加するに従って，共重合速度が著しく減少するとともにコポリマーの極限粘度が低下した。

2．ジアリルエステルの分子内環化反応はStによってかなりの抑制を受けた。

3．これら共重合における60°Cでのモノマー反応性比は，それぞれ次のようである。M_1，r_1，r_2：DAP，0.028，65.6；DAI，0.048，53.4；DAT，0.034，53.0；DAO，0.052，55.0；DAM，0.050，59.6；DASu，0.053，71.8；DAA，0.044，71.0；DAS，0.052，70.0．ただし，ここに示したのはジアリルエステルの1個のアリル基とStとの反応性比である。また，DAPとStの共重合についてその反応性比の重合温度依存性を検討した結果，温度の上昇とともに共重合性が向上し，その温度依存性はかなり大きいことを明らかにした。

第2節　ジアリル化合物存在下におけるスチレンの重合

2.1 緒　　言

前節では種々のジカルボン酸ジアリルエステルとStの共重合につい

て詳細に検討した。その際，これらジアリルエステルと St の共重合性は非常に悪く，また，仕込みモノマー中のジアリルエステル含量の増加とともに共重合速度および得られたコポリマーの極限粘度が著しく低下すること，さらにはジアリルエステルの分子内環化反応が St によって抑制されることなどを明らかにした。したがって，仕込みモノマー中の St 含量の高いところでは得られたコポリマーはほとんど St のホモポリマーと見なしうるものであり，また，上述のようにコポリマーの極限粘度が仕込みモノマー中のジアリルエステル含量の増加とともに著しく低下しているところから，ジアリルエステルは St との共重合ではコモノマーとしてよりもむしろ連鎖移動剤として重要な役割を演じているものと推察した。

そこで，本節ではジアリル化合物存在下での St の重合を連鎖移動反応の観点から検討し，ポリスチリルラジカルに対するジアリル化合物の連鎖移動定数を算出するとともにジアリル化合物存在下における St の重合機構についても考察した。

ところで，これと同様の取り扱いは，Titov ら[8] が St の熱重合における1,6 鎖のオレフィンの挙動を，さらには麻生ら[9] が2-メチル-5-ビニルピリジンの重合におけるジアリルエーテルの挙動を検討する際などにおいて見られるようである。

なお，ジアリル化合物としては DAP，DAI，DAT，炭酸ジアリル（DAC），DAO，DAM，DASu，DAA，DAS，ジアリルプロパナール（DAPr），ジアリルブタナール（DABu）およびフタル酸ジメタリル（DMAP）を取り上げた。

2.2 実　　験

DAP，DAI，DAT，DAC，DAO，DAM，DASu，DAA および DAS の調製は第1および第2章に示すとおりである。DMAP は無水フタル酸を水酸化ナトリウムで塩にした後，銅粉および塩化第一銅を触媒として塩化メタリルと反応させ合成し[10]，窒素気流下に2回

減圧蒸留を行なって精製した。bp 135°C /0.6 mmHg. なお，DAPr およびDABuをエステル結合とエーテル結合の違いによるアリル水素の引き抜き易さの差異を調べるために用いたが，これらは相当するアルデヒドとアリルアルコールとの反応によって合成した。[11] DAPr; bp 81.0～83.5°C/45 mmHg，DABu; bp 84.5～85.5°C/23 mmHg. Stは前節と同様に，開始剤のAIBNは前章に示すように，また極限粘度の測定に用いた溶媒のベンゼンは第1章と同様にそれぞれ精製して用いた。

重合は全量が6 mlとなるように所定量のジアリル化合物，Stおよび AIBNをアンプル中に仕込んだ後，前章と同様に行なった。沈殿剤としてはメタノールを使用した。

重合速度は低重合率のところで求めた重合率一時間曲線の勾配から決定した。

重合度は，ウベローデ粘度計を用い，ベンゼンを溶媒とし，30°Cで測定した極限粘度の値から次式[12]に従って算出した。

$$\log \overline{P}_n = 3.205 + 1.37 \log [\eta] \qquad (5-1)$$

2.3 結果および考察

2.3.1 ポリスチリルラジカルのジアリル化合物への連鎖移動反応

アリル化合物が一般にラジカルの攻撃を受け易いということは周知のことであり，その際に生成するアリルラジカルは隣接する二重結合との共鳴，いわゆる，アリル共鳴のため安定化し，前章で詳細に述べたように共役モノマーに対してはかなりの再開始能を持っているが，非共役モノマーに対してはその反応性は非常に低い。後者の場合がいわゆる退化性連鎖移動であり，コポリマーの分子量の低下，さらには共重合速度の低下をもたらすことになる。そのような効果は前章あるいは前節におけるジアリルエステルと種々のビニル化合物との共重合において観察されており，特にStとの共重合ではその共重合性が非常に悪いためジアリ

ルエステルの連鎖移動剤としての挙動が顕著であった。

表5-4はStの重合を，AIBN濃度0.005 mol/l，60°Cで少量のジアリル化合物存在下に行なった結果を示したものである。いずれの系においてもその重合速度および重合度はジアリル化合物の仕込み量の増加とともに低下していることが明らかである。ここでは一応，生成したポリマーをStのホモポリマー，またジアリル化合物を連鎖移動剤と見なし，ポリスチリルラジカルのジアリル化合物への連鎖移動定数Csを Mayo の式[13]を用いて算出した。

$$1/\bar{P}_n = 1/\bar{P}_{n,0} + C_s([S]/[St]) \qquad (5-2)$$

ここで，$\bar{P}_n$ および $\bar{P}_{n,0}$ はそれぞれジアリル化合物の存在下および不存在下におけるポリマーの重合度を，[S]はジアリル化合物の濃度を，[St]はStの濃度を示す。

式(5-2)を用いて表5-4のデータを解析した。その一例としてDAPrの場合について示したのが図5-1であり，得られた直線の勾配から求めたCsを他のジアリル化合物の場合とともに表5-5にまとめて示した。

ところで，Titov ら[8]はポリスチリルラジカルの16種のオレフイ

表5-5 連鎖移動定数 Cs

ジアリル化合物	$C_s \times 10^4$	ジアリル化合物	$C_s \times 10^4$
DAPr	12.3	DAA	6.0
DABu	20.2	DAS	4.8
DAC	6.2	DAP	6.3
DAO	4.2	DAI	3.5
DAM	5.2	DAT	4.5
DASu	5.4	DMAP	6.3

表5－4　ジアリル化合物存在下におけるStの重合[a)]

ジアリル化合物 (S)	[St] mol/l	[S] mol/l	$\frac{[S]}{[St]}\times10^{2}$	$R_p\times10^{5}$ mol/l·sec	$[\eta]$[b)] dl/g	$\bar{P}_n\times10^{-3}$
DAPr	8.73	0	0	5.00	0.930	1.45
	8.10	0.398	4.92	4.43	0.880	1.35
	7.48	0.797	10.65	4.07	0.839	1.26
	6.86	1.195	17.43	3.73	0.776	1.13
	6.23	1.594	25.56	3.29	0.712	1.01
DABu	8.73	0	0	5.02	0.935	1.46
	8.24	0.234	3.44	4.68	0.866	1.32
	7.76	0.567	7.31	4.35	0.805	1.19
	7.27	0.851	11.70	3.94	0.758	1.10
	6.79	1.134	16.71	3.54	0.692	0.968
DAC	8.73	0	0	4.98	0.929	1.45
	8.10	0.483	5.97	4.61	0.895	1.38
	7.48	0.967	12.92	4.11	0.855	1.29
	6.86	1.450	21.15	3.77	0.818	1.22
	6.23	1.934	31.02	3.29	0.776	1.13
DAO	8.73	0	0	5.03	0.929	1.45
	8.24	0.353	4.28	4.75	0.912	1.41
	7.76	0.706	9.10	4.42	0.891	1.37
	7.27	1.058	14.55	4.03	0.876	1.34
	6.79	1.412	20.79	3.85	0.850	1.28

表5－4　（続き）

ジアリル化合物 (S)	[St] mol/l	[S] mol/l	$\frac{[S]}{[St]}\times10^2$	$R_p\times10^5$ mol/l·sec	$[\eta]^{b)}$ dl/g	$\overline{P}_n\times10^{-3}$
DAM	8.73	0	0	5.03	0.929	1.45
	8.24	0.320	3.88	4.77	0.904	1.40
	7.76	0.639	8.24	4.44	0.886	1.36
	7.27	0.959	13.19	4.14	0.865	1.31
	6.79	1.279	18.84	3.92	0.838	1.26
DASu	8.73	0	0	4.99	0.932	1.46
	8.24	0.296	3.59	4.68	0.907	1.40
	7.76	0.592	7.63	4.31	0.890	1.37
	7.27	0.888	12.21	4.06	0.865	1.31
	6.79	1.184	17.44	3.79	0.845	1.2.
DAA	8.73	0	0	4.98	0.932	1.46
	8.15	0.301	3.70	4.59	0.907	1.40
	7.56	0.603	7.97	4.26	0.888	1.36
	6.98	0.904	12.95	3.95	—	—
	6.40	1.206	18.84	3.58	0.832	1.25
DAS	8.73	0	0	4.98	0.929	1.45
	8.10	0.247	3.05	4.68	0.912	1.41
	7.48	0.495	6.61	4.41	0.898	1.38
	6.86	0.742	10.82	3.96	0.880	1.35
	6.23	0.990	15.87	3.62	0.858	1.30

表5－4　（続き）

ジアリル化合物 (S)	[St] mol/ℓ	[S] mol/ℓ	$\frac{[S]}{[St]}\times10^{2}$	$R_p\times10^{5}$ mol/ℓ·sec	$[\eta]^{b)}$ dℓ/g	$\overline{P}_n\times10^{-3}$
DAP	8.73	0	0	4.98	0.932	1.46
	8.15	0.303	3.72	4.75	0.916	1.42
	7.56	0.606	8.02	4.58	0.889	1.37
	6.98	0.910	13.03	4.29	0.860	1.30
	6.40	1.213	18.95	4.02	0.835	1.25
DAI	8.73	0	0	4.98	0.933	1.46
	8.15	0.304	3.74	4.80	0.913	1.42
	7.56	0.609	8.05	4.62	0.896	1.38
	6.98	0.913	13.07	4.34	0.880	1.35
	6.40	1.217	19.02	4.05	0.866	1.32
DAT	8.73	0	0	5.02	0.929	1.45
	8.15	0.304	3.73	4.72	0.910	1.41
	7.56	0.608	8.04	4.46	0.890	1.37
	6.98	0.912	13.06	4.17	0.874	1.33
	6.40	1.216	19.00	4.04	0.850	1.28
DMAP	8.73	0	0	4.99	0.933	1.46
	8.00	0.328	4.09	4.82	0.905	1.40
	7.27	0.655	9.01	4.46	0.877	1.34
	6.55	0.983	15.01	4.15	0.853	1.29
	5.82	1.310	22.51	3.88	0.810	1.20

a) 全量6mℓ，[AIBN]＝0.005 mol/ℓ，60°C.

b) ベンゼン中，30°Cで測定した極限粘度

ンに対する連鎖移動定数として $2\times10^{-4}\sim7\times10^{-4}$ の値を，また麻生ら[9]は2－メチル－5－ビニルピリジンのジアリルエーテルに対する連鎖移動定数として 21.4×10^{-4} の値を得ており，ここで求めた値とよく対応しているようである。一方，ジアリルエステルとジアリルアセタールの連鎖移動定数を比較した場合，後者は前者に比べてかなり大きいことがわかる。これはジアリルアセタール[14]，アクロレインジエチルアセタール[15]およびα－クロロアクロレインジメチルアセタール[16]がそれぞれそれらに対応するエステルであるジアリルエステル，アリリデンジアセテートおよびα－クロロアクロレインジアセテートよりも重合しにくいという事実とよく一致している。これらの結果はポリスチリルラジカルによるアリル水素引き抜き反応が次に示すような遷移状態を経て進行すると考えればよく理解されるであろう。

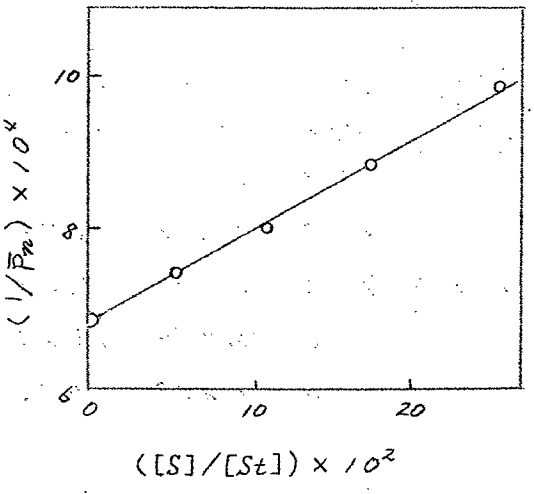


図5－1　DAPr存在下でのStの重合における連鎖移動定数の決定

$$\sim St\cdot \quad + \quad CH_2=CH-CH_2-R$$

$$\longrightarrow \left\{ CH_2=CH-\underset{\sim St}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-R \longleftrightarrow CH_2=CH-\overset{H}{\overset{|}{C}}-R \right.$$

$$\longrightarrow \sim StH \quad + \quad CH_2=CH-\dot{C}H-R$$

すなわち，置換基(R)の電子供与性が強いほど遷移状態が安定化すると考えられ，一方，Rの電子供与性は$R'O > R'COO$であることからジアリルアセタールの方がジアリルエステルよりもスチリルラジカルによる連鎖移動反応を受け易いものと推察した。

2.3.2 ジアリル化合物存在下でのスチレンの重合機構

ジアリル化合物存在下でのStの重合は次に示す式(1)～(7e)の素反応に基づくものと考えられる。なお，ここでは開始剤やポリマーへの連鎖移動反応は無視して取り扱った。

分　解：
$$I \longrightarrow 2R\cdot \qquad (1)$$

開　始：
$$R\cdot + M \longrightarrow M\cdot \qquad (2a)$$
$$R\cdot + S \longrightarrow S\cdot \qquad (2b)$$

環　化：
$$S\cdot \longrightarrow Sc\cdot \qquad (3)$$

生　長：
$$M\cdot + M \longrightarrow M\cdot \qquad (4a)$$
$$M\cdot + S \longrightarrow S\cdot \qquad (4b)$$
$$S\cdot + M \longrightarrow M\cdot \qquad (4c)$$
$$S\cdot + S \longrightarrow S\cdot \qquad (4d)$$
$$Sc\cdot + M \longrightarrow M\cdot \qquad (4e)$$
$$Sc\cdot + S \longrightarrow S\cdot \qquad (4f)$$

連鎖移動：
$$M\cdot + M \longrightarrow P + M\cdot \qquad (5a)$$
$$M\cdot + S \longrightarrow P + S^{*}\cdot \qquad (5b)$$
$$S\cdot + M \longrightarrow P + M\cdot \qquad (5c)$$
$$S\cdot + S \longrightarrow P + S^{*}\cdot \qquad (5d)$$
$$Sc\cdot + M \longrightarrow P + M\cdot \qquad (5e)$$
$$Sc\cdot + S \longrightarrow P + S^{*}\cdot \qquad (5f)$$

再開始：
$$\begin{cases} S^{*}_{\cdot} + M \longrightarrow M\cdot & (6a) \\ S^{*}_{\cdot} + S \longrightarrow S\cdot & (6b) \end{cases}$$

停　止：
$$\begin{cases} M\cdot + M\cdot \longrightarrow P & (7a) \\ M\cdot + S\cdot \longrightarrow P & (7b) \\ M\cdot + Sc\cdot \longrightarrow P & (7c) \\ M\cdot + S^{*}_{\cdot} \longrightarrow P & (7d) \\ S^{*}_{\cdot} + S^{*}_{\cdot} \longrightarrow S^{*}-S^{*} & (7e) \end{cases}$$

ここで，I，M，S および P は開始剤，St モノマー，ジアリル化合物および生成ポリマーを，また，R・，M・，S・，Sc・および $S^{*}_{\cdot}$ は開始ラジカル，St ラジカル，未環化ラジカル，環化ラジカルおよび退化性ラジカルをそれぞれ示す。

ところで，上述の重合機構は通常の重合機構に加えてジアリルエステルの単独重合の結果（第1章に示すように式（1），（2b），（3），（4d），（4f），（5d），（5f），（6b）および（7e）の9種の素反応に基づいている）を考慮したものである。なお停止反応としては上述の5種の反応に加えて S・あるいは Sc・同志による反応，さらには S・と Sc・の反応が考えられるがそれらは第1章で述べたのと同様の観点から省略した。

一方，本節ではポリスチリルラジカルのジアリル化合物への連鎖移動定数が Mayo の式を用いて近似的に求め得たのであるが，そのような取り扱いが妥当であるということは以下に述べる点を考慮すれば理解できるであろう。すなわち，少量のジアリル化合物存在下での St の重合が AIBN を開始とし 60 °C で行なわれたのであるが，このような重合条件では式（1），（2a），（4a），（5a），（5b），（6a）および（7a）示される素反応が優先し，それに対し他の反応は前節でも述べたように St とジアリル化合物との共重合性が非常に悪く，それに加えて系中のジアリル化合物の濃度が St に比べて非常に低いという点から無視できるからである。さらに言及すれば，St はラジカルに対して高い反応性を持つ典型的な共役モノマーであり，それに対しジアリル化合物は第4

章でも述べたように典型的な非共役モノマーであること，さらには重合が前述のような条件下で行なわれたことなどの点から，たとえば，開始反応においては（2b）に比べて（2a）が，生長反応では（4b～4f）に比べて（4a）が，連鎖移動反応では（5a）および（5b）が，再開始反応では（6a）が，停止反応においては（7a）がそれぞれ優先しているものと推察される。

また，前節で述べたようにジアリルエステルとStとの共重合ではStによる環化抑制効果が顕著であった。このことはコポリマー中のジアリルエステル単位の環化度が式（3）で示されるところの分子内環化反応と式（4c）および（4d）で示されるところの2種の分子間生長反応の競争に依存していることから理解される。すなわち，ジアリル化合物に比べてStの反応性が非常に高いため（4c）の反応の速度定数は他のものに比べてかなり大きいと推察され，したがって，仕込みモノマー中のSt含量の増大とともに（4c）の反応が優先するところとなり，その結果，（3）の反応の生起する確率が減少し，分子内環化反応が抑制されることになる。

2.4 結　　言

種々のジアリル化合物存在下でのStの重合をAIBNを開始剤として60°Cで行ない，連鎖移動反応の観点から検討し，ポリスチリルラジカルの種々のジアリル化合物に対する連鎖移動定数を求めた。その結果，ジアリルアセタールはジアリルエステルに比べて著しく連鎖移動反応を受け易いことを明らかにした。また，ジアリル化合物存在下でのStの重合機構についても考察した。

参　考　文　献

1) 大津隆行，竹本喜一，"ビニル重合実験法"，共立出版（1960）.
2) F. M. Lewis, C. Walling, F. R. Mayo, J. Am. Chem.

Soc., 70, 1519 (1948).
3) R. M. Joshi, S. L. Kapur, J. Sci. Ind. Res (India), 16B, 379 (1957).
4) M. Imoto, K. Saotome, J. Polymer Sci., 31, 208 (1958).
5) F. R. Mayo, C. Walling, Chem. Revs., 46, 191 (1950).
6) K. I. Beynon, J. Polymer Sci., A1, 3357 (1963).
7) C. H. Bamford 著; 岡村誠三ほか共訳, "ラジカル重合の理論", 丸善 (1963), p. 142.
8) A. P. Titov, I. A. Livshits, J. Gen. Chem. USSR, 29, 1578 (1959).
9) 麻生忠二, 曽我部正照, 工化, 68, 1970 (1965).
10) G. Borsini, G. Sinatti, G. Cossi, Fr. P., 1372967 (1964).
11) D. M. Vinokurov, M. B. Khaikina, Izv. Vysshikh. Uchebn. Zavedenii, Khim. Khim. Teknol., 6, 83 (1963); Cf. Chem. Abstr., 59, 6250 (1963).
12) F. R. Mayo, R. A. Gregg, M. S. Matheson, J. Am. Chem. Soc., 73, 1691 (1951).
13) F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 65, 2324 (1943).
14) 松本 昭ほか, 未発表.
15) 太田忠甫, 大津隆行, 井本 稔, 工化, 71, 736 (1968).
16) H. G. Elias, W. Lengwehler, Makromol. Chem., 113, 155 (1968).

第6章　フタル酸ジメタリルの重合および酢酸ビニルとの共重合

第1節　フタル酸ジメタリルの重合

1.1　緒　言

第1および第2章では種々の芳香族および脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルの重合を取り上げ，環化重合の観点から詳細に検討した。さらに第3および第4章ではジアリルエステルとモノビニル化合物との共重合を取り上げ，ジアリルエステルの分子内環化反応を考慮した環化共重合の観点からの詳細な動力学的解析を行なった。

本章ではジアリルエステルと類似した重合挙動を示すであろうと考えられるジメタリルエステルを取り上げ，第1～第4章にわたって展開したジアリルエステルの重合あるいはモノビニル化合物との共重合に対する取り扱いのジメタリルエステルへの適用性について検討するとともに，アリル基とメタリル基との差異についても考察した。一般にアリル基とメタリル基の反応性を比較した場合，メタリル基の方がアリル基に比べてメチル基の超共役のためその反応性が増大することが知られており，したがって，そのような反応性の増大が分子内環化反応にどのようなかかわりを持つかは興味の持たれるところである。

本節では種々のジメタリルエステルのうちでも最大の環化能を持つと考えられるフタル酸ジメタリル（DMAP）を取り上げ，その重合挙動について検討した。

1.2　実　験

試薬の調製については前章と同様に行なった。重合方法およびポリマーの分析については第1章に述べたとおりである。なお溶媒のベンゼンを含む際にはあらかじめ減圧濃縮を行なったのちポリマーを冷メタノール中に析出させた。

1.3 結果および考察

1.3.1 重合結果

表6-1はDMAPの重合を塊状，60°Cで，BPO濃度を種々変化させて行なった際の重合結果を示したものである。

表6-1 重合速度と開始剤濃度の関係

[I] (mol/l)	0.06	0.10	0.14	0.20
$R_p \times 10^5$ (mol/l·sec)	1.55	2.07	2.76	3.55

図6-1および6-2はBPO濃度を0.14mol/lと一定にし，60°Cでモノマー濃度を種々変化させて行なった際の重合度および不飽和度の重合率依存性を示したものである。重合度，不飽和度ともあまり顕著ではないが重合率依存性が観察され，その傾向は第1および第2章で述べたジアリルエステルの場合とほぼ同様であった。図6-1および6-2の関係に基づき，重合率0への外挿を行なって求めた初期重合度 $\bar{P}_{n,0}$ および初期不飽和度 $R_{us,0}$ を重合速度 R_p とともに表

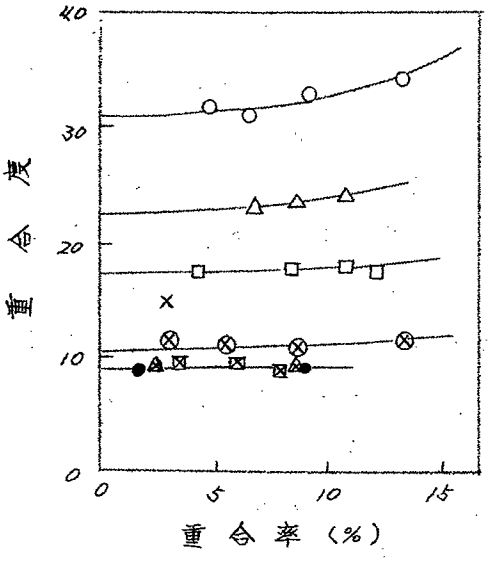


図6-1 重合度の重合率依存性
(60°C, BPO=0.14mol/l)
[M]=3.95(○), 2.63(△), 1.97(□)
1.32(×), 0.99(⊗), 0.79(▲),
0.56(⊠), 0.44(●) mol/l

表 6-2　DMAP の重合

（60°C，BPO = 0.14 mol/ℓ，溶媒：ベンゼン）

[M] (mol/ℓ)	$R_p \times 10^5$ (mol/ℓ·sec)	$R_{us,0}$ a)	$\bar{P}_{n,0}$ a)
3.95	2.76	0.275	31.1
2.63	1.43	0.225	23.8
1.97	0.85	0.198	17.7
1.32	0.43	0.171	14.3
0.99	0.26	0.150	10.3
0.79	0.17	0.132	9.0
0.56	—	0.120	8.9
0.44	—	0.117	8.8

a) 重合率 0 への外挿から算出した不飽和度および数平均重合度

6-2 に示した。重合速度，ポリマーの不飽和度および重合度はいずれもモノマー濃度の減少とともに低下の傾向が見られた。

1.32　重合速度，重合度，開始剤濃度およびモノマー濃度の関係

第1章で提出したジアリルエステルの重合に対する重合機構をそのままDMAPの重合に対して適用できると仮定すると，動力学的には重合速度，重合度，開始剤濃度およびモノマー濃度

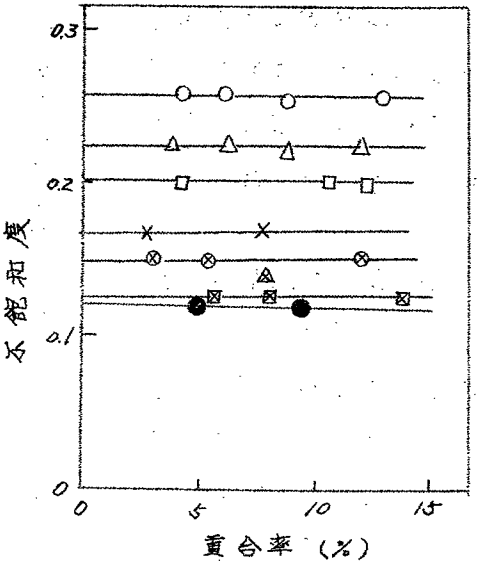


図 6-2　不飽和度の重合率依存性

（60°C，BPO = 0.14 mol/ℓ）

[M] = 3.95(○), 2.63(△), 1.97(□), 1.32(×) 0.99(⊗), 0.79(▲), 0.56(⊠), 0.44(●) mol/ℓ

の間には次のような関係が成立することが期待される。すなわち，モノマー濃度一定のとき，$R_p/[I]^{1/2}$ と $[I]^{1/2}$ の間には直線関係が，また開始剤濃度一定という条件下では $R_p/\bar{P}_{n,0}$ と $[M]$ の間に直線関係が得られる。図6－3および6－4は表6－1および6－2の結果に基づきそれぞれプロットしたものである。いずれの場合も良好な直線関係が得られ，このことからジアリルエステルに対して提出した重合機構がそのままDMAPに対しても適用可能であることを推察した。

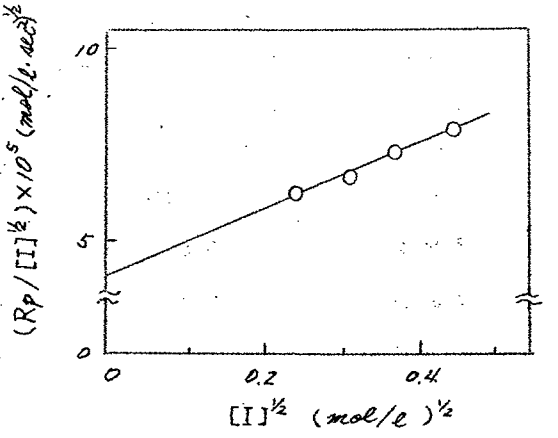


図6－3　$R_p/[I]^{1/2}$ と $[I]^{1/2}$ の関係

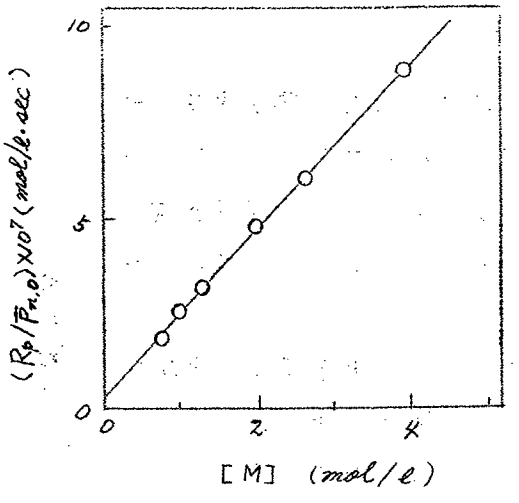


図6－4　$R_p/\bar{P}_{n,0}$ と $[M]$ の関係

1.3.3　環化能 K_c の決定

前述の結果から明らかなように，DMAPの環化能 K_c は式（1－17）を用いることによって求められるであろう。図6－5は表6－2の結果に基づき，式（1－17）に従ってプロットしたものである。良好な直線関係が得られ，その勾配から求めた K_c は 7.6 mol/l であった。なお，α，β については式（1－12）および（1－13）を用い，図6－6の $\bar{P}_{n,0}$ のモノマー濃度依存性からその概

略値を求めた。$\alpha=0.031$, $\beta=0.071$であった。

ところで，フタル酸ジアリル（DAP）の重合ではK_cは7.5 mol/lであり，アリル基がメタリル基に変化してもその環化能に全く差異が見られなかった。この点については環形成に際しメチル基による立体的な影響が全くないこと，あるいはその立体的な影響とメチル基の超共役によるメタリル基の反応性の増大とが相殺し合って見かけ上その効果が現われないことなどの理由が考えられるかもしれない。

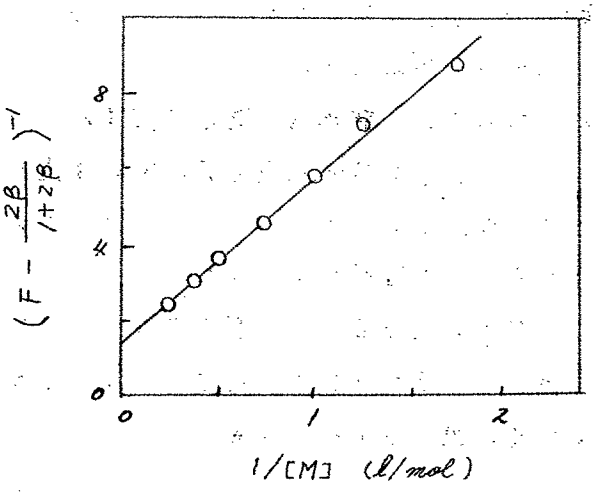


図6－5　K_cの決定

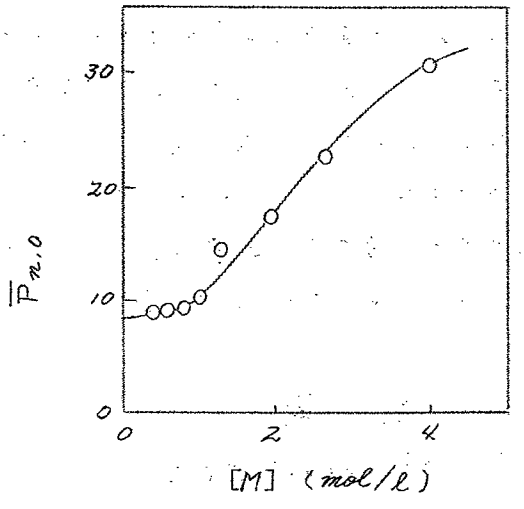


図6－6　重合度のモノマー濃度依存性

1.4 結　言

以上，DMAPの重合をBPOを開始剤，ベンゼンを溶媒として60℃で行ない，アリル基とメタリル基とではその重合

挙動にどのような変化が見られるかをDAPの場合と比較検討した結果次の点が明らかとなった。

1．重合速度，重合度，開始剤濃度およびモノマー濃度の関係，さらには重合度および不飽和度の重合率依存性について詳細に検討した結果，第1章で提出したジアリルエステルに対する重合機構がそのままDMAPの場合にも適用可能であった。

2．不飽和度のモノマー濃度依存性から求めた環化能Kcは7.6 mol/ℓであり，見かけ上アリル基がメタリル基に変化してもその環化能に全く差異が認められなかった。

第2節　フタル酸ジメタリルと酢酸ビニルの環化共重合

2.1　緒　　言

前節ではDMAPの単独重合を取り上げ，詳細な動力学的検討を行なった結果，第1章で提出したジアリルエステルに対する重合機構をそのままDMAPの重合にも適用できることを明らかにした。したがって，DMAPとモノビニル化合物との共重合についてもDAPの場合と同様環化共重合の観点から取り扱うことができるであろう。

本節では種々のビニル化合物のうちでも特にDMAPとの共重合性が良好であると考えられる酢酸ビニル（VAc）をコモノマーとして選び，環化共重合の観点から詳細に検討したものである。

2.2　実　　験

試薬の調製，重合方法およびポリマーの分析等については前節あるいは第4章に示すとおりである。

2.3　結果および考察

2.3.1　共重合結果

BPOを開始剤とし，60℃，塊状で，DMAPとVAcの共重合を

行なった結果を示したのが表6－3である。共重合速度および重合度はともに仕込みモノマー中のDMAP含量の増大とともに低下の傾向が見られ，これは第4章におけるDAPとVAcの共重合の際と同様生長ラジカルがDMAPのアリル水素を引き抜くところの退化性連鎖移動に起因するものと推察した。また，コポリマーの不飽和度は仕込みモノマー組成に関係なく0.28とほぼ一定の値が得られた。ところで，この不飽和度はコポリマー中に入り込んだ全メタリル基に対する未反応メタリル基の割合として示したものであり，上述の結果はコポリマー中に入り込んだDMAPのうち44%が2個のメタリル基を分子内環化反応あるいは橋架け反応によって消失したことを示すものである。しかしながら，橋架け反応については重合初期を取り扱っていること，得られたコポリマーが不溶化していないことなどから無視できると考えられ，したがって，DMAPとVAcの共重合ではDAPと種々のビニル化合物との共重合の際と同様分子内環化反応が無視できないことが明らかである。

2.3.2 モノマー反応性比

上述のようにDMAP（M_1）とVAc（M_2）の共重合ではDMAPの分子内環化反応が無視できない。したがって，第3章で展開した環化共重合の取り扱いに準拠して表6－3に示された結果の解析を行なった。図6－7はr_1およびK_cを求めるために式（3-14）に従ってプロットしたものである。良好な直線関係が得られ，その勾配および切片から$r_1 = 1.08$，$K_c = 6.6\ mol/l$，$K_c' = r_1 \times K_c = 7.1\ mol/l$と求めた。次に，このようにして得た値を用いて$r_c$および$r_2$を求めた。図6－8は式（3-13）に従って各仕込みモノマー組成におけるr_cとr_2の関係をプロットしたものであり，得られた曲線の交点から$r_c = 0.73 \pm 0.08$，$r_2 = 1.00 \pm 0.06$と求めた。図6－9は同様に式（3-15）に従ってr_cとr_2の関係をプロットしたものである。曲線の交点から$r_c = 0.72 \pm 0.12$，$r_2 = 0.97 \pm 0.07$と得られ，式（3-13）を用いて得られた結果と非常によく一致した。このようにして得られた各

表6－3　DMAP (M_1) と VAc (M_2) の共重合[a)]

モノマー			重合時間	重合収率	$R_p \times 10^2$	コポリマー				
$[M_1]$ (mol/ℓ)	$[M_2]$ (mol/ℓ)	M_1の モル分率	(min)	(%)	(%/min)	M_1の モル分率[b)]	不飽和度[c)]	分子量[d)] ($\times 10^3$)	重合度[e)] m	重合度[e)] n
3.95	0	∞	180	9.35	5.19	∞	0.275	8.14	29.7	0
3.42	1.45	0.703	140	8.20	5.86	0.817	0.273	9.70	33.0	7.4
3.16	2.17	0.593	130	8.19	6.30	0.732	0.280	9.35	30.6	11.2
2.90	2.89	0.500	120	7.90	6.58	0.649	0.284	10.26	32.0	17.3
2.63	3.62	0.421	115	7.00	6.09	0.570	0.287	—	—	—
2.37	4.34	0.353	110	7.00	6.36	0.510	0.285	10.38	29.1	27.9
1.84	5.79	0.242	100	6.85	6.85	0.385	0.287	13.97	33.9	54.2
1.32	7.23	0.154	80	6.57	8.21	0.269	0.286	19.41	38.2	103.8
0.79	8.68	0.083	60	6.71	11.18	—	—	21.41	—	—

a) 塊状，全量 15 mℓ，[BPO] = 0.1 mol/ℓ，60°C.
b) コポリマー組成はケン化価から求め，元素分析によりチエックした。
c) コポリマー中に入り込んだ全メタリル基に対する未反応メタリル基のモル比.
d) Vapor Pressure Osmometer を用い，ベンゼン溶液について，37°Cで測定した。
e) コポリマーの構造を $\leftarrow(DMAP)_m(VAc)_n\rightarrow$ と仮定し，コポリマー組成と分子量測定値から算出した m, n を示す。

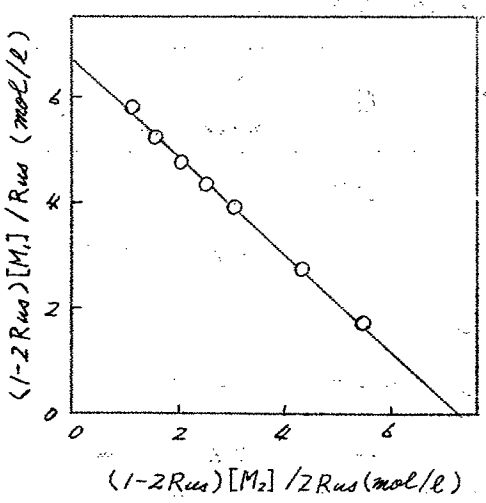


図6-7　式(3-14)による r_1，K_C の決定

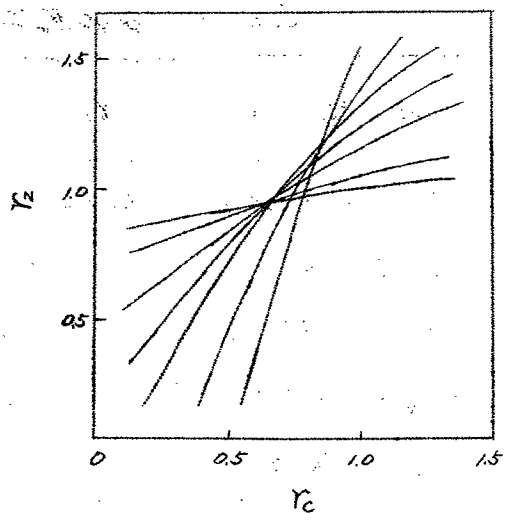


図6-8　式(3-13)による r_C，r_2 の決定

速度定数比を式(3-9)を用いて求めた見かけの反応性比とともに表6-4にまとめて示した。表から明らかなように r_1，r_2 ともにほぼ1であった。このことはDMAPの1個のメタリル基の反応性がVACの反応性とほぼ等しいことを示すものであり，したがって，DMAPのメタリル基のQおよびe値はそれぞれ0.026および−0.22[2]と推定される。一方，未環化ラジカルおよび環化ラジカルの反応性にそれぞれ対応する r_1

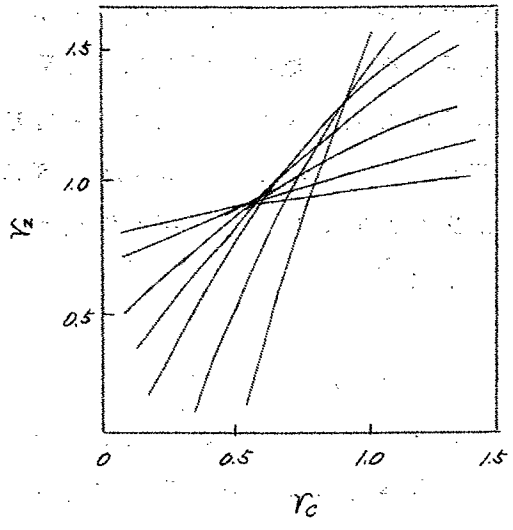


図6-9　式(3-15)による r_C，r_2 の決定

表6－4　各速度定数比の総まとめ

決定法	r_1	r_c	r_2	K_c (mol/l)	K_c' (mol/l)
式（3－9）から	0.94	—	1.07	—	—
式（3－14）から	1.08	—	—	6.6	7.1
式（3－13）から	—	0.73	1.00	—	—
式（3－15）から	—	0.72	0.97	—	—
単独重合から	—	—	—	7.6	—

とr_cを比較した場合，r_1の方がr_cよりもかなり高く得られている。これと同様の傾向は第3および第4章におけるDAPと種々のビニル化合物との共重合においても観察されており，その際にも考察したように環化ラジカルにDMAPが付加する際に立体障害が生じるものと推察される。ところで，K_cやK_c'の値が非常に大きいこと，すなわち，DMAPが非常に分子内環化反応を起こし易いことについて少し考察すれば，それは単に2個のメタリル基が分子内環化反応を起こすに充分接近して存在するということだけではなく，末環化ラジカルとそれに隣接するメタリル基との間で電子的な相互作用が生じていることが充分に推察されるであろう[3]。

2.4　結　　言

以上，BPOを開始剤とし，60℃でDMAP（M_1）とVAc（M_2）の共重合を行なった結果，共重合速度および重合度は仕込みモノマー中のDMAP含量の増加とともに減少し，また，コポリマーの不飽和度は仕込みモノマー組成に関係なく約0.28とほぼ一定であった。一方，モノマー反応性比は$r_1 = 1.08$，$r_c = 0.73$，$r_2 = 0.99$と求められ，DMAPのメタリル基とVAcの反応性が等しいことが明らかとなった。

参考文献

1) F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, J. Am. Chem. Soc., 70, 1529 (1948).

2) G. E. Ham, "Copolymerization", Intersci. Pub., New York (1964), p. 713.

3) G. B. Butler, J. Polymer Sci., 48, 279 (1960); C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 48, 101 (1960); S. G. Matsoyan, Russ. Chem. Rev., 35, 32 (1966); 麻生恵二, 工化, 70, 1920 (1967).

第7章　二種のジカルボン酸ジアリルエステル間の共重合

1. 緒　言

前章までにおいては種々のジカルボン酸ジアリルエステルの単独重合，さらにはモノビニル化合物との共重合を取り上げ，それらを環化重合あるいは環化共重合の観点から詳細に検討することによって重合機構の解明を行なった。

本章ではこれらの取り扱いをさらに2種のジカルボン酸ジアリルエステル間の共重合にまで拡張してその共重合挙動を動力学的に検討するとともに，逆にジアリルエステル間の共重合を行なうことによって前章までにおいて得られたような単独重合あるいはモノビニル化合物との共重合の際の解析結果のチェックを行ないうることを示した。

なお，ここではジアリルエステルとして，フタル酸ジアリル（DAP），イソフタル酸ジアリル（DAI），テレフタル酸ジアリル（DAT）およびシュウ酸ジアリル（DAO）を取り上げ，DAPと他のジアリルエステルとの共重合として取り扱った。

2. 理論式の誘導

第3章で述べた環化共重合の取り扱いを2種のジアリルエステル間の共重合にまで拡張すれば，その共重合における生長反応としては次の10個の素反応が考えられる。

$$M_1\cdot + M_1 \longrightarrow M_1\cdot \qquad 2k_{11}[M_1\cdot][M_1]$$

$$M_1\cdot + M_2 \longrightarrow M_2\cdot \qquad 2k_{12}[M_1\cdot][M_2]$$

$$M_1\cdot \longrightarrow M_{1C}\cdot \qquad k_{1C}[M_1\cdot]$$

$$M_{1C}\cdot + M_1 \longrightarrow M_1\cdot \qquad 2k_{1C1}[M_{1C}\cdot][M_1]$$

$$M_{1C}\cdot + M_2 \longrightarrow M_2\cdot \qquad 2k_{1C2}[M_{1C}\cdot][M_2]$$

$$M_2\cdot + M_1 \longrightarrow M_1\cdot \qquad 2k_{21}[M_2\cdot][M_1]$$

$$M_2^{\cdot} + M_2 \longrightarrow M_2^{\cdot} \qquad 2k_{22}[M_2^{\cdot}][M_2]$$

$$M_2^{\cdot} \longrightarrow M_{2c}^{\cdot} \qquad k_{2c}[M_2^{\cdot}]$$

$$M_{2c}^{\cdot} + M_1 \longrightarrow M_1^{\cdot} \qquad 2k_{2c1}[M_{2c}^{\cdot}][M_1]$$

$$M_{2c}^{\cdot} + M_2 \longrightarrow M_2^{\cdot} \qquad 2k_{2c2}[M_{2c}^{\cdot}][M_2]$$

ここで，$M_1^{\cdot}$ および $M_2^{\cdot}$ は未環化ラジカルを，$M_{1c}^{\cdot}$ および $M_{2c}^{\cdot}$ は環化ラジカルを示す。

上記10個の素反応において，各ラジカルの定常濃度を仮定すれば次の式（7－1）～（7－3）が得られる。

$$[M_{1c}^{\cdot}] = k_{1c}[M_1^{\cdot}]/2(k_{1c1}[M_1]+k_{1c2}[M_2]) \qquad (7-1)$$

$$[M_2^{\cdot}] = \frac{[M_2]}{[M_1]}\left\{2k_{12}+\frac{k_{1c}k_{1c2}}{k_{1c1}[M_1]+k_{1c2}[M_2]}\right\}\left\{2k_{21}+\frac{k_{2c}k_{2c1}}{k_{2c1}[M_1]+k_{2c2}[M_2]}\right\}^{-1}\cdot[M_1^{\cdot}] \qquad (7-2)$$

$$[M_{2c}^{\cdot}] = \frac{[M_2]}{2[M_1]}\left\{2k_{12}+\frac{k_{1c}k_{1c2}}{k_{1c1}[M_1]+k_{1c2}[M_2]}\right\}\left\{\frac{k_{2c}}{2k_{21}(k_{2c1}[M_1]+k_{2c2}[M_2])+k_{2c}k_{2c1}}\right\}\cdot[M_1^{\cdot}] \qquad (7-3)$$

一方，コポリマー組成は

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}\cdot\frac{k_{11}[M_1^{\cdot}]+k_{1c1}[M_{1c}^{\cdot}]+k_{21}[M_2^{\cdot}]+k_{2c1}[M_{2c}^{\cdot}]}{k_{12}[M_1^{\cdot}]+k_{1c2}[M_{1c}^{\cdot}]+k_{22}[M_2^{\cdot}]+k_{2c2}[M_{2c}^{\cdot}]} \qquad (7-4)$$

また，コポリマー中の未反応アリル基の生成速度は

$$d[m]/dt = 2k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1]+2k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2]+2k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1]+2k_{22}[M_2^{\cdot}][M_2]$$

$$\therefore\ d[m]/d[M_1+M_2] = 2R_{us}$$

$$= \{k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1]+k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2]+k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1]+k_{22}[M_2^{\cdot}][M_2]\}/X \qquad (7-5)$$

$$(X = [M_1]\{k_{11}[M_1^{\cdot}]+k_{1c1}[M_{1c}^{\cdot}]+k_{21}[M_2^{\cdot}]+k_{2c1}[M_{2c}^{\cdot}]\}$$
$$+[M_2]\{k_{12}[M_1^{\cdot}]+k_{1c2}[M_{1c}^{\cdot}]+k_{22}[M_2^{\cdot}]+k_{2c2}[M_{2c}^{\cdot}]\})$$

式（7−4）および（7−5）に式（7−1）〜(7−3）を代入して整理すると

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}=\frac{[M_1]}{[M_2]}\cdot\frac{2r_1+\dfrac{r_{1c}K_1'}{r_{1c}[M_1]+[M_2]}+\dfrac{[M_2]}{[M_1]}\left\{2+\dfrac{K_1'}{r_{1c}[M_1]+[M_2]}\right\}}{\left\{2+\dfrac{K_1'}{r_{1c}[M_1]+[M_2]}\right\}\left[1+r_2\dfrac{[M_2]}{[M_1]}\left\{\dfrac{2([M_1]+r_{2c}[M_2])+K_2r_{2c}}{2([M_1]+r_{2c}[M_2])+K_2'}\right\}\right]}$$

（7−4'）

$$\frac{d[M_1+M_2]}{d[m]}=1+\left[K_1'\frac{[M_1]}{[M_2]}+K_2'\left\{\frac{[M_1]+r_{2c}[M_2]}{r_{1c}[M_1]+[M_2]}\right\}\left\{\frac{2(r_{1c}[M_1]+[M_2])+K_1'}{2([M_1]+r_{2c}[M_2])+K_2'}\right\}\right]\Big/Y$$

（7−5'）

$$\left(Y=\frac{2[M_1]}{[M_2]}(r_1[M_1]+[M_2])\right.$$

$$\left.+2([M_1]+r_2[M_2])\left\{\frac{[M_1]+r_{2c}[M_2]}{r_{1c}[M_1]+[M_2]}\right\}\left\{\frac{2(r_{1c}[M_1]+[M_2])+K_1'}{2([M_1]+r_{2c}[M_2])+K_2'}\right\}\right)$$

ここで，$r_1=k_{11}/k_{12}$，$r_2=k_{22}/k_{21}$，$r_{1c}=k_{1c1}/k_{1c2}$，$r_{2c}=k_{2c2}/k_{2c1}$，$K_1=k_{1c}/k_{11}$，$K_2=k_{2c}/k_{22}$，$K_1'=r_1\times K_1=k_{1c}/k_{12}$，$K_2'=r_2\times K_2=k_{2c}/k_{21}$

ところで，特殊な場合として $r_1=r_2=1$ と考えうるような共重合の際には（たとえば，DAPとDAIの共重合），式（7−5'）を次式のように変形しうる。

$$r_{1c}=\frac{K_1}{[M_1]}\left[\frac{F(K_1-2a[M])}{2a[M]-K_2}\left\{2+\frac{K_2}{[M_1]+r_{2c}[M_2]}\right\}-2\right]^{-1}-\frac{1}{F}\qquad(7\text{-}6)$$

ここで，$a=d[M_1+M_2]/d[m]-1$，$[M]=[M_1]+[M_2]$，$F=[M_1]/[M_2]$

以上，誘導された式（7−4'）および（7−5'），ときには特殊な場合として式（7−6）を用いればジアリルエステル間の共重合の解析を行ないうるのであるが，実際上，任意の仕込みモノマー組成で得られたコポリマーの組成あるいは不飽和度のデータから直接全ての速度定数比を求めることは容易ではない。しかしながら，上式の6種の独立な定数（8種のうち2種は従属である）のうち，K_1とK_2はそれぞれ各ジアリルエス

テルの単独重合から簡単に求められ，また，r_1とr_2については適当なモノビニル化合物との共重合からその概略値を求めることが可能である。したがって，上式は次のような種々の観点から利用できるであろう。

(i) 大部分の定数が未知であるかあるいはその概略値しかわからないときには最小二乗法的手法を用い試誤法によって各速度定数比を求める。ただし，電子計算機を用いる必要がある。

(ii) 上述のように，r_1，r_2，K_1およびK_2が既知のときには式（7－4'）および（7－5'）において未知であるのはr_{1c}とr_{2c}のみであり，したがって，かなり簡単に試誤法によってr_{1c}およびr_{2c}を求めうるであろう。これの特殊な場合が$r_1 = r_2 = 1$のときであり，その際には式（7－6）を用いうる。

(iii) 単独重合あるいは適当なモノビニル化合物との共重合の結果から全ての速度定数比を推定できるときには，逆にそれらの値を用いて式（7－4'）および（7－5'）から算出した組成ないしは不飽和度と実験的に求められた値とを比較することにより仮定した各速度定数比の妥当性を検討することが可能である。

ここでは，DAPとDAIの共重合については(ii)の観点から，DAPとDATの共重合については(iii)の観点から，そしてDAPとDAOの共重合に対しては(i)の観点からそれぞれ検討を行なった。

3 実　　験

DAP，DAI，DATおよびDAOの各モノマー，開始剤の過酸化ベンゾイル（BPO）等の試薬の調製，さらにはその重合方法については第1および第2章に示すとおりである。

コポリマーの組成は，DAP－DAIおよびDAP－DATコポリマーではそのNMRスペクトルにおいて各ジアリルエステルユニットに帰属される芳香核プロトンの化学シフトがわずかにずれる[1]のを利用してその面積強度比から，DAP－DAOコポリマーではケン化価および元素分析値からそれぞれ算出した。なお，図7－1はDAP，DAI，D

ATの各ホモポリマーおよびコポリマーの代表例についてのNMRスペクトルをそれぞれ示したものである。

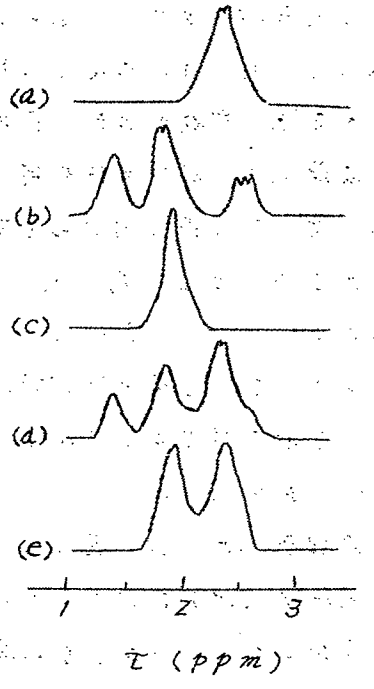


図7-1 DAP, DAI, DATの各ホモポリマーおよびコポリマーのNMRスペクトル（20wt%アセトン溶液，23℃，60Mc）
(a) DAP (b) DAI, (c) DAT
(d) DAP-DAI, (e) DAP-DAT

4. 結果および考察

4.1 DAPとDAIの共重合

DAPとDAIの共重合を，全量15ml，60℃，塊状，BPO濃度0.15mol/lで行なった結果を示したのが表7-1である。

表から明らかなように，共重合速度およびコポリマーの不飽和度はともに仕込みモノマー中のDAI含量の増加とともに増大する傾向が見られ，これは両モノマーの単独重合の結果から当然予想されるところである。

ところで，DAP（M_1）とDAI（M_2）の共重合ではさきにも述べたように$r_1 = r_2 = 1$と考えられるので，式（7-6）の適用を試みた。その結果を示したのが図7-2である。曲線の交点から$r_{1c} = 0.70$，$r_{2c} = 2.0$と求められた。なお，式（7-6）において，$K_1 = K_1' = 6.8$ mol/l，$K_2 = K_2' = 1.7$ mol/lと仮定した（第3および第4章を参照）。このようにして求められた各速度定数比を用い，式（7-4'）および（7-5'）からコポリマーの組成および不飽和度を算出したところ，表7-1から明らかなように実測値との一致は良好であった。r_{1c}とr_{2c}の差異については，第3章において考察したように環化ラジカルに対する付加反応

表7－1　DAP(M_1)とDAI(M_2)の共重合[a)]

モノマー			重合時間	重合率	コポリマー			
					$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$		Run	
$[M_1]$ (mol/l)	$[M_2]$ (mol/l)	$\frac{[M_1]}{[M_2]}$	(min)	(%)	obs[b)]	Calc[c)]	obs.	Calc[c)]
4.55	0	∞	250	5.59	∞	∞	0.288	0.286
3.94	0.61	6.48	240	5.64	—	5.53	0.306	0.307
3.64	0.91	3.99	235	5.76	3.26	3.25	0.316	0.317
3.34	1.22	2.74	230	6.15	2.35	2.36	0.323	0.326
2.73	1.83	1.50	225	6.32	1.36	1.31	0.346	0.345
2.27	2.28	0.996	215	6.44	0.80	0.88	0.356	0.358
1.82	2.74	0.664	205	6.25	0.59	0.59	0.373	0.371
1.21	3.35	0.362	200	6.60	0.36	0.33	0.385	0.388
0.91	3.65	0.249	195	6.73	0.22	0.23	0.394	0.397
0.61	3.96	0.153	190	6.53	—	0.14	0.401	0.405
0	4.56	0	180	6.58	0	0	0.416	0.422

a) 全量 15 ml，60°C，塊状，[BPO]＝0.15 mol/l．

b) NMRスペクトルにより分析した．

c) $r_1 = r_2 = 1$，$K_1 = K_1' = 6.8$ mol/l，$K_2 = K_2' = 1.7$ mol/l　$r_{1c} = 0.70$，$r_{2c} = 2.0$ としての計算値．

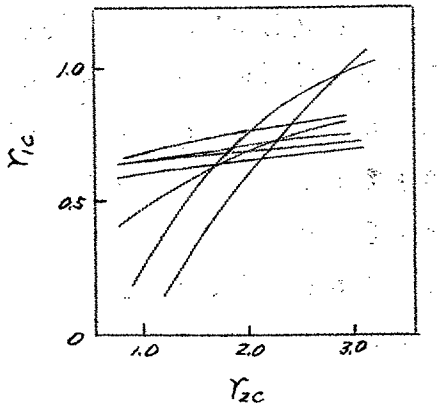


図7－2　式(7－6)による r_{1c}，r_{2c} の決定

においてDAPの方がDAIに比べてより立体的な影響が強く現われることに起因するものと推察される。

なお，通常の共重合の取り扱いに従って求めた見かけのモノマー反応性比は $r_1 = 0.79$，$r_2 = 1.04$ であった。

4.2 DAPとDATの共重合

DAPとDATの共重合を，全量 15 ml，60°C，塊状，BPO濃度 0.15 mol/l で行なった結果を示したのが表7-2である。前述のDAIの場合と同様共重合速度およびコポリマーの不飽和度は仕込みモノマー中のDAT含量の増加とともに増大の傾向が見られた。また，コポリマー中のDAP含量は常に仕込みモノマー中のそれよりも低く，これは環化ラジカルに対するDAPの反応性が立体障害のため低下することに起因するものと思われる。

ところで，DATの場合には第3章でも述べたように環化共重合の取り扱いを適用するに当っては少し問題点が存在するが，近似的にはある程度適用可能であろう。そこで，前述のように(iii)の観点から検討を行なった。すなわち，r_1 および r_2 は第3章の結果からほぼ1であると考えてよいであろう。また，K_1 および K_2 は表7-2の各単独重合における不飽和度の値からそれぞれ 6.8 および 1.1 mol/l と推算される。また，r_{1c} の推定に当っては，DATはDAI（$r_{1c} = 0.70$）と安息香酸アリル（第3章において $r_c = 0.43$ と求められている）との中間に位置することが期待されるところから一応0.6と仮定した。一方，r_{2c} はDAIの場合と近似的に同一であると考えて2と置いた。以上のようにして推定した各速度定数比の概略値を用い，式（7-4'）および（7-5'）からコポリマーの組成および不飽和度を算出したところ，表7-2に示すように実測値との間には良好な一致が見られた。

なお，通常の共重合の取り扱いに従って求めた見かけのモノマー反応性比は $r_1 = 0.79$，$r_2 = 1.13$ であった。

表7－2　DAP(M_1)とDAT(M_2)の共重合[a)]

モノマー			重合時間	重合率	コポリマー			
$[M_1]$ (mol/ℓ)	$[M_2]$ (mol/ℓ)	$\frac{[M_1]}{[M_2]}$	(min)	(%)	$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ obs.[b)]	$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ calc.[c)]	Rus obs.	Rus calc.[c)]
4.55	0	∞	190	3.85	∞	∞	0.283	0.286
3.94	0.61	6.48	240	5.39	5.43	5.22	0.306	0.312
3.64	0.91	3.99	235	5.57	3.09	3.26	0.321	0.324
3.34	1.22	2.74	231	5.55	2.25	2.28	0.327	0.335
2.73	1.82	1.50	225	6.15	1.29	1.28	0.350	0.356
2.28	2.28	0.997	215	6.27	0.89	0.87	0.372	0.372
1.82	2.74	0.665	205	6.41	0.61	0.59	0.388	0.387
1.21	3.34	0.363	200	6.62	—	0.33	0.408	0.407
0.91	3.65	0.249	195	6.63	—	0.23	0.416	0.416
0.61	3.95	0.153	195	6.81	—	0.14	0.428	0.426
0	4.56	0	180	6.03	0	0	0.446	0.446

a) 全量15 mℓ，60℃，塊状，[BPO] = 0.15 mol/ℓ.

b) NMRスペクトルにより分析した。

c) $r_1 = r_2 = 1$，$K_1 = K_1' = 6.8$ mol/ℓ，$K_2 = K_2' = 1.1$ mol/ℓ，$r_{1c} = 0.6$，$r_{2c} = 2$ としての計算値.

4.3　DAPとDAOの共重合

DAPとDAOの共重合を，全量15 mℓ，60℃，塊状，BPO濃度0.1 mol/ℓで行なった結果を示したのが表7－3である。表から明らかなように，共重合速度および不飽和度はともに仕込みモノマー中のDAO含量の増加とともに増大した。

また，コポリマー中のDAP含量は仕込みモノマー中のそれよりも常に低く得られており，DAOの方がDAPよりも高反応性であることが

表7－3　DAP(M_1)とDAO(M_2)の共重合[a)]

モノマー			重合時間	重合収率	コポリマー			
					$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$		R_{us}	
$[M_1]$ (mol/ℓ)	$[M_2]$ (mol/ℓ)	$\frac{[M_1]}{[M_2]}$	(min)	(%)	obs.[b)]	Calc.[c)]	obs.	Calc.[c)]
4.55	0	∞	420	6.86	∞	∞	0.290	0.286
3.94	0.85	4.65	400	6.77	3.59	3.57	0.318	0.315
3.64	1.27	2.86	380	6.50	2.14	2.19	0.330	0.327
3.34	1.69	1.97	360	6.43	1.52	1.50	0.340	0.338
2.12	3.39	0.626	320	6.19	0.495	0.477	0.367	0.371
1.52	4.24	0.358	300	6.40	0.281	0.273	0.374	0.382
0.91	5.08	0.179	280	6.83	0.144	0.137	0.386	0.392
0.61	5.51	0.110	260	6.62	0.079	0.084	0.392	0.396
0	6.35	0	240	6.86	0	0	0.399	0.405

a) 全量 15 mℓ，60 ℃，塊状，[BPO] = 0.1 mol/ℓ.

b) コポリマーのケン化価および元素分析値から算出した。

c) $r_1 = 0.69$，$r_2 = 1.24$，$K_1 = 6.8$ mol/ℓ，$K_2 = 3.0$ mol/ℓ，$r_{1c} = 0.93$，$r_{2c} = 1.62$，$K_1' = 4.7$ mol/ℓ，$K_2' = 3.7$ mol/ℓ としての計算値．

わかる。

ところで，DAP(M_1)とDAO(M_2)の共重合に関しては各速度定数比を推定するためのデータがほとんどないところから，前述の(i)の観点から検討を加えた。すなわち，6個の独立な速度定数比のうちK_1に関しては第3および第4章で示したように多くの共重合系について検討されており，その結果から6.8 mol/ℓと定めてもよいと考えられるので，したがって，残りの5個の速度定数比（r_1，r_2，r_{1c}，r_{2c}およびK_2）を適当に定め，式（7-4'）を用いて各仕込みモノマー組成におけるコポリマー組成を算出し，計算値と実測値の比較を最小二乗法の原理を

用いて検討し，各速度定数比の最適値を決定した。その結果，$r_1 = 0.69$，$r_2 = 1.24$，$K_1 = 6.8\ mol/l$，$K_2 = 3.0\ mol/l$，$r_{1c} = 0.93$，$r_{2c} = 1.62$，$K_1' = 4.7\ mol/l$，$K_2' = 3.7\ mol/l$ と求まった。なお，計算に当っては富士通製電子計算機（FACOM 230-25型）を用いた。

上記のようにして得られた各速度定数比を用いて式（7-4'）および（7-5'）からコポリマーの組成および不飽和度を計算し，表7-3に実測値と併せ示した。両者の一致は良好であった。

一方，通常の共重合の取り扱いに従って求めた見かけの反応性比は，$r_1 = 0.76$，$r_2 = 1.29$ であった。

5. 結　言

以上，2種のジカルボン酸ジアリルエステル間の共重合を環化共重合の観点から動力学的に検討し，動力学式の誘導を行なうとともにそれを用いてDAP－DAI，DAP－DATおよびDAP－DAO共重合系の解析を行なった。

参　考　文　献

1) R. Yamadera, M. Murano, J. Polymer Sci., A-1, 5, 2259 (1967).

総　　括

本研究は種々の芳香族および脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルの単独重合および各種ビニル化合物との共重合を環化重合の観点から詳細に検討したもので，動力学的手法を駆使して重合機構の解明を行ないジアリルエステルの重合挙動の特徴を明確にした。以下に得られた結果を各章毎にまとめて述べる。

第1章は2節からなり芳香族ジカルボン酸ジアリルエステルの重合について検討したものである。まず，第1節においてはジカルボン酸ジアリルエステルの重合に対して通常の重合機構に加うるに分子内環化反応および退化性連鎖移動反応を考慮した重合機構を提出し，それに基づいた重合速度論の展開を行なった後，フタル酸ジアリル（DAP）の重合を種々の条件下で検討し，得られた結果を誘導した理論式と対比させながら定量的に考察した。その結果，提出した理論式と実測値との間には良好な一致が見られ，ジアリルエステルのラジカル重合挙動の特徴として，(i) 重合速度（R_p）は開始剤濃度（[I]）の½乗にも1乗にも比例せず，$R_p/[I]^{1/2}$と$[I]^{1/2}$の間に直線関係が成立すること，(ii) 重合速度，初期重合度（$\bar{P}_{n,0}$）およびモノマー濃度（[M]）の間には，$R_p/\bar{P}_{n,0}$が[M]と直線関係にあること，(iii) 重合度は重合率の増大とともに大きくなり，その傾向はモノマー濃度の減少とともに低下すること，(iv) 不飽和度は重合率の増大およびモノマー濃度の減少とともに低下することなどの点を明らかにした。また，モノマー固有の環化能を示すところの未環化ラジカルの分子内環化反応と分子間生長反応の速度定数の比 K_cが誘導した動力学式を用い，不飽和度のモノマー濃度依存性から求められることを示した。ついで，第2節ではイソフタル酸ジアリル（DAI）およびテレフタル酸ジアリル（DAT）の重合を取り上げ，上述の特徴を再確認するとともにDAP，DAIおよびDATではその分子内環化反応の様相が異なることを認めた。

第2章は2節からなり脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルの重合を

取り扱ったものである。まず，第1節では炭酸ジアリルの重合を取り上げ，前章で提出した理論式の適用性について詳細に検討した結果，簡単化された式が充分に適用できることを明らかにした。ついで，第2節では一連の脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルの重合を前節と同様の観点から検討し，環化能 K_c と分子内環化反応によって形成される環の員数あるいは同一モノマーユニット内の2個のアリル基間の平均二乗距離との間には良好な相関関係が成立することを見い出した。

第3章は2節からなり芳香族ジカルボン酸ジアリルエステルと安息香酸アリル（AB_z）の共重合について検討したものである。まず，第1節ではDAPとAB_zの共重合を取り上げ，その共重合挙動を種々の観点から詳細に検討した結果，Smets らによって提出された環化共重合の取り扱いに準拠すれば充分に解析でき，未環化ラジカルと環化ラジカルとではその反応性にかなりの差異が見られることを明らかにした。ついで，第2節ではDAIおよびDATとAB_zの共重合について検討し，第1章で明らかにしたDAP，DAIおよびDATにおける分子内環化反応の様相の違いを支持する結果を得た。

第4章は種々のジカルボン酸ジアリルエステルのうちでも分子内環化反応の生起が特に著しく，また，工業的にも現在最も重要なモノマーであるDAPを取り上げ，それと種々のビニル化合物との共重合を詳細に検討し，その共重合挙動を前章で明らかにした環化共重合の観点から動力学的に解析したものである。その際，共重合速度あるいはコポリマーの極限粘度は仕込みモノマー中のDAP含量の増加とともに著しく減少し，コモノマーが共役モノマーであるか非共役モノマーであるかによってその様子には差異が見られた。これは生長ラジカルによるDAPのアリル水素の引き抜き易さ，さらにはアリルラジカルの再開始能の違いなどに起因するものと推察した。また，環化ラジカルは未環化ラジカルに比べてその反応性が低下するためモノマーへの付加反応において選択性の増大が見られ，共役モノマーとの共重合では $r_c \fallingdotseq 0$ と求められた。一方，DAPと酢酸ビニル，アクリル酸メチル，塩化ビニルおよびアク

リロニトリルとの共重合結果から求めたDAPのアリル基のQおよびe値はそれぞれ0.29および0.04であった。

第5章は2節からなり種々のジカルボン酸ジアリルエステルとビニルモノマーのうちでも最も典型的なモノマーであるスチレンとの共重合を取り扱ったものである。まず，第1節では種々の芳香族および脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルとスチレンとの共重合について検討した結果，ジアリルエステルの分子内環化反応はスチレンによって大きく抑制され，その共重合性はDAPよりもDAIあるいはDATの方がよく，また，脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルについては高級脂肪酸エステルになるにつれ共重合性が低下し，コハク酸以上ではほとんど差異が見られないことなどを明らかにした。いずれにしても，ジアリルエステルとスチレンの共重合性は非常に悪く，したがって，仕込みモノマー中のスチレン含量の高いところで得られたコポリマーはほとんどスチレンのホモポリマーであると見なし得るものであり，また，コポリマーの極限粘度が仕込みモノマー中のジアリルエステル含量の増加とともに著しく低下しているところから，ジアリルエステルはスチレンとの共重合ではコモノマーとしてよりもむしろ連鎖移動剤として重要な役割を演じていると考えられた。したがって，第2節ではポリスチリルラジカルのジアリルエステルへの連鎖移動反応として取り扱った。なお同時にジアリルアセタールについても検討し，後者の方が前者に比べて連鎖移動反応を受け易いことを明らかにした。

第6章では，フタル酸ジメタリルの単独重合および酢酸ビニルとの共重合を取り上げ，ジアリルエステルに対する重合機構のジメタリルエステルへの適用性について詳細に検討した結果，その適用性は充分に満足し得るものであり，両者の環化能には全く差異が見られないことを明らかにした。

第7章では，第3および第4章で示した環化共重合の取り扱いを2種のジカルボン酸ジアリルエステル間の共重合にまで拡張し，その共重合挙動を動力学的に検討するとともに，逆にジアリルエステル間の共重合

を行なうことによって前章までにおいて明らかにした単独重合あるいはビニル化合物との共重合の解析結果がチェックできることを明らかにした。

以上，DAPを中心として一連のジカルボン酸ジアリルエステルのラジカル重合挙動を重合速度論の見地から詳細に検討した結果，その単独重合は分子内環化反応および退化性連鎖移動反応を考慮をした環化重合機構に従い，(i) 重合速度，重合度，開始剤濃度およびモノマー濃度の間にはジアリルエステルに特有の関係が成立する。(ii) 脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルのように2個のエステル基間の自由回転が可能な場合には環化能 K_c は形成される環の員数の増大とともに減少し，それに対し芳香族ジカルボン酸ジアリルエステルのように回転規制のある場合にはその様相が大きく異なるなどの特徴を有することを，またビニル化合物との共重合はジアリルエステルの分子内環化反応を考慮した環化共重合機構に従い，(i) ジアリルエステルは非共役モノマーに属し，一般にコモノマーが共役から非共役に移行するにつれその共重合性が増大する。(ii) 共重合速度および重合度はジアリルエステルの仕込み含量の増大とともに急激に低下し，その度合はコモノマーが非共役であるほど著しい。(iii) 共役モノマーとの共重合ではジアリルエステルの分子内環化反応は大きく抑制される，(iv) 未環化ラジカルと環化ラジカルとではその反応性に差異が見られるなどの特徴を有することを明らかにした。

最後に本研究によって期待される工業的成果について述べる。それは大きく分けて二つに分類され，その一つは緒論で述べたDAP樹脂の脆性の改良の問題である。上述の本研究結果に基づけば非共役モノマーであるエチレンの共重合性が良好であることが期待できるので，目下DAPとエチレンの共重合の問題を取り上げている。得られたコポリマーの物性はDAP樹脂に比べて顕著な可とう性の向上が見られ，塗料化試験においても良好な結果が得られており，DAP樹脂の脆性の改良に貢献するものと期待している。

一方，プラスチック工業界においては熱可塑性樹脂を熱硬化型の樹脂に変性することが長年の夢とされており，従来から放射線硬化，過酸化物架橋など多くの試みがなされてきたが，現在のところ実用化されているものはほとんどない。これらの点を考慮して，本研究の成果をもとにエチレンおよび塩化ビニルとジアリルエステルの共重合を行ない，ポリエチレンおよびポリ塩化ビニルを熱硬化型に変性することに成功した。さらに物性面での検討を現在続行中である。

今後本研究が高分子化学の進歩に貢献し，ひいてはアリル樹脂工業の発展に大きく寄与することを念じる次第である。

謝　　辞

本論文の作成にあたり，懇篤な御教示と御配慮を賜わりました大阪大学工学部応用化学教室，吉川彰一教授，三川　礼教授，田中敏夫教授ならびに石油化学教室，松田住雄教授，竹本喜一教授に謹んで深謝致します。

本研究を行なうにあたり，終始御懇切な御指導を賜わりました関西大学工学部教授，大岩正芳先生に深く感謝致します。

また，終始御激励戴きました関西大学工学部教授，小川雅彌先生をはじめ応用化学科の諸先生方には厚く御礼申し上げます。

また，本研究を遂行するにあたり試料の調達に多大の御便宜をお計らい戴き，かつまた数々の有意義な御助言を戴きました大阪曹達株式会社研究所副所長，能勢伸治博士に深く感謝致します。

さらに，本研究における実験を行なうに際し，御協力戴きました関西大学工学部応用化学科高分子第一研究室卒業研究生の諸氏に御礼申し上げます。