

p-スチレンスルホン酸オクチルアミン塩と疎水性 モノマーとの共重合

小 田 康 弘
新 谷 孝 司
江 村 徳 昭

Copolymerization of Octylamine Salt of p-Styrenesulfonate with Some Hydrophobic Monomers

Yasuhiro ODA
Takashi SHINTANI
Noriaki EMURA

Copolymerization of octylamine salt of p-styrenesulfonate (M_1) with several hydrophobic monomers (M_2) has been investigated in 20% DMF solution at 80°C using AIBN as initiator. The values of the reactivity ratio (r_1 and r_2) for the monomers studied are as followings: styrene, 2.7 and 0.7; methyl methacrylate, 2.6 and 0.6; butyl methacrylate, 1.6 and 0.7; butyl acrylate, 2.3 and 0.3

1. はじめに

p-スチレンスルホン酸塩の合成および重合に関する研究は、Wiley ら¹⁾の報告以来、約30年を経過した。その間、p-スチレンスルホン酸塩は、強電解質水溶性モノマーとして、又その重合体は特徴的な挙動を示すため、種々の基礎的な研究あるいはその利用に関する多くの検討がなされて来た。これらは総説²⁾あるいはいくつかの報告^{3)~4)}としてまとめられている。

p-スチレンスルホン酸ナトリウムと他の水溶性モノマーとの水媒体中での共重合については、Grabiel ら⁵⁾の報告があるが、最近では林ら⁶⁾によって検討されている。又、疎水性モノマーとの共重合について、最近大津ら⁷⁾によってエチレンカーボネートと水との混合溶媒系での詳細な研究成果が発表された。

筆者らは、非水溶媒系での p-スチレンスルホン酸塩と疎水性モノマーとの共重合について興味を持ち、p-スチレンスルホン酸の各種アルキルアミン塩を合成して、これらと疎水性モノマーとの共重合について検討した。

これらの検討結果から、p-スチレンスルホン酸オクチルアミン塩と、スチレン、メタクリル酸メチル、メタ

クリル酸ブチル、アクリル酸ブチルなどとの共重合の結果について報告する。

2. 実験方法

[1] モノマーおよび開始剤

p-スチレンスルホン酸オクチルアミン塩は、p-スチレンスルホン酸ナトリウムとして東洋曹達工業(株)製、商品名「スピノマー NaSS」を用いて合成した。

即ち、p-スチレンスルホン酸ナトリウム 98.5 g を水 701.5 g に溶解した水溶液および試薬オクチルアミン 50.0 g を 3N-HCl, 148 ml ($f=0.96$) で塩酸塩としたのち水 500 ml 中へ各々を滴下して反応させ、生成析出した結晶を遠心脱水したのち減圧乾燥して製造した。得られた p-スチレンスルホン酸オクチルアミン塩は、臭素付加法によるビニル基の定量分析および燃焼法によるイオウの定量分析の結果から、純度は99%以上である事を確認した。

コモノマーであるスチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチルおよび重合開始剤として使用したアソビスイソプロピロニトリル (AIBN) さらには、溶媒として使用したジメチルホルムアミド

(DMF) は、全て試薬特級品をそのまま使用した。

(2) 共重合

共重合反応は、冷却管、温度計、4枚羽根ガラス攪拌棒を付けた 500 ml のセパラブルフラスコを用い、窒素ガス流通下に、80°C で行った。DMF 中のモノマー濃度は、20%とし開始剤 AIBN はモノマーの1%を添加して重合を行った。即ち、p-スチレンスルホン酸オクチルアミン塩 (OASS)、コモノマーおよび DMF を全量 290 g となる様にフラスコに仕込み、窒素ガス流通下で 80°C に昇温した。次いで開始剤 AIBN の 6% DMF 液 10 g を加えて重合を開始した。所定時間の重合ののち 20~50 g をサンプリングして以下の様な方法で分析を行った。

(3) 分析方法

未反応モノマーの分析は、臭素付加法によるビニル基の定量およびガスクロマトグラフによって行った。ポリマー中の組成は、燃焼法によるイオウの定量分析から決定した。

(1) 転化率

初期モノマー濃度およびサンプリング試料中のモノマー量は、臭素付加法によるビニル基の定量分析およびガスクロマトグラフにより求めた。

各々の分析方法は、コモノマーによって使い別けた。即ち、コモノマーが、スチレン、メタクリル酸メチルの場合は、臭素付加法によって全モノマーを定量し、又、ガスクロマトグラフのデータからコモノマー量を定量する事によって、各モノマーの転化率を求めた。コモノマーが、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチルの場合は、試料を50倍容量以上のエチルエーテル中に添加して未反応 OASS を析出分離したのち、湿固形物を酢酸に溶解して、臭素付加法によりビニル基の定量を行って未反応 OASS 量を求めた。この場合も未反応コモノマーは、ガスクロマトグラフによって DMF を内部標準物質として定量し、転化率を求めた。

(2) コポリマーの組成

コポリマー中の OASS とコモノマーの比率は、乾燥したコポリマー中のイオウ量を燃焼法によって定量して求めた。

(3) モノマー反応性比

モノマー反応性比、 r_1 および r_2 は次式に基づいた直線交点法あるいは曲線合致法により求めた。

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[\frac{m_2}{m_1} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} r_1 \right) - 1 \right]$$

M : 仕込モノマー成分

m : ポリマー中のモノマー成分

3. 結果と考察

(1) スチレンとの共重合

Table 1 および Fig. 1 にスチレンとの共重合結果および組成曲線を示した。高転化率における結果についても示したが、モノマーの転化率が高くなると、共重組成は仕込みモノマー組成に近づく。又重合速度に関しては、スチレン量の増加と共に重合速度が低下していくのがわかる。

Table 1 Copolymerization* of p-styrene sulfonic acid octylamine salt and styrene

Styrene in monomer (mol %)	Copolymerization		Styrene in copolymer (mol %)
	time (hrs)	conv. (%)	
20	0.25	12.4	8.0
50	0.25	11.0	34.0
80	0.50	18.0	64.0
20	2.00	50.6	13.0
50	3.50	48.5	40.0
80	24.00	35.0	68.0

*Condition: 20 wt% monomer in DMF
1 phm AIBN as initiator.

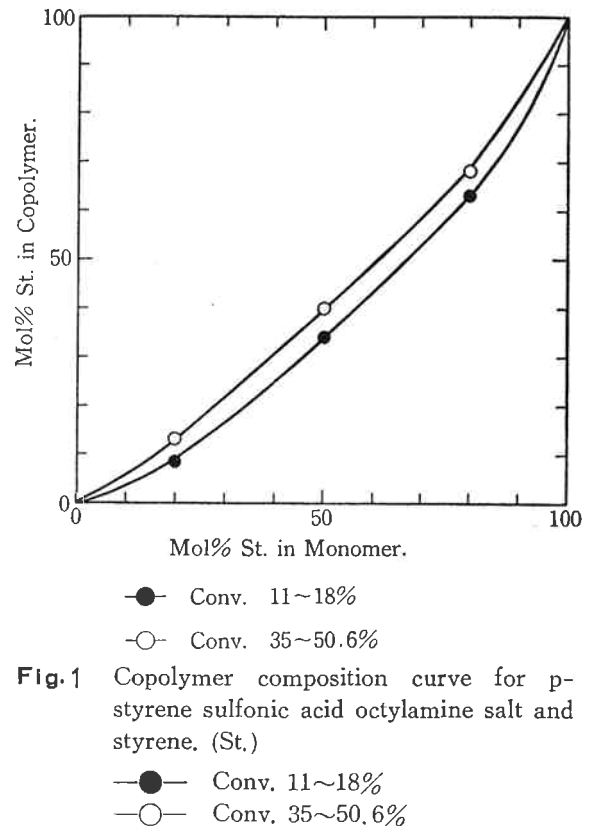


Fig. 1 Copolymer composition curve for p-styrene sulfonic acid octylamine salt and styrene. (St.)

● Conv. 11~18%
○ Conv. 35~50.6%

〔2〕 メタクリル酸メチルとの共重合

Table 2 および **Fig. 2** にメタクリル酸メチルとの共重合結果および組成曲線を示した。

スチレン共重合の場合と同じ傾向を示した。ただ重合速度に関しては、メタクリル酸メチルの方がいくぶん速いようである。

Table 2 Copolymerization* of p-styrenesulfonic acid octylamine salt and methyl methacrylate (MMA)

MMA in monomer (mol %)	Copolymerization		MMA in copolymer (mol %)
	Time (hrs)	Conv. (%)	
20	0.25	11.5	9.0
50	0.25	9.5	35.0
80	0.50	13.9	59.4
20	1.50	48.3	19.0
50	1.50	50.2	41.0
80	2.00	50.5	70.0

※Condition: 20 wt% monomer in DMF.
1 phm AIBN as initiator at 80°C

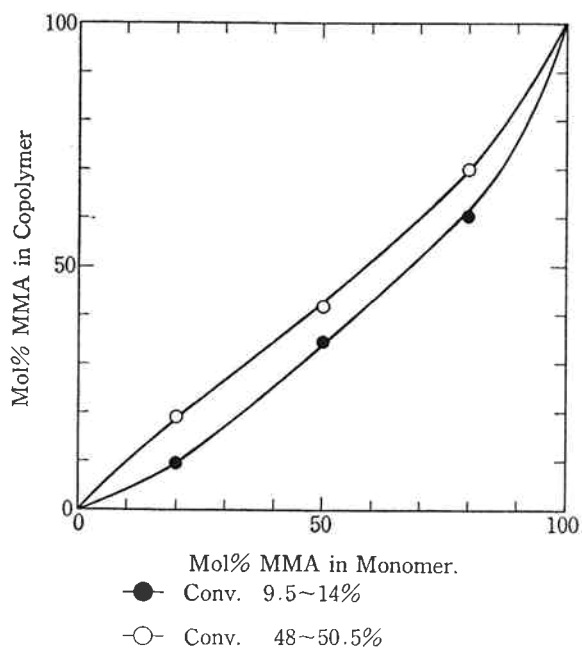


Fig. 2 Copolymer composition curve for p-styrene sulfonic acid octylamine salt and methyl methacrylate. (MMA)

● Conv. 9.5~14%
○ Conv. 48~50.5%

響が重合速度に表れており、スチレン、メタクリル酸メチルに比べ速く、又メタクリル酸メチルに比べ共重合しやすいことがうかがえる。しかし高転化率になるとその差は小さくなり、p-スチレンスルホン酸オクチルアミン塩との共重合においてアルキル鎖長は大きく影響しない事が推察される。

Table 3 Copolymerization* of p-styrene sulfonic acid octylamine salt and n-butyl methacrylate (Bu. MA).

BuMA in monomer (mol %)	Copolymerization		BuMA in copolymer (mol %)
	Time (hrs)	Conv. (%)	
20	0.05	10.0	14.3
50	0.07	10.0	42.5
80	0.10	10.0	74.0
20	0.50	48.0	16.8
50	0.50	48.5	45.0
80	0.50	43.0	76.1

※Condition: 20 wt% monomer in DMF.
1phm AIBN as initiator at 80°C.

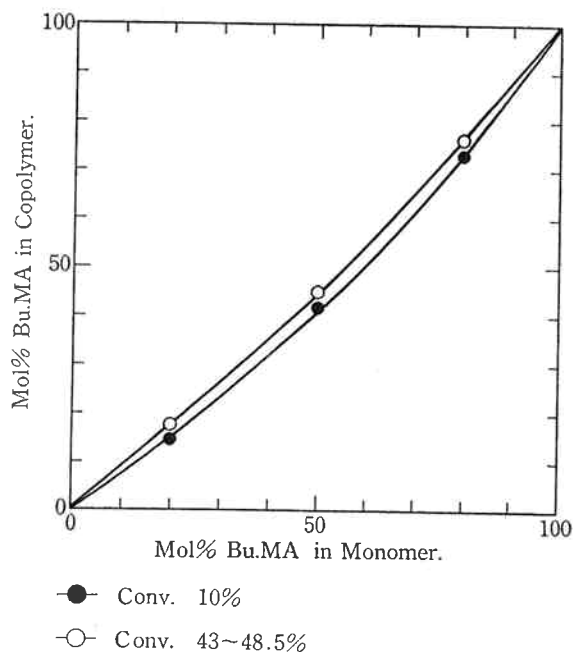


Fig. 3 Copolymer composition curve for p-styrene sulfonic acid octylamine salt and butyl methacrylate. (Bu. MA)

● Conv. 10%
○ Conv. 43~48.5%

〔3〕 メタクリル酸ブチルとの共重合

Table 3 および **Fig. 3** にメタクリル酸ブチルとの共重合結果および組成曲線を示した。アルキル基鎖長の影

〔4〕 アクリル酸ブチルとの共重合

Table 4 および **Fig. 4** にアクリル酸ブチルとの共重合結果および組成曲線を示した。メタクリル酸ブチルに

比べ重合速度も遅く、又共重合性については、アクリル酸ブチルの方が若干入りやすく、高転化率でも差が小さくならない。

Table 4 Copolymerization* of p-styrenesulfonic acid octylamine salt and n-butyl acrylate (Bu. Acr.)

Bu.Acr. in monomer (mol %)	Copolymerization		Bu.Acr. in copolymer. (mol %)
	Time (hrs)	Conv. (%)	
20	0.25	14.6	11.5
50	0.25	16.1	30.0
80	0.50	21.3	58.0
20	1.00	43.2	12.0
50	1.00	42.2	31.0
80	1.50	43.7	63.0

*Condition: 20 wt% monomer in DMF.
1 phm AIBN as initiator at 80°C.

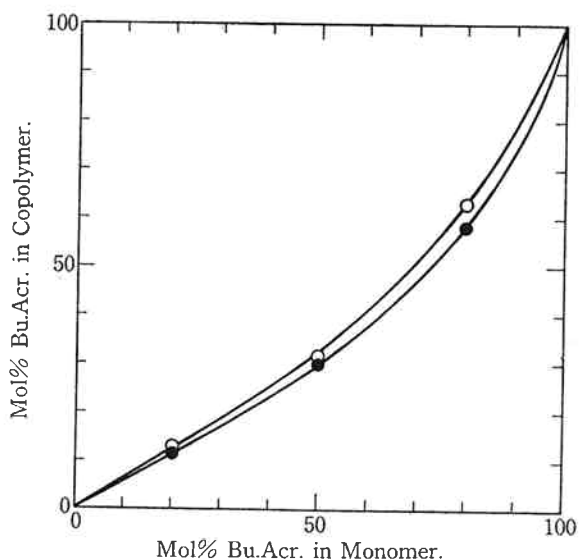


Fig. 4 Copolymer composition curve for p-styrene sulfonic acid octylamine salt and butyl acrylate (Bu. Acr.)

● Conv. 14~21%

○ Conv. 42~44%

● Conv. 14~21%

○ Conv. 42~44%

[5] モノマー反応性比

p-スチレンスルホン酸オクチルアミン塩とスチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチルおよびアクリル酸ブチルとの DMF 中における共重合において、低転化率で得られた共重合組成データの結果から、直線交点法あるいは曲線合致法により求めたモノマー反応性比、

Table 5 Copolymerization parameters
(M₁: p-Styrene sulfonic acid octylamine salt.)

M ₂	r ₁	r ₂
Styrene	2.7±0.1	0.7±0.2
Methyl methacrylate	2.6±0.1	0.6±0.2
Butyl methacrylate.	1.5±0.1	0.7±0.2
Butyl acrylate	2.3±0.1	0.3±0.2

r₁ および r₂ を **Table 5** に示した。

p-スチレンスルホン酸オクチルアミン塩 (OASS) とモノマーとの共重合におけるモノマー反応性能比からみて、OASS の反応性比、r₁ は、モノマーによらず高い。

しかし、Alfrey-Price 式における (r₁·r₂) が、いずれの場合も 1 より大きい事から、同式による共重合パラメーター、Q, e 値の計算は出来ない。

このような実験結果が得られた理由としては、高いモノマー転化率で r₁ および r₂ を求めた事、あるいは重合系が、不均一であった等が考えられるが、これらの点については、さらに調べてみる必要がある。

4. おわりに

p-スチレンスルホン酸オクチルアミン塩と二、三のモノマーとの DMF 中における共重合について述べた。

これらのコポリマーは、適当なアルカリや酸処理によって比較的容易に脱アミン化出来る事から、いくつかの疎水性ポリマー主鎖へのスルホン酸基導入方法として応用出来る事が期待される。

又他の官能基と組合せてポリマー主鎖に異なる官能基を導入する事も可能であろう。

文 献

- 1) R. H. Wiley, N. R. Smith and C. C. Ketterer: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 720 (1954).
- 2) D. A. Kangas: *Functional Monomers, Chapter 4, Sulfonic Acid and Sulfonate Monomers*, (MARCEL DEKKER, INC. New York) (1973).
- 3) 大庭, 他: "高分子加工", **28**(8), 388 (1979).
- 4) R. H. Wiley and W. A. Trinler: *J. Polymer Sci.*, **28**, 163 (1958).
- 5) C. E. Grabiell and D. L. Decker: *J. Polymer Sci.*, **59**, 425 (1962).
- 6) 林, 他: "東洋曹達研究報告" **27**(2), 81 (1983).
- 7) 大津, 圓藤, 岩本: 阪市大, **I**, 第14回中部化学関係学協会支部連合秋期大会講演予稿集 (1983).