

収の吸光度変化を図4に示す。30°C では解離が認められないが、40°C 以上では時間とともに吸光度が増大するのがわかる。フェルダジルを同濃度に溶解した場合は吸光度が 15.3 になるから、~50°C の温度でも開始反応速度の測定は可能である。図5に(II)の解離による着色速度の温度依存性を示す。これより見掛けの解離の活性化エネルギーは 33.8 kcal/mol となる。メタクリル酸メチルの共存下に(II)を熱解離せしめるとフェルダジルの生成による着色は非常に抑制されて、ポリメタクリル酸メチルを生成する。スチレン共存下ではフェルダジルによる着色は認められずポ

リスチレンもほとんど生成しない。これは単量体の存在下ではかごの外に出たシアノイソプロピルラジカルは単量体に付加し、さらにフェルダジルが共存する場合には生長末端ラジカルはほぼ定量的にフェルダジルと結合することを示すものである。

フェルダジルはまた AIBN によるメタクリル酸メチル、アクリロニトリル、塩化ビニルなどの重合も禁止することを別の実験で確かめている。

(1967 年 4 月、日本化学会第 20 年会講演)

塩化ビニルとアクロレインおよびクロトンアルデヒドとの共重合^{*1}

(昭和 42 年 12 月 22 日 受理)

竹本 喜一^{*2}・高橋 昭司^{*3}・井本 稔^{*3}

塩化ビニルとアクロレインおよびクロトンアルデヒドとの共重合を 60°C、主としてテトラヒドロフランを溶媒として検討した。塩化ビニル・アクロレインの共重合ではアクロレインの方が、また塩化ビニル・クロトンアルデヒドの共重合では逆に塩化ビニルの方が共重合体中に導入されやすいこと、また重合速度は前者の場合アクロレイン分率の増すとともに大となるが、後者では逆にクロトンアルデヒド分率の増すとともに小となることが見い出された。

塩化ビニル (M_1) とアクロレイン (M_2) およびクロトンアルデヒド (M_2') との単量体反応性比は 60°C においてそれぞれ $r_1 = 0.04$, $r_2 = 5.40$; $r_1 = 1.93$, $r_2' = 0.02$ ともめられた。塩化ビニル・クロトンアルデヒド共重合体は可溶性でアルデヒド基をふくむので、さらにアミンやフェニルヒドラジンなどとの反応を行なった。

1 緒 言

反応性の基をもつ塩化ビニル (以下 VC と略す) 重合体を合成する目的で、著者らは今までに VC と各種化合物とのラジカル共重合に関する一連の研究を行ってきたが、新たに VC とアクロレインおよびクロトンアルデヒドとの共重合を行ない、アルデヒド基をもつ VC 共重合体の合成を試みた。得られた若干の知見についてここに報告する。なお VC とアクロレインの共重合は今までに研究はみあたらず、また VC とクロトンアルデヒドの共重合については、高圧共重合の記載¹⁾があるに過ぎない。

2 実 験

2.1 試 薬

VC はボンベ入り市販品をカセイソーダ 0.1 N 水溶液および塩化カルシウム管を通して蒸留したのち、さらに水素化カルシウムで脱水したものをを用いた。

アクロレインは市販品を水素化カルシウムで脱水したのち、窒素気流下で蒸留を2度くり返した。bp 52.0°C。クロトンアルデヒドはまず硫酸ナトリウム、ついで水素化カルシウムで脱水し、窒素気流下で2度蒸留した。bp 103.0°C。

開始剤として用いたアゾビスイソブチロニトリル (以下 AIBN

と略す) は、市販品をエタノールより再結晶して使用した。mp 103°C。テトラヒドロフラン (以下 THF と略す) はじめ用いた溶媒は、いずれも常法にしたがって精製した。ヘキサメチレンジアミンなど反応試剤も、すべて常法どおり精製したものをを用いた。

2.2 重合反応

重合はすべてガラス製重合管を用い、散乱光のシャ断下、恒温槽中でふりまぜながら行なった。すなわちまず、重合管に所定量の AIBN と溶媒をとり、これにメスピペットでアクロレインおよびクロトンアルデヒドをはかり入れ、ついで重合管を真空系に接続し固形炭酸・メタノール浴にて冷却しながら十分に排気してのち、所定量の VC を蒸留して仕込み入れ、重合管を溶封した。反応後管内内容を約 10 倍量のメタノール中に投入し、粉末状に得られた共重合体をとり出して減圧乾燥した。共重合体の組成は元素分析により、また塩素については Schöniger 改良法によってもとめた。粘度測定は Ubbelohde の粘度計を用いて THF を溶媒とし、30°C で行なった。

2.3 共重合体の化学反応

共重合体の化学反応は THF を溶媒として行なった。反応後は過剰のメタノール中に内容物を移し沈殿させたのち、それを別、十分に洗浄、乾燥し、さらに THF-メタノール系を用いて再沈殿をくり返した。

3 実験結果および考察

3.1 単量体組成と共重合体組成との関係

VC とアクロレインおよびクロトンアルデヒドとの共重合を 60°C、 2.0×10^{-2} mol/l の AIBN 存在下、ふりまぜ式恒温槽中で行なった。結果は表1および表2のようである。また、単量体中の

*1 本報を「ビニル重合(第 206 報)」とする。前報、井本、竹本、谷本, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 531 (1968)。

*2 Kiichi TAKEMOTO, Miroru IMOTO 大阪市立大学工学部 応用化学教室: 大阪市住吉区杉本町。

*3 Shoji TAKAHASHI セントラル硝子株式会社: 川崎市今福。

1) 井本(立), 小郷, 三谷, 工化, 70, 1217 (1967)。

表 1 塩化ビニルとアクロレイン (AC) との共重合

60°C, THF 中, [AIBN]= 2.0×10^{-2} mol/l, [VC+AC]=7.0 ml

実験番号	単 量 体			反応時間 (hr)	R_p^* (mol/l·sec) ($\times 10^{-6}$)	共 重 合 体				
	VC (mmol) [mol%]	AC (mmol) [mol%]	VC/AC モル比			Cl 含量 (%)	収 率** (%)	VC モル分率 (%)	AC モル分率 (%)	VC/AC モル比
0	105.9 [100.0]	0.0 [0.0]	—	2.0	214	56.5	26.2	100.0	0.0	—
1	95.7 [89.9]	10.8 [10.1]	8.86	34.3	—	—	0	—	—	—
2	84.0 [79.6]	21.5 [20.4]	3.90	34.3	—	—	わずか	—	—	—
3	74.0 [69.5]	32.4 [30.5]	2.31	34.3	—	—	わずか	—	—	—
4	63.9 [59.8]	43.0 [40.2]	1.49	24.2	1.1	11.5	1.6	18.6	81.4	0.23
5	53.8 [50.0]	53.8 [50.0]	1.00	20.2	3.0	8.8	3.6	14.1	85.9	0.16
6	42.0 [39.4]	64.6 [60.6]	0.65	15.0	2.5	6.2	2.3	9.9	90.1	0.11
7	31.9 [29.8]	75.4 [70.2]	0.43	10.0	7.6	4.4	4.9	7.0	93.0	0.08
8	21.9 [20.3]	86.0 [79.7]	0.26	10.0	12.1	2.7	7.8	4.3	95.7	0.05
9	10.1 [9.5]	96.9 [90.5]	0.11	10.0	17.1	1.3	10.4	2.1	97.9	0.02

* R_p は両単量体の減少速度, すなわち $d([M_1]+[M_2])/dt$ を示した.

** 最大反応時間における値.

表 2 塩化ビニルとクロトンアルデヒド (CA) との共重合

60°C, THF 中, [AIBN]= 1.0×10^{-2} mol/l, [VC+CA]=5.0 ml

実験番号	単 量 体			反応時間 (hr)	R_p^* (mol/l·sec) ($\times 10^{-6}$)	共 重 合 体				
	VC (mmol) [mol%]	CA (mmol) [mol%]	VC/CA モル比			Cl 含量 (%)	収 率** (%)	VC モル分率 (%)	CA モル分率 (%)	VC/CA モル比
1'	70.6 [95.0]	3.7 [5.0]	19.10	13.0	21.0	54.9	19.8	96.6	3.4	28.4
2'	67.2 [90.1]	7.4 [9.9]	9.09	17.0	6.9	53.7	8.5	94.9	5.1	18.6
3'	62.2 [84.9]	11.1 [15.1]	5.64	18.0	2.5	51.9	3.2	91.9	8.1	11.3
4'	57.1 [79.2]	14.8 [20.8]	3.86	45.0	0.6	51.1	2.0	90.8	9.2	9.9
5'	53.8 [74.5]	18.5 [25.5]	2.91	45.0	0.4	48.2	1.4	86.9	13.1	6.6
6'	50.4 [70.7]	20.9 [29.3]	2.41	45.0	0.5	46.6	1.8	84.7	15.3	5.5
7'	45.4 [64.9]	24.6 [35.1]	1.85	45.0	0.3	42.2	1.1	80.3	19.7	4.1

* R_p は両単量体の減少速度, すなわち $d([M_1]+[M_2])/dt$ を示す.

** 最大反応時間における値.

VC のモル分率と共重合体中のそれとの関係を図 1 に示した。この結果より, VC とアクロレインの共重合においては共重合体中の VC のモル分率は, 仕込み単量体のそれより常に低い値を示すこと, および一方 VC とクロトンアルデヒドの共重合では逆に VC のモル分率が高く, 共重合体中にクロトンアルデヒドが入りこみにくいことがわかる。

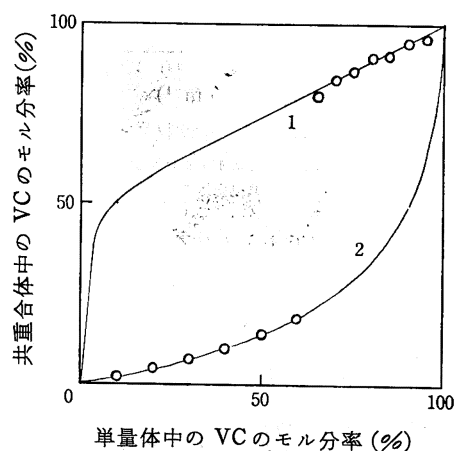


図 1 単量体-共重合体組成曲線

1: 塩化ビニルとクロトンアルデヒドの共重合, 2: 塩化ビニルとアクロレインの共重合, ○: 実測値, —: 計算値

3・2 単量体組成と重合速度との関係

両単量体の全モル濃度を一定とし, それらの組成比を種々変化させ, THF 中, 60°C で重合速度をもとめた。結果を図 2 に示した。いずれの場合にも共重合速度は, VC の単独重合の場合にくらべて小さいが, VC・アクロレイン共重合の場合に単量体中の VC のモル分率が小さいほど重合速度が大きく, VC モル分率の大きい範囲では共重合が進行しないのに反し, VC・クロトンアルデヒド共重合の場合には逆に, VC のモル分率の大きいほど重合速度の大きい結果が得られた。

3・3 単量体反応性比の決定

表 1 および表 2 の結果から Fineman-Ross 法によって各単量体の反応性比の値をもとめた。すなわち, 得られたプロットから最小自乗法によって図 3 および図 4 のように直線を決定し, この直線の傾斜および切片より VC を M_1 とし, アクロレインを M_2 , クロトンアルデヒドを M_2' として

$$r_1 = 0.04, r_2 = 5.40$$

および

$$r_1 = 1.93, r_2' = 0.02$$

の値を得た。これらの値を用いて, 単量体の組成比と共重合体中のそれとを計算した結果を図 1 にあわせて示した。実験値とのよい一致が見られる。

3・4 単量体組成と極限粘度との関係

VC・アクロレイン共重合の場合には,

行なった実験条件下では得られた共重合体は不溶性のため粘度測定を行なうことができなかった。VC・クロトンアルデヒド共重合体の粘度値は表 2 にあわせて示したように, 単量体中のクロトンアルデヒド分率の増加とともに減少することがみられた。共重合と同時に連鎖移動も起こっているものと考えることができよ

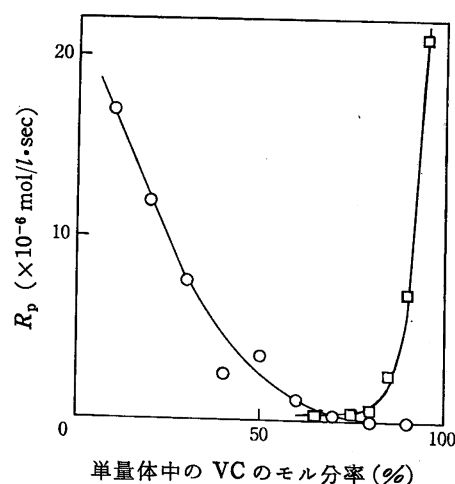


図 2 単量体組成と重合速度の関係

—○—: 塩化ビニルとアクロレインの共重合, —□—: 塩化ビニルとクロトンアルデヒドの共重合

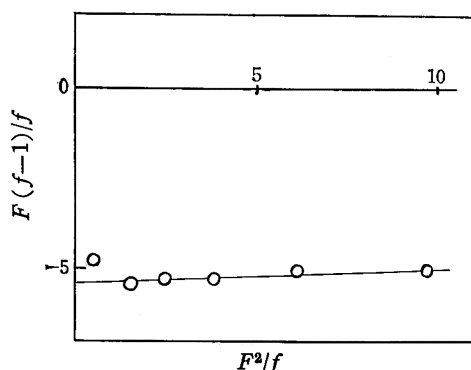


図3 Fineman-Ross 法による塩化ビニルとアクロレインの反応性比の決定

F: 単量体中の [VC]/[AC], f: 共重合体中の [VC]/[AC] モル比

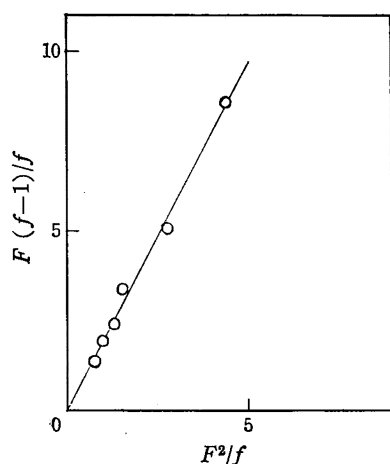


図4 Fineman-Ross 法による塩化ビニルとクロトンアルデヒドの反応性比の決定

F: 単量体中の [VC]/[CA], f: 共重合体中の [VC]/[CA] モル比

う*4。

3・5 共重合におよぼす溶媒の影響

以上の共重合はすべて、THF を溶媒として行なったが、他の種々の溶媒中でも共重合を検討した。結果を表3および表4に示す。いずれの場合にも、溶媒の性質と共重合性との間には一義的な関係を得ることはできなかったが、溶媒の種類に関係なく VC・アクロレインおよび VC・クロトンアルデヒド共重合体では、組成比がまったく逆であって対象的である。

表3 種々の溶媒中における塩化ビニルとアクロレイン (AC) との共重合

(60℃, 10 hr, VC=2.5 ml, AC=2.5 ml, 溶媒=10 ml, [AIBN]= 2.0×10^{-2} mol/l)

溶 媒	重 合 率 (%)	Cl 含量 (%)	共重合体組成 ^{a)}	
			VC モル 分率(%)	AC モル 分率(%)
ベンゼン	2.4	7.9	12.7	87.3
THF	1.8	8.8	14.1	85.9
アセトン	1.9	7.1	10.1	89.9
DMF ^{b)}	わずか	—	—	—
ビリジン, メタノール	0	—	—	—

a) 共重合体はこれらの溶媒に不溶性。

b) ジメチルホルムアミド。

表4 種々の溶媒中における塩化ビニルとクロトンアルデヒド (CA) との共重合

(60℃, 20 hr, VC=4.4 ml, CA=0.6 ml, 溶媒=10 ml, [AIBN]= 1.0×10^{-2} mol/l)

溶 媒	重 合 率 (%)	Cl 含量 (%)	共重合体組成		[η] (dl/g)
			VC モル 分率(%)	CA モル 分率(%)	
なし	14.8	51.2	91.2	8.8	0.11
メタノール	13.1	54.9	97.0	3.0	0.13
ジオキサン	10.7	52.0	92.4	7.6	0.10
トルエン	9.9	52.7	93.4	6.6	0.11
アセトン	8.8	52.9	93.6	6.4	0.13
ベンゼン	8.4	53.7	94.9	5.1	0.12
THF	8.4	53.7	94.9	5.1	0.09
DMF	7.8	52.7	93.4	6.6	0.12
エーテル	7.1	51.9	92.2	7.8	0.09
n-ヘキサン	3.6	50.9	90.6	9.4	0.12
シクロヘキサノン	3.2	52.3	93.0	7.0	0.09
ビリジン	2.7	52.5	93.3	6.7	0.13

3・6 共重合体の性質

VC・アクロレイン共重合体は一般に無色、不透明の粉末として得られるが、VC 分率の高いものはもろく、透明の無定形物質であった。いずれも一般の有機溶媒に不溶である。共重合体の赤外吸収スペクトルを図5に示したが、吸収曲線はラジカル重合で得られるポリアクロレインのそれと²⁾まったく同様で、 1720 cm^{-1} 付近にカルボニル基の吸収が見られ、比較のため同じ図に示した PVC の吸収曲線とはかなり異なることがわかる。

VC・クロトンアルデヒド共重合体も無色粉末で得られたが、共重合体中のクロトンアルデヒド分率の大きいものはわずかに黄色ないし褐色を帯びた。共重合体の溶解性を表5に示したが、共

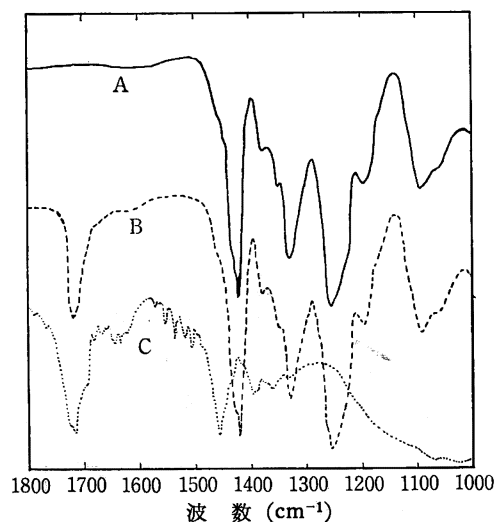


図5 共重合体の赤外吸収スペクトル

A: ポリ塩化ビニル, B: 塩化ビニル・クロトンアルデヒド共重合体
C: 塩化ビニル・アクロレイン共重合体

表5 塩化ビニル・クロトンアルデヒド共重合体の溶解性^{a)}

溶 媒	室温	加温	溶 媒	室温	加温
ジオキサン	s	ss	アセトン	q	q
ニトロベンゼン	s	ss	n-ヘキサン	i	i
シクロヘキサノン	s	ss	ベンゼン	i	q
THF	ss	ss	メタノール	i	i
DMF	s	ss	水	i	i
ビリジン	ss	ss			

a) ss: 易溶, s: 可溶, q: 膨潤, i: 不溶。

*4 得られた [η] の値から PVC についての重合度式が適用できるものと仮定すると, Mayo の式を用いてクロトンアルデヒドへの連鎖移動定数は、 5.24×10^{-2} と算出される。

2) R. C. Schulz, W. Passmann, *Makromol. Chem.*, 60, 139 (1963).

重合体は VC モル分率が大きいため溶解性は PVC に似た傾向を示した。赤外吸収スペクトルは図 5 に見られるように、PVC 自体のそれとほぼ等しく、ただ 1720 cm^{-1} 付近にカルボニル基に基づく強い吸収の存在することが特徴的である。

3.7 共重合体の化学反応

VC・クロトンアルデヒド共重合体は各種溶媒に可溶のため、このものについて若干の化学反応を検討した。用いた共重合体は VC・クロトンアルデヒド組成が 95:5 で、 $[\eta]=0.12$ のものである。

3.7.1 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンとの反応 共重合体 0.20 g を 10 ml の THF に溶かし、これに 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン 0.50 g を塩酸性下、THF 溶液の形で滴加したのち 60°C に 19 時間保った。のち、系を過剰のメタノール中に投入して茶褐色の生成物を得、これをさらに THF を溶媒、メタノールを沈殿剤として再沈殿をくり返して精製した。窒素含量 1.82%。共重合体中に含まれるアルデヒド基について反応率 43.2% であった。赤外吸収スペクトルより 1720 cm^{-1} 付近のカルボニル基の吸収はほとんど消失し、代ってフェニル基、および $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$

NH- 基に基づく強い吸収が 1510 , 1590 および 1610 cm^{-1} 付近に見られた。生成物は高分子ヒドラゾンであると考えられる。

3.7.2 アニリンとの反応 共重合体 0.20 g を 1.0 g のアニリンとともに 10 ml の THF 中に溶解し、 50°C で 5 時間反応させた。生成物は過剰のメタノール中に沈殿させて得られ、さらに THF-メタノール系を用いる再沈殿法によって精製した。生成物は無色粉末で窒素含量 0.23%、赤外吸収スペクトルより、カルボニル基に基づく吸収の消失と、新たに 1500 および 1600 cm^{-1} 付近にフェニル基に基づく吸収がみとめられた。

3.7.3 ヘキサメチレンジアミンとの反応 共重合体 0.50 g を 12.0 mg のヘキサメチレンジアミンとともに 20 ml の THF に溶解し、 50°C に 24 時間保って反応させた。生成物は上記 3.7.2 の反応の場合と同様、THF・メタノール系を用いる再沈殿法によって精製した。無色粉末で窒素含量 0.47%、同じく赤外吸収スペクトルにより、カルボニル基に基づく吸収が消失し、 1650 cm^{-1} 付近に $\text{C}=\text{N}$ 結合に基づくと思われる吸収をみとめた。ただし生成物は THF に可溶で、この条件下で反応させる限り橋かけ化の起こらないことがわかった。

2,2'-アゾビスイソブチロニトリルによる塩化アリルオリゴマーと塩化ビニルの共重合^{*1}

(昭和 42 年 10 月 17 日 受理)

鍵 谷 勤・高山 真一・福井 謙一^{*2}

熱重合により生成する塩化アリルオリゴマーの性質と構造を検討した。このオリゴマーは微黄色粘稠性の樹脂状物質で、ベンゼン、アセトンには溶けたが、メタノール、シクロヘキサンには溶けなかった。また、このオリゴマーは末端にビニル基をもち、その重合度は約 13~20 であることがわかった。このオリゴマーと塩化ビニルの共重合反応を、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを用いて行なった。各モノマーの共重合反応性比は、 r_1 (塩化ビニル)=0.63, r_2 (オリゴマー)=0.33 であった。共重合体の赤外線スペクトルには、ポリ塩化ビニルの吸収とオリゴマーのクロロメチル基の吸収を示した。共重合体の X 線回折は $2\theta=16.8^\circ$ と 24.0° に主なピークを示し、これらの強度はオリゴマー含有量の増加につれて減少した。また、共重合体の融点および示差熱分析の吸熱ピークの位置はオリゴマーの量には無関係に一定であった。

1 緒 言

塩化アリルが、光あるいは熱によって重合し、オリゴマーを生成することについては、すでに Staudinger ら¹⁾によって報告されている。また、桜田ら²⁾は、過酸化ベンゾイルによる塩化アリルの重合を試み、生成したオリゴマーの構造、組成および重合機構などについて詳細に研究している。最近、Leaver ら³⁾は、 γ 線による、塩化アリルのオリゴメライゼーションの生成物についての研究を行ない、末端に二重結合が存在していると推論している。著者らは、特に開始剤を加えない塩化アリルを長時間放置する

と、末端に二重結合を有する低分子量体（以下、オリゴマーと略称する）が生成していることを確かめた。本報告では、このオリゴマーの組成、構造および生成機構について考察し、塩化ビニルとオリゴマーのラジカル共重合を塩化アリル-塩化ビニル系と比較して研究した結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 料

塩化アリル：市販の塩化アリルを粒状の炭酸ナトリウムで乾燥後に精留し、bp $44.5\sim 45.1^\circ\text{C}/760\text{ mmHg}$ のものを用いた。

塩化アリルオリゴマー：上記の精製塩化アリルを、褐色ビン中で約 3 カ月間、室温下に放置中に生成したオリゴマーを試料とした。まず、塩化アリルを常圧蒸留して除き、蒸留残分のオリゴマーを過剰のメタノールで洗浄後、 50°C で真空乾燥した。このようにして得られた塩化アリルオリゴマー（以下 OAC と略記）を共重合のモノマーとして用いた。

塩化ビニル：市販の塩化ビニルを 10% 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄後、硫酸カルシウムで乾燥した。

*1 この報文を「塩化アリルオリゴマーを一成分とする共重合反応 (第 1 報)」とする。

*2 Tsutomu KAGIYA, Shinichi TAKAYAMA, Kenichi FUKUI 京都大学工学部石油化学教室：京都市左京区吉田本町。

1) H. Staudinger, Th. Fleitmann, *Ann.*, 480, 92 (1930).

2) 桜田一郎, 高橋儀作, 高分子化学, 11, 286 (1954).

3) D. Leaver, A. H. Mcquillan, W. Miller, H. W. W. Ehrlich, *J. Chem. Soc.*, 1962, 3331.