

射した場合には、固有粘度の低下はほとんど起こらないことがわかった。したがって常温でポリマーを光分解した場合、酸素がなければこれらのラジカルが直ちに消失して分解の連鎖反応が起こらなくなると思われる。

本研究に当り種々御指導戴いた京大工学部古川淳二教授、三枝

武夫教授、本研究の発表を許可された武田薬品工業株式会社・工業技術研究所・間中次郎所長、化成品技術部長・神沢得之助博士および諸測定に御援助戴いた同社化学研究所第三部の方々に感謝します。

クロトンアルデヒドと種々のビニル化合物との高圧共重合^{*1}

(昭和 42 年 2 月 23 日 受理)

井 本 立 也・小 郷 良 明・三 谷 俱 正^{*2}

クロトンアルデヒドとアクリロニトリル、塩化ビニル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、 α -メチルスチレン、*n*-ブチルビニルエーテルおよびアクリルアミドとのラジカル共重合を 1~1000 kg/cm² の加圧下で行なった。

アクリロニトリルはクロトンアルデヒドとよく共重合し、コポリマーの分子量および全重合速度は、圧力とともに増加するが、Finemann-Ross 法で計算したモノマーの反応比は圧力の影響を受けない。

塩化ビニルおよびアクリル酸メチルはクロトンアルデヒドとわずかに共重合するが、塩化ビニルとクロトンアルデヒドの共重合は圧力によってむしろ抑制される傾向にある。

メタクリル酸メチルはクロトンアルデヒドの存在下では共重合を行わず、単独重合のみを行なう。

酢酸ビニル、 α -メチルスチレン、*n*-ブチルビニルエーテルおよびアクリルアミドはこれらの条件下では共重合も単独重合も行わない。

1 緒 言

クロトンアルデヒドのようなカルボニル基を有する不飽和化合物は、重合可能な二つの異なった部分を有し、これらの化合物の重合反応はきわめて興味深い。しかしクロトンアルデヒドのラジカル重合および共重合については、あまり研究が行なわれておらず、特にラジカル共重合にクロトンアルデヒドを用いた研究はほとんどなされていない。著者らの知るかぎりではわずかにアメリカ特許¹⁾に塩化ビニリデンとの共重合の例があるがその詳細は不明である。著者らは前報²⁾でクロトンアルデヒドとスチレンとの高圧共重合を行ない、そのさい重合速度、分子量および共重合比 r_2 は圧力によって増大するが、 r_1 は圧力によって影響されないことを報告した。本報ではさらに高圧下におけるクロトンアルデヒドの共重合反応を検討するため、アクリロニトリル、塩化ビニル、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、酢酸ビニルなどの数種類のビニル化合物を対称とする共重合反応について研究を行なった。

2 実 験

2.1 モノマー、溶媒、開始剤

クロトンアルデヒド (以下 CA と略す)：水洗後芒硝で 1 昼夜乾燥し、ついで使用直前に 2 回蒸留した。

*1 前報、井本立也、小郷良明、後藤誠司、三谷俱正、工化、69, 1371 (1966)。

*2 Tatsuya IMOTO, Yoshiaki OGO, Tomomasa MITANI 大阪市立大学工学部応用化学教室：大阪市住吉区杉本町。

1) T. Alfrey, Jr., J. Bohrer, H. Mark, "Copolymerization, High Polymer Series"; vol. VIII, Interscience, New York (1952) p. 40.

2) 井本、小郷、後藤、三谷、工化、69, 1371 (1966)。

アクリロニトリル (以下 AN と略す)：5% カセイソーダ水溶液、ついで 5% リン酸で洗浄を行ない、塩化カルシウムで乾燥したものを使用直前に窒素気流中で 2 回減圧蒸留した。

メタクリル酸メチル (以下 MMA と略す)：亜硫酸水素ナトリウム飽和水溶液、5% カセイソーダ水溶液、20% 食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、使用直前に減圧蒸留した。

塩化ビニル (以下 VC と略す)：0.1 N カセイソーダ水溶液、塩化カルシウムを順次通過せしめて洗浄と乾燥を行なった。

酢酸ビニル、 α -メチルスチレン、*n*-ブチルビニルエーテル、アクリル酸メチル (以下それぞれ VAc, α -MS, *n*-BVE, MA と略す)：いずれも市販品をそのまま 2 回精留した。

アクリルアミド (以下 AA と略す)：ベンゼンで再結晶を行なった。

溶媒として使用したベンゼン、ジメチルホルムアミド (以下 DMF と略す)、アセトンおよび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)：いずれも常法に従って精製した。

2.2 実験装置

高圧実験装置および主実験に使用した本体の構造その他についてはすでに詳述した³⁾。反応混合物は硬質ガラス製のスライディング・チューブ、ポリエチレン・チューブ、テフロン・チューブに入れ、加圧には乾燥窒素ガスを用いた。塩化ビニルモノマーは精製したものをドライアイス-メタノール系で冷却し、液化充てんした。また常圧下における実験には容量約 15 ml の封管を使用した。

2.3 実験方法

所定の条件で反応を行なわしめた後、反応物を反応容器より大

3) T. Imoto, K. Aotani, Memoirs of the Faculty of Engineering Osaka City Univ., 6, 209 (1964)。

量の沈殿剤中に投入して反応を停止せしめると同時に、生成物を沈殿させ、沈殿生成物をガラスフィルターで別してその収率を測定し、さらに適当な溶媒と沈殿剤を交互に使用して、再沈殿をくり返してから恒量になるまで乾燥し、生成試料とした。それぞれの実験に使用した溶媒および沈殿剤は下記のとおりである。

CA-AN 系	沈殿剤：メタノール	溶媒：DMF
CA-MMA 系	〃：メタノール	〃：ベンゼン
CA-VC 系	〃：メタノール	〃：アセトン

生成試料については IR スペクトル、粘度測定、N 分析、CH 分析を行なった。

3 結果と考察

3.1 アクリロニトリルとの共重合

3.1.1 単量体組成と共重合組成の関係 CA と AN の単量体仕込みモル比を種々変化させて DMF 中、AIBN の存在下で、60°C で重合を行なった結果を図 1 に、100°C、無触媒、塊状で重合を行なった結果を図 2 に示した。共重合物中の AN モル分率は生成物の N 分析値より含有 AN の量を決定し、それより計算によって求めた。図から明らかなように共重合物中の AN はいずれの場合でも単量体中の AN より高い値を示し、CA モノマーの反応性は AN モノマーのそれに比べて、きわめて小さいことを示しているが、共重合組成に対する圧力の影響は認められない。

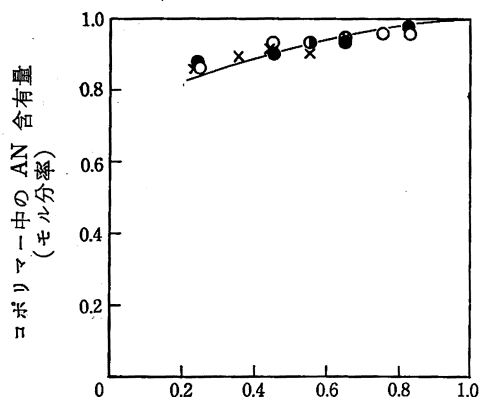


図 1 溶媒、開始剤を用いた場合の共重合組成曲線

—○—: 1000 kg/cm² —●—: 500 kg/cm² —×—: 常圧

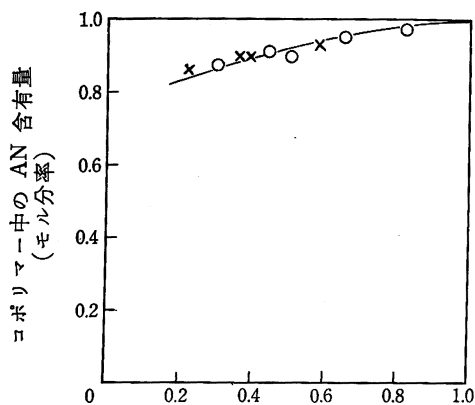


図 2 無触媒、塊状の場合の共重合組成曲線

—○—: 1000 kg/cm² —×—: 常圧

3.1.2 単量体反応性比の決定 図 1 および図 2 の値を用いて、図 3 および図 4 に示すように Finemann-Ross 法により、反応性比を求めた。各点は多少ばらついているけれども 1 本の直線をひくことができ、モノマー 1 を AN、モノマー 2 を CA として、 $r_1=8.0$ 、 $r_2=0$ が図から求められる。

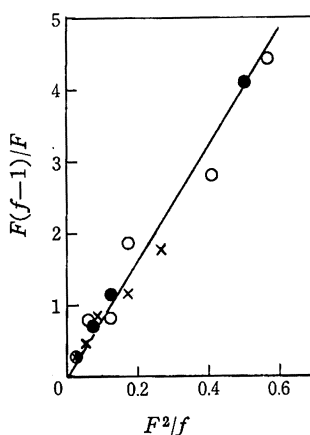


図 3 溶媒、開始剤を用いた場合の Finemann-Ross プロット

—○—: 1000 kg/cm² —×—: 常圧
—●—: 500 kg/cm²

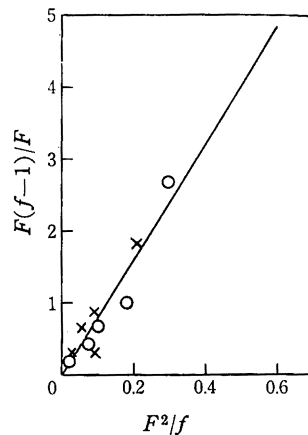


図 4 無触媒、塊状の場合の Finemann-Ross プロット

—○—: 1000 kg/cm² —×—: 常圧

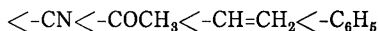
また無触媒塊状重合の場合にも同様にして $r_1=8.0$ 、 $r_2=0$ が求められ、開始剤を用いた場合のそれと一致する。これは無触媒重合の場合でもラジカル機構で重合が進行しているためと考えられる。このようにして求めた r_1 、 r_2 の値より共重合組成曲線を描くと実測値によく一致する (図 1, 2 の曲線)。

先にスチレン (以下 St と略す) と CA の共重合では共重合組成は圧力により変化 (反応性比 r_1 が増加) することを認めたが、CA と AN の共重合では共重合組成に圧力変化は表われなかった。これらの理由の詳細はさらに今後の検討を待たねばならないが、一応次のように推察している。

共重合の挙動に及ぼす化学構造の影響については、(a) 立体効果、(b) 極性効果、(c) 共鳴安定性の三つの面から考慮することが必要であるが、St と AN についてのみ比較する場合、(a) の立体効果は一応考えなくてもよいであろう。置換基が隣接する二重結合の極性に作用すると同様に隣接するラジカルの極性にも作用するとすると、AN が CN- という異常に強い電子吸引基を持っているということから、極性効果と共鳴安定性については (b) の極性効果を第一義的に考える必要がある。実際に著者らは MMA-St の共重合を高圧下で行ない、Alfrey-Price の Q 、 e 値を St を基準として算出し、 Q 値は圧力によって変化しないが e 値はかなり減少する傾向にあることを報告した⁴⁾。しかし CA との共重合の場合、溶媒を使用した場合と使用しない場合とで、まったく同じ共重合組成を示すことから、CA との共重合の場合では、極性効果に対する圧力の影響はほとんど無視してよいであろう。したがって CA と共重合させるモノマーを St から AN に変えた場合、その圧力効果が異なるのは、(c) の共鳴安定性に対する圧力効果が異なるためと考えられる。Walling は安定なラジカルの形成と、モノマーの二重結合の置換基による安定化についてそれぞれの安定化エネルギーを計算し、

4) 浅井, 井本, 日化, 84, 871 (1963).

ラジカルがより大きく共鳴安定化されるモノマーほどその共重合比に対する圧力変化が大きく、 $\text{CH}_2=\text{CHY}$ の置換基 Y について単量体からのラジカルの共鳴安定性の増加は



の順であることを示唆した⁵⁾。Walling は CN—置換基についてはラジカルの共鳴安定化エネルギーの計算を行っていないが、CA-AN 系の共重合でその共重合組成に圧力変化が表われなかったという事実から考えると、AN ラジカルの共鳴安定化エネルギーは St のそれと比べてかなり低い値であろうと考えられる。

3・1・3 全重合速度に及ぼす圧力の影響 全重合速度とモノマー中の AN 含有量および圧力の影響に対する関係を示したのが図 5 および図 6 である。溶媒、開始剤を用いた場合にはこの条件下では誘導期間が表われるので、各時間ごとの重合率を測定し、その関係を作図して求めた。また無触媒塊状重合の場合には、反応時間 1 時間についてのポリマー収率を測定して求めたものである。この場合には誘導期間は表われない。

開始剤を用いた場合には図 5 から明らかなように、モノマー中における AN 含有量の増加によっても、また圧力の増加によっても全重合速度は増大する。

無触媒塊状重合の場合も同様な傾向を示すが AN 含有量約 90

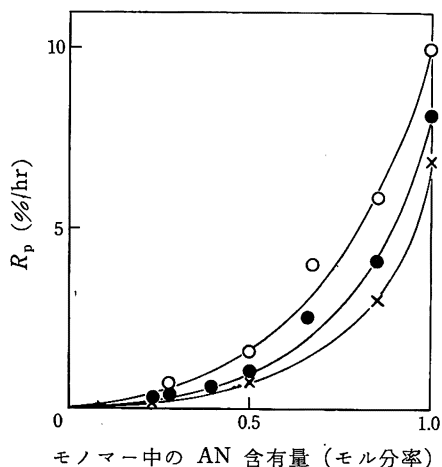


図 5 溶媒、開始剤を用いた場合の全重合速度
—○—: 1000 kg/cm², —●—: 500 kg/cm², —×—: 常圧

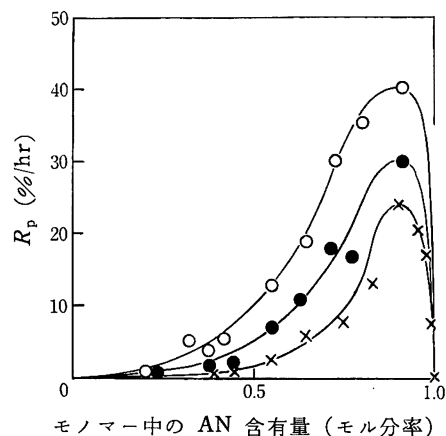


図 6 無触媒、塊状の場合の全重合速度
—○—: 1000 kg/cm², —●—: 500 kg/cm², —×—: 常圧

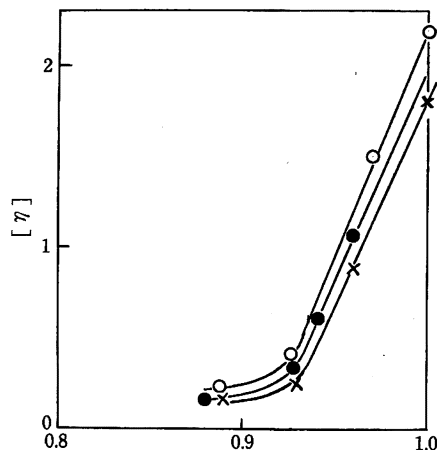
% のところで全重合速度の最大値が表われる。

どちらの場合でも 500 kg/cm² 下では常圧時の約 1.5 倍、1000 kg/cm² 下では常圧時の約 2 倍まで重合反応は促進される。

3・1・4 極限粘度 共重合物の分子量を直接測定することは至難なので、極限粘度を求めることによりその分子量変化の目安とした。

粘度測定は溶媒として DMF, 30°C, ウペローデ粘度計を使用して行なった。

その結果を図 7 に示す。明らかに圧力が高くなるほど、コポリマー中に AN 含有量が増えるほど分子量は高くなる傾向にある。図 5 および図 6 の結果と関連させて考えると、CA は AN と共重合を行なうが、CA の添加によって共重合速度ならびにコポリマーの分子量は減少し、結果として共重合反応に対して抑制作用を有しているといえる。

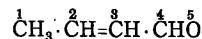


コポリマー中の AN 含有量 (モル分率)

図 7 コポリマーの $[\eta]$ の変化

—○—: 1000 kg/cm², —●—: 500 kg/cm², —×—: 常圧

3・1・5 生成コポリマーの構造 図 8 に示したように生成コポリマーの赤外吸収スペクトルは、AN 単独重合物のそれに比べて 1385 cm⁻¹ に CH_3 , 1720 cm⁻¹ に C=O, 2720 cm⁻¹ に CH にそれぞれ相当する吸収がみられる。CA の化学構造式を、



のように符号をつけて表わすと、2,3 付加, 2,5 付加, 4,5 付加が考えられるが、エーテル結合および C=C 結合がみられないことから St-CA 系で認められたように、この系でも 2,3 付加であり、カルボニル基はポリマー連鎖の側基となっているものと考えられる。これはコポリマーを DMF に溶解し、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを加えてメタノールに沈殿させると、黄色に着色したポリマーが沈殿することからも確かめられた。

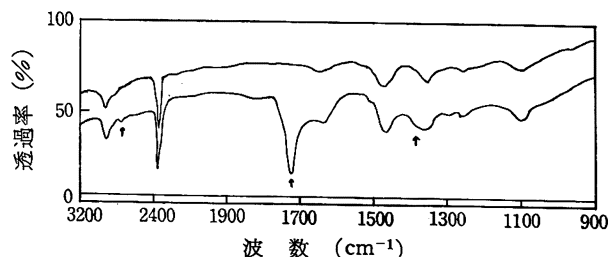


図 8 CA-AN 共重合物の赤外吸収スペクトル

上線: AN 単独重合物 下線: AN-CA 共重合物

5) C. Walling, "Free radicals in solution", Wiley (1957) p. 121.

3・2 塩化ビニルとの共重合

開始剤として AIBN を用い、アセトン溶媒、温度 50°C で行なった実験結果を表 1 に示す。

表 1 CA と VC の共重合

VC (g)	CA (g)	AIBN (g)	圧 力 (kg/cm ²)	時間 (hr)	収 率
3.003	1.612	0.0182	1	2.5	—
6.100	2.514	0.0281	1	4.6	少量の生成物
9.422	1.676	0.0281	1	5.0	少量の生成物
2.778	3.328	0.0281	500	15.0	—
5.069	3.352	0.0281	1000	15.0	—

常圧下では、少量の重合物が得られるが、加圧下ではまったく重合物は得られなかった。常圧下で得られた重合物の赤外吸収スペクトルは、図 9 のようにあきらかに CA の吸収を示している。

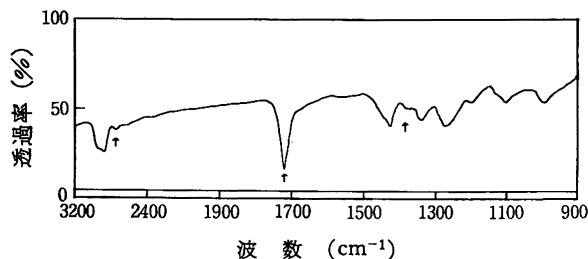
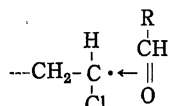


図 9 CA-VC 共重合物の赤外吸収スペクトル

Georgieff は CA の存在下で VC の重合を行ない、CA が非常に強い禁止剤として作用することを報告し⁶⁾、また Burleigh らは種々のアルデヒド中で VC の重合を行ない、次式のような π -コンプレックスの生成を指摘している⁷⁾。



加圧下ではコンプレックスの生成が促進され、重合反応がますます抑制されるものと推察される。

3・3 メタクリル酸メチルおよびアクリル酸メチルとの共重合

開始剤として AIBN を用い、ベンゼン溶媒、温度 60°C で行なった。1000 kg/cm² の加圧下で反応せしめた場合の、生成物の CH 分析の結果より求めた生成物中の MMA および MA 含有量を表 2 に示した。

表 2 の結果と、生成物の赤外吸収スペクトルが MMA 単独重

表 2 CA と MMA および MA との共重合

モノマー中の MMA (mol 分率)	生成物中の MMA (wt %)
0.340	100.7
0.436	100.3
0.162	99.1
0.752	100.5
0.874	99.7
モノマー中の MA (mol 分率)	生成物中の MA (wt %)
0.485	97.25
0.651	98.55

合物のそれに比べてまったく相違がみられないことから、MMA は CA と以上の高圧下でも共重合を行なわないと結論される。また MA は表 2 からわずかながら共重合を行なうと考えられるが、MMA が CA と共重合を行なわないのに MA が共重合を行なうのは MMA のもつ α -メチル基と CA のもつ β -メチル基との反発あるいは立体障害のためにラジカルが CA モノマーに付加しにくく、これらの障害を解消するためにはさらに高い圧力を必要とするためであろう。

3・4 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、*n*-ブチルビニルエーテル、アクリルアミドとの共重合

これらはいずれも CA 存在下では単独重合物も共重合物も得られなかった。

酢酸ビニルについて高山は CA 濃度の低い範囲で VAc の重合を行ない、CA は禁止剤として働き、1 個の PVAc 分子当たり末端に 1 個の CA を含み、CA はクロトニルラジカルとなって安定化していると結論している⁸⁾。これらはモノマー反応性の低い α -MSt, *n*-BVE, AA にもあてはまると思われる。

4 結 論

以上の結果を先に報告した CA-St 系の共重合の結果とあわせて、その圧力効果を要約したものが表 3 である。

表 3 クロトンアルデヒドとさまざまなビニル化合物との共重合におよぼす圧力の影響

モノマー	共 重 合	単独重合	共重合組成
スチレン	+	—	+
アクリロニトリル	+	—	—
塩化ビニル	わずかに —	—	—
アクリル酸メチル	わずかに +	—	—
メタクリル酸メチル	—	+	—
酢酸ビニル	—	—	—
α -メチルスチレン	—	—	—
<i>n</i> -ブチルビニルエーテル	—	—	—
アクリルアミド	—	—	—

クロトンアルデヒドを用いた共重合反応では、よく共重合を行なうモノマーはスチレンとアクリロニトリルであり、スチレンの場合には加圧によって重合速度および生成物の分子量は増加し、しかも共重合組成は圧力によって変わる。

アクリロニトリルとの共重合では、重合速度および生成物の分子量には圧力効果が認められるが、共重合組成に対する圧力の影響はない。

わずかに共重合を行なうものは塩化ビニルとアクリル酸メチルである。塩化ビニルとの共重合の場合、圧力は逆に重合を抑制する方向に表われる。

メタクリル酸メチルは、クロトンアルデヒドの存在下では共重合を行わず単独重合のみを行なう。

酢酸ビニル、 α -メチルスチレン、*n*-ブチルビニルエーテル、アクリルアミドは共重合も単独重合も行なわない。

(昭和 41 年 10 月、第 8 回高圧討論会講演)

6) K.K.Georgieff, *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 2213(1964).

7) P.H.Burleigh et al., *J. Polymer Sci.*, 54, 31 (1961).

8) 高山剛三, 高分子化学, 15, 117 (1958).