

図 1 エチレンの吸収

—○—:  $\text{Et}_3\text{Ga}-\text{TiCl}_4$ , —△—:  $\text{Et}_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$ ,  
—●—:  $\text{Et}_2\text{AlBr}-\text{TiCl}_4$

容量 200 ml のオートクレーブ中、 $25^\circ\text{C}$  で  $25.0\text{ kg/cm}^2$  に加圧したエチレンを、それぞれ  $\text{R}_3\text{Ga}$  0.011 mol と  $\text{TiCl}_4$  0.012 mol の組合せを使って重合させた結果を次の表 1 に示す。

表中、反応時間の 8 時間が経過した後、いずれの実験の場合で

表 1 モル比 1:1.2 のトリアルキルガリウム- $\text{TiCl}_4$  によるエチレンの重合

触媒 ( $\text{R}_3\text{Ga}-\text{TiCl}_4$ ) (R)	反応温度 ( $^\circ\text{C}$ )	反応させた時間 (hr)	ポリエチレン		
			収量 (g)	融点 ( $^\circ\text{C}$ )	分子量 10,000
Me	25	8	25.6	128~130	6.9
Et	25	8	0.9	131~134	12.8
Et	80	8	0.9	133~136	10.3
n-Pr	25	8	28.0	129~131	13.0

もオートクレーブの残圧は約  $5\text{ kg/cm}^2$  ( $25^\circ\text{C}$ ) 以上を示した。

触媒活性を、できたポリエチレンの収量から決めると、3 種のトリアルキルガリウムでは、その順序が  $n\text{-Pr} > \text{Me} \gg \text{Et}$  となる。Ludlum らの行なった  $\text{R}_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$  によるエチレン重合について、モル比  $\text{R}_3\text{Al}/\text{TiCl}_4 < 4$  では、活性順序は  $i\text{-Bu}_3\text{Al} > \text{Et}_3\text{Al}$ ,  $\text{R}_3\text{Al}/\text{TiCl}_4 > 5$  では  $i\text{-Bu}_3\text{Al} < \text{Et}_3\text{Al}$  となり、アルキル基の差異による活性度の大きな差がない<sup>7)</sup>。 $\text{R}_3\text{Ga}$  は  $\text{R}_3\text{Al}$  に並行的な活性を示していないことが推定される。生成物ポリエチレンの分子量は、アルキルガリウムの種類によって異なっており、アルキルアルミニウム系触媒による重合体の分子量が 30 万を超えることと大きな差があることがわかった<sup>8)</sup>。

8) K. Ziegler, H. Martin, *Makromol. Chem.*, 18~19, 186 (1956).

## 塩化ビニルと $N$ -(4-置換フェニル)マレイミドとの共重合<sup>\*1</sup>

(昭和 44 年 10 月 15 日 受理)

大塚三千夫<sup>\*2</sup>・松岡公明<sup>\*2</sup>・竹本喜一<sup>\*3</sup>・井本 稔<sup>\*2</sup>

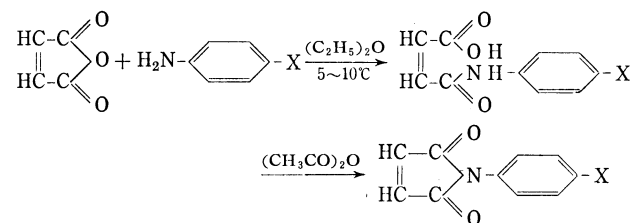
### 1 緒 言

$N$ -(4-置換フェニル)マレイミドの重合および共重合に関しては、Cubbon のラジカルおよびアニオン重合に関するもの<sup>1)</sup>、山口らのシアン化ナトリウムを触媒としてのアニオン重合に関する研究<sup>2)</sup>、山田らの酢酸ビニル、メタクリル酸メチルおよびスチレンとの共重合における反応性を検討したもの<sup>3,4)</sup>、Ivanov らの放射線による重合およびグラフト重合に関するもの<sup>5)</sup>、また Barton らのジビニルエーテルとの共重合における反応性を検討した報告<sup>6)</sup>があり、さらに ICI 社の種々のビニルモノマーとの共重合に関する一連の特許<sup>7)</sup>があるが、特に塩化ビニルとの共重合に関し

ては軟化点が向上すると言う同社の特許<sup>8)</sup>がみられるに過ぎない。著者らは、さきに塩化ビニル (VC) と  $N$ - $n$ -アルキルマレイミドとの共重合につき報告<sup>9)</sup>したが、今回あらたに VC と  $N$ -(4-メチルフェニル)マレイミド ( $\text{CH}_3\text{-PMI}$ )、 $N$ -フェニルマレイミド ( $\text{PMI}$ )、 $N$ -(4-クロルフェニル)マレイミド ( $\text{Cl-PMI}$ )、および  $N$ -(4-カルボキシエチルフェニル)マレイミド ( $\text{COOC}_2\text{H}_5\text{-PMI}$ ) との共重合性を検討し、若干の知見を得たので報告する。

### 2 実験方法

$N$ -(4-置換フェニル)マレイミドは次の方法<sup>10)</sup>で合成し、生成物をベンゼン-エチルエーテルよりの再結晶をくり返したものを使用した。



\*1 本報を「ビニル重合(第 252 報)」とする。前報は田中教士、竹本喜一、井本 稔, *Polymer J.*, 投稿中。

\*2 Michio OTSUKA, Kimiaki MATSUOKA, Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部応用化学科: 大阪市住吉区杉本町。

\*3 Kiichi TAKEMOTO 大阪大学工学部石油化学科: 大阪府吹田市山田上。

1) R. C. P. Cubbon, *Polymer*, 6, 419 (1965).

2) 山口, 大岩, 箕浦, 工化, 70, 1960 (1967).

3) 山田, 高瀬, 高分子化学, 23, 348 (1966).

4) 山田, 高瀬, 三島, 高分子化学, 24, 326 (1967).

5) V. S. Ivanov, M. Mamtszak, Yu. V. Medvedev, L. K. Levando, *Vysokomolekul. Soedin.*, 7, 193 (1965).

6) J. M. Barton, G. B. Butler, E. C. Chapin, *J. Polymer Sci.*, A, 3, 501 (1965).

7) E. Nield, J. B. Rose, B. P., 1077956.

8) E. Nield, J. B. Rose, B. P., 1062872.

9) 大塚, 松岡, 竹本, 井本, 工化, 72, 2505 (1969).

10) M. P. Cava et al., "Organic Syntheses", Vol. 41, 93.

また封管による溶液重合および懸濁重合は、いずれも前報<sup>9)</sup>にしたがった。

### 3 実験結果および考察

VC と *N*-(4-置換フェニル)マレイミドとの共重合において単量体仕込み組成の変化が共重合体組成におよぼす影響を検討した結果を表1に示した。

共重合体中の VC は単量体中のそれよりも常に低い値を示した。また Fineman-Ross 法により、*N*-(4-置換フェニル)マレイミドの相対反応性比を求め、さらに VC の  $Q=0.044$ ,  $e=0.2$  としてそれぞれのマレイミドの  $Q$ ,  $e$  値を計算し表2にまとめて示した。

表1 VC と *N*-(4-置換フェニル)マレイミドとの共重合  
アゾビスイソブチロニトリル 0.14 mmol, ベンゼン 15 ml, 60°C, 重合時間 30 min

単 量 体		重合収率 (%)	共 重 合 体		
VC (mmol)	<i>N</i> -(4-置換フェ ニル) マレイミ ド (mmol)		Cl (%)	VC (mol%)	[η] (dl/g)
CH <sub>3</sub> -PMI					
30.3	3.4	4.7	11.9	44.3	0.11
27.0	6.8	4.0	9.2	36.6	0.15
23.6	10.1	4.4	6.2	27.0	0.18
20.2	13.5	3.4	4.7	21.1	0.19
16.9	16.9	3.2	3.1	14.9	0.19
13.5	20.2	4.5	2.7	13.0	0.22
PMI					
30.3	3.4	6.1	13.3	45.8	0.16
27.0	6.7	7.4	9.9	36.8	0.17
23.6	10.1	8.6	7.2	28.5	0.26
20.2	13.5	8.7	5.5	22.8	0.30
16.9	16.9	8.7	4.3	18.6	0.32
13.5	20.2	5.7	2.7	12.1	0.32
Cl-PMI					
30.3	3.4	5.8	25.2	46.1	0.13
27.0	6.8	7.6	23.8	40.5	0.16
23.6	10.1	6.7	21.3	28.3	0.22
20.2	13.5	5.3	20.4	23.3	0.22
16.9	16.9	5.2	19.6	18.5	0.22
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -PMI					
30.3	3.3	8.4	10.7	47.8	0.14
27.0	6.7	10.3	8.7	41.5	0.19
23.6	10.1	5.3	6.2	32.2	0.19
20.2	13.5	3.4	4.2	23.8	0.20
16.9	16.9	3.5	3.3	19.6	0.21
13.5	20.2	3.2	2.4	14.7	0.22

表2 VC と *N*-(4-置換フェニル)マレイミドとの共重合における単量体反応性比と  $Q$ ,  $e$  値

(M <sub>1</sub> )	((M <sub>2</sub> )=VC)			
	$r_1$	$r_2$	$Q$ (文献値) <sup>4)</sup>	$e$ (文献値) <sup>4)</sup>
CH <sub>3</sub> -PMI	4.37	0.03	2.0 (1.17)	1.6 (1.38)
PMI	3.82	0.03	2.0 (1.18)	1.7 (1.51)
Cl-PMI	3.60	0.03	2.0 (1.15)	1.7 (1.70)
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -PMI	3.30	0.05	1.2 (1.11)	1.5 (1.83)

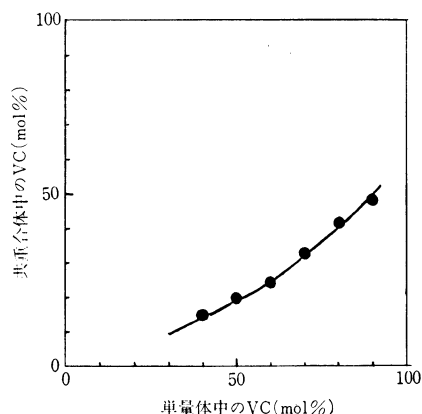


図1 VC と COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-PMI との共重合における単量体-共重合体組成曲線

●：実験値，—：計算値

表3 VC-PMI共重合体の物性

アゾビス 2,4-ジメチルバレロニトリル 0.05 g, H<sub>2</sub>O 300 ml, 60°C, ポリビニルアルコール 0.25 g, ラウリル酸モノソルビタンエステル 0.25 g

単量体		重合時間 (hr)	重合収率 (%)	共重合体			
VC (mol)	PMI (mol)			VC (mol%)	$[\eta]$ (dl/g)	溶融流出速度 (ml/sec)	柔軟温度 (°C)
2.21	0	6	56	100	0.89	$1.4 \times 10^{-3}$	72
2.21	0.03	10	57	98	0.63	$1.4 \times 10^{-3}$	74
2.21	0.06	10	42	94	0.55	$1.3 \times 10^{-3}$	74
2.21	0.09	10	29	85	0.52	$1.1 \times 10^{-3}$	76

VC と *N*-(4-置換フェニル)マレイミドとの共重合では、共重合体中にマレイミドは CH<sub>3</sub>-PMI > PMI > Cl-PMI > COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-PMI の順で入り込みやすいことが認められた。ただし、マレイミドの置換基と  $1/r_2$  値との間にはっきりした関係は得られなかった。また一例として、 $r_1$ ,  $r_2$  の値を用いて VC-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-PMI の共重合における単量体反応性比から、共重合体組成比を計算した結果を図1に実線で示した。実験値とよい一致がみられる。共重合体は VC 特有の赤外吸収スペクトルのほかに 1710 cm<sup>-1</sup> にマレイミド特有の吸収を示し、また VC の組成の大きいものは無色の粉末として得られるが、*N*-(4-置換フェニル)マレイミドの組成割合の増加につれ次第に褐色を帯びてくる。溶解性は例えば VC-PMI 共重合体はシクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、アセトン、ベンゼンに可溶で、エチルエーテル、メタノールに不溶である。

特に VC と PMI との懸濁重合体について物性を検討した結果を重合条件とともに表3に示した。実験範囲内の組成では硬度、引張り強さ、衝撃強さの値はポリ塩化ビニルの値にほとんど近いが、柔軟温度は PMI の組成割合の増加とともにやや向上する。一方、溶融流出速度は若干減少するのがみられた。