

図 8 赤外吸収スペクトル

酸 1 ml を触媒に用いて 60°C で 4 時間反応を行なった。系にホルムアルデヒドを加えると同時に、分散していた共重合体は塊状となり、反応は不均一系で行なわれた。得られた共重合体は、水および一般の有機溶媒には不溶であるが、その赤外吸収スペクトルを図 8 の (B) に示した。これによると、第一級アミドのみに見られる N-H の変角振動に基づく  $1620\text{ cm}^{-1}$  の吸収が消失し、新しく第二級アミドの N-H の変角振動が  $1530\text{ cm}^{-1}$  に現われ、さらにメチロール基に基づく吸収が新しく  $1065\text{ cm}^{-1}$  に見られることから、共重合体中の窒素にメチロール基の付加していることがわかる。

### 3・8・2 Hofmann 反応

a) 水を溶媒とした時: —— 共重合体を水 20 ml にかきまぜ

ながら溶解し、室温でこれに次亜塩素酸ナトリウム 9% 溶液 20 ml を徐々に加えると、盛んに発泡し、発熱しながら反応が進行するとともに、生成物が析出沈殿してくる。

生成物の塩素含量は 5.16% であり、原料のそれが 3.31% であることからみて、ビニルアミン単位構造を与える主反応は、97% 進行したこととなるが、Mullier<sup>4)</sup> らが指摘したような、カルボキシル基およびラクタムの生成は、赤外吸収スペクトルからは、はっきり認めることはできなかった。

b) 水-メタノールを溶媒とした時: —— 共重合体をメタノール 20 ml に懸濁分散させて、a) と同一条件で反応を行なった。生成物は灰白色で、その塩素含量は 4.3% となり、これからビニルアミンを生成する主反応のみが進行したと考えると、反応率は 62% となり、a) の均一系の場合に比し、かなり反応性の低いことが考えられる。

3・8・3 その他の反応 系に 10 N の硫酸 6.5 ml を加え、封管中で 60°C、4 時間反応を行なった結果、生成物は透明ゲル状となり、このものはいずれの溶媒にも溶解せず、また微粉末とならないために、赤外吸収スペクトルを測定できなかった。また硫酸の代りに 10 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いた時も、淡黄色の固いゴム状物質を生成した。

またヨウ化メチルの 1.94 ml を使用して 60°C、4 時間反応を行なって 4 級化を試みたが、生成する淡黄色粉末の赤外吸収スペクトルは、原料の共重合体と同じで、用いた条件下では、4 級化の進行を確認することができなかった。

4) M. Mullier, G. Smets, *J. Polymer Sci.*, 23, 915(1957).

## 塩化ビニルと 4-ビニルピリジンおよび 2-メチル-1-ビニルイミダゾールとの共重合<sup>\*1</sup>

(昭和 40 年 7 月 9 日 受理)

松 岡 公 明・大塚三千夫・竹 本 喜 一・井 本 稔<sup>\*2</sup>

塩化ビニルと 4-ビニルピリジンおよび 2-メチル-1-ビニルイミダゾールとの共重合を、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤とし、主としてベンゼン中、40~70°C の温度範囲で行なった。その結果、共重合体中の塩化ビニルのモル比は、仕込み単量体中の塩化ビニルのモル比よりもつねに低い値を示し、また重合速度は単量体中の塩化ビニルのモル比の増加につれて減少し、温度および溶媒の種類によっても影響されることをみとめた。

また各単量体の反応性比は、ベンゼン中、60°C において 4-ビニルピリジン ( $M_1$ ) と、塩化ビニル ( $M_2$ ) の場合は  $r_1=23.4$ ,  $r_2=0.02$ , また 2-メチル-1-ビニルイミダゾール ( $M_1$ ) と塩化ビニル ( $M_2$ ) の場合には  $r_1=2.13$ ,  $r_2=0.22$  ともとめられ、これより  $Q$ ,  $e$  値は 4-ビニルピリジンについて  $Q=1.91$ ,  $e=-0.51$ , 2-メチル-1-ビニルイミダゾールについて  $Q=0.16$ ,  $e=-0.91$  と得られた。

## 1 緒 言

含窒素異節環化合物の重合の研究はひろく行なわれ、4-ビニルピリジン (以下 VP と略す) および 2-メチル-1-ビニルイミダゾール (以下 MVI と略す) についても若干の研究がなされてい

るが、主として応用的見地からの検討に関するものが多く、重合性、共重合性についてのくわしい検討は MVI についてわずかに村橋らの報告がみられるにすぎない<sup>1)</sup>。著者らは、ここで今までほとんど研究が行なわれていない塩化ビニル (以下 VC と略す) と VP および MVI との共重合をとりあげ、アゾビスイソブチロニトリル (以下 AIBN と略す) を開始剤として、種々の条件下で共重合を行なうとともに、生成共重合体の性質を検討し、若干の知見を得たので、ここに報告する。

1) 村橋, 野桜, 梅原, 小畑, 高分子化学, 21, 625 (1964).

<sup>\*1</sup> 本報を「ビニル重合 (第 130 報)」とする。前報は近藤, 山田, 竹本, 井本, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 投稿中。

<sup>\*2</sup> Kimiaki MATSUOKA, Michio OTSUKA, Kiichi TAKEMOTO, Minoru 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。

## 2 実験方法

### 2.1 試薬

VC は市販品 (ポンペ入り) を 0.1N 硝酸銀水溶液, 0.1N カセイソーダ水溶液を通したのち, カセイソーダ・塩化カルシウムの層を通して脱水したものを, さらに水素化カルシウムで処理し蒸留して使用した。VP は市販品を使用直前に窒素気流下で光を遮断して蒸留し, 64.5~66°C/15 mmHg の留分を食塩・氷浴で冷却しながら捕集し, これをベンゼンに溶解して一定濃度となし, 計算量を使用した。MVI は東邦レーヨン (株) 製のものを窒素気流下で光を遮断しながら蒸留し, 64.2~65.8°C/5 mmHg の留分をメタノール・固体炭酸浴で冷却して捕集し, この一定量をベンゼンに溶解して一定濃度とし, 必要量をピペットにより使用した。

開始剤, 溶媒の精製は前報<sup>2)</sup>と同様の方法にしたがった。

### 2.2 重合反応

前報<sup>2)</sup>にのべた方法にしたがって所定量の VP および MVI のベンゼン溶液, 開始剤および溶媒を約 30 ml の封管中に仕込み, 窒素置換ののち, 規定量の VC を蒸留によって仕込み, 減圧密封してふりまぜ下に重合を行なった。溶媒として使用したベンゼンは, 両モノマー濃度の和が 4.1 mol/l になるよう系に加えた。また生成共重合体は系にほとんど溶解しないので, 重合の進行とともに管壁に付着してきた。生成した共重合体は過剰の石油エーテルを沈殿剤として精製し, 減圧乾燥した。

共重合体の塩素含量の測定には Schöniger のフラスコ燃焼法を用いて行ない, 組成を決定した。また極限粘度値は水を溶媒と

し, Ubbelohde の粘度計を用いて  $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$  で測定した。赤外吸収スペクトル分析は KBr 錠剤法によった。

### 2.3 共重合体の反応

2.2 の方法によって合成した共重合体 3 g (VC 3.6 mol%, VP 96.4 mol%, および VC 33.5 mol%, MVI 66.5% 組成のもの) を精秤し, 封管中でメタノール 15 ml を加えて溶解または懸濁させたのち, ヨウ化メチル 4 ml を加え酸素除去下に密封し,  $85^\circ\text{C}$  で 6 時間ふりまぜながら反応を行なった。生成物はメタノールで十分洗浄したのち減圧乾燥した。

## 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

まず VC と VP, および VC と MVI の単量体仕込みモル比を種々変化させ, AIBN の存在下,  $60^\circ\text{C}$  で重合を行なった。生成共重合体はすでにのべた方法によって処理して組成を決定し, 単量体および共重合体組成の関係を検討した。結果を表 1 および表 2 に, また単量体・共重合体組成曲線を図 1 に示した。この図から VP, MVI いずれの場合にも, 共重合体中の VC のモル分率は単量体中の VC のモル分率よりもつねに低い値を示し, その傾向は VP の方がいじむるしい。また VC と VP との共重合において単量体の組成と生成共重合体の極限粘度値との関係を図 2 に示した。VC の混入割合の増加とともに極限粘度値が低下していくことがみられる。

### 3.2 単量体組成と重合速度との関係

VC と VP, および VC と MVI それぞれの系で両単量体のモル組成を種々変化させ, AIBN を開始剤としてベンゼン中,  $60^\circ\text{C}$

表 1 塩化ビニルと 4-ビニルピリジンの共重合  
( $60^\circ\text{C}$ , ベンゼン中,  $[\text{AIBN}] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ )

單 量 体			重合時間 (hr)	重合率 (%)	$R_p^*$ (mol/l·sec) ( $\times 10^{-5}$ )	共 重 合 体					外 観
VC ml (mmol)	VP g (mmol)	[VC]/[VP] mol 比				Cl 含量 (%)	V C (mol%)	V P (mol%)	[VC]/[VP] mol 比		
4.8 (80.9)	0	$\infty$	1.0	4.09	5.4	—	100.0	0	$\infty$	微黄色粉末	
4.3 (72.4)	0.828 (7.9)	9.20	19	7.97	0.4	11.9	31.0	69.0	0.45	淡橙赤色粉末	
3.8 (64.0)	1.695 (16.1)	3.97	10	7.94	0.8	4.3	12.0	88.0	0.14	淡橙赤色粉末	
3.1 (52.2)	2.522 (24.0)	2.18	7	8.71	1.2	2.8	7.9	92.1	0.09	橙赤色粉末	
2.9 (48.9)	3.350 (31.9)	1.53	6	8.88	1.5	2.0	5.7	94.3	0.06	橙赤色粉末	
2.4 (40.4)	4.217 (40.1)	1.01	5	9.25	2.0	1.5	4.3	95.7	0.04	橙赤色粉末	
1.9 (32.0)	5.044 (48.0)	0.67	4	9.60	2.7	1.4	4.2	95.8	0.04	橙赤色粉末	
1.4 (23.6)	5.872 (55.9)	0.42	3	7.73	3.0	0.9	2.8	97.2	0.03	橙赤色粉末	
0.9 (15.2)	6.739 (64.1)	0.24	3	9.56	3.9	1.0	2.9	97.1	0.03	橙赤色粉末	
0.5 (8.4)	7.566 (72.0)	0.12	2	7.30	4.7	1.5	4.3	95.7	0.04	橙赤色粉末	
0	8.406 (80.0)	0	10	39.2	5.1	—	0	100.0	0	橙赤色粉末	

\*  $R_p$  は両単量体の減少速度, すなわち  $d([\text{VC}] + [\text{VP}])/dt$  を示した。なおこの値は全重合率を時間で割った値を示す。

表 2 塩化ビニルと 2-メチル-1-ビニルイミダゾールの共重合  
( $60^\circ\text{C}$ , ベンゼン中,  $[\text{AIBN}] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ )

単 量 体			重合時間 (hr)	重合率 (%)	$R_p^*$ (mol/l·sec) ( $\times 10^{-5}$ )	共 重 合 体					外 観
VC ml (mmol)	MVI g (mmol)	[VC]/[MVI] mol 比				Cl 含量 (%)	V C (mol%)	MVI (mol%)	[VC]/[MVI] mol 比		
4.8 (80.9)	0	$\infty$	1.0	4.09	5.4	—	100.0	0	$\infty$	無色粉末	
4.3 (72.4)	0.872 (8.1)	8.99	3.5	10.24	3.4	34.4	72.7	27.3	2.66	黄色粉末	
3.8 (64.0)	1.717 (15.9)	4.03	3.0	9.83	3.7	24.8	57.3	42.7	1.34	淡黄色粉末	
3.1 (52.2)	2.588 (23.9)	2.46	1.5	5.43	4.2	16.3	41.0	59.0	0.69	淡黄色粉末	
2.9 (48.9)	3.460 (32.0)	1.53	0.8 <sub>3</sub>	5.22	7.2	13.1	34.2	65.8	0.52	微黄色粉末	
2.4 (40.4)	4.331 (40.1)	1.01	0.8 <sub>3</sub>	7.06	10.1	11.7	31.1	68.9	0.45	無色粉末	
1.9 (32.0)	5.176 (47.9)	0.67	0.6 <sub>7</sub>	7.04	12.6	7.4	20.5	79.5	0.26	無色粉末	
1.4 (23.6)	6.048 (55.9)	0.42	—	—	—	6.6	18.6	81.4	0.23	無色粉末	
0.9 (15.2)	6.919 (64.0)	0.24	0.5	7.75	20.0	6.4	17.9	82.1	0.22	無色粉末	
0.5 (8.4)	7.791 (72.0)	0.12	—	—	—	2.9	8.6	91.4	0.09	無色粉末	
0	8.636 (79.9)	0	0.5	19.85	51.8	—	0	100.0	0	無色粉末	

\*  $R_p$  は両単量体の減少速度, すなわち  $d([\text{VC}] + [\text{MVI}])/dt$  を示した。なおこの値は全重合率を時間で割った値を示した。

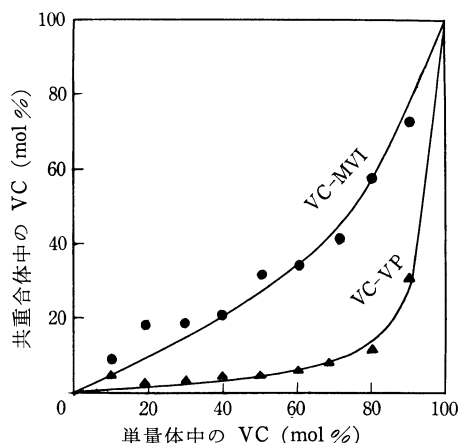


図 1 単量体組成と共重合体組成との関係  
ただし ●: VC-MVI, ▲: VC-VP(実測値), —: 計算値

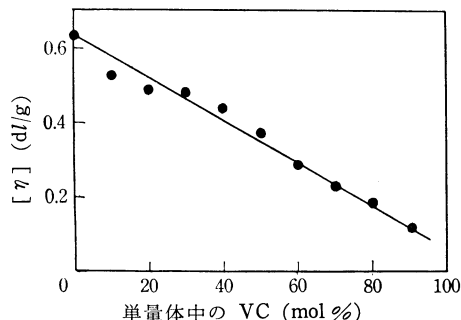


図 2 VC と VP との共重合: 単量体組成と生成共重合体の極限粘度値との関係

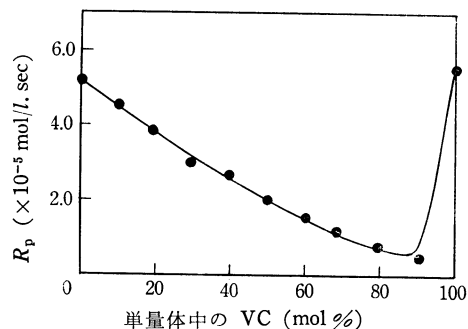


図 3 単量体組成と重合速度との関係  
VC と VP の共重合 (60°C, ベンゼン中, [AIBN]=1×10⁻² mol/l)

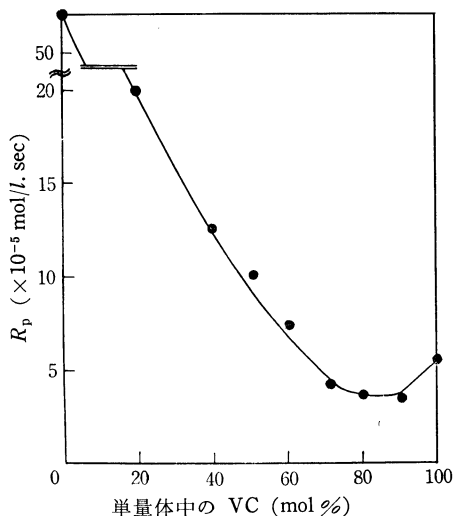


図 4 単量体組成と重合速度との関係  
VC と MVI の共重合 (60°C, ベンゼン中, [AIBN]=1×10⁻² mol/l)

°C で共重合を行ない, それぞれの場合の重合速度をもとめて結果を図 3 および図 4 に示した。単量体中の VC のモル分率の増加につれて, 重合速度は低下するが, この傾向は MVI の場合の方がいじりしい。

### 3.3 単量体反応性比の決定

表 1 および表 2 の値を用いて Finemann-Ross 法により各単量体の反応性比をもとめた。すなわち得られたプロットから, 図 5 および図 6 のように直線を決定し, その直線の勾配および切片より

VC(M<sub>2</sub>) と VP(M<sub>1</sub>) との共重合では

$$r_1 = 23.4, r_2 = 0.02$$

VC(M<sub>2</sub>) と MVI(M<sub>1</sub>) との共重合では  $r_1 = 2.13, r_2 = 0.32$  の値がそれぞれ得られた。またこれらの値を用いて単量体組成比から共重合体の組成比を計算し, その結果を図 1 に, あわせて実線で示した。実測値との間により一致がみられる。さらにこれらの値から  $Q, e$  値をもとめて

$$\text{VP について} \quad Q = 1.91, e = -0.51$$

$$\text{MVI について} \quad Q = 0.16, e = -0.91$$

の値が得られた\*3。

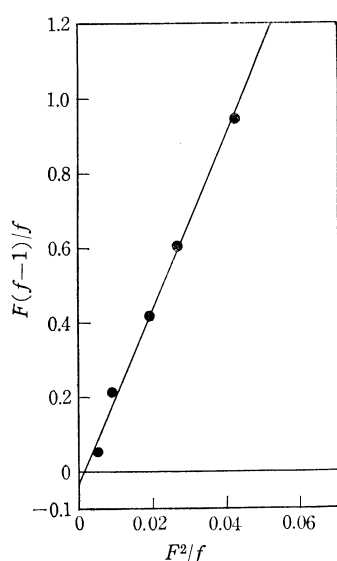


図 5 Fineman-Ross 法による反応性比の決定; VC と VP の共重合

(ただし  $F$ : 単量体中の [VP]/[VC] のモル比,  $f$ : 共重合体中の [VP]/[VC] のモル比)

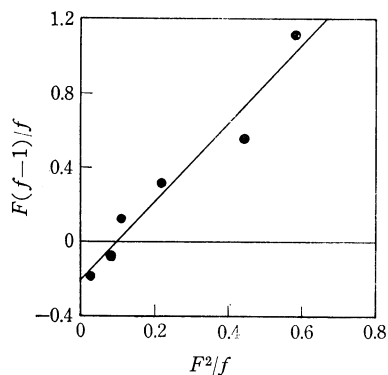


図 6 Fineman-Ross 法による反応性比の決定; VC と MVI の共重合

(ただし  $F$ : 単量体中の [MVI]/[VC] のモル比,  $f$ : 共重合体中の [MVI]/[VC] のモル比)

### 3.4 反応温度と重合初速度との関係

[VC]/[VP] および [VC]/[MVI] の単量体モル比がいずれも 50/50 のものについて 40~70°C の範囲で重合を行ない, 反応時間と収率との関係をもとめて図 7 および図 8 に示した。これらの結果からみかけの活性化エネルギーは, 図 9 に示したそれぞれの直線の勾配から VC と VP の共重合については 26.9 kcal/mol,

\*3 ただし VC の  $Q, e$  値はそれぞれ 0.044, および 0.2 とした。

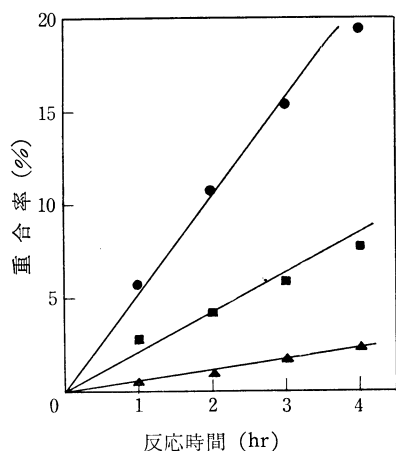


図7 反応温度と重合速度との関係；VC と VP の共重合  
ただし ●：70℃，■：60℃，▲：50℃  $[\text{VC}]/[\text{VP}]=50/50$ ，  
ベンゼン中， $[\text{AIBN}]=1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

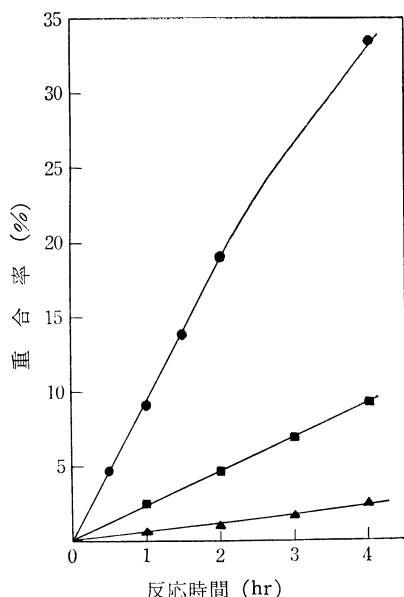


図8 反応温度と重合速度との関係；VC と MVI の共重合  
ただし ●：60℃，■：50℃，▲：40℃  $[\text{VC}]/[\text{MVI}]=50/50$   
ベンゼン中， $[\text{AIBN}]=1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

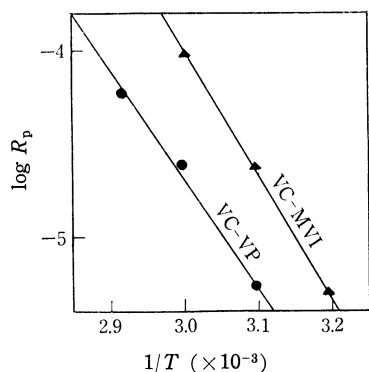


図9 活性化エネルギーの決定

また VC と MVI との共重合については  $30.7 \text{ kcal/mol}$  と得られた。

### 3.5 重合率と共重合体組成との関係

$[\text{VC}]/[\text{VP}]$  および  $[\text{VC}]/[\text{MVI}]$  の単量体モル比がいずれも

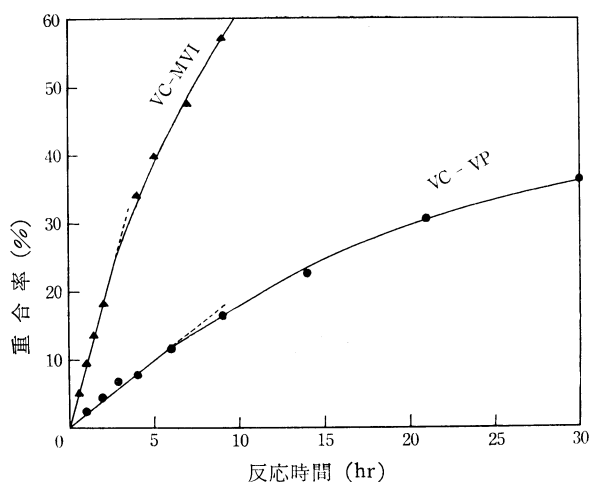


図10 反応時間-重合率曲線  
 $[\text{VC}]/[\text{VP}]$  または  $[\text{VC}]/[\text{MVI}]=50/50$ ，60℃，  
ベンゼン中， $[\text{AIBN}]=1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

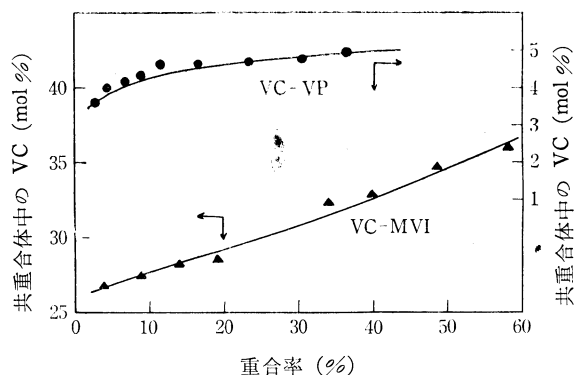


図11 重合率と共重合体組成との関係  
 $[\text{VC}]/[\text{VP}]$  または  $[\text{VC}]/[\text{MVI}]=50/50$ ，60℃，  
ベンゼン中， $[\text{AIBN}]=1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

50/50 のものについて長時間重合させた場合の変化率・反応時間曲線を図10に示した。また同時に生成する共重合体の組成と重合率との関係を図11に示した。これらの図から重合率が20%以上では、反応時間とともに変化率・時間曲線が直線からはずれて低下してくること、また VP および MVI はいずれの場合にも、重合率の増加とともに共重合体中の VC 組成は増加し、その傾向は MVI の場合の方がいちじるしいことがわかる。

### 3.6 共重合におよぼす溶媒の効果

以上の共重合はすべてベンゼン中で行なったが、つぎにその他

表3 種々の溶媒中における塩化ビニルと  
4-ビニルピリジンの共重合  
(60℃， $[\text{AIBN}]=1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ )

溶 媒	透光 定数	反応 時間 (hr)	収率 (%)	共 重 合 体			$[\eta]$ (dl/g)	外 観
				Cl 含量 (%)	VC mol (%)	VP mol (%)		
テトラヒドロフラン	1.68	4	8.95	1.5	4.5	95.5	0.44	橙赤色粉末
ル-ヘキサン	1.89	3	7.94	1.6	4.5	95.5	—*	微黄色粉末
シクロヘキサン	2.02	3	8.74	1.9	5.6	94.4	—*	淡黄色粉末
ジオキサン	2.21	4	11.85	1.5	4.4	95.6	0.67	黄色粉末
ベンゼン	2.28	4	7.66	1.5	4.3	96.7	0.37	橙赤色粉末
トルエン	2.38	4	7.17	1.5	4.4	95.6	0.87	淡橙赤色粉末
o-キシレン	2.57	3	10.19	1.4	4.0	96.0	1.41	淡橙赤色粉末
エーテル	4.33	3	14.20	1.0	2.8	97.2	—*	極微黄色粉末
アセトン	20.7	4	9.27	1.3	3.7	96.3	0.40	淡橙赤色粉末

\* メタノールに懸濁するのみで完全には溶解しない。

表 4 種々の溶媒中における塩化ビニルと 2-メチル-1-ビニルイミダゾールの共重合  
(60°C, [AIBN]= $1 \times 10^{-2}$  mol/l)

溶 媒	透電 定数	反応 時間 (hr)	共 重 合 体				外 観
			収率 (%)	Cl 含量 (%)	VC (mol%)	MVI (mol%)	
テトラヒドロフラン	1.68	1	10.83	10.7	29.0	71.0	無色粉末
n-ヘキサン	1.89	1	6.31	5.9	17.8	82.2	微黄色
シクロヘキサン	2.02	1	11.58	7.0	30.7	69.3	無色粉末
ジオキサン	2.21	1	8.54	11.6	23.5	76.5	無色粉末
ベンゼン	2.28	1	6.27	9.8	26.9	73.1	無色粉末
トルエン	2.38	1	7.71	9.5	21.4	78.6	微黄色
o-キシレン	2.57	1	8.25	9.8	22.7	77.3	微黄色
エーテル	4.33	1	11.14	7.4	29.7	70.3	無色
アセトン	20.7	1	11.65	9.3	30.9	69.1	微黄色

の種々の溶媒中, 60°C において共重合を行ない, 結果を表 3 および表 4 に示した。用いた [VC]/[VP] および [VC]/[MVI] の単量体モル比はいずれも 50/50 である。

これらの結果から, いずれの場合にも溶媒の透電定数との間には, 一義的な関係は見出されないが, いままでと同じく<sup>3)</sup> VC と MVI との共重合の場合, 環状エーテルあるいはアセトン溶媒中では重合速度は大きい。またこれらの溶媒中で生成する共重合体中の VC 組成は, ほかの場合にくらべて大きい傾向がみられた。

### 3.7 共重合体の性質

VC と MVI との共重合体は無色の粉末であるが VC 組成の大きなほど黄色を帯びてくるのに対し, VC と VP との共重合体は一般に鮮明な橙赤色を呈した。いずれも強い吸湿性である。

表 5 共重合体の溶解性\*

溶 媒	VC-VP 共重合体	VC-MVI 共重合体	溶 媒	VC-VP 共重合体	VC-MVI 共重合体
メタノール	s	ps	エーテル	i	ps
テトラヒドロフラン	ps	sw	アセトン	ps	i
ジオキサン	ps	sw	水	ps	ps
ベンゼン	i	sw	シクロヘキサノン	s	sw
石油エーテル	i	i	ニトロベンゼン	s	i
n-ヘキサン	i	i	テトラクロルエタン	s	
ジメチルホルムアミド	s	ps			

\* s: 溶解, ps: 部分溶解, sw: 膨潤, i: 不溶性

3) 松岡, 竹本, 井本, 工化, 69, 134 (1966).

VC と VP の共重合体は表 5 に示したように二, 三の溶媒に溶解するが, VC と MVI との共重合体はアルカリ水溶液に溶解するだけである。

共重合体の赤外吸収スペクトルを図 12 に示した。1600, 1500 および 1000  $\text{cm}^{-1}$  付近にピリジン環特有の吸収が, また 1640, 1500 および 1130  $\text{cm}^{-1}$  付近にイミダゾール環特有の吸収がみられるほか, 680  $\text{cm}^{-1}$  にいずれも VC の C-Cl にもとづく吸収がみられる。

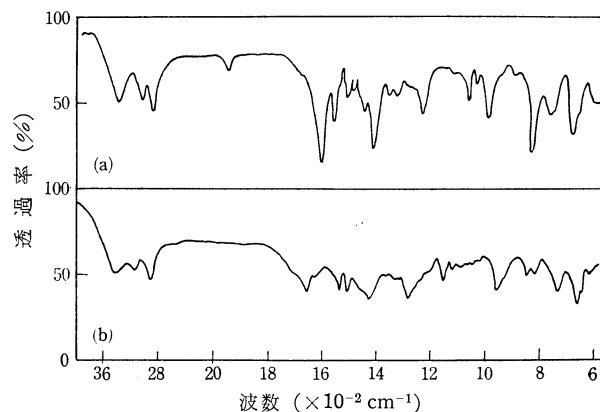


図 12 共重合体の赤外吸収スペクトル  
(a): VC と VP の共重合体 (b): VC と MVI の共重合体

### 3.8 共重合体の四級化

2.3 で述べた方法にしたがってヨウ化メチルによる共重合体の四級化を, 85°C で 6 時間反応させて行なった。生成物は濃黄色, かつ一般の有機溶媒には溶解しない。おそらく副反応によって橋かけ化を起こしたものと考えられる。また, 赤外吸収スペクトルは, VC と VP との共重合体では四級化によってピリジン環特有の吸収は消失し, あらたに, 第四アンモニウム塩にもとづく, 1660  $\text{cm}^{-1}$  の吸収があらわれることがみられた。また MVI との共重合体の場合にもイミダゾール環特有の吸収は消失, または減少するとともに 1650, 1520 および 3440  $\text{cm}^{-1}$  の吸収があらたに強くあらわれ, 反応の進行がみとめられた。