

塩化ビニルと *N*-メチロールアクリルアミドとの共重合^{*1}

(昭和40年7月9日受理)

松岡 公明・竹本 喜一・井本 稔^{*2}

塩化ビニル (M_2) と *N*-メチロールアクリルアミド (M_1) 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て種々の条件下で検討した結果、単量体中の塩化ビニルのモル分率が低下するにしたがって、重合速度は急激に上昇するが、共重合体中の塩化ビニルのモル分率は、いちじるしく低下することをみとめた。60°C ジオキサン中で得られた単量体反応性比の値は、 $r_1=23.5$, $r_2=0$ であった。また、重合速度は温度の上昇により、いちじるしく増加するとともに、溶媒の種類によっても影響をうけることが見出された。さらに共重合体について縮合およびエーテル化反応を試み、生成物を赤外吸収スペクトルおよび元素分析によって検討した。

1 緒 言

N-メチロールアクリルアミド (以下 MAA と略す) は重合性のビニル基と、縮合性のメチロール基をもつモノマーとして、その共重合によって反応性高分子を合成することは、興味のある問題と考えられるが、いままでに Essig¹⁾ および鴨川²⁾ らのアクリル酸およびアクリル酸エステルとの共重合の研究のほか、エチレンとの共重合による特許³⁾ と、ジオレフィンおよびビニル化合物との三元共重合による、自己キユア性重合体の製造に関する特許⁴⁾ があるに過ぎず、共重合の基礎実験は、ほとんど行なわれていない。

著者らは、塩化ビニル (以下 VC と略す) の共重合の研究の一環として VC と MAA との共重合を、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、種々の条件下で行ない、その相対反応性比を決定するとともに、生成共重合体の化学反応を試みて若干の知見を得たのでここに報告する。

2 実験方法

2.1 試 薬

VC は市販品 (ボンベ入り) を前報⁵⁾ にしたがって硝酸銀水溶液、水酸化ナトリウム溶液を通したのち、乾燥して蒸留した。

MAA は綜研化学社製で融点 65°C、メチロール化率 97.2%、遊離のホルマリンが 0.08% のものを使用した。

開始剤として用いた AIBN は前報にしたがって処理し、融点 103.5°C のものを用いた。また、溶媒として用いたメタノール、ベンゼン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、ジオキサン、*o*-キシレン、テトラヒドロフラン、アセトン、エーテルおよびトルオールは、常法通り処理して使用した。

また共重合体の反応に使用した 10 N 硫酸および水酸化ナトリウム水溶液は、いずれも試薬特級品を無イオン水にて希釈して規定の濃度とし、ブタノールは市販品を蒸留して使用した。

2.2 重合反応

重合は前報に述べた方法にしたがい、容量約 30 ml の封管中、

^{*1} 本報を「ビニル重合 (第131報)」とする。前報は、松岡、大塚、竹本、井本、工化、69, 137 (1966)。

^{*2} Kimiaki MATSUOKA, 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。

1) H. J. Essig, Brit. P., 874, 168.

2) 鴨川、村瀬、関谷、工化、63, 1631 (1960)。

3) 日特、昭 39-24,705.

4) 日特、昭 38-1,241.

5) 松岡、竹本、井本、工化、68, 1135 (1965)。

両単量体濃度の和が 3.7 mol/l になるよう溶媒を加え、窒素置換下、所定の温度で一定時間行なった。重合体は、過剰のメタノールを用いて沈殿させ、また得られた共重合体は、Schöniger のフラスコ燃焼法を改良して塩素を定量し、組成を決定した。

2.3 共重合体の反応

約 30 ml の封管に、2.2 の方法によって合成した共重合体 (組成; VC=17.7 mol%, MAA=82.3 mol%) の 1 g を精秤し、これに 10 ml のジオキサンを加えて十分懸濁させ、さらに約 5 当量の試薬を加えて、メタノール-固体炭酸浴にて冷却後、窒素置換を行なってから減圧溶封し、所定温度の恒温槽中にてふりまぜながら反応を行なった。

また、エーテル化反応の場合には、100 ml のナス型フラスコにブタノール 20 ml を採り、共重合体を懸濁させたのち、さらに 5 ml のベンゼンを加えて加熱し、生成する水をベンゼンと共沸除去した。

いずれの場合にも、反応終了後、生成物を多量のメタノール中へ投入して析出した沈殿をロ別し、40°C、10 mmHg で乾燥し、分析および赤外吸収スペクトルの測定に用いた。

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 MAA との仕込みモル比を種々変化させて共重合を行ない、生成する共重合体の組成との関係を調べた結果を表 1 に示した。

なお、MAA のモル分率が増加するにつれて、MAA が溶媒に溶解し難くなり、完全に均一系において重合を行なうことができ

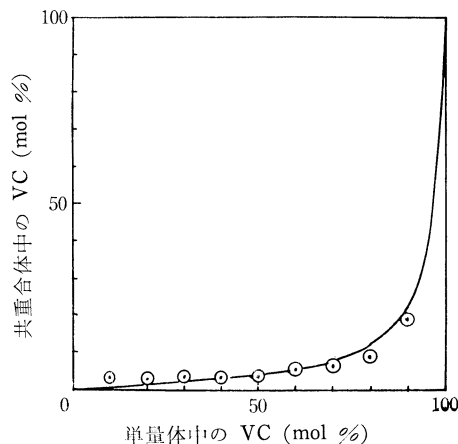


図 1 単量体-共重合体組成曲線
(40°C, ジオキサン中, $[AIBN]=10^{-2}$ mol/l)

なかった。

また、単量体中の 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。

この図から仕込み単量体中の VC のモル分率が減少するにつれて、共重合体中の VC のモル分率は急激に低下し、共重合体中に入り込む VC は極めてわずかなことがわかる。

3.2 単量体組成と重合速度との関係

VC および MAA のモル数の和が一定 (50 mmol) になるようにして、両単量体の組成比を種々変化させ、AIBN の濃度を 10^{-2} mol/l として、 40°C にて重合を行ない、重合収率が 10% 以下になるように抑えて、それぞれの場合の重合初速度をもとめて、結果を図 2 に示した。この図から、単量体中の VC のモル数が増加するにつれて、重合初速度が次第に低下してくることがわかる。

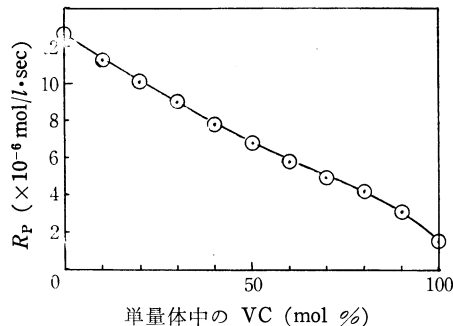


図 2 単量体組成と重合初速度との関係
(40°C , ジオキサン中, $[\text{AIBN}] = 10^{-2}$ mol/l)

3.3 反応性比の決定

表 1 の値を用いて、Fineman-Ross 法により各単量体の相対反応性比をもとめた。得られたプロットから図 3 のように直線を決定し、その直線の勾配および切片より MAA を M_1 , VC を M_2 として

$$r_1 = 23.5 \quad r_2 = 0$$

なる値が得られた。この値は VC とアクリルアミド (M_1) との共重合の $r_1 = 19.6$, $r_2 = 0$ と比べると、 r_1 はかなり大きくなっていることがわかる。

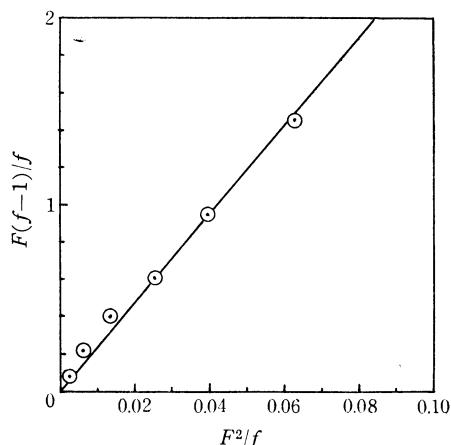


図 3 Fineman-Ross プロット

表 1 VC と MAA との共重合

(40°C , ジオキサン中, $[\text{AIBN}] = 10^{-2}$ mol/l)

単 量 体			重合 時間 (hr)	R_p^* ($\times 10^{-6}$ mol/l·sec)	重合率 (%)	共 重 合 体			
VC ml (mmol)	MAA g (mmol)	$[\text{VC}]/$ $[\text{MAA}]$ mol 比				塩素 含量 (%)	VC (mol%)	MAA (mol%)	$[\text{VC}]/$ $[\text{MAA}]$ mol 比
3.0 (50.6)	0	∞	6.0	16.0	8.9 ₀	—	100.0	0	∞
2.7 (45.5)	0.506 (5.0)	9.10	2.5	21.4	7.5 ₃	7.2	19.1	80.9	0.24
2.4 (40.5)	1.011 (10.0)	4.05	2.5	31.0	10.1 ₀	3.4	9.3	90.7	0.10
2.1 (35.4)	1.517 (15.0)	2.36	2.0	38.7	9.8 ₀	2.5	6.8	93.2	0.07
1.8 (30.4)	2.022 (20.0)	1.52	2.0	47.7	11.6 ₀	2.1	5.8	94.2	0.06
1.5 (25.4)	2.528 (25.0)	1.02	1.5	57.6	10.2 ₁	1.4	3.9	96.1	0.04
1.2 (20.2)	3.033 (30.0)	0.67	1.5	68.7	11.7 ₈	1.0	2.8	97.2	0.03
0.9 (15.2)	3.539 (35.0)	0.43	1.0	81.9	9.0 ₂	1.1	3.0	97.0	0.03
0.6 (10.1)	4.044 (40.0)	0.25	1.0	94.0	10.0 ₃	0.9	2.5	97.5	0.03
0.3 (5.1)	4.550 (45.0)	0.11	1.0	107.0	11.0 ₅	1.0	3.0	97.0	0.03
0	5.055 (50.0)	0	1.0	123.5	12.4 ₈	—	—	—	—

* $d(\text{VC} + \text{MAA})/dt$

これらの値を用いて、単量体組成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。実験値とよく一致しているのが見られる。

3.4 重合温度と重合速度との関係

つぎに両単量体のモル組成 $[\text{VC}]/[\text{MAA}] = 80/20$ のものを選び、AIBN の濃度を 10^{-2} mol/l にたもって、 30 , 40 , 50°C で共重合を行ない、一定時間ごとに試料を取り出してその重量を測定し、反応時間と重合率との関係を図 4 に示した。

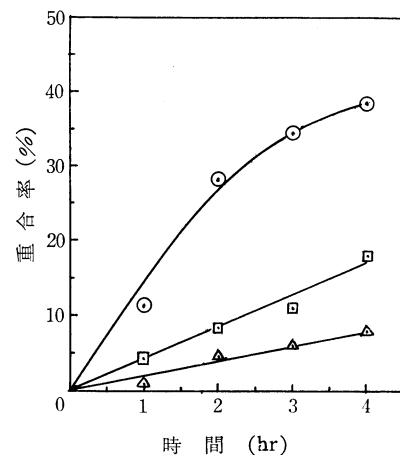


図 4 重合温度と重合率との関係
—○—: 50°C —□—: 40°C —△—: 30°C
($[\text{VC}]/[\text{MAA}] = 80/20$, ジオキサン中, $[\text{AIBN}] = 10^{-2}$ mol/l)

これらの結果から、重合初速度の対数と、絶対温度の逆数の間には図 5 に示す直線関係が得られ、この直線の勾配から、見掛けの活性化エネルギーをもとめると

$$\Delta E = 19.5 \text{ kcal/mol}$$

なる値が得られた。

3.5 重合収率と共重合体組成との関係

$[\text{VC}]/[\text{MAA}]$ の仕込みモル比を一定 (80/20) とし、 40°C で 22 時間までの重合を行なった時の時間-収率の関係を図 6 に示した。この図から重合率は最初 20% 程度までは、ほぼ直線的に増

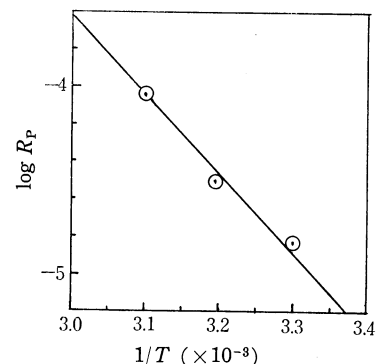


図 5 Arrhenius プロット

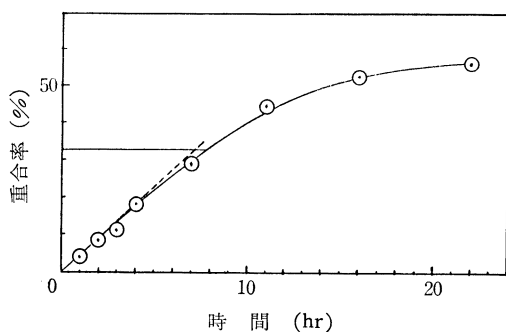


図6 時間-重合率曲線

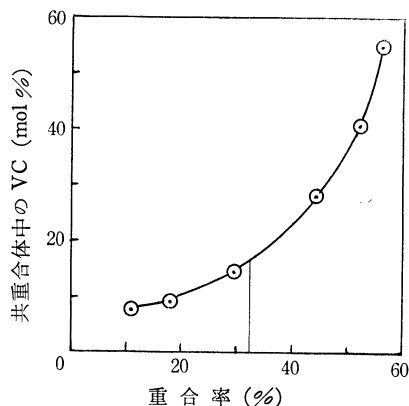
([VC]/[MAA]=80/20, 40°C, ジオキサン中, [AIBN]= 10^{-2} mol/l)

図7 重合率-共重合体組成曲線

([VC]/[MAA]=80/20, 40°C, ジオキサン中, [AIBN]= 10^{-2} mol/l)

加するがそれ以後は収率が次第に低下する傾向が見られる。

また図7に、重合収率の増加するにつれて生成共重合体の組成の変化して行く様子を示した。

これによると、収率の増加とともに共重合体中の VC のモル分率が増加してくる。とくに、収率が 32.5% を越えると、反応系中の MAA が消費されつくしてしまうために、VC だけの単独重合が行なわれ、したがって共重合体中の VC のモル分率がいちじるしく増加してくることがみとめられる。

3.6 共重合におよぼす溶媒効果

VC と MAA との共重合を、ジオキサン以外の 8 種類の溶媒中で行なった結果を表2に示した。この表から VC と MAA との共重合では、用いた溶媒の透電定数との間には一義的な相関関係は見られないが、テトラヒドロフラン溶媒中では、他のものに比し、極めて高い重合初速度を示すことがみられる。また、先に報告した VC とジケテン、プロピレン、イソブチレンおよびア

表2 共重合におよぼす溶媒効果

(40°C, [VC]/[MAA]=80/20, [AIBN]= 10^{-2} mol/l)

溶 媒	透電 定数	溶解 性	反応 時間 (hr)	重合 率 (%)	R_p^{**} (%/hr)	共 重 合 体		
						塩素含 量(%)	VC (mol%)	MAA (mol%)
テトラヒドロフラン	1.68	ps	2.0	22.8	11.4	3.6	10.0	90.0
n-ヘキサン	1.89	i	8.0	4.2	0.5	5.6	15.1	84.9
シクロヘキサン	2.02	i	6.0	6.8	1.1	3.9	10.6	89.4
ジオキサン	2.21	ps	5.0	15.1	3.0	3.8	10.4	89.6
ベンゼン	2.28	i	5.0	13.3	2.7	6.1	16.2	83.8
トルエン	2.38	i	6.0	10.7	1.8	5.8	15.6	84.4
o-キシレン	2.57	i	8.0	14.7	1.8	5.4	14.6	85.4
エーテル	4.33	i	5.0	18.1	3.6	3.7	10.0	90.0
アセトン	20.7	s	5.0	17.1	3.4	3.9	12.1	87.9

* 単体の溶媒その溶解性を示す。s: 可溶, ps: 部分可溶, i: 不溶。

** $d(VC+MAA)/dt$

クリルアミドとの共重合における場合と同様に、ジオキサン、アセトン中においても、かなり大きい重合速度を示している。

3.7 共重合体の性質

共重合体のうち VC のモル分率が 10% 以上のものは白色粉末として得られるが、VC のモル分率がこれ以下になると透明塊状となり、共重合体のろ過乾燥をガラスフィルターを用いて行なうと、ロ板に固着して剥離が極めて困難となる。いずれも吸湿性である。

また、共重合体は水には容易に膨潤してわずかに溶ける。この傾向は希硫酸溶液を用いると、いくらか促進されるが、アルカリ水溶液には全く溶解しない。その他、アルコールを始め、PVC の溶媒にはほとんど溶解しない。

このものの赤外吸収スペクトルを図8の(A)に示した。

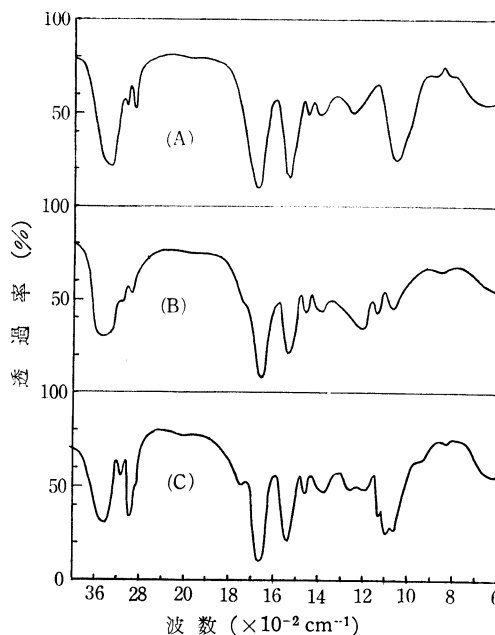


図8 赤外吸収スペクトル (KBr)

(A) 共重合体 (B) 共重合体の縮合反応生成物
(C) 共重合体とブタノールとの反応生成物

3.8 共重合体の化学反応

3.8.1 縮合反応 共重合体 1g をジオキサン 10ml に十分懸濁させ、種々の条件下で縮合反応を行なった。

まず、無触媒で、100°C で1時間熱縮合を行なった結果、生成物の塩素含量は 6.7% (原料共重合体の塩素含量: 6.6%) で、ほとんど反応は進行していなかった。

次に、10N 硫酸水溶液 10ml を触媒に使用し 60°C で1時間反応を行なった結果、塩素含量は 7.0% となった。これから、縮合によってエーテル結合のみを生成したものとすると、共重合体中のメチロール基の 54% が反応したことになる。さらに同量の触媒を用いて 85°C, 3 時間反応を行なった結果、塩素含量は、7.3% となり、反応率は 109% と計算される。これは、反応がさらに進行してメチレン結合による縮合が起こったためと考えられる。

反応生成物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、1050 cm^{-1} のメチロール基に基づく吸収がいちじるしく減少し、新しく 1120 cm^{-1} にエーテル結合の吸収が現われ、また 3300 cm^{-1} にあった OH の吸収が消失して、メチロール基

の反応したことを示している。

3・8・2 エーテル化反応 共重合体とブタノールとの反応を、ベンゼンで水を共沸させながら4時間行なって、生成物をメタノールから再沈殿し、塩素分析を行なった結果5.1%で、これから反応率を計算すると、64%のメチロール基が反応したこととなる。

また、反応物の赤外吸収スペクトルを図8の(C)に示したが、

1085 cm^{-1} にエーテル結合に基づく吸収が現われるとともに、2920 cm^{-1} のC-Hの吸収が増加していることから、明らかに、ブタノールによるエーテル化が行なわれていることがみとめられる。

本研究にあたり、試料を提供下さった綜研化学株式会社、田島裕穂氏に厚く御礼申し上げます。

1,2-ジメトキシエチレンと無水マレイン酸との分子錯合体とラジカル交互共重合^{*1}

(昭和40年6月7日受理)

岩月 章治・井口 昌次・山下 雄也^{*2}

1,2-ジメトキシエチレン(DME)と無水マレイン酸(MAnh)を混合するとき、黄色の着色がみられ、かつ室温において急速に熱重合して、交互共重合体を与える。この着色を κ -ジオキセン(PD)-MAnh系で行なった方法、すなわち、Continuous Variation法および(1)式により分光学的に解析した結果、組成1:1の電荷移動型分子錯合体が生成することが確認された。DME-MAnhの錯合体の分子吸光係数 ϵ_3 と会合平衡定数 K_1 との積 $\epsilon_3 K_1$ はPD-MAnh系のそれに比して1.5倍ほど大きい。この原因にはDME-MAnh系の錯合体の方がdative bond構造の寄与が大きいことが考えられる。DME-MAnh系が非常に熱重合しやすいことから錯合体のこの構造の関与が考えられる。DME-MAnhのラジカル交互共重合で共重合速度の最大がMAnh 60 mol%の仕込モノマー組成の所にあるが、これは使用したDMEモノマーに約10%含まれているテトラヒドロフランの重合遅延効果によるものとみられる。また見掛けの共重合の活性化エネルギーが32.8 kcal/molと通常の場合に比して10 kcal/molほど大きい。この原因はAIBN開始の外に熱開始が関与しているためと考えられる。したがってDME-MAnh系の交互共重合はPD-MAnh系、ビニルエーテル-MAnh系のそれと本質的には同じ挙動を示すものとみることができる。

1 緒 言

1,2-ジメトキシエチレン(DME)と無水マレイン酸(MAnh)がラジカル交互共重合することはすでに特許²⁾に記載されているが詳細な取り扱いはなされていない。DMEおよびMAnhはともに単独ではラジカル重合しないが、両者を混合するとき黄色に着色し、室温(10°C付近においても)で発熱して急速に熱重合し交互共重合体を与える。また通常のラジカル開始剤によっても交互共重合体を得られる。この熱重合の場合、2~3日間で一方のモノマーがなくなるまで、共重合が進行して系は無色となる。 κ -ジオキセン(PD)とMAnh系においても混合すると黄色に着色する。この着色をcontinuous variation法その他の方法で解析した結果、1:1組成の電荷移動型分子錯合体の生成が確認された³⁾。またPD-MAnh系もゆっくりではあるが室温で熱重合するし、もちろん、ラジカル開始剤で容易に交互共重合体を与える⁴⁾。この熱重合の場合は3~4ヶ月放置しても黄色の着色は消失しない。

ビニルエーテル類とMAnhの系では着色はないが、紫外部に混合系特有の吸収がみられ、この解析からやはり1:1組成の電荷移動型分子錯合体の生成が認められた³⁾。ビニルエーテル-MAnh

系は室温では熱重合はほとんどしないがラジカル開始剤によって交互共重合体を与える。

PD-MAnh⁴⁾およびビニルエーテル-MAnh系⁵⁾のラジカル交互共重合における研究から、共重合速度のモノマー組成依存性はモノマー組成が1:1のとき最大の速度を与えること、および共重合の見掛けの活性化エネルギーがそれぞれ22, 23 kcal/molと通常のビニルモノマーのラジカル重合のそれと等しいことが知られている。

このようにDonor型モノマーとAcceptor型モノマーとの間に電荷移動型錯合体が生成し、またその間でラジカル交互共重合する例は他にも多く、興味深い。すでにPD-MAnh系^{6,7)}および2-クロロエチルビニルエーテル-MAnh系⁸⁾に第三成分を含めた三元共重合を行なった結果、モノマー状態での両方のモノマー間の相互作用を考慮する必要性のあることが判明した。

本研究においてはDMEとMAnh系においてモノマー状態で生成する黄色の分子錯合体の解析と、ラジカル共重合における基礎的な検討を行なったので報告する。

2 実験と結果

2・1 試 薬

DMEは前報¹⁾の方法で合成したもの(留分IIb, bp 95~100°C, 二重結合88.3%, cis体23%, trans体77%)を使用した。MAnhは市販品をクロロホルムで再結晶後、減圧蒸留して使用し

^{*1} 本研究を「電荷移動型分子錯合体と重合に関する研究(第8報)」とする。

^{*2} Shouji IWATSUKI, Shouji IGUCHI, Yuya YAMASHITA 名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋市千種区不老町。

1) 岩月, 井口, 山下, 工化, 68, 2463 (1965).

2) M. A. Naylor U. S. P. 2,760,954 (Aug. 28, 1956).

3) 岩月, 山下, 工化 67, 1470 (1964).

4) 岩月, 田中, 山下, 工化 67, 1467 (1964).

5) 赤染, 酒井, 村井, 高分子化学, 17, 618 (1960).

6) 岩月, 山下, 工化, 68, 1138 (1965).

7) 岩月, 山下, 工化, 68, 1963 (1965).

8) 岩月, 村上, 山下, 工化, 68, 1967 (1965).