

(日本化学会誌, 1972, p. 788~792)

臭化ビニルの乳化重合

(1971 年 8 月 14 日 受理)

青柳 重郎・篠原 功*

臭化ビニル (VB) の熱重合を行なうと脱 HBr 反応が起こり、二重結合が生成する。そこで脱 HBr 反応をとまわらない乳化重合を検討した。開始剤が $\text{Fe-H}_2\text{O}_2$ 系の場合重合温度 $0 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 4 時間の重合では収率 10% であるが、 $\text{Fe-H}_2\text{O}_2$ -アスコルビン酸系では同じ重合条件で 94.0% となった。しかも、脱 HBr 反応はほとんど認められなかった。

つぎに、塊状重合および乳化重合系で臭化ビニルとそれぞれアクリル酸ブチル (BA), アクリロニトリル (AN), 酢酸ビニル (VA), メタクリル酸メチル (MMA) との共重合を行ない、重合挙動を調べるとともにモノマー反応性比を求めた。VB(r_1)-BA(r_2) の系では $r_1=0.19$, $r_2=3.70$ (塊状重合); $r_1=0.018$, $r_2=13.80$ (乳化重合), VB(r_1)-AN(r_2) の系では $r_1=0.055$, $r_2=2.25$ (塊状重合); $r_1=0.007 \pm 0.003$, $r_2=0.94 \pm 0.02$, VB(r_1)-VA(r_2) の系では $r_1=1.82$, $r_2=0.68$ (塊状重合); $r_1=3.00 \pm 0.65$, $r_2=0.38 \pm 0.016$ (乳化重合), VB(r_1)-MMA(r_2) の系では $r_1=0.33$, $r_2=17.1$ (塊状重合), $r_1=0.0024$, $r_2=27.4$ (乳化重合)。

1 緒 言

臭化ビニルの単独重合ではアゾビスイソブチロニトリル¹⁾, 過酸化ベンゾイル²⁾ 開始による光重合, 熱重合, 溶液重合などが行なわれ素反応の動力学的研究³⁾ がなされている。また、共重合ではスチレン⁴⁾, メタクリル酸⁵⁾, アクリルアミド⁶⁾, メタクリル酸メチル⁷⁾ などとの組み合わせについて重合が行なわれ、モノマー反応性比や重合挙動について報告されている。しかし、臭化ビニルの重合には共通して脱 HBr 反応をとまなうことが知られている。

著者らも臭化ビニルの熱重合系では脱 HBr 反応が生起することを認めた。この脱 HBr 反応をとまわず、ポリ臭化ビニルの合成に高収率を期待できる重合法を確立するため、Redox とアスコルビン酸を組み合わせた開始系で乳化重合を検討した。さらに乳化重合系で種々のモノマーとの共重合を行ない、その共重合性を塊状重合系と対比しながら検討したので報告する。

2 実 験

2.1 原料の精製

臭化ビニル (VB) は減圧蒸留により、アクリル酸ブチル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレンは常法にしたがい精製し、使用した。

* 早稲田大学理工学部, 東京都新宿区西大久保

- 1) Y. Sangalov et al., *Vysokomolekul. Soedin. Sb. State*, 1963, 45; *Chem. Abstr.*, 61, 5792(1964).
- 2) G. Blauer et al., *J. Polym. Sci.*, 38, 189(1959); *Chem. Abstr.*, 54, 4031(1960).
- 3) G. Blauer, *Atli. Plastiche*, 1955, 53; *Chem. Abstr.*, 53, 8698(1959).
- 4) D. Edelson, R. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 3548(1949); *Chem. Abstr.*, 44, 871(1950).
- 5) M. Kryszewski, *Roczniki Chem.*, 31, 147(1957); *Chem. Abstr.*, 51, 14318(1957).
- 6) G. Blauer, L. Goldstein, *J. Polym. Sci.*, 25, 19(1957).
- 7) A. Vlinska, Z. Mamkowski, *Studia Soc. Sci. Town. Sect. B 2* (2), 16 p. p. (1960); *Chem. Abstr.*, 59, 5270(1963).

2.2 試薬類の精製

α, α' -アゾビスイソブチロニトリルは常法にしたがって精製後、真空乾燥し、純度 99.9% のものを使用した。硫酸鉄(II), アスコルビン酸は特級, メタノールは一級の市販品をそのまま使用した。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムは市販品をアセトンに溶解し、ろ別後、真空乾燥し、有効成分 55% のものを使用した。過酸化水素は一級の市販品を常法にしたがい精製後、過マンガン酸カリウム溶液により滴定し、濃度 16.6% (重量百分率), 水素イオン指数 2.4 のものを使用した。

2.3 重合反応

2.3.1 乳化重合: 単独重合系では水 100 ml, 不凍剤としてメタノール 10 ml, ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.8 g および所定量の硫酸鉄(II) と必要に応じてアスコルビン酸を 0°C にたもった 500 ml の四つ口フラスコに仕込み、かきまぜながら窒素置換したのち、真空蒸留により精製した所定量の臭化ビニルを仕込み十分かきまぜて系を乳化した。共重合系ではさらに所定量のモノマーを仕込み、単独重合系と同じ操作をし乳化した。乳化された単独および共重合系に過酸化水素を所定量添加し、かきまぜながら反応系を $0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ にたもって重合した。硫酸鉄(II), アスコルビン酸, 過酸化水素の濃度はそれぞれ 4.5×10^{-2} , 1.5×10^{-1} , $3.5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ とした。生成重合体の精製は塩酸酸性メタノール中にかきまぜながら再沈したのち、ろ別し、硫酸鉄(III) イオンの黄色が脱色するまでこの操作をくり返した。さらにアセトンでよく洗い、メタノール再沈後ろ別し、真空乾燥して白色粉末の試料を得た。

2.3.2 塊状重合: 既報⁸⁾と同じ手法により重合と生成重合体の精製を行なった。開始剤は α, α' -アゾビスイソブチロニトリルを用い、濃度を $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ とした。

2.4 重合体の分析

重合体は元素分析, 赤外吸収スペクトルによった。

3 結果と考察

3.1 脱 HBr 反応

臭化ビニルの塊状重合では脱 HBr 反応が認められ、脱臭化水

8) 青柳重郎, 篠原 功, 工化, 74, 1191(1971).

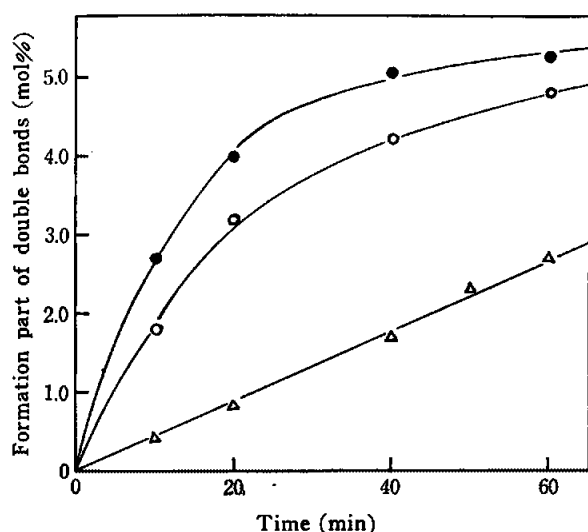
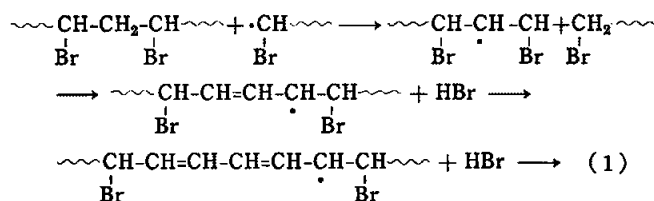


Fig. 1 Time conversion of dehydrobromide in vinyl bromide polymerization

Initiator: α, α -azobisisobutyronitrile (5×10^{-2} mol/l)
Polymerization temperature ($^{\circ}\text{C}$): 60, 50, 40

素率と反応時間との関係を温度をパラメーターとして図1に示した。重合時間20分では脱臭化水素率は40, 50, 60 $^{\circ}\text{C}$ でそれぞれ0.82, 3.22, 4.00 mol%となり, 60分では40, 50, 60 $^{\circ}\text{C}$ でそれぞれ2.70, 4.80, 5.25 mol%となった。すなわち, 重合の温度および時間の増加に伴って脱臭化水素率が増加している。これは臭化ビニルの熱重合では生長ラジカルによる生成重合体からのH \cdot の引き抜きが起こり, そのあとに式(1)にしたがってアリル遊離基を生成するものと推定され, 急速に隣接臭化水素が脱離していくZipper機構にしたがってポリエンが生成するためと考えられる。



3.2 乳化重合

塊状重合では脱HBr反応が起こるため, 脱HBr反応をともしない低温重合, すなわちRedox系およびRedox-アスコルビン酸組み合わせ系開始による臭化ビニルの乳化重合を行なった。重合時間4時間でアスコルビン酸添加系では収率94.0%, 無添加系では収率10%となった。これは弱還元剤のアスコルビン酸がFe $^{3+}$ からFe $^{2+}$ の再生を行なうためと考えられる。

乳化重合によるポリ臭化ビニルの赤外吸収スペクトルを図2に, 元素分析の結果を表1に示した。図2には2840 cm^{-1} に $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$, 2820 cm^{-1} に ν_{CH} および1315 cm^{-1} に δ_{CH} の吸収が認められるが, 1650~1600 cm^{-1} に吸収が認められないことからポリエンは生成してないと推定される。また, 表1では分析値と理論値とがよく一致している。これらの結果から乳化重合によるポリ臭化ビニルの合成反応は脱HBr反応をほとんどとみなないと考えよう。

3.3 共重合速度

乳化重合における臭化ビニルの親水性共役型モノマーとの共重

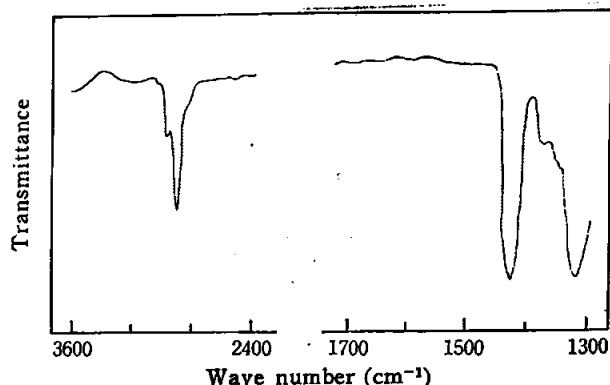


Fig. 2 Infrared absorption spectra of polyvinylbromide

Polymerization temperature: 0 $^{\circ}\text{C}$

Polymerization time: 4.0 hr

Table 1 Polyvinyl bromide composition

	C(%)	H(%)	Br(%)
Analytical value ^{a)}	22.42	2.82	74.0
Calculated value	22.46	2.84	74.4

a) The results of the elementary analysis.

合挙動を調べるため, 親水性共役型モノマーとしてアクリロニトリル (AN) およびメタクリル酸メチル (MMA) を選り共重合反応を行ない, 臭化ビニルの仕込組成と共重合速度の関係を塊状重合系と比較しながらそれぞれ図3, 4に示した。これらの親水性モノマーとの共重合では仕込組成は同じでも塊状重合系より乳化重合系の共重合速度は小さくなった。これは開始剤およびモノマー濃度の違いや, 乳化系の重合温度が塊状系より低温であることなどに起因すると考えられる。また, 図3と図4を比較すると仕込臭化ビニルモル分率の増加に伴う共重合速度の低下は乳化系および塊状系重合ともにANとの共重合系よりMMAとの

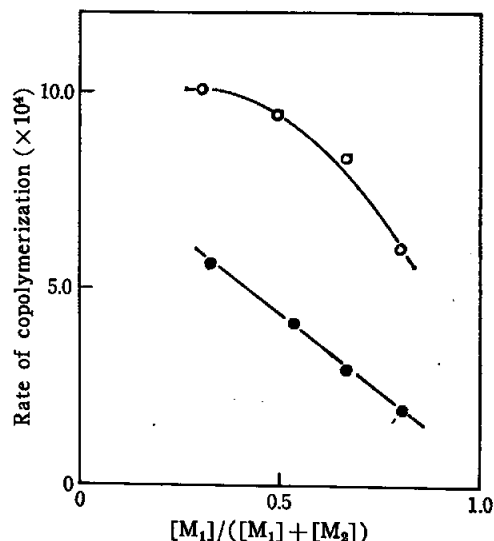


Fig. 3 Relation between feed composition and rate copolymerization system: vinyl bromide-acrylonitrile

○: Bulk polymerization, ●: Emulsion polymerization
Temperature ($^{\circ}\text{C}$): bulk polymerization 60; emulsion polymerization 0 \pm 0.5

Initiator: bulk polymerization α, α -azobisisobutyronitrile; emulsion polymerization FeSO $_4$ -H $_2$ O $_2$ -ascorbic acid system

M $_1$: Vinyl bromide, M $_2$: Acrylonitrile

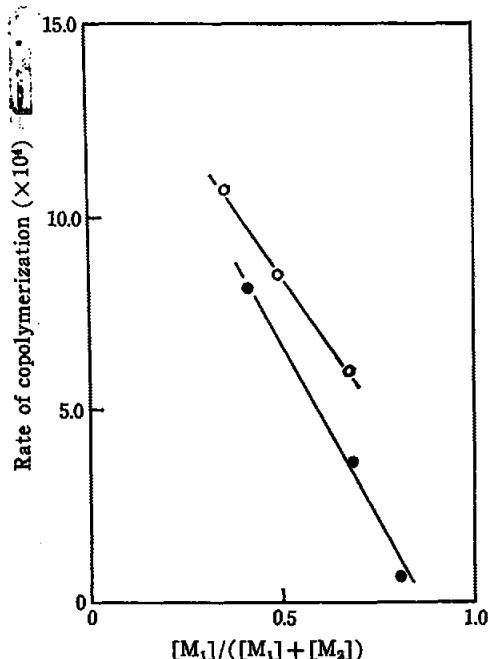


Fig. 4 Relation between feed composition and rate of copolymerization system: vinyl bromide-methyl methacrylate

○: Bulk polymerization, ●: Emulsion polymerization
Temperature (°C): bulk polymerization 60; emulsion polymerization 0 ± 0.5

Initiator: bulk polymerization α, α -azobisisobutyronitrile; emulsion polymerization $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-ascorbic acid system}$

M_1 : Vinyl bromide, M_2 : Methyl methacrylate

共重合系の方がいちじるしい。共役型モノマーと非共役型モノマーとの共重合反応では非共役型モノマーの仕込組成の増加にともなって共重合速度は低下し、この傾向は高反応性モノマーになるほど顕著となることが認められている。AN, MMA の Q 値はそれぞれ 0.60, 0.74 で、MMA は AN よりも高反応性モノマーであるため共重合速度の低下は、AN との共重合系にくらべて MMA との共重合系の方がよりいちじるしくなるものと考えられる。

3.4 組成曲線とモノマー反応性比

乳化重合における臭化ビニルの共重合性を検討するため、親水性コモノマーとしてアクリロニトリル (AN), 酢酸ビニル (VA) およびメタクリル酸メチル (MMA), 疎水性コモノマーとしてアクリル酸ブチル (BA) を選び、塊状重合系と比較しながら乳化重合系の組成曲線を図 5, 6, 7, 8 に示した。

AN や VA との共重合系では、塊状系にくらべて乳化系の方が共重合体中の臭化ビニル含量が多いことが図 5, 6 から明らかである。VB の溶解度 ($\text{g}/100 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O}$) は 25°C で 0.565 であるのに対し AN や VA の溶解度は 20°C でそれぞれ 7.35, 2.5 であり、VB にくらべて AN や VA の水への溶解度は大きい。この溶解度の差を考慮すると、乳化重合で合成された共重合体中に臭化ビニル含量が多いのは、乳化重合の場合仕込組成にくらべて AN や VA 含量の少ないミセル中の生長反応が水相の生長反応に優先し、かつ塊状重合系では重合率が 6.1~7.3% でモノマーの仕込組成変化を無視できるのに対し、乳化重合系では 18.0

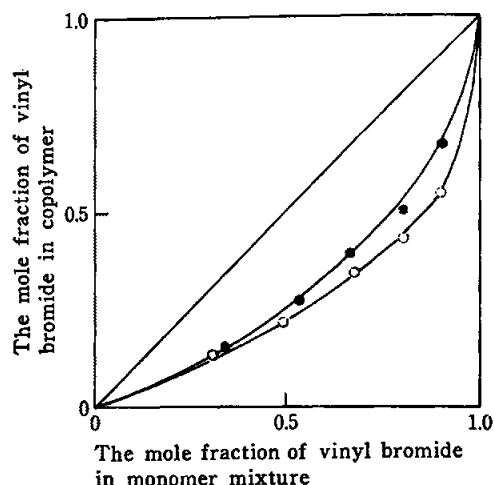


Fig. 5 Copolymer composition curve for the system: vinyl bromideacrylonitrile

○: Bulk polymerization, ●: Emulsion polymerization

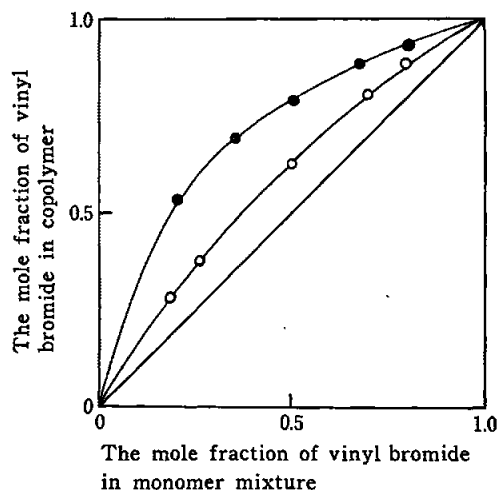


Fig. 6 Copolymer composition curve for the system: vinyl bromidevinyl acetate

○: Bulk polymerization, ●: Emulsion polymerization

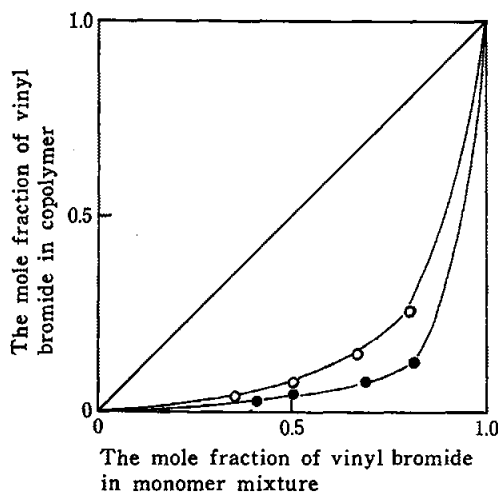


Fig. 7 Copolymer composition curve for the system: vinyl bromidemethyl methacrylate

○: Bulk polymerization, ●: Emulsion polymerization

Table 2 Monomer reactivity ratio (monomer M_1 vinyl bromide)

Monomer M_2	Bulk polymerization			Emulsion polymerization			Calculated value ^{a)}	
	r_1	r_2	$1/r_1$	r_1	r_2	$1/r_1$	r_1	r_2
Butyl acrylate	0.19	3.70	5.26	0.018	13.80	55.56	0.07	2.67
Acrylonitrile	0.055	2.25	18.18	0.007 $\pm 0.003^*$	0.94 $\pm 0.02^*$	142.86	0.054	2.20
Methyl methacrylate	0.33	17.1	3.03	0.003	27.4	416.67	0.054	12.0
Vinyl acetate	1.82	0.68	0.55	3.0 $\pm 0.65^*$	0.38 $\pm 0.16^*$	0.33	1.80	0.56

a) Calculated from Q - e values.

* Reactivity ratio determined by integral equation.

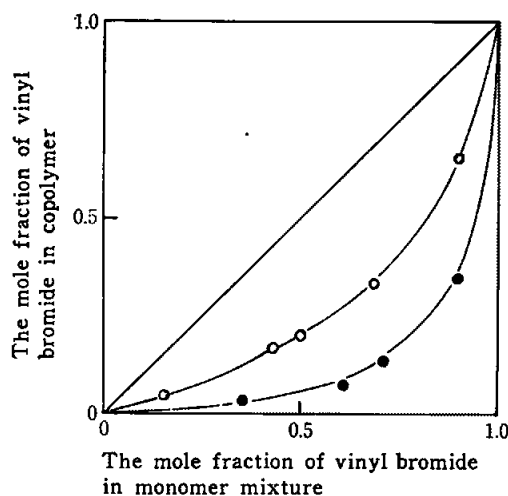


Fig. 8 Copolymer composition curve for the system: vinyl bromide-butyl acrylate

○: Bulk polymerization, ●: Emulsion polymerization

～20.1%の重合率であるため、モノマーの仕込組成変化を無視できなくなったことなどによると考えられる。

MMAとの共重合系ではANやVAとの共重合系とは逆に塊状重合系にくらべて乳化重合系の方が生成共重合体中の臭化ビニル含量が少ないことを図7に示した。重合率は乳化系では7.2～8.0%、塊状系では7.0～7.5%であり、モノマーの仕込組成変化を無視できる。また、MMAの水に対する溶解度は20℃で1.5%であり、VBより水に溶けやすい。これらの溶解度の差や重合率を考慮すると図7の結果は水相でも生長反応が起こっていることを示唆している。したがってMMAモノマーの場合、まず水相が重合の場として優先すると仮定すれば、水相でのMMAの単独重合がまず起こり、この生長ラジカルがミセル中に取り込まれて共重合反応が進むものと推定される。このようにMMAの水相での単独重合を考慮して乳化重合で合成された共重合体中の臭化ビニル含量が少ないことを説明できる。

BAとの共重合系では塊状系にくらべて乳化系が共重合体中の臭化ビニル含量が少ないことが図8から明らかである。BAの溶解度(g/100g-H₂O)は20℃で0.2であり、VBの溶解度より

小さい。また、重合率は乳化系では7.0～7.5%、塊状系では7.1～7.3%である。これらの溶解度や重合率を考慮すると図8の結果から水相では生長反応が起こっていないと推定される。したがって同じ仕込組成でも塊状重合系にくらべて乳化重合系で合成された共重合体中の臭化ビニル含量が少ないのは、重合の場をミセル中とすればミセル中の臭化ビニル含量が仕込組成にくらべて少ないためと考えられる。

BA, AN, MMAおよびVAなどとVBとのモノマー反応性比を常法にしたがって求め表2に示した。塊状重合系のモノマー反応性比は Q - e 値からの計算値とよく一致しているが、乳化重合系ではかなり異なる値となった。

BA ($Q=0.51$), AN ($Q=0.60$), MMA ($Q=0.74$)などの共役モノマーとの共重合系では $r_1 \ll r_2$ であり、臭化ビニルモノマーが連続して共重合にはいりにくいことが推定され、しかも塊状系より乳化系の方にこの傾向が強く認められる。これはこれらのコモノマーが共役モノマーであり、臭化ビニル($Q=0.04$)が非共役モノマーであるため活性生長鎖に対するコモノマーの反応性が臭化ビニルモノマーより大きいためと考えられる。 $1/r_1$ 値の比較から臭化ビニルラジカルに対するコモノマーの相対反応性は塊状系ではMMA<BA<ANとなり、乳化系ではBA<AN<MMAとなる。しかも $(1/r_1)_{\text{乳化系}}/(1/r_1)_{\text{塊状系}}$ 値を求めるとVB-AN, VB-BA, VB-MMAはそれぞれ7.86, 10.56, 137.51となる。この乳化重合系と塊状重合系におけるコモノマーの相対反応性の相違はこれらのモノマーの水に対する溶解性に差が認められ、乳化重合の場合、実際に重合の場となる相におけるモノマー組成が仕込組成とかなり異なるためと考えられる。

非共役モノマーVA ($Q=0.026$)との共重合では乳化系、塊状系ともに $r_1 > r_2$ で Q 値の大小と一致している。これは活性生長鎖に対する臭化ビニルモノマーの付加が酢酸ビニルモノマーより大きいためと考えられる。また、 $(1/r_1)_{\text{乳化系}}/(1/r_1)_{\text{塊状系}}$ 値は0.60となるが、これは酢酸ビニルモノマーが水に対して溶解性が大きく、重合の場となる油相の酢酸ビニルモノマー組成が仕込組成より少なくなるためと考えられる。

本研究にあたり実験に協力された卒研生由尾 啓氏に感謝致します。

The Emulsion Polymerization of Vinyl Bromide

Juuro AOYAGI and Isao SHINOHARA

Department of Polymer Chemistry, Waseda University; Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

When the thermal polymerization of vinyl bromide was carried out, the dehydrobromination always occurred competitively. Example, when the thermal polymerization was carried out

for 60 minutes, the formation of double bond was 2.70, 4.80 and 5.25 mole % at 40°, 50° and 60°C, respectively. The emulsion polymerization of vinyl bromide without occurring dehydrobromination was studied. When it was carried out using Fe-H₂O₂ system as initiator, the yield of polyvinyl bromide was 10 weight percent for 4 hours. But being used Fe-H₂O₂-ascorbic acid system as initiator, it was 94.0 weight percent for the same reaction times and the dehydrobromination was not almost recognized.

Emulsion polymerization being compared to bulk one, the polymerizability of vinyl bromide was studied and the monomer reactivity ratios were gained as follows.

M_1/M_2	Bulk polymerization	Emulsion polymerization	Calculated value (calculated $Q-e$ value)
Vinyl bromide/Buthylacrylate	0.19 3.70	0.018 13.80	0.07 2.67
Vinyl bromide/Acrylonitrile	0.055 2.55	0.007 ± 0.003* 0.94 ± 0.02	0.054 2.20
Vinyl bromide/Vinyl acetate	1.82 0.68	3.00 ± 0.65* 0.38 ± 0.16	1.80 0.56
Vinyl bromide/Methyl methacrylate	0.33 17.1	0.0024 27.4	0.054 12.0

* The value calculated by the method of integration.

(日本化学会誌, 1972, p. 792~795)

セリウムイオンによって開始されたアクリロニトリルの 重合における酸素の影響

(1971 年 9 月 25 日 受理)

田 中 孝 昭*

セリウム(IV)塩を開始剤とするアクリロニトリルの水溶液中の重合における溶存酸素の影響について検討した。その結果、1) 溶存酸素が存在すると、ある誘導期の後に重合が開始され酸素の濃度が増すにしたがって収率も増加する。2) 溶存酸素は誘導期中にはほとんど消費される。3) セリウム(IV)イオンは誘導期中には濃度は変化せず、重合が開始されると時間とともに濃度が減少する。などのことがわかった。

これらのことから、溶存酸素は重合の開始反応に関与しセリウムイオンの存在下にモノマーと反応して一次ラジカルを生成することが推定され、この場合途中の経過としてセリウムイオンとモノマー間の錯体の生成が考慮された。

1 緒 言

さきに著者は、セリウム(IV)塩を開始剤とするメタクリル酸メチル (以下 MMA と略記する) の水溶液中の重合において、溶存酸素が存在するとある誘導期の後に MMA のすみやかな重合が起こり、高い収率で重合体が得られることを見だし、このことから酸素は重合の禁止剤として作用すると同時に、重合の開始反応に関与し重合に不可欠な成分であることを明らかにしたり。アクリロニトリル (以下 AN と略記する) については、溶存酸素のない状態で、セリウム(IV)塩のみによっても重合が開始されることはよく知られており^{2)~4)}、Ananthanarayanan ら⁵⁾ はこれ

について動力学的な研究を行なっている。著者は、この場合も溶存酸素が存在すると、既報¹⁾の MMA の場合と同様にこれが重合の開始反応に関与し、溶存酸素のない場合に比べて、相対的に高い収率で重合体が得られることを認めた。そこで、さらに溶存酸素の挙動を詳細に検討するために、溶存酸素量と収率の関係、誘導期および重合初期反応中における溶存酸素量およびセリウム(IV)イオン濃度の変化を調べた。本報では、これらの結果について報告するとともに、重合の開始機構について考察した。

2 実 験

2.1 試 薬

AN は市販品を常法により精製し、使用直前に再度蒸留したものを用いた。硝酸セリウム(IV)アンモニウムは市販の特級品 (和光純薬製) をそのまま用いた。

5) V. S. Ananthanarayanan, M. Santappa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 2437 (1965).

* 山梨大学教育学部化学教室, 甲府市武田

1) 田中孝昭, 工化, 74, 1277 (1971).

2) R. G. R. Bacon, *Trans. Faraday Soc.*, 42, 140 (1946).

3) A. Y. Kulkarni, P. C. Mehta, *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 1321 (1968).

4) J. Saldick, *J. Polym. Sci.*, 19, 73 (1956).