高分子化学 (Kobunshi Kagaku), Vol. 30, No. 336, pp. 223—227 (Apr., 1973)

ている。

付記 本報告は第21回高分子学会年次大会(昭和47年 5月26日)で発表した。

#### 文 献

- 1) G. Van Paesschen, R. Janssen, R. Hart: Makromol. Chem., 37, 47 (1960)
- 2) J. Roovers, G. Smets: ibid., 60, 89 (1963)
- 3) R. Kroker, H. Ringsdorf: ibid., 121, 240 (1969)
- 4) 横田和明, 高田善之: 高化、26, 317 (1969)
- 5) 横田和明,小笠原盛和,高田善之:高化,**27**,611 (1970)
- 6) 横田和明, 髙田善之: 髙化, 30, 71 (1973)
- 7) L. Claisen: Ann., 442, 235 (1925)
- 8) L. Claisen, E. Tietze: Ber., 59, 2344 (1926)
- 9) G. G. Lowry: J. Polym. Sci., 42, 463 (1960)
- K. F. O'Driscoll, F. P. Gasparro: J. Macromol. Sci. A, 1, 643 (1967)

- 11) 麻生忠二,縄田孝成:工化,68,549 (1965)
- 12) G. Smets, N. Deval, P. Hous: J. Polym. Sci. A, 2, 4835 (1964)
- 13) G. B. Butler, G. Vanhaeren, M. Ramadier: ibid. A-1, 5, 1265 (1967)
- 14) P. Wittmer: Makromol. Chem., 103, 188 (1967)
- Y. Inaki, S. Nozakura, S. Murahashi: J. Macromol. Sci. A, 6, 313 (1972)
- 16) K. J. Ivin, R.H. Spensley: ibid. A, 1, 653(1967)
- Y. Minoura, M. Mitoh: J. Polym. Sci. A, 3, 2149 (1965)
- I. A. Arbuzova, T. I. Borisova, O. B. Iv, G.
  P. Mikhailov, A. S. Nigmankhodzhayev, K.
  Sultanov: Polym. Sci. U.S.S.R., 8, 1018 (1966)
- C. Aso, S. Ushino, M. Sogabe: Makromol. Chem., 100, 100 (1967)
- M. Guaita, G. Camino, L. Trossarelli: *ibid.*, 131, 237 (1970)

# アリルベンゼンのラジカル共重合

(受付1972年6月26日 • 掲載決定1973年1月8日)

## 太田忠甫\*•增田精造\*•青山千代子\*

要 旨 アリルベンゼン (AB) とビニル系モノマーとの共重合性について検討した。AB はスチレンのような負の  $\ell$  値をもつモノマーとは共重合しないが,比較的大きな正の  $\ell$  値をもつモノマーとは共重合する。モノマー反応性比はつぎのようであった。また AB の  $\ell$  および  $\ell$  値はそれぞれ  $\ell$ 0.019 および $\ell$ 0.32であった。

アクリル酸メチル  $(M_1)$ — $AB(M_2)$   $r_1=12.9\pm 2.0$   $r_2=0$  メタクリロニトリル  $(M_1)$ — $AB(M_2)$   $r_1=18.2\pm 2.5$   $r_2=0$ 

アクリロニトリル  $(M_1)$ — $AB(M_2)$   $r_1 = 5.1 \pm 0.3$   $r_2 = 0$ 

一方 AB と無水マレイン酸 (MAnh) はともに単独では重合しにくいが、 ラジカル開始 剤の存在下では容易に共重合し、 交互共重合体を与える。連続変化法より、 AB と MAnh は1:1の電荷移動型錯体を形成することがわかった。

## 1. 緒 言

アリル系化合物は塩化アリルおよび酢酸アリルなどに見られるように、退化的連鎖移動剤としての作用と同時に、種々のビニル系モノマーとの共存下では共重合のコモノマーとしても挙動する。たとえばモノマー反応性比として、スチレン  $(M_1)$ —塩化アリル  $(M_2)$  系では $^{10}$ ,

\* 徳島大学工学部 (徳島市南常三島町2丁目1番地) 本論文を「アリル化合物の重合および共重合」第1報とする。  $r_1=36.8, r_2=0.029, アクリロニトリル <math>(M_1)$ —塩化アリル  $(M_2)$  系では $^2$ )、 $r_1=5.5, r_2=0$  が得られている。しかしアリルベンゼン (以下 AB と略記する) の重合および共重合に関してはまだ報告されていないので、著者らは AB とスチレン (以下 ST と略記する)、パラクロルスチレン (以下 CST と略記する)、メタクリル酸メチル (以下 MMA と略記する)、アクリル酸メチル (以下 MAN と略記する)、メタクリロニトリル (以下 MAN と略記する) およびアクリロニトリル (以下 AN と略記する)

との共重合を行ない, AB の共重合性につい て 検 討 し た。

一方、 AB および無水マレイン酸 (以下 MAnh と略 記する)はともに単独ではラジカル重合しにくいが,ラ ジカル開始剤の存在下では容易に共重合し,交互共重合 体を与える。従来、ラジカル交互共重合に対する考え方 は遷移状態での安定化で論ずる説33,43 とモノマー間で形 成される分子錯体自身が重合するという説50 がある。最 近では, donor 型モノマーと acceptor 型モノマー との 間で形成される電荷移動型錯体が多数認められている。 著者らも紫外部領域において AB と MAnh との電荷移 動型錯体によると思われる吸収を認めたので、交互共重 合と関連して、その挙動について考察した。

### 2. 実

AB はフェニルマグネシウムブロミドと臭化 アリルと の Grignard 反応より 合成した<sup>6)</sup>。 bp 156~157°C/760 mmHg (文献值<sup>7)</sup> 156~157°C/760 mmHg)

パラクロルスチレンはパラクロルフェニルメチルカル ビノールを硫酸水素カリウムで脱水することに より 得 た。 bp 45~46°C/3 mmHg (文献値® 38~39°C/2 mm Hg)

その他のモノマーおよび試薬は市販品を常法により精 製して使用した。

重合は約30 mlのアンプルに所定量のモノマーおよび 開始剤を加え,ドライアイス―メタノール浴で冷却し,窒 素ガスで数回置換したのち減圧下で溶封し,60℃の恒温 槽中で振りまぜながら行なった。所定時間後、内容物を 大過剰のメタノール(AB—MAnh の場合はエーテル) 中に注いでポリマーを沈殿させることにより重合を停止 させた。得られたポリマーは真空乾燥後、秤量して収量 とした。

電荷移動型錯体の測定に使用した分光計は日立 124型

Spectrophotometer である。10 mm 厚の石英セルを使用 し、340~360 mμ の波長範囲で、室温で測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 AB とビニル系モノマーとの共重合

アゾビスイソブチロニト リル (以下 AIBN と略記す る) を開始剤として60℃で AB と ST, CST, MMA, M A, MAN, AN および MAnh との共重合を行なった。 CST-AB 系は塩素含有率から、 また MMA-AB 系は 炭素含有率からポリマー組成を計算した。 しかし ST-AB 系は元素分析によるコポリマー組成の 解析ができな いので、赤外吸収スペクトルにおける ST および AB の 特性吸収である 780 cm-1 および 740 cm-1 の吸収強度 の比較からコポリマーの組成の解析を行なった。その結 果, ST-AB 系, CST-AB 系および MMA-AB 系に おいては,AB は単独重合性も共重合性もなく, 得られ るポリマーはそれぞれのビニル系モノマーのホモポリマ - であることがわかった.

一方 MA—AB 系, MAN—AB 系および AN—AB 系 においては、 Table 1~3 に示したように、 元素分析値 に変化が認められることから、コポリマーが得られてい ることがわかる。コポリマー中の炭素含有率 (MA-AB 系)および窒素含有率 (MAN-AB 系お よ び AN-AB 系) からコポリマー組成を計算し、交点法よりモノマー 反応性比を求め Table 5 に示した。Table 5 から AB の Qおよびe値を求めると,

Q = 0.019e = -0.32が得られる。

MAnh と AB との共重合結果を Table 4 に示した。 仕込みモノマー組成の変化にもかかわらず、得られるコ ポリマーの元素分析値は一定である。元素分析の値か ら,コポリマーはある程度加水分解を受けて いる と考 えられるので、水の影響を考慮して元素分析値を補正し

Table 1. Copolymerization of AB and MA.

MA in feed mononer	[AIBN]	Time	Conversion	Copolymer		
(mol %)	(mol/l)	(hr)	(%)	C (%)	H (%)	MA (mol %)
100	5 × 10 <sup>-3</sup>	0.3	1.69	55. 81	7. 11	100
88. 10	"	2.0	7. 10	57. 22	7. 03	97.08
78. 75	"	2. 2	3. 51	56. 97	7.40	97. 61
65. 02	"	3. 7	2. 69	57. 85	7. 03	95. 76
56. 39	"	5.8	2.02	58. 59	7. 26	94. 19
49. 78	"	6. 7	1.64	58. 95	7. 39	93, 42
45. 91	"	6. 7	1.09	59.06	7. 31	93. 19
38. 68	$5 \times 10^{-2}$	24.0	8. 50	61.30	7. 34	89. 30
26. 89	"	72.0	2.81	63. 59	7. 31	84. 10
14.04	"	100.0	3. 98	65. 95	7. 69	76. 56

Table 2. Copolymerization of AB and MAN.

MAN in feed	[AIBN]	Time Con-		Copolymer	
monomer (mol %)	(mol/l)	(hr)	version (%)	N (%)	(mol %)
100	5×10 <sup>-3</sup>	0.5	0.39	20.88	100
94. 13	"	2.0	1.50	20.85	99. 94
88. 89	"	2. 7	1.96	20.58	99. 21
80.02	"	3. 7	1.94	20.06	97. 75
72.74	"	4.0	1.68	19.72	96. 79
61.52	"	4.7	1.16	19.67	96.65
51.08	"	4.7	0.65	19. 18	95. 23
41.12	"	6.0	0. 37	18. 56	93.40
28. 31	5×10 <sup>-3</sup>	72.0	4.46	17. 37	89. 71
14.93	"	100.0	0.51	14. 50	80.02

Table 3. Copolymerization of AB and AN.

AN in feed	[AIBN]	Time	Con-	Соро	polymer	
monomer (mol %)	onomer (mol/) (hm)		version (%)	N (%)	(mol %)	
100	5×10 <sup>-3</sup>	0.5	13. 70	25. 11	100	
90.88	"	1.3	4.91	24.49	98. 88	
83. 28	"	2.9	5. 80	23. 25	96. 53	
76.85	"	3. 2	6. 68	22.25	94.54	
66.58	"	3.5	5. 07	20.98	91.88	
54.44	"	3. 5	6. 84	18.85	87.02	
<b>46.3</b> 1	5×10 <sup>-2</sup>	3.0	3. 84	17.72	84. 23	
33.47	"	<b>3.</b> 0	1.63	14.27	75. 96	
18. 27	"	5. 0	0.79	12. 35	68. 31	

Table 4. Copolymerization of AB and MAnh.

 $[AB] + [MAnh] = 35 \sim 50 \text{ mmol}$ 

[AIBN] = 0.05 mmol

solvent: dimethylformamide 10 ml

AB in feed	Time	Conversion	Elemental analysis				AB in
monomer			Found		Correction		copolymer
(mol %)	(hr)	(%)	C (%)	H (%)	C (%)	H (%)	(mol %)
86. 95	4	1.75	69. 72	5. 65	73. 82	5. 53	52. 99
74. 59	4	3. 21	69. 78	5. 61	73. 14	5. 24	51.41
63. 12	4	3. 29	69. 22	5. 58	72. 28	5. 12	49. 40
52. 39	4	2. 91	70.00	5. 51	73. 23	5. 25	51.60
40. 30	4	2. 36	69. 31	5. 51	72. 95	5. 21	50. 96
23. 90	4	1.20	67. 20	5. 53	72. 12	5. 10	49.04
15.47	4	0. 99	66. 53	5. 60	72. 25	5. 12	49. 32

Table 5. Monomer reactivity ratios.

M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>
MA	AB	12.9±2.0	0
MAN	AB	18.2±2.5	0
AN	AB	5.1±0.3	0

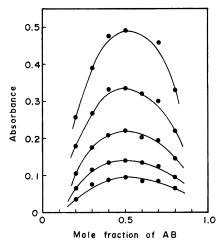
た。補正値は組成比が1:1のコポリマーの理論値(炭素含有率=72.22%,水素含有率=5.55%)にほとんど一致する。また,MAnh および AB はこのような条件下ではともに単独重合しないので,得られるコポリマーは交互共重合体であると考えられる。

以上の結果から AB の共重合性についてつぎのことが 結論される。 AB は ST および CST のような e 値の負 のモノマー, あるいは MMA のように正であっても比 較的 e 値の小さなモノマーに対しては共重合性はもたな いが、 e 値が大きくなるに従って徐々に共重合性が増大 し、 AN—AB 系では、 かなりの AN 含有率を示すコポ リマーが得られる。また MAnh—AB 系では後述するよ うに電荷移動型錯体(以下 CT 錯体と略記する)を形成 するために交互共重合体を与える。

#### 3.2 MAnh とAB の電荷移動型錯体

MAnh が芳香族炭化水素等と CT 錯体を形成す ることはよく知られており,とくにラジカル交互共重合する組合せで錯体を形成するものとして ST—MAnh  $系^{5}$ が有名である。岩月ら $^{5}$ )はパラジオキセンと MAnh との系において CT 錯体の形成を確認し,  $AN^{10}$ )および  $\beta$ -クロルエチルビニルエーテル $^{11}$ との三元共重合から,錯体が共重合の生長過程に関与していることを確かめた。

MAnh—AB 系共重合が交互共重合体を与えることから、この系においても CT 錯体の生成が予想される。そこでクロロホルムを溶媒として 340~360 mμ の波長範



[AB]+[MAnh]=0.5 mol/l, chloroform solution, Wave length

A: 340 m $\mu$ , B: 345 m $\mu$ , C: 350 m $\mu$ , D: 355 m $\mu$ , E: 360 m $\mu$ 

**Fig. 1.** Continuous variation method in UV spectra.

囲で連続変化法<sup>12)</sup>を行なったところ、Fig. 1 に示したように、いずれの波長においても混合組成が 1:1のときに吸光度が最大となる。 このことから MAnh と AB は 1:1の CT 錯体を形成していると考えられる。そこで Benesi—Hildebrand式<sup>13)</sup>((1)式)を用いて錯体の平衡定数 および分子吸光係数を決定した。

$$\frac{[\mathbf{MAnh}] \cdot l}{d} = \frac{1}{K \cdot \varepsilon \cdot [\mathbf{AB}]} + \frac{1}{\varepsilon} \tag{1}$$

ここで l は光路長, d は錯体の吸光度, ε は錯体の分子 吸光係数, K は錯体の平衡定数である。

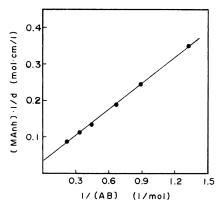
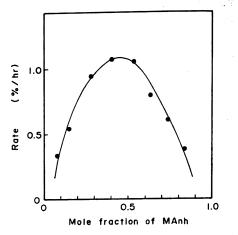


Fig. 2. Benesi-Hildebrand plot for AB-MAnh complex.



[AB] + [MAnh] = 3.77 mol/l, [AIBN] =  $5 \times 10^{-8} \text{ mol}/l$ , solvent: N, N-dimethylformamide, polymntemp.  $60 \,^{\circ}\text{C}$ 

Fig. 3. Relationship between polymerization rate and feed monomer ratio.

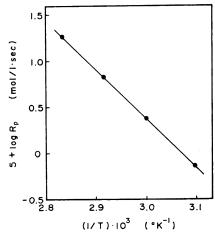


Fig. 4. Arrhenius plot for copolymerization of AB and MAnh.

MAnh—AB 系の Benesi—Hildebrand プロットを Fig. 2 に示す。この直線の切片および勾配から K=0.106 と得られた。また各波長における分子吸光係数はそれぞれ  $3.51(360~\text{m}\mu), 8.33~(355~\text{m}\mu), 16.39~(350~\text{m}\mu), 40.00~(345~\text{m}\mu)$  および  $66.67~(340~\text{m}\mu)$  であった。

つぎに AIBN 濃度を  $5\times10^{-3}$  mol/l, 重合温度 $60^\circ$ Cでモノマー組成を種々変化させて重合を行なうと, Fig. 3 に示したように、重合率—モノマー組成曲線は山形となり, 共重合速度は MAnh 濃度が 50 mol % のとき最大となる。

高分子化学 (Kobunshi Kagaku), Vol. 30, No. 336, pp. 227—231 (Apr., 1973)

以上の結果から、MAnh—AB 共重合系においては仕込みモノマー比が1のとき、吸光度および共重合速度は最大となる。また得られるコポリマーは仕込み組成に無関係に交互共重合体であることがわかった。このことから錯体自身が重合に関与していると結論づけることは早計であるが、いちおうこの系を錯体の単独重合と考えて重合速度の温度依存性について検討した。

AIBN 濃度  $5 \times 10^{-3}$  mol/l, 仕込みモノマー組成を l: 1として種々の温度で重合を行なった。それぞれの温度における重合速度をアレニウスプロットすると Fig. 4 に示したように,1/T に対してよい直線性があり,その勾配から見かけの活性化エネルギーとして 24.2 kcal/mol の値が得られた。

付記 本研究の一部は第20回高分子学会年次大会(昭和46年5月,東京)において発表した。

## 文 献

1) R. M. Joshi, S. L. Kapur: J. Sci. Ind. Res.

(India), 16B, 441 (1957)

- 2) F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling: J. Am. Chem. Soc., 70, 1529 (1948)
- 3) C. C. Price: J. Polym. Sci., 3, 772 (1948)
- C. Walling, D. Seymour, K. B. Wolfstirn: J. Am. Chem. Soc., 70, 1544 (1948)
- P. D. Bartlett, K. Nozaki: J. Am. Chem. Soc., 68, 1495 (1946)
- 6) E. B. Hershberg: Helv. Chem. Acta., 17, 351 (1934)
- J. A. Price, M. R. Lytton, B. G. Ranby: J. Polym. Sci., 51, 541 (1961)
- C. S. Marvel, G. L. Schertz: J. Am. Chem. Soc., 65, 2054 (1943)
- 9) 岩月章治, 山下雄也: 工化, 67, 1470 (1964)
- 10) 岩月章治, 山下雄也:工化, 68, 1138 (1965)
- 11) 岩月章治,山下雄也:工化,68,1963 (1965)
- 12) P. Job: Ann. Chem. Phys., 9, 113 (1928)
- H. A. Benesi, J. H. Hildebrand: J. Am. Chem. Soc., 71, 2703 (1949)

# ニッケル触媒によるポリスチレンの水素化

(受付1972年7月20日・掲載決定1973年1月8日)

## 瀬戸 博\*・武末知行\*

要 旨 オートクレーブ中でニッケル触媒を用いてポリスチレンを水素化し反応諸条件 の影響を検討した。

エチルシクロヘキサンを主成分とする単環ナフテンおよび平均分子量6000程度にわたるポリビニルシクロヘキサンを生成物として得た。初速度法によって求めた反応次数は、ポリスチレン濃度に一次,水素圧に一次であった。また、触媒濃度の低い領域では反応速度は触媒量に比例した。用いた溶媒の効果は、デカリン>エチルシクロヘキサン>シクロヘキサン>無溶媒の順であり、沸点の順序と一致した。また、試料ポリスチレンの重合度によっても反応速度は異なり、重合度の高いものほど反応速度が小さいという結果を得た。

# 1. 緒 言

ベンゼンおよびその誘導体の芳香族水素化反応の研究は古くから行なわれており、現在多くの知見が得られている。しかし芳香族を含む高分子化合物、すなわちポリスチレンおよびその誘導体については、1920 年代の Staudinger ら<sup>1),2)</sup> による実験以後、いくつかの報告<sup>3),4)</sup> と実用的ポリマーの合成法等の特許<sup>5)-7)</sup>があるが、くわし

\*日本大学理工学部工業化学科(東京都千代田区神田 駿河台1-5) い反応諸条件の影響の調査や速度論的研究はほとんどみ あたらない。ポリスチレンの水素化反応を速度論的に取 り扱う場合には、芳香族の水素化以外に起こる主鎖の水 素化分解に消費される水素量と、それによって低下する 平均分子量の影響、すなわち反応性に対する分子量依存 性、また反応中における触媒活性の変化などの複雑な問 題がある。

筆者らは、これらの影響をできるだけ避けるため、初 速度法を用いて反応次数を求めた。

また、溶媒の効果や重合度の影響について比較検討し