エチレンと塩化ビニリデンのγ線共重合反応

(昭和46年4月22日受理)

三 井 光*1·常田 和 義*2·鍵 谷 勤*3

ェチレンと塩化ビニリデンの r 線共重合反応を, 圧力 $400~{\rm kg/cm^2}$,温度 $30^{\circ}{\rm C}$ で行なった。 仕込み単量体中の塩化ビニリデンの濃度が小さい場合の生成物は淡黄色で粘着性のグリース状であり,大きい場合には白色粉末状であった。共重合体中の塩化ビニリデンの含量が増加すると,有機溶剤に対する溶解性が低下し,溶融温度は上昇した。共重合体の赤外線スペクトルには共重合体に特有な $770~{\rm cm^{-1}}$ 付近の吸収が観測された。共重合組成曲線から求めた単量体反応性比は $r_{\rm E}$ (エチレン) =0.03, $r_{\rm V}$ (塩化ビニリデン) =15.2 であった。これらの値は,鍵谷らの方法を用いて推算した生長反応の活性化エネルギーから算出した単量体反応性比とほぼ一致した。エチレンに少量の塩化ビニリデンを添加すると共重合速度および重合度は著しく減少し,単量体中の塩化ビニリデンの含量が $6~{\rm mol}$ % 付近で最低値を示し,その後塩化ビニリデンの含量とともに増大した。また,仕込み単量体中の塩化ビニリデンの含量が増加すると,塩化ビニリデンの重合速度は増大するが,エチレンの重合速度は著しく減少し,仕込み単量体中の塩化ビニリデンの含量が $6~{\rm mol}$ % 以上でほぼ一定になった。

1 緒 言

エチレンあるいは塩化ビニリデンと他のビニル系単量体の共重合反応については多くの研究が報告されているが、エチレンと塩化ビニリデンの共重合反応に関する報告は少なく、わずかに過酸化ベンゾイル 1 、放射線 2 、あるいは四塩化バナジウム-トリエチルアルミニウム系触媒 3 を用いた場合に共重合することが簡単に報告されているにすぎない。

本報告では、400 kg/cm² の高圧下においてエチレンと塩化ビニリデンの 7 線共重合反応を行ない、生成共重合体の物性、構造、共重合体組成、共重合速度および両単量体の重合速度、ならびに生成共重合体の重合度などと仕込み単量体組成の関係を定量的に研究する。

2 実 験

2.1 試 料

エチレンは純度 99.9% 以上で 5 ppm 以下の酸素を含むが、一酸化炭素および硫化水素を含んでいないものを用いた。塩化ビニリデンは市販の試薬一級品を使用直前に蒸留精製した。

2.2 実験方法

2・2・1 共重合方法 反応器は内容積 100 ml の円筒形ステンレス (SUS-27) 製のオートクレーブである。この反応器の内部の空気を純度 99.9995% の窒素で置換してから、ドライアイスメタノール浴に浸漬して冷却しながら所定量の精製塩化ビニリデンを蒸留採取した。次いで、およそ 20 kg/cm² のエチレンを圧入し放出する操作を5回繰り返し、内部の窒素を完全にエチレンで置換した。その後 30℃ まで加温し、東京高圧株式会社製の無給油式圧縮機を用いて、エチレンを 400 kg/cm² まで圧入した。

- *1 Hiroshi MITSUI 日本原子力研究所高崎研究所:高崎市 錦貫町.
- *2 Kazuyoshi TSUNETA 大日本塗料株式会社中央研究所: 横浜市鶴見区大東町
- *3 Tsutomu KAGIYA 京都大学工学部石油化学教室: 京都市左京区吉田本町.
- 1) Du Pont, Brit.P., 578584 (1946).
- 2) Monsanto, Brit. P., 768666 (1957).
- 3) 南 智幸, 柚口貞夫, 第 14 回高分子討論会 (1965), 要 旨集, p. 281.

圧力の測定はブルドン管圧力計で行ない、電熱による加熱装置と自動温度調節器によって、反応温度を 30 ± 1 °C の範囲で一定に保った。 τ 線の照射は 5000 Ci の 60Co を用いて行なった。窒素を飽和した鉄線量計で測定した反応器内の線量 率は 1.1×10^5 rad/hrであった。所定時間反応後、生成共重合体を取り出し、室温で 24 時間減圧乾燥して秤量した。

2・2・2 共重合体の物性および構造 共重合体中の塩化ビニリデンの含量は燃焼法による塩素の元素分析値から算出した。溶融温度はキャピラリー法で測定した。共重合体の数平均分子量は宝工業株式会社製 L-4 型の双子型エブリオメーターを用い,塩化エチレンを溶媒とした沸点上昇法で測定した。エチレンの単独重合体の数平均分子量は,130℃のテトラリン溶液の極限粘度を測定し,Tungの式がを用いて算出した。赤外線スペクトルはNaCl プリズムを備えた日本分光工業株式会社製 DS-301 型赤外分光光度計を用いて,KBr 錠剤(共重合体含量 2 wt %)法で測定した。

3 実験結果および考察

3・1 共重合体の物性と構造

実験結果を表1に総括して示した。仕込み単量体中の塩化ビニリデン含量が 6 mol% 以下の場合に生成する共重合体は淡 黄色で粘着性のグリース状であり、17 mol % 以上の場合には 白色粉末状の固体である。

塩化ビニリデンの含量が 80.5 mol % 以下の生成共重合は、シクロヘキサノン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、塩化エチレン、キシレン、およびアセトンに室温で溶解するが、88.1 mol %以上ではこれらの溶剤に難溶あるいは不溶になる。

塩化ビニリデン含量が 80.5, 88.1, 94.3 および 100 mol % の固体共重合体は, それぞれおよそ 105, 148, 170 および 194℃ で溶融する。

塩化ビニリデン含量の異なる各種共重合体の $700\sim800~{\rm cm}^{-1}$ 付近の赤外線スペクトルを図 1 に示した。エチレンの単独重合体の赤外線スペクトルには $730~{\rm st}$ よび $720~{\rm cm}^{-1}$ の吸収が認められる。これらの吸収はそれぞれ結晶部分、および結晶部分と非晶部分のメチレン基の横ゆれ振動に帰属される 50 。 しかしながら、塩

4) L. H. Tung, J. Polymer Sci., 24, 233 (1957).

表1 エ	チレン	と塩化ビニ	リデンの	7 線共重	合反応の結果
	20.0℃	TT-1 400 1	· / 2 41	5 B - 22 1	1 ~ 105 1/1

(反応温度:	30°C,	圧力	400	kg/cm²,	線量率	$1.1 \times 10^5 \text{ rad/hr}$
--------	-------	----	-----	---------	-----	----------------------------------

実 験番号	C_2H_4 (g/l)		組成 ·H ₂ Cl ₂ (mol %)	反 応 時 間 (hr)	収 量 (g/l)	数 平 均分 子 量	共 重 合 Cl ₂ 含量 (wt %)	体組成 C ₂ H ₂ Cl ₂ (mol %)	C_2H_4 (r.	合速 C ₂ H ₄ Cl ₂ nol/l•hr)×l	<u>度</u> 合計	数平均 ^{a)} 重合度
1	520	0	0.0	1	17.8	1. 49×10 ⁵		0.0	63, 6	0.0	63.6	5320
2	510	14	0.76	3	6.10	2800	37.82	23.9	3.5	1.1	4.6	62. 9
3	470	100	5.8	3	6.25	2720	60.58	58. 2	1.3	1.8	3. 1	39. 9
4	420	300	17. 1	3	10.4	3960	68.39	80.5	0.8	3. 3	4.1	47.4
5	360	540	30.2	3	20.7	7250	70.45	88. 1	0.9	6.8	7.7	81. 7
6	230	840	51.3	1	17.5	15300	71.91	94.3	1.1	17.7	18.8	164. 4
7	80	1105	80.0	1	45. 4	_	72.72	97. 9	1.0	46.5	47.5	_
8ь)	0	505	100.0	1	10.3	_	_	100.0	0.0	10.6	10.6	

- a) 数平均分子量および共重合体組成から算出した数平均重合度
- b) 圧力は 30℃ における塩化ビニリデンの蒸気圧 (およそ 720 mmHg)

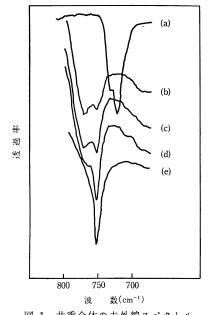


図 1 共重合体の赤外線スペクトル 共重合体中の塩化ビニリデン含量:(a):0.0 mol %, (b):80.5 mol %, (c):88.1 mol %, (d):94.8 mol %, (e):100 mol %.

化ビニリデンを含有する共重合体および塩化ビニリデンの単独重合体の赤外線スペクトルにはこれらの吸収は観測されない。このことは、塩化ビニリデンを含有する重合体にはメチレン基で構成される結晶部分および非晶部分が存在しないことを示すものと考えられる。

一方,塩化ビニリデンの単独重合体の赤外線スペクトルに認められる $754\,\mathrm{cm}^{-1}$ の吸収は $\mathrm{CCl_2}$ の伸縮振動に帰属される 6 。 この吸収の強度は重合体中の塩化ビニリデン含量の減少とともに減少する。

塩化ビニリデンを含有する共重合体の赤外線スペクトルには、770 cm⁻¹ 付近に特徴的な吸収が認められ、この吸収の強度 は 共重合体中の塩化ビニリデン含量の増加とともに減少し、塩化ビニリデンの単独重合体には認められない。また、この吸収はエチレンの単独重合体およびエチレンと塩化ビニリデンの単独重合体の混合物の赤外線スペクトルにも観測されない。他方、エチレンと塩化ビニルの共重合体において 750 cm⁻¹ の吸収が観測されるが、この吸収は -CHCl-CH₂-CH₂-CH₂-CHCl- 構造におけるメチレン

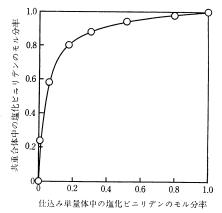


図 2 共重合体組成と仕込み単量体組成の関係

基の横ゆれ振動に帰属されている n 。 このことを考慮すると,エチレンと塩化ビニリデンの共重合体に観測される $770~\mathrm{cm^{-1}}$ 付近の新しい吸収は $-\mathrm{CCl_2-CH_2-CH_2-CCl_2}$ 構造におけるメチレン基の横ゆれ振動に帰属されるものと推察される。

以上の結果は、エチレンと塩化ビニリデンの混合単量体に r 線を照射して得られる重合体が、これらの共重合体であることを示すものと考えられる。

3.2 单量体反応性比

表 1 の結果から、生成共重合体中の塩化ビニリデンのモル分率を仕込み単量体の値に対してプロットすると図 2 を得る。この結果から Fineman-Ross 法 50 により単量体反応性比を求めると $r_{\rm E}$ (エチレン)=0.03, $r_{\rm V}$ (塩化ビニリデン)=15.2 が得られる。これらの値は、エチレン活性末端に対する塩化ビニリデンの付加反応性はエチレンのおよそ 33 倍であり、塩化ビニリデン活性末端に対するそれはエチレンのおよそ 15 倍であることを示している。単量体反応性比の積 $r_{\rm E}r_{\rm V}$ =0.46 であることは、本共重合体はエチレンのブロック部をほとんど含まず、塩化ビニリデンの含量が高いランダム共重合体であることを示している。

生長反応の各素反応速度定数のアレニウス式において、ひん度因子が等しい場合の単量体反応性比 $r_{\rm E}$ および $r_{\rm V}$ はそれぞれ次のように表われる。

$$r_{\rm E} = \exp(E_{\rm aEV} - E_{\rm aEE})/RT \tag{1}$$

$$r_{\rm V} = \exp(E_{\rm a\,V\,E} - E_{\rm a\,V\,V})/RT \tag{2}$$

ここで E_{aEV} , E_{aEE} , E_{aVE} および E_{aVV} はそれぞれの素反応

- A. Misono, Y. Uchida, K. Yamada, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2458 (1966).
- 8) M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259 (1950).

⁵⁾ A. Keller, I. Sandeman, J. Polymer Sci., 15, 133 (1955).

⁶⁾ S. Krimm, C. Y. Liang, J. Polymer Sci., 22, 95 (1956).

表 2 生長反応の各素反応の活性化エネルギー

素 反 応	$D_{\pi} \ (ext{kcal/mol})$	$D_{ m f} \ (m kcal/mol)$	$E_{\rm a} \ ({ m kcal/mol})$
$E \cdot + E \longrightarrow E \cdot$	59. 30	81. 46	5. 58
$E \bullet + V \longrightarrow V \bullet$	53. 95	81.65	3. 86
$V \bullet + V \longrightarrow V \bullet$	53. 95	73.40	4, 41
$V \bullet + E \longrightarrow E \bullet$	59. 30	73. 21	5. 68

の活性化エネルギーである。

鍵谷らはビニル系単量体の生長反応の活性化エネルギーの推算 式

$$E_{\mathbf{a}} = D_{\pi} - \phi D_{\pi} D_{\mathbf{f}} \tag{3}$$

を提出 9 しているが、精度の良い ϕ 値は次式を用いて 求められる 10 。

$$\phi = 0.01435 - \frac{0.0007365}{95.0 - D_f} D_{\pi}$$
 (4)

ここに D_{π} および D_{f} はそれぞれ単量体の π 結合および生成する σ 結合の結合解離エネルギーである。

式 (3) および (4) を用いて生長反応の素反応の活性化エネルギーを推算して表 2 に示した。表 2 の D_{π} および $D_{\mathbf{f}}$ は

Andersen らが提出した熱力学的特性値の置換式換算法¹¹⁾による 安定分子の標準生成熱,およびこの方法に基づいて鍵谷らが提出 した方法¹²⁾によるラジカルの標準生成熱から推算した。

式 (1) および (2) を用いて、表 2 の活性化エネルギーから 算出した単量体反応性比は $r_{\rm E}$ =0.05, $r_{\rm V}$ =8.54 であり、これら の積 $r_{\rm E}r_{\rm V}$ =0.43 となり、実験結果とほぼ一致している。

3・3 共重合速度および重合度

全共重合速度、生成共重合体の組成と共重合体の収量から算出したそれぞれの単量体の重合速度、および生成共重合体の数平均重合度と仕込み単量体中の塩化ビニリデン含量の関係を図3に示した。全共重合速度は少量の塩化ビニリデンをエチレンに添加すると著しく減少し、その含量が6mol%付近で最低になり、さらに塩化ビニリデンを増すと塩化ビニリデンの重合速度とともに増大する。エチレンの重合速度は塩化ビニリデンを少量添加すると急激に減少し、6mol%以上ではほぼ・●定になる。

生成共重合体の数平均重合度はエチレンに少量の塩化ビニリデンを添加すると急激に減少し、その含量が 6 mol % 付近で最低値を示し、その後塩化ビニリデンの含量の増加とともに増大する。塩化ビニリデンの含量が 6 mol % 以上の領域において、全

- 9) T. Kagiya, Y. Sumida, Polymer Journal, 1, 137 (1970).
- 10) 鍵谷 勤,角田裕三,未発表.
- O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz, "Chemical Process Principles, Part II, Thermodynamics", John Wiley, New York (1959), p. 1004.
- 12) 鍵谷 勤, "化学反応の速度論的研究法", 下巻,化学同人, 京都 (1970), p. 730.

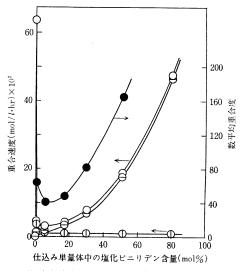


図 3 全共重合速度および各単量体の重合速度ならびに生成 共重合体の数平均重合度と仕込み単量体組成の関係

○:全共重合速度, ○:塩化ビニリデンの重合速度, ①:エチレンの重合速度, ●:生成共重合体の数平均重合度

共重合速度と生成共重合体の数平均重合度の間にはほぼ原点を指向する直線関係が成り立つ。また、この領域においてはエチレンの重合速度がほぼ一定になることから、生成共重合体の重合度は塩化ビニリデンの付加反応速度によって支配されていること、および移動反応はほとんど起こっていないことが考えられる。

エチレンの単独重合では移動および停止反応速度は無視し得る 程小さいと考えられる13)。また、前述したように、エチレン活性 末端に対する付加の反応性はエチレンより塩化ビニリデンの方が 著しく大きい。したがって、エチレンに少量の塩化ビニリデンを 添加すると塩化ビニリデン活性末端の濃度が増大する。このため エチレン活性末端と塩化ビニリデン活性末端間の交媒停止反応の 速度は著しく増大すると考えられる。このことは図3において、 エチレンに少量の塩化ビニリデンを添加すると全共重合速度が著 しく減少することと矛盾しない。一方、塩化ビニリデンの含量が 増大すると,全共重合速度は塩化ビニリデンの重合速度とほぼ等 しくなり, エチレンの重合速度は塩化ビニリデンのそれと比較す ると著しく小さい。このため、塩化ビニリデンの含量が大きい領 域においては、エチレン活性末端の生長鎖ラジカルの濃度は塩化 ビニリデンのそれに比べると非常に小さくなる。その結果、交媒 停止反応の速度は著しく減少し、共重合速度および生成共重合体 の重合度が増大したものと考えられる。

 S. Machi, M. Hagiwara, M. Gotoda, T. Kagiya, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 675 (1966).