

キシンドほど (4) 式の反応は促進され、また (5) 式の反応が起こりやすくなる<sup>9)</sup>。また (5) 式の反応は環の歪も driving force となっている。そこで  $\sigma^*$  値の負側に大なる置換基を有するエチレンオキシンドほど反応はすみやかに起こり、生成イオンのカルボニウムイオン性が大となり、今回得た結果ならびにスチレンとの共重合の結果<sup>2)</sup> をうまく説明できる。ただしここでイソブテンオキシンドが  $\sigma^*$  値より予想されるほど大きな反応性を示さなかったことは、置換基の立体障害<sup>9)</sup> が原因と考えられるが、それとともに

にこの系においてはとくに生成共重合体のブロック性が大きく、見掛けの  $r_1, r_2$  よりも真の反応性を求めることが出来なかった<sup>3)</sup> とすれば理解できる。

以上、本報においてエチレンオキシンドのカチオン共重合性におよぼす置換基効果について考察を行なったが、さらに詳細な検討は次報において行なうこととする。

(1965 年 7 月, 第 11 回高分子研究発表会 (神戸) 発表)

## 塩化ビニルとアクリルアミドとの共重合<sup>\*1</sup>

(昭和 40 年 6 月 21 日 受理)

松岡 公明・竹本 喜一・井本 稔<sup>\*2</sup>

塩化ビニルとアクリルアミドとの溶液共重合を 30~50°C の温度範囲で、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の低いほど、共重合体中の塩化ビニルのモル分率は急激に低下するが、重合速度は次第に増加してくること、また重合速度は温度の上昇により著しく増加し、さらに、溶媒の種類によっても影響を受けることが見出された。同時に求めたアクリルアミド ( $M_1$ ) と塩化ビニル ( $M_2$ ) との単量体反応性比は 40°C において  $r_1=19.6$ ,  $r_2=0$  の値を示した。

さらに得られた共重合体については、加水分解、Hofmann 反応のほか、ホルムアルデヒドとの反応を試みた。

### 1 緒 言

アクリルアミド (以下 AA と略す) の共重合は、すでに広く研究されているが、塩化ビニル (以下 VC と略す) との共重合については、乳化系で行なわれた二、三の例があるにすぎない<sup>1)</sup>。

著者らは、VC 共重合の研究の一環として、今まで詳しい研究のなされていない VC と AA 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) を開始剤に用いて、種々の条件下で溶液中で行ない、単量体の相対反応性比を決定すると共に、生成共重合体の性質を調べたほか、共重合体について加水分解、Hofmann 反応を含む二、三の化学反応を行なっ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 0.1 N 硝酸銀水溶液、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液を通した後、固体水酸化ナトリウムおよび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、これを蒸留して使用した。

AA は市販品約 200 g を 3 l のベンゼンに加熱溶解して 2 回再結晶し、mp 83.5~84.0°C のものを使用した。

溶媒として用いたメタノールは、マグネシウムおよびヨウ素に

より脱水処理したものを蒸留し、またベンゼン、シクロヘキサン、トルオール、*n*-ヘキサン、*o*-キシレン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エーテルおよびアセトンには、それぞれ常法通り精製して使用した。

また、共重合体の反応に使用した次亜塩素酸ナトリウムは、市販 9% 溶液を使用し、ホルムアルデヒドは市販のバラホルムアルデヒドを無イオン水にて加熱還流し、7.9 mol/l の水溶液を用い、硫酸および水酸化ナトリウム水溶液は、試薬特級を無イオン水で希釈し、10 N の濃度として使用した。

#### 2.2 重合反応

重合は前報<sup>2)</sup> に述べた方法にしたがい、容量約 30 ml の封管中、窒素置換下、所定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。生成共重合体の極限粘度は、無イオン水を溶媒とし、Ubbelohde 粘度計を使用して 30±0.05°C の恒温槽中で測定した。

#### 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=6.6 mol%, AA=93.4 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-固体炭酸浴で冷却後、窒素置換を繰り返して行なってから減圧溶封し、60±0.2°C の恒温槽中でふりまぜながら 4 時間反応を行なった。

Hofmann 反応の場合には、200 ml の広口ビーカーに、溶媒 20 ml を加え、これに上記共重合体 1 g をかきまぜながら加えて溶解または懸濁させた後、次亜塩素酸ナトリウム水溶液の一定量を、徐々にかきまぜながら加えて室温で反応を行なった。

2) 松岡, 竹本, 井本, 工化, 68, 1135 (1965).

\*1 本報を「ビニル重合 (第 124 報)」とする。前報は大津, 伊藤, 井本, *J. Polymer Sci.*, C 投稿中。

\*2 Kimiaki MATSUOKA, Kiichi TAKEMOTO, Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部: 大阪市住吉区杉本町。

1) R. Mayer, G. Kolb, W. Speicher, Belg. P. 626,841 (1963); J. R. Straughan, R. Stickle, W. F. Hill, Brit. P. 881,417 (1961); W. Zerweck, W. Kunze, Ger. P. 948,282 (1956).

いずれの場合にも、反応終了後、酸またはアルカリで中和し、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ろ別し、40°C 10 mmHg で減圧乾燥し、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 AA との仕込み単量体の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を調べた結果を表1に示した。

AA の仕込みの量が大きい場合には、室温では AA は系に完全には溶解しないが、40°C においては、ほぼ均一系となった。

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。

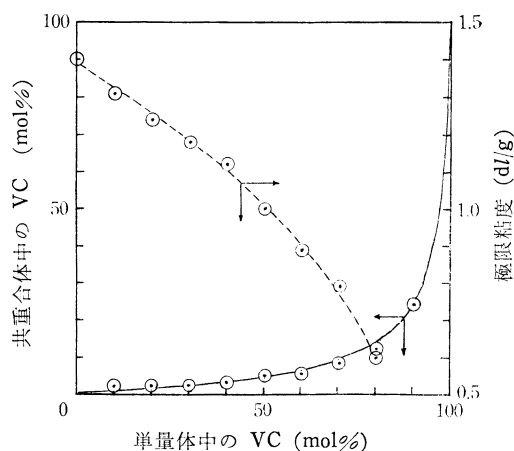


図1 単量体組成と共重合体組成および極限粘度

○ 実測値 — 計算値

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したがって、共重合体中の VC のモル分率は急激に低下し、また共重合体中の VC の割合は、原料単量体のそれに比べ、いっじく低い値を示すことがわかる。また生成した共重合体の極限粘度は、共重合体中の AA の割合が増加するにつれて増加する傾向のあることも見出された。

#### 3.2 単量体組成と重合速度との関係

VC および AA 両単量体のモル数の和を一定 (50 mmol) と

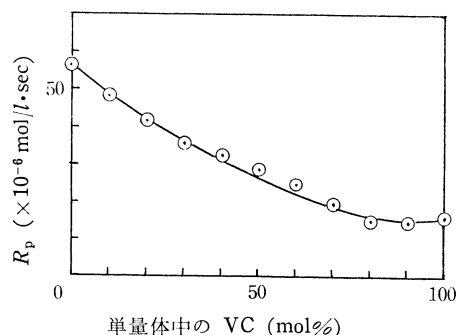


図2 単量体組成と重合初速度との関係

40°C, ジオキサン中, [AIBN]=10<sup>-2</sup> mol/l

表1 塩化ビニルとアクリルアミドとの共重合

(40°C, ジオキサン中, [AIBN]=10<sup>-2</sup> mol/l)

VC ml (mmol)	AA gr (mmol)	[VC]/[AA] モル比	反応時間 (hr)	重合率 (%)	$R_p^*$ ( $\times 10^{-6}$ mol/l-sec)	共重合体			
						塩素含量 (%)	VC (mol %)	AA (mol %)	[VC]/[AA] モル比
3.0 (51)	0	$\infty$	6	8.9	16.0	—	100.0	0	$\infty$
2.7 (46)	0.356 (5)	9.10	5	7.9	15.7	12.4	24.4	75.6	0.32
2.4 (41)	0.711 (10)	4.05	5	8.1	15.9	6.4	12.6	87.4	0.14
2.1 (35)	1.067 (15)	2.36	5	9.9	19.8	4.2	8.3	91.7	0.09
1.8 (30)	1.422 (20)	1.53	4	9.9	25.1	2.8	5.6	94.4	0.06
1.5 (25)	1.778 (25)	1.02	4	11.2	28.6	2.6	5.1	94.9	0.05
1.2 (20)	2.133 (30)	0.67	3	9.5	32.6	1.6	3.2	96.8	0.03
0.9 (15)	2.489 (35)	0.43	3	10.3	35.8	1.3	2.6	97.4	0.03
0.6 (10)	2.844 (40)	0.25	2	7.9	41.8	1.4	2.8	97.2	0.03
0.3 (5)	3.200 (45)	0.13	2	9.0	48.2	1.2	2.5	97.5	0.03
0	3.555 (50)	0	4	21.1	56.4	—	0	100.0	0

\*  $d([VC]+[AA])/dt$

し、両者の組成比を種々変化させて、40°C において行なった重合結果から得られた重合初速度の値を図2に示した。この図から単量体中の AA のモル数の増加と共に重合初速度が次第に増加して行くことがわかる。

#### 3.3 反応性比の決定

表1の値を用いて Finemann-Ross 法により、各単量体の反応性比を求めた。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、AA を  $M_1$ 、VC を  $M_2$  として

$$r_1 = 19.6 \quad r_2 = 0$$

なる値が得られた。

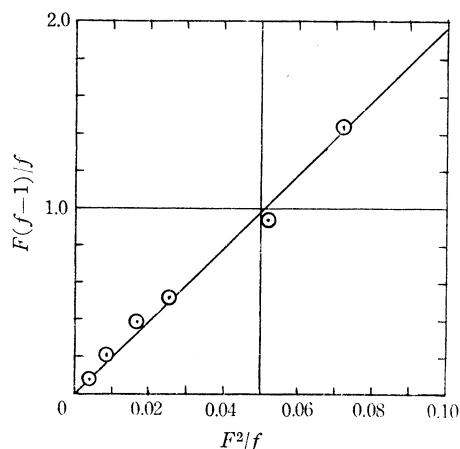


図3 Finemann-Ross プロット

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

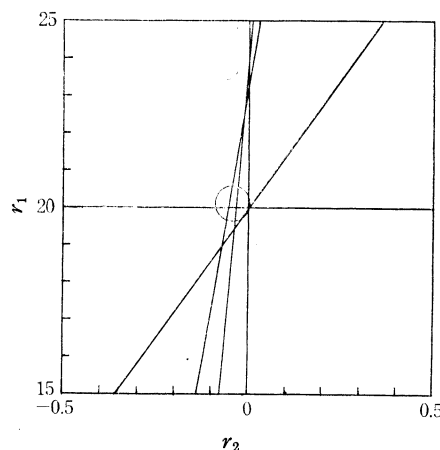


図4 Mayo-Lewis プロット

また, Mayo-Lewis の方法によると図4が得られ, これから

$$r_1 = 21.2 \pm 2.4 \quad r_2 = -0.04 \pm 0.04$$

と求められた。

また, これらの  $r_1$ ,  $r_2$  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た結果を図1に曲線で示した。実験値とかなりよい一致が見られる。

### 3.4 重合温度と重合速度との関係

つぎに単量体の仕込みモル比を  $[VC]/[AA]=80/20$  に保って, 30, 40, および 50°C で重合を行ない, 一定時間ごとに試料を取

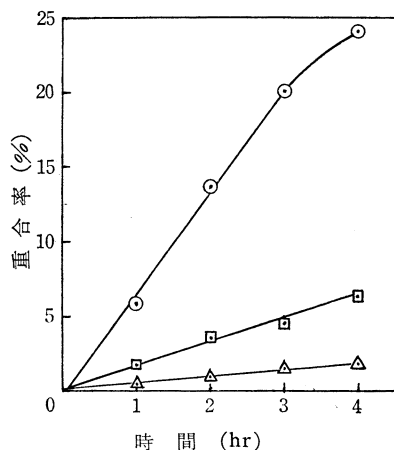


図5 反応速度と温度との関係

ただし —○—: 50°C —□—: 40°C —△—: 30°C  
(ジオキサン中,  $[VC]/[AA]=80/20$ ,  $[AIBN]=10^{-2}$  mol/l)

り出し, その重合率を測定し, 反応時間との関係求めて結果を図5に示した。この結果から, 重合初速度の対数と絶対温度の逆数との間に図6に示す直線関係が得られ, その勾配から見掛けの活性化エネルギーを求めると

$$\Delta E = 25.2 \text{ kcal/mol}$$

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

$[VC]$  と  $[AA]$  との仕込みモル比を一定 (80/20) とし, 40°C

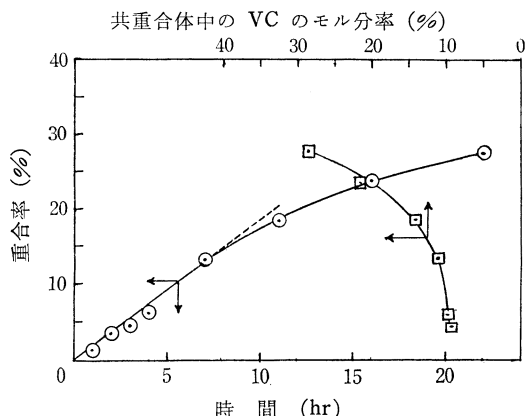


図7 重合時間と重合率および共重合体組成との関係  
40°C, ジオキサン中,  $[VC]/[AA]=80/20$ ,  $[AIBN]=10^{-2}$  mol/l

で 22 時間までの重合を行なった時の時間と収率との関係を図7に示した。この図から重合収率は最初 15% 程度までは, ほぼ直線的に増加するが, それ以後は次第に収率が低下する傾向が見られる。

また図7に反応時間の変化, すなわち, 重合の進行に伴う生成共重合体の組成の変化をあわせて示した。この図から重合率の増加と共に共重合体中の VC のモル分率が著しく増加することが明らかである。

### 3.6 共重合におよぼす溶媒効果

$[VC]$  と  $[AA]$  の共重合を, さらにジオキサン以外の8種の溶媒中で行なった。結果を表2に示した。この表から見ると, VC と AA との共重合においては, 溶媒の誘電率との間に一義的な関係は見られないが, テトラヒドロフランおよびジオキサンのような環状エーテル系の溶媒, あるいは, アセトン中においては, 初期重合速度が他のものに比して大きい。これは系が均一であることにもよると思われるが, Moore<sup>3)</sup> らによって指摘されているように, 生成共重合体中の酸性度の高い水素が, 溶媒の酸素分子の非共有電子対によって強く溶媒和され安定化する結果であろうと考えられる。

シクロヘキサンを用いた時には, 特に重合率が低下しているのは, 開始剤として用いた AIBN が, この系には難溶であったためと考えられる。

表2 共重合におよぼす溶媒効果

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

溶 媒	誘電 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 モル分率 (%)	AA モル分率 (%)
テトラヒドロフラン	1.68	s	2	11.9	2.7	6.4	12.6	87.4
n-ヘキサン	1.89	i	8	5.4	0.7	7.5	14.8	85.2
シクロヘキサン	2.02	ps	8	3.0	0.4	7.6	15.0	85.0
ジオキサン	2.21	s	5	10.7	2.1	7.3	14.4	85.6
ベンゼン	2.28	ps	5	7.7	1.5	5.2	10.2	89.8
トルエン	2.38	ps	5	8.5	1.7	5.2	9.0	91.0
o-キシレン	2.57	ps	5	7.5	1.5	5.9	11.7	88.3
エーテル	4.33	i	5	7.6	1.5	4.2	7.4	92.6
アセトン	20.7	s	5	12.3	2.5	7.5	9.1	90.9

\* モノマーの溶媒への溶解性を示す。

s 可溶均一系, ps 部分溶解, i 不溶不均一系

### 3.7 共重合体の性質

共重合体はいずれも白色粉末で, 極めて吸湿性が強い。また水にはよく溶解するが, 共重合体中の VC のモル分率が増加するにしたがって溶解度が低下し, VC の含量が 20% を越えると, すでに水には溶解しなくなる。この傾向は, 希硫酸を用いても同様であるが, アルカリ溶液には, AA のモル分率の高いものでも溶解しない。また VC のモル分率が 5% 程のものについて見ると, テトラヒドロフランには溶解し難く, ジオキサン, ベンゼンには容易に膨潤し, シクロヘキサノン, ニトロベンゼン, 四塩化エタンにはわずかに膨潤するのみで溶解せず, さらに, メタノール, ジメチルホルムアミドには膨潤もしない。また, 共重合体の赤外吸収スペクトルを図8の(A)に示した。

### 3.8 共重合体の反応

3.8.1 共重合体とホルムアルデヒドとの反応 共重合体に 7.9 mol/l 濃度のホルムアルデヒド水溶液 1.65 ml を加え, 0.1 N 硫

3) W. R. Moore, R. J. Hutchinson, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 2619 (1964).

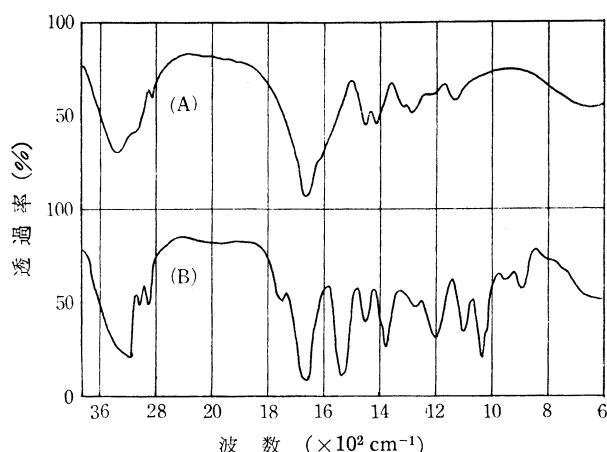


図 8 赤外吸収スペクトル

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。