塩 化 ビ ニ ル と ブ テ ン と の 共 重 合*1

(昭和41年2月21日受理)

竹本喜一・松岡公明・大塚三千夫・井本 稔*2

1 緒 言

塩化ビニル(以下 VC と略す)と種々の低級オレフィンとの共重合は、ポリ塩化ビニル(以下 PVC と略す)の改質をこころみる一手段として、若干の検討がなされてきたが、その速度論的研究については報告例がきわめて少ない。著者らはさきに、VC とプロピレンおよびイソブチレンとの共重合について報告を行なったが 11 、今回はオレフィンに $^{1-}$ ブテン(以下 $^{1-}$ ブテン(以下 $^{1-}$ プテン(以下 $^{1-}$ プテン(以下 $^{1-}$ と略す)、シス $^{1-}$ プテン(以下 $^{1-}$ と略す)を見いて $^{1-}$ といる $^{1-}$ になる $^{1-}$ といる $^{1-}$ といる $^{1-}$ といる $^{1-}$ といる $^{1-}$ といる $^{1-}$ になる $^{1-}$ といる $^{1-}$ になる $^{1-}$ といる $^{1-}$ になる $^{1-}$ といる $^{1-}$ になる $^{1-}$

2 実 験 方 法

実験に用いたすべての試薬の精製は前報¹⁾、または常法にしたがって行なった。B-1、cis-B-2 および trans-B-2 は清水らの方法にしたがい²⁾、Matheson 社製のものを水素化カルシウム上で乾燥し、蒸留したものを用いた。重合方法、共重合体の組成分析、分子量の測定は前報¹⁾ にしたがい、また共重合体の分別沈殿は既報の方法³⁾にしたがって、テトラヒドロフラン(以下 THF と略す)-水系より行なった。

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

60°C, ベンゼン中で行なった結果の一例を表1に示した。3種のプテンのいずれの場合にも、共重合体中のVCのモル比は、単量体中のVCのモル比の増加とともに増すが、前者は後者に比べてつねに大きい値を示し、その度合は

B-1 よりも *cis-* および *trans*-B-2 の方 がいちじるしい。

3・2 単量体組成と重合速度との関係 いずれの場合も、単量体仕込み組成中

- *1 本報を「ビニル重合(第 155 報)」 とする。前報は、井本、竹本、須 藤, J. Macromol. Chem., 投稿中 *2 Kiichi TAKEMOTO, Kimiaki MATSUOKA, Michio OTSUKA, Minoru IMOTO 大阪市立大学工 学部応用化学科: 大阪市住吉区杉 本町.
- 1) 松岡, 竹本, 井本, 工化, 68, 1941 (1965).
- 2) 清水,大津,井本, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1535 (1965).
- 3) 井本,大津,工化,57,245(1954).

のブテンのモル分率が増すにつれて、重合速度はいちじるしく低下することがみられた。その傾向は B-2 よりも B-1 の方が大きいが、B-2 についてはトランスとシス体の場合で大差はみられなかった。なお B-1 および B-2 はいずれも同条件下においては、50 時間の反応ののちにも単独重合性は示さなかった。

3・3 単量体組成と共重合体の極限粘度との関係

共重合体の極限粘度値は 30° C, THF 中にてもとめたが、その値はすべて 10^{-1} (dI/g) のオーダーに得られた。単量体中のブテンの組成割合が増加すると、極限粘度値は低下するが、その傾向は B-2 よりも B-1 の方がいちじるしい。

3・4 反応性比の決定

Fineman-Ross 法によってもとめたそれぞれの単量体の反応性 比はつぎのようである。

 $VC(M_1)$ と B-1 (M_2) では r_1 =3.4, r_2 =0.21 $VC(M_1)$ と cis-B-2 (M_2) では r_1 =8.8, r_2 =0.00 $_1$ $VC(M_1)$ と trans-B-2 (M_2) では r_1 =7.3, r_2 =0.02 これらの値にもとづいて、VC ' Q=0.044, e=0.2 としてそれぞれのオレフィンの Q、e 値を計算すると

B-1 KOVT Q=0.012, e=-0.4 e=-0.4 e=-0.4 Q=0.003, e=-2.1 Q=0.005, e=-1.0

の値が得られる。

3・5 共重合体の分別

各共重合体を THF 溶液とし、純水を一定量ずつ加えて3個のフラクションにそれぞれ分別した。いずれの場合にもブテン含量の多いものから沈殿がはじまること、また共重合体中のオレフィン含量は、かなり幅広く分布していることがうかがえた。なお、それぞれの試料ごとに各フラクションについて、赤外吸収スペク

表 1 塩化ビニルと 1-ブテンとの共重合 (60°C、ペンゼン中、[AIBN]=5×10-3 mol/l)

			, ,	•	,	L 3					
実	単	量	体	反 応 間	重 合収 率	R_{p}^{a}		共	重合	体	
験番号	VC, ml (m• mol)	B-1, m/ (m• mol)	[VC]/ [B-1] (モル比)	時 間 (hr)	取率(%)	(×10 ⁻⁶ mol/l• sec)	Cl含量 (%)	VC (mol%)	B-1 (mol%)	[VC]/ [B-1] (モル比)	性状
1	5. 9 (99. 4)	0	∞	2.0	7.8	63. 2	_	100	0	∞	無色粉末
2	5.3 (89.3)	8.9 (9.9)	9.01	3.0	4.0	22.6	54.0	94.6	5.4	17.7	"
3	4.7 (79.2)	1.6 (19.8)	4.00	5.0	3.7	11.4	53.3	93.3	6.7	14.0	11
4	$\begin{array}{c} 3.6 \\ (60.7) \end{array}$	3.2 (39.6)	1.53	50.2	13.3	4.3	48.1	83.4	16.7	5.0	淡黄色ア メ状
5	$\begin{array}{c} 3.1 \\ (52.2) \end{array}$	4.0 (49.6)	1.05	50.6	10.1	3.2	46.5	80.2	19.8	4.1	"
6	$\begin{pmatrix} 2.4\\ (40.4) \end{pmatrix}$	4. 2 (52. 0)	0.78	50.6	6.5	1.9	43.7	75.0	25.0	3.0	黄色アメ 状
7	(20, 2)	6.5 (80.5)	0.25	51.2	p)						
8	0.6 (10.1)	7.3 (90.5)	0.11	50.2	ь)						
9	0	8.1 (100.4)	0	70.5	c)						

- $a\,)\ d[M_{1}\!+\!M_{2}]/dt$
- b) 生成物微量
- c) 重合しなかった。

トルを検討したが、ほとんど差は認められなかった。

3・6 共重合体の性質

VC と B-1 との共重合体の性状は表1 にあわせて示した。VC と B-2 との共重合体も同様で,B-2 の含量の低いものでは無色

粉末であるが、20% を越えると淡黄色、かつアメ状となる。それぞれの共重合体の赤外吸収スペクトルは、PVC と比較してその差はわずかであった。各共重合体の溶解性は PVC とほとんど同じであり、ベンゼン、キシレンにはわずか膨潤性を示した。

── 速 報 ──

銅 (Π) -lpha-置換アセチルアセトナトの重合活性におよぼす置換基の二重結合の影響 *1,*2

(昭和41年8月1日受理)

上原 赫·松村武明·西 敏孝·田村章雄·村田 二郎*3

アセチルアセトンの銅 (Π) キレートはスチレンに対して重合活性を示さないが、アセチルアセトンの α 位の水素をジヒドロピラン環を含む置換基で置換すると、著しく重合活性があらわれることを見出し、先に報告した 10 。

本報では、 α 位の置換基の影響を検討した結果、置換基の α , β -不飽和結合が銅(II) キレートの重合活性に顕著な役割を果していることを見出したので報告する。

1 銅(II) キレートの合成

1 wt% のピペリジンを触媒として、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒドおよび iso-ブチルアルデヒドをアセチルアセトンと 1:1 モル比で水浴で冷却しながら 24 時間反応させ、それぞれ収率 33.7%、42.0% および 31.7% で対応する縮合反応生成物を得た。またこれらをラネーニッケル触媒で水素添加を行なった。得られた生成物は次のような α 位に置換基を有するアセチルアセトン誘導体である。

$$\begin{array}{c|c}
H_3C & C - O \\
R - C & C = O
\end{array}$$
H

I. CH₃CH≃CH-,

N. CH₃CH₂CH₂-

R : Π . $CH_3CH_2CH=CH-$, V . $CH_3CH_2CH_2CH_2-$

III. CH₃>C=CH-

上に合成したリガンドのエタノール溶液に当量の酢酸銅(Ⅱ)の

- *1 この報文を「金属キレート化合物の触媒作用に関する研究 (第3報)」とする。
- *2 前報(第2報)上原 赫,西 敏孝,松村武明,田村章雄,村田二郎,工化 投稿中。
- *3 Kaku UEHARA, Takeaki MATSUMURA, Toshitaka NISHI, Fumio TAMURA, Niro MURATA 大阪府立大学 工学部 応用化学教室:堺市百舌鳥梅町.
- 上原 赫,西 敏孝,田村章雄,村田二郎,工化,69,591 (1966).
- G. T. Morgan, R. W. Thomason, J. Chem. Soc., 24, 754 (1924).
- D. F. Martin, W. C. Fernelius, M. Shamma, J. Am. Chem. Soc., 81, 130 (1959).

表1 α -置換アセチルアセトンとその銅(Π)キレートの性状

	y		剝(Ⅱ) キレート				
	沸	点	n_{D}^{25}	色	$\operatorname{mp}\left(\operatorname{\mathbb{C}}\right)$	C%(計算值)	H%(計算值)
I	86~89℃ /	20 mmHg	1.4845	緑	172	55. 99(56. 21)	6. 48(6. 48)
II	98∼99℃ /	15 mmHg	1.4796	緑	142	57. 83(58. 44)	6.83(7.08)
Ш	96~102℃ /	18mmHg	1.4650	緑	150	58. 29(58. 44)	7.03(7.08)
ſV	93~96℃/2	21 mmHg	1.4420	灰色	215(215)2)	55. 57(55. 55)	7.30(7.58)
V	106~110℃/	18mmHg	1.4678	灰色	185(186)3)	58.04(57.81)	7.84(8.09)

水溶液を加えると、ほぼ定量的に対応する銅(Π)キレートが沈殿 した。

2 重合結果と考察

重合結果の一例を表 2に示す。重合はいずれも窒素置換した封管中で行なった。スチレン、メタクリル酸メチルのいずれにおいても α 位の置換基に α 、 β -不飽和結合を有する銅(Π) キレートは高い重合活性を示すことがわかった。

表 2 銅(II)-α-置換アセチルアセトナトの重合活性 塊状重合, 開始剤濃度 0.0142 mol/l, 80℃, 60 min

モノマー	(g)	ポリマー 収量(g)	重合率(%)
スチレン	4. 480	0.4262	9.51
スチレン	4.478	0.4078	9.10
スチレン	4.480	0.1381	3.08
スチレン	4.480	0.0069	0.15
スチレン	4.305	0.2040	4.73
スチレン	4.479	0.7458	16.65
MMA	2, 340	0.2933	12.53
MMA	2, 337	0.3129	14.39
MMA	2.343	0.1068	4.56
MMA	2.343	~0	0
MMA	2.344	~0	0
MMA	2.343	2.0567	87.76
	スチレン スチレン スチレン スチレン スチレン MMA MMA MMA MMA	スチレン 4.480 スチレン 4.476 スチレン 4.480 スチレン 4.305 スチレン 4.479 MMA 2.340 MMA 2.337 MMA 2.343 MMA 2.343 MMA 2.343 MMA 2.344	スチレン 4.480 0.4262 スチレン 4.476 0.4078 スチレン 4.480 0.1381 スチレン 4.480 0.0069 スチレン 4.480 0.0069 スチレン 4.305 0.2040 スチレン 4.479 0.7458 MMA 2.340 0.2933 MMA 2.337 0.3129 MMA 2.343 ~0 MMA 2.343 ~0 MMA 2.344 ~0

アセチルアセトンおよびその誘導体の金属キレートが重合活性を示すのは、レドックス反応によってリガンドラジカルが生ずるためと考えられる 4)。 たとえば \mathbf{I} の銅(\mathbf{II})キレートでは、

$$\begin{array}{c|c} & & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ &$$

 α 位の置換基に α , β 不飽和結合を有する場合は、生成するリ

4) E. M. Arnett, M. A. Mendelsohn, J. Am. Chem. Soc., 84, 3821 (1962); 上原 赫,西 敏孝, 松村武明,田村章雄,村田二郎,工化投稿中.