

2-クロロエチルビニルエーテル、無水マレイン酸およびアクリロニトリルのラジカル三元共重合†

(昭和40年5月27日受理)

岩月 章治・村上 昌宏・山下 雄也*

2-クロロエチルビニルエーテル (CEVE)、無水マレイン酸 (MANh) およびアクリロニトリル (AN) のラジカル三元共重合を行なった。三元共重合体の CEVE, MANh の組成比は仕込モノマー組成に無関係にほぼ 1:1 であること、および AN がかなりの量入ることがわかった。前報の *p*-ジオキセン (PD), MANh と AN またはアクリル酸 β -クロロエチルの三元共重合の PD と MANh の挙動と同じである。したがって、CEVE と MANh 間のモノマー状態の相互作用がこの共重合の場合に無視できない。CEVE と MANh の間に錯合体が生成し、それが重合するとして錯合体と AN の二元共重合として解析することも可能で共重合反応性はつぎのように求まる。

$$r_1 K(\text{complex}) = 8.4 \pm 0.6 \quad r_2 / K(\text{AN}) = 0.07 \pm 0.05$$

ここで K は錯合体生成の平衡定数である。

CEVE と AN のラジカル共重合も行なつてつぎの共重合反応性を得た。

$$r_1(\text{CEVE}) = -0.07 \pm 0.1 \quad r_2(\text{AN}) = 1.0 \pm 0.2$$

1 緒 言

ラジカル交互生成段階の機構を解明する目的で、*p*-ジオキセン (PD) と無水マレイン酸 (MANh) の系について検討した結果、モノマー状態の PD と MANh の間に相互作用の存在すること²⁾、およびアクリロニトリル (AN)³⁾ またはアクリル酸 β -クロロエチル¹⁾ を含む三元共重合の場合に、この相互作用を考慮する必要性のあることが判明した。これらの点から、著者らは PD と MANh 間に生成する電荷移動型錯合体それ自身が重合するとする機構が現段階では妥当性のあるものと考えている。

他方、すでに PD と同系の化合物であるビニルエーテル類も MANh と 1:1 組成の電荷移動型錯合体を生成すること²⁾、およびラジカル交互共重合すること^{4,5)} が報告されている。本研究では PD の代りにビニルエーテルを使用した MANh とのラジカル交互生長段階においても、モノマー状態でのビニルエーテルと、MANh 間の相互作用を考慮する必要性の有無を検討する目的で、2-クロロエチルビニルエーテル (CEVE)、MANh およびアクリロニトリルのラジカル三元共重合を行なった。ビニルエーテルとして CEVE を選んだ理由は共重合体の組成分析を容易にするためである。

さらに、CEVE と MANh は交互共重合するとして、ここでは検討しなかった。また AN と MANh の共重合反応性比は文献値⁶⁾ があるが、CEVE と AN の共重合反応性比はまだ求められていないので、CEVE と AN の二元共重合の実験も併せて行なった。

2 実 験

2.1 試 薬

† この研究を「電荷移動型錯合体と重合に関する研究 (第 6 報)」とする。

1) 岩月, 山下, 工化 68, 1963 (1965).

* Shouji IWATSUKI, Masahiro MURAKAMI, Yuya YAMASHITA 名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋市千種区不老町.

2) 岩月, 山下, 工化 67, 1470 (1964).

3) 岩月, 山下, 工化 68, 1138 (1965).

4) 赤染, 酒井, 村井, 高分子化学 17, 618 (1960).

5) R.B.Seymour F.F.Harris I.Branum, *Ind. Eng. Chem.* 41, 1590 (1949).

CEVE は Cretcher らの方法⁷⁾によって合成した。カキマゼ機、温度計および蒸留塔を付した 500 ml の三つ口フラスコに、300 g の市販の 2,2-ジクロロエチルエーテルと 200 g のフレーク状のカセイソーダを入れる。かきまぜながら油浴温度を 190~210°C に保って発生してくる蒸気の内 80~86°C の留分を取る。この留分を数回少量の水で洗浄して、副生する *p*-ジオキサンをできるだけ除去した後、カセイカリで乾燥した (収量 80 g)。この粗 CEVE を精留して bp 107.5°C の留分をとった (Cl% 実験値 28.8, 理論値 33.33%; 文献⁸⁾ の bp 108°C)。純度は 86.4% であるが、ガスクロマトグラフで解析した結果、不純物がほとんど *p*-ジオキサンであり、また CEVE-アクリル酸エチルの共重合の場合に、*p*-ジオキサンが重合に影響を与えないこと⁸⁾ から、そのまま使用した。

MANh および AN は市販品を常法にしたがって精製して使用した。ベンゼンは硫酸処理した後精留したものを使用した。アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は市販品を再結晶して使用した。

2.2 重合方法

ガラスアンブルに全モノマー量が 0.02 mol になるように各モノマーの所要量を秤取した後、2 ml のベンゼンおよび 3.2 mg の AIBN を加えた。窒素置換後封管し 60°C の油浴中で静置重合した。重合時間は内容物の粘性の様子から、重合転化率が 10% 以下になるように注意してきめた。所要重合時間後アンブルを開封し、直ちに 0.1 wt% ヒドロキノン-ベンゼン溶液 1 ml を加え重合停止させる。ついで金属ナトリウムで脱水したエーテルを沈殿剤として、重合物を沈殿させ、数回エーテルで洗浄後減圧下で恒量になるまで乾燥した。

2.3 共重合体の分析

共重合体の CEVE 含有量は木村らの方法⁹⁾による塩素分析から求めた。AN 含有量はマイクロケルダール法による窒素分析から求めた。MANh 含有量は CEVE, AN 含有量を全体から差引き

6) F.R.Mayo, F.M.Lewis, C.Walling, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1529 (1948).

7) L.H.Cretcher, J.A.Koch, W.H.Pittenger, *J. Am. Chem. Soc.* 47, 1173 (1925).

8) C.E.Rehberg, C.H.Fisher, *Bur. Agr. Ind. Chem. AIC* 255, 11 (1949); *Chem. Abst.* 46, 7038 d (1952).

9) 矢野, 伊沢, 岩田, 市川, 木村, 分析化学 10, 1358 (1954).

た残量として算出した。

共重合体の溶液粘度はオストワルド粘度計を使用し、30°C にて測定した。溶媒は共重合体が MANh 部分を含み電解質挙動をすること¹⁰⁾ から、塩化リチウムを 0.1 wt% 含む N,N-ジメチルホルムアミドを使用した。

3 結 果

3.1 CEVE と AN の二元共重合

実験結果を表 1 に示す。重合転化率は 5% 以下におさえた。

共重合組成曲線は図 1 に示す。この結果から直線交叉法により

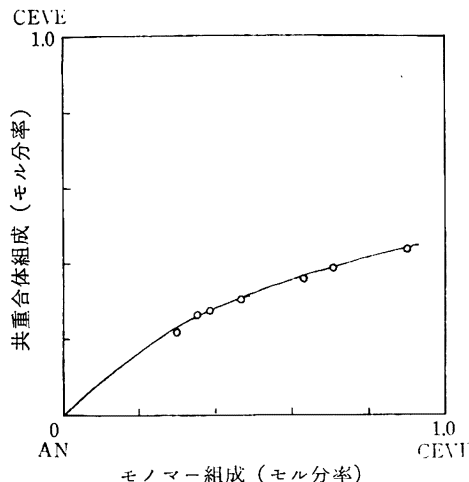


図 1 CEVE と AN の共重合組成曲線

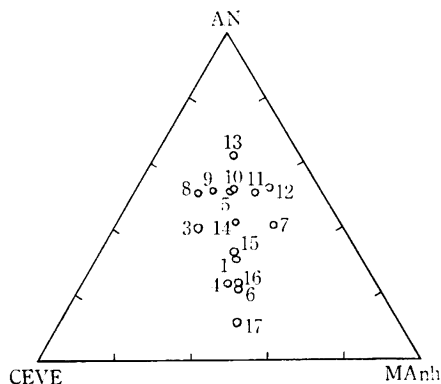


図 2 (a) CEVE, MANh および AN の三元共重合の仕込み組成図
付記の数字は実験番号を示す。

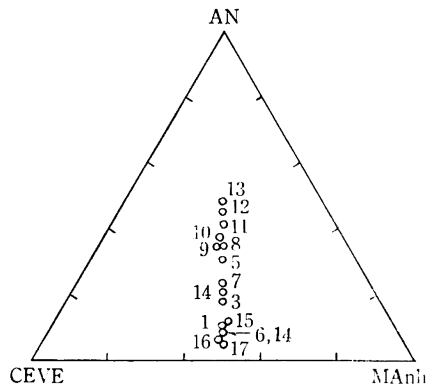


図 2 (b) CEVE, MANh および AN の三元共重合体の組成図
付記の数字は実験番号を示す。

表 1 CEVE と AN の二元共重合の結果

60°C, 溶媒ベンゼン 2 ml, AIBN 3.2 mg, *CEVE の純度 86.4% として補正. ** ミクロケルダール法による窒素含有率から計算

実験 番号	仕 込 組 成		時 間	共重合体組成	
	CEVE* (g)	AN (g)		AN** 重量%	CEVE mol%
A-1	1.922	0.0898	91.4	38.7	44.3
-3	1.350	0.274	71.2	44.1	38.8
-4	1.200	0.346	63.4	46.7	36.2
-5	0.735	0.645	36.1	59.3	26.5
-6	0.907	0.505	47.2	51.7	31.8
-7	0.748	0.599	38.4	55.7	28.4
-8	0.575	0.664	30.2	63.6	22.0

表 2 CEVE, MANh および AN の三元共重合の結果

60°C, 溶媒ベンゼン 2 ml, AIBN 3.2 mg, *CEVE の純度 86.4% として補正. ** 塩素分析から CEVE 含有率を計算. *** ミクロケルダール法による窒素分析から AN 含有率を計算. **** CEVE, AN 含有率の差として算出した。

実験 番号	仕込みモル分率			重合 時間 (min)	重合 収率 (%)	η_{sp}/C	共 重 合 体 組 成					
	CEVE	AN	MANh				wt %			モ ル 分 率		
							CEVE	AN	MANh	AN	CEVE	MANh
C-1	0.324	0.303	0.373	20	6.4		48.1	5.79	46.1	0.104	0.450	0.446
-3	0.384	0.405	0.211	25	4.9		46.1	9.68	44.2	0.168	0.417	0.415
-4	0.327	0.337	0.336	21	7.1		47.6	5.62	46.2	0.101	0.449	0.451
-5	0.225	0.525	0.250	30	5.4		40.9	18.4	40.7	0.298	0.346	0.356
-6	0.364	0.219	0.417	21	7.6	1.07	48.3	3.68	48.0	0.077	0.459	0.473
-7	0.179	0.415	0.406	45	6.2		43.8	13.7	42.5	0.231	0.384	0.386
-8	0.318	0.521	0.161	57	12.8	1.41	40.0	22.2	37.8	0.349	0.329	0.322
-9	0.267	0.501	0.202	63	11.4	0.93	41.2	22.7	36.1	0.356	0.337	0.306
-10	0.228	0.518	0.254	63	12.5	0.97	39.7	23.7	36.5	0.369	0.323	0.308
-11	0.183	0.517	0.320	50	15.1		38.2	25.9	35.9	0.397	0.306	0.298
-12	0.132	0.514	0.354	60	9.5		35.7	30.5	33.2	0.454	0.278	0.268
-13	0.180	0.592	0.218	38	6.3	1.60	34.2	33.7	32.1	0.489	0.259	0.252
-14	0.272	0.407	0.321	49	12.9		46.1	12.7	41.2	0.215	0.407	0.378
-15	0.322	0.314	0.364	40	11.3		45.7	6.66	47.7	0.117	0.425	0.459
-16	0.365	0.217	0.418	38	13.2		51.1	4.00	44.9	0.073	0.486	0.442
-17	0.418	0.111	0.471	18	7.5	1.30	49.3	3.58	47.2	0.064	0.470	0.466

モノマー反応性を求めた。

$$r_1(\text{CEVE}) = -0.07 \pm 0.1 \quad r_2(\text{AN}) = 1.0 \pm 0.2$$

3.2 CEVE, MANh および AN の三元共重合

実験結果を表 2 に示す。この三元共重合の仕込み組成および共重合体組成をそれぞれ図 2 (a) および (b) に示す。図 2 (b) から明らかに、共重合体中の CEVE, MANh の組成モル比はほぼ 1:1 になっている。

4 考 察

CEVE と AN の二元共重合から得られたモノマー反応性比は各種のアルキルビニルエーテルと AN で得られた文献値⁴⁾ とほぼ一致する。

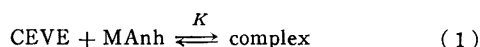
CEVE, MANh および AN の三元共重合の結果は, PD, MANh および AN 系, PD, MANh およびアクリル酸 β -クロルエチル系の結果と同様に, 三元共重合体中の CEVE と MANh の組成比が仕込みモノマー比に無関係にほぼ等しいこと, および第三成分である AN が相当量入っていることを示している。この実験事実¹¹⁾ は三元共重合で考えられる 9 種の素反応 (この場合には CEVE と MANh は単独重合しないことから, 7 種のみを考えればよい) の組合せから計算される理論¹¹⁾ では説明することはできない。前報^{1,2)} で記述したように CEVE と MANh が 1:1 の組成で共重合体に入ることは, この両者の交互生長が非常に速いことで説明されるが, AN が相当量入ることは交互生長反応に比べ AN の

10) 岩月, 田中, 山下, 工化 67, 1467 (1954).

11) T. Alfrey, Jr. J.J. Bohrer, H. Mark, "Copolymerization" Interscience Publisher, New York (1952) p. 127.

入る反応も関与していることになる。AN の入る反応は、AN ラジカルに CEVE または MAnh が付加して、交互生長に入る反応と交互生長段階の生長ラジカルである CEVE ラジカル、または MAnh ラジカルに AN が付加して交互生長から出る反応の関与が考えられる。交互生長に入る反応は既知の CEVE と AN、AN と MAnh の二つの二元共重合のモノマー反応性比から、その様子を知ることができ、AN ラジカルには MAnh よりも、CEVE の方が6倍ほど付加速度が大きいことになる。また交互生長から出る反応は二元共重合の結果からは不明で、三元共重合より求めることになる。実際には共重合体中に CEVE と MAnh が、仕込比に無関係に 1:1 に入ることから、その反応性が仕込みモノマー濃度依存性を示すことによって矛盾がでてくる。いずれにしても、ANが入る反応が多く起こることは、以上四つの反応の関与が多くなることになり、MAnh か CEVE かいずれか一方がよく共重合体に入る傾向を示すはずであることが考えられる。したがって、MAnh と CEVE が常に 1:1 の組成で入ることから、CEVA と MAnh との間にモノマー状態でなんらかの相互作用があって、両者が一つの単位で共重合に関与していると考えられる。この両者の間に電荷移動型錯合体が生成することから、一応著者らはこの錯合体自身が重合すると考えている。

つぎに錯合体が重合するとして、この三元共重合を取り扱ってみる。錯合体生成が (1) 式に示すように平衡に存在するものとする。



ここで K は生成の平衡定数である。錯合体の濃度は低いと考えられる²⁾ から、(2) 式が成立する。

$$[\text{complex}] = K[\text{CEVE}][\text{MAnh}] \quad (2)$$

この関係を Mayo-Lewis の二元共重合の理論式¹²⁾に代入する。

$$\frac{d[\text{complex}]}{d[\text{AN}]} \left(= \frac{d[\text{MAnh}]}{d[\text{AN}]} = \frac{d[\text{CEVE}]}{d[\text{AN}]} \right) = \frac{[\text{CEVE}][\text{MAnh}]}{[\text{AN}]} \left\{ \frac{r_1 K [\text{CEVE}][\text{MAnh}] + [\text{AN}]}{[\text{CEVE}][\text{MAnh}] + (r_2/K)[\text{AN}]} \right\} \quad (3)$$

(3) 式を使用してこの三元共重合を解析する。錯合体のモノ

12) F.R.Mayo, F.M.Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1594 (1944).

マー濃度は仕込みモノマーのモル分率を使用して (4) 式で計算した。

$$[\text{complex}] = [\text{PD}][\text{MAnh}] / ([\text{PD}][\text{MAnh}] + [\text{AN}]) \quad (4)$$

図3に示されるように、実験点はかなりよく1つの曲線上にあることがわかる。この共重合組成曲線から共重合反応性を求めるとつぎの値を得る。

$$r_1 K(\text{complex}) = 8.4 \pm 0.6$$

$$r_2 / K(\text{AN}) = 0.07 \pm 0.05$$

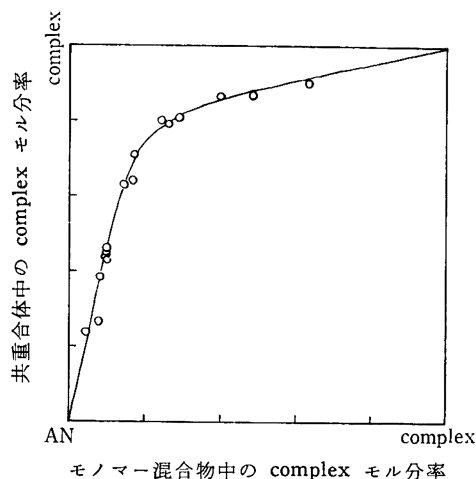


図3 CEVE, MAnh および AN の三元共重合を CEVE と MAnh の錯合体と AN の二元共重合としての取扱い

この取り扱いから、この三元共重合も CEVE と MAnh 間の錯合体生成と錯合体自身の重合を考慮して解析することができる。したがって、CEVE と MAnh の交互生長段階も PD と MAnh のそれとほぼ同じであることがわかる。CEVE と MAnh 間の相互作用は、PD と MAnh のそれと比較すれば、UV の測定から考えて相当弱いと考えられる²⁾が、共重合の場合には両者の相互作用は無視できない。したがって、このように紫外外部でのみ電荷移動の吸収がみられるビニルエーテルと MAnh の組合せでもモノマー間の相互作用は共重合では十分大きいとみられる。