

## 二、三のアリル化合物とアクリロニトリルのラジカル共重合における塩化亜鉛の効果†

(昭和39年12月3日受理)

井本 稔・大津 隆行・山田 文一郎\*

塩化アリル、酢酸アリルおよびアリルアルコールとアクリロニトリルのラジカル共重合における塩化亜鉛の効果について研究した。開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリルを使用し、酢酸エチル中でアクリロニトリルに対し当モルの塩化亜鉛を添加して共重合を行なった。0°Cでの光共重合においては塩化亜鉛の存在により共重合速度は著しく増大し、しかも生成共重合体中のアクリロニトリル含量が低下することを認めた。この結果はアクリロニトリルが塩化亜鉛とコンプレックスを形成することにより、その固有の共重合性が変化したことをしめした。

### 1 緒 言

前報において、メタクリル酸メチル<sup>1)</sup>およびアクリロニトリル (AN)<sup>2)</sup>のラジカル重合におよぼす塩化亜鉛の効果について報告した。その結果、塩化亜鉛はこれらモノマーのラジカル重合を加速すること、および塩化ビニリデンとのこれらモノマーの共重合反応性を増大せしめることをみとめた<sup>1,2)</sup>。このような効果は塩化亜鉛とモノマーとのコンプレックス形成に起因することは明らかであった。ANと塩化亜鉛のコンプレックスの単離、ならびにその重合についても既に報告した<sup>3)</sup>。

このようにラジカル重合にある種の無機物を添加し、モノマーとのコンプレックスを形成させることによりモノマー固有の反応性<sup>4,6,9)</sup>や、生成ポリマーの立体構造<sup>7,8)</sup>ならびにマイクロ構造<sup>9,10)</sup>を規制する研究が最近活発に進められるようになってきた<sup>11)</sup>。

本研究においては、ラジカル重合性に乏しいアリル系モノマー、すなわち塩化アリル (AC)、酢酸アリル (AAc) およびアリルアルコール (AA) を共重合の相手モノマーにえらび、ANとのラジカル共重合におよぼす塩化亜鉛の効果について研究した。その結果を報告する。

### 2 実 験

#### 2.1 試 薬

ANは常法により精製したものを使用した。AAは無水炭酸カリウムで、AAcおよびACは水素化カルシウムで脱水後蒸留して使用した。酢酸エチル (AcOEt) およびジメチルホルムアミド (DMF) は常法により精製して使用した。塩化亜鉛は市販の無水

塩を加熱処理<sup>5)</sup>して使用した。開始剤として使用したアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) はエタノールより再結晶を3回行なって精製したものである。

#### 2.2 重合方法

まず、秤量ずみの内容約100 mlのフラスコに塩化亜鉛を入れ、減圧下で溶融脱水し、放冷後秤量し塩化亜鉛の重量を求める。ついで、これにANと溶剤 (AcOEt) を入れ、AN:ZnCl<sub>2</sub>:AcOEtのモル比が1:1:1となるように溶液を作成した。このようにして得た溶液とアリル系モノマーを重合管中にとり、所定のモノマー組成とし、AIBNを加え脱ガスをを行った後、溶封した。

共重合はふりまぜ式恒温槽中60°C加熱と、0°Cにおける超高压水銀燈照射による光共重合とを行ない、重合率が10%をこえないように注意した。重合の停止は封管を急冷し、その内容を大量のメタノール中に投入することにより行なった。得られた共重合体のうちDMFに溶解するものはDMF-メタノール系で再沈殿をくり返して精製した。共重合体がDMFに溶解しない場合は水-メタノールの1:1混合溶液で数時間還流し、残存する塩化亜鉛を完全に除去した。

#### 2.3 共重合体の分析

60°Cにおいて得た共重合体については、デューマ法による窒素分析結果およびフラスコ燃焼法による塩素分析の結果にもとづいて組成を決定した。0°Cで得た共重合体の窒素分析はキールダール法で行なった。窒素含量からAN含量の決定には、相当する系におけるANの単独重合体の窒素含量から補正係数を実験により求め、これにより実測窒素含量の補正を行なった。補正係数としては次の値を用いた。AcOEt中:1.034, AcOEt-ZnCl<sub>2</sub>中:1.060。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 60°Cでの共重合

AN-AC, AN-AA および AN-AAc 系の共重合を60°Cにおいて1:1のモノマー組成で、ANに対して当モルの塩化亜鉛を添加して行ない、その結果について検討した。その結果を表1に示す。

生成共重合体は塩化亜鉛の存在に関係なく、すべて黄色から黄褐色に着色しており、DMFをはじめとするすべての有機溶媒に、熱時においても不溶であった。表1の結果より、塩化亜鉛の存在によって共重合速度はわずかに増大するが、生成共重合体の窒素含量は著しく低下することがわかった。

図1に塩化亜鉛存在下で得られたAN-AA系共重合体の臭化

† 本報を「ビニル重合 (第109報)」とする。

\* Minoru IMOTO, Takayuki OTSU, Bunichiro YAMADA  
大阪市立大学工学部: 大阪市住吉区杉本町。

- 1) 井本, 大津, 原田, *Makromol. Chem.* 65, 180 (1963).
- 2) 井本, 大津, 村田, *工化* 66, 1900 (1963).
- 3) 井本, 大津, 中林, *Makromol. Chem.* 65, 194 (1963).
- 4) C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, *Proc. Roy. Soc. London*, A 241, 364 (1957).
- 5) 井本, 大津, 清水, *Makromol. Chem.* 65, 174 (1963).
- 6) 井本, 大津, 伊藤, *Bull. Chem. Soc. Japan* 36, 310 (1963).
- 7) V. A. Kargin, V. A. Kabanov, V. P. Zubov, *Vysokomol. Soed.* 2, 765 (1960).
- 8) 井本, 大津, 中田, 木下, *J. Polymer Sci.* 2 B, 227 (1964).
- 9) 山下, 古川, 三枝, 川崎, *工化* 65, 239 (1962).
- 10) 中田, 木下, 大津, 井本, 日化第17年会講演
- 11) 総説として, 大津, 高分子, 14, 231 (1965)

表1 AN( $M_1$ ) と AAc, AA および AC( $M_2$ ) の共重合酢酸エチル中, 60°C,  $[AIBN]=1.31 \times 10^{-3}$  mol/l

$M_2$	$[M_2]$ (mol%)	$[ZnCl_2]/$ $[M_2]$ (mol比)	時 間 (hr)	重合率* (%)	生成共重合体の分析値**			
					C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)
AAc	49.96	0	10	5.1	66.11	6.30	21.06	—
AAc	49.94	1	10	6.2	62.66	6.79	14.96	—
AA	50.06	0	10	4.6	64.35	7.16	19.87	—
AA	49.48	1	10	8.5	53.80	6.50	13.35	—
AC	50.05	0	10	1.1	—	—	—	9.51
AC	49.44	1	10	3.2	—	—	—	16.59

\* 未精製ポリマーの収率

\*\* それぞれのポリマーの計算値(%)はつぎのとおり。AN : C=67.90, H=5.70, N=26.40, AAc : C=60.03, H=8.09, AA : C=62.04, H=10.41, AC : C=47.08, H=6.59, Cl=46.33%

カリウム錠剤法による赤外吸収スペクトルを示す。明らかに1740および1050  $\text{cm}^{-1}$  にエステル基に基因すると思われる吸収が認められる。これらは、この条件(60°C)で生成する共重合体中のANのCN基における塩化亜鉛による加水分解などの副反応生成物にもとづくものと考えられる。したがって、表1の結果における窒素含量の低下から、ただちにANのラジカル共重合性が塩化亜

鉛によって変化したと断定することは困難である。そこで、このような副反応をおさえるため0°Cにおいて共重合を試みた。

## 3.2 0°Cにおける共重合

表2, 3 および4にそれぞれAN-AC, AN-AA および AN-AAc 系共重合を0°C, 塩化亜鉛の存在あるいは不在下で行なっ

表4 AN( $M_1$ ) と AAc( $M_2$ ) の共重合0°C, 紫外線照射, 酢酸エチル中,  $[AIBN]=2.66 \times 10^{-3}$  mol/l

$[M_1]$ (mol%)	$[ZnCl_2]/$ $[M_1]$ (mol比)	重合時間 (hr)	重合率* (%)	共重合 速度 (%/hr)	共重合体 中の N(%)**	共重合体組 成 $[M_1]$ (mol%)
84.61	0	3.3	4.4	1.33	24.37	97.6
71.44	0	11.5	11.3	0.99	22.47	93.3
50.01	0	15.0	8.3	0.55	21.67	89.6
33.35	0	24.5	5.7	0.23	19.56	86.1
20.01	0	24.5	2.0	0.08	14.84	72.5
83.62	1	2.0	16.7	8.35	21.95	90.3
69.90	1	0.2	4.2	21.00	18.39	81.3
48.19	1	0.2	3.1	15.05	16.75	76.6
31.75	1	0.3	2.1	7.00	13.98	68.0
18.61	1	0.3	0.8	2.67	12.82	64.0

\* 未精製ポリマーの収率

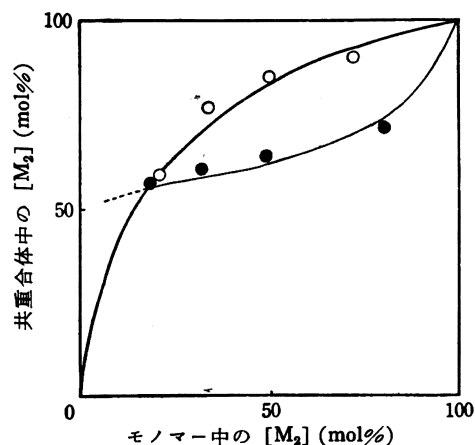
\*\* 補正值

た結果を示す。

0°Cにおいて生成した共重合体はほとんど着色せず、しかも赤外吸収スペクトルよりさききのべたような副反応に基因すると思われる吸収は認められなかった。したがって、60°Cにおけるような副反応は無視できると考えた。

表2~4の結果から明らかなように、共重合速度は塩化亜鉛の存在により著しく増大することがわかる。この点は表1に示した熱重合の結果と著しく異なる。これは前報で報告したように、MMAあるいはANと塩化亜鉛のコンプレックスがきわめて紫外線重合を行ないやすいことと関係して興味のあるところである<sup>1,9)</sup>。

また、生成共重合体の組成は塩化亜鉛の添加によって変化した、AN含量の低下が認められた。図2, 3 および4にそれぞれの共重合系で得られた単量体-共重合体組成曲線をしめす。塩化亜鉛が存在しない場合、ANに対し当モルの塩化亜鉛を添加した場合について曲線合致法によりモノマー反応性比( $r_1$ ,  $r_2$ )を求め表5に示した。また同表には、塩化亜鉛が存在しない共重合系で得られた文献値も示したが、実験値とよく一致していることがわかる。

図2 AN( $M_1$ ) と AAc( $M_2$ ) の共重合組成曲線(0°C)

○: 塩化亜鉛が存在しない場合, ●: 塩化亜鉛をANに対して当モル添加した場合

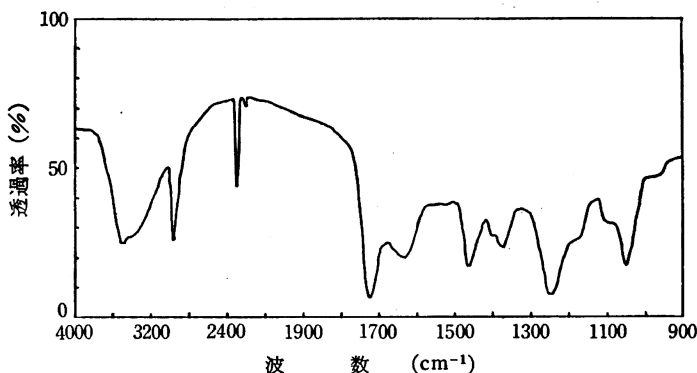


図1 60°C, 塩化亜鉛存在において得られたAN-AA共重合体の赤外吸収スペクトル

表2 AN( $M_1$ ) と AA( $M_2$ ) の共重合0°C, 紫外線照射, 酢酸エチル中,  $[AIBN]=2.66 \times 10^{-3}$  mol/l

$[M_1]$ (mol%)	$[ZnCl_2]/$ $[M_1]$ (mol比)	重合時間 (hr)	重合率* (%)	共重合 速度 (%/hr)	共重合体 中の N(%)**	共重合体組 成 $[M_1]$ (mol%)
71.77	0	11.4	4.5	0.39	23.98	90.8
50.01	0	23.2	5.8	0.25	22.10	84.9
33.33	0	35.0	—	—	19.96	77.2
20.00	0	35.0	—	—	15.18	58.7
80.14	1	0.3	3.4	11.33	18.35	71.4
48.18	1	0.3	4.1	13.66	16.44	64.4
31.73	1	0.5	3.3	6.60	15.45	60.7
18.87	1	2.0	1.0	0.50	14.74	58.0

\* 未精製ポリマーの収率

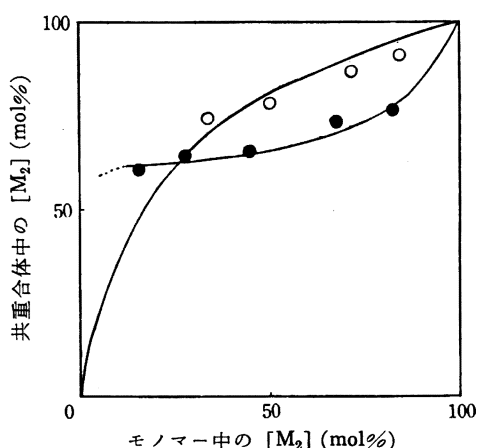
\*\* 補正值

表3 AN( $M_1$ ) と AC( $M_2$ ) の共重合0°C, 紫外線照射, 酢酸エチル中,  $[AIBN]=2.66 \times 10^{-3}$  mol/l

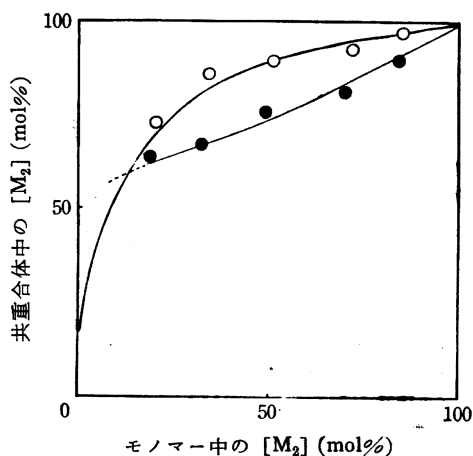
$[M_1]$ (mol%)	$[ZnCl_2]/$ $[M_1]$ (mol比)	重合時間 (hr)	重合率* (%)	共重合 速度 (%/hr)	共重合体 中の N(%)**	共重合体組 成 $[M_1]$ (mol%)
84.64	0	3.3	3.7	1.12	23.02	91.3
71.40	0	11.0	8.7	7.91	21.64	86.8
50.00	0	15.0	5.8	3.87	18.91	78.4
33.34	0	33.0	5.5	0.17	17.75	74.8
82.06	1	1.5	7.2	4.80	18.38	76.8
67.20	1	0.5	5.1	10.20	16.47	73.8
44.38	1	0.4	2.1	5.25	15.02	65.6
27.55	1	0.5	1.9	3.80	14.78	64.7
14.55	1	0.3	0.5	1.67	13.60	60.5

\* 未精製ポリマーの収率

\*\* 補正值

図3 AN( $M_1$ ) と AC( $M_2$ ) の共重合組成曲線 (0°C)

○: 塩化亜鉛が存在しない場合, ●: 塩化亜鉛を AN に対して当モル添加した場合

図4 AN( $M_1$ ) と AAc( $M_2$ ) の共重合組成曲線 (0°C)

○: 塩化亜鉛が存在しない場合, ●: 塩化亜鉛を AN に対して当モル添加した場合

表5 AN( $M_1$ ) とアリル系モノマー ( $M_2$ ) の共重合におけるモノマー反応性比

共重合系 $M_1$ - $M_2$	塩化亜鉛が存在しない場合				AN に対し当モルの塩化亜鉛を添加した場合	
	$r_1$ (実験値)	$r_2$ (実験値)	$r_1$ (文献値)	$r_2$ (文献値)	$r_1$	$r_2$
AN-AA	2.6	0.05	$3 \pm 0.2$	$0.05 \pm 0.01^{12)}$	0.6	0
AN-AC	4.5	0.1	$3.96 \pm 0.53$	$0.11 \pm 0.10^{13)}$	1.0	0
AN-AAc	8.0	0.05	—	—	1.9	0

表 2~4 および図 2~4 に示した塩化亜鉛存在下における共重合結果はばらつきが大きく、この系でのモノマー反応性比を正確に決定することは困難であるが、曲線合致法により見掛けの反応性比を決定し、その値を表 5 に示した。この結果は、塩化亜鉛の存在により生長 AN ラジカルへの AN モノマーの付加がアリル系モノマーの付加にくらべて低下し、また生長アリルラジカルへの AN モノマーの付加が増大したことを示している。

既報<sup>9)</sup>でのべたごとく、AN と塩化亜鉛のコンプレックスは極性溶剤中で比較的容易にコンプレックス交換を起こすので本研究で使用了アリル化合物 (とくに AA および AAc) と塩化亜鉛の間のコンプレックス形成にもとづく効果も考慮せねばなるまい。しかし、この場合コンプレックス化は極性置換基との間で起こり、重合に関与する二重結合とはメチレン基を介しているアリル化合物ではコンプレックス形成により二重結合の反応性が大きく変化するとは考えられない。したがって、塩化亜鉛の添加によるこのような共重合反応性比の変化は AN と塩化亜鉛とのコンプレックス形成にもとづくとして説明することができる。

(昭和 39 年 4 月、日本化学会第 17 年会で講演)

12) G. Oster, Y. Mizutani, *J. Polymer Sci.* 22, 173 (1956).13) E. C. Chapin, G. E. Ham, C. L. Mills, *ibid.* 4, 597 (1949).