

4 総 括

塩化チタン(III)-トリエチルアルミニウム系触媒による 3-メチルブテン-1 の重合を 45~90°C で検討し, 次の結果を得た。

(1) 触媒成分のモル比 $[Al(C_2H_5)_3]/[TiCl_3]$ によって, 触媒の重合活性が変化し, モル比 1.5 付近で活性は極大となる。重合体の結晶性および融点はモル比の大きいものほど低下する。

(2) 重合の初期速度は触媒濃度の 1 次比例し, 単量体濃度のあまり大きくない範囲では単量体濃度の 1 次比例する。

(3) (1) の結果は同じ触媒によるエチレン, プロピレン重合の場合と異なるが, 両者の場合に本質的な重合機構には差がないものとして, 触媒成分のモル比と重合活性の関係が単量体の種類によって異なる理由を考察し, 二つの可能性をのべた。

(4) 重合反応速度は重合の初期, 中期, 後期の三つの部分に分けて考えられる。中期(重合時間 0.5~3 hr)における見掛けの活性化エネルギーは 45~75°C で約 6 kcal/mol となった。

(5) 重合体の *n*-ヘプタン可溶部は不溶部と同様の結晶構造をもつが, 結晶化度は小さい。また, 重合体を一度溶解すると結晶化度が高まり, 融点も上昇する。

(6) 触媒の第三成分として, *n*-ブタノールまたはジブチルエーテルを少量添加すると重合活性は増大する。しかし, プロピレン重合の場合と異なり, アイソタクチック度の増大は認められなかった。

本研究の発表を許可された取締役小林治男博士に深謝する。また, X線測定をお願いした主任研究員温品恭彦博士に感謝する。

p-ジオキセン, 無水マレイン酸およびアクリル酸 β -クロルエチルのラジカル三元共重合†

(昭和 40 年 3 月 18 日 受理)

岩 月 章 治・山 下 雄 也*

p-ジオキセン (PD), 無水マレイン酸 (MANh) およびアクリル酸 β -クロルエチル (CEA) のラジカル三元共重合を行なった。三元共重合体の PD, MANh の組成比は仕込モノマー組成比に無関係に 1:1 であることおよび CEA がかなりの量入ることがわかった。

前報¹⁾のアクリロニトリル (AN) を含む三元共重合と同じ結果を得た。PD-MANh の錯合体と CEA との二元共重合の取り扱いで共重合反応性比はつぎのとおり求めた。

$$r_1K(\text{complex}) = 2.3 \pm 0.5$$

$$r_2/K(\text{CEA}) = 0.48 \pm 0.05$$

ここで *K* は錯合体生成の平衡定数である。以上の結果から PD と MANh の交互生長段階がモノマー状態で錯合体を生成しその錯合体が重合に関与することおよび錯合体の性質について考察した。

CEA と MANh および CEA と MANh の二元共重合も行なった結果つぎの共重合反応性比を得た。

$$\text{CEA-MANh 共重合} \quad r_1(\text{CEA}) = 6.2 \pm 0.5$$

$$r_2(\text{MANh}) = 0.03 \pm 0.5$$

$$\text{CEA-PD 共重合} \quad r_1(\text{CEA}) = 12.9 \pm 1.0$$

$$r_2(\text{PD}) = 0.0 \pm 0.1$$

1 緒 言

ラジカル交互生長段階の機構を明かにする目的で p-ジオキセン (PD) と無水マレイン酸 (MANh) の系を検討しているが, 本研究は PD, MANh およびアクリル酸 β -クロルエチル (CEA) のラジカル三元共重合の結果を報告する。

前報¹⁾において PD, MANh およびアクリロニトリル (AN) のラジカル三元共重合を報告した。それによると, 三元共重合体の PD と MANh の組成モル比が仕込モノマー比に無関係に常に等しいことから, PD と MANh がモノマー状態で 1:1 組成の錯合体を形成し, その錯合体が一つの単位として重合に関与していると考えないと, この三元共重合を説明できないことが判明した。また PD と MANh がモノマー状態で黄色の電荷移動型錯合体を形成することもさきに観察した²⁾。これらの事実から一応重

合に関与している錯合体も電荷移動型錯合体であろうと著者らは想像している。

本研究において AN の代りに CEA を選んで実験を進めた理由は, 第 1 に AN を含む三元共重合の特異な挙動が AN に特有な現象であるかを検討することである。AN と MANh および AN と PD の二元共重合における共重合反応性比が非常に類似していることから, 共重合反応性比の異なる系(ここでは CEA と MANh および CEA と PD の系の共重合反応性比が異なることを確かめた)で実験をする必要がある。第 2 に伊藤らの無水亜硫酸を含む三元共重合の研究³⁾において, AN を含む系は簡単な取り扱いが可能であるが, アクリル酸エステルを含む系では複雑な取り扱いをしなければならないことを指摘しているため, PD-MANh 系での挙動を検討し AN の場合と比較する必要があると考えたからである。

PD, MANh および CEA の三元共重合の外に上述の理由から CEA と PD, および CEA と MANh の二元共重合をそれぞれ行なって, その共重合反応性比を求めたのであわせて報告する。

† 本研究を「電荷移動型分子錯合体の重合に関する研究 (第 5 報)」とする。

* Shouji IWATSUKI, 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。

1) 岩月, 山下, 工化 68, 1138 (1965)。

2) 岩月, 山下, 工化 67, 1470 (1964)。

3) 伊藤, 林, 三枝, 古川, 工化 65, 703, 1634 (1962); 伊藤, 三枝, 古川, 工化 65, 1878 (1962)。

2 実 験

2.1 試 薬

PDおよびMANhは前報の方法^{1,4)}で合成または精製したものを使用した。CEAは常法によりアクリル酸メチルとエチレンクロルヒドリンのエステル交換によって合成したものを使用した (bp 94.1~95.0°C/18.5 mmHg, Cl% 26.28, 26.49, 理論値 26.35%, $n_D^{18.1}$ 1.4491)。ベンゼンは市販の特級試薬品を濃硫酸で処理した後、脱水精留したものを使用した。N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) は市販の特級試薬を常圧で精留したものを使用した。

2.2 重合方法および共重合体の性質の測定

ガラスアンプルに所要量のモノマーを秤取した。いずれの場合も、モノマー全量は 0.02 mol になるようにした。CEA-MANh系の二元共重合および三元共重合の場合にはモノマー組成によっては、MANhが不溶で不均一系となるために、ベンゼン 2ml を加えて均一系で実験した。つぎに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを 0.2 mol% (対モノマー) 加え窒素置換後封管して 60 ± 0.1°C の油浴中で静置重合した。重合転化率が余り大きくなぬよう重合時間に注意した。開封後ヒドロキノン-ベンゼンを加え、重合停止した後、十分に脱水したエチルエーテルを加え、共重合体を沈殿させ、よく洗浄した後減圧下で恒量になるまで乾燥した。共重合体の溶液粘度は前報と同じ方法⁵⁾で DMF-LiCl 溶液を溶媒として使用し 30°C で測定した。共重合体組成は塩素分析、炭素および水素の元素分析より求めた。塩素は木村の方法⁶⁾により測定した。CEA-PD 共重合体および CEA-MANh 共重合体は塩素含有量から CEA 含有量を求めた。三元共重合体は塩素含有量から CEA 含有量を求め、ついで CEA 含有量に相当する炭素、水素含有量を共重合体全体の炭素、水素含有量から差し引いて PD-MANh 部分の炭素、水素含有量を求め PD-MANh 部分の組成を検討した。その際、この共重合体が吸水性であることから吸収水分を酸素含有量を PD, MANh が 1:1 の組成時からの差として算出して PD-MANh 部分の炭素、水素含有量を補正した。

3 結 果

3.1 CEA と MANh の共重合

実験結果を表 1 に示す。また CEA-MANh 共重合の組成曲線を図 1 に示す。これらの結果から、共重合反応性比を求めるとつぎのように与えられる。

$$r_1(\text{CEA}) = 6.2 \pm 0.5 \quad r_2(\text{MANh}) = 0.03 \pm 0.5$$

表 1 CEA と MANh の共重合結果

実験 番号	仕込 CEA mol%	重合 時間 (hr)	転化率 (%)	η_{sp}/c (100ml/g)	共 重 合 体		
					Cl %	CEA %	CEA mol%
CM-8	49.94	3.0	12.10	1.205	24.19	91.80	87.91
9	39.53	6.5	12.91	0.635	23.16	87.89	84.10
10	29.88	8.0	12.32	0.382	21.75	82.56	77.53
11	20.02	9.0	8.88	0.209	19.90	75.54	69.24
12	15.06	12.0	4.98	0.160	18.79	71.31	64.43
13	10.41	14.0	2.87	0.105	17.71	67.22	59.18

3.2 CEA と PD の共重合

実験結果を表 2 に示す。また共重合組成曲線を図 2 に示す。

- 4) 岩月, 井口, 山下, 工化 67, 1464 (1964).
 5) 岩月, 田中, 山下, 工化 67, 1467 (1964).
 6) 矢野, 伊沢, 岩田, 石川, 木村, 分析化学 10, 1358 (1954),

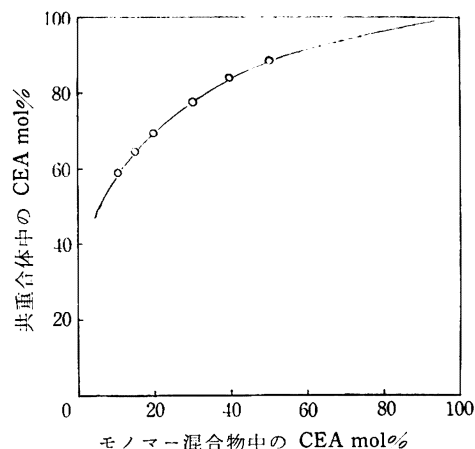


図 1 CEA と MANh の共重合組成曲線

表 2 CEA と PD の共重合結果

実験 番号	仕込 CEA mol%	重合 時間 (hr)	転化率 (%)	η_{sp}/c (100ml/g)	共 重 合 体		
					Cl %	CEA %	CEA mol%
CP-1	5.55	3.00	6.34	—	19.70	74.77	65.47
2	10.65	2.50	9.89	0.450	21.37	81.12	73.32
3	15.76	2.25	13.06	0.696	22.40	85.00	78.38
4	20.84	0.83	12.94	0.935	23.32	88.50	83.12
5	30.52	0.67	14.73	1.166	24.10	91.45	87.25
6	50.77	0.41	18.29	1.089	25.22	95.71	93.45
7	70.95	0.25	12.36	2.973	25.76	97.75	96.53

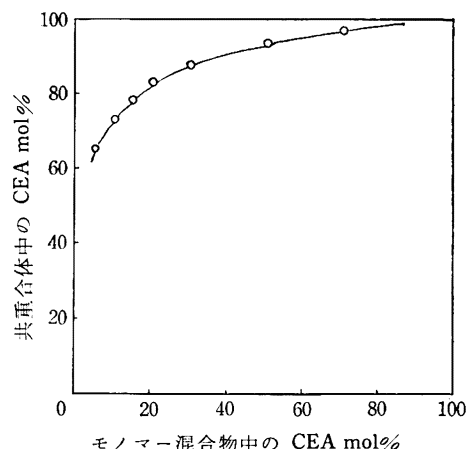


図 2 CEA と PD の共重合組成曲線

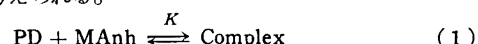
これらの結果から、共重合反応性比はつぎの値を得る。

$$r_1(\text{CEA}) = 12.9 \pm 1.0 \quad r_2(\text{PD}) = 0.0 \pm 0.1$$

3.3 PD, MANh および CEA の三元共重合

実験結果を表 3 に示す。二元共重合体中の PD-MANh 部分の炭素、水素含有量がモノマー仕込比に無関係にほぼ一定で、PD-MANh の 1:1 組成物の値に近いことがわかる。これは AN を含む三元共重合の場合と同じである。仕込みモル組成を図 3 に示す。また三元共重合体の組成は図 4 に示される。

前報¹⁾と同様に、PD と MANh との間に生成する錯体が重合するとして、錯合体と CEA の二元共重合として、この三元共重合を解析する。PD と MANh との間の錯合体生成の段階が (1) 式のように考えられる。



ここで K は錯合体生成の平衡定数である。錯合体濃度は非常に小さいことが考えられるから、錯合体濃度は (2) 式で

表 3 PD, MAnh および CEA の三元共重合の結果

実験 番号	仕 込 み mol %			重合 時間 (hr)	転化率 (%)	η_{sp}/c (100ml/g)	共 重 合 体			CEA %	PD-MAnh 部分			補 正 ¹⁾	
	MAnh	PD	CEA				Cl%	C%	H%		C%	H%	O%	C%	H%
C-1	33.47	33.26	33.27	4.00	8.20	0.891	13.82	48.10	5.00	52.47	51.92	4.71	43.37	51.92	4.71
2	24.27	47.48	28.26	4.25	7.43	0.505	9.93	47.98	4.88	37.69	50.07	4.65	45.28	51.44	4.51
3	17.45	63.65	18.91	3.75	8.75	0.482	16.23	46.50	4.94	61.62	49.50	4.45	46.05	51.18	4.26
4	25.26	24.42	50.31	2.50	16.27	0.492	18.79	45.31	4.95	71.31	47.01	4.21	48.78	50.27	3.80
5	49.74	24.50	25.76	4.00	3.16	—	10.72	47.28	4.73	40.67	49.10	4.38	46.57	51.08	4.12
6	40.21	39.60	20.19	4.25	3.22	—	7.19	49.87	4.90	27.30	51.84	4.77	43.39	51.84	4.77
7	19.98	39.63	40.39	3.00	18.27	0.387	16.85	46.65	4.94	63.94	50.49	4.41	45.10	51.49	4.28
12	29.97	29.57	40.45	1.25	13.37	0.891	16.68	47.25	4.77	63.31	51.77	3.95	44.28	52.50	3.85
13	35.32	34.20	30.48	4.50	21.30	0.505	12.81	47.34	4.69	48.62	50.10	4.16	45.74	51.66	3.94
14	40.02	38.35	21.63	4.50	17.88	0.482	8.43	48.46	4.44	32.00	50.24	4.06	45.70	51.79	3.85
15	45.26	44.34	10.40	4.50	14.55	0.492	3.68	49.91	4.56	13.97	50.77	4.45	44.78	51.77	4.31
16	47.29	46.24	6.48	4.50	19.02	0.387	1.82	49.85	4.07	6.93	50.24	3.98	45.78	51.83	3.75

1) 吸収水分による補正 2) PD, MAnh 1:1 組成の理論炭素, 水素含有量 C%=52.40, H%=4.39, O%=43.5

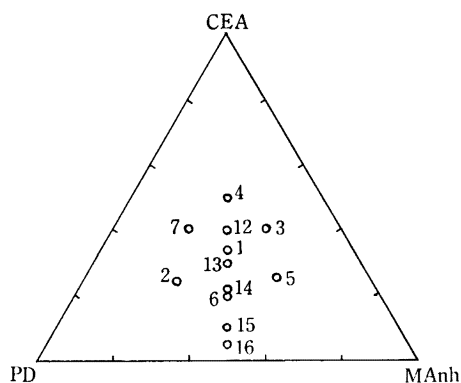


図 3 PD, MAnh および CEA 三元共重合の仕込みモル組成図

図中の数字は実験番号を示す。

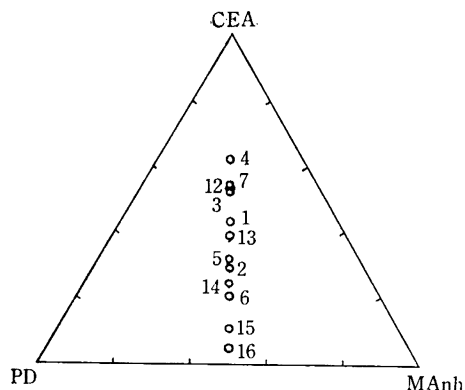


図 4 PD, MAnh および CEA 三元共重合体のモル組成図

図中の数字は実験番号を示す。

与えられる。

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

この関係を, 二元共重合の Mayo, Lewis の式に代入すると (3) 式を得る。

$$\frac{d[\text{complex}]}{d[\text{CEA}]} = \left(\frac{d[\text{PD}]}{d[\text{CEA}]} = \frac{d[\text{MAnh}]}{d[\text{CEA}]} \right) = \frac{[\text{PD}][\text{MAnh}]\{r_1K[\text{PD}][\text{MAnh}] + [\text{CEA}]\}}{[\text{CEA}]\{[\text{PD}][\text{MAnh}] + (r_2/K)[\text{CEA}]\}} \quad (3)$$

表 3 の結果から, まずモノマー濃度^{※1}として [PD] と [MAnh] の積と [CEA] をとり, 共重合体組成として [complex] と,

※1 $[\text{PD}] + [\text{MAnh}] + [\text{CEA}] = 1$ として計算し, 錯合体のモノマー濃度は次式で与えた。

$$\text{complex \%} = \frac{[\text{PD}][\text{MAnh}] \times 100}{([\text{PD}][\text{MAnh}] + [\text{CEA}])}$$

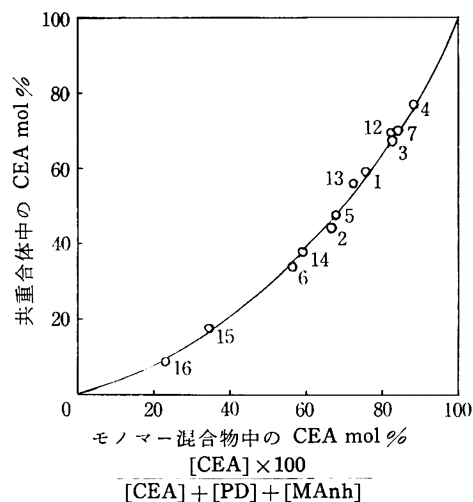


図 5 PD, MAnh と CEA のラジカル三元共重合において PD と MAnh の錯合体と CEA との二元共重合と考へての共重合組成曲線

図中の数字は実験番号を示す。

[CEA] をとって共重合組成曲線を点綴した結果は図 5 に示される。前報の AN を含む三元共重合の場合と同様に, 実験値がいずれも 1 つの曲線を構成していることがわかる。共重合反応性比を求めるとつぎの値を得る。

$$r_1K(\text{complex}) = 2.3 \pm 0.5 \quad r_2/K(\text{CEA}) = 0.48 \pm 0.05$$

4 考 察

PD, MAnh および CEA のラジカル三元共重合の結果から, AN を含む三元共重合の場合と同様に, 三元共重合体中の PD, MAnh の組成比が仕込モノマー比に無関係に等しいこと, および第 3 成分である CEA が相当量共重合体中に入ることがわかる。この実験事実は三元共重合で考えられる 9 種の素反応 (この場合には PD と MAnh が単独重合しないから 7 種となる) の組合せから算出される従来の理論⁷⁾ では説明できない。従来の理論では必ず共重合体組成に, 仕込みモノマー比の依存性がある。PD と MAnh が 1:1 組成で共重合体中に入るとは PD と MAnh の交互生長段階と, CEA の生長段階がそれぞれ独立している, いわゆるブロック共重合性が非常に大きいときのみ考えられるが, このブロック共重合性は, 後で考察されるように現段階では考え難い。また AN を含む三元共重合の場合と比較すると, AN-MAnh

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

系と AN-PD 系の共重合反応性はほぼ等しく、CEA-MAnh 系と CEA-PD 系の共重合反応性は異なることから、PD と MAnh の交互生長に入る二つの反応、すなわち末端 CEA 構造のポリマーラジカルが MAnh または PD を付加する反応に差のあることになる。また、PD と MAnh との交互生長におけるポリマーラジカル、すなわち末端構造 PD のラジカルまたは末端構造 MAnh ラジカルに CEA が付加する反応については全く未知であるが、仮りにその付加反応速度に差があれば、CEA がかなりの量共重合体に入ることから共重合体の MAnh と PD の含有比を変える原因と考えられるが、実際三元共重合体中の PD、MAnh の組成比は 1:1 で変わっていない。

以上のことから、9 種 (7 種) の素反応での組成せで PD と MAnh を含む三元共重合を解析することが不適当であることがわかる。

このことは、Price⁸⁾, Walling^{9,10)} らが交互共重合において交互生長段階の遷移状態の安定化のみを考えているが、少なくとも PD-MAnh 系では、この両者のモノマー状態、すなわち重合反応の原系における相互作用を考える必要性のあることを示唆するものである。

さらに PD と MAnh とが、モノマー状態で錯合体を形成し、その錯合体が一つの反応単位として CEA と共重合するとして解析することは、AN の場合と同様に可能である。したがって、PD と MAnh が形成する錯合体が重合に関与しているとの考え方を支持する。

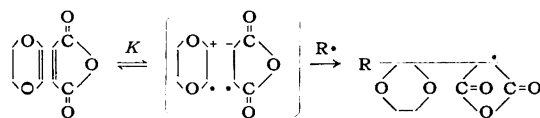
錯合体と CEA の共重合反応性の積 ($r_1 r_2$) はほぼ 1 であり、また AN を含む三元共重合の場合も 1 に近い。このことは錯合体と第 3 成分である CEA または AN がイオン共重合で多くみられるような理想共重合をしていることを示している。もし錯合

体と CEA または AN がブロック状に共重合体に入っているとすれば、共重合反応性比の積は 1 よりも大きくなると考えられるから、錯合体と CEA または AN の交互生長はかなり存在するとみられる。

これらの三元共重合体のブロック共重合体性質の有無は目下検討中であるが、共重合体の分別的な沈殿を行なった場合に組成が変わってこないことから、極端なブロック共重合体ではないとみられる。

錯合体の Alfrey, Price の Q, e 値について考察する。

AN を含む三元系および CEA を含む三元系で PD-MAnh の錯合体生成の平衡定数 (K) を測定することができないため、また両者の系の K が等しくないことは、黄色の電荷移動型錯合体形成が溶媒にかなり依存する²⁾ ことから類推されるので、 Q, e 値を算出することは不可能である。しかし $r_1 r_2$ がほぼ 1 であることから錯合体の e 値は CEA ($e=0.41$) または AN ($e=0.60$) の e 値¹¹⁾ にほぼ等しく正の値をもっていることが考えられる。このことは錯合体が反応するとき MAnh 末端のラジカルになるように反応していることを想像させる。



無水亜硫酸を含む三元共重合の場合第 3 成分として AN またはアクリル酸エステルを使用した場合に差異が存在し、その原因が AN は無水亜硫酸と共重合しないが、アクリル酸エステルはごくわずかであるがすることで説明されている³⁾。PD-MAnh 系の場合は AN も CEA も PD および MAnh と共重合することからすれば、無水亜硫酸を含む場合からの類推では簡単な取り扱いにはならないことになる。したがって、PD と MAnh 間に形成される錯合体が無水亜硫酸と例えばブテン-1 との間の錯合体よりもラジカル反応性が十分に大きく、PD が MAnh とモノマー単位で反応することが無視できるためと考えられる。

本研究で実験の協力していただいた本学工学部の辻 守彦氏に感謝致します。

11) L. J. Young, *J. Polymer Sci.* 54, 411 (1961).

- 8) C. C. Price *J. Polymer Sci.* 1, 83 (1946); T. Alfrey Jr., C. C. Price, *ibid.* 2, 101 (1947); T. Alfrey Jr. *ibid.* 3, 772 (1948).
- 9) C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1537 (1948); C. Walling, D. Seymour, K. B. Wolfstirn, *ibid.* 70, 1544 (1948).
- 10) M. M. Martin, N. P. Jensen, *J. Org. Chem.* 27, 1201 (1962).