共役ビニル化合物と オレフィン類の交互共重合

弘 岡 正 明*

ビニル化合物の交互共重合体はどのようなモノマーの組み合わせからでもできるというのではなく、むしろごく特別な組み合わせと条件において始めて得られる。たとえば無水マレイン酸、フマル酸エステル、シアニ化ビニリデンのような限られたある種の化合物のみがスチレンなどの電子供与性モノマーと組み合わせたときにラジカル重合触媒によって交互共重合体を与える。

いま M_1, M_2 という2種のモノマーの共重合反応は次の四つの素反応からなりたつ。

交互共重合体を得るためには厳密には(1), (4)式の反応が進行しないことが必要であり, $k_{11}=0, k_{22}=0$ の関係が成立することになる。これはそれぞれのモノマーの単独重合が起こらないことであって, 共重合のみが進行することを意味する。このことから交互共重合が一般に起こりにくいことが容易に理解できる。実際にはこの関係が厳密に成立していることは少なく, $k_{11} \ll k_{12}, k_{22} \ll k_{21}$ のいずれか, あるいは両方の関係が満足されることによって交互に近い組成が得られるという場合がふつうである。モノマー反応性比($r_1=k_{11}/k_{12}, r_2=k_{22}/k_{21}$)は特にラジカル重合においては重合条件によってあまり変化することはないから, ランダム共重合体の得られるモノマーの組み合わせで交互共重合体を得ることはできないし, 交互共重合するモノマーでランダム共重合体を得ることは困難であった。

ところで筆者ら^{1)~4)}は孤立電子対を持つニドリルあるいはカルボニル基を共役の位置に有するビニル化合物を有機アルミニウムハライドと錯化させるとそれ自身重合することはないが, これにオレフィンのような電子供与

性モノマーが共存するときには迅速に反応して1:1の組成を持つ共重合体の得られることを見出した。しかもいろいろな知見からこの共重合体が交互の連鎖を有することがかなり確からしいことがわかってきた。これが事実とすれば, この種の共重合反応によってランダム共重合体を与えるモノマーの組み合わせで交互共重合体を合成することが可能になったということできわめて興味深い。これは共重合体の連鎖構造の解析に有用であるばかりでなく, 従来共重合させることが困難であったモノマーの組み合わせ, たとえばプロピレンとアクリロニトリルのような新しい共重合体が開発できることでも意味があると考えられる。本誌ではこの種の共重合反応についてその概要を述べ, 生成共重合体の特性を紹介したい。

1. 共役ビニル化合物—有機アルミニウムハライド錯体の生成

アクリロニトリルと $AlEtCl_2$ を等モルの割合で冷却しながら混合すると発熱して錯合体を形成する。この錯体は室温では淡黄色の液体であるが冷却すると低温で結晶となる。その赤外吸収スペクトルは第1図に示すように遊離のアクリロニトリルに比べニトリル基の伸縮振動が 2220 cm^{-1} から 2270 cm^{-1} へと短波長側へシフトしているが, 1600 cm^{-1} の $C=C$ 結合は変化しない。アクリロ

—: AN- $AlEtCl_2$ 錯合体,: アクリロニトリル

第1図 アクリロニトリルと $AlEtCl_2$ 錯体の赤外吸収スペクトル

* Masaaki HIROOKA 住友化学工業株式会社中央研究所主任研究員補

Alternating Copolymerization of Conjugated Vinyl Compounds and Olefins

ニトリルと金属化合物の錯体には鉄カルボニルのようにπコンプレックスをつくる場合も知られているが、塩化亜鉛⁸⁾、塩化ホウ素⁹⁾などではニトリル基とのσコンプレックスが報告されている。AlEtCl₂ との錯体もこの種のニトリル基の配位によるものと考えられる。一方、アクリル酸メチルとアルキルアルミニウムクロライドの錯体ではカルボニル基がアクリロニトリルの場合と反対に長波長側にシフトする。このような現象は塩化亜鉛の場合にも認められている⁷⁾。

2. 錯体モノマーによる共重合反応

2-1. 重合方法

ニトリル基やカルボニル基を有する共役ビニル化合物と有機アルミニウムハライドの錯体はそれ自身重合することはなく、窒素気流中で安定に存在する。ところがこれにオレフィン系化合物たとえばプロピレン、イソブチレン、スチレンなどが共存するときには迅速に反応して共重合体が生成する。この種の反応は *in situ* にも行な

うことができ、両モノマーをあらかじめ混合しておいてこれに有機アルミニウムハライドを加えてもよい。重合はバルクでもよいし、炭化水素などの不活性溶媒を用いることもできる。たとえばアクリロニトリルは液化プロピレン中で AlEtCl₂ により -78°C のような低温でも迅速に反応して数分間で高収量で共重合体を生成する。一方トルエンを溶媒にするとたとえばアクリル酸メチルとスチレンが AlEt_{1.5}Cl_{1.5} により均一系で共重合し、この反応は室温付近で比較的ゆっくり進行するので動力学的な解析に適する。反応生成物はメタノールで処理することにより精製され、アルミニウムを含まない共重合体が得られる。

2-2. 錯体構成要素と共重合性

2-2-1. 金属成分の特性

アクリロニトリルやアクリル酸メチルが配位する金属成分について検索して共重合性について調べると、この種の共重合が有機アルミニウムハライドを用いるときに特異的に起こることが認められる。第1表はプロピレン

第1表 プロピレン-アクリロニトリル共重合における金属成分の効果

No.	モノマー		金属成分		生成ポリマー			備考
	Pr	AN	(mmol)		収量(g)	[η](dl/g)	N(%)	
1	100	2.00	AlEt ₃	50	0	0	—	—
2	〃	〃	AlEt ₂ Cl	〃	0.67	0	—	白色固体
3	〃	〃	AlEt _{1.5} Cl _{1.5}	〃	2.24	1.05	14.83	〃
4	〃	〃	AlMe _{1.5} Br _{1.5}	〃	1.29	6.81	14.88	〃
5	〃	〃	AlMe _{1.5} Cl _{1.5}	〃	0.51	8.68	—	〃
6	〃	〃	Al(<i>i</i> -Bu)Cl ₂	〃	1.33	0.25	—	〃
7	〃	〃	AlCl ₃	〃	—	—	0	グリース
8	〃	〃	SnCl ₄	〃	0	—	—	C ₇ 20 ml 使用
9	〃	〃	TiCl ₄	〃	0	—	—	
10	30	〃	ZnEt ₂	〃	0	—	—	
11	〃	1.00	BEt ₃	32	0	—	—	

重合条件：-78°C 重合時間 10 分 溶媒なし、N₂ 気流中、添加順序：Pr-AN-金属成分

Pr：プロピレン、AN：アクリロニトリル、1：1 共重合体に対する理論、N%：14.72

第2表 各種共役ビニルモノマーとオレフィン類の共重合

No.	モノマー(g)		金属成分 (mmol)	重合条件				生成ポリマー		
	A 群	B 群		溶媒 (ml)	時間 (min)	温度 (°C)	系の状態	収量 (g)	[η] (dl/g)	ポリマー組成B成分 (mol%)
1	Pr 100	AN 2	AlEtCl ₂ 50	<i>n</i> -C ₇ 150	5	-78	不均一	2.48	0.63	49.1
2	Pr 100	AN 2	〃 〃	トルエン 30	10	-78	不均一	2.87	1.84	48.7
3	Pr 20	MA 4	〃 〃	—	10	-78	不均一	1.64	4.95	50.4
4	St 10	AN 2	AlEt _{1.5} Cl _{1.5} 25	<i>n</i> -C ₇ 20	10	-10	不均一	2.93	1.88	50.4
5	St 5	MA 3	〃 16	〃 62	360	25	不均一	3.85	0.91	49.8
6	St 5	MA 3	〃 〃	トルエン 62	240	25	均一	3.46	3.18	50.0
7	St 5	MMA 3	〃 〃	〃 〃	300	25	均一	1.54	2.02	51.0
8	E 100	MA 4	〃 50	<i>n</i> -C ₇ 20	180	-78	不均一	0.82	1.53	49.5

Pr：プロピレン、St：スチレン、E：エチレン、AN：アクリロニトリル、MA：アクリル酸メチル、MMA：メタクリル酸メチル

とアクリロニトリルの場合についての結果を示す。アルミニウム化合物の種類についてみると AlEt_3 , AlCl_3 ではいずれも共重合体が得られず, Al にアルキル基とハロゲンが共存して結合しているときに反応が起こっている。他の金属成分として各種の金属ハライド, たとえば SnCl_4 , TiCl_4 , あるいは ZnEt_2 , BEt_3 などの有機金属化合物を用いてもこの条件下で共重合体を得ることはできなかった。

2-2-2. モノマーの種類

アルミニウム成分と錯化させるモノマーはニトリル基, カルボニル基などの孤立電子対を持つ基を共役の位置に有するビニル化合物であって, 非共役モノマーたとえば酢酸ビニルではこの種の共重合を行なわせることはできない。一方これと組み合わせる相手のモノマーは電子供与性のオレフィン系化合物がよく, プロピレン, エチレン, スチレンなどのほかイソブチレンなども効果的に共重合させることができる。得られる共重合体はいずれも 1:1 の組成を有し, 一般に高分子量である。各種のモノマーの組み合わせによる共重合の一例を第2表に示した。

第2図 スチレン-アクリル酸メチル共重合

第3図 スチレン-メタクリル酸メチル共重合

2-3. モノマー組成と共重合反応性

モノマーの仕込組成を変えて得られる共重合体の組成がどう変わるかを調べることによってモノマーの反応性についての知見が得られると同時にその系の重合型式, すなわちラジカル重合かカチオン重合かということに関する情報が得られる。

第2図, 第3図はトルエンを溶媒にした均一重合系で $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ によりスチレンとアクリル酸メチルおよびスチレンとメタクリル酸メチルの共重合を行なった結果を従来のラジカル重合, イオン重合の関係と対比して示したものである。いずれの場合にも仕込モノマー組成に無関係に常に 1:1 の組成の共重合体得られることを示し, 従来のいずれの重合型式の関係とも一致しないことが知られる。この関係は $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ による共重合が cross propagation のみで進行し, 交互共重合であると考えるとよく理解できる。

第3表は AlEtCl_2 を用いたプロピレンとアクリロニトリルのバルク重合の結果である。プロピレンの割合を広く変えてもいずれも 1:1 の共重合体得られている。アクリロニトリルと AlEtCl_2 の錯体はそれ自身重合することはないが, プロピレンは AlEtCl_2 によってカチオン重合し, 油状ポリマーを与える。しかしプロピオニトリルを共存させると AlEtCl_2 と錯体をつくってプロピレンのカチオン重合は実質的に禁止される。そこで AlEtCl_2 によりプロピレンとアクリロニトリルを共重合するに際してはそれぞれのホモ重合は起こらないと考えることができる。このことは $k_{11}=0$, $k_{22}=0$ であることを示唆する。

3. 生成共重合体の特性

3-1. プロピレン-アクリロニトリル共重合体の性質

AlEtCl_2 による共重合体は白色の固体で, 極限粘度 1

第3表 プロピレンとアクリロニトリルの共重合

No.	モノマー(g)			生成ポリマー				
	Pr	AN	PN	外観	収量(g)	$[\eta]$ (dl/g)	N(%)	AN(mol%)
1	100	—	—	淡黄液	0.06	—	—	—
2	100	—	2.08	〃	Trace	—	—	—
3	—	02.00	—	—	0	—	—	—
4	20	〃	—	白色固体	1.09	1.63	14.96	50.9
5	30	〃	—	〃	1.39	1.67	14.19	48.0
6	60	〃	—	〃	2.30	2.05	14.26	48.2
7	80	〃	—	〃	2.53	1.61	14.57	49.4
8	100	〃	—	〃	2.87	1.84	14.39	48.7

重合条件 -78°C AlEtCl_2 50 mmol, トルエン 30 ml,
重合時間 10 分, Pr:プロピレン, AN:アクリロニトリル
PN:プロピオニトリル, 1:1 共重合に対する理論N%:14.72

～10 dl/g 程度のものが容易に得られる。比重 1.00 で水とほとんど同じである。ポリアクリロニトリルと異なり 140℃ 前後で分解することなく熔融する。第 4 表に各種溶媒に対する溶解性を示したが、いずれのホモポリマーとも異なり明らかに共重合体であることがわかる。さらにアセトン-メタノールで再沈をくり返してもポリマーの元素分析値はいずれも 1:1 に対応する一定値を示し、均一な共重合体であると考えられる。加圧プレスにより透明なフィルムをつくることができ、たとえば 60℃ では 5～6 倍に延伸できるが、室温ではややもろい。その X 線図にはポリアクリロニトリルと同様に 2θ 16.4° にピークが認められるがブロードである。示差熱分析の結果から 40℃ 前後に二次転移点が認められるが、435℃ で分解するまでほとんど熱の授受がみられないことから無定形共重合体であることが知られる。またポリプロピレン、ポリアクリロニトリルに特有なピークのみられないことから、それらのホモポリマーあるいはそれらのブロック状重合体を実質的に含まないものであることが認められる。共重合体の X 線図を第 4 図に、窒素気流下での示差熱分析の結果を第 5 図に示した。第 6 図は共重合体の赤外吸収スペクトルをホモポリマーと対比して示したもので、ニトリル基およびメチル基の存在から両モノマーユニットを確認することができる。

第 4 表 プロピレン-アクリロニトリル重合体の溶解性

	油状ポリプロピレン	PAN	Pr-AN 共重合体
キシレン	○	×	×
アセトニトリル	×	×	○
プロピオニトリル	×	×	○
DMF	×	○	○
ホルムアミド	×	×	×
アセトン	×	×	○
二塩化エチレン	○	×	○
シクロヘキサノン	○	×	○
無水酢酸	×	×	○
60% ロダンソーダ	—	○	膨潤

第 4 図 プロピレン-アクリロニトリル共重合体の X 線図

3-2. スチレン-アクリル酸メチル、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体

これらのモノマーの組み合わせではラジカル重合によ

第 5 図 プロピレン-アクリロニトリル重合体の示差熱分析

第 6 図 プロピレン-アクリロニトリル重合体の赤外吸収スペクトル

第 7 図 スチレン-アクリル酸メチル共重合体の赤外吸収スペクトル

りランダム共重合体を得られるから、モノマー錯体による共重合体と連鎖構造を比較することができる。

第7図は $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ によるスチレン-アクリル酸メチル共重合体をアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) によりモノマー組成が 50:50 になるように調製した共重合体と対比したものである。吸光度の多少の違いはあるにしても実質的にはほとんど同一とみなされる。X線および示差熱分析の結果も同様であって、いずれも無定形共重合体であることがわかる。ところが両者の NMR スペクトルは第8図に示すようにかなり明りょうな差が認められる。特にメトキシ基は AIBN による共重合体では5本ほどに分裂しているが、 $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ による共重合体ではきれいに3本に分かれている。同様の比較をスチレン-メタクリル酸メチル共重合体について行なった NMR スペクトルを第9図に示した。この場合にも両者のスペクトルに顕著な差異を認めることができる。しかもいずれの場合にもそれぞれのモノマーに帰属されるプロトンの面積比から、両モノマーがいずれも 1:1 の割合になっていることが確認できる。

井関ら⁵⁾はこのスペクトルについて解析した結果、次

A: $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ による共重合体, B: AIBN による共重合体, 100 MC, CDCl_3 溶液

第8図 スチレン-アクリル酸メチル共重合体の NMR スペクトル

A: $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ による共重合体, B: AIBN による共重合体, 100 MC, CDCl_3 溶液

第9図 スチレン-メタクリル酸メチル共重合体の NMR スペクトル

の理由から筆者らの錯体による共重合体がアタクチックな交互共重合体であることを推論した。

- (1) スペクトルがランダム、ブロックいずれの共重合体とも異なっている。
- (2) メトキシ基、 α -メチル基プロトンによるピークがともに単純に3本に鋭く分離している。
- (3) メトキシ基と α -メチル基の対応する面積強度が等しい。
- (4) メタクリル酸メチルのメトキシ基の MMM 型連鎖に対応する 6.4τ のピークが存在しない。
- (5) スチレンのフェニル基の SSS 型連鎖に対応するオルトプロトンの高磁場側へのシフトが観測されない。

3-3. エチレン-アクリル酸メチル共重合体

$\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ を用いて得られるエチレン-アクリル酸メチル共重合体の赤外吸収スペクトルを高圧ラジカル共重合によるものと比較して第10図に示した。共重合体が完全に交互である場合にはエチレン-エチレン結合がないからメチレンは3個連なるだけであるが、ランダム共重合ではメチレン基が五つまたはそれ以上続く確率が存在する。後者の場合にはそれに基づくメチレンの横ゆれ振動が 720 cm^{-1} 付近に現われるはずである。対比に用いたラジカル共重合体は若干エチレン成分が多いこともあってこの部分に明らかに吸収が存在するが、 $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ を用いた共重合体にはそれが不存在することから交互連鎖に対する間接的な支持を与えるものと考えられる。

4. 交互共重合に対する裏付け

以上の実験結果から有機アルミニウムハライドによる

—: $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ による共重合体 (MA 49.6 mol%)
 ---: 高圧ラジカル共重合体 (MA 45.4 mol%),
 Perkin-Elmer 125 型 波数拡大

第10図 エチレン-アクリル酸メチル共重合体の赤外吸収スペクトル

共重合体が交互の連鎖を有すると考えられる根拠として次の点をあげることができる。

- (1) モノマー組成を広く変えて共重合を行なっても常に 1:1 の共重合体が得られる。
- (2) 錯体モノマーの単独重合性が認められない。
- (3) 種々のモノマーの組み合わせでいずれも 1:1 の共重合体が得られる。
- (4) NMR スペクトルが 1:1 ランダム共重合体およびブロック共重合体と異なり、交互であることを積極的に支持する。
- (5) エチレンの共重合体に 5 個以上のメチレン連鎖が存在しない。

なおこの他に熱分解ガスクロマトグラフィーによりランダム共重合体と比較しながら交互であることを証明することを試みており¹⁰⁾、近く成果が得られる見通しである。

5. モノマー錯体と共重合特性

筆者らの共重合においては共役ビニル化合物と有機アルミニウムハライドの錯体の形成が重要な役割を果たしているものと考えられる。ビニル化合物のラジカル共重合におけるモノマー反応性比は重合条件によってそれほど影響を受けるものではないが、井本ら^{9)~10)}はアクリロニトリルやメタクリル酸メチルに塩化亜鉛を加えると錯体を形成し、重合が加速されるばかりでなく Q, e 値が変化して共重合反応性が大きく変わることを指摘した。筆者らの共重合においてもニトリル基、カルボニル基がアルミニウムに配位することにより共役の位置にある $C=C$ 二重結合の電子密度がさらに小さくなって、あたかも交互共重合体を与えやすい無水マレイン酸とかシアニ化ビニリデンのような反応性を有するようになることは十分考えられる。しかし井本らの錯体モノマーによる共重合では交互共重合体が得られていないから、金属ハライドの配位が必ずしも交互性に対する十分条件ではない。なお最近塩化亜鉛を用いてアクリロニトリルとスチレンの交互に近い共重合体を得たという藪本ら¹¹⁾の報告がある。一方、トリアルキルアルミニウムを用いた共重合系についても従来のラジカル重合と異なる結果が報告^{12), 13)}されているが、いずれも交互共重合体は得られていない。これらの結果からみても交互共重合体を与える有機アルミニウムハライドの特異な挙動に興味を持たれる。

有機アルミニウムハライドと共役ビニル化合物の錯体

はそれ自身重合することはないから、共重合反応は相手の donor monomer の攻撃により開始されるか、あるいは少なくとも三元の錯体の形成により共重合反応が進行するものと考えなければならない。これがどのような機構によるものかは十分明らかではないが、この反応が低温でもきわめて迅速に進行すること、特に触媒を加えないでも反応が行なわれることと関連して興味深いものがある。

本反応により得られる共重合体には今のところ立体規則性を有するものは見出されていないが、交互であることの特徴を生かした用途の開発、あるいは新しい組み合わせによるコポリマーの開発にも期待がかけられる。

なお、本稿について種々ご討議いただき、校閲を賜った古川淳二教授に謹んで深謝いたします。また本研究の発表を許可され、終始激励と助言を賜った当社副社長中央研究所所長児玉信次郎博士に感謝します。

文 献

- 1) M. Hirooka, H. Yabuuchi, S. Morita, S. Kawasumi, K. Nakaguchi: *J. Polymer Sci.*, **B5**, 47 (1967)
- 2) 弘岡正明, 藪内 浩, 森田 繁, 川角正八, 中口孝平: 日本化学会第 20 年会講演, 4P 324 (1967)
- 3) 弘岡正明, 藪内 浩, 井関次郎, 中井康人: 第 16 回高分子学会年次大会講演, IIIA-13 (1967)
- 4) M. Hirooka, H. Yabuuchi, J. Iseki, Y. Nakai: *J. Polymer Sci.*, **A1**, 投稿中
- 5) J. Iseki, T. Kawai: *J. Polymer Sci.*, **B**, 投稿中
- 6) M. Imoto, T. Otsu, S. Shimidzu: *Makromol. Chem.*, **65**, 174 (1963)
- 7) M. Imoto, T. Otsu, Y. Harada: *Makromol. Chem.*, **65**, 180 (1963)
- 8) M. Imoto, T. Otsu, M. Nakabayashi: *Makromol. Chem.*, **65**, 194 (1963)
- 9) W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora, J. W. Wallis: *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2178
- 10) 小見山芳樹, 真鍋国吉: 未発表
- 11) 藪本 滋, 石井 清, 有田孝一郎, 矢野 弘: 日本化学会第 20 年会, 4P 122 (1967)
- 12) Hoechst: USP 3156675 (1964)
- 13) H. Wexler, J. A. Manson: *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2903 (1965)