酸化に対して、より安定である。

3.4 プロピレン-スチレン誘導体共重合物の示差熱分析

共重合物の一部の試料について示差熱分析を行ない、融点の降下量から既報¹⁾と同様にスチレン誘導体の結合量を求めた(表1, 表2)。この値と 3.3 で求めた酸化の誘導期間との関係を示したのが図8である。ここにプロピレン-スチレン共重合物の結果もいっしょに示した。プロピレン-スチレン共重合物で結合量が 5~6 mol% から急激に酸化の誘導期間が長くなっているのは、結合量の増加とともにブロック性が増大し、融点降下への寄与が小さくなったことを示す。

以上の実験結果を総括すると、トリエチルアルミニウム-塩化チタン(Ⅲ)系触媒によるプロピレンと、*n*-メチルスチレンならびに *n*-クロルスチレンとの共重合により共重合体が生成すること、しかし、いずれの場合も一部スチレン誘導体のホモポリマーが生成する。また、共重合体はそのスチレン誘導体の結合量に比例して熱酸化に対して安定であることが明らかになった。

(昭和 39 年 4 月 3 日, 日本化学会第 17 年会講演)

この研究の発表を許可された東洋紡績繊維技術研究所長森本佐一取締役、ならびに研究の指導をいただいた研究室長山本 晃博士に深謝します。また実験に協力された大野国芳氏に感謝します。

図8 DTA から求めた結合スチレン (誘導体) 量と酸化の誘導期間との関係

△: プロピレン-スチレン共重合物, ●: プロピレン-*n*-メチルスチレン共重合物, ○: プロピレン-*n*-クロルスチレン共重合物

ビシクロ [2,2,2] オクタンカルボン酸ビニルの合成と重合

(昭和 39 年 12 月 3 日 受理)

高田 純・大津 隆行・井本 稔*

ビニル重合におよぼす置換基効果を考察するため、バルキーな置換基であるビシクロ [2,2,2] オクタン環を持つビニル化合物、すなわちビシクロ [2,2,2] オクタンカルボン酸ビニル (VBOC) を 1,3-シクロヘキサジエンとアクリル酸との Diels-Alder 反応、水添、酢酸ビニルとのビニル交換反応によって合成し bp 75~76.5°C/4.5 mmHg のものを得た。ついでアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合をおこない、その結果から活性化エネルギー 27.5 kcal/mol, $R_p = K[M]^{1.81}[AIBN]^{0.84}$ と得られた。この値はビシクロ [2,2,1] ヘプタンカルボン酸ビニル (VBHC) の活性化エネルギー $E = 26.6 \sim 8$ kcal/mol, $R_p = K[M]^{1.8}[AIBN]^{0.82}$ と酷似し、立体的な効果はほとんど差が認められなかった。また、そのポリマーのケン化によって得られたポリビニルアルコールの粘度からの分子量も小さく、ビシクロ環特有の破壊的連鎖移動が起きていると推定された。

1 緒言

著者らは現在までビニル重合におよぼす置換基の効果、とくに立体効果について検討をかさねてきた。研究の方法として、メチル基、あるいはクロル基などが、トランス、シスで置換したときの重合性の違いを考察するのとビシクロ [2,2,1] 環のごとく立体的に大きな置換基がある場合の重合性を検討する場合の二法をとってきた。前者の例としてはプロペニルクロリド異性体¹⁾、ブテン

異性体²⁾などの重合性の比較検討があり、後者の例としてはメタクリル酸ボルニルならびにイソボルニル³⁾、ビシクロ [2,2,1] ヘプタンカルボン酸ビニル⁴⁾ (VBHC) などのビニルエステル、または 5-シアノビシクロ [2,2,1] ヘプテン-2⁵⁾、ビシクロ [2,2,1] ヘプタン-2-ビニル⁶⁾などの重合性の検討がある。今回は VBHC の重合性に対し、ビシクロ [2,2,2] オクタンカルボン酸ビニル (VBOC) の重合性を比較検討し、それらのラジカル重合性におよぼすビシクロ [2,2,1] とビシクロ [2,2,2] 環のちがいのついて考察を加えた。

ビシクロ [2,2,1] に対し、ビシクロ [2,2,2] では二重結合が飽和された場合 *endo*, *exo* の立体異性体はなく、その重合性はた

† 本研究を「ビニル重合 (第 106 報)」とする。

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

1) 清水, 大津, 工化 67, 112 (1964).

2) 清水, 大津, 井本, *Bull. Soc. Chem. Japan* 投稿中, 日化第 17 年会発表。

3) 井本, 大津, 津田, 伊藤, 工化 66, 988, 992 (1963).

4) 井本, 大津, 福田, 工化 66, 832 (1963).

5) 井本, 大津, 伊藤, 工化 67, 961 (1964).

6) 井本, 大津, 高田, 工化 68, 369 (1965).

だバルキーな置換基の効果のみをしめすと考えられる。本研究では、(VBOC) モノマーの合成ならびにラジカル重合を動力学的に研究し、VBHC とのちがいを明らかにする目的で行なった。

2 実験

2.1 VBOC の合成

図1に示した経路で合成した。

図1 VBOC の合成経路

シクロヘキセン⁷⁾ (I)

市販シクロヘキサノールを加熱活性アルミナ中を通し、文献にしたがって合成した。bp 82~83°C (文献値 84°C), 収率 95%。

1,2-ジクロルシクロヘキサン⁸⁾ (II)

塩化第一銅を触媒としてIをクロル化することにより得た。方法は文献にしたがった。bp 86.5~88°C/29 mmHg, 収率 36%。

1,3-シクロヘキサジエン⁹⁾ (III)

IIをキノリンで脱塩酸することにより得た。方法は文献にしたがった。bp 80~85°C, 収率 43%。

このものは直ちに次の反応に使用した。

ビシクロ [2,2,2] オクト-2-エン-5-カルボン酸⁹⁾ (IV)

アクリル酸 (市販品) と III との Diels-Alder 反応により合成した。方法は文献にしたがった。bp 140°C/22 mmHg, 収率シクロヘキサジエンに対して 57%。

ビシクロ [2,2,2] オクタン-2-カルボン酸 (V)

常法によりIVをRaney-Niを触媒として水添して得た。bp 123~126°C/8 mmHg, mp 84~85°C, 収率 65%。

VBOC

V 80 g, 酢酸ビニル (市販品を蒸留, bp 73.2°C のもの) 300 g 酢酸水銀 (II) 1.64 g, 硫酸 4.5 g, ヒドロキノン 0.1 g を混合し, 50~55°C で 72 時間放置した。水洗後, 過剰の酢酸ビニルを留去し, 減圧蒸留で bp 75~76.5°C/4.5 mmHg のもの 32 g を得た。収率 35%。その物理定数を表1に示した。

表1 VBOC モノマーの物理定数

沸点 (°C/4.5 mmHg)	75~76.5
比重 (d_4^{20})	1.0396
屈折率 (n_D^{20})	1.4907
元素分析	分析値 C% 73.21, 73.05; H% 8.87, 8.89
	計算値 ($C_{11}H_{16}O_2$) C% 73.33; H% 8.89

7) Org. Syn. Coll. Vol. I, 183.

8) H. C. Stevens, O. Grummit, J. Am. Chem. Soc. 74, 4876 (1952).

9) W. R. Boehm, E. Schipper, W. G. Scharpf, J. Nichols J. Am. Chem. Soc. 80, 5493 (1958).

2.2 重合方法

重合は封管中, 溶液または塊状でおこなった。開始剤はアゾビスイソブチロニトリル (AIBN), 溶媒としてベンゼンを用い, それぞれ常法にしたがって精製した。封管中, 所定量のモノマー, 開始剤, 溶媒を入れ, ドライアイス-メタノール液中で冷却して減圧, 窒素導入, 融解をくり返してのち減圧下で溶封した。重合は所定温度の定温槽中でふりまぜながらおこなった。重合終了後は内容を大量のメタノールに投入し, 一夜放置してのち, 沈殿をろ別し, メタノールでよく洗浄したのち減圧下で乾燥し, 収量の測定より重合速度を計算した。

2.3 ポリマーのケン化

VBOC ポリマーはメタノールに不溶であるので, ポリマー 1 g をテトラヒドロフラン 30 ml と 20 ml のメタノール混合溶媒中に溶解し, ナトリウムメチラートのメタノール飽和溶液 0.5 ml を加えて, 3時間還流下で加熱した。沈殿してくるポリビニルアルコールをろ過し, メタノールで十分洗浄してのち減圧乾燥した。

2.4 ポリマーの粘度測定

VBOC ポリマーの極限粘度はベンゼン中, 30°C でオストワルド粘度計を用いて測定した。また, 生成ポリビニルアルコールの極限粘度は水中, 30°C で測定した。

3 実験結果と考察

VBOC モノマーについて, モノマー濃度および開始剤濃度を一定に保ち, ベンゼン中で 50, 55, 60, 65°C で重合をおこなった場合の時間-重合率関係を図2に示す。図からわかるように, 誘導期はみられず, 25% の重合率付近に達するまでは直線関係が

図2 VBOC のベンゼン溶液重合における時間-重合率関係
60°C, $[M]=2.478 \text{ mol/l}$, $[AIBN]=7.60 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

図3 重合速度の対数 ($\log R_p$) と絶対温度の逆数 ($1/T$) の関係

得られた。図2の直線の勾配より重合速度 (R_p) を計算し、 R_p の対数と絶対温度の逆数の関係を図3に示した。これより活性化エネルギーを計算すると、27.5 kcal/mol が得られた。また、頻度係数 (A) の値として 4.10×10^{13} と得た。

ついでモノマー濃度を一定に保ち、60°C で種々の開始剤濃度で重合をおこない、 R_p と AIBN 濃度の両対数関係を図4に示した。この図からわかるように、重合速度は開始剤濃度の 0.54 乗に比例した。これは、通常のラジカル重合と同様に停止反応が2分子的に起こっていることを示している。

また、開始剤濃度を一定に保ち、60°C で種々モノマー濃度をかえて重合をおこなった場合の重合速度を図5に示す。モノマー濃度のあまり高くない範囲では直線関係が成立している。しかし直線の勾配は 1.81 で通常のラジカル重

図4 重合速度の対数 ($\log R_p$) と開始剤 (AIBN) 濃度の対数の関係
[M] = 2.478 mol/l

図5 モノマー濃度の対数と重合速度の対数の関係
[AIBN] = 7.60×10^{-3} mol/l

表2 VBHC と VBOC のラジカル重合定数の比較

	endo-VBHC	exo-VBHC	VBOC
活性化エネルギー E : kcal/mol	26.6	26.8	27.5
頻度係数 A : mol/l·sec	1.74×10^{13}	2.51×10^{13}	4.10×10^{13}
速度式	$K[M]^{1.80} [AIBN]^{0.523}$	$K[M]^{1.84} [AIBN]^{0.531}$	$K[M]^{1.81} [AIBN]^{0.54}$

合の次数 1.0~1.5 より大きく、井本、大津、福田の VBHC の重合定数と酷似している。表2に VBHC と VBOC との重合定数をまとめる。

この表からわかるように、VBHC と VBOC の重合定数は全く変わらない。このことは、ビシクロ [2, 2, 1] 環とビシクロ [2, 2, 2] 環との間であらゆる効果、立体的にも差がないことを示している。

表3に生成ポリマーの極限粘度をベンゼン中で測定した結果をしめす。

この表よりポリマーの極限粘度は極めて小さく、従って分子量も小さいことがわかる。

表3 VBOC ポリマーの極限粘度 [η]

モノマー濃度* (mol/l)	[η]
4.956	0.226
3.720	0.218
2.478	0.220
1.239	0.211

* [AIBN] = 7.60×10^{-3} mol/l

このことは生成ポリマーをケン化して得られるポリビニルアルコールの極限粘度 (表4参照) より計算した重合度が 240 程度であることから明らかである。分子量が小さいことは、VBHC ポリマーと同様であり、ビシクロ環^{3,4,5,6}を有するビニル化合物における特徴である。この理由としてはこれらモノマーへの連鎖移動が起こり易いためと考えられている。すなわち VBOC モノマーのビシクロ [2, 2, 2] 環中の 1, 2, 4 位の第3級水素が生長ラジカルによって引き抜かれ易いためである。

表4 ケン化前後の極限粘度と重合度

ポリマー	ケン化前	ケン化後	$\bar{P}_n$
VBOC*	0.220	0.260	245
endo VBHC**	0.074	0.18	140
exo VBHC**	0.141	—	—

* ベンゼン中 65°C, [M] = 2.478 mol/l, [AIBN] = 7.60×10^{-3} mol/l

** ベンゼン中 65°C, [M] = 3.065 mol/l, [AIBN] = 6.41×10^{-3} mol/l

VBOC ポリマーは白色粉末でフィルム形成能はなく、ベンゼン、酢酸エチル、四塩化炭素に可溶で、メタノール、石油エーテル、アセトンに不溶である。このポリマーはアルカリケン化により容易にポリビニルアルコールに転換する。ここで得られたポリビニルアルコールの極限粘度とそれから計算された平均重合度を VBHC ポリマーのそれとともに表4に示した。なお用いた粘度-重合度関係式¹⁰⁾は [η] = $7.51 \times 10^{-5} \bar{P}^{0.64}$ である。

(昭和 39 年 4 月、日本化学会第 17 年会講演)

10) 中島、古館、高分子化学 6, 460 (1949).