アリリデンジアセテートおよびアクロレインジエチルアセタールの重合と共重合^{*1}

(昭和 42 年 11 月 2 日 受理)

太田 忠甫^{*2}・大津 隆行^{*3}・井本 稔^{*3}

アクロレイン誘導体であるアリリデンジアセテート (ADA) およびアクロレインジエチルアセタール (ADEA) の重合および共重合性について研究した。ADA はラジカル開始剤によって比較的容易に単独重合を行なうが、ADEA はラジカル、カチオンおよびアニオン系開始剤によって重合しないことを見い出した。この相違をモノマーの構造上のちがいより説明した。また、両者と種々のビニルモノマーとのラジカル共重合においては、モノマー仕込み中のビニルモノマー組成の低下と共に速度の低下することがみとめられ、ADA あるいは ADEA への破壊的連鎖移動が重要であることがわかった。得られた共重合反応性比ならびに ADA あるいは ADEA の Q, e 値はつぎのとおりである。

$$\text{ADA (M}_1\text{)}\text{-塩化ビニル (M}_2\text{)} : r_1=0.58, r_2=1.75$$

$$\text{ADEA (M}_1\text{)}\text{-酢酸ビニル (M}_2\text{)} : r_1=0, r_2=8.5$$

$$\text{ADEA (M}_1\text{)}\text{-アクリロニトリル (M}_2\text{)} : r_1=0.01, r_2=12.0$$

$$Q(\text{ADA})=0.026, e(\text{ADA})=0.20$$

$$Q(\text{ADEA})=0.010, e(\text{ADEA})=-0.25$$

これらモノマーは無水マレイン酸と共重合し、仕込み組成中のこれらモノマー濃度の高いところでは 1:1 モル組成よりなる交互共重合体の得られることが見い出された。

1 緒 言

アクロレインの重合についてはすでに Schulz ら¹⁾、八浜、戸井ら²⁾ならびに太田³⁾によるくわしい研究があるが、その誘導体については後述するようにあまりくわしい研究は見当たらない。そこで、本研究においてはアリリデンジアセテート (ADA) およびアクロレインジエチルアセタール (ADEA) の二つの誘導体について単独重合ならびに共重合性を比較検討することを試みた。

ADA の重合については、最初 Izard⁴⁾によって報告され、過酸化物開始剤によって徐々に低分子量ポリマーに重合すること、および酢酸ビニルなどと共重合することが見い出された。ついで、Hill ら⁵⁾はラジカル重合によって分子量が 1400 程度のポリマーを与えること、ならびに重合速度は破壊的連鎖移動のために開始剤濃度の 1 乗に比例することを報告している。また、野間ら⁶⁾は酢酸ビニルとの共重合、三枝、小田⁷⁾はスチレンとの共重合を行ない、おもに生成共重合体の化学反応性について報告している。しかし、共重合パラメーターなどは求められていない。

一方、ADEA の重合に関してはくわしい報告はみられず、わずかに Schulz ら¹⁾によって単独重合はしないが、アクリロニトリルと共重合すると記載されているに過ぎない。

2 実 験

2.1 試薬ならびに精製

アクロレイン 誘導体の合成に使用したアクロレインは市販品を蒸留して用いた。

無水マレイン酸 (MAH) クロロホルムより 2 回再結晶し、さらに使用前に再結晶して用いた。

酢酸ビニル (VAC) 市販品を 10% 炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、ついで水洗し、無水ボウ硝で 1 昼夜乾燥後、窒素気流中で 2 回精留し、23.0~23.6°C/106 mmHg の留分を用いた。

スチレン (St), アクリロニトリル (AN), 塩化ビニル (VC) いずれも常法に従って精製して用いた。

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) エタノールより 2 回再結晶して用いた。

その他の溶媒 溶媒あるいは沈殿剤はいずれも常法により精製して使用した。

2.2 ADA および ADEA モノマーの合成

ADA は三枝、小田⁷⁾の報告に従い、アクロレインと無水酢酸の反応より合成した。bp 77°C/12 mmHg (文献値⁷⁾ 77°C/12 mmHg), d_4^{25} 1.0566, n_D^{20} 1.4170。

ADEA は Witzemann ら⁸⁾あるいは Fischer ら⁹⁾の方法によって合成した。bp 123~124°C (文献値⁸⁾ 122~126°C), d_4^{25} 0.8543, n_D^{20} 1.402。いずれのモノマーも使用直前に窒素気流中で蒸留して用いた。

2.3 重合方法

ラジカル開始剤による重合は常法に従い、窒素置換を行なった封管中で、ふりまぜながら行なった。BF₃OEt₂ あるいは BuLi による重合は内容約 50 ml のねじふた付褐色びん中にモノマーおよび溶媒の所定量を入れ、所定温度に保ったのちに濃度既知の触媒溶液を注射器より注入し、静置下で行なった。いずれの場合に

*1 本報を「ビニル重合 (第 199 報)」とする。

*2 Tadatashi OOTA 徳島大学工学部応用化学科：徳島市南常三島。

*3 Takayuki OTSU, Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部応用化学科：大阪市住吉区杉本町。

1) R. C. Schulz, W. Kern et al., *Makromol. Chem.*, **24**, 141 (1957); **28**, 197 (1958); **31**, 181 (1959); **48**, 145 (1962); **59**, 160 (1963); **60**, 139 (1963)。

2) 戸井, 八浜, 工化, **62**, 1924 (1959)。

3) 太田, 日化, **87**, 320 (1966)。

4) E. R. Izard, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2108 (1950)。

5) D. R. Hill, L. Altshul, *J. Polymer Sci.*, **37**, 455 (1959)。

6) 野間 央之, 西浦 脩, 川井 一行, 高分子化学, **12**, 453 (1956)。

7) 三枝武夫, 小田良平, 工化, **59**, 957 (1956)。

8) E. J. Witzemann, W. L. Evans, H. Hass, E. F. Shroeder, "Organic Synthesis", Coll. Vol. **2**, 17 (1943)。

9) H. O. L. Fischer, E. Baer, *Helv. Chim. Acta*, **18**, 516 (1935)。

も所定時間重合後、内容を大量の沈殿剤（メタノール：水=2：1の混合溶剤）中に投入し、生成ポリマーをろ過、洗浄後、減圧下に乾燥した。

2.4 共重合方法

共重合は AIBN を開始剤として 60°C の恒温槽中でふりまぜながら行なった。なお、生成共重合体の沈殿剤としてはつぎのものを使用した。MAH との共重合体：ジェチルエーテル，VAC との共重合体：石油エーテル，スチレンとの共重合体：メタノール，VC あるいは AN との共重合体：メタノール：水=2：1 の混合溶媒。

生成共重合体の組成分析は元素分析より求め、Fineman および Ross の方法¹⁰⁾に従ってモノマー反応性比を求めた。

3 結果と考察

3.1 ADA および ADEA の単独重合

ADA が単独重合を行なうことはすでに報告されているが、本研究においても 6.1×10^{-2} mol/l の AIBN を用いて 60°C，7 時間で 25.7% の収率で単独ポリマー（白色粉末）を得ることができた。しかし、 BF_3OEt_2 および BuLi によっては重合しなかった。

一方、ADEA の場合には 60°C，AIBN および室温， γ 線重合のいずれによってもポリマーを得ることはできなかった。 BF_3OEt_2 を触媒とした場合には、触媒を室温で混合したときに激しい発熱を伴い、アクロレインの生成が認められた。しかし、0°C で混合、放置した場合にはアクロレインの生成はみられず、黄褐色のポリマーが得られた。このものは一部アセトンに不溶である。アセトン可溶部について赤外吸収スペクトルを測定した結果を図 1 に示す。なお、比較のために BF_3OEt_2 を触媒としてアクロレインの重合より得られたポリアクロレインの赤外吸収スペクトルを一緒に示した。

図 1 赤外吸収スペクトル

(A)：ADEA の単独ポリマー，(B)：アクロレインのカチオンポリマー

図 1 より両者のスペクトルを比較すると 900~1200 cm^{-1} の吸収がポリアクロレインの方がブロードになっている点を除いて大差はみられない。また、いずれも 1730 cm^{-1} に C=O 基にもとづく強い吸収が存在することから、ADEA からの黄褐色ポリマーはポリアクロレインと考えられる。このことは、ADEA が重合したのちにアセタール結合が切断されてポリアクロレインに変化したのか、あるいは ADEA が重合前に分解してアクロレインを生成し、このものが重合してポリアクロレインを生成したと考えられ

る。そのいずれかは現在のところ不明であるが、室温で ADEA と BF_3OEt_2 を混合したときにアクロレインの生成のみられることから、重合前に ADEA がアクロレインに分解し、同時に重合するとみられる。

一般に、アリル型活性水素を有するものは破壊的連鎖移動がおこるために、重合性に乏しく、かつ高分子量ポリマーが得られないことが知られている。本研究で用いた ADA および ADEA はともにアリル型活性水素を有し、両者は類似の構造をもつにもかかわらず、ADA のみが比較的容易にラジカル単独重合をおこすことは興味深い。このちがいは破壊的連鎖移動能の差にもとづくものと考えられる（3.2.1 参照）。

3.2 ADA および ADEA のラジカル共重合

3.2.1 ADA と塩化ビニル (VC) の共重合 表 1 に ADA(M_1) と VC(M_2) のラジカル共重合の結果を示す。

表 1 ADA(M_1) と VC(M_2) の共重合

[AIBN] = 6.1×10^{-3} mol/l, 60°C

仕込みモノマー中の M_1 (mol%)	時間 (min)	重合率 (%)	生成共重合体	
			Cl (%)	M_1 (mol%)
0.0	180	7.6	56.11	0.0
4.6	90	6.4	52.70	2.6
9.7	100	2.3	47.43	6.8
15.6	100	6.2	41.15	12.6
22.3	105	7.7	36.77	17.2
39.3	100	6.2	27.77	28.8
50.2	220	6.2	22.30	37.6
63.3	280	5.8	15.57	54.2
79.5	220	1.1	8.94	67.7

表 1 の結果より、Fineman-Ross 法¹⁰⁾によりモノマー反応性を求めると $r_1 = 0.58$, $r_2 = 1.75$ と得られた。図 2 に共重合組成曲線を示したが、実験値は上述の r_1 , r_2 値より描いた理論曲線とよく合致することが認められた。

図 2 共重合組成曲線 (60°C)

○：ADA(M_1)-VC(M_2)，●：ADEA(M_1)-AN(M_2)，
△：ADEA(M_1)-VAC(M_2)

このようにして求められた r_1 , r_2 値を用い、VC の $Q = 0.044$, $e = 0.20$ と仮定して、ADA の Q , e 値を計算すると、

$$Q = 0.026, e = 0.20$$

と得られた。

図 3 に仕込みモノマー組成と共重合速度の関係を示す。実験点は多少ばらついてはいるが、仕込み中の ADA の濃度が增大するとともに速度の低下することは明らかである。したがって、ADA の場合にも破壊的連鎖移動が重要であるが、ADEA の場合に比

10) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polymer Sci.*, 5, 259(1950).

図 3 共重合速度 (60°C)

○: ADEA(M₁)-VAC(M₂), ●: ADEA(M₁)-AN(M₂),
△: ADA(M₁)-VC(M₂)

して速度の低下の程度は小さく、さきの結論を支持する。

3・2・2 ADEA とアクリロニトリル (AN) のラジカル共重合
60°C における共重合の結果を表 2 に示す。なお共重合組成曲線は図 2 に示した。

表 2 ADEA(M₁) と AN(M₂) の共重合[AIBN]=1.11×10⁻³ mol/l, 60°C

仕込みモノマー中の M ₁ (mol%)	時 間 (min)	重 合 率 (%)	生成共重合体	
			N (%)	M ₁ (mol%)
0.0	30	14.2	26.37	0.0
15.5	30	6.6	24.95	2.4
30.0	30	2.7	23.36	5.0
39.1	30	1.7	22.27	7.0
50.0	30	0.9	20.96	9.5
63.2	30	0.4	19.17	13.3
79.4	30	0.8	16.64	19.3

表 2 よりわかるように、仕込みモノマー中の ADEA の濃度が増大すると重合速度は著しく低下することがわかる(図 3)。この結果から、 r_1 および r_2 を求めると、 $r_1=0.01$, $r_2=12.0$ と得られた。また、AN の $Q=0.60$, $e=1.20$ として、ADEA の Q , e 値を計算すると、

$$Q=0.01, e=-0.25$$

と求められた。

3・2・3 ADEA とスチレン (St) のラジカル共重合 60°C における共重合結果を表 3 に示す。

表 3 ADEA(M₁) と St(M₂) の共重合[AIBN]=1.22×10⁻² mol/l

仕込みモノマー中の M ₁ (mol%)	時 間 (min)	重 合 率 (%)	生成共重合体	
			C (%)	M ₁ (mol%)
7.7	60	2.0	91.09	3.6
24.4	80	2.7	91.43	2.4
53.0	100	2.3	91.34	2.8
75.1	180	1.0	90.80	4.8

表 3 の結果より、スチレンは ADEA ときわめて共重合性が悪く、 r_1 , r_2 は求められない。

3・2・4 ADEA と酢酸ビニル (VAC) のラジカル共重合 60°C における共重合の結果を表 4 に示す。

表 4 の結果より、VAC も ADEA と共重合性の悪いことがわ

表 4 ADEA(M₁) と VAC(M₂) の共重合[AIBN]=1.22×10⁻² mol/l

仕込みモノマー中の M ₁ (mol%)	時 間 (min)	重 合 率 (%)	生成共重合体	
			C (%)	M ₁ (mol%)
6.3	60	9.2	55.99	1.1
13.1	130	5.2	56.07	3.4
28.7	310	7.0	56.34	3.5
37.7	480	3.9	56.95	8.5
47.4	690	3.7	57.04	8.4
58.5	1440	0.2	58.04	12.7
70.7	1500	0.0	—	—

かる。しかも、この場合には生成共重合体の分子量も小さく、したがって高反応性のポリ酢酸ビニルラジカルによる ADEA からの水素引き抜き反応が重要であると思われる。一応、表 4 の結果よりモノマー反応性比を求めると、 $r_1=0$, $r_2=8.5$ と得られた。

3・2・5 ADA および ADEA と無水マレイン酸 (MAH) との共重合 ADA および ADEA と MAH のラジカル共重合結果を表 5 および 6 に示す。

表 5 ADA(M₁) と MAH(M₂) の共重合[AIBN]=3.86×10⁻³ mol/l, 60°C

仕込みモノマー中の M ₁ (mol%)	時 間 (hr)	重 合 率 (%)	生成共重合体	
			C (%)	M ₁ (mol%)
12.8	20	4.1	49.69	11.0
36.9	17	6.1	50.77	31.9
48.3	9	3.8	51.12	38.7
70.0	12	3.9	51.54	47.9
80.0	16	2.8	51.53	47.7
90.3	18	1.0	51.64	51.2

表 6 ADEA(M₁) と MAH(M₂) の共重合[AIBN]=3.86×10⁻³ mol/l, 60°C

仕込みモノマー中の M ₁ (mol%)	時 間 (hr)	重 合 率 (%)	生成共重合体	
			C (%)	M ₁ (mol%)
10.0	4	5.3	54.00	26.5
20.0	4	5.8	55.59	35.5
40.0	3	5.6	56.40	40.5
60.0	3	6.7	57.12	45.0
80.0	4	8.7	57.42	46.9
90.0	3	5.2	57.48	47.3

表 5 および 6 の結果より共重合組成曲線は図 4 のように得られた。ADA および ADEA の仕込み濃度の高いところで 1:1 組成の交互共重合体の得られることが認められた。また、ADEA の方が ADA より交互共重合性(共重合速度と組成の両方からみて)

図 4 無水マレイン酸との共重合組成曲線 (60°C)

○: ADEA(M₁)-MAH(M₂), ●: ADA(M₁)-MAH(M₂)

の大きいことがわかる。このことは ADEA の e 値が負であるためと考えられる。 r_1 および r_2 値を求めると、

$$\text{ADA}(\text{M}_1)\text{-MAH}(\text{M}_2) : r_1=0, r_2=0.5$$

$$\text{ADEA}(\text{M}_1)\text{-MAH}(\text{M}_2) : r_1=0, r_2=0.2$$

と得られた。

(昭和 39 年 4 月, 日本化学会第 17 年会発表)

スチレンのラジカル重合におけるフェルダジルの重合禁止作用*1

(昭和 42 年 11 月 4 日 受理)

三浦 洋三・西垣 昌彦・木下 雅悦*2

新しい安定遊離基フェルダジルのスチレンのラジカル重合を効果的に禁止する。フェルダジルの消費速度から開始反応速度および速度定数比 $k_p^2/2k_t$ を計算した。これらの値は DPPH の消費速度あるいは重合速度と重合度の関係から求めた値と一致した。フェルダジルの 720 m μ の吸収は禁止期間の終了とともに消失し、これより吸収スペクトルから禁止期間の長さを知ることができる。フェルダジルとシアノイソプロピルラジカルとの結合生成物は 40°C 以上で解離することが認められるが、30°C での禁止期間の測定には影響しない。フェルダジルはまたメタクリル酸メチル、アクリロニトリルおよび塩化ビニルのラジカル重合をも禁止する。

1 緒 言

ラジカル重合の禁止剤としてはすでに数多くの化合物が知られており、またラジカル反応の機構の解析、とくにラジカル重合の素反応の解析に必要な量に使い得る禁止剤も報告されている。たとえば安定遊離基である 1,1-ジフェニルピクリルヒドラジル (DPPH) やガルビノキシルがそれで、すでにラジカル発生速度の測定に用いた例が報告されている^{1,2)}。しかしこれらの禁止剤もニトロ基を含むために禁止期間の長さを正しく測定できなかったり、複雑な副反応を行なって取り扱いが容易でない場合もある。

Kuhn らは 1,3,5-トリフェニルフェルダジル (I) を中心とする新しい安定遊離基フェルダジル類を合成した。このラジカルは

非常に安定で空気中でも安定に保存でき、またニトロ基も含まないのでラジカル重合の禁止剤、とくにラジカルの定量に適していると考え、スチレンのラジカル重合における (I) の作用を調べた。その結果 (I) は非常にすぐれた禁止剤となり、また取り扱いも容易で、ラジカル反応の機構解析に適していることがわかった。また他の禁止剤 DPPH や、他の方法で求めた結果ともよく一致した。

2 実 験

2.1 試薬類

1,3,5-トリフェニルフェルダジルは Kuhn ら³⁾の方法にしたがって合成し、メタノールから再結晶し、さらに再結晶をくり返し

ても 720 m μ の吸収の強度や禁止期間の長さに変化を生じなくなったものを用いた。mp 142~143°C (文献値³⁾ 139~140°C), 分析値 C 76.56%, H 5.46%, N 17.90% (計算値 $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4$ として C 76.65%, H 5.47%, N 17.88%)。

N-シアノイソプロピルフェルダジル (II) はベンゼン中フェルダジルの過剰のアゾビスイソブチロニトリルと加熱してフェルダジルの緑色が消えた後、ベンゼンを留去し、得られる結晶性残分をメタノール-酢酸エチル混合溶媒から再結晶して得た⁴⁾。mp 152~153°C (文献値⁴⁾ 151~152°C), 分析値 C 75.58%, H 6.18%, N 18.11% (計算値 $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_5$ として C 75.56%, H 6.08%, N 18.36%)。

N-ベンジルフェルダジル (III) は銀粉と臭化ベンジルを反応せ

しめて生成するベンジルラジカルをフェルダジルで捕捉して得た⁵⁾。mp 172°C, 分析値 C 79.97%, H 6.15%, N 13.88% (計算値 $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_4$ として C 80.17%, H 5.98%, N 13.85%)。

スチレン、アゾビスイソブチロニトリルは常法に従って精製した。

2.2 測定方法

測定はすべて 30°C で、光を断ってジラトメトリーで行なった。フェルダジルはベンゼン溶液として加え真空系中でベンゼンを留

*1 この報文を阪市大工井本 稔研究室における「ビニル重合 (第 200 報)」とする。

*2 Yozo MIURA, Masahiko NISHIGAKI, Masayoshi KINOSHITA 大阪市立大学工学部応用化学科：大阪市住吉区杉本町。

1) 例えば, G. S. Hammond, J. N. Sen, C. E. Boozer, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3244 (1955)。

2) G. M. Coppinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 501 (1957)。

3) R. Kuhn, H. Trischmann, *Monatsh. Chem.*, 95, 457 (1964)。

4) F. A. Neugebauer, *Monatsh. Chem.*, 97, 853 (1966)。

5) 木下雅悦, 吉住宜夫, 井本 稔, 工化印刷中。