α -シアノビニルアセテートの合成とラジカル重合^{*1}

(昭和42年12月21日受理)

太田 忠甫^{*2}・小林 正弘^{*2}・奥田 昭^{*3}

α -シアノビニルアセテート (α -CN-VAc) は、トリエタノールアミンを触媒として、エーテル中、 -78°C でシアン化水素酸とケテンより合成した。収率 79%，bp 83.2°C ， d_4^{20} 1.0630， n_D^{20} 1.4260。

α -CN-VAc のラジカル重合は、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤として、ベンゼン溶液中、 60°C ，真空封管中で行なった。重合はモノマー濃度 4.79 mol/l 以上では均一系で、383 mol/l 以下では不均一系で進行した。

重合速度式として、均一系では $R_p = k_1[\alpha\text{-CN-VAc}][\text{AIBN}]^{0.50}$ ，不均一系では $R_p = k_2[\alpha\text{-CN-VAc}][\text{AIBN}]^{0.51}$ を得た。また重合反応の活性化エネルギーとして、均一系では 20.02 kcal/mol，不均一系では 21.25 kcal/mol の値を得た。

1 緒 言

アクリル酸エステルに対する α -シアノアクリル酸エステルと同様に、酢酸ビニルに対する α -CN-VAc は興味ある重合挙動および重合物の生成が予想される。

α -CN-VAc の合成に関しては、1964 年 Jahnston および、Newton¹⁾ による特許がある。すなわち無水酢酸などの溶媒に溶解したシアン化水素酸にケテンガスを導入し、トリエタノールアミンのような塩基性触媒を用いて合成されている。著者らはこの特許¹⁾ の追試を行なった結果、液相-気相反応では、 α -CN-VAc の収率がきわめて低く、むしろ主生成物として、ジアセチルシアニド (Dac) が得られることを知るとともに、反応条件を変えることにより、79% 収率で α -CN-VAc が得られることを知った。

一方 α -CN-VAc の重合に関する報告は、著者らの知る限り見られない。以下主としてラジカル重合について得られた知見を報告する。

2 実 験

2.1 α -CN-VAc の合成

2.1.1 試 薬

アセトン：市販の試薬 1 級品を、過マンガン酸カリウムを加え、約 5 時間還流後、無水炭酸ナトリウムを加えて蒸留したものを使用した。bp $56^{\circ}\text{C}/760\text{ mmHg}$ 。

トリエタノールアミン：試薬 1 級品を窒素気流下で減圧蒸留したものを使用した。bp $165^{\circ}\text{C}/2\text{ mmHg}$ 。

エーテル：市販の試薬 1 級品を蒸留精製して使用した。bp $34^{\circ}\text{C}/760\text{ mmHg}$ 。

シアン化ナトリウム、硫酸、硫酸第一鉄はいずれも市販の試薬 1 級品をそのまま使用した。

2.1.2 α -CN-VAc の合成

2.1.2.1 気相-液相反応 特許¹⁾ 記載の方法で、まずシアン化ナトリウムと硫酸の反応より発生するシアン化水素酸ガスを、塩

化カルシウム管を通して乾燥したのち、溶媒としての無水酢酸、触媒としてのトリエタノールアミンを入れ、 $-10\sim-5^{\circ}\text{C}$ に冷却した四つ口フラスコ中に導き凝集させる。

一方、ケテンランプを用い、アセトンの熱分解より発生させたケテンガスを、 $-10\sim-5^{\circ}\text{C}$ に冷却したトラップを通じることにより未分解のアセトンを除去したのち、前記四つ口フラスコに導入することにより反応を開始した。

反応終了後、水流ポンプで減圧にすることにより未反応のシアン化水素酸を除き、ついで窒素気流中で減圧蒸留し $60\sim90^{\circ}\text{C}/14\text{ mmHg}$ の留分についてさらに蒸留精製した。

2.1.2.2 液相-液相反応 上記と同様に発生したシアン化水素酸ガスを液化させ、 -78°C に冷却したジエチルエーテルに溶かし、一方、同様にして発生させたケテンガスを -78°C 付近で凝集し、双方をドライアイス-メタノール浴で冷却させた四つ口フラスコ中に混合し、かきまぜながら約 10 倍量のアセトンに溶かしたトリエタノールアミン 1~2 滴を滴下する。反応は発熱を伴い急速におこる。

反応生成物は、低温、減圧下で未反応のシアン化水素酸、ケテンおよびジエチルエーテルを除き、ついで減圧蒸留を窒素気流中で行ない粗生成物を得る。これを 2% の炭酸水素ナトリウム溶液で数回振り、水洗し、塩化カルシウムで乾燥後、減圧蒸留を行なう。

2.1.3 α -CN-VAc の確認 α -CN-VAc の確認は、ガスクロマトグラフ分析で単一物質であることを認めた上で、C, H, N 分析、二重結合の定量および IR スペクトルにより行なった。

二重結合の定量は、 P_d ブラック触媒を使用して水素ガスの吸収量より求めた。

2.2 α -CN-VAc の重合

2.2.1 試 薬

アゾビスイソブチロニトリル：市販の試薬 1 級品をメタノールで再結晶したものを使用した。mp 106°C 。

ベンゼン：市販の試薬 1 級品を硫酸で数回振り、水洗後塩化カルシウムで脱水し、金属ナトリウムの存在下で蒸留を 3 回くり返したものを使用した。bp 80.1°C 。

スチレン：市販の試薬 1 級品をチオ硫酸ナトリウムで処理、水酸化ナトリウム溶液で処理し、塩化カルシウムで脱水後、窒素気流中で減圧蒸留したものを使用した。bp $65^{\circ}\text{C}/50\text{ mmHg}$ 。

α -CN-VAc：上記の方法で合成し、精製したものをガスクロマトグラフ分析で単一成分であることを確認したうえで使用した。

*1 本研究を「 α -シアノビニルアセテートに関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Tadatashi OOTA, Masahiro KOBAYASHI 徳島大学工学部：徳島市南常三島町二丁目。

*3 Akira OKUDA スターラバー工業株式会社：神戸市長田区浜添通 6 丁目

1) F. Jahnston, L. Newton, U. S. P., 2395930 (1946); Chem. Abst., 40, 4078 (1946)。

2.2.2 α -CN-VAc の重合 重合は AIBN を開始剤として、ガラス製重合管中真空下で、所定の温度に保持されたフリマゼ式恒温槽中で行なった。重合終了後、多量のジエチルエーテルまたはメタノールで重合物を沈殿させ、減圧乾燥して秤量するとともに、それぞれの分析に供した。

3 結果および考察

3.1 α -CN-VAc の合成

3.1.1 気相-液相反応 この方法で合成したものを、bp 60~90°C/14 mmHg の留分についてガスクロマトグラフ分析を行なうと、図 1 A に示すような結果を得た。明らかに幾種類もの成分よりなっていることがわかる。しかも 14~15 分にかけて現われる最も大きなピークは目的物でなく DAc であることが確認された。mp 71°C (文献値¹⁾ 70°C), N% : 20.12, 目的物の α -CN-VAc は 1~9 分にかけて現われる 3 つのピークの最後と考えられる。60~90°C/14 mmHg の留分について蒸留精製を行ない bp 77~80°C/14 mmHg の留分について同様ガスクロマトグラフ分析を行なったところ図 1 B のような結果を得た。成分はほぼ 4 成分と少なくなっているが、 α -CN-VAc と考えられるピークが小さくなること、依然として DAc が大部分である。この DAc の生成は特許²⁾でも認められ、反応温度が 10°C 以上になると顕著であることが報告されている。この DAc の生成はおそらく

のように生成した α -CN-VAc にさらにシアン化水素酸 1 分子が付加して DAc が生成するものと思われる。本実験ではシアン化水素酸溶液中にケテンガスを導入するために、反応時はケテンに対して大過剰のシアン化水素酸が存在すること、また、反応は、-10~-5°C の温度で行なっているが、 α -CN-VAc の生成には発熱を伴い、局部的には温度が上昇することが考えられ、 α -CN-VAc より DAc の生成が容易になると考えられる。もちろんケテン溶液にシアン化水素酸ガスの導入による方法が考えられる。しかしケテンの沸点が -56°C、シアン化水素酸の融点が -13°C であることからケテン溶液にシアン化水素酸ガスの導入は導入口でのシアン化水素酸の固化を伴い困難である。著者らはこの問題の解決につぎの方法を試みた。

3.1.2 液相-液相反応 この方法では触媒の滴下によって反応が生じる。

反応生成物を減圧蒸留し、留分 65~83°C/30 mmHg の粗生成物についてガスクロマトグラフ分析を行なうと図 1 C のような結果が得られる。ほぼ 6 成分よりなり、最初のピークよりシアン化水素酸、アセトン、水、酢酸 (ケテンと水より生成)、無水酢酸 (ケテンと酢酸より生成)、 α -CN-VAc と考えられ、 α -CN-VAc が最も大きなピークを示すこと、DAc の生成が認められないことが液相-気相反応と異なる。この粗生成物について前述のような処理を行ない、蒸留精製し、83.2°C/30 mmHg の留分についてガスクロマトグラフ分析を行なうと、図 1 D のような完全に単一成分であることを知るとともに、以下の結果よりこのものが α -CN-VAc であることを認めた。

つぎに反応例の一つを示すと、16 g のシアン化水素酸を約 150

図 1 生成物のガスクロマトグラフ分析曲線
カラム: PEG 6000 A: 気相-液相反応の粗生成物, B: 同上精製物
C: 液相-液相反応の粗生成物, D: 同上精製物

ml のジエチルエーテルに溶解させたものに、約 90 ml のケテンを加え、10 倍量のアセトンに溶解させたトリエタノールアミン 1~2 滴を加え、約 10 分かきまぜを行なって、52 g の α -CN-VAc を得た。シアン化水素酸に対する収率 79%。

3.2 α -CN-VAc の確認

前述のようにしてガスクロマトグラフ分析で単一物質であることを確認したものについて、C, H, N 分析および二重結合の定量を行なった結果を表 1 に示した。

表 1 α -CN-VAc の C, H, N 分析および二重結合の定量結果

試料	C %	H %	N %	1 分子当りの C=C 結合数
1	53.20	4.49	12.63	0.961
2	53.44	4.51	12.57	
理論値	54.05	4.50	12.61	1.000

C, H, N 値および二重結合数ともほぼ理論値と一致している。 α -CN-VAc の IR スペクトルは、図 2 A に示したが、2230 cm^{-1} に -CN 基、1785 cm^{-1} に $-\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{C}-$ 結合、1635 cm^{-1} に $\text{C}=\text{C}$ 結合および 1185 cm^{-1} に $-\text{C}-\text{O}-$ 結合に基づく吸収が存在していることを示している。

図 2 赤外吸収スペクトル曲線
—: α -CN-VAc モノマー — — —: α -CN-VAc ポリマー (KBr 法)

以上の結果より α -CN-VAc の生成を確認した。

なお α -CN-VAc は、bp 83.2°C/30 mmHg, d_4^{20} 1.0630, n_D^{20} 1.4260, 無色透明、刺激臭のある液体である。

3.3 α -CN-VAc の重合

3.3.1 α -CN-VAc のラジカル単独重合性およびポリマーの性質

α -CN-VAc は比較的容易にラジカル単独重合を行なう。例えば、60°C, AIBN 濃度 3.60×10^{-3} mol/l での塊状重合で、 $R_p = 4.01 \times 10^{-5}$ mol/l·sec の値を得た。

重合は塊状では均一系で進行するが、重合の進行につれて微黄色を帯びる。

重合物は白色または淡黄色で、C, H, N 分析値はモノマーの値と等しく、加熱により褐色または黒褐色に変わる。アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどには一部可溶、または膨潤する。

ベンゼン、トルエンなどには熱時膨潤するが不溶で、メタノール、エタノール、エーテルなどには不溶である。なおジメチルホルムアミドには溶解するが次第に黒褐色に溶液が変化する。

ポリマーの IR スペクトルは図 1 B に示した。2230 cm^{-1} に存在する -CN 基の吸収はモノマーに比べて非常に弱くなる。また 1635 cm^{-1} の C=C 結合に基づく吸収は当然変化するが、しかし完全に消失せず弱い吸収が残っている。これはポリマーの末端に生成する二重結合に基づくものと思われる。

3.3.2 α -CN-VAc のラジカル重合の動力学 AIBN を開始剤として α -CN-VAc の重合を、アセトン溶液中で行なうと均一系で進行するがわずかの禁止期間が現われる。またジメチルホルムアミド中で行なうと、時間とともに溶液が黒褐色に変化する。おそらくモノマーとの反応が生じるためと考えられる。

本実験では、禁止期間の現われないベンゼン中で動力学的挙動を調べた。しかしこの場合、モノマー濃度が低い範囲では不均一系で重合が進行する。

3.3.2.1 重合速度とモノマー濃度の関係 AIBN の濃度を

図 3 α -CN-VAc の重合におけるモノマー濃度の影響

60°C, ベンゼン中, [AIBN]: 3.60×10^{-3} mol/l
[α -CN-VAc] mol/l ○: 9.58, △: 7.66, □: 5.75, ◐: 3.83, ◑: 1.92
●: 8.62, ▲: 6.70, ■: 4.79, ⊠: 2.87, ●: 0.96

3.60×10^{-3} mol/l と一定にし、 α -CN-VAc の濃度をベンゼン中で変化させて、60°C で重合を行なった時の時間-重合率曲率を図 3 に示す。重合は 3.83 mol/l 以下のモノマー濃度では不均一系で進行し、4.79 mol/l 以上のモノマー濃度では均一系で進行する。図 3 からいずれの場合にも誘導期間には認められないこと、重合率が均一系では時間とともに直線的に増加するが、不均一系では時間とともに加速度的に増加することがわかる。図 3 より重合初速度 (R_p) を求め (表 2), モノマー濃度とプロットすると図 4 が得られる。図 4 より、 $R_p = k_3[\alpha\text{-CN-VAc}]$ なる関係が成立することが知られる。ただし均一系では $k_3 = 4.05 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$, 不均一系では $k_3 = 2.67 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ となる。

不均一系の初期速度では、見かけの全速度定数が均一系の値より小さくなっているが、時間の経過につれて重合速度が不均一系

図 4 α -CN-VAc の重合速度とモノマー濃度関係

60°C, ベンゼン中, [AIBN]: 3.60×10^{-3} mol/l
[α -CN-VAc] mol/l ○: 9.58, ●: 8.62, △: 7.66, ▲: 6.70, □: 5.75
■: 4.79, ◐: 3.83, ⊠: 2.87, ◑: 1.92, ●: 0.96

表 2 α -CN-VAc のラジカル重合速度 (60°C, ベンゼン中)

α -CN-VAc (mol/l)	AIBN $\times 10^3$ (mol/l)	$R_p \times 10^5$ (mol/l)	備考
0.96	3.60	0.27	不均一系
1.92	"	0.54	"
2.83	"	0.71	"
3.83	"	1.15	"
4.79	"	1.82	均一系
5.75	"	2.45	"
6.70	"	2.67	"
7.66	"	3.21	"
8.62	"	3.52	"
9.58	"	4.01	"
4.79	0.40	0.53	均一系
"	1.60	1.07	"
"	3.60	1.75	"
"	6.40	2.21	"
"	10.00	2.88	"
2.87	0.40	0.20	不均一系
"		$R_{p-2} = 0.25$	
"	1.60	0.49	"
"		$R_{p-2} = 0.64$	
"	3.60	0.75	"
"		$R_{p-2} = 1.05$	
"	6.40	1.00	"
"		$R_{p-2} = 1.65$	
"	10.00	1.23	"
"		$R_{p-2} = 2.30$	

R_{p-2} は 2 時間後の速度

では加速度的に増加する。これはあとでものべるが遊離したポリマーラジカルは、通常の不均一系にみられるような封じ込みによる停止よりも、膨潤状態にあって生長を続け、一方、2 分子停止の速度は極度に遅くなりそのため時間とともにポリマーラジカル濃度が増加し、すなわち定常状態が成立しなくなるためと考えられる。

3.3.2.2 重合速度と開始剤濃度の関係 均一系ではモノマー濃度を 4.79 mol/l, 不均一系では 2.87 mol/l とベンゼン中で一定に保ち、AIBN 濃度を変化させて 60°C で重合を行なったときの時間-重合率関係を図 5, 6 に示した。不均一系の場合は前記と同様に重合率が時間とともに加速度的に増加する。

図 5 の直線の勾配より均一系の R_p を求め (表 2), その対数と AIBN 濃度の対数をプロットすると図 7 が得られる。図 7 より

$$R_p = k_4 [AIBN]^{0.50}$$

と均一系では通常のラジカル重合の関係が成立することが知られる。一方、不均一系の場合、重合速度として初速度 (R_p) を求め (表 2), その対数と AIBN 濃度の対数を同様にプロットすると

図 5 α -CN-VAc の均一系の重合における開始剤濃度の影響

60°C, ベンゼン中, $[\alpha\text{-CN-VAc}] : 4.79 \text{ mol/l}$

$[AIBN] \times 10^3 \text{ mol/l}$ ○: 10.00, ●: 6.40, △: 3.60, ▲: 1.60, ■: 0.40

図 6 α -CN-VAc の不均一系重合における開始剤濃度の影響

60°C, ベンゼン中, $[\alpha\text{-CN-VAc}] : 2.87 \text{ mol/l}$

$[AIBN] \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ○: 10.00, ●: 6.40, △: 3.60, ▲: 1.60, □: 0.40

図 7 α -CN-VAc の均一系における重合速度と開始剤濃度の関係

60°C, ベンゼン中, $[\alpha\text{-CN-VAc}] : 4.79 \text{ mol/l}$

$[AIBN] \times 10^3 \text{ mol/l}$ ○: 10.00, ●: 6.40, △: 3.60, ▲: 1.60, ■: 0.40

図 8 α -CN-VAc の不均一系重合における重合速度と開始剤濃度の関係

60°C, ベンゼン中, - - -: 初速度, —: 2 時間後の速度

図 8 (破線) が得られ,

$$R_p = k_5 [AIBN]^{0.51}$$

なる関係が成立し, R_p がほぼ AIBN 濃度の 1/2 次に比例することがわかる。これは不均一系の特徴である一分子停止がほとんど生じていないことを示している。しかしながら一定時間経過後の速度, 例えば 2 時間後の速度 ($R_{p,2}$) を求め (表 2), その対数と AIBN 濃度の対数をプロットすると図 8 (実線) が得られ,

$$R_{p,2} = k_6 [AIBN]^{0.69}$$

が求まる。このことは重合の初期には均一系で進行し, 時間の経過につれて徐々に不均一系に移行するためとも考えられるが, むしろ前述のような理由で定常状態が成立しなくなるためと考える方が, 時間の経過につれて速度が増加することとあわせて考えて妥当と思われる。

3.3.2.3 重合速度と温度の関係 均一系では, α -CN-VAc 濃度 4.79 mol/l, AIBN 濃度 $3.60 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ と一定にして, ベンゼン中, 80, 70, 60, 50, 40°C の各温度で重合を行ない, 時

図9 温度を変化させて行なった α -CN-VAc の均一重合

$[\alpha\text{-CN-VAc}] : 4.79 \text{ mol/l}$, $[\text{AIBN}] : 3.60 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, ベンゼン中
 ○: 80°C, ●: 70°C, △: 60°C, ▲: 50°C, □: 40°C.

図10 温度を変化させて行なった α -CN-VAc の不均一重合

$[\alpha\text{-CN-VAc}] : 2.87 \text{ mol/l}$, $[\text{AIBN}] : 3.60 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, ベンゼン中
 ○: 80°C, ●: 70°C, △: 60°C, ▲: 50°C

間-重合率曲線を求め図9を得た。いずれも直線関係が得られることより、その勾配から R_p , および $R_p = k_1[\text{AIBN}]^{0.50}[\alpha\text{-CN-VAc}]$ 関係より k_1 を求め (表3), その対数と $1/T$ をプロットすると図11が得られ、均一系重合の活性化エネルギーとして、

表3 各温度における α -CN-VAc の重合速度および重合速度定数

重合温度 (°C)	均一系			不均一系		
	$\alpha\text{-CN-VAc}$ (mol/l)	R_p (mol/l·sec)	k_1 ($l^{0.5}/\text{mol}^{0.5}\cdot\text{sec}$)	$\alpha\text{-CN-VAc}$ (mol/l)	R_p (mol/l·sec)	k_2 ($l^{0.5}/\text{mol}^{0.5}\cdot\text{sec}$)
40	4.79	2.82×10^{-6}	9.80×10^{-6}	2.87	—	—
50	—	6.88	2.40×10^{-5}	—	2.71×10^{-6}	1.57×10^{-5}
60	—	1.82×10^{-5}	6.35	—	8.26	4.79
70	—	4.44	1.55×10^{-4}	—	1.70×10^{-5}	9.85
80	—	1.03×10^{-4}	3.57	—	5.18	3.00×10^{-4}

図11 α -CN-VAc の重合における $\log k \sim 1/T$ 関係

$[\alpha\text{-CN-VAc}]$ 均一系: 4.79 mol/l , 不均一系: 2.87 mol/l
 $[\text{AIBN}] : 3.60 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, ベンゼン中

$E = 20.02 \text{ kcal/mol}$ を得た。

同様に不均一系では α -CN-VAc 濃度 2.87 mol/l , AIBN 濃度 $3.60 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ と一定にし、ベンゼン中、80, 70, 60, 50°C の各温度で重合を行ない、時間-重合率曲線として図10が得られた。

いずれの場合も時間とともに速度が増加する曲線関係が得られる。図10より初速度 (R_p) と、 $R_p = k_2[\text{AIBN}]^{0.51}[\alpha\text{-CN-VAc}]$ なる関係より k_2 を求め (表3), その対数と $1/T$ をプロットすると図11が得られ、不均一系の活性化エネルギーとして、 $E = 21.25 \text{ kcal/mol}$ を得た。均一系、不均一系ともほぼ同じ程度の活性化エネルギーの値を示すが、不均一系の方がやや高いことが知られる。