α -クロルおよび α -ブロムアクリル酸メチルのラジカル共重合性

(昭和 43 年 5 月 9 日 受理)

横田 健二・鳥本 喜英・古田 稔子^{*1}

スチレン- α -クロルおよび α -ブロムアクリル酸メチルの 60°C におけるラジカル共重合を行なった。その結果下記のモノマー反応性比を得た。ポリスチレンラジカルに対する α -クロルおよび α -ブロムアクリル酸メチルモノマーの相対反応性 $\log 1/r_1$ は、近西らの報告した α -アルキルアクリル酸メチルモノマーの反応性の α -アルキル基の立体的大きさととの相関から大きくはずれ、立体効果以外の電子的効果も働いていることを示した。

M_1	M_2	r_1	r_2
スチレン	α -クロルアクリル酸メチル	0.01	0.84
スチレン	α -ブロムアクリル酸メチル	0.04	1.16

コポリマーの核磁気共鳴吸収スペクトルは二つのホモポリマーのものの単なる重ね合わせでなく複雑な分裂を示した。しかしスチレン-メタクリル酸メチルの場合の解析にならって“co-isotacticity” σ を算出すると両共重合系について $\sigma \approx 1$ となった。このことは交叉生長反応におけるスチレン単位のベンゼン環と α -ハロアクリル酸メチル単位のハロゲン原子の間の反発作用を示唆する。

1 緒 言

著者らのアクリル酸誘導体の反応性の研究¹⁾の一つとして、本報では α -クロルおよび α -ブロムアクリル酸メチルのスチレンとのラジカル共重合におけるモノマー反応性と、得られるコポリマーのマイクロ構造を検討した。 α -ハロアクリル酸エステルとスチレンとの共重合に関する研究は意外にない^{*2}。ポリスチレンラジカルに対する α -アルキル置換アクリル酸メチルモノマーの相対反応性について近西ら³⁾の研究があり、立体項のみを考慮した Taft 式の成立が報告されている。ここに報告する 2 種の α -ハロアクリル酸メチルはこの式から大きくはずれ、 α -ハロゲン原子の立体効果以外の作用のあることを示した。またコポリマーの核磁気共鳴吸収スペクトル (以下 NMR と略す) は交叉生長反応においてスチレン単位のベンゼン環と α -ハロアクリル酸メチル単位のハロゲン原子の間に反発作用のあることを示した。

2 実 験

2.1 モノマーの合成

α -クロルおよび α -ブロムアクリル酸メチルは、式 (1) の Marvel ら⁴⁾の方法により合成した。ii) の脱ハロゲン化水素はキノリンまたは濃硫酸によった。

モノマーはアピエゾン L およびフタル酸ジオクチルを担体とす

^{*1} Kenji YOKOTA, Nobuhide TORIMOTO, Tosiko FURUTA 名古屋工業大学工業化学科：名古屋市中昭和区御器所町。

^{*2} Young のつくった共重合データ集²⁾に $r_1=0.25$, $r_2=0.30$ とあるがこれは引用の誤りである。

1) 前報, K. Yokota, M. Kani, Y. Ishii, *J. Polymer Sci. A-1*, 6, 1325 (1968).

2) G. E. Ham, “Copolymerization”, Interscience Pub. New York (1964) p. 791.

3) K. Chikanishi, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, 81, 211 (1964).

4) C. S. Marvel, J. Dec, H. G. Cooke, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 3495 (1940).

るガスクロマトグラフによってほとんど単一ピークとなるまで精留を繰り返した。総括収量とモノマーの性状は表 1 のとおりである。その他赤外吸収スペクトル (以下 IR) と NMR によっても確認できた。共重合にさいしては不揮発性の塩化第一銅を禁止剤として直前に蒸留して用いた。

スチレンは常法⁵⁾により精製し、使用直前に蒸留して用いた。

表 1 α -ハロアクリル酸メチルの合成

ハロゲン	Cl	Br
総括収量 (%)	41	81
沸点 (°C/mmHg)	53~55/50	52~53/24
(文献値 ⁴⁾)	(57~59/55)	(72~74/78)
ハロゲン含量 ⁵⁾ (%)	30.45	65.20
(計算値)	(29.41)	(64.99)

2.2 ラジカル共重合

スチレンを M_1 モノマー, α -ハロアクリル酸メチルを M_2 モノマーとするラジカル共重合を 60°C 塊状で行なった。開始剤にはアゾビスイソブチロニトリルを用いた。コポリマーの精製はクロロホルム-メタノールによる再沈殿 3 回と、ベンゼンからの凍結乾燥によった。スチレン含量の少ないコポリマーはベンゼン不溶となるので、凍結乾燥せず、そのまま恒量となるまで減圧乾燥した。コポリマー組成はハロゲン含量⁵⁾, クロロホルム溶液法による IR, 芳香核プロトンと他種プロトンのピーク面積比による NMR で求めた。

2.3 コポリマーの NMR

コポリマーの NMR は日本電子 C-60 型分光器により 60 Mc のプロトン吸収を観察した。スチレン- α -クロルアクリル酸メチルのときはクロロホルム中 10 w/v% 70°C で、スチレン- α -ブロムアクリル酸メチルのときは 1,1,2,2-テトラクロルエタン中 15 w/v% 110°C で測定した。

3 結果および考察

3.1 ポリスチレンラジカルに対する α -ハロアクリル酸メチルのラジカル共重合性

スチレンと α -クロルアクリル酸メチルのラジカル共重合の結

5) 木村和三郎, 工化, 37, 1310 (1934).

6) 大津隆行, 竹本喜一, “ビニル重合実験法”, 共立出版 (1960) p. 83.

果を表2および図1に、スチレンと α -ブromアクリル酸メチルの場合を表3および図2に示した。表3、図2において3種の

表2 スチレン(M_1)- α -クロルアクリル酸メチル(M_2)
のラジカル共重合^{a)} (60°C)

実験 番号	モノマー仕込み組成 M_2 (モル分率)	重合率 (%)	コポリマー組成 m_2 (モル分率) IR による ^{b)}
1	0.155	3.01	0.508
2	0.299	4.90	0.586
3	0.402	5.86	0.620
4	0.482	6.69	0.646
5	0.523	4.76	0.660
6	0.601	4.64	0.697
7	0.705	5.32	0.718
8	0.844	2.79	0.801

a) モノマー約 70 mmol, アゾビスイソブチロニトリル 20 mg.

b) $D_{1494\text{cm}^{-1}}$.

図1 スチレン(M_1)- α -クロルアクリル酸メチル(M_2)のラジカル共重合

○: IR による

表3 スチレン(M_1)- α -ブromアクリル酸メチル(M_2)
のラジカル共重合^{a)} (60°C)

実験 番号	モノマー仕込み組成 M_2 (モル分率)	重合率 (%)	コポリマー組成, m_2 (モル分率)		
			Br 含量による	IR による ^{b)}	NMR による
1	0.154	2.73	0.524	0.580	0.489
2	0.302	5.79	0.594	0.599	0.615
3	0.397	7.48	0.645	0.609	0.638
4	0.479	8.42	0.682	0.643	0.654
5	0.520	6.68	0.693	0.710	0.711
6	0.595	7.40	0.763	0.703	0.739
7	0.688	7.56	0.742	0.834	0.777
8	0.815	11.18	0.799	0.795	0.826

a) モノマー約 70 mmol, アゾビスイソブチロニトリル 20 mg.

b) $D_{1780\text{cm}^{-1}}$.

図2 スチレン(M_1)- α -ブromアクリル酸メチル(M_2)のラジカル共重合

○: NMR による ●: Br % による

ポリマー組成分析は概ね一致した。

表2, 3の結果から曲線合致法によってモノマー反応性比 r_1 , r_2 を算出した。

スチレン(M_1)- α -クロルアクリル酸メチル(M_2)のとき

$$r_1=0.01, \quad r_2=0.84$$

スチレン(M_1)- α -ブromアクリル酸メチル(M_2)のとき

$$r_1=0.04, \quad r_2=1.16$$

図1, 2の実線の曲線はこれらの値による計算曲線である。またスチレンの $Q_1=1.00$, $e_1=-0.80$ から α -ハロアクリル酸メチルの Q_2 , e_2 値を求めると

$$\alpha\text{-クロルアクリル酸メチル} \quad Q_2=18, \quad e_2=+1.4$$

$$\alpha\text{-ブromアクリル酸メチル} \quad Q_2=6, \quad e_2=+0.9$$

とくに r_1 の値が0に近いから誤差は大きいであろうが, Q_2 , e_2 とかなり大きい値であることがわかる。Young の表⁷⁾ では α -クロルアクリル酸メチルに対し $Q=2.02$, $e=+0.77$ が与えられている。Bevington ら⁸⁾ はメタクリル酸メチルとの共重合から

$$\alpha\text{-クロルアクリル酸メチル} \quad Q=8.20, \quad e=+1.5$$

$$\alpha\text{-ブromアクリル酸メチル} \quad Q=4.54, \quad e=+1.4$$

を与えた。Cameron ら⁹⁾ はこれらの値を用いて、スチレン(M_1)との共重合においては、

$$\alpha\text{-クロルアクリル酸メチルのとき} \quad r_1=0.021$$

$$\alpha\text{-ブromアクリル酸メチルのとき} \quad r_1=0.041$$

となるであろうと計算した。これらを比較してもいまの実験結果は概ね妥当であろう。

近西, 鶴田⁹⁾ は共重合実験によってポリスチレンラジカルに対する α -アルキル置換アクリル酸メチルモノマーの相対反応性を論じ, $\log 1/r_1$ と α -アルキル置換基の Taft の立体置換基定数 E_s 値¹⁰⁾ (ただし RCH_2 - の E_s) の間に直線関係の成立すること

図3 ポリスチレンラジカルに対する α -置換アクリル酸メチルの相対反応性 ($\log 1/r_1$) と α -置換基の立体置換基定数 E_s (RCH_2 - に対する値) の関係

7) 文献 2), p. 860.

8) J.C. Bevington, D. O. Harris, M. Johnson, *Europ. Polymer J.* 1, 235 (1965).

9) G.G. Cameron, G.P. Kerr, *Europ. Polymer J.*, 3, 1 (1967).

10) M.S. Newman ed., "Steric Effects in Organic Chemistry", John-Wiley & Sons, Inc., New York (1956), chap. 13, p. 598.

$$P_{21} = \frac{1}{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}} \quad (8)$$

いまのスチレン- α -ブromアクリル酸メチルにおいても同様な分裂があると期待される。そうであれば OCH_3 ピーク面積がコポリマー組成から予想されるより小さいことが説明できる。ただしこの場合には主鎖 CH_2 が重なるので図 5 (b) のようになり、Y, Z 自身の面積はわからない。(4) の代りに

$$\text{全 OCH}_3 = X + Y + Z = \frac{3m_2}{3 + 2m_2} \times (6 \sim 9 \tau \text{ の吸収ピーク面積}) \quad (9)$$

を用いる。実測した m_2 , X および 6~9 τ の吸収ピーク面積を (9), (5) に代入して表 4 の結果を得た。また (5) 式を図に表わせれば図 6 となる。 $\sigma \approx 1$ となった。

表 4 スチレン- α -ブromアクリル酸メチルラジカル共重合における“co-isotacticity” σ の計算

実験番号	m_2 NMR による	6~9 τ ピーク 面積 ^{a)}	(9) による 全 OCH_3 ^{a)}	$X^a)$	F_x	$1 - F_x^{1/2}$	P_{21}	σ
1	0.489	0.6088	0.2245	0.0158	0.0428	0.793	0.825	0.961
2	0.615	0.6875	0.2999	0.0997	0.2286	0.522	0.665	0.785
3	0.638	0.7026	0.3145	0.1074	0.2399	0.510	0.567	0.899
4	0.654	0.7135	0.3249	0.0781	0.1715	0.586	0.484	1.211
5	0.711	0.7535	0.3635	0.1503	0.3116	0.442	0.443	0.998
6	0.739	0.7741	0.3833	0.1597	0.3226	0.432	0.370	1.167
7	0.777	0.8033	0.4112	0.2722	0.5317	0.270	0.281	0.961
8	0.826	0.8423	0.4487	0.3494	0.6559	0.190	0.164	1.159

平均 1.018 $\approx$ 1

a) 全領域の吸収ピーク面積に占める分率で表わす。

図 6 スチレン- α -ブromアクリル酸メチルラジカル共重合における“co-isotacticity” σ の計算

図 7 スチレン- α -クロルアクリル酸メチルラジカル共重合における“co-isotacticity” σ の計算

表 5 スチレン- α -クロルアクリル酸メチルラジカル共重合における“co-isotacticity” σ の計算

実験番号	m_2 IR による	5.5~8.5 τ ピーク面 積 ^{a)} (mg)	(9) による 全 OCH_3 ^{a)} (mg)	$X^a)$ (mg)	F_x	$1 - F_x^{1/2}$	P_{21}	σ
1	0.508	58.19	22.07	2.20	0.0997	0.684	0.867	0.789
2	0.586	43.25	18.22	1.55	0.0851	0.708	0.737	0.961
3	0.620	82.85	36.35	6.66	0.1832	0.572	0.639	0.895
4	0.646	90.54	40.88	9.22	0.2255	0.525	0.561	0.936
5	0.660	96.76	44.35	11.99	0.2703	0.480	0.520	0.923
6	0.697	87.65	41.71	12.43	0.2980	0.454	0.442	1.027
7	0.718	90.45	43.14	19.40	0.4417	0.335	0.333	1.006
8	0.801	88.15	46.03	26.49	0.5755	0.242	0.181	1.022

平均 0.945

a) 吸収ピーク面積を切り抜いたチャート紙の重量で (mg) 表わす。

同様にスチレン- α -クロルアクリル酸メチルの場合に表 5 および図 7 の結果を得た。このときはコポリマーの NMR をクロロホルム溶液として測定し、フェニルプロトンが不明であるので、 m_2 の算出は IR によった。またピーク面積 (5.5~8.5 τ , 全 OCH_3 および X) はチャート紙の重量 (mg) を単位とした。結果としてやはり $\sigma \approx 1$ となっ

た。以上のように 2 種のスチレン- α -ハロアクリル酸メチルのラジカル共重合においては“co-isotacticity” σ はほとんど 1 であることがわかった。すなわち図 8 のようなスチレン単位と α -ハロアクリル酸メチル単位のコポリマー中における 2 種の結合のしかた, (a) “co-isotactic”, および (b) “co-syndiotactic” のうち, ほとんど (a) のみが優先して存在し, (b) は存在しないこと

図 8 スチレン- α -ハロアクリル酸メチルの二種の結合のしかた

(a) “co-isotactic”
(b) “co-syndiotactic”

さて、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および α -メチルスチレン-アクリル酸メチルの共重合における“co-isotacticity” についての山下ら¹¹⁾ の結果を表 6 に示した。この結果に対する彼らの解釈はつぎのようである。スチレン-アクリル酸メチル系ではスチレンのベンゼン環とアクリル酸メチルのカルボメトキシ基の間の何らかの電子吸引的な相互作用により $\sigma = 0.8$ と、ランダムである場合の $\sigma = 0.5$ より大きい。そしてこの効果はスチレン側に 1 個の α -メチル基を導入するか (α -メチルスチレン-アクリル酸メチル系) またはアクリル酸メチル側に 1 個の α -メチル基を導入する (スチレン-メタクリル酸メチル系) ことによってみかけ上ほとんど消失し $\sigma = 0.5$ となる。

表 6 “co-isotacticity” σ のまとめ

共 重 合 系	σ
スチレン-アクリル酸メチル	0.80 ¹¹⁾
スチレン-メタクリル酸メチル	0.48 ¹¹⁾
α -メチルスチレン-アクリル酸メチル	0.45 ¹¹⁾
スチレン- α -クロルアクリル酸メチル	1
スチレン- α -ブromアクリル酸メチル	1

本報のスチレン- α -ハロアクリル酸メチルの系はスチレン-アクリル酸メチル系のアクリル酸メチル側に 1 個の α -ハロゲン原子を導入したものとみなすことができる。そしてこの α -ハロゲン原子の導入は α -メチル基の導入とは反対に σ を増大させ $\sigma =$

1 とした。メチル基と臭素原子はたとえば Taft の立体置換基定数 E_s が 0.49¹⁰⁾ で等しいように、立体因子はほぼ等しいと考えられるので、この相反する効果は電子的なものと解せられる。みかけ上は交叉生長反応においてスチレン単位のベンゼン環と α -ハロアクリル酸メチル単位のハロゲン原子の間に反発があるわけであるが、この反発作用が直接ベンゼン環 π -電子雲とハロゲン原子の間に働か、または α -ハロゲン原子の影響で、ベンゼン環とカルボメトキシ基の間の吸引力相互作用を強めることによ

って現われたものかはわからない。この点をはっきりさせるため、 α -ハロスチレンとアクリル酸メチルのラジカル共重合を試みたが、文献¹⁴⁾と同様、 α -ハロスチレンはホモ重合も共重合もなかった。

(昭和 42 年 10 月 17 日、日本化学会東海支部大会高分子研究発表会講演)

14) C. S. Marvel, N. S. Moon, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 45 (1940).

第二セリウム塩とアクリルアミドモノマーとの相互作用および そのセルロースへのグラフト重合反応特性^{*1,2}

(昭和 42 年 10 月 14 日 受理)

堀 保彦・高橋 亨・永田政令・佐藤 一郎^{*3}

第二セリウム塩によるアクリルアミドのセルロースへのグラフト重合においては、第二セリウム塩とアクリルアミドモノマーからなるグラフト重合処理液は、その経時に伴ってグラフト重合反応性が変化することを認めた。すなわちグラフト重合開始速度、分枝ポリマーラジカルの寿命、停止反応速度は、ある一定時間経過後に急変した。一方、第二セリウム塩の挙動からは、従来多く報告されているのとまったく同様なレドックス重合として解釈される部分と、グラフト重合の開始、生長反応に関係なく Ce^{3+} イオンの生成が認められない反応が存在することを認めた。

第二セリウム塩とアクリルアミドの相互作用を紫外可視吸収スペクトル、赤外吸収スペクトル、核磁気共鳴吸収等で検討した結果、第二セリウム塩とアクリルアミドは、本系中に π 錯体を形成して存在することが推定され、これが前述の後者のグラフト重合の開始、生長反応に関係し、特異な挙動を示したものと解釈された。

1 緒 言

第二セリウム塩によるビニルモノマーのセルロースへのグラフト重合は、多くの研究者により研究されてきたが、その反応機構はそのほとんどの場合において $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ レドックス機構によって説明されている¹⁾。これに加えるに著者らはゲルセロハンを一定時間ごとに交換して処理を繰り返し、連続的にセルロースをグラフト重合する場合についての研究²⁾あるいは、第二セリウム塩、アクリルアミドモノマーおよび硝酸からなるグラフト重合処理液を一定時間放置後、セルロースを導入してグラフト重合を行なうときの挙動についての研究³⁾から、レドックス反応機構の他に、第二セリウム塩とビニルモノマーからなる錯合体が溶液中に

生成し、これがグラフト重合の開始反応に関係する反応機構が存在することを提唱してきた。しかしその錯合体の構造等の確認はなお明らかではなかった。本報はこの点に関し検討を加えたものである。

2 実 験

アクリルアミド (AM) は日東化学 (株) 製のものをベンゼンから再結晶することにより精製して用いた。第二セリウム塩は硝酸第二セリウムアンモニウム (Ce^{4+}) を市販品 (昭和化学 (株) 製特級品) のまま用いた。ゲルセロハンはセロハン抄造機によりつくられた未乾燥のものを使用した。ゲルセロハンの重合度は約 310、結晶化度 30~32% (X 線法)、厚さ 100~110 μ (乾燥後の市販セロハンに換算して # 300 に相当する) である。

紫外線吸収スペクトルは日立製 EPS-2 型自記分光光度計により液体セルを用いて 20°C で測定した。赤外吸収スペクトルは日本分光 DS-402 G 型赤外分光光度計にて 20°C で測定した。核磁気共鳴吸収は日本電子製 JNM-4 H-100 型高分解能核磁気共鳴吸収装置を用い、重水溶液として 20°C で測定した。

グラフト重合は、かきまぜ機のついた三口フラスコに十分に窒素置換した蒸留水 (溶存酸素 0.5 ppm 以下) を用いて、AM 0.5 mol/l, Ce^{4+} 0.0069 mol/l の水溶液とし (硝酸は特に添加せず)、所定の時間窒素雰囲気下でかきまぜながら放置し、その後、所定量のセルロースを導入し、グラフト重合を行ない、所定時間後にグラフト重合したセロハンをグラフト重合処理液よりとり出し、直ちに 30 分間水洗および 1 時間 90°C 熱湯処理の操作を 2

*1 本報を「第二セリウム塩を開始剤とするゲルセロハンへのアクリルアミドのグラフト重合 (第 9 報)」とする。

*2 前報 (第 8 報)、堀 保彦、高橋 亨、永田政令、佐藤 一郎、繊維誌, 23, 424 (1967)。

*3 Yasuhiko HORI, Toru TAKAHASHI, Masanori NAGATA, Ichiro SATO 藤森工業株式会社研究所：川崎市今井上町。

1) 例えば G. Mino, S. Kaizerman, *J. Polymer Sci.*, 31, 242 (1958); J. C. Arthur, Jr., P. J. Baugh, O. Hinojosa, *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 1591 (1966); Y. Iwakura, T. Kurosaki, Y. Imai, *J. Polymer Sci.*, A, 3, 1185 (1965)。

2) 堀 保彦、高橋 亨、永田政令、佐藤 一郎、繊維誌, 22, 217 (1966)。

3) 堀 保彦、高橋 亨、永田政令、佐藤 一郎、高分子化学, 23, 716 (1966)。