スペクトル (KBr法) は PMMA とまったく同じであった。不溶部は DMF, DMSO に対して常温および加熱時に膨潤するのみで溶解せず, 三次元化していることも考えられる。したがってアセトン不溶解部をすべてグラフトポリマーと考えることは問題があるが, 表3の結果よりグラフト率はかなり高いと考えられる。

PCPVA の光グラフト重合の際, 主鎖の切断によるブロックポ

リマー生成の可能性もあるので, PCPVA の照射による, 粘度の経時変化について調べた結果, 表4に示したように主鎖の切断はまったくみられず, ブロックポリマーの生成については考える必要はないものとする。

(昭和 38 年 4 月, 日本化学会第 16 年会一部発表)

チオ酢酸ビニルのラジカル共重合*

(昭和 43 年 9 月 30 日 受理)

木下 雅悦*²・入江 剛*³・井本 稔*²

1 緒 言

ビニル単量体のラジカル重合性に対する置換基の効果を調べる研究の一部として, 著者らは核置換安息香酸ビニルの重合を行ない¹⁾, さらにチオ安息香酸ビニルの重合性と比較した²⁾。これに関連して本報ではチオ酢酸ビニルの重合性を酢酸ビニルのそれと比較して, 前報同様エステルをチオエステルに変えたための効果を検討した。

チオ酢酸ビニルはすでに合成, 重合が行なわれており³⁾, ビニレンカルボナート³⁾, *N*-ビニルコハク酸イミド, *N*-ビニルフタルイミド, *N*-ビニルカルバゾール⁴⁾などとの共重合体が知られているが, 通常の単量体との共重合性は検討されていない。

2 実 験

チオ酢酸ビニルは次式にしたがって合成した。bp 61.0°C/100 mmHg, $n_D^{25}=1.4890$ (文献値^{5a)}) $n_D^{25}=1.4901$, 分析値 C 47.59, H 6.18% (計算値 C_4H_6OS として C 47.03, H 5.92, S 31.39%)。

*1 本報を「ビニル重合 (第 223 報)」とする。

*2 Masayoshi KINOSHITA, Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部: 大阪市住吉区杉本町。

*3 Tsuyoshi IRIE 現在, 三菱レーヨン (株) 研究所: 大竹市御幸町

1) 入江 剛, 木下雅悦, 井本 稔, 工化, 69, 980 (1966)。

2) 中沢重雅, 木下雅悦, 井本 稔, 工化, 70, 1452 (1967)。

3) C.G. Overberger, H. Bilech, R.G. Nickerson, *J. Polymer Sci.*, 27, 381 (1958)。

4) Gy, Hardy, J. Varga, K. Nyitrai, I. Czajlik, L. Zubonyai, *Vysocmol. Soed.*, 6, 758 (1964)。

5) a) M.M. Brubaker, U.S.P., 2378535 (April 21, 1939), および文献 3); b) 岩倉義男, 長久保国治, 若松昭二, 松浦通隆, 春日卓三, 日化, 78, 1028 (1957)。

重合は AIBN を開始剤として封管法で行なった。共重合体の組成は Schöniger 法によるイオウの分析値から決めた。ポリチオ酢酸ビニルは白色の粉末でベンゼンに可溶である。C 46.85, H 6.00, S 31.12%。

3 結果と考察

3.1 単独重合

AIBN 分析値を開始剤とする 30°C での単独重合速度は酢酸ビニル>チオ酢酸ビニル>スチレンの順になる。開始剤濃度, 単量体濃度に対する重合速度の依存性は各 0.5, 1 次となり通常のラジカル重合機構と矛盾しない (図 1)。30~60°C での重合の見掛けの活性化エネルギーは図 2 から 22.8 kcal/mol となり酢酸ビニルの 20 kcal/mol⁶⁾ より少し大きい。

3.2 共重合

チオ酢酸ビニルとスチレン, 酢酸ビニル, アクリル酸メチルとの共重合における単量体反応性比を表1に示す。チオ酢酸ビニル

図 1 全重合速度と開始剤濃度の関係 (30°C)

6) M.S. Matheson, E.E. Auer, E.B. Bevilacqua, E.J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2610 (1949)。

図2 見掛けの活性化エネルギー

の単独重合性は酢酸ビニルより小さいのに反し、共重合性は酢酸ビニルより大であることがわかる。スチレンともかなり良い共重合性を示すのは酢酸ビニルがスチレンと共重合し難いのと対照的である。表1の r_1 , r_2 値から計算したチオ酢酸ビニルの Q , e 値は各 $0.24 \sim 0.25$, $-0.7 \sim -0.8$ で酢酸ビニルの 0.03 , -0.3 と比べて Q が大きくなり e は小さくなっている。 Q , e を各、共鳴効果、極性効果として解釈するならば、ここに得られた結果はそれぞれビニル基とイオウ原子の間の $d-\pi$ 相互作用 (Q)、イオウの小さい電気陰性度と、大きい原子半径によるカルボニル基のビニル基に対する電子吸引力の低減 (e) により説明することができる。これは図3に示すようにチオ酢酸ビニルの紫外吸収の極大が、酢酸ビニルよりも長波長側に偏倚していることとも一致する。Hardy ら⁴⁾ はチオ酢酸ビニルと N -ビニルコハク酸イミド、 N -ビニルフタルイミド、 N -ビニルカルバゾールとの共重合で、 $Q=1.67$, $e=-1.34$ という大きい値を報告している。

表1 チオ酢酸ビニルの共重合での単体反応性比と Q , e 値

M_1	M_2	r_1	r_2	$Q(M_1)$	$e(M_1)$	文献
チオ酢酸ビニル	スチレン	0.25	4.0	0.25	-0.8	
酢酸ビニル	"	0.01	55			7)
チオ酢酸ビニル	酢酸ビニル	5.5	0.05			
チオ酢酸ビニル	アクリル酸メチル	0.23	0.80	0.24	-0.7	
酢酸ビニル	"	0.1	9	0.03	-0.3	7)

7) F.R.Mayo, F.M.Lewis, C.Walling, W.F.Hulse, J. Am. Chem. Soc., 70, 1523 (1948).

図3 チオ酢酸ビニルおよびポリチオ酢酸ビニルの紫外吸収スペクトル

A: チオ酢酸ビニル, B: ポリチオ酢酸ビニル, C: 酢酸ビニル

安息香酸ビニル、チオ安息香酸ビニルの共重合の結果とともに酢酸ビニル、チオ酢酸ビニルの共重合性を比較すると(表2)、チオ酢酸ビニルは酢酸ビニルより、またチオ安息香酸ビニルは安息香酸ビニルより明らかに共重合性が大になっているが、酢酸ビニルと安息香酸ビニル、チオ酢酸ビニルとチオ安息香酸ビニルの間にはほとんど差が認められない。これはエステルをチオエステルにかえてもイオウはビニル基の重合性に影響するだけであって、ビニル基フェニル基の相互作用には、ほとんど寄与しないことを示すものである。

表2 チオ酢酸ビニルの共重合性の比較 (50°C, AIBN)

M_1	M_2	単体中の M_1 のモル分率	共重合体中の M_1 のモル分率			
			酢酸ビニル	チオ酢酸ビニル	安息香酸ビニル	チオ安息香酸ビニル
スチレン		0.49	0.02*	0.18	0.04	0.33
安息香酸ビニル		0.47	0.35	0.93	0.47	0.73
酢酸ビニル		0.50	0.50	0.88	0.62	—

* $r_1=0.01$, $r_2=55$ としての計算値⁷⁾

3.3 重合体の加水分解

ポリチオ酢酸ビニルをベンゼン中エタノール-水酸化カリウムで5°C, 5時間加水分解すると黄色粉末が得られる。イオウ分析値(50.95%)はポリビニルチオール(52.34%)に近い。

(第15回高分子年次大会講演)

昭和44年5月5日発行 [定価 400円(送料30円)]

発行兼編集人 101 東京都千代田区神田駿河台1-5 岩城広吉
印刷人 162 東京都新宿区市ヶ谷本村町27 岩永吉光
印刷所 162 東京都新宿区市ヶ谷本村町27 新日本印刷株式会社

発行所 101 東京都千代田区神田駿河台1丁目5番地

社団法人 日本化学会

電話 東京 (292) 6161(代)

振替貯金口座 東京 6058番

© 1969 The Chemical Society of Japan

落丁、乱丁がありましたときはお早目にお申し出ください。お取りかえいたします。