アクロレインとスチレンの共重合

(昭和44年1月20日受理)

大内 辰郎・大岩 正芳^{*1}

アクロレイン (AL) とスチレン (St) の共重合を AIBN を開始剤とし、ジオキサンを溶媒として種々の条件下で検討した結果、共重合速度は単量体中の AL のモル分率が增加するにつれて大きくなり、極大が存在することが見出された。また 50°C における AL(M_2) と St(M_1) の反応性比ならびに AL の Q , e 値はそれぞれ $r_1=0.22$, $r_2=0.33$, $Q=1.25$, $e=0.82$ と求められた。また交互停止速度定数 $\phi=2.0$, $\delta_2=26.5$ なる値が算出され、AL と St の共重合では異種ラジカルのカップリングがわずかに優先的に起こるものと考えられる。一方、AL と St の単独重合および AL と St の仕込みモル比が等しい共重合系における見掛けの活性化エネルギーはそれぞれ、19.6, 18.4 および 16.9 kcal/mol と計算された。

1 緒 言

アクロレイン (AL) の重合に関しては Schulz らの一連の研究¹⁻³⁾があり、ラジカル触媒では二重結合に基づくビニル重合が、またイオン触媒では主としてアルデヒド基による重合が選択的に生じることを推論している。またレドックス系および均一系溶媒中で AL と数種のビニル化合物を共重合させ、モノマー反応性比を求めているが⁴⁻⁷⁾、AL とスチレン (St) の共重合に関しては特許^{8,9)}はあるが詳しい報告は見当らない。そこで本報では AL と St の共重合を行ない、モノマー反応性比および共重合速度について検討した結果を述べることにする。

2 実 験

2.1 試 薬

AL：市販品を無水硫酸ナトリウムで脱水後、窒素気流中で 2 回蒸留を行ない、使用直前にさらに蒸留して 52.0~52.5°C の留分を使用した。

St：市販品を常法により精製¹⁰⁾、使用直前に減圧蒸留した。

その他、開始剤として用いた 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) および溶媒のジオキサンは市販品を常法により精製して¹⁰⁻¹¹⁾ 供した。

2.2 共重合

容量約 40 ml の封管中に、所定量の AIBN、モノマーおよびジオキサンを仕込み、十分に窒素置換した後、減圧下に溶封し、ふりまぜ式恒温槽中で所定温度の重合を行なった。一定時間後、反応混合物をヒドロキノンを含むメタノール中に注ぎ込み反応を停止させ、得られた共重合体はジオキサン-メタノール系で再沈殿を行ない、定量になるまで減圧乾燥して重合率を求めた。共重合体の組成は

元素分析により求めた酸素含量から算出した。

3 結果および考察

3.1 単量体組成と共重合体組成の関係

まず 50°C で AL と St の仕込みモル比を種々変化させて共

図 1 単量体組成と共重合体組成の関係

○：実測値 —：計算値

表 1 AL(M_2) と St(M_1) の共重合

50°C, ジオキサン中, 全容: 20 ml, [AIBN] = 7.48×10^{-2} mol/l, 重合時間: 1 hr

No.	単 量 体		[St]/[AL]		重合率 (%)	共重合速度 R_p ($\times 10^{-5}$ mol/l·sec)	共 重 合 体		
	AL (ml)	St (mmol)	St (ml)	St (mmol)			酸素 含量 (%)	AL モル 分率	[St]/ [AL] モル比
1	10.00	150	0	0	0	6.75	14.06	—	—
2	9.00	135	1.71	15	0.11	8.24	17.16	19.28	0.790
3	8.75	131	2.14	19	0.15	8.51	17.73	18.15	0.763
4	8.34	125	2.84	25	0.20	8.89	18.52	16.60	0.719
5	7.50	112	4.29	37	0.33	9.53	19.85	14.30	0.651
6	6.00	90	6.86	60	0.67	9.74	20.29	11.58	0.566
7	5.00	75	8.57	75	1.00	9.33	19.43	10.67	0.522
8	4.00	60	10.29	90	1.50	9.19	19.14	9.52	0.478
9	2.50	37	12.86	112	3.02	7.90	16.46	7.55	0.400
10	1.67	25	14.29	125	5.00	6.85	14.27	6.20	0.338
11	1.25	19	15.00	131	6.89	6.28	13.08	5.22	0.298
12	1.00	15	15.43	135	9.00	5.78	12.04	4.52	0.258
13	0	0	17.14	150	∞	3.73	7.77	0	0

a) $d[M_1 + M_2]/dt$ を示す。

*1 Tatsuro OUCHI, Masayoshi OIWA 関西大学工学部応用化学科：吹田市千里山。

1) R. C. Schulz, *Makromol. Chem.*, 17, 62 (1955).

2) R. C. Schulz and W. Kern, *ibid.*, 24, 141 (1957).

3) R. C. Schulz, W. Kern, *ibid.*, 43, 145 (1962).

4) R. C. Schulz, H. Cherdron, W. Kern, *ibid.*, 28, 197 (1958).

5) R. C. Schulz, E. Kaiser, W. Kern, *ibid.*, 58, 160 (1962).

6) R. C. Schulz, *Kunststoffe*, 47, 303 (1957).

7) "Houbé-Weyl", 14/1, R. C. Schulz, p. 1086.

8) Deutsche Gold-und Silber-Scheinstalt, Ger. P., 1064237 (1957).

9) Du Pont, U. S. P., 2657192 (1951).

10) 大津隆行, 竹本喜一, "ビニル重合実験法", 共立出版 (1960).

11) 畑 一夫他, "化学実験法", 東京化学同人 (1965).

重合を行ない、生成する共重合体の組成との関係を調べた結果を表1に示した。なお AL の仕込みモル分率が非常に大きい場合には不均一系で重合が進んだ。また単量体と共重合体の組成曲線を示すと図1のようになり、単量体中の AL のモル分率が 0.53 のところで azotropic copolymer が得られることがわかった。

3.2 反応性比の決定

表1の値を用いて Fineman-Ross 法¹²⁾により単量体の反応性比を求めた。すなわち、得られたプロットから図2のように直線を決定し、その勾配および切片から、St を M_1 、AL を M_2 として

$$r_1 = 0.22 \quad r_2 = 0.33$$

なる値が得られた。ここで $r_1 r_2$ の値は 0.073 と非常に小さく、AL と St の共重合では交互共重合性が大きいことがわかる。またこれらの値を用いて、単量体組成比から共重合体組成比を計算した結果を図1に実線で示した。実測値とかなりよい一致がみられる。

図2 AL-St 共重合における Fineman-Ross プロット

F: 単量体中の $[St]/[AL]$ のモル比 f : 共重合中の $[St]/[AL]$ のモル比

このようにして求められた r_1 , r_2 の値を用いて Alfrey および Price の方法¹³⁾により AL の Q , e 値を計算すると表2の結果となった。本実験で得られた Q , e の値は他の共重合系で求められた値^{3,5,7,14)}に比較して少し大きくなっている。

表2 AL の Q , e 値の比較

重合系	共重合モノマー	溶媒	反応温度 (°C)	Q	e	文献
レドックス	アクリロニトリル アクリルアミド 酢酸ビニル	水	20	0.55	0.88	3)
均一	アクリロニトリル アクリルアミド メタアクリロニトリル 2-ビニルピリジン	ジメチルホルムアミド または ジオキサン	50	0.64	0.61	5)
レドックス	アクリロニトリル	水	—	0.47	0.67	7)
—	—	—	—	0.85	0.73	14)
均一	St	ジオキサン	50	1.25	0.82	本実験

3.3 単量体組成と共重合速度の関係

AL と St の組成を種々変化させて、両単量体の濃度の和を一定として AIBN を開始剤として 50°C で重合を行ない、重合率を 10% 以下におさえて重合速度を求めると、表1のようになった。この結果、単量体中の AL 含有率が増加するにつれて重合速度は大きくなり、AL の仕込みモル分率が 0.6 で極大となることがわかった。これは普通の共重合とは異なり、典型的な山型

を示し興味ある傾向である。共重合の動力学は一連の研究者により理論的に研究されているが¹⁵⁻¹⁶⁾、共重合速度に極大点が存在する例はメタクリル酸メチルと無水マレイン酸の共重合¹⁹⁾のように $r_1 r_2 = 0$ の場合には見られるが、本実験のように $r_1 r_2 > 0$ となる系では非常に少ない。そこで本報では AL と St の共重合速度を Burnett の方法¹⁸⁾により解析した。

その報告によれば、連鎖移動を除外して次のような素反応を考えている。

いま定常状態が成立するものと仮定し、 M_1 の単独重合速度を R_{p0} 、共重合速度を R_p とすれば次式が成立する。

$$\frac{R_p}{R_{p0}} = \frac{\frac{[M_1]}{[M_1]_0} \left\{ 1 + \frac{2}{r_1} \left(\frac{[M_2]}{[M_1]} \right) + \frac{r_2}{r_1} \left(\frac{[M_2]}{[M_1]} \right)^2 \right\}}{\left\{ 1 + 2\phi \left(\frac{r_2 \delta_2}{r_1 \delta_1} \right) \left(\frac{[M_2]}{[M_1]} \right) + \left(\frac{r_2 \delta_2}{r_1 \delta_1} \right)^2 \left(\frac{[M_2]}{[M_1]} \right)^2 \right\}^{1/2}}$$

図3 単量体組成と共重合速度の関係 (δ_2/δ_1 の変化)

○: 実測値
 $\phi = 2.0$ 1: $\delta_2/\delta_1 = 0.40$, 2: $\delta_2/\delta_1 = 0.50$, 3: $\delta_2/\delta_1 = 0.55$
 4: $\delta_2/\delta_1 = 0.60$, 5: $\delta_2/\delta_1 = 0.70$, 6: $\delta_2/\delta_1 = 0.80$

- 15) H. Melville, B. Noble and W. Watson, *J. Polymer Sci.*, 2, 229 (1947).
- 16) C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1930 (1949).
- 17) H. Melville, L. Valentine, *Proc. Roy. Soc.*, 200, 337 (1950).
- 18) G. M. Burnett, "Mechanism of Polymer Reactions", p. 118, Intersci. Pub. (1954).
- 19) D. C. Blackley, H. W. Melille, *Makromol. Chem.*, 18/19, 16 (1956).

- 12) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polymer Sci.*, 5, 259 (1950).
- 13) T. Alfrey, C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, 2, 101 (1947).
- 14) G. E. Ham, "Copolymerization", Intersci. Pub., New York (1964), p. 854.

ただし

$$\delta_1 = \frac{(k_{t11})^{1/2}}{k_{11}}, \quad \delta_2 = \frac{(k_{t22})^{1/2}}{k_{22}}, \quad \phi = \frac{k_{t12}}{2(k_{t11} \cdot k_{t22})^{1/2}}$$

なお上式で ϕ , δ_2/δ_1 の値を種々仮定して求めた重合速度と単量体組成の理論曲線と実験結果を示すと図 3, 4 のようになる。この結果, 交互停止速度定数 (Cross termination constant) $\phi = 2.0$, $\delta_2/\delta_1 = 0.55$ の時, 実験値と理論値のよい一致がみられた。ここで St の単独重合についての値 $k_{11} = 176 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$, $k_{t11} = 72 \times 10^6 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}^{20}$ を用いると, $\delta_1 = 48.2$ となり, したがって $\delta_2 = 26.5$ という値が得られた。すなわち, AL と St の共重合においては同種ラジカル間の反応より異種ラジカル間の反応の方がわずかに優先的に起こるが, ほとんどの停止は同種ラジカルのカップリングによっていることがわかった。そこで AL と St の重合の共重合性のよいのは生長反応に起因しているものと思われる。また $\delta_1 > \delta_2$ より, AL の重合体の方が St のそれよりも重合度が大であることが推察される。

3・4 重合温度と重合速度の関係

AL, St の単独重合および AL と St の仕込みモル比が 1.00 の共重合における見掛けの活性化エネルギーを求めると, それぞれ 19.6, 18.4 および 16.9 kcal/mol なる値が得られた。

- 20) M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Beivlaqua, E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1700 (1951).

図 4 単量体組成と共重合速度の関係 (ϕ の変化)

○: 実験値
 $\delta_2/\delta_1 = 0.55$ 7: $\phi = 1.0$, 8: $\phi = 1.5$, 3: $\phi = 2.0$, 9: $\phi = 3.0$, 10: $\phi = 4.0$

塩化ビフェニルテトラゾニウムと塩化銅 (I) の付加化合物からポリフェニレンの合成^{*1}

(昭和 43 年 12 月 9 日 受理)

羽 山 茂・新 野 昭 伍^{*2}

塩化ビフェニルテトラゾニウム (BTC と略記) と塩化銅 (I) の付加化合物は非常に活性で, 有機溶媒の 10~20 vol% 水溶液中 80°C で重合した。重合体のベンゼン溶液から分別して得られたポリフェニレンの分子量は 10,000~16,000 であった。分別体はベンゼン, テトラヒドロフラン, 1,4-ジオキサン, クロロホルムに溶けた。BTC の 20 wt% 水溶液に塩化銅 (I) を 2 倍モル反応させてつくった付加化合物からは分子量の高い成分が得られた。しかし BTC 水溶液に塩酸, アンモニア, 塩化ナトリウムが存在すると, 重合体の分子量は著しく低下した。重合の活性化エネルギーは 10 kcal/mol であった。

分別体はわずかに結晶性で融点を示さなかった。元素分析, 赤外吸収スペクトルから, これらは *p*-ポリフェニレンのアゾ化合物であると判断された。それらの電気伝導率は 20°C で $10^{-8} \sim 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

1 緒 言

芳香族化合物からのポリフェニレンの合成は, その耐熱性および電気伝導性を期待して, 種々の研究が行なわれた^{1~6)}。しかし生成物はほとんど有機溶媒に溶けず, 高分子量体を分離できなかった。それらのうち, Berlin の発表したベンジジンのテトラゾ化液にアンモニア性 Cu^+ を作用させる方法^{3,4)}は染料化学の応用

として興味を持たれたが⁶⁾, 結果は同じであった。芳香族アミンのジアゾ化液にアンモニア性 Cu^+ を作用させると, ビフェニル誘導体が得られるが, その際主生成物よりもアゾ化合物や副生成物の方が多く生じるといわれている⁷⁾。

著者らは極めて濃厚なベンジジンのテトラゾ化液から塩化ビフェニルテトラゾニウムを結晶させ, それを水に溶かして, 塩化銅 (I) との付加化合物を作った。これは非常に活性で, 有機溶媒

*1 この報文を「可溶性ポリフェニレンの合成 (第 1 報)」とする。

*2 Shigeru HAYAMA, Shôgo NIINO 山形大学工学部高分子化学科: 米沢市城南 4 丁目。

1) A. Edward, G. Goldfinger, *J. Polymer Sci.*, 16, 589 (1955).

2) C. Marvel, G. Hartzell, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 448 (1959).

3) A. A. Berlin, *J. Polmer Sci.*, 55, 621 (1961).

4) A. A. Berlin, V. I. Liogonkii, V. P. Porini, *ibid.*, 55, 675 (1961).

5) P. Kovacic, A. Kyriakis, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 454 (1963).

6) 旗野昌弘, 野口宏道, 高分子, 11, 1004 (1960).

7) “化学実験学, 第 2 部, 合成編 III”, 河出書房 (1942), p. 474.