モノエタノールアミンと四塩化炭素による塩化ビニルの重合^{*1}

(昭和45年6月6日受理)

井本 稔^{*2}・竹本 喜一^{*3}・岩坂 忠彦^{*2}・笹部 昌純^{*2}

塩化ビニルの重合がモノエタノールアミンと四塩化炭素とによって開始された。その重合はステンレス製注射針を用いてモノエタノールアミンを反応系に導入した場合にのみ起こることがわかった(ガラス製針で注入したときは重合しない)が、微量の銅が注射針からモノエタノールアミン中に溶出されていた。重合を動力学的に研究し、みかけの活性化エネルギーは 8.7 kcal/mol と算出された。得られたポリ塩化ビニルの重合度は反応時間とともに増加し、重合がふつうのラジカル重合ではないことが示唆された。キュブラレーヨン、絹または薄剪紙を反応系に添加すると、重合速度が増加し、高分子効果の存在することがみられた。

1 緒 言

さきに浅原らはステンレス製加圧がま中で第三級ブタノール- CCl_4 -モノエタノールアミン系がエチレンを容易にテロメル化せうることを報告した¹⁾。くわしい実験のあとで、「金属または金属塩が存在しなくとも、アミン- CCl_4 -エチレンの混合物の加熱によって、きわめて緩慢ではあるがラジカルテロメリゼーションが生起すること、および金属塩の添加によって反応が加速されることがわかった」と記した。たしかに Davis らによって²⁾アミン- CCl_4 間に $n \rightarrow \sigma^*$ の電荷移動が行なわれるとの実験もあって次の反応を予測しえた。M をモノマーとすると

著者らは当時イミダゾール- CCl_4 系による諸種ビニル単量体の重合の実験をおこなっていたので³⁾、とくにこの種の反応に興味をもっていた。そこで浅原らの方法を塩化ビニル(以下 VC と記す)に応用しようとした。その結果、新しい知見をえたので報告する。

2 実 験

試料：VC は市販品をカセイソーダ管、塩化カルシウム管、五酸化リン管を順次通し、ドライアイス-メタノール浴中の蛇管トラップに捕集し、残存する酸素を除去するため、約 1/4 量の VC を留出せしめた。 CCl_4 は 5% カセイソーダ水溶液、水で洗浄したのち炭酸カリウムで乾燥し、 N_2 気液中で蒸留した。モノエタノールアミン(以後 MEA と記す)は市販品を蒸留して用いた。bp 50~51°C/2 mmHg。

重合：重合管にトラップから VC をいれるが、それより先に MEA と CCl_4 とを入れて冷却させておいた。冷凍、 N_2 でフラッシュしたのち封管した。重合物は封管内容を大量のメタノール中に投入し、析出せしめた。重合度は粘度法でもとめた。

3 結果および考察

3・1 MEA の採取にステンレス製注射針を用いた場合

重合管に CCl_4 と MEA とを加えるのに長さ 20 cm のステンレス製注射針をもつ注射器を用いた。まず MEA と CCl_4 との使用量と重合物収量との作用をみようとして、表 1, 表 2 の結果をえた。

MEA を 0.3 ml から 0.5 ml にしても、0.1 ml から 0.3 ml にした時ほど増加しないので、以後 MEA は常に 0.3 ml を用いることにした。

CCl_4 を多く用いるとかえって変化量を小さくすることがわかったので、以後は VC 4 ml, MEA 0.3 ml, CCl_4 1.0 ml を標準にすることにした。図 1 はこの条件で 30°C, 40°C, 50°C で行なった重合率の時間による増加線である。直線になったので傾きか

表 1 MEA の使用量と重合率

(VC 4 ml, VC 5 ml, 30°C, 2 hr)

MEA (ml)	重 合 率 (%)	PVC の重合度 (P_n)
0.1	ごく微量	—
0.3	12.5	360
0.5	16.5	—

表 2 CCl_4 の使用量と重合率

(VC 4 ml, MEA 0.3 ml : 40°C, 2 hr)

CCl_4 (ml)	重 合 率 (%)
0	0.0
1	26.0
3	17.5
5	10.0

図 1 モノエタノールアミン-四塩化炭素系による塩化ビニルの重合：時間：重合率曲線
(VC 4.0 ml, MEA 0.3 ml, CCl_4 1.0 ml)

*1 本報を「ビニル重合(第 237 報)」とする。前報は木下雅悦, 三浦洋三, *Makromol Chem.*, 124, 211 (1969)。

*2 Minoru IMOTO, Tadahiko IWASAKA, Masazumi SASABE 大阪市立大学工学部：大阪市住吉区杉本町。

*3 Kiichi TAKEMOTO 大阪大学工学部：吹田市山田上。

1) 浅原照三, 平野二郎, 工化, 69, 1512 (1966)。

2) K. M. C. Davis et al., *J. Chem. Soc.* 1967, 28。

3) M. Imoto, K. Takemoto, T. Otsuki, N. Ueda, S. Tahara, H. Azuma, *Makromol. Chem.* 110, 37 (1967); M. Imoto, K. Takemoto, H. Azuma, *ibid.*, 114, 210 (1968)。

ら重合速度を知ることができる。またそれぞれの直線部分を延長させると誘導期間を算出しうる。また重合速度を図2のようにアレニウス式にいて、見かけの活性化エネルギーをえた。表3参照。

図1の 30°C における重合にて、得られた各点の PVC の重合度 (P_n) を測定し図3をえた。

興味ぶかいことに反応時間とともに、したがって重合率が增大するとともに、重合度は増大する。MEA- CCl_4 系開始剤が単なる通常のラジカル重合開始剤と考えることはできない。

さらにこの系統に薄葉紙、絹糸、キュプラ綿 0.06 g ± 0.002 g を共存させて、図4をえた。キュプラ、絹、紙の順だが、VC の重合を著しく促進する。その理由は後節で再考する。

以上で MEA- CCl_4 系は VC を容易に重合させ、 P_n 300~600 のようなやや重合度の低い PVC をあたえることを知った。全体の見かけの活性化エネルギー $E=8.7$ kcal/mol であったが、仮に $E_p-0.5 E_t=1.6$ kcal/mol とすれば⁴⁾、開始の活性化エネルギー $E_i=14.2$ kcal/mol である。しかし図3のところでのべたように通常の式である $E=0.5 E_i+E_p-0.5 E_t$ があてはまることには大きい疑いがある。

表3 誘導期間、重合速度、全活性化エネルギー

重合温度 (°C)	誘導期間 (min)	重合速度 (hr/%)	全活性化エネルギー (kcal/mol)
30	53	10.9	8.7
40	42	18.5	
50	5	27.6

図3 モノエタノールアミン-四塩化炭素系による塩化ビニルの重合：生成ポリ塩化ビニルの重合度と反応時間との関係

(重合条件 VC: 4.0 ml, MEA: 0.3 ml, CCl_4 : 1.0 ml, 30°C)

4) バグダサリヤン著、井本、二見訳、“ラジカル重合の理論”，朝倉書店 (1964)，p. 115.

図4 モノエタノールアミン-四塩化炭素による塩化ビニルの重合：添加高分子の効果

(VC: 4.0 ml, MEA: 0.3 ml, CCl_4 : 1.0 ml, 30°C)

⊕: キュプラ系, ●: 絹系, ○: 紙, ○: なし

3.2 MEA の採取にガラス細管を用いた場合

重合管に CCl_4 と MEA とを入れるのに、ガラス・ピペットを用いた。その他の条件はまったく同一であるにも拘らず、VC の重合はまったくおこななかった。はじめ重合ふん囲気の作用を疑い、種々の操作をくり返したが、MEA をガラス・ピペットにて加えるかぎり、VC 4 ml, CCl_4 1 ml, MEA 0.3 ml; 30°C, 5 hr の条件で重合率は 0~1% にとどまった。よってステンレス製注射針から MEA が何かの金属を溶出しているのであると考えざるをえなかった。3.1 で用いたステンレス製注射針の長さは 20 cm であったが、別に長さ 10 cm のステンレス製注射針を用うと VC の重合率は約半分に減少した。後になって、溶出される金属は Cu であり、20 cm の長さの注射針で 0.5 ml の MEA を押し出すだけで 6×10^{-6} g/gMEA の Cu が溶かし出されることを放射化分析でたしかめることができた⁵⁾。したがって VC の重合

図5 脱銅した高分子、およびその Cu^{II} との系の存在における重合率と反応時間との関係

(VC: 4.0 ml, MEA: 0.3 ml, CCl_4 : 1.0 ml, 高分子: 0.06 g, Cu^{II} : $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の形で 3×10^{-6} mol/MEA mol, 30°C)

1'-4': 脱銅高分子, 1-4: 脱銅高分子+ Cu^{II} , 5: Cu^{II} 存在, 高分子なし, 1: キュプラ綿, 2: 絹, 3: 紙, 4: ナイロン

は MEA-CCl₄-Cu 系でおこっていたのである。

なお図4の高分子効果については、ここで疑問が出てくる。なぜならキュブラ綿はとくにそうであろうが、絹も紙も極微量の Cu を含んでいる。それは絹と綿についての放射化分析の結果を一部報告したことでたしかめてある⁶⁾。したがって図4の結果は高分子化合物を加えたためでなく、反応系の Cu が増加したためだけによるものかもしれない。よって次の実験を行なった。

図4に用いた3種の高分子化合物を3% H₂SO₄ 水溶液に50°C に3hr 浸漬し水洗することを2回くり返し、含有される銅を脱出させた(普通に脱金属に使われる EDTA は残存するとあとの重合に禁止作用をおよぼすので使用しなかった)。そのように脱銅した高分子を加えると図5の右下の諸点のようにほとんど VC の重合をおこさない。しかし 3×10^{-6} mol/mol MEA (3.2×10^{-6} g Cu/g MEA) の CuCl₂·2H₂O を加えると、図5の示すように VC を十分に重合させるようになる。高分子があっても Cu イオンが存在しなければ MEA-CCl₄ は VC を重合せしめえないことが証明された。また Cu^{II} を加えた場合の5本の線を見ると、高分子を加えた場合はいずれも高分子を加えないで Cu^{II} のみを加

図5 キュブラ綿およびその Cu^{II} との系の存在における重合率と反応時間との関係

(VC: 4.0 ml, MEA: 0.3 ml, CCl₄: 1.0 ml, 高分子: 0.06 g, Cu^{II}: CuCl₂·2H₂O の形で 3.10^{-6} mol/MEA mol, 30°C)
1, 2: Cu^{II} 存在, 3, 4: Cu^{II} 不在, 1, 3: 脱銅しない試料, 2, 4: 脱銅した試料を用いた

えた場合よりも重合率が大である。また高分子の種類によって重合率に大きい差がある。この二点から高分子効果が MEA-CCl₄-Cu 系の場合には存在すると結論できるとしてよい。

図6はキュブラ繊維について Cu^{II} の添加をしらべたものである。同様の結果をえた。

- 5) K. Takemoto, M. Sasabe, M. Imoto, *Makromol. Chem.* 125, 294 (1969).
- 6) K. Takemoto, M. Kondo, T. Iwasaki, M. Imoto, *ibid.*, 112, 110 (1968).

電子スピン共鳴吸収法によるメタクリロニトリルの放射線固相重合の研究

(昭和45年2月5日受理)

森 晃一・田畑 米穂・大島 恵一^{*1}

メタクリロニトリルの放射線低温固相重合を主として電子スピン共鳴吸収法により研究した。

−196°C で ⁶⁰Co-γ 線の照射によりイオン種が生成、捕獲され、光ブリーチにより重合収率は0となることから、メタクリロニトリルの −196°C における重合はほとんどなく、主として昇温中にイオン後重合が起っていることがわかった。可視光によりイオン種はブリーチされ、かわってラジカル対が生成し、さらに波長の短い光によって照射すると、このラジカル対も消滅し、孤立ラジカルのみとなる。ラジカル対の間隔はモノマーの凝集状態によって異なる。孤立ラジカルは水素がモノマーに付加した CH₃-Ċ(CN)-CH₃ で7本線スペクトルを与える。昇温により −50°C 付近では、低分子量と推定されるポリマーラジカルの 5(+4) 本線に変化するが、そのポリマーとしての収率は認められない程少なかった。

1 緒 言

メタクリロニトリル (MAN) の放射線による固相重合については研究例が少ない。他の低温固相重合と同様にみかけの活性化エネルギーは 0.3 kcal/mol と低く、重合収率も低い値で飽和する¹⁾。また分子量は照射線量とともに低下する²⁾。

⁶⁰Co-γ 線による固相重合において結晶状態の影響²⁾、添加物効果^{1, 2)}および圧力効果³⁾などが調べられ、得られたポリマーの立体

規則性についても報告がある⁴⁾。

ここでは電子スピン共鳴吸収法 (ESR) によりメタクリロニトリルの低温固相重合を研究し、γ線照射後の紫外線照射の効果などから重合機構を考察した。

2 実 験

メタクリロニトリルは市販のもの(東京化成製 GR)を真空蒸留を2回行なった後、ESR管(スペクトロシル製)に真空蒸留で移した。蒸着試料とは、−196°C に冷却した ESR 管の管壁に徐々にモノマーを蒸着させた試料をいい、この時急激なモノマーの導入による融解をさける。この場合は単結晶に近く、ある程度の配向も予測される。

*1 Koichi MORI, Yoneho TABATA, Keichi OSHIMA 東京大学工学部原子力工学科：東京都文京区本郷 7-3-1.

1) Y. Tabata, E. Oda, H. Sobue, *J. Polym. Sci.*, 45, 469 (1960).

2) 小方, 未発表データ, 東大工学論 (1965).

3) T. Suzuki, Y. Tabata, K. Oshima, *J. Polym. Sci.*, C-16, 1821 (1967).

4) H. Sobue, T. Uryu, K. Matsuzaki, Y. Tabata, *J. Polym. Sci.*, A-2, 3333 (1964).