シクロペンテン-二酸化イオウ-アクリロニトリル三元共重合*

(昭和 45 年 3 月 11 日 受理)

小久保 孝・酒井 公 式・岩 月 章 治・山 下 雄 也**

シクロペンテンと二酸化イオウの無触媒共重合では、両モノマー間に形成される電荷移動錯体が重合の開始と成長に関与していることがわかった。ESR, 連鎖移動, および速度論的取扱から寿命の長い SO_2 ラジカルが存在が確認された。さらにアクリロニトリルとの三元共重合を錯体とアクリロニトリルとの二元共重合として取扱得ること, および希釈効果が存在することからも錯体機構が支持された。また, ポリマー中のアクリロニトリル含量に比例した熱安定性が認められ, 錯体-アクリロニトリルのランダム共重合が確かめられた。

1 緒 言

種々のオレフィンと二酸化イオウのラジカル共重合によるポリスルホンの合成に関しては数多くの研究があり, 主として交互性, 天井温度に注意が払われてきた^{1,2)}。これら交互共重合では, オレフィンと二酸化イオウの間に形成される電荷移動錯体が成長段階で重要な役割を演じていると Barb³⁾ によって示唆され³⁾, 古川⁴⁾や岩月⁵⁾によっても支持されている。他方, Zutty⁶⁾のノルボルネン-二酸化イオウ無触媒共重合系におけるジラジカルカップリング成長⁶⁾, Frazer⁷⁾による 1,5-シクロオクタジエン-二酸化イオウ系の酸素による開始⁷⁾など, 交互性, 天井温度とは別の興味ある問題を投げかけている例もある。

著者らは電荷移動錯体の重合についてシクロペンテン-二酸化イオウ熱重合系で研究した結果⁸⁾, 錯体が重合の交媒成長に関与していることの根拠を得たので, そのポリマーの熱安定性と合せてここに報告する。

2 実 験

2.1 試薬の合成と精製

シクロペンテン (CPT) は市販シクロペンタノールを Vogel⁹⁾の方法⁹⁾に従って五酸化リンで脱水して合成, カセイソーダペレツ

トで乾燥後, LiAlH_4 から窒素気流中で蒸留した (bp. 44.3~44.6°C, 収率 70%)。二酸化イオウ (SO_2) は市販品をそのまま使用, またアクリロニトリル (AN) は市販品を希硫酸で洗浄後, 水素化カルシウムで乾燥, 蒸留した。連鎖移動剤は次の方法でそれぞれ精製した。すなわち四臭化炭素は市販品を昇華, *n*-ブチルメルカプタンは蒸留, ジオキサンは市販品を濃硫酸, 水とともに還流後, 過剰カセイカリを加えてデカンテーション分別, 金属ナトリウム上で乾燥, 蒸留した。

溶媒としてのトルエンは濃硫酸処理後, 水洗, 乾燥, 蒸留により精製, *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) は五酸化リンで乾燥後蒸留, 151°C 以上の留分を使用した。

2.2 重 合

30 ml ガラスアンプルに所定量の CPT, SO_2 , AN および溶媒を秤取, -78°C で窒素置換, 封管の後, 静置重合とした。重合後, DMF でポリマーを溶解し過剰の石油エーテル中に注いで沈殿させた。再沈の後, 減圧下で恒量になるまで乾燥した。

2.3 ポリマーの Characterization

ポリマー中の SO_2 量, AN 量はそれぞれ Schöniger 法による S 分析, Micro-Kjeldahl 法による N 分析より計算した。またポリマーの溶液粘度は 0.1% の塩化リチウムを含む DMF を溶媒として 0.2 g/100 ml の濃度にて 30°C, Ostwald 粘度計で測定した。

3 結 果 と 討 論

3.1 CPT- SO_2 系

CPT と SO_2 の無触媒塊状重合は -15°C でも非常な速さで進行する⁸⁾。カ-ジオキセン-無水マレイン酸無触媒交互共重合系の場合のように¹⁰⁾, CPT と SO_2 の間の相互作用がこのような低温でも成長の活性種を生ずるものと考えられる。したがって, トルエンによる希釈で熱重合を低下させ, 速度論研究を行なった (0~30°C)。

CPT と SO_2 の見掛け重合活性化エネルギーは, 初速度と温度の Arrhenius プロットから 16.5 kcal/mol として得られた⁸⁾。また, 初速度のモノマー濃度依存性は次式のように異常に高次であった。

$$R_p = k_p [\text{CPT}]^3 [\text{SO}_2]^2$$

CPT と SO_2 は混合により黄に着色, 電荷移動相互作用を示し, その分子間化合物 (錯体) 生成平衡定数は $K = 0.03531/\text{mol}$ (40°C,

10) T. Kokubo, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Makromol. Chem.*, 123, 256 (1969)。

*1 本研究を「電荷移動型分子錯体と重合に関する研究 (第 21 報)」とする。

*2 Takashi KOKUBO, Kozo SAKAI, Shouji IWATSUKI, Yuya YAMASHITA 名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋市中千種区不老町。

1) E. M. Fettes, F. O. Davis, "High Polymers, Vol. XIII", N. G. Gaylord 編, Wiley (Interscience), New York (1962), p. 225~270.

2) K. J. Ivin, J. B. Rose, "Advances in Macromolecular Chemistry, Vol. I", W. M. Pasika 編, Academic Press, London, (1968), p. 335~401.

3) W. G. Barb, *Proc. Roy. Soc.*, A 212, 66 (1952).

4) 伊藤維厚, 林 久明, 三枝武夫, 古川淳二, 工化, 65, 703, 1634 (1962).

5) Y. Yamashita, S. Iwatsuki, T. Kokubo, *J. Polym. Sci.*, C 23, 753 (1968).

6) N. L. Zutty, C. W. Wilson, G. H. Potter, D. C. Priest, C. J. Witworth, *J. Polym. Sci.*, A 3, 2781 (1965).

7) A. H. Frazer, W. P. O'Neill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 2613 (1963).

8) S. Iwatsuki, T. Okada, Y. Yamashita, *J. Polym. Sci.*, A-1, 6, 2451 (1968).

9) A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 1938, 1330.

へキサン中)と求められている¹¹⁾。この錯体が交互共重合の開始と成長の両方に関与するものと考えられる。このような共重合における高いモノマー次数は、錯体と CPT の作用 (反応) による開始と、それに続く錯体付加による成長 (この結果、交互共重合体が生成) として説明できる。

寿命の長いラジカルの存在、すなわち非定常状態では次のように表わされる¹²⁾。

$$R_i = k_i[\text{CPT}][\text{Complex}]$$

$$[\text{Complex}] \doteq K[\text{CPT}][\text{SO}_2]$$

$$R_p = k_p[\text{R}\cdot][\text{Complex}] \doteq k_i k_p K^2 [\text{CPT}]^2 [\text{SO}_2]^2$$

非定常の仮定は図 1 に示されるように、重合初期におけるポリマーの分子量の増加から明らかで、寿命の長いラジカルは図 2 に示された ESR スペクトル (トルエン溶媒、室温) から SO_2 ラジカルであることがわかる。ノルボルネン- SO_2 系⁶⁾と同一スペクトル

図 1 重合率とポリマー溶液粘度

重合……CPT 0.68 g, SO_2 0.64 g, トルエン 1.25 ml, 30°C
粘度……0.2 g/100 ml DMF (0.1% LiCl を含む), 30°C

図 2 CPT- SO_2 共重合系の ESR

トルエン溶媒、室温で測定

表 1 CPT- SO_2 二元共重合における連鎖移動剤の効果^{a)}

実験番号	溶 媒	連鎖移動剤	収 率 (%)	η_{sp}/c
325	トルエン 2.5 ml	—	3.20	1.25
326	“	CBr_4 16.8 mg	2.18	0.335
328	“	“ 154.4 mg	1.20	0.191
329	“	“ 538.2 mg	6.17	0.143
331	“	<i>n</i> -BuSH 30 mg	5.49	0.420
330	“	“ 50 mg	6.46	0.346
342	—	ジオキサン 1.5 ml	50.9	1.56
344	—	“ 3.5 ml	52.0	1.03

a) CPT 0.68 g, SO_2 0.64 g, 30°C

表 2 溶媒の連鎖移動反応定数比 (ベンゼン基準)

比	ス チ レ ン	メタクリル酸メチル
$C_n\text{-BuSH}/C_{Bz}$	1.2×10^7	8.9×10^4
$C\text{Br}_4/C_{Bz}$	4.95×10^5	9.45×10^4
$C\text{Dioxane}/C_{Bz}$	0	2.96

を示しており、*g*-値もまったく一致している。

成長ラジカルの性質は連鎖移動反応からも調べられた。連鎖移動剤とポリマーの溶液粘度の関係を表 1 に示した。それによると、 CBr_4 と *n*-BuSH は同程度に連鎖移動が認められ、ジオキサンでも若干の効果がある。表 2 には典型的な donor 性モノマーのスチレンと、acceptor 性モノマーのメタクリル酸メチルの連鎖移動定数を示した¹³⁾が、CPT- SO_2 系の傾向はメタクリル酸メチルのそれに近いことがわかる。この結果から存在するラジカルは acceptor 性モノマーのラジカルと考えられるが、事実、ESR の結果とも合せて SO_2 ラジカルと考えてよいであろう。従って CPT- SO_2 共重合系では、新しいモノマーとしての錯体が SO_2 ラジカルを生成するように攻撃され成長していくと言える。

ポリマーは重合進行にともなって析出するが、DMF、クロロホルム、二酸化イオウには可溶である。元素分析から仕込組成によらず交互共重合体が生成することがわかった。これらのポリマーは 220~230°C で分解し、融点を示さない。

3.2 CPT- SO_2 -AN 系

交互共重合の中間体と考えられる錯体の性質と成長ラジカルの性質を究明するためには三元共重合が適当と考えられる。一般に交互系を含む三元共重合では第三成分によって、(1) 第三成分が強い donor, (2) 強い acceptor, さらに (3) 第一、二成分とはほとんど相互作用を示さない、の三つの場合に分類できる。強い donor であるイソブチルビニルエーテルは CPT- SO_2 を加えることによってカチオン重合を行なう (CPT と SO_2 が共存しなければ重合は起らない) が比較的弱い donor であるスチレン (St) では SO_2 とポリスルホンを生成する。したがって CPT- SO_2 との共重合として $\text{-(CPT-SO}_2\text{)-}$ 単位と $\text{-(2 St-SO}_2\text{)-}$ 単位から成るランダム共重合体を与える。これは無水マレイン酸- SO_2 -ブタジエン (第三成分が acceptor) の場合¹⁴⁾に対応する。一方, AN, メタクリル酸メチル, アクリル酸メチルのような CPT, SO_2 のどちらともそれ程強い相互作用を持たないモノマーでは CPT- SO_2 とランダム共重合することが期待される。しかし非常に反応性の小さい塩化ビニリデンや、 SO_2 によって単独重合するメタクリル酸メチル¹⁵⁾では $\text{-(CPT-SO}_2\text{)-}$ 単位のプロックとメタクリル酸メチル (塩化ビニリデン) のプロックより成るプロック共重合

11) D. Booth, F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1293 (1959).

12) S. Iwatsuki, T. Kokubo, Y. Yamashita, *J. Polym. Sci.*, A-1, 6, 2441 (1968).

13) 岩月章治, 西尾圭司, 山下雄也, 工化, 70, 384 (1967).

14) 岩月章治, 天野三郎, 山下雄也, 工化, 70, 2027 (1967).

15) P. Ghosh, K. F. O'Driscoll, *Polymer Letters*, 4, 519 (1966).

表 3 CPT-SO₂-AN 三元共重合 (トルエン中 40°C)

実験 番号	CPT (g)	SO ₂ (g)	AN (g)	トル エン (ml)	時 間 (hrs)	収 率 (%)	ポ リ マ ー 組 成 AN/ CPT-SO ₂	融 点 (°C) ^{c)}
254 ^{a)}	2.04	1.94	1.06	4.5	3.8	12.8	0.385	139~153
283	0.68	0.64	0.60	2.0	2.2	0.64	0.535	—
253 ^{a)}	1.36	1.28	1.08	4.0	6	—	0.574	193~200
252 ^{a)}	1.36	1.28	2.13	3.5	2.5	2.5	1.07	138~145
251 ^{a)}	1.36	1.28	3.20	2.9	1.5	2.5	1.65	188~119
250 ^{a)}	1.36	1.28	4.24	2.9	2	2.0	2.91	—
258 ^{a)}	0.68	0.64	3.18	2.0	2.5	1.0	4.81	—

a) AIBN 5 mg 添加

b) AN/CPT-SO₂ のモル比

c) microscopic melting temperature

体が得られた。

CPT-SO₂-AN 三元共重合は表3に示した。この場合、重合を促進するためにアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) が開始剤として加えられた。ポリマー組成は C, H, N, S の元素分析から求めたが、CPT と SO₂ は常に当量でポリマー中に組み込まれていることが確かめられた。三元ポリマーは白色粉末で DMF に可溶であり、CPT-SO₂ 二元共重合体とは異って透明なフィルムを形成する。さらに融点も存在することが確かめられた。AN 単位の多いポリマーはクロロホルムに不溶であるが、少ないものは可溶である。したがってクロロホルムによる抽出を試みたがポリマーの分別はできなかったことからランダム共重合体と考えられる。

CPT-SO₂-AN 系を CPT-SO₂ と AN の二元共重合と考えれば次の関係が成立する。

$$\begin{aligned} \text{CPT} + \text{SO}_2 &\rightleftharpoons \text{Complex} \\ [\text{Complex}] &= K[\text{CPT}][\text{SO}_2] \\ \frac{d[\text{Complex}]}{d[\text{AN}]} &= \frac{[\text{CPT}][\text{SO}_2]}{[\text{AN}]} \left\{ \frac{r_1 K [\text{CPT}][\text{SO}_2] + [\text{AN}]}{[\text{CPT}][\text{SO}_2] + (r_2/K)[\text{AN}]} \right\} \end{aligned}$$

表3のデータの Finemann-Ross プロットから見掛けのモノマー反応性比 $r_1 K = 0.654$, $r_2/K = 1.09$ が得られた。共重合組成曲線は図3に示した。無触媒による場合も実験誤差内で一致している。錯体生成定数¹¹⁾を用いて $r_1(\text{Complex}) = 18.5$, $r_2(\text{AN}) = 0.0385$ が計算された。これは CPT-SO₂ 錯体の $Q = 7.69$, $e = 0.61$ に相当する。この e 値は錯体からのラジカルが acceptor 性であることを示しており、先の ESR, 連鎖移動反応の結果と一致する。

CPT-AN 二元共重合を 40°C, AIBN 開始で試み、モノマー反

図 3 CPT-SO₂-AN 三元系の二元共重合としての共重合組成曲線

○: AIBN 開始, ●: 熱開始

図 4 CPT-SO₂-AN 三元系の希釈効果

CPT: 1.0×10^{-2} mol, SO₂: 1.0×10^{-2} mol, AN: 1.6×10^{-2} mol
AIBN: 5mg, 40°C

●: 塊状, ○: トルエン, ⊙: ベンゼン, ⊖: クロロホルム, ○: 四塩化炭素, ⊕: アセトン

応性比 $r_1'(\text{CPT}) = 0$, $r_2'(\text{AN}) = 1.97$ を得た。したがって CPT が SO₂ と錯体を作ることによって増加した反応性は次のように求められる。

$$\frac{k_{\text{AN} \cdot \text{C}}}{k_{\text{AN} \cdot \text{CPT}}} = \frac{k_{\text{AN} \cdot \text{C}}}{k_{\text{AN} \cdot \text{AN}}} \cdot \frac{k_{\text{AN} \cdot \text{AN}}}{k_{\text{AN} \cdot \text{CPT}}} = \frac{1}{r_2(\text{AN})} \cdot r_2'(\text{AN}) = 51.3$$

このように CPT は約 50 倍、錯体形成によって活性化され、錯体自身の濃度は低いにもかかわらず優先的にラジカルに付加することになる。これらの結果は先に報告したビニルエーテル-無水マレイン酸系の三元共重合¹⁶⁾とよく対応している。

錯体が重合に関与しているいま一つの根拠は希釈効果¹⁷⁾により得られる。種々の溶媒による希釈がポリマーの AN 含量に及ぼす

図 5 CPT-SO₂-AN 三元ポリマーの熱分解 (空气中, 1 時間)

○: CPT-SO₂ ●: CPT-SO₂-AN (AN 6.2 wt %)
●: CPT-SO₂-AN (AN 27.7 wt %)

- 16) T. Kokubo, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Macromolecules*, **1**, 482 (1968).
- 17) S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *J. Polym. Sci., A-1*, **5**, 1753 (1967).

効果は図4に示した。図は、モノマー消費がANよりもCPT-SO₂錯体の濃度により高次で依存していることを暗示しており、錯体の濃度がCPTとSO₂の両方に依存して2次であること、したがって錯体機構でなければ説明できない事を語っている。クロロホルムでの希釈がAN含量を減少させる理由は明らかでないが、希釈が錯体の反応性を増加せしめていることになる。事実、CPT-SO₂二元系ではクロロホルム中で著しい重合の加速が認められた。

このように、オレフィン-SO₂系の共重合は中間体としての電荷移動錯体を終ることが示されたが、錯体を新しい活性化されたモノマーと見なすことによってANとのランダムポリマーが得られる。オレフィンポリスルホン熱的に不安定であるが、このよ

表4 CPT-SO₂-AN三元共重合(UV照射)

実験 番号	CPT (g)	SO ₂ (g)	AN (g)	溶 (ml)	媒 (ml)	温 度 (°C)	AIBN (mg)	時 間 (hrs)	収 率 (%)	ポリマー組成 AN重 (%)	融 点 ^{a)} (°C)	η_{sp}/c ^{b)}
402	0.45	0.67	0.40	DMF	1.4	21	31	11	86.3	28.4	186~191	0.09
403	0.47	0.47	0.41	トルエン	1.4	〃	31	11	88.9	17.0	210~230	0.23
404	0.56	3.00	0.34	—	—	〃	33	11	61.4	6.2	198~210	0.22
405	0.44	0.51	0.40	DMF	1.4	0	5	26.5	56.0	27.7	183~200	0.19
406	0.44	2.59	0.41	—	—	〃	5	26.5	65.2	8.9	199~215	0.30
408	0.45	3.16	0.43	—	—	〃	—	34.5	66.3	10.4	210~217	0.29
411	0.45	0.54	0.41	—	—	〃	—	6	33.8	10.6	193~209	0.29
412	2.66	3.13	2.50	—	—	〃	1	7	56.5	14.8	217~227	0.47
413	2.65	3.02	2.45	—	—	〃	1	7	44.5	8.6	200~216	0.51

a) microscopic melting temperature

b) 0.1% LiClを含むDMF中30°C、濃度0.2g/100mlで測定

うな三元共重合がその安定性を改良する可能性がある。表4には高収率で得られた試料が示してある。これらの試料の熱分解は図5に示した。熱安定性はAN含量とともに増加することが認められた。

各種アルカリ金属によるトリメチルアミン中におけるアニオン重合^{*1}

(昭和45年3月11日受理)

波田 靖夫・山口 格^{*2}

トリメチルアミン中において触媒にアルカリ金属を用いてスチレンおよびメタクリル酸メチルの重合を行なった。重合速度は触媒量、モノマー濃度の一次に比例する。また重合速度はスチレンでは $\text{Na} \approx \text{K} > \text{Li}$ 、メタクリル酸メチルでは $\text{Na} > \text{K} > \text{Li}$ の順で減少する。スチレンの場合、その全活性化エネルギーはLi, Na, Kでそれぞれ8.6, 4.6, 3.3 kcal/molであった。

1 緒 言

著者らはこれまでトリメチルアミン中におけるアニオン重合について若干の検討を行ってきた。そして同溶媒中でナトリウムを触媒としたスチレンあるいはメタクリル酸メチルの重合では全重合速度はモノマー濃度および触媒濃度の一次に比例すること、また見掛けの活性化エネルギーはそれぞれ5.3, 3.0 kcal/molであることを明らかにしてきた^{1,2)}。

本報ではそれに引続き、トリメチルアミン中でアルカリ金属種を変えた場合について検討し、この系における反応についての知見を得ようと試みた。

2 実 験

2.1 試 剤

a) スチレン、メタクリル酸メチル、トリメチルアミン 既報^{1,2)}と同様常法により精製した。

b) リチウム、ナトリウム、カリウム分散体 媒体に固形パラフィンをういた市販の分散体を使用した。金属含量はそれぞれ、

30 wt%, 40 wt% および 25 wt% であり、粒子径は約20 μ 程度のものである。なお、分散体の媒体などは重合反応にほとんど影響を与えないことを別に確かめた。すなわち、金属分散体を溶媒であるトリメチルアミンで4~5回洗い、パラフィンなどを除去し反応を行なったが、反応速度には変化がなく、媒体などなら重合反応に影響を与えていないと考えられた。

c) リチウム、ナトリウム、カリウム金属 市販品をそのまま使用した。

2.2 操 作

金属分散体を用いた場合は既報¹⁾と同様にマグネチックスターラーでかきまぜできるガラス製耐圧反応管中に行なった。フィルム状金属を用いる時は、洗浄乾燥した容量約20 mlの反応管に所定量の金属を秤り取り、脱気した後少量の液安あるいはモノメチルアミンを加えて溶解させる。次いで徐々に溶媒を留去した後、残留アンモニアまたはモノメチルアミンは真空ポンプでできるだけ除去した。その場合、フィルム面積は溶媒量およびその除去の仕方により調整することができた。次いで溶媒のトリメチルアミンを加え所定温度の浴中に保持した後、浴温と同温度のモノマーを添加した。所定時間反応させた後、多量のメタノールで金属および活性末端を殺しポリマーを得た。

3 結 果

3.1 フィルム状リチウムによるスチレンの重合

スチレンの重合では触媒に金属ナトリウムを用いた場合、全重

*1 前報, 山口 格, 波田靖夫, 高分子化学, 24, 209, 203 (1967)。

*2 Yasuo HATA, Tadashi YAMAGUCHI 東北大学工学部応用化学科: 仙台市荒巻字青葉。

1) 山口 格, 波田靖夫, 高分子化学, 24, 209 (1967)。

2) 山口 格, 波田靖夫, 高分子化学, 24, 203 (1967)。