の傾向は近似している。(iii) とともに Stereo-Complex (組成比を問はず) を生成する。以上の共通性是对イオンが Mg であることに依存することに由来すると考えられた。

(昭和 46 年 4 月, 日本化学会第 24 年会一部講演 (大阪))

おわりに実験の一部に助力下さった当研究所の菊地武志氏, 鶴沢 洵氏, Et_2Mg を御提供下さった三共有機合成株式会社に感謝します。

臭 化 ビ ニ ル の 重 合 性

(昭和 45 年 11 月 9 日 受 理)

青 柳 重 郎・篠 原 功^{*1}

60°C, 窒素気流中, アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤として臭化ビニル (VBr) の単独およびスチレン (St) との共重合反応を行ない, 臭化ビニルの重合性について検討した。

臭化ビニルの四塩化炭素への連鎖移動定数 (C_8) は 5.0×10^{-3} , 重合初期の見かけの活性化エネルギーは 41.7 kcal/mol となる。

臭化ビニル-スチレン系の共重合速度は臭化ビニル組成の増加に伴って低下する。モノマー反応性比および $Q \cdot e$ 値は $r_1 = 0.038$, $r_2 = 12.60$, $Q = 0.04$, $e = 0.06$, また, 共重合反応において臭化ビニル仕込み組成の増加に伴って生成共重合体の分子量が変化し, 臭化ビニルのモル分率が 0.35 附近で極小となる。

1 緒 言

臭化ビニルの重合に関して開始剤添加系の熱重合^{1,2)}や光重合³⁾, また, 溶液重合^{4,5)}も行なわれている。共重合ではメタクリル酸メチル, スチレン⁶⁾の組合せについてモノマー反応性比が求められている。著者らは臭化ビニルの重合性を詳しく検討するため連鎖移動, 共重合挙動を中心に検討したので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬 類

2.1.1 スチレン 市販の一级試薬を 5% チオ硫酸ナトリウム水溶液, 水, 5% 水酸化ナトリウム水溶液の順に洗浄したのち, 塩化カルシウムで脱水乾燥後, 窒素雰囲気下で減圧蒸留し, bp 57~58°C/40 mmHg の留分を使用した。

2.1.2 臭化ビニル 市販の試薬を使用した。

2.1.3 α, α' -アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 常法にしたがって精製し, 使用した。

2.1.4 四塩化炭素 常法にしたがって精製, 蒸留し使用した。

2.2 重 合 反 応

重合管に計算量のスチレン, 開始剤として AIBN をとり, さらに臭化ビニルを計算量蒸留仕込みし, 窒素置換を 3 回行ない真空中に封管する。この重合管を $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の重合槽中で所定時間反応させ, 終了後取り出し直ちに冷却し開管する。反応混合物を

THF で希釈あるいは減圧濃縮してメタノール中に沈殿させる。再沈殿を行なった後, 白色生成物をろ別しながらメタノールで充分洗浄し, 恒量に達するまで真空乾燥する。

低重合反応では重合管に連鎖移動剤として四塩化炭素, 開始剤として AIBN をそれぞれ計算量仕込み, 臭化ビニルを計算量蒸留仕込んだ。窒素置換を行ない真空中に封管した。精製は上記の方法で行なった。

2.3 重合体の分析

分子量は VPO 法により, 重合体組成は元素分析から決定した。ホルバルド法によるハロゲン分析も併用した。

3 結 果 と 考 察

3.1 重合速度と連鎖移動定数

臭化ビニルの単独重合反応における時間-重合体収率の関係を図 1 に示した。温度 60°C の重合では反応時間 20 分から系は不均一となるが, かえって重合速度の加速現象が認められる。これは生長ポリ臭化ビニルラジカルが沈殿してくるため二分子停止よりも沈殿中の吸蔵ラジカルへ単量体が拡散して生長する反応が優

図 1 収 率 曲 線

—○—: 60°C, —△—: 50°C, —●—: 40°C

*1 Juro AOYAGI, Isao SHINOHARA 早稲田大学理工学部: 東京都新宿区西大久保。

- 1) G. N. Gerasimov, *Chem. Abst.*, 64, 821 (1966).
- 2) K. S. Minsker, A. G. Kronman, Y. A. Sangalov, D. N. Bort, G. A. Razuvaev, *Chem. Abst.*, 61, 5792 (1964).
- 3) M. Kryszewski, *Roczniki Chem.*, 29, 537 (1955).
- 4) M. Kryszewski, *Roczniki Chem.*, 31, 147 (1957).
- 5) G. Blauer, M. Shenblat, A. Katchalsky, *J. Polymer Sci.*, 38, 189 (1959).
- 6) G. Blauer, L. Goldstein, *J. Polymer Sci.*, 25, 19 (1957).

先するためであろうと考えられる。

重合初期における速度から Arrhenius の式に従って見かけの活性化エネルギーを求めるため $1/T - \log R_p$ の関係を図 2 に示した。この直線の勾配から見かけの活性化エネルギーは 41.7 kcal/mol となる。

四塩化炭素中で臭化ビニルの重合反応を行ない、 $[S]/[M]$ と数平均分子量との関係を図 3 に示した。四塩化炭素の相対濃度が増加すると数平均分子量は低下し、分子量 2000~4000 のオリゴマーが得られる。この実験結果を $[S]/[M]$ と $1/\bar{P}_n$ との関係で整

図 2 $\log R_p$ と重合温度の逆数 ($1/T$) の関係

図 3 溶媒濃度と数平均分子量

図 4 臭化ビニル-四塩化炭素系の連鎖移動

理し図 4 に示した。この直線の勾配から四塩化炭素への連鎖移動定数 (C_s) を常法にしたがって求めると 5.0×10^{-8} となる。これは臭化ビニルは非共役モノマーであるため生長ラジカルが高反応性であり、塩素を引きぬき易くし、結局連鎖移動が容易となるためと考えられる。

3.2 共重合反応

スチレンとの共重合反応について、臭化ビニルの仕込組成と共重合速度との関係を示したのが図 5 である。スチレン (St)-臭化ビニル (VBr) 系共重合の生長反応を式 (1)~(4) で表わす。

ここで、 $\sim\text{St}\cdot$ は成長鎖末端がスチレンラジカル、 $\sim\text{VBr}\cdot$ は成長鎖末端が臭化ビニルラジカルを表わす。スチレンに臭化ビニルを少量添加したときには臭化ビニルは非共役モノマーであるから連鎖末端スチレンのラジカルが生長するときの反応 (1) および (2) において、反応速度定数 k_{21} よりも k_{22} のほうが大きいと考えられ、このため共重合速度は臭化ビニルの添加組成の増加に伴ってわずかつ低下する。逆に、臭化ビニルにスチレンを少量添加した系では (3)、(4) の反応が主で、反応速度定数 k_{12} のほうが k_{11} よりも大きくなる。しかし、スチレンの濃度が低い

図 5 仕込み組成中の臭化ビニルのモル分率と共重合速度
[M₁] : 臭化ビニルのモル濃度, [M₂] : スチレンのモル濃度

図 6 St-VBr 共重合体組成曲線
60°C, [AIBN] = 5×10^{-2} mol/l の条件で行なった。

図7 Finemann-Ross 法によるモノマー反応性比の決定

図8 臭化ビニル仕込モル分率と数平均分子量
M₁: 臭化ビニル, M₂: スチレン

表1 モノマー反応性比と Q-e 値

M ₁ /M ₂	r ₁	r ₂	Q ₁	Q ₂	e ₁	e ₂
臭化ビニル/ スチレン	0.038 (0.060)	12.6 (18.0 ±2.0)	0.04	(1.0)	0.06	(-0.8)

() 内は文献値⁷⁾

ため小さい速度で反応し、共重合速度がきわめて小さくなると考えられる。結局、この系ではスチレンの単独生長速度定数 k_{22} 、臭化ビニルの単独生長速度定数 k_{11} 、前述した k_{12} 、 k_{21} との関係や組成変化に伴って重合速度が影響される。

スチレン-臭化ビニル系の共重合組成曲線は図6となる。スチレンが臭化ビニルよりも共重合体中に導入されやすい。これはスチレンが共役モノマー ($Q=1.0$) であり、臭化ビニルが非共役モノマー ($Q=0.04$) であるため活性生長鎖に対するスチレンモノマーの付加が臭化ビニルモノマーより大きいためと考えられる。

この系におけるモノマー反応性比を図7に示したように Finemann-Ross 法により求めた。結果を文献値と比較しながら表1に示した。また、決定したモノマー反応性比の数値から Q-e 値を $Q=0.04$, $e=0.06$ と決定し、表1に示した。

この共重合系の仕込み組成と生成共重合体の数平均分子量の関係を図8に示した。臭化ビニルの仕込モル分率が増すと生成共重合体の分子量が次第に減少し、系の臭化ビニルのモル分率が 0.35

付近で極小となる。これは成長鎖の活性末端が単量体へ連鎖移動する程度を考慮すれば説明できる。いま、連鎖移動の素反応式 (5)~(8) を仮定する。() 中にそれぞれの連鎖移動定数の文献値および推定値を示した。

ここで P は生成共重合体を表わす。臭化ビニルの仕込み組成が小さいときは系にはスチレン末端生長鎖が多量に生成しているので式 (5), (6) による連鎖移動が主となる。しかも、臭化ビニルの仕込み組成が微量のときは式 (5) はほとんど生じないし、式 (6) の Cf_{St} は 6.0×10^{-5} であることから式 (6) の生じする割合はきわめて少ないと考えられ、モノマーへの連鎖移動によって生成共重合体の分子量は影響されない。しかし、正確ではないが式 (5) の連鎖移動定数を式 (8) の Cf_{VB} から推定して 5.24×10^{-2} に近似であると仮定すると臭化ビニルの仕込み組成が増加するにつれて式 (5) の生じする割合は増加し、生成共重合体の分子量は次第に減少するものと考えてよい。一方、スチレンの仕込み組成の小さい系では臭化ビニル末端生長鎖が多量に生成するのでモノマーへの連鎖移動は式 (7), (8) が主となる。スチレンの仕込み組成が微量の系では式 (7) は生じせず式 (8) による連鎖移動が主となると考えられるが、貧溶媒中の重合反応系であるため生長ラジカルが沈殿、あるいは小さく縮まることによりラジカル末端を包むため停止反応が起こりにくく、式 (8) の生じする割合は小さいものと推定される。しかし、スチレンの仕込み組成が増加するにつれて系は貧溶媒系から良溶媒系に変化し、次第に式 (8) による連鎖移動が容易となり生成共重合体の分子量は減少するものと考えられる。これらの推定からこの系の極小値の存在が説明できる。

本研究に当り御助言頂いた土田英俊助教授、および実験に協力された石田隆男氏に感謝致します。

8) D. H. Johnson, A. V. Tobolsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 938 (1952).

9) 土田, 他 (未発表), 臭化ビニルの単独重合を 60°C, テトラヒドロフラン溶液中で行ない、求めたモノマーへの連鎖移動定数。

7) Chapin, E. C., G. E. Ham, R. G. Fordyce, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 538 (1948).