

フマロニトリルの高圧共重合——penultimate 効果に対する圧力の影響——

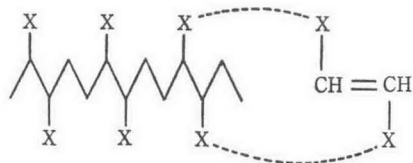
(昭和45年4月24日受理)

榎本剛^{*1}・小郷良明^{*2}・井本立也^{*2}

フマロニトリルとスチレン, 1,1-ジフェニルエチレン, アクリル酸メチル, ビニルフェニルエーテル, α -メチルスチレンおよびメタクリル酸メチルとのラジカル共重合を 7000 kg/cm² までの加圧下で行なった。フマロニトリルは e 値の小さいスチレン, 1,1-ジフェニルエチレンおよびビニルフェニルエーテルとよく共重合し, 交互共重合体に近いポリマーを得た。フマロニトリルとの共重合系においてとくに顕著にあらわれる penultimate 効果は高圧によって解消される傾向を示し, 高圧の適用は penultimate 効果を示す共重合系に有利に作用するものと考えられる。

1 緒 言

一般のラジカル重合理論には, ポリマーラジカルの反応性はその末端モノマー単位のみによって規定されるという基本的な仮定がある。しかしある種の共重合系ではポリマーラジカルの反応性は末端モノマー以外にその一つ手前の隣接モノマー単位, あるいは末端からもっと離れたモノマー単位の影響を考慮する必要がある, これらは penultimate 効果を示す共重合と呼ばれ, その原因は立体障害, 極性置換基間の Field 効果などと考えられている。すなわち, 下図のような penultimate 効果を示す反応では, ポリマーラジカルとモノマー間に置換基どうしの相互作用があ



*1 Goichi ENOMOTO 三菱レイヨン株式会社, 豊橋市牛川町二ツ橋

*2 Yoshiaki Ogo, Tatsuya IMOTO 大阪市立大学工学部, 大阪市住吉区杉本町

り, 始原状態の体積が異常に大きくなっており, したがってこのような共重合系は大きな圧力効果を示すと考えられる。本報告はとくに penultimate 効果の大きいと想定されるフマロニトリルとの共重合についてその圧力効果を検討したものである。

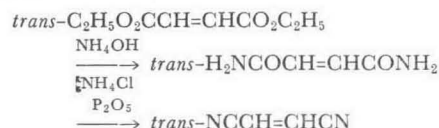
2 スチレンとの共重合

2.1 実験

2.1.1 試料

スチレン(St): 市販品を 10% チオ硫酸ナトリウム水溶液, 10% 水酸化ナトリウム水溶液の順で処理し, 水洗後塩化カルシウムで乾燥し, 減圧蒸留(54°C/30 mmHg)した。

フマロニトリル(FN): 市販のフマル酸ジエチルから合成し, ベンゼン-石油エーテル系で再結晶して mp 96~97°C のものを用いた¹⁾。



1) "Organic Syntheses", Coll. Vol. I, p. 302(1943).

アセトン：重クロム酸カリウムの存在下に数時間還流したのち精留 (bp 56~57°C) した。

ベンゼン：市販品を濃硫酸で処理後、水洗し、塩化カルシウムで乾燥後精留 (bp 80°C) した。

アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)：市販品をメタノールで再結晶した。

メタノール：市販品を蒸留した。

2.1.2. 実験方法：反応混合物は全モノマー濃度 50%，開始剤(AIBN)濃度 0.03% のアセトン溶液とした。反応温度は 60°C，圧力は最高 4000 kg/cm² である。生成コポリマーはアセトン-メタノール系で再沈殿精製し，60°C で減圧乾燥し，窒素元素分析によりコポリマー組成を決定した。なお溶媒効果を検討するために常圧で行なったアセトン，アセトン-ベンゼン溶媒の比較実験は，内容積約 150cm³ のガラス封管を用い，モノマー/溶媒のモル比 1/12，60°C で行なった。

2.2 結果と考察

さきにも述べたように penultimate 効果の原因はモノマーとポリマーラジカル間の極性置換基による Field 効果と立体障害のいずれかに起因するといわれている。

いま penultimate 効果の主因がポリマーラジカルとモノマー間の極性置換基による Field 効果とすると，両者に働く力はつぎの Coulomb の法則にしたがう。

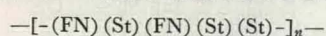
$$F = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon} \right) \cdot \left(\frac{q_1 q_2}{r^2} \right) \quad (1)$$

ただし ϵ は溶媒の誘電率， r は極性置換基間の距離， $q_1 q_2$ はその電荷である。

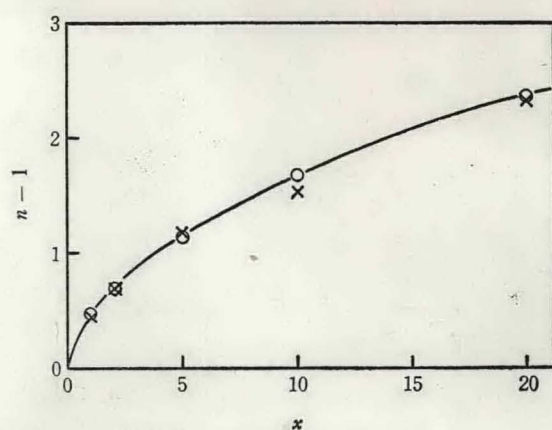
さてこの系の良溶媒であるアセトン中ではポリマーラジカル鎖は拡がっており，そのシアン基は分散して r の平均値が大きく，また ϵ が大きい(20.7, 25°C)ので Field 効果と考えられる F は相対的に小さいに違いない。一方，貧溶媒のアセトン-ベンゼン混合溶液中ではポリマー連鎖は縮まっており，両者のシアン基間の平均距離 r はアセトンの場合よりも小さく，また溶媒の誘電率が小さい(ベンゼンについて 2.28, 20°C)ので F はアセトンの場合とくらべて大きく，これら 2 種類の溶媒を用いた共重合では組成が一致せず，アセトン-ベンゼン混合溶媒を用いた方がより大きく，penultimate 効果を示すと考えられる。実験結果を図 1 に示す(縦軸および横軸のパラメーターについては後で述べる)。両溶媒間で共重合組成に変化はなく，penultimate 効果の主因は Field 効果よりもむしろポリマーラジカル末端近くに存在するシアン基とモノマーとの立体障害にあると考えられる。

Ham ら²⁾によると，St-FN の共重合は St-無水マレイン酸の場合のように容易に 1:1 の交互共重合をせず，FN は penultimate 効果のため最高 40% しか共重合体に入らないといわれている。

すなわち FN 組成が最大になるときの構造は



のようになり，penultimate 単位だけでなく，末端からもっと遠く離れたモノマー単位の影響を受けていると考えられ，penultimate モデル式の r' のかわりに $r_1''(r_1'x+1)/(r_1''x+1)$ を， r_2'' のかわりに $r_2''(r_2'x+1)/(r_2''x+1)$ を用いて pen-penultimate 式



モノマーと溶媒のモル比 1/12

○: アセトン, ×: アセトン, ベンゼン等モル混合液

図 1 FN-St の共重合組成曲線(常圧)

を導いた。FN はほとんど単独重合性がないので $r_2=0$ とすると共重合式はつぎのようになる

$$n-1 = \frac{[r''x(r'x+1)/(r''x+1)](rx+1)}{[r''x(r'x+1)/(r''x+1)]+1} \quad (2)$$

ただし

$x = \text{St}/\text{FN}$, モノマーのモル比

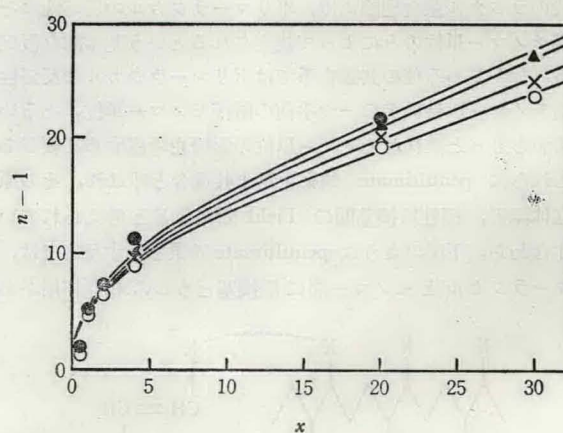
$x = \text{St}/\text{FN}$, コポリマーのモノマー単位比

$r = k_{\text{StStSt}}/k_{\text{StStFN}}$

$r' = k_{\text{FNStSt}}/k_{\text{FNStFN}}$

$r'' = k_{\text{FNStFN}}/k_{\text{FNStFN}}$

(2)式にしたがって常圧，2000，3000，4000 kg/cm² の圧力における共重合組成曲線を求め図 2 に示した。コポリマーの組成は明らかに圧力の影響を受けている。最小二乗法によって r , r' , r'' を求め(表 1)，その van't Hoff プロットを図 3 に示した。 r , r' , r'' はいずれも圧力の増加とともに減少することを示し，図の直線の傾きから生長反応の活性化体積の差がそれぞれつぎのよ



反応条件

全モノマー: 50.00, AIBN: 0.03, アセトン: 49.97 wt%
圧力 (kg/cm²) —

●: 1, ▲: 2000, ×: 3000, ○: 4000

$x < 5$ の領域では点が重複するため一部省略してある。

図 2 FN-St の共重合組成曲線に対する圧力の影響