

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—

*1 三菱レイヨン株式会社

*2 大阪市立大学工学部

榎本剛一*1・小郷良明*2・井本立也*2

Nippon Kagaku Zasshi, 91, 804~809 (1970)

High Pressure Copolymerization of Fumaronitrile—Effect of Pressure on the Penultimate Effect—

by Goichi ENOMOTO*1, Yoshiaki OGO*2 and Tatsuya IMOTO*2

Radical copolymerizations of fumaronitrile with styrene, 1,1-diphenylethylene, methyl acrylate, vinyl phenyl ether, α -methylstyrene and methyl methacrylate were investigated under high pressure up to 7000 kg./cm².

The copolymerizations of fumaronitrile with styrene, 1,1-diphenylethylene and vinyl phenyl ether having small e -value proceeded at sufficient rate under high pressure and the compositions of the copolymers were very similar to the composition of alternating copolymer.

The penultimate effect on the copolymerization system with fumaronitrile showed a tendency to decrease with increasing pressure. High pressure is presumed to be effective for eliminating the penultimate effect on the copolymerization.

*1 *Mitsubishi Rayon Co., Ltd.; Ushikawa-cho, Toyohashi-shi, Japan**2 *Osaka City University; Sugimoto-cho, Sumiyoshi-ku, Osaka-shi, Japan*

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——

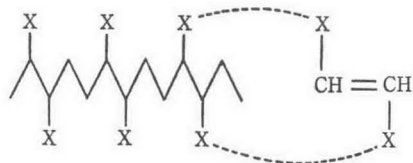
(昭和45年4月24日受理)

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。

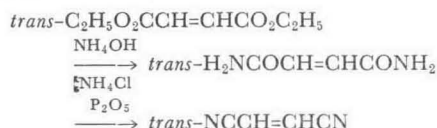
2 スチレンとの共重合

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。

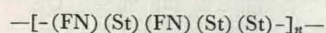
$$F = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon} \right) \cdot \left(\frac{q_1 q_2}{r^2} \right) \quad (1)$$

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。

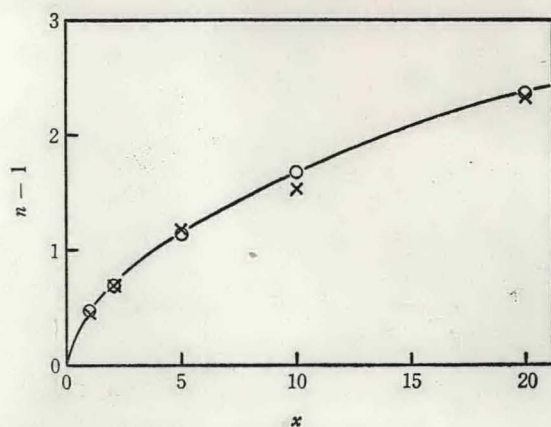
Ham ら²⁾によると, St-FN の共重合は St-無水マレイン酸の場合のように容易に 1:1 の交互共重合をせず, FN は penultimate 効果のため最高 40% しか共重合体に入らないといわれている。

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

2) G. E. Ham, *J. Polym. Sci.*, 45, 169(1960).



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

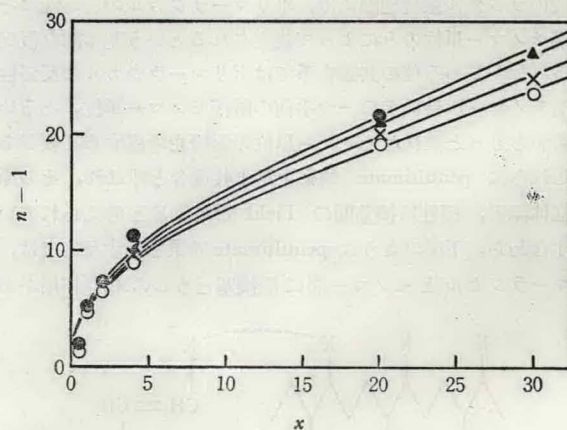
$x = \text{St}/\text{FN}$, コポリマーのモノマー単位比

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

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

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

(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



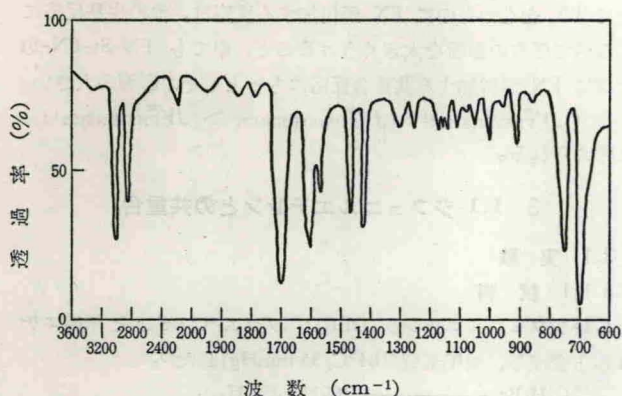
反応条件

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

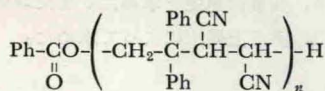


波数 (cm⁻¹)
 反応条件 FN: 0.0568, DPE: 0.0568,
 THF: 0.0123, BPO: 0.0021 mol, 90°C,
 3000 kg/cm²

図4 FN-DPE コポリマーの IR スペクトル

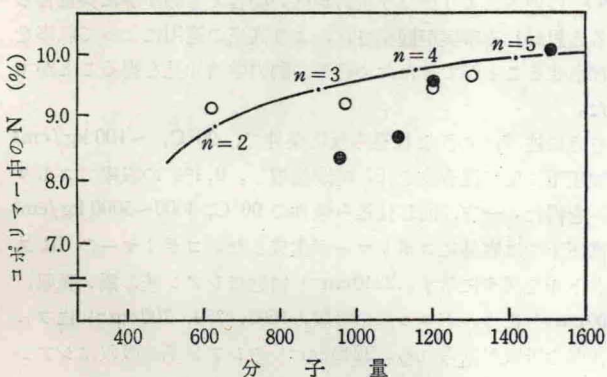
ルオキシ基によるものと考えられるが、試料中の濃度が小さい場合でもこの吸収が強く表われるという事実を考慮するとコポリマーの分子量はあまり大きくないであろう。1603, 759, 700cm⁻¹の吸収は DPE と BPO のフェニル基によるものである。

図5にコポリマー中のN含有量と分子量との関係を示した。この共重合系は複雑でこの図からただちに反応型式を予想することはできないが、高圧下の反応では BPO からの二酸化炭素の遊離が抑制されること、および溶媒として連鎖移動しやすい THF を用いたことなどを考慮し、参考までに分子構造を



と想定した場合のコポリマー中のN含有量の変化と分子量の関係を実線で示した。図から明らかなように 3000 から 5000 kg/cm² までの反応圧力の増加によって分子量は 600 から 1300 まで増加した。

ラジカルの安定性から考えて生長反応速度を支配するのはDPEの生長末端がFNモノマーと反応する場合であろう。したがって

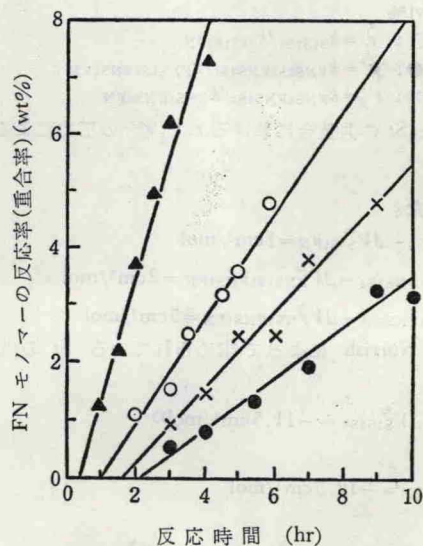


- : 仕込みモノマー組成一定 (FN : DPE のモル比 1 : 1) で圧力を変えたもの。左から順次圧力 3000, 3500, 4000, 5000 kg/cm²
 ●: 圧力一定 (5000 kg/cm²) で仕込みモノマー組成を変えたもの。左から順次 FN 分率 0.27, 0.36, 0.58, 0.73

図5 FN と DPE との共重合におけるコポリマー中の N と分子量との関係 (90°C)

FN の有する penultimate 効果を考慮しなければならない。圧力による分子量の増加は一般のラジカル重合においてもよく知られた事実であるが、図5に見られるような圧力によるコポリマー中のN含有量の増加から考えても、penultimate 効果に対する圧力の影響も含まれてとくにいちじるしい結果が表われているものと思われる。

モノマーのモル比 1 : 1 の場合において単位仕込みモノマー量に対する生成コポリマー量、およびコポリマーの窒素元素分析値を各時間について測定してそれぞれの FN モノマー反応率を求め図6に示した。さらに図6の直線の傾きから FN モノマーの反応速度を求め、それを見かけの共重合速度とした。3000 kg/cm² 以下の圧力では重合率が小さいため共重合速度を求めることができない。それぞれの値から図7の van't Hoff プロットによってこの共重合反応の活性化体積値 -25cm³/mol を得た。この値はさきにも述べたように常圧時まで外挿したものではなく、また見かけの共重合速度から求めたものなので、厳密な比較の規準とはならないが、一般のラジカル共重合においてこの値が -20 ~ -10cm³/mol の範囲にあることが認められること、およびこの共重合反応では 3000 kg/cm² を規準圧力にとっていることなどを考慮するとかなり大きい。この差は penultimate 効果によるものと考えられる。ただしコポリマーの分子量が小さいのでその分布から考えるとモノマー単位で 1~2 個のものも当然存在するであろう。この場合には開始剤末端との penultimate 効果も当然含まれてくることになる。エチレンと四塩化炭素とのテロメリゼーションにおいて報告⁵⁾されたような開始剤末端との penultimate 効果が BPO を用いる系において無視できるという直接の実験データはないが、たとえばトリクロルエチレンと酢酸ビニルとの共重合でポリマーの分子量は常圧で 1550~1630, 4000 kg/



- 反応条件 全モノマー: 5.56, THF: 1.23, BPO: 0.002/mol, 90°C
 圧力 (kg/cm²) —
 ▲: 5000, ○: 4000, ×: 3500, ●: 3000

図6 FN と DPE の共重合速度

5) C. Walling, "Free Radical in Solution", John Wiley & Sons, (1957) p. 257.

cm² で 2150~2410 という報告例⁶⁾と比較してもこの場合の分子量の圧力依存性がかなり大きい。また高圧重合における分子量増加の一因は重合の進行によって系の粘度が増加し、拡散律速となり、その拡散が圧力によって阻害されると考えられているが、この場合はコポリマーの分子量が小さいので一般のラジカル重合にくらべて圧力の効果は受けにくいであろう。したがって高圧の適

用は FN の有する penultimate 効果の解消に大きく作用すると考えるのが妥当であろう。

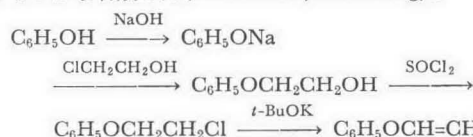
4 その他のモノマーとの共重合

4.1 実験

4.1.1 試料

アクリル酸メチル(MA): 市販品を 10% の水酸化ナトリウム水溶液で数回洗浄したのち水洗し、塩化カルシウムで乾燥させ、減圧蒸留して中間留分(50°C/298 mmHg)を採取した。

ビニルフェニルエーテル(VPE): フェノールとエチレンクロロヒドリンから合成した(155~156°C/760 mmHg)。



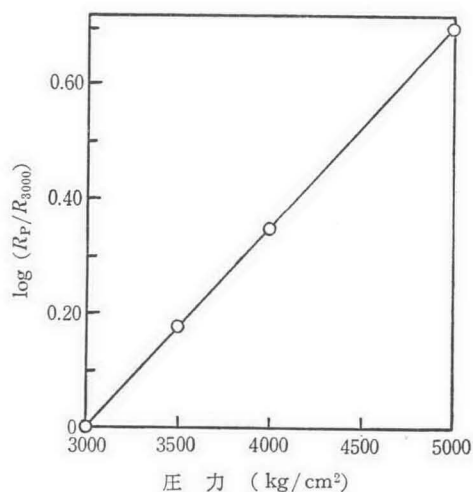
メタクリル酸メチル(MMA): 市販品を 10% 水酸化ナトリウム水溶液で数回処理したのち、水洗し、塩化カルシウムで乾燥後窒素気流中で減圧蒸留し、中間留分(43°C/90 mmHg)を採取した。

α -メチルスチレン(α -MSt): 市販品を MMA の場合と同様な方法で精製した。

4.1.2 実験方法: すべて前に述べた方法と同様である。

4.2 結果と考察

FN と共重合させるとモノマーとしてビニル形モノマーでは



反応条件 全モノマー: 5.56, THF: 1.23,
BPO: 0.0021 mol, 90°C, $\Delta V^* = -25 \text{ cm}^3/\text{mol}$

図 7 FN と DPE との共重合における van't Hoff プロット

表 2 FN とビニル形モノマーとの共重合

モノマー	全モノマー (wt%)	AIBN (wt%)	アセトン (wt%)	仕込みモノマーモル比	圧力 (kg/cm ²)	温度 (°C)	コポリマー中の N (wt%)	コポリマー中の FN (mol%)
St	50.1	0	49.9	1	1	60	11.74	39.86
	50.1	0	49.9	1	2000	60	12.57	41.80
	50.1	0	49.9	1	7000	60	12.68	42.14
MA	43.3	0.21	56.5	1	1	54	3.58	10.88
	43.3	0.21	56.5	1	2000	54	3.40	10.33
	43.3	0.21	56.5	1	3000	54	3.47	10.54
	43.3	0.21	56.5	1	4000	54	3.87	11.76
VPE	40.5	0.19	59.3	1	1	54	13.65	48.6
	40.5	0.19	59.3	1	4000	54	13.88	49.4
	40.5	0.19	59.3	1	5000	54	—	—

表 3 FN のピニリデン形モノマーとの共重合

モノマー	全モノマー (wt%)	開始剤 (wt%)	溶媒 (wt%)	仕込みモノマーモル比	圧力 (kg/cm ²)	温度 (°C)	コポリマー中の N (wt%)	コポリマー中の FN (mol%)
MMA	51.3	AIBN 0.003	アセトン 48.7	1	1	60	2.75	9.61
	51.3	0.003	48.7	1	2750	60	2.54	8.89
	51.3	0.003	48.7	1	4650	60	1.98	6.96
α -MSt	48.7	AIBN 0.12	アセトン 51.2	1	1	50	12.89	45.87
	48.7	0.12	51.2	1	2000	50	12.71	45.33
	48.7	0.12	51.2	1	2450	50	12.80	45.60
	48.7	0.12	51.2	1	4100	50	12.91	45.93
DPE	43.4	BPO 3.0	THF 53.6	1	3000	90	9.10	50
	43.4	3.0	53.6	1	3500	90	9.20	50
	43.4	3.0	53.6	1	4000	90	9.36	50
	43.4	3.0	53.6	1	5000	90	9.65	50

6) M. G. Gonikberg, R. I. Baikova, V. M. Zhulin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, 1962, 1164.

St, MA, VPE, ビニリデン形モノマーとして α -MSt, MMA, DPE を用い最高 7000 kg/cm² まで圧力下で共重合させた。実験条件および結果を表 2 および 3 に示す。すべての場合仕込みモノマー濃度は同一である。

St との共重合の場合、コポリマー中の FN 含有量は圧力の増加とともに増加し、第 2 節で述べたのと同様な傾向を示した。MA との共重合では FN がわずか 10% しか含まれないので penultimate 効果は無視でき、圧力による組成変化は認められなかった。VPE と共重合させるとコポリマー中の FN 含有量は 48~50% となり、両モノマーのラジカル機構での単独生長速度がきわめて小さいことから交互ポリマーに近いものが得られたと考えられるので、この系では当然 penultimate 効果が表われることが予想され、圧力により FN 含有量は増加した。

しかしながら表 3 のようにビニリデン形モノマーとの共重合ではまた圧力効果を異にする。 α -MSt との共重合では St とのそれにくらべてコポリマー組成が交互共重合体に近い。したがって当然より大きい penultimate 効果が予想されるが圧力による組成変化はみられなかった。また MMA との共重合物は MA との共重合物よりもさらに FN 含有量が少なく 10% 以下であり、圧力によりコポリマー組成は FN 含有量が減少するように変化している。これらの理由は明らかではないが一応つぎのように考えられる。 α -MSt は天井温度が低く、解重合を起こしやすい。このようなモノマーは高圧の適用により解重合反応が抑制されて単独生長反応がより加速されるのは周知の事実である。したがってこの場合は penultimate 効果の解消にバランスする分だけ単独生長反応も圧力によって加速されたと考えられる。また MMA との共重合では FN 含有量が少ないので penultimate 効果は問題にならない。しかしながらコポリマー中の FM 含有量が逆に高圧下で小さくなるという事実を考慮すると、MMA の生長反応の圧力依存性は一般のビニル形モノマーと異なっていくぶん大きな値をとるとみるべきであろう。ビニル形化合物の連鎖移動反応の圧力依存性からある程度その傾向は予測されているが、現在までのところ MMA の生成反応の圧力依存性は求められてい

ないのでこれらは今後の検討にまたねばならない。

DPE との共重合では VPE との場合のように両モノマーに単独生長が起こらないので交互ポリマーに近いものが得られると考えられ、当然 penultimate 効果が予想されることになる。表 3 ではコポリマー中における FN の含有量に変化は認められないが、この値は分子量が小さいため末端基を除いたモノマー単位に対する概算のモルパーセントであって、第 3 節で述べたような圧力による分子量の増加を考慮に入れば当然末端基を含むコポリマー中の FN 含有量は増加することになる。ただしこのような低重合度の化合物に対して末端基を含むコポリマー中の FN 含有量の変化から penultimate 効果を論ずることはかなり問題があり、停止反応に対する圧力効果も当然問題になってくると思われるが、全共重合反応の活性化体積値が大きいことから考えても、この共重合反応が圧力によって FN 含有量の多いコポリマー生成の方向に移行することは確かであろう。

以上の結果を要約すると表 4 のようになる。

表 4 コポリマー中の FN 含有量の圧力による変化

モノマー	FN 含有量の変化
スチレン	+
ビニルフェニルエーテル	+
アクリル酸メチル	変化なし
α -メチルスチレン	変化なし
1,1-ジフェニルエチレン	+
メタクリル酸メチル	-

6 結 論

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, α -メチルスチレン, 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 効果は高圧下で解消される傾向を示したが、コポリマーのフマロニトリル含有量の変化から推察されるのは主としてビニル形モノマーと共重合させた場合であった。

本研究は大阪市立大学佐野 孝氏のご協力を得た。深く感謝の意を表す。

7) V. M. Zhulin, M. G. Gonikberg, A. L. Goff, V. N. Zagorbinina, *Vysokomol. Soed.*, **A 11**, 777(1969).

Table 2 and 3 data (faintly visible):

モノマー	圧力 (kg/cm ²)	FN 含有量 (%)	FM 含有量 (%)	分子量 (M _n)	分子量 (M _w)	分散度 (M _w /M _n)
St	0	10	0	1000	1500	1.5
St	1000	15	0	1200	1800	1.5
St	2000	20	0	1400	2100	1.5
St	3000	25	0	1600	2400	1.5
St	4000	30	0	1800	2700	1.5
St	5000	35	0	2000	3000	1.5
St	6000	40	0	2200	3300	1.5
St	7000	45	0	2400	3600	1.5
MA	0	10	0	1000	1500	1.5
MA	1000	10	0	1000	1500	1.5
MA	2000	10	0	1000	1500	1.5
MA	3000	10	0	1000	1500	1.5
MA	4000	10	0	1000	1500	1.5
MA	5000	10	0	1000	1500	1.5
MA	6000	10	0	1000	1500	1.5
MA	7000	10	0	1000	1500	1.5
VPE	0	48	0	1000	1500	1.5
VPE	1000	48	0	1000	1500	1.5
VPE	2000	48	0	1000	1500	1.5
VPE	3000	48	0	1000	1500	1.5
VPE	4000	48	0	1000	1500	1.5
VPE	5000	48	0	1000	1500	1.5
VPE	6000	48	0	1000	1500	1.5
VPE	7000	48	0	1000	1500	1.5
MMA	0	5	0	1000	1500	1.5
MMA	1000	5	0	1000	1500	1.5
MMA	2000	5	0	1000	1500	1.5
MMA	3000	5	0	1000	1500	1.5
MMA	4000	5	0	1000	1500	1.5
MMA	5000	5	0	1000	1500	1.5
MMA	6000	5	0	1000	1500	1.5
MMA	7000	5	0	1000	1500	1.5
DPE	0	10	0	1000	1500	1.5
DPE	1000	10	0	1000	1500	1.5
DPE	2000	10	0	1000	1500	1.5
DPE	3000	10	0	1000	1500	1.5
DPE	4000	10	0	1000	1500	1.5
DPE	5000	10	0	1000	1500	1.5
DPE	6000	10	0	1000	1500	1.5
DPE	7000	10	0	1000	1500	1.5