

ビニルエチレンカーボナートの重合と生成ポリマーの反応

Polymerization of Vinylethylene Carbonate and Polymer Reaction.

浅原 照三*・妹尾 学*・今井 猛*

Teruzō ASAHARA, Manabu SENŌ and Takeshi IMAI

1. はじめに

ビニルエチレンカーボナート (VEC) は、ビニル基での重合とカーボナート環の開環による重合との二つの形式がありうる。もしビニル基での重合により、側鎖にカーボナート環を有するポリマーが得られるならば、カーボナート環の反応性を種々のポリマー改質反応に利用することができる。

VEC の重合については、これまでに簡単な報告があるだけで、詳細は明らかでない¹⁾²⁾。本研究においては種々のラジカル重合開始剤により VEC の単独重合および共重合を行ない、重合性の検討および生成ポリマーの反応性について検討した。

2. 実 験

1) VEC の合成

過酸化水素と氷酢酸から生ずる過酢酸によりオキシラン環を経るブタジエンのヒドロキシアセテート化またはジアセテート化を行ない、その加水分解によって 3-ブテン-1,2-ジオールを合成し、これをナトリウム触媒で炭酸ジエチルと反応させエステル交換により VEC を合成した。ブタジエン換算収率 17.5% であった。

同様にイソプレンから3-メチルビニルエチレンカーボナートを合成した。

別法として、市販の次亜塩素酸ナトリウム水溶液に 7°C 以下で二酸化炭素とブタジエンを通じて反応させ、生成した 1-ブテン-3,4-オキシクロリドと 2-ブテン-1,4-オキシクロリドの混合物である油状物をエーテルで抽出し、蒸留により 20g の 1-ブテン-3,4-オキシクロリドを得た。これを炭酸水素ナトリウム水溶液と還流して加水分解し、蒸留により約 5g の 3-ブテン-1,2-ジオールを得た。これよりエステル交換により 3.4g の VEC が得られた。

生成物の構造は沸点(106.1~107.0°C/6.5~6.9mmHg)、元素分析、IR、NMR により確認した。

2) VEC の重合

(1) 単独重合

微量のアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) または過

酸化ベンゾイル (BPO) を含む VEC をアンプル中で脱気し、窒素置換後溶封し、油浴中で 80°C に加熱して反応させ、メタノール中に反応液を投入することにより白色ポリマーを得た。3-メチルビニルエチレンカーボナートの重合も同様にして行った。

(2) 共重合

安定剤を除いて蒸留したスチレンと VEC を 0.5wt% の AIBN を開始剤として、50°C で 8 時間反応させ、メタノールに不溶のポリマーを得た。酢酸ビニルとの共重合は 70°C でシントウ器中で行なった。無水マレイン酸との共重合を同様に進行させた。

3) 高分子反応

(1) 脂肪族アミンとの反応

0.2g のポリビニルエチレンカーボナート (PVEC) を 40ml の n-ブチルアミンに懸濁させ、8 時間還流後、未反応ポリマーをろ過し、過剰の n-ブチルアミンを除去し、濃縮液をエーテル中におとし、白色ポリマーを 0.16g 得た。これをアセトン-エーテルで再沈した。

スチレンとの共重合体 0.2g を 100ml フラスコにとり、ベンゼン 30ml を加えて溶解させ、これに 5g のエチレンジアミンを加え、8 時間還流し、反応液を大量のメタノール中に注ぎ、沈殿したポリマーを回収し、乾燥した。

(2) メタノールとの反応

無水マレイン酸との共重合体 0.1g を 20ml メタノール中で約 1 時間還流すると、最初メタノールに懸濁していたポリマーはメタノールに溶解し、メタノール留去後エーテルで処理することによりポリマーを回収した。

PVEC を触媒量の硫酸存在下、メタノール中で 1 時間還流したが、何ら変化は認められなかった。

(3) 熱分解

生成ポリマーの示差熱分析、熱重量変化分析を島津マイクロ熱分析装置を用いて窒素下、白金セル上で行なった。昇温速度は 20°C/min であり、試料量は約 4mg であった。

3. 結果と考察

1) 重合性

3-ブテン-1,2-ジオールの長鎖脂肪酸のエステルは、

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

表1 VEC の単独重合

VEC (g)	BPO (g)	AIBN(g)	反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	収率 (%)
2.00	0.025	—	5.5	80	35.1
4.29	0.053	—	24	80	42.9
8.24	—	0.413	22	60	16.7

表2 VEC とスチレンの共重合

VEC mol %		収 率 (%)
仕込みモノマー	生成ポリマー*	
77.7	6.8	2.1
47.6	2.5	4.5
27.1	1.3	6.5
15.7	1.3	20.7
13.4	1.5*	18.9

* IR より求めた値

BPO を開始剤とする 80°C での反応により粘稠な液体生成物しか得られず、スチレンとの共重合性も余りよくないが、VEC は表 1 に示すように単独重合する。得られたポリマーは DMSO, DMF に溶解し、その赤外吸収スペクトル(図 1, 2) は VEC のビニルの吸収 (3100,

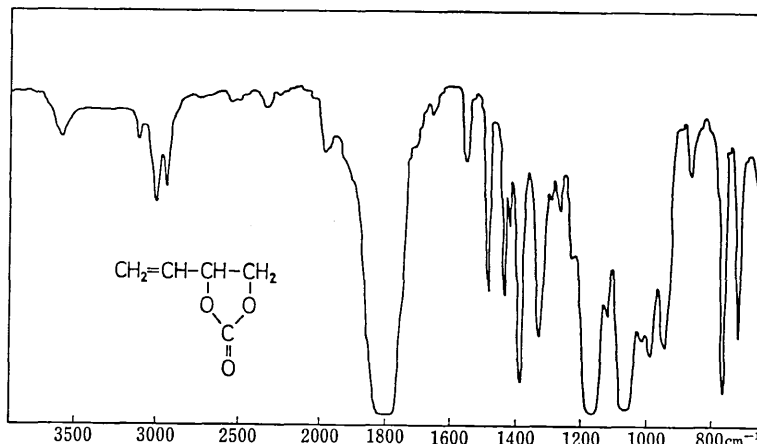


図1 ビニルエチレンカーボナートの赤外スペクトル

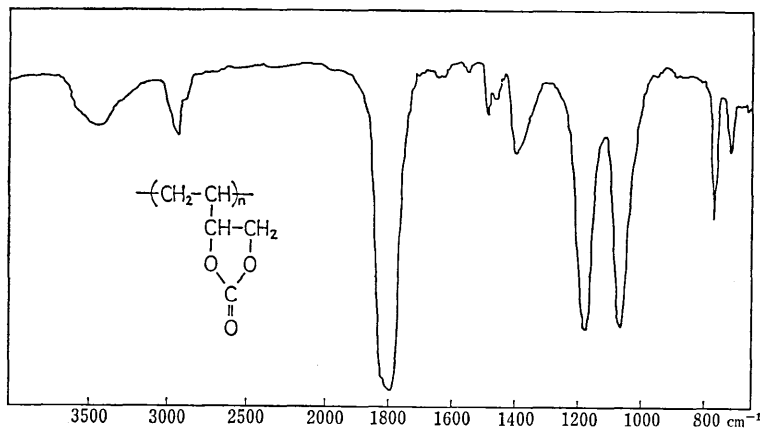


図2 ポリビニルエチレンカーボナートの赤外スペクトル

表3 VEC と酢酸ビニルの共重合

VEC mol %		反応温度 (°C)	反応時間 (min)	収 率 (%)
仕込みモノマー中	生成ポリマー中			
9.6	13.5	70	140	33.5
16.3	29.4	70	90	10.1
32.6	53.5	70	200	10.0
64.8	88.8	70	210	5.1
45.2	33.8	70	1,440	60.7

表4 VEC と無水マレイン酸の共重合

VEC(g)	無水マレイン酸 (g)	AIBN(g)	温度(°C)	反応時間 (hr)	収率(%)
2.84	1.74	0.20	50	5	34.0
1.04	1.01	0.028	70	46	21.1
0.51	0.51	0.021	70	46	19.3

1650, 990 cm⁻¹) が消失し、カーボナート環の吸収 (1800, 1180, 1060 cm⁻¹) が残っているの、カーボナート環は重合に関係なくビニル重合がおこなっていると考えられる。得られた PVEC の軟化点は 150°C、その固有粘度は 30°C、DMSO 中で 0.04 であった。この反応

性の差は VEC のアリル位の水素が引き抜かれにくいことによるものと考えられるが、3-メチルビニルエチレンカーボナートの低重合率 (3-Me-VEC 0.463 g, BPO 0.0139 g, 36 hr, 60°C, 収率 7.7%) はこれにより説明できず、立体障害の寄与が考えられる。

VEC とスチレンとの共重合の結果を表 2 に示す。得られた共重合体はベンゼンに可溶であるので、PVEC を含んでいないと判断した。この共重合体はベンゼン、アセトンに可溶であった。

VEC と酢酸ビニルとの共重合の結果を表 3 に示す。共重合体はその組成比により、メタノールに膨潤するものからアセトンに不溶のものまであり、アセトン-メタノール、または DMF-メタノールで再沈し、元素分析値より共重合比を求めた。

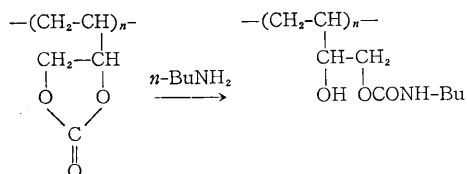
VEC と無水マレイン酸との共重合の結果を表 4 に示す。収率 30% 程度で、メタノールに不溶の黄白色ポリマーが得られた。DMF, アセトニトリルに可溶で、エーテル、クロロホルムに不溶であった。共重合の確認は後に示すメタノールとの反

研究速報
 応により行なった。

これらの結果より反応性比を求めると、VEC-スチレン (St) 系では、 $r_{VEC} \approx 0$ 、 $r_{St} \approx 30 \pm 10$ であり、VEC-酢酸ビニル (VAc) 系では、 $r_{VEC} \approx 5.4 \pm 0.5$ 、 $r_{VAc} \approx 0.85 \pm 0.08$ であり、VEC は VAc とより共重合しやすい。これは VEC と VAc が構造的に類似しているため、生成した VEC 単位の末端ラジカルと VAc 単位のそれとの安定性が同程度であり、一方、St 単位の末端ラジカルはそれらに比べるとより安定であるためと考えられる。また、VEC と VAc を比べるとやや VEC が反応性に富んでいるが、これは VEC 単位のラジカルがアリル型に非局在化するためと考えられる。

2) 高分子反応

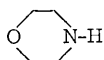
得られたポリマーと脂肪族アミンとの反応結果を表5に示す。反応後のポリマーの IR では、カーボナート環の吸収がなくなり、 $3,400 \text{ cm}^{-1}$ に OH、 $1,700 \text{ cm}^{-1}$ にカルバモイル基 (ウレタン) の吸収が生じたことより、次の反応が進んでいると考えられる。PVECの場合、元素分析の結果もこのことを支持する。



反応は一般的に DMF 溶媒よりもベンゼン溶媒で容易に進行するが、1,6-ヘキサンジアミンとは長時間加熱還流したにもかかわらず開環はおこらなかった。エチレンジアミンとの反応後のポリマーはベンゼンに溶解するので、架橋反応は進まなかったと考えられる。

PVECとメタノールとの反応は長時間の加熱還流によっても、ただ原料を回収するにとどまり、メタノールによるカーボナート環の開環は起こらなかった。一方、無水マレイン酸との共重合体をメタノールで処理することにより得られたポリマーは、 $1,740 \text{ cm}^{-1}$ にエステル基の吸収をもち、PVECの場合の結果と考え合わせることに

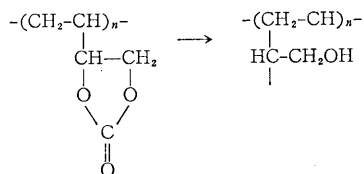
表5 脂肪族アミンとの高分子反応

ポリマー	アミン	溶媒	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	開環度 (%)
PVEC	<i>n</i> -BuNH ₂	—	78	8	100
P(VEC-St) (VEC: 3.6%)	<i>n</i> -BuNH ₂	Bz	80	5	100
"	H ₂ NCH ₂ NH ₂	Bz	80	5	100
"	H ₂ NCH ₂ NH ₂	DMF	90	14.5	60
"	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂	Bz	80	16.5	0
"	"	DMF	150	18	0
"	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂	Bz	50	24	60
"	 -N-H	Bz	80	24	70

Bz: ベンゼン, *n*-Bu: CH₃CH₂CH₂CH₂-, DMF: ジメチルホルムアミド

より、メタノールは無水マレイン酸単位と反応したと考えられる。またこの結果から VEC と無水マレイン酸が共重合したことが確かめられた。

PVEC の熱分析によると、150°C で融解し、230°C から 270°C で 38.1% の重量減少が起こる。ポリマー中の CO₂ の割合は 38.6% であることから、この温度で脱炭酸がほぼ完全に進むことになる。さらに 390°C で熱分解が起こる。熱分解後のポリマーの IR は、 $1,800 \text{ cm}^{-1}$ のカーボナート環の吸収を失い、 $3,400 \text{ cm}^{-1}$ に OH の吸収を示すので、次の反応がおこると考えられる。また、熱分解後のポリマーは DMF に不溶となるので、脱炭酸時に架橋がおこると考えられる。



参 考 文 献

- 1) U. S. P. (1950) 2,511,942
- 2) W. E. Bissinger: J. Am. Chem. Soc., **69**, 2955 (1947)

(1973年4月5日受理)