

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 20 集

昭 和 38 年 9 月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 20 集

昭 和 38 年 9 月

日本化学繊維研究所

講演集 第20集

第20回　日 時　昭和37年10月5日（金曜日）
講演会　場 所　綿業クラブ（大阪市東区備後町三丁目）

目 次

開会の辞	日本化学繊維研究所理事長 平沢 興
高分子電解質溶液電気伝導度の異方性に関する研究	高分子化学教室 伊勢典夫 … 1
木綿の非結晶化について	化学研究所 辻和一郎 今井政三 } … 9
酸化エチレンの高重合反応	燃料化学教室 鍵谷勤 清水剛夫 左納武藏 八田政和 福井謙一 } … 19
開環重合の新触媒	合成化学教室 古川淳二 三枝武夫 } … 47
ポリキシリレンの新しい合成法	工業化学教室 宮戸圭一 野崎一 野依良治 } … 57
イオン重合における新しい分類	高分子化学教室 岡村誠三 東村敏延 今西幸男 } … 65
ビスクロルメチル化物の応用研究	合成化学教室 小田良平 … 73
高分子の動光学的性質	高分子化学教室 小野木重治 … 79
原稿未受理	
Archibald 超遠心法による高分子溶液の研究	化学研究所 稲垣博
弗素樹脂単量体の合成に関する二、三の研究	燃料化学教室 新宮春男 久住真 久本巖
閉会の辞	日本化学繊維研究所理事 伊藤萬助

高分子電解質溶液電気伝導度の異方性に関する研究

伊勢典夫*

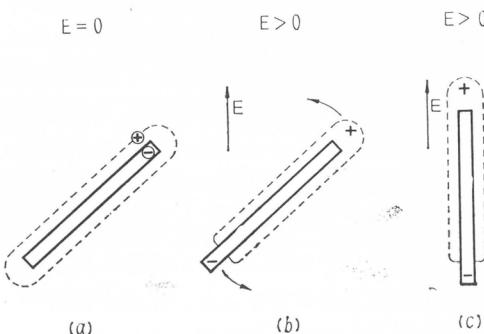
緒言

糸状高分子イオンは、高分子鎖に固有の性質やあるいは実験条件によって、種々の形態をとることができる。ある場合には、鎖が coil-up して、Hermans-Overbeek により提案されたような球状模型¹⁾に近いこともありうるであろうし、また場合によっては鎖が伸長して Alfrey-Berg-Morawetz により採用されたような棒状模型²⁾によって近似することができる事もあるであろう。しかしながら、理論に採用された様様の模型のいずれが、所与の実験事実をより定量的に説明できるかという問に対しても決定的な結論を与えることが困難である場合が多い。たとえば Donnan 平衡現象を、loosely coiled model³⁾——事実は非常に棒状に近い——と球状模型によって解析すると、パラメーターの意味や値が若干異りはするが、いずれによる場合も物理的に見て全く無意味な結論に到達することはないようである⁴⁾。したがって今後の課題は、高分子イオウの形態変化を鋭敏に反映する実験方法の確立であり、同時に理論の再検討である。本報に紹介する研究の目的は、この第一の点にある。ここで取り上げる電気伝導度の異方性と類似の現象は、たとえば電気複屈折の飽和現象⁵⁾、流動高分子溶液の異方性光散乱⁶⁾であり、いずれも将来の研究課題として興味深い。

電場下における棒状高分子イオンと逆イオンの挙動

高分子電解質は、適当な溶媒中で高分子イオンと逆イオンに解離する。一般に高分子イオンは非常に多くの電荷を持っているため、解離によって遊離した逆イオンの大部分は、高分子イオン電荷の静電引力により高分子イオンの周辺に分布する。高分子イオンが球状であれば、逆イオンの分布も球面に、棒状であれば回転ダ円体面に沿って分布しているものと考えてよい(第1図(a))。このような系に弱い電場をかけると、高分子イオンの束ばくを受けていない(あるいは受けているとしてもその程度が非常に小さいような)“自由な”逆イオンは高分子イオンとともに電気伝導に関与する。よく知られているように、この自由な逆イオンはその総数の25%程度である⁷⁾。残る75%は高分子イオンとともに電場内を移動する。

外部電場が若干高くなると、この75%の逆



第1図 棒状高分子電解質の分極と配向

*高分子化学教室

イオンの挙動が問題になる。電極における分極作用を無視すれば、球状高分子イオンを含む系では、電場の強さ(E)に比例してイオンの移動速度が大となり、通過電気量が増大するにすぎない。他方棒状高分子イオンにおいては、逆イオンの分布がみだされ第1図(b)に示すような双極子が誘起される。この現象は次の点を考慮すれば容易に理解されるであろう。高分子イオンの近傍に存在する逆イオンは上述のように高分子イオン電荷により静電的な引力を受けているが、この力を高分子イオンの長軸に平行な方向と垂直な方向とに分けて考えると、長軸方向では高分子イオン電荷の影響が一般には部分的に消去し合うのに対し、垂直方向ではすべて有効に作用する。たとえば高分子の中心を通る軸に垂直な平面上に存在する逆イオンには、軸方向の引力は作用しない。したがって、外部からの力(今の場合には電場による)が働くとき、逆イオンの高分子イオンに対する相対的運動は主として軸方向に起ることになる。この結果上述の双極子が誘起されるわけである。誘起双極子が十分大きいとき、双極子と電場の相互作用が無視できなくなる。この相互作用により誘起双極子は熱運動に打ち勝って電場方向に配列する(第1図(c))。(完全配向をおこさせる電場の強さは、分子の双極子能率に依存するが、高分子の場合誘起される双極子能率が低分子のそれに比し著しく本きいため、比較的低い強さの電場で充分である。後述するデソキシリボ核酸(DNA)の場合、4KV/cmで完全配向をしているように考えられるが、この時、双極子能率は 10^6 Debye にも達している。)この配向の結果、溶液電気伝導度に異方性が現われる。これは簡単に理解できるように、棒状高分子の軸方向易動度が軸に垂直方向の易動度より大きいことに帰因する。この説明から判るように、電場方向の電気伝導度 κ_{\parallel} は垂直方向の伝導度 κ_{\perp} より大きい。そして両者の差、 $\kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp}$ は高分子の配向の度合に依存し、配向が不完全になるにしたがって小となる。さらに配向が無秩序な場合の電気伝導度 κ_0 ——通常の伝導度測定はこの条件のもとで行なわれるものと考えてさしつかえない——が、 $\kappa_{\parallel} > \kappa_0 > \kappa_{\perp}$ の関係にあることも理解されよう。

棒状高分子イオンの電場方向への配向は、角運動量(=双極子能率と電場の強さのベクトル積)によって決定される。そして双極子能率は分極率に比例する。したがって電気伝導度の異方性の一つの重要な factor は分極率(α_{\parallel})である。さらに見落しえない factor は、誘起双極子の生成に必要な時間である。双極子が誘起されるには、上述のように逆イオンが高分子イオン表面に沿って一方向に移動しなければならない。これに要する緩和時間(τ)は高分子イオンの長さ、逆イオンの易動度に依存するが、強電場の周波数が高くなるとともに、逆イオンの移動が電場方向の変化に附すいし難くなり、誘起双極子能率は小となり、配向の度合もまた小となり、したがって電気伝導度の異方性は減少する。

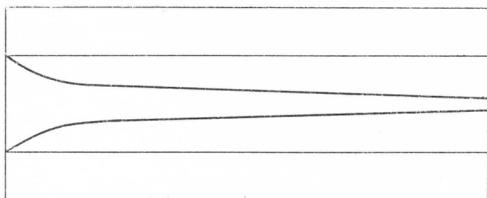
以上において外部電場が中程度に強い場合に主として棒状高分子電解質溶液に見られる新しい現象を定性的に示した。本稿の主題から逸脱するけれども、電場が更に強くなる場合について附言しておくことは有益であろう。この場合は棒状・球状高分子イオンのいずれを問わず、第2 Wien 効果と呼ばれる現象が現われ、溶液伝導度はオームの法則からの背異を示すことになる。その物理的解釈はイオンが大きい速度で移動するため、イオン雲団気が形成されず、あたかもイオン濃度がいちじるしく低下させられたと同様の効果があらわれ、この結果、未解離分子 \ominus イオンの平衡が右にずれるということなのである。これを高分子電解質に適用すると、高分子イオン近傍に存在していた逆イオンが電場によって遠方に持ち去られ、自由イオンとして挙動するに至ると解釈することができよう。詳細は別報^{8),9)}にゆづるが、この現象は高分子イオンの電荷密度について有用な情報を提供することができるようと思われる。

実験方法と実験結果

電気伝導度の異方性の測定には、多くの方法が考えられる。本報では、電場遮断後の($\kappa_{\parallel} - \kappa_0$)

の時間的変化を種々の電場強度、電場周波数で追跡し、この曲線を電場遮断時へ外挿することによって所期の目的を達する方法について簡単に述べる。詳細は別報を参考されたい⁹⁾¹⁰⁾。

溶液セルは一対の平行平板白金極を含み、極間距離は0.2mm程度にして、比較的低い出力電圧でかなり高い電場強度を得るようにする。またジュール熱による温度上昇をさけるため冷却水を電極裏面に循環させる。あらかじめ溶液セルをホイートストン橋に入れ、平衡を取り、溶液の抵抗を決定する。このとき示零器としてオシログラフを用いると、螢光面上に水平輝線が現われる。次に数秒間電場をかけ高分子を配向させる。その後電場を遮断し、リレーによって溶液セルをホイートストン橋回路に接続し、同時にオシログラフを走査させると、配向による抵抗変化のためホイートストン橋の最初の平衡が破られるため、ほぼ抵抗変化に比例した高さの波が螢光面上に現われることになる。実際には、配向が時間(t)の経過とともに無秩序になるため $\kappa_{\parallel} - \kappa_0$ は零に近づき、第2図に示すような图形が得られる。この图形を用いると $t \rightarrow 0$ への外挿により、所与の電場強度と周波数における $\kappa_{\parallel} - \kappa_0$ を知ることができる。この方法の一つの利点は、第2図に示す图形から脱配向の緩和時間(τ_0)を知ることができる点にある。後に示すように τ_0 は高分子の長さに関係し、それから回転拡散常数を求めることができるという重要な量である。



第2図 電気伝導度異方性の時間変化のオシログラム

実験結果の一部を第3図と第4図に示す。第3図には脱配向の緩和時間 τ_0 が高分子濃度の関数として与えられている。第4図は電気伝導度の異方性を $(\kappa_{\parallel} - \kappa_0)/\kappa_0$ をパラメーターとして外部電場 E に対してプロットしたものである。高分子イオンの静的分極率を $\alpha_{\parallel}^{\circ}$ 、分極緩和時間を τ 、電場の振動数を ω で現わし、完全配向の時の電場方向の電気伝導度を $\bar{\kappa}$ とするとき、次式が成立する¹¹⁾。

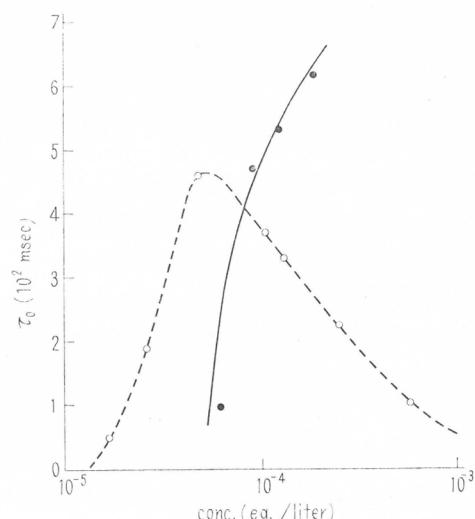
$$(\kappa_{\parallel} - \kappa_0)/\kappa_0 = \phi_s(\gamma)(\bar{\kappa} - \kappa)/\kappa_0 \quad (1)$$

$$\gamma = \alpha_{\parallel}^{\circ} * E^2 / 2kT, \alpha_{\parallel}^{\circ} = \alpha_{\parallel}^{\circ} / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad (2)$$

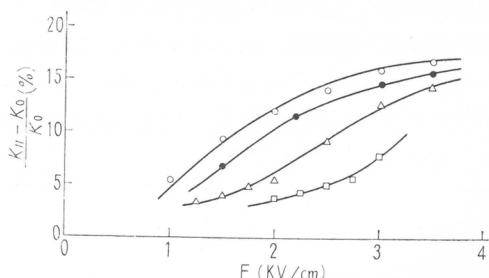
ここに k はボルツマン常数、 T は温度である。

ϕ_s は γ の函数として数値計算が行なわれているから、第4図の実験データにより、 $\alpha_{\parallel}^{\circ}$ や τ を決定することができる。その結果を高分子濃度の関数としてそれぞれ第5図および第6図に示した。

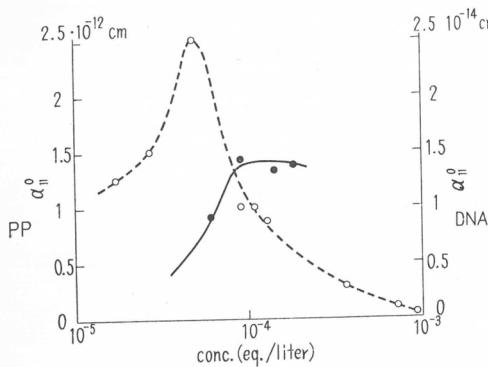
試料として polyphosphate(K塩)とデソキシリボ核酸(Na塩)を用いているが、いずれの場合も分極緩和は非常に速やかに進行すること、



第3図 脱配向緩和時間の濃度変化
(…○…; polyphosphate)
(—●—; DNA)

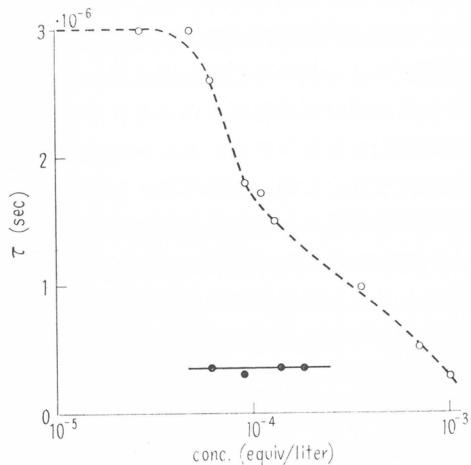


第4図 電気伝導度の相対的变化と電場の強さ (試料; DNA 7.8×10^{-5} eq./liter, ○: 50Kc ●: 100Kc △: 500Kc □: 800Kc)



第5図 分極率の濃度変化
(左縦軸, ⋯○⋯; polyphosphate,
右縦軸, —●—; DNA)

分極率は低分子のそれに比し著しく大きいことが判る。 τ_0 として、数百ミリ秒の値が測定されているが、現在の実験方法ではこの程度の τ_0 を与える系がもっとも取り扱いやすい。 τ_0 の小さい試料——後に示すように、これは重合度の低いことを意味するが——の測定には、実験装置の改良が必要である。)



第6図 分極緩和時間の濃度依存性
(⋯○⋯; polyphosphate,
—●—; DNA)

考 察

以上において、高分子電解質電気伝導度の異方性と、これに関聯する高分子イオンの電気的性質について略述し、二三の実験結果を示した。この現象を理解するにあたり高分子イオンの $\alpha_{\parallel}^{\circ}$ 、 τ および τ_0 が基本的な量であることは既述のとおりである。しかしながら、これらの諸量に対する厳密な定量的理論は導かれていない。ここでは次に示す諸式によって実験結果を定性的に解釈することで満足しなければならない。非常に極端な模型であるが、高分子イオンを長さ $2l$ の線で近似し、高分子イオン間の相互作用がないと考え、逆イオンの雰囲気および高分子イオンのいずれにおいても電荷は連続分布しているものと仮定する。この時、

$$\alpha_{\parallel}^{\circ} = D \frac{n}{\bar{n}} l^3 \quad (3)$$

$$\tau = \frac{D}{2u + \bar{n}e^2} l^3 \quad (4)$$

が導かれる。ここに D : 溶媒の有効誘電率、 n : 高分子イオンの近傍に存在する逆イオンの数、 \bar{n} : 逆イオンの総数、 u : 逆イオンの易動度、 e : 一個の逆イオンのもつ電荷である。

また回転ダ円体の回転拡散常数 D_r° が Gans により次式で与えられているが¹²⁾,

$$D_r^{\circ} = \frac{3kT}{16\pi\eta_0 b^3} \left\{ 2 \ln 2b - 1 \right\} \quad (5)$$

b : 軸比 η_0 : 溶媒の粘性係数

これを利用すると、(6)式および(7)式から(8)式を得る。

$$\tau_0 = \frac{1}{6D_r^{\circ}} \quad (6)$$

$$D_r^{\circ} = f(\zeta) D_r^{\circ} \quad (7)$$

$$\tau_0 = \frac{8\pi\eta_0}{9kT(2 \ln 2b - 1)f(\zeta)} b^3 \quad (8)$$

ここに ζ は相互作用エネルギーと kT の比であり, $f(\zeta)$ は $\zeta=0$ の時 1 の値をとり, $\zeta=\infty$ の時 0 となる。そして $f(\zeta)$ の値は一般には計算されていないが, 単調減少函数であることが知られている。

(3), (4), (8)式の誘導に用いられた高分子イオンの模型に統一がないことは明瞭であるが, この不統一を見逃して実験との対比を試みよう。誘導の当初の仮定から考えて, 最も低い濃度における測定値を比較の対象に選ぶことが妥当であろう。第1表には polyphosphate, DNA について得られた最低濃度における比較の結果を示す。

第1表 理論と実験との比較

(a) Polyphosphate : 重合度 = 5.6×10^3 ,
 $2l = 1.4 \times 10^{-4}$ cm 濃度 = 1.7×10^{-5}
eq./liter

理 論 値	実 測 値
$\alpha_{\parallel}^{\circ}$ $1.2 \times 10^{-12}^*$	1.2×10^{-12} (cm ³)
τ $3.5 \times 10^{-6}^*$	3×10^{-6} (sec)
τ_0 $> 15^{**}$	55 (msec)

* $u_* = 2.5 \times 10^8$ cm/dyne·sec, $D = 5$, $n/\bar{n} = 50\%$ の値を用い, (3), (4)式より算出

**これは $b = 10^4$, $f(\zeta) = 1$ により得られたものである。高分子イオン間相互作用が無視しえないならばこの値は理論値としての下限を与える。

(b) DNA : 重合度 = 1.4×10^3 , $2l = 5 \times 10^{-5}$ cm 濃度 = 7.8×10^{-5} eq./liter

理 論 値	実 測 値
$\alpha_{\parallel}^{\circ}$ $9.1 \times 10^{-15}^*$	9.0×10^{-15} (cm ³)
τ $3 \times 10^{-7}^*$	3.3×10^{-7} (sec)
τ_0 $> 3^{**}$	100 (msec)

* $n/\bar{n} = 10\%$ として計算, u_*, D については

表(a)脚註参照。

**表(a)脚註参照。ただし $b = 1.7 \times 10^2$

第1表から判るように理論と実験の一致は良好である。理論値の算出に用いたパラメーターの値を吟味すると, $u_* = 2.5 \times 10^8$ は低分子電解質溶液中で見出されている値, すなわち 5×10^8 cm/dyne·sec, の $1/2$ あたり, ほぼ妥当な値であろう。また有効誘電率は, (多くの電荷を有する) 高分子イオンの周辺領域が問題になっていることを考えると, 5 という値も非常に不適当なものではないであろう。また n/\bar{n} , 換言すれば逆イオンの高分子イオンによる固定の度合は polyphosphate の場合, 他の高分子電解質について別の方法で見出されている値¹⁷⁾ と大きな差はない, さらに DNA の n/\bar{n} が polyphosphate のそれに比し小さいのは, 前者の電荷密度が低いことを考へると, 定性的には理解できるであろう。以上の考察から(3), (4), (8)式は定性的にはかなり満足すべきものと考えてよい。

次に, $\alpha_{\parallel}^{\circ}$, τ , τ_0 の高分子濃度依存性について考える。それには, これらの量が n/\bar{n} , l , および高分子イオン間相互作用に依存することを考慮すればよい。高分子濃度の増加は解離度の減少, したがって n/\bar{n} の増加を結果とする。また高分子イオン間相互作用も濃度の増大とともに大となる。 l は屈曲性の良い高分子では, ある濃度までは濃度に依存せずほとんど一定で, それ以上濃度が高くなると急激に減少すると見なしても大きな誤りではない。polyphosphate の $\alpha_{\parallel}^{\circ}$ -濃度曲線(第5図), τ_0 -濃度曲線(第3図)には明瞭な極大が認められるが, 低濃度側における n/\bar{n} あるいは高分子イオン間相互作用の濃度変化を考慮し, さらに高濃度側における l の減少を考え合せるならば, 十分に説明ができるように思われる。(長さの変化が l^3 によって強く影響を及ぼすこと注意。) 他方 τ は l にのみ関係すると考えてよいから(第(4)式参考) 低濃度域では濃度によらず, 高濃度側では急激な減少を示すことになる。注意すべき点は, 高分子イオンの拡がりの濃度変化について同様の解釈が粘度測定の結果¹⁴⁾ からも得られることである。全く異った実験手段であるにもかかわらず, この種の一致が見られることは非常に興味がある。

次に DNA について述べる。本報での実験条件下では, DNA 分子は double-helix 構造をと

っているものと考えられる。したがって分子の flexibility は小さく、上述した l の濃度変化は考慮する必要がないであろう。事実、 $\alpha_{\parallel}^{\circ}$, τ , τ_0 は測定濃度範囲内で急激な減少を示さない。とくに l のみの函数と考えられる τ は高分子濃度に依存していない(第6図)。 τ_0 および $\alpha_{\parallel}^{\circ}$ が濃度增加とともに大きくなっている事実は(第3図, 第5図), 既述のように n/n と高分子イオン間相互作用の濃度依存性に帰することができよう。

(3)式, (4)式, (8)式から明瞭なように、三つの基本的な量は分子の長さの三乗に比例する。したがって低分子量の高分子や、またたとえ分子量が高い試料でも実験条件の選択によっては、電気伝導度の異方性を実験的に捕えることが困難になる。たとえば、DNA の helix を適当な方法でといた場合(pHの低下や熱処理による。), 電荷密度が低いために polyphosphate のように分子が伸長せず、かなり coil-up した状態となり、異方性は現在の装置では認められなかった。

以上、高分子電解質溶液電気伝導度の異方性について簡単な説明を試みた。この異方性が棒状高分子イオンの電場方向への配向にもとづくものであることには問題がないが、将来この性質が高分子電解質研究の有力な研究手段の対象となりうるかどうかは、第1に実験装置の改良にかかる。最近の電子工学の発展によって、この種の改良についてはかなり楽観的でありうるだろう。また第2に理論面における改善が必要であり、より定量的議論がなされうるようにならねばならない。これに関し、近報の Hearst の Wormlike Coil 模型を用いた理論¹⁵⁾は多くを示唆しているように思われる。この模型を用いての考察は現在進行中で近く別に報告の予定である¹⁶⁾。

本報に記載した研究は Max-Plank-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen, において行なわれ、筆者はこの研究計画に参加する機会に恵まれた。留学を可能にしていただき、かつて本稿の御校閲を賜った桜田一郎教授、ならびに滞在中に寄せられた Dr. Manfred Eigen のご好意に厚くお礼を申し述べたい。なお測定に供した高分子量の DNA は Prof. P.F. Davison, MIT, Cambridge により調製されたものである。

追 補

(3), (4)式の誘導、長さ $2l$ の(負の)高分子イオンは \bar{n} 個の解離基を持ち、 $-\bar{ne}$ の電荷は $2l$ 上に均等に分布するものと仮定する。今解離度を α とし、 $(1-\alpha)\bar{n}=n$ 個の逆イオンが双極子の生成に与るものとする。また高分子イオンと逆イオンの相対的運動は高分子の軸方向にのみおこるものと仮定する。

外部電場 E_{\parallel} (記号 \parallel は高分子軸方向の成分を示す)のもとにおける逆イオンの移動速度(v)は、他の高分子イオンの影響を無視すると

$$v = u_{*}(eE_{\parallel} + K) \quad (9)$$

で与えられる。ここに K は高分子イオン電荷が逆イオンに及ぼす力である。同様に高分子イオンの軸方向易動度を u_{\parallel} とすると、高分子イオンの移動速度(v_0)は

$$v_0 = u_{\parallel}(\bar{ne}E_{\parallel} - n \int_{-l}^{l} \rho K d\xi) \quad (10)$$

となる。 ρ は逆イオンの分布関数であり

$$\int_{-l}^{l} \rho(\xi) d\xi = 1$$

を満足する。逆イオンの流れの連続方程式は、逆イオンの拡散を考慮に入れると

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ (\nu^* - u_{*}) k T \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \right\} = 0 \quad (11)$$

となる(t : 時間, $\nu^* = v - v_0$)。 (11)式両辺に ξ をかけ、 ξ に關し $-l$ から $+l$ まで積分すると、左辺第1項は

$$\int_{-l}^l \xi \frac{\partial \rho}{\partial t} d\xi = \frac{1}{ne} - \frac{d}{dt} \left[ne \int_{-l}^l \xi \rho d\xi \right] \equiv \frac{1}{ne} - \frac{dP}{dt} \quad (12)$$

と変形される。右辺に現われる P は逆イオンの移動により生成した双極子能率にほかならない。

さらに(11)式左辺第2項は $\lim_{|\xi| \rightarrow l} \epsilon v^* = \lim_{|\xi| \rightarrow l} \frac{\partial \rho}{\partial \xi} = 0$ という条件を考慮すると

$$-\int_{-l}^l \epsilon v^* d\xi \quad (13)$$

になる。

次に K について考えると、位置 ξ に存在する逆イオンに対して作用するのは、 $\xi > 0$ の時、 $-l$ と $-l+2\xi$ の間に存在する高分子イオンの電荷のみである。 $(\xi < 0$ の時は l と $l-2\xi$ を考えればよい。)したがって

$$K = - \int_{-l}^{-l+2\xi} \frac{\bar{n}e^2}{2Dl(z-\xi)^2} dz = - \frac{\bar{n}e^2}{Dl} \frac{\xi}{l^2 - \xi^2} \quad (14)$$

が成り立つ。 $\xi = 0$ すなわち高分子イオンの中心では、 $K = 0$ となり逆イオンはこの近傍に集る傾向を示す。したがって、(14)式を右辺を $\xi \ll l^2$ の条件で簡単化すると(15)式を得る。

$$K \approx - \frac{\bar{n}e^2}{Dl^3} \xi \quad (15)$$

(9)～(13)式および(15)式を用いると次式を得る。

$$\frac{dP}{dt} = (u_* + \bar{n}u_{\parallel}) ne^2 E_{\parallel} - (u_* + mu_{\parallel}) \frac{\bar{n}e^2}{Dl^3} P \quad (16)$$

(16)式において $(u_* + \bar{n}u_{\parallel}) \approx (u_* + mu_{\parallel})$, $u_* \approx mu_{\parallel}$ と近似すると

$$\frac{Dl^3}{2u_* \bar{n} e^2} \frac{dP}{dt} + P = \frac{nDl^3}{\bar{n}} E_{\parallel} \quad (17)$$

が得られる。他方第1近似において

$$\alpha_{\parallel}^{\circ} E_{\parallel} = P + \tau \frac{dP}{dt} \quad (18)$$

が成り立つから、(17)式と(18)式の比較を(3)式および(4)式を誘導できる。

文 献

- 1) J.J. Hermans and J.T.G. Overbeek, *Rec. trav. chim.*, **67**, 761 (1948)
- 2) T. Alfrey, P.W. Berg and H. Morawetz, *J. Polymer Sci.*, **7**, 543 (1951)
- 3) U.P. Strauss and P. Ander, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6494 (1958)
- 4) N. Ise, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3248 (1962)
- 5) 吉岡：高分子, **9**, 234 (1960)
- 6) 中垣：高分子, **9**, 866 (1960)
- 7) J.R. Huizenga, P.F. Grieger and F.T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2639 (1950)
- 8) M. Wien, *Ann. Physik.*, **83**, 327 (1927); **85**, 795 (1928); M. Wien and J. Schiele, *Physik. Z.*, **32**, 545 (1931); A. Patterson, Jr., *Tech. Rep. ONR*, 3, May 1956:
- 9) M. Eigen and G. Schwarz, *J. Colloid Sci.*, **12**, 181 (1957); M. Eigen, N. Ise and G. Schwarz, *J. Polymer Sci.*, 投稿中
- 10) G. Schwarz, *Z. Physik. Chem. Neue Folge* **19**, 286 (1959)
- 11) G. Schwarz, *Z. Physik.*, **145**, 563 (1956)
- 12) R. Gans, *Ann. Physik.*, **86** (IV) 652 (1928)
- 13) M. Joly, *Koll. Z.*, **126**, 77 (1952)
- 14) J.A.V. Butler, A.B. Robins and K.V. Shooter, *Proc. Roy. Soc.*, **A24**, 299 (1951)
- 15) J.E. Hearst, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1062 (1963)
- 16) 伊勢：投稿準備中

木綿の非結晶化について

辻 和一郎*, 今井 政三**

1. 緒 言

木綿の結晶化度を意識的に大きく低下させて、その性質を改変しようとする研究が近年米国において行なわれている¹⁾。結晶化度の低下により強度的性質を低下することなく、伸度、弾性、吸湿吸水性、染着性、化学反応性を向上し、織物の風合、光沢などを改変することが期待される²⁾。

米国の研究において行なわれている非結晶化の方法は、木綿をエチルアミンその他の低級アルキルアミンで処理した後、ヘキサン、クロロホルムなどの非水系溶剤でアミンを除去するもので、加水分解法により測定した木綿の結晶化度を約90%から20~40%にまでも大きく低下することができる。我々も前にエチルアミン、メチルアミンを用いて非結晶化の効果を認めた。

しかしながらこの方法は興味深いものではあるが実用的にはいろいろの難点を持っている。エチルアミンは低沸点(17°C)で、処理は-40~0°Cの低温で行なわなければならず、高価で毒性も強い。またアミンの抽出にヘキサン、クロロホルムなどの有機溶剤を用い、更にこれをアセトンなどで除去、風乾するなどその工程は複雑で、経済的とは云い難い。

更に他の大きい難点はこの方法によって非結晶化された木綿は水で湿潤して乾燥すると再結晶を起すことで、水が高温である程再結晶の程度は大きく、場合によっては元の木綿の結晶化度の程度に戻ることである^{3),4)}。

木綿を膨潤、非結晶化し得る工業的に有利な薬剤として苛性ソーダが挙げられる。いわゆるマーセル化であるが、この場合アルカリを水洗、除去して乾燥する工程中で元の結晶化度に近く再結晶が起る。従ってこの水洗、乾燥における再結晶を何等かの手段で防止することができれば、苛性ソーダを用いて木綿の非結晶化を有効に行ない得ることになる。

木綿の化学処理に関するわれわれの共同研究において岡村誠三教授等は木綿を18%カセイソーダ水溶液に浸漬、圧搾して、無水酢酸に浸漬後水洗することにより非結晶化の効果が挙げられる見込を得た。これは無水酢酸により一部酢酸基が導入され、これが纖維素の結晶の再生を妨げることによるものと考えられる。

われわれはその後この方法による処理綿布の諸性質について更に詳細に検討を行ない、種々興味有る結果を得たが⁵⁾、この方法を工業的見地から見る場合アルカリ水溶液含有綿布を無水酢酸で処理する場合に綿布に含有される水によって無水酢酸が多量に酢酸に変化して消費される点が経済的に有利でない。またアルカリ水溶液含浸綿布を無水酢酸が漏らし難いためか反応斑を生じるようで、処理布に著しい染色斑を生じる場合が往々にして起った。

それ故に次にわれわれはアルカリの存在において纖維素に反応して、しかも水による消費の少ない化学薬剤を選んでこの方面の研究を続けることにした。この目的に適合する化合物はいろいろあることと考えられるが、われわれは先ず最初に工業的に入手容易で、安価なアクリロニトリルを選んで研究を行ない、前述のアルカリ-無水酢酸処理による場合よりも更に顕著な非結晶化効

* 京都大学化学研究所 ** 京都女子大学家政学部

果を挙げ得ることを認めた。この方法による処理綿布の諸性質については既に詳細な研究を行ない、他の機会⁶⁾に発表したので、ここでは先ずその主要特性を簡単に挙げた後、非結晶化効果を裏付ける内部構造の変化を主眼として述べる。

本方法は木綿を約18%苛性ソーダ水溶液に浸漬、圧搾後アクリロニトリルに浸漬するものであって、この際アクリロニトリルは纖維素のOH基と反応していわゆるシアノエチル化が起こる(ケールダール法によって定量される結合窒素は主としてシアノエチル基の形であることが後述の赤外線吸収スペクトルから推定される)。従って本方法による処理纖維の性質、構造は常に18%苛性ソーダ処理、水洗によるいわゆるマーセル化、および3~5%苛性ソーダとアクリロニトリルによるいわゆる常法シアノエチル化の同程度のエーテル化度の試料と比較して考察を行なった。

なお著者等と同趣旨の研究が著者等と独立に東京工大前田弘邦教授等⁴⁾により行なわれた。処理方法は著者等とは異なり、7~8%苛性ソーダ水溶液にアクリロニトリルを溶解した溶液に-5°Cにおいて木綿を浸漬し、10°Cまで昇温してシアノエチル化を行なうもので、酸加水分解法により測定された結晶化度が原試料の約90%から約40%にまで低下されることが認められ、強伸度、吸湿吸水性、染着性などが若干測定されたが、その後より詳細な研究結果は発表されていない。また米特許⁷⁾に木綿をアルカリ処理後アクリロニトリルに浸漬する方法が述べられているが、その目的はシアノエチル化の反応速度の増大にあり、処理により吸湿性を低下しており、著者等の研究とは趣旨を異にするものである。

2. 処理方法および処理綿布の性質

試料綿布はすべて東洋紡績の30'S精練漂白金巾を用いた。上述の如くこれを約18%苛性ソーダ水溶液に室温で浸漬、圧搾後アクリロニトリルに室温で浸漬し、圧搾、酸中和、水洗する。典型的な処理条件の例を第1表に示す。比較のために18%アルカリに浸漬後、常法シアノエチル化の場合に用いられる程度の濃度4%アルカリ中に移してからアクリロニトリルに40°Cで10および20min浸漬した例をも併せて示した。

それらの試料のセミクロケールダール法により測定した窒素量は第2表に示す如くであり、窒素がシアノエチル基の形であるとして計算したシアノエチル化度の値を併記した。表中の水分含有率に関しては後項において述べる。

なお同一綿布を18%苛性ソーダ浸漬を行なわずに始めから4%カセイソーダ浸漬した後、アクリロニトリルと40°Cで10および20分反応させた常法液相法シアノエチル化木綿のシアノエチル化

第1表 綿布の非結晶化処理方法の例

試料番号	処理方法
AN-Dec-I	18%苛性ソーダ水溶液浸漬(15°C, 30min.)、約2倍に圧搾、アクリロニトリル浸漬(室温, 15min.)、圧搾、0.2%酢酸浸漬(室温, 30min.)、水洗30min., 風乾
AN-Dec-II	18%苛性ソーダ浸漬(15°C, 30min.)、約2倍に圧搾、4%苛性ソーダ浸漬(室温30min), 圧搾後 (a)アクリロニトリル浸漬(40°C, 10min.) (試料番号 AN-Dec-II-a) (b) " " " (40°C, 20min.) (" AN-Dec-II-b) (a), (b)いずれもアクリロニトリルから取り出し圧搾後0.2%酢酸浸漬30min., 水洗30min., 風乾

第2表 非結晶化綿布の水分含有率と窒素量

試料番号 (処理方法)	水分含有率(%)		N (%)	シアノエチル化度 ^{a)} (モル%)	左記のシアノエチル化度の 常法シアノエチル化綿の水 分含有率 ^{b)} (%)
	第1回	第2回			
無処理 マーセル化 (18%NaOH)	7.69 11.93	7.39 12.06	— —	— —	— —
AN-Dec-I	14.67	14.39	1.61	6.59	~7.3
AN-Dec-II-(a)	12.10	11.66	4.09	18.6	~5
AN-Dec-II-(b)	8.72	7.96	6.97	36.5	~4.5

a) Nがシアノエチル基の形であるとした計算値

b) 群馬大学根岸道治教授の常法シアノエチル化綿に対する測定値⁸⁾

度は約5および10モル%で、第2表のAN-Dec-(a)および(b)の値よりも遙かに低い。

このような処理による綿繊維の強度的性質の変化は少ない(第3表)。

第3表 綿布の経糸単纖維の乾、湿強伸度^{a)}

試料	処理方法	乾		湿	
		強力(g)	伸度(%)	強力(g)	伸度(%)
無処理 マーセル化	— 18%NaOH, 18°C, 30min.	5.04 5.27	4.8 10.5	5.26 5.73	11.4 13.5
非結晶化 (AN-Dec-I)	18% NaOH, 15°C, 30min. ; アクリロニトリル室温15min. (シアノエチル化度6.5モル%)	6.59	7.5	4.68	15.9

a) 試験機: セニメーター, 試長1cm, 供試本数30, 水浸漬3min.

非結晶化処理試料の纖維の乾の強力は大きく増大しているが、これは試料の偏差によるものと思われ、同様な方法による他の多数の処理例について見ると、乾強力は少なくとも処理により低下はせず、僅かの増大を示す場合が多い。なお布の引裂強力も処理により低下せず少しく向上する例が多い。

興味があるのは湿強力の変化であり、第3表に見られるように無処理およびマーセル化(無緊張下)試料においては周知の如く湿強力が乾強力よりも高いが、非結晶化試料ではこの木綿に特有な異常性が失なわれていることで、この異常性に対する結晶化度の影響を暗示することは注目に値する⁹⁾。

第4表 処理綿布の乾、湿防しづけ性

試料	処理方法	防しづけ度(経) ^{a)} (%)	
		乾	湿
無処理	—	36	41
マーセル化	18% NaOH, 室温30min.	32	44
カーボキシメチル化	25%モノクロル酢酸, 33% NaOH	36	49
非結晶化	18%NaOH, アクリロニトリル(室温)	32	54
1, 3-ジクロル-2-プロパノール	室温浸漬圧搾後, 15% NaOH 室温 浸漬	23	66

a) 荷重500g, 5分; 除重2分後の開角度

第4表は処理綿布の防しわ性を示すものである。非結晶化処理により乾防しわ度は向上しないが、湿防しわ度は Belfast 加工に用いられるジクロルプロパノール処理と同様に顕著に向かう。これは Wash and Wear 性に関連して興味有る問題であるが、ここでは触れない¹⁰⁾。

3. 処理による結晶化度の低下

次にこのようなアルカリ-アクリロニトリル処理による結晶化度の低下を示す実験事実を挙げる。

3.1. 水分含有率

前の第2表に示すように処理綿布の水分含有率（再現性を検討するために処理を2回行なったが、第1回、第2回の測定値は大体良く一致している）は無処理綿布はもとより、マーセル化綿布よりも大きく、また同一シアノエチル化度の常法シアノエチル化綿布よりも大きい。このことは処理により結晶化度が大きく低下している可能性を有力に暗示する。

また AN-Dec-II-(a)の試料が 18.6 モル%のかなり高いシアノエチル化度を持ちながらマーセル化木綿に等しい水分含有率を示すことも興味深い。

3.2. 比重

四塩化炭素-キシリレン混合液を用い浮沈法により比重を測定した結果を第5表に示す。

第5表 各種綿布の比重 (30°C)

試 料	比重 (30°C)
無処理	1.529
マーセル化	1.517
非結晶化*	1.417

(* シアノエチル化度 8~10モル%, ジッガーによる処理布)

根岸教授の測定値⁹⁾によればシアノエチル化度 8~10モル%の常法シアノエチル化度の20°Cにおける比重は 1.52 (無処理木綿は 1.57) であり、本法処理による比重低下は顕著である。

3.3. 染着性

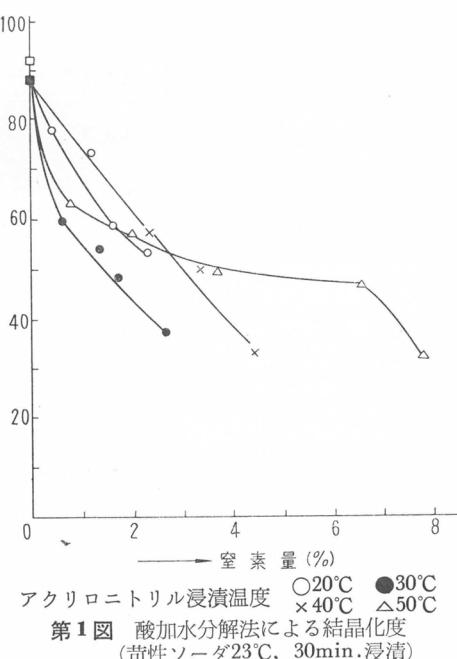
処理綿布の染色性について詳細な研究を行なった。これについては別に報告するが、無処理、マーセル化および同一シアノエチル化度の常法シアノエチル化綿布に比し、種々の染料特にセルロース繊維用染料に対し著しく大きい染着性を有することが認められた。

以上の如く水分含有率、比重、染着性の変化から本法処理により木綿の結晶化度がかなり顕著に低下されていることが推察されるが、この点を確かめるために更に以下の検討を行なった。

3.4. 酸加水分解法による結晶化度の測定

前田氏等⁴⁾の報告を参照して次の方法により酸加水分解法による結晶化度を求めた。

すなわち 105~110°Cで 2hr. 絶乾した試料約 0.5g を 2.5N 塩酸で浴比 1 : 100 で 100°Cで 2hr. 加水分解し、蒸留水、0.5%炭酸ソーダ、0.5%酢酸、蒸留水の順で洗滌し、残渣を再び絶乾秤量し、加水分解前の絶乾重量に対する百分率を以て結晶化度とした。なお結晶化度の算出に当っては、処理により導入されたシアノエチル基がすべて非結晶領域にあるとしてこれを OH 基に換算することによる重量減少を補正して加水

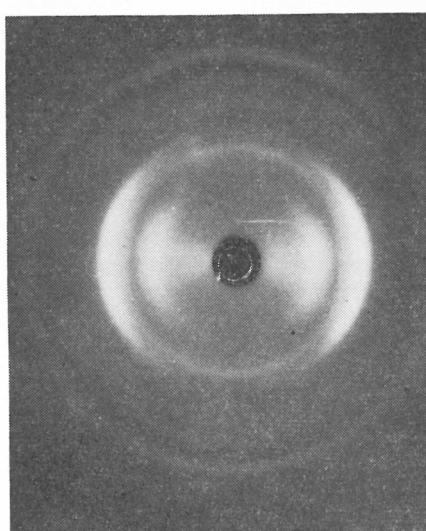


分解前の絶乾重量（OH基のみでシアノエチル基を含有しないとした計算値）を算出し、これに対する加水分解後の絶乾重量の百分率を以て結晶化度を表示した。

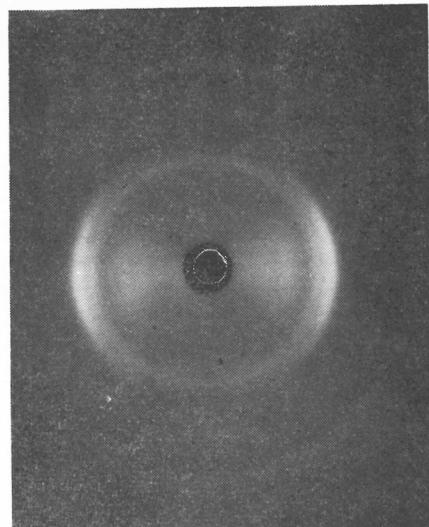
本法処理として標準的な条件である18%苛性ソーダ23°C、30分浸漬後アクリロニトリルに20～30°Cで5, 10, 20, 30分浸漬した場合の含有N量と酸加水分解法による結晶化度との関係を第1図に示す。無処理およびマーセル化木綿に比し顕著に結晶化度を低下することが認められる。なお第1図にはアクリロニトリルとの反応温度40および50°Cの場合の結果をも示した。反応条件の選択によりN量および結晶化度を種々異なる試料が得られることは興味深く、それらの性質については尚詳細に検討中である。

3.5.X線回折

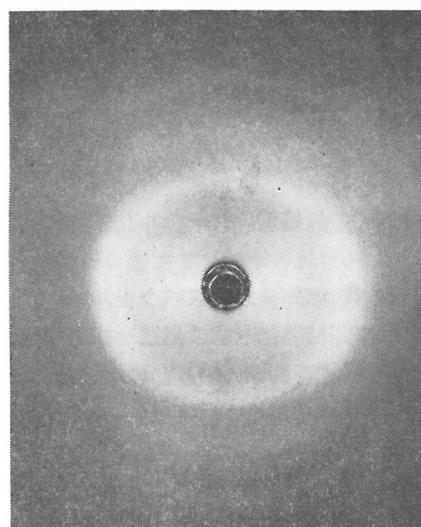
化学研究所平林、玉村氏に依頼し、処理木綿のX線回折写真を撮影した。試料は着尺用ジッガ



(a) 無処理木綿



(b) マーセル化木綿



(c) 非結晶化木綿

第2図 X線回折写真

ーを用い、18%苛性ソーダ(18°C, 30min.)、アクリロニトリル(28~30°C, 30min.)で処理したN含量1.53%のものである。得られた写真を無処理およびマーセル化木綿のものと共に第2図に示す。

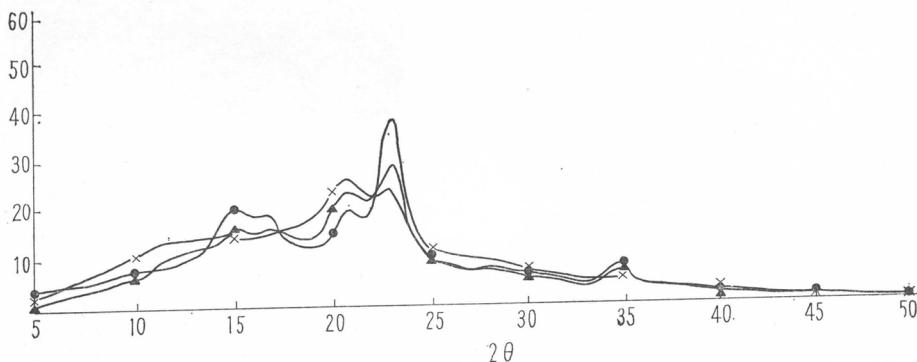
次に京大高分子化学教室桜田研究室伊藤氏に依頼し、上と同一試料を用いてX線計数管法による検討を行なった。

試料としては布の経糸を揃えて薄いコロジオン液で密着したケーキが用いられた。

X線出力は40KV, 16mA, 17/1000mmニッケル箔で沢過したCu K α 線を用いた。

試料を纖維軸を含むX線に垂直な面内に15°おきに回転して走査した。すなわち回転角度を ϕ とすると、 $\phi = 0^\circ$ (赤道線), 15°, 30°, 45°, 60°, 75°, 90°(子午線)とし、それぞれ $2\theta = 5 \sim 50^\circ$ の範囲で走査を行なった。空気による散乱および非干渉性散乱の補正を行ない、各 ϕ における干渉強度曲線を作成した。

次に 2θ の0.5°おきに干渉強度を読み取り、各 ϕ について平均し、この平均強度を 2θ に対し図示して平均干渉強度曲線(第3図)を作成した。また各 ϕ における干渉曲線の底部(谷)を結んで非結晶領域による干渉曲線を得た。



第3図 平均強度を用いて画いたX線平均干渉強度曲線

●無処理木綿 ▲マーセル化木綿 ×非結晶化木綿

平均干渉強度および非結晶干渉曲線の強度をそれぞれ $2\theta = 5 \sim 50^\circ$ にわたり0.5°おきに求めてそれらの総和 A および Aa の値を求めて次式により結晶化度 x を算出した。

$$x = \frac{A - Aa}{A}$$

得られた結果は第6表に示す如く、無処理、マーセル化木綿に比し結晶化度の低下が認められる。

第6表 X線計数管法による結晶化度

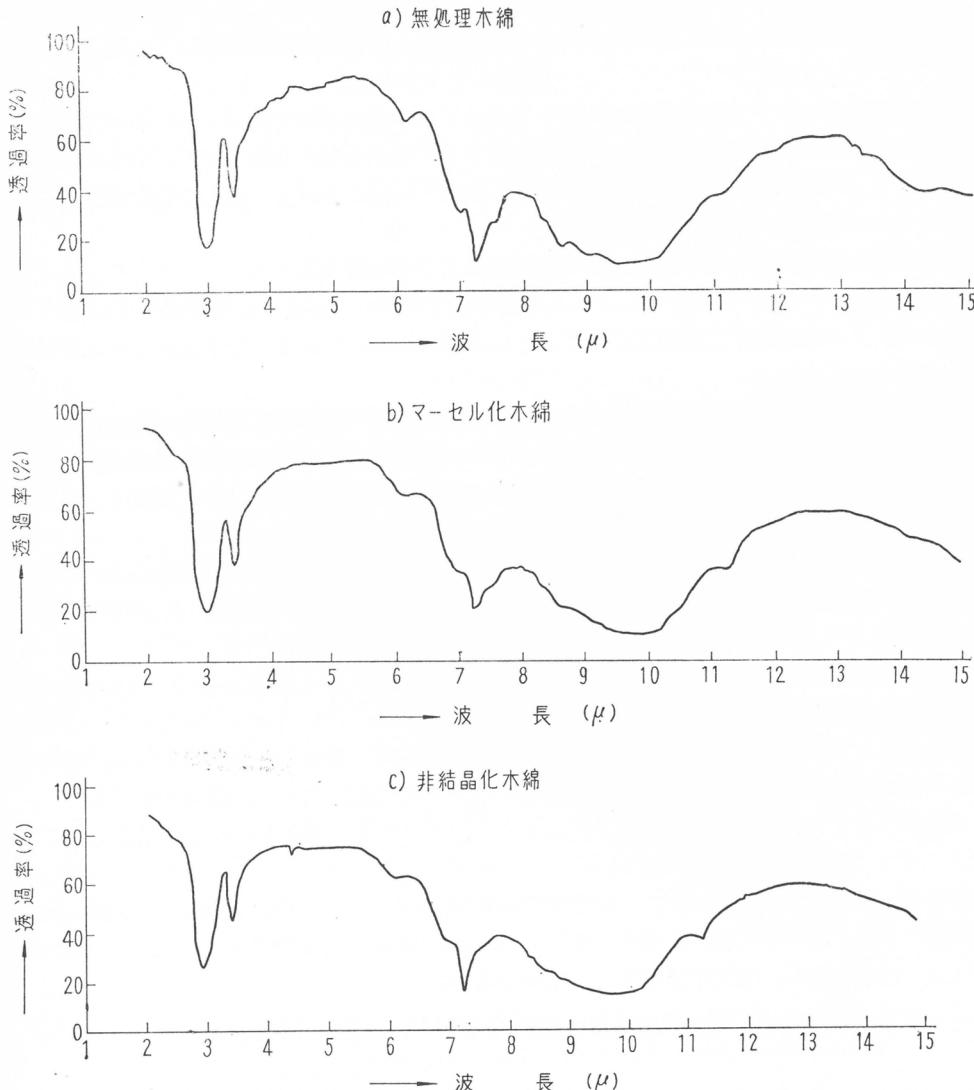
試 料	結晶化度
無 処 理	0.62
マーセル 化	0.49
非 結 晶 化	0.44

3.6. 赤外線吸収スペクトル

次に非結晶化木綿の構造を検討するために赤外線吸収スペクトルを撮影した。日本放射線高分子研究協会大阪研究所に依頼し、同所のPerkin-Elmer Model-21によりKBr法により行なわれたものである。

無処理木綿、マーセル化木綿、および非結晶化木綿(第1、2表記載のAN-Dec-I, 窒素量1.61%, シアノエチル化度6.59モル%)について得られた結果は第4図の如くである。

試料布をかみそりの刃で擦って粉屑状としたもの約2mgに臭化カリ約400mgを加えて、めの



第4図 赤外線吸収スペクトル

う乳鉢で細粉とし、その200mgを取り錠剤成型器に入れ、約20分間真空ポンプで排気した後、排気しながら9tonの圧力をかけて約15分間成型して得られたディスクを用いて撮影された。

O'Conner等¹¹⁾はKBr法により木綿および種々の化学処理木綿の赤外線吸収スペクトルについて詳細な研究を行なったが、エチルアミンによる非結晶化木綿について、結晶化度の低下と共に約7 μ の吸収が減少し、11.15 μ 付近の吸収が増大することを認め、この2個の吸収の比を以て結晶化度の指標とし、Conrad等によりこの指標がX線回折から得た値と比例することが示されたとしている。

第4図(a), (b), (c)を見ると無処理木綿に於て認められる7 μ の吸収はマーセル化木綿、非結晶化木綿ではほとんど消失し、非結晶バンドといわれる約11.2 μ の吸収は無処理<マーセル化<非結晶化の順に明らかに吸収を増大していることが認められる。

非結晶化木綿のみに見られる4.4 μ の吸収はCN基によるものであり¹²⁾、アクリロニトリル処理

によりシアノエチル基が導入されたことを示す。ここには示さないが、第1, 2表記載の AN-Dec-II-(a)あるいは(b)のように窒素量の大きいものではこの吸収も顕著に強いことが認められた。

なお導入されたシアノエチル基がアルカリによって加水分解されてカーバモイルエチル基($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CONH}_2$)やカーボキシル基を生成する可能性も考えられるが、これらの基による吸収バンド($-\text{CONH}_2$ 6.00~6.06 μ , $-\text{COOH}$ 5.85 μ)¹¹⁾は認められず、導入された窒素はほとんどシアノエチル基の形であると考えられる。

3.7. 酸加水分解残渣の電子顕微鏡による観察および平均重合度

前述のようにアルカリーアクリロニトリル処理木綿は酸加水分解法による結晶化度の低下が認められるが、その際酸加水分解残渣の状態などは興味ある問題であるので予備的に一二の検討を行なった。

先ず京大化学研究所平林、玉村氏に依頼し、無処理木綿、マーセル化木綿、非結晶化木綿(酸加水分解法によるこの非結晶化木綿の結晶化度は30.5%)の酸加水分解残渣の希薄分散液を用いて電子顕微鏡的観察を行なった結果、非結晶化木綿は他の両者に比し著しく微細に分散していることが認められた。また水中分散物の沈降も著しく遅いことが知られた。

また化学研究所堀尾研究室山下末雄氏に依頼し、これらの試料の酸加水分解残渣の平均重合度(レベルオフ重合度)を測定した結果は無処理木綿143、マーセル化木綿96、非結晶化木綿88の値が得られた。

これらは未だ予備的段階であり、なお今後の検討を要するが、一応所期の傾向がうかがわれる。

3.8. 非結晶化綿布に対するグラフト共重合

このようにして結晶化度を低下した木綿は化学反応性を向上することが期待される。これに関しては今後の検討にまつ所が多いが、ここにはグラフト共重合に関する実験例を挙げる。

先ず始めにセリウム塩法によりアクリロニトリルのグラフト共重合を行なった結果を第7表に示す。

試料布はいずれもベンゼンおよびエーテルで各6 hr ソックスレー抽出を行なった。重合水溶液濃度はアクリロニトリル4%, 硝酸セリウムアンモン0.002モル、硝酸0.01モルとし、浴比30, pH=1.4, 重合は30°C, 空気中で行なった結果である。

第7表 セリウム塩法によるアクリロニトリルのグラフト共重合

試 料	結晶化度(%) (酸加水分解法)	シアノエチル化度 (モル%)	グラフト率(%)*		
			重合時間(hr)		
			0.5	1.0	2.0
無処理綿布	92.6	—	24.3	30.2	32.7
マーセル化	88.3	—	45.1	48.6	54.6
非結晶化	52.8	10	71.0	76.3	76.5
常法シアノエチル化	—	11	42.1	45.8	52.5

(* ジメチルホルムアミドで80°C, 4hr. ホモポリマー抽出)

非結晶化木綿は他の3者に比べて顕著にグラフト率が大きい。

次に日本放射線高分子研究協会大阪研究所岡田紀夫氏、京大化学研究所木村藤子氏に依頼し、高エネルギー放射線によるスチレンのグラフト重合を行なった。

それらの結果は第8表に示すように van de Graaff 電子線前照射法においてはスチレングラフト率は無処理>マーセル化>カーボキシメチル化>非結晶化の順に低下しており、第7表の触

第8表 高エネルギー放射線によるスチレンのグラフト共重合(グラフト率%)
(重合液組成 スチレン20:メタノール80)

試 料	Van de Graaff電子線空 気中前照射 (3.6Mrad)		コバルト60 γ 線同時照射 (30°C)	
	重合 50°C		線量率 4.8×10^3 r hr.	6.7×10^3 r
	4hr.	24hr		
無処理木綿	117	470	104	177
マーセル化	107	274	132	138
カーボキシメチル化	66	152	108	119
非結晶化	25	75	111	167

媒法によるアクリロニトリルグラフトの場合と逆の傾向を示す。特に非結晶化の影響は全く相反することが注目される。触媒法の場合には非結晶化により水溶液の含浸性が高められることがグラフト率向上の原因となり、放射線前照射法の場合に非結晶化木綿のグラフト率が低いのは捕捉されるグラフト活性点が消失し易いためではないかとも考えられるが、これだけでは尚明確ではない。このような意味から同時照射法に於ては、前照射法よりその影響が軽減されるかと考えられるが、その結果は第8表に示す如く、前照射法の場合と異なり、非結晶化によりグラフト率は低下していない。

いずれにしても非結晶化がグラフト共重合に及ぼす影響は条件により明らかに異なるようであり興味深い。

以上の諸実験結果を総合して、木綿をアルカリーアクリロニトリル処理することにより、その結晶化度の低下(非結晶化)を起すものと推定することができる。

4. 総 括

(1) 濃度約18%の苛性ソーダ水溶液に室温において木綿を浸漬、圧搾後直ちにアクリロニトリル(室温)に浸漬することにより木綿の非結晶化処理を行なった。この処理においてアルカリ浸漬により非結晶化された領域に少量のシアノエチル基が導入され、これが水洗、乾燥時の再結晶を妨げ、非結晶化の効果を挙げるものと考えられる。

(2) 上法による処理木綿の水分含有率、染料吸収性は無処理木綿、マーセル化木綿、同一シアノエチル化度の常法シアノエチル化木綿より大きく、比重は小さい。

(3) 酸加水分解法、X線回折法、赤外線吸収スペクトルなどにより本処理による結晶化度の低下、シアノエチル基の導入が確認された。

(4) 非結晶化木綿は無処理木綿よりセリウム塩触媒法によるアクリロニトリルのグラフト共重合は進み易く、電子線前照射法によるスチレンのグラフト共重合は進み難い。 γ 線同時照射法によるスチレンのグラフト共重合においては両者の差違は認められなかった。

本研究は日本綿業技術研究所の委託を受けた共同研究の一部として行なわれたもので、同研究所および担当会社として御協力頂いた東洋紡績株式会社および京大桜田教授を始め共同研究班各位、ならびにX線解析を行なって頂いた京大高分子化学教室桜田研究室伊藤泰輔氏、重合度測定を行なって頂いた京大化学研究所堀尾研究室山下末雄氏、実験に協力された京大化学研究所玉村秀氏、門野順子氏、京都女子大学政学部被服研究室今坂美智子氏の各位に深く感謝する。

文 献

- 1) L. Segal et al., *J. Phys. Colloid Chem.*, **55**, 325 (1951); *Text. Res. J.*, **23**, 428 (1953); *J. Polymer Sci.*,

- 13, 193 (1954) ; *Text. Res. J.*, 25, 516 (1955) ; L. Loeb and L. Segal, *Text. Res. J.*, 25, 516 (1955)
- 2) G. Susich, *Amer. Dyest. Rept.*, 42, 713 (1953) ; R.S. Orrs, *Text. Res. J.*, 25, 592 (1955) ; J.N. Grant, *Text. Res. J.*, 26, 74 (1956) ; H.M. Ziifle et. al., *Text. Res. J.*, 29, 13 (1959) ; R.S. Orrs, *Text. Res. J.*, 29, 349 (1929)
- 3) H.T. Janssen, *Text. Res. J.*, 27, 622 (1957)
- 4) 前田正邦他, 織学誌, 11, 721 (1955)
- 5) 辻和一郎他, 日本綿業技術研究所研究報告, No. 20 (1957) ; No. 34 (1958)
- 6) 辻和一郎他, 日本綿業技術研究所研究報告, No. 49 (1961) ; 織維学会講演 (June, 1961)
- 7) U.S.P. 2, 473, 308 (June 14, 1949)
- 8) 辻和一郎他, 日本綿業技術研究所研究報告, No. 14 (1956)
- 9) 辻和一郎, 高分子, 10, 531 (June 1961)
- 10) 辻和一郎, 織学誌, 17, 719 (Aug. 1961)
- 11) O'Conner et. al., *Text. Res. J.*, 23, 382, 542 (1958)

酸化エチレンの高重合反応

鍵谷 勤*, 清水剛夫*, 左納武藏*
八田正和*, 福井謙一*

酸化エチレンは酸およびアルカリ触媒によって容易に開環してポリエーテル型重合体を生成することは古くから知られている。近年, SrCO_3 触媒を用いると分子量が10乃至500万程度の高重合体が生成することが報告された。この高重合体は完全に水溶性であり、希薄溶液でも Thickning Efficiency が高いこと、吸湿性が少なく耐油脂性が大きいこと、更にプラスチックとして使用に耐える程度の機械的強度を有するという特徴がある。したがって、水の増粘剤、紙の被覆剤、浄水剤、糊、水溶液フィルムその他の水溶性樹脂としてその工業的用途も次第に発展しつつある樹脂である。この原料である酸化エチレンは石油化学において、エチレンの直接酸化法によって容易に入手し得るようになった現在、このものの高重合反応に関する研究は最近漸く活発になってきた。一方、筆者らは古くからエチレン、プロピレン等の低級オレフィン類の高重合触媒に関する基礎的な研究を実施しているが、触媒物質の基礎的な研究を行なっているうちに、金属リン酸塩が単独で分子量1~20万程度の酸化エチレン重合体を生成する触媒となる事実を見出した。更にこの触媒の効果におよぼす有機金属化合物添加の作用の研究中、有機マグネシウム化合物が単独で容易に分子量数百万の高重合体を生成する良好な触媒となることを見出した。本報においては、これら各種の触媒による酸化エチレン高重合反応の大要と詳細な速度論的研究結果について報告する。

1. 金属リン酸塩触媒による酸化エチレンの高重合反応

1.1. 緒言

酸化エチレンが酸またはアルカリ触媒によって容易に開環重合することは古くからよく知られている。近年、有機金属化合物¹⁾、金属アルコキシド²⁾、金属酸化物³⁾、無機塩類等による重合の研究が行なわれている。炭酸塩触媒を用いた場合には高重合体が得られ、水溶性ポリマーとして特殊な用途に利用できることが知られている⁴⁾。無機塩類触媒としては炭酸塩の他に硫酸塩⁵⁾を使った例も知られている。これらの酸素酸塩類を使用した場合にはたいてい重合速度が小さく、一般に酸化エチレンの重合触媒のほとんどが第II族または2価の金属塩であるという特徴がある。筆者らはかねてより、種々のリン酸塩の重合能を知る目的で各種モノマーの重合に関する研究を行なっている。その結果、あるものは酸化エチレンの重合にも有効であり、高活性でかなり分子量の大きな重合体を生成する触媒となることを知った。ジルコニウムリン酸塩は特に有効だったので、このものを用いた場合について重合条件の影響を調べ、その速度論的研究を行なった。

1.2. 実験の部

酸化エチレンはエチレンクロロヒドリンの苛性カリによる脱塩化水素法によって合成し、粗製物を苛性カリ管を通じて蒸留し、さらに水素化カルシウムで乾燥して用いた。触媒として用いたリン酸塩のうち、B, Ti, Zr, V, Cr のリン酸塩は下記のごとく調製したが、他は市販品を用い

* 京都大学工学部

た。ただしいずれも使用前に所定の温度で焼成した。

ホウ素リン酸塩； 粉砕したホウ酸に等モルのリン酸を加え、よく混合して80~100°Cに加熱する。一時間後に減圧して水を除く。さらに塊を粉砕してから110°Cで3日間乾燥して用いた。

チタンリン酸塩； 四塩化チタンの稀塩酸溶液と等モルのリン酸水溶液とを混合して反応させ、生成した沈澱を一夜放置後に濾過して充分に水洗する。このものを100°Cで3日乾燥したものを粉砕して使用した。

ジルコニウムリン酸塩； オキシ塩化ジルコニウム水溶液とリン酸二アンモニウム水溶液とを混合して反応させ、生成した白色沈澱を一夜放置後に濾過して充分に水洗する。このものを100°Cで3日間乾燥して粉砕後に使用した。

バナジウムリン酸塩； 五酸化バナジウムに理論量の約倍量のリン酸を加えてよく混合し、数日間静置し、後にメタノールで過剰のリン酸を洗い去る。生成物を減圧下で乾燥した。

クロムリン酸塩； 硫酸クロムアンモニウム水溶液とリン酸一アンモニウム水溶液を混合して一夜放置後、生成した沈澱をよく水洗する。100°Cで充分に乾燥して用いた。

重合は100ccの電磁かきませ式オートクレーブを用いて行なった。オートクレーブ内をよく洗滌後、100°Cに加熱して減圧下で乾燥する。これに金属リン酸塩を所定量仕込み、減圧して窒素置換する。減圧(10mmHg)のままではオートクレーブを20°C以下に冷却し、これに精製した酸化エチレンを蒸留法で仕込んだ。オートクレーブを所定の温度に加熱して上下にかきませながら一定時間反応させた。重合物はクロロホルムに溶かし、遠心分離によって触媒を除き、エーテル中に加えてポリマーを析出させた。これを濾別後乾燥した。生成ポリマーは35°Cの水にとかし、ウベローデ型粘度計を用いて極限粘度を測定した。なお分子量は次式⁶⁾を用いて算出した。

$$[\eta] = 6.4 \times 10^{-5} M^{0.82} \quad (1)$$

ジルコニウムリン酸塩の物性測定

X線回折； 粉末試料を理学電機K.K. 製のガイガーフレックスD-3F型X線回折装置を用いて測定し、結晶性の検討を行なった。

赤外線吸収スペクトル； 日本分光工業K.K. 製のDS-301型赤外分光光度計を用いてNujol

第1表 各種リン酸塩の重合活性

実験番号	触媒		モノマー仕込量(g)	反応時間(hrs)	生成ポリマー	
	種類	量(g)			収量(g)	性状
KSD-12	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O*	1.67	13	3.0	少量	グリース状
28	Na ₃ PO ₄	0.72	13	4.0	0.3	硬質ワックス状
11	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.36	11	3.0	0	—
40	BPO ₄	0.47	18	3.0	0	—
35	Ti-リン酸塩*	0.67	19.5	5.0	2.3	グリース状
33	Ti-リン酸塩	0.67	15	3.0	2.0	ワックス状
27	Zr-リン酸塩	1.17	16	3.0	3.6	硬質ワックス状
102	Th-リン酸塩	1.58	17	3.0	微量	ワックス状
100	Pb ₃ (PO ₄) ₂	1.19	15	3.0	0	—
10	V-リン酸塩	1.42	32	8.0	1.0	グリース状
14	Cr-リン酸塩	0.73	14	3.0	微量	グリース状
101	Mn ₂ P ₂ O ₇	0.63	16.5	3.0	0	—
13	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O*	1.57	14.5	9.0	少量	粘稠液状
36	Fe ₃ (PO ₄) ₂	1.57	18	5.0	少量	ワックス状

触媒中 *印以外は500°Cで5hrs 焼成したもの、*印は未焼成のまま使用。

法、および KBr 錠剤法によって測定した。

表面積測定； BET 法により測定した。

酸性度測定； P-ジメチルアミノアザベンゼンを指示薬とし、0.1Nのn-ブチルアミンのベンゼン溶液で滴定する Johnson らの方法⁷⁾によって行なった。

1.3. 実験結果と考察

1.3.1 各種リン酸塩の重合活性

市販のリン酸塩、または比較的簡単に調製できるリン酸塩類を触媒として反応温度80°Cで塊状重合を行なった。結果を第1表に示した。

リン酸ソーダを触媒とした場合には、結晶水を有するものも焼成したものも活性が認められ、少量ながらポリマーが得られた。リン酸三ナトリウムは強塩基性であり、苛性カリや苛性ソーダを用いた場合と同様、アルカリ触媒型の逐次重合が起こったものと考えられる。IIおよびIII族のリン酸塩として、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ と BPO_4 を用いたが、重合活性は認められなかった。IV族遷移金属リン酸塩類、なかでも Ti, Zr のリン酸塩が高活性を示したことは注目すべきである。これまで酸化エチレンの重合触媒としてIV族化合物が用いられた例はほとんどない。この種のリン酸塩は明らかに固体酸としての性質を有するものであり、一応酸触媒型の重合が起こったものと推測される。なおその他の遷移金属リン酸塩例えば V, Cr, Fe のリン酸塩もやや活性を示したが、Ti, Zr の場合程著しくはなかった。

チタンリン酸塩の場合もリン酸三ナトリウムの場合と同じく、結合水を有するものを用いた場合は生成ポリマーの重合度が低下するようである。以下もっとも高活性なジルコニウムリン酸塩を触媒とした場合についてやや詳細に検討する。

1.3.2 ジルコニウムリン酸触媒による重合

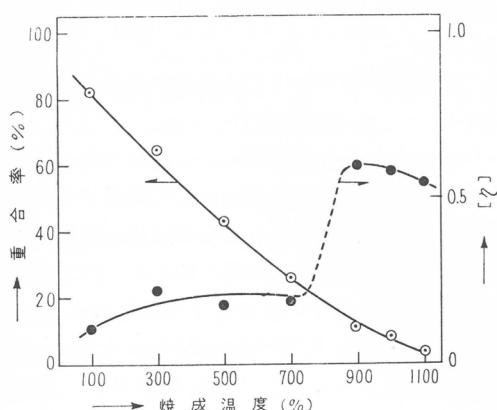
1.3.2.1. 触媒焼成温度の影響

ジルコニウムリン酸塩は、未焼成の状態では多量の吸着水、または結合水を含有している。リン酸基はおそらく $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ または、 $(\text{HPO}_4)^{2-}$ のような形をとっているものと考えられる。したがって高温で焼成すれば、水の脱着やリン酸基の縮合などによってその性質も含有水分の量も変化する。その変化は重合に直接大きく影響するものと考えられる。焼成温度を変えて行なった重合結果を第1図に示した。

重合収率は触媒の焼成温度を上げると低下するが、生成物の極限粘度は 900°C 以上の温度で焼成した触媒を用いた場合には顕著に増大して 0.5 以上の値を示した。

次にジルコニウムリン酸塩について焼成に伴なう重量、赤外吸収スペクトル、結晶性(X線回折法)、表面積(BET 法)および酸性度(n-ブチルアミン滴定法)の変化を調べた結果を第2表に要約した。

焼成による重量減少は300°Cまで激しいが、それ以後700°Cまでは極めて僅かである。700°C以上では実質的な重量の変化は認められない。重量の減少は水分の揮発によるものと思われる。赤外吸収スペクトルにおける 1635cm⁻¹ 付近の



第1図 ジルコニウムリン酸塩の触媒特性と焼成温度の関係

反応条件 触媒量 1.17g, 反応温度
80°C, 反応時間 3hrs
(100ccオートクレーブ中, 塊状重合)
モノマー; 16—20g
◎ 重合率 ● 生成重合物の極限粘度

第2表 ジルコニウムリリン酸塩の焼成温度による変化 (焼成時間 5 hrs)

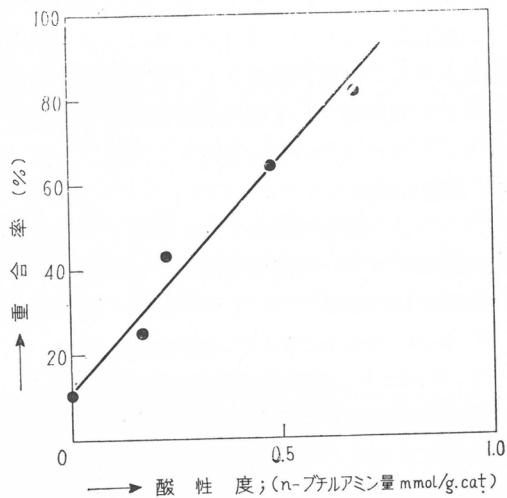
焼成温度 °C	重量変化 %	結晶性 (X線回折)	赤外吸収		表面積 m ² /g	酸性度 n-C ₄ H ₉ NH ₂ mmol/g. cat
			1635cm ⁻¹	750cm ⁻¹		
100	100	—	s	—	106	0.68
300	49	—	m	—	78	0.48
500	47	—	w	sh	67	0.23
700	46	—	w	w	37	0.17
900	46	+	—	w	11	0
1000	46	++	—	m	—	—
1100	46	++	—	m	3	—
1250	46	++	—	m	3	—

吸収は水和物に特有のものであり、重量減少がなくなるとともに消えてしまう。一方、750cm⁻¹はP-O-P結合に対応するバンドであり700°C以上の焼成物において現われるが、1000°C以上で特に顕著であり、これはピロリン酸塩型に移行したことを示している。なおP-OHに基づくと見られる1400cm⁻¹付近の吸収およびP-O-Pにもとづくと思われる970付近の吸収も同様な変化を示した。900°C以上ではX線回折チャートに結晶性ピークが現われる。その2θはピロリン酸ジルコニウムと一致した。ただし700°C以下のものはX線的には非晶性であった。また表面積は焼成温度を上げると著しく減少し、1000°C以上では非常に小さくなつた。酸性度も焼成温度の上昇と共に減少して900°Cでは誤差範囲となった。ジルコニウムリリン酸塩は固体酸と見なせることから反応は酸触媒重合と考えられる。この点を明らかにするためにまずその酸性度と重合率の関係を調べた結果を第2図に示した。

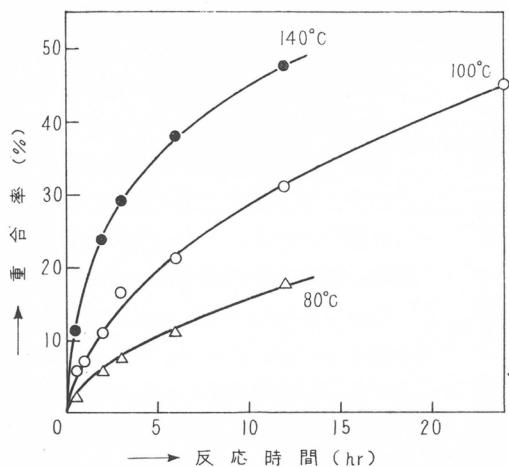
酸性度と重合率の間には一応直線関係が認められることからも酸触媒による重合であると考えられる。しかし固体触媒である以上、その表面積の変化も活性変化の要因として考慮する必要がある。また水分またはP-OH結合は明らかに700°Cまでは存在する。これらは反応が酸型である以上に大きな影響を有する筈である。定量的な検討を行なわねばその結果を明らかにはできないが、少なくとも100°C焼成物による生成ポリマーの分子量が小さいのは水による連鎖停止(又は移動)によるものと考えられる。また900°C焼成物を用いた場合に高重合物が得られるのは、触媒中に連鎖停止または移動の原因となっている-OH基がなくなったためと思われるが、触媒中に形成されたP-O-P結合または結晶化に伴なう表面の物理的状態変化に関連があるかもしれない。

1.3.2.2. 反応時間と重合率の関係

反応温度として80°C, 100°C, 140°Cの3点を選び反応時間と重合率との関係を調べた。重合はジルコニウムリリン酸塩(900°C焼成物)を触媒として塊状で行なつた。第3図に結果を示した。この関係を解析するため、100°Cのデータについて反応時間(t)～重合率(α)曲線の接線から重合率α



第2図 触媒の酸性度と重合率の関係
触媒；ジルコニウムリリン酸塩



第3図 反応時間と重合率の関係
反応条件 触媒；ジルコニウムリン酸塩 (900°C 焼成物) 0.59g
モノマー；15g 塊状重合

との関係を対数グラフにプロットすると第4図のごとくになる。

その結果、勾配が-1なる直線にのることがわかった。即ち、

$$\log(d\alpha/dt) = -\log \alpha + k'$$

$$d\alpha/dt = k\alpha^{-1} \quad (2)$$

$$\alpha = (2kt)^{1/2} \quad (3)$$

したがって

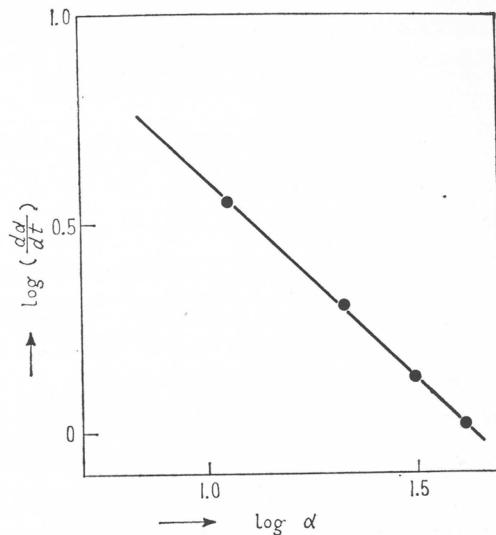
$$d\alpha/dt = (k/2)^{1/2} t^{-1/2} \quad (4)$$

したがって収率は反応時間の $1/2$ 乗に比例する筈である。このことを実験データについて確かめたのが第5図である。

α と $t^{1/2}$ の間には直線関係が成立し、(2)または(4)式が正しいことがわかった。重合速度としてこの定数 k を用いて議論するのが適当である。反応速度が $t^{1/2}$ に逆比例する例は、金属の造膜反応によく見られる現象でいわゆる放射線法則のあてはまる型に属する。すなわち膜中の拡散過程が反応の律速段階である場合に相当する。本反応の場合には、触媒をつつむポリマー層があって、それをとおして触媒表面にモノマーが拡散する過程が律速的となっているものと思われるが、重合の場合は反応進行と共に、触媒上のポリマー層の厚さの変化に伴なう生成重合物の分子量の変化も考えられるので、この点については更に詳細に研究する必要がある。

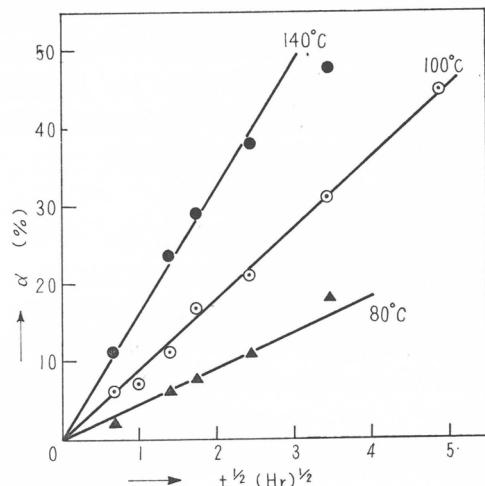
1.3.2.3. 反応時間と重合物の分子量の関係

反応温度が100°Cおよび140°Cの場合について、反応時間を変えて実験を行なった際の生成重合物の分子量を測定した。第3表に結果を示した。



第4図 重合速度と重合率の対数プロット

α : 重合率 (%), $d\alpha/dt$: 重合速度 (%/hr)
反応条件 触媒；ジルコニウムリン酸塩 (900°C 焼成物) 0.59g モノマー 15g
反応温度 100°C, 塊状重合



第5図 重合率と反応時間の $1/2$ 乗との関係

反応条件 触媒；ジルコニウムリン酸塩 (900°C 焼成物) 0.59g
モノマー；15g 塊状重合

第3表 反応時間と生成重合物の分子量
 反応条件 触媒; ジルコニウムリン酸塩
 (900°C焼成物) 059g
 モノマー; 15g 塊状重合

実験番号	重合温度 (°C)	重合時間 (hrs)	[%]	$\bar{M} \times 10^{-4}$
KSO-80 74 73 78	100	1.0	1.18	16.0
		3.0	1.06	14.0
		6.0	0.69	8.4
		24.0	0.92	11.8
90 96 95 94	140	0.5	0.47	5.2
		3.0	0.61	7.2
		6.0	0.59	6.9
		12.0	0.56	6.5

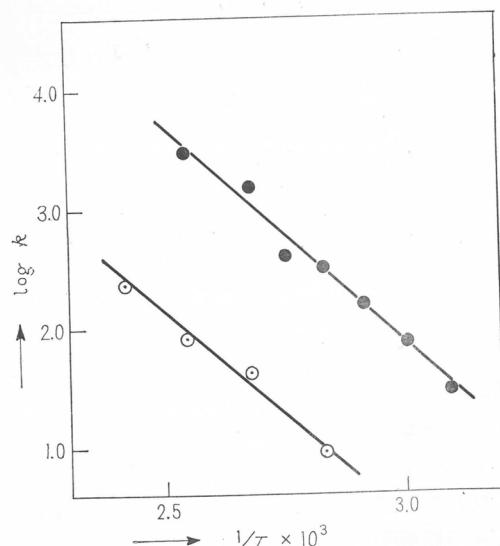
SnCl_4 を用いた場合には、開始反応は速やかであるが生長反応はエポキシド環の開環を含むために緩やかに進行する。また、連鎖移動反応は起こらずに、触媒崩壊によるゆるやかな連鎖停止のみであるのでポリマー鎖は反応時間と共にゆっくりと生長するといわれている。一方、 BF_3 触媒の場合には触媒崩壊は起こらず可逆的連鎖移動が起こるために触媒活性は持続するが、連鎖生長は比較的低分子量の段階で止まっている。ジルコニウムリン酸塩触媒は酸性であり、反応型としては分子量が時間に依存しないことから一応 BF_3 と同様な重合機作に従うものと思われる。重合温度が高くしかも塊状重合系であるにもかかわらず、生成ポリマーの分子量が BF_3 の場合(10³以下)と比較して遙かに大きい(10⁵程度)点は注目すべきである。連鎖移動または停止反応が生長反応に比し、比較的起こりにくい状態にあり、触媒の固体表面がその特徴的役割を果しているものと考えられる。一般の連鎖重合の場合と同様に、重合温度が上ると生成ポリマーの分子量は低下する傾向が認められた。

1.3.2.4. 反応温度の影響

焼成温度500°Cおよび900°Cの二種のジルコニウムリン酸塩を触媒として、各反応温度で塊状重合を行なった場合について、前述の(3)式から速度定数 k を求め、 $\log k$ と $1/T$ との関係をプロットした結果を第6図に示した。

これから活性化エネルギーを求めると、両者とも約17Kcal/mol. であることがわかった。この値は、Worsfold らの値、即ち SnCl_4 触媒で15 Kcal/mol, BF_3 触媒で 14.7Kcal/mol の値と比較するとやや大きい。既に述べたように、焼成温度500°Cのものと900°Cのものでは構造上、X線的にも赤外線的にも顕著な差がある。また生成ポリマーの分子量も 900°C 焼成物の方が遙かに大きくなっている。両者とも、同じ活性化エネルギーが得られたことから、律速段階は触媒の焼成による性質の変化には無関係であると考えられる。酸化エチレンのリン酸塩触媒による

反応時間と共に重合収率はましたが生成重合物の分子はあまり変動がないことがわかる。データのばらつきはポリマーが酸化分解を受け易いためであると思われる。苛性カリ等のアルカリ触媒による重合では反応は逐次的に進み、生成重合物の分子量は時間とともに増大することが知られている⁹。また酸触媒を用いた重合では一般に分子量が小さなポリマーしか得られていない。Worsfold ら⁹が BF_3 および SnCl_4 を触媒として重合を行なった結果によると、



第6図 速度定数におよぼす重合温度の影響
 触媒; ジルコニウムリン酸塩
 ○ 900°C焼成物, ● 500°C焼成物

重合では、反応が固体触媒表面で起こることおよびモノマーがポリマーの貯蔵媒であること等に よって、重合反応の進行に伴なって固体表面上のモノマー濃度が減少する結果、モノマーの拡散 が律速的になるものと考えられる。

2. 金属リン酸塩—有機金属化合物系触媒による酸化エチレンの高重合反応

2.1. 緒言

金属リン酸塩を触媒とした酸化エチレンの重合反応についてはすでに報告した。ジルコニウム リン酸塩等を適当な焼成条件下で調製すると、酸化エチレン重合のよい触媒となり、容易に分子 量が数万程のポリマーを得ることができた。この場合には、酸性度の大きい程重合速度が大きい ことからカチオン重合が起こっているものと推論した。本報では、高重合体を得る目的で、金属 リン酸塩触媒上の連鎖停止または連鎖移動の原因となる活性種および不純物を除き、重合活性に 変化を与えるべく各種の有機金属化合物を加えてその触媒特性を検討した。金属リン酸塩として 単独でも活性を有するチタン、ジルコニウム、バナジウム、鉄のリン酸塩を用いた。また有機 金属化合物としてはブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、ジエチル亜鉛、ジエチルカドミウ ム、トリエチルホウ素、トリエチルアルミニウム(以下それぞれ LiBu, MgEt₂, ZnEt₂, CdEt₂, BEt₃, AlEt₃ と略称する)を用いた。種々の組合せについてその特徴を調べ、有機金属化合物 の作用について考察する。

2.2. 実験の部

2.2.1. 試薬の調製

LiBu ; 金属リチウムと臭化n-ブチルとの反応で合成した。

MgEt₂ ; 臭化エチルマグネシウムにジオキサンを加えて臭化マグネシウムをジオキサンエートと して除き、溶液部分より溶媒を留出して得た。

ZnEt₂ ; 臭化エチルマグネシウムと無水塩化亜鉛を反応させて得たものを蒸留して使用した。

CdEt₂ ; 臭化エチルマグネシウムと無水臭化カドミウムを反応させて得たものを蒸留して使用 した。

BEt₃ ; 臭化エチルマグネシウムと三フッ化ホウ素エーテレートとの反応で得たものを蒸留し て使用した。

AlEt₃ ; 住友化学工業株式会社製のものを蒸留して使用した。
チタンリン酸塩；四塩化チタンの稀塩酸溶液と等モルの正リン酸水溶液とを混合し、生成した 沈殿を一夜放置後濾過して充分に水洗する。このものを100°Cで3日間乾燥して得たも のを粉碎して使用した。

ジルコニウムリン酸塩；オキシ塩化ジルコニウム水溶液とリン酸二アンモニウム水溶液とを混 合して反応させ、生成した沈殿を一夜放置後濾過して充分水洗する。このものを100°C で3日間乾燥後粉碎して使用した。

バナジウムリン酸塩；五酸化バナジウムに理論量の約倍量のリン酸を加えてよく混合し、数日 間静置して後、メタノールで過剰のリン酸を洗い去る。生成物を減圧乾燥して得た。

リン酸鉄；市販のリン酸第一鉄を焼成して使用した。

なお、溶媒として用いたベンゼン、ヘプタン、エーテルはそれぞれ常法により精製したもので ある。有機金属化合物は調製後、上記溶媒で適当な濃度にうすめてガラス封管中に封じ、ドライ アイス冷却下で保存した。

酸化エチレンは市販品(ポンベ入り)をKOH管を通して一回蒸留した後、更に水素化カルシウ ムで乾燥して用いた。

2.2.2. 重合の方法

外径18mmの硬質ガラス試験管のアンプルを用い、これに金属リン酸塩を所定量仕込み、減圧窒素置換を3回繰り返す。さらに窒素気流下で有機金属化合物溶液(濃度1g/10cc)を仕込み、全体をドライアイスで冷却後減圧し、酸化エチレンを蒸留法で仕込んだ。そのまま窒素雰囲気中で封管し、これを内径21mmのステンレススチール製小型耐圧容器中に入れ、封管の外側にも酸化エチレンを入れて圧力バランスをとり、内圧による封管の破裂を防いだ。小型耐圧容器を所定の温度の恒温槽中で毎分60回回転させて反応を行なった。所定時間の後に取り出し、全体を少量のメタノールを含むベンゼンに溶解して一夜放置後不溶の触媒残渣を遠心分離して除いた。溶液部分を多量のエーテル中に注入してポリマーを沈澱させた。生成ポリマーの粘度は35°Cの水溶液中でウベローデ型粘度計を使用して測定した。分子量の算出には Bailey らの式を用いた。

2.3. 実験結果と考察

各種の金属リン酸塩—有機金属化合物二元系触媒についてその活性ならびに生成ポリマーの分子量を検討した。なお、ジルコニウムリン酸塩は触媒活性が最も大きいものであるが、これについては焼成温度を変えた場合の測定も行なった。

2.3.1. 金属リン酸塩のみを触媒とした重合

はじめに、比較のため有機金属化合物を用いずリン酸塩単独を触媒とした場合の結果を第4表に示す。

バナジウムリン酸塩(500°C)はこの条件下では固体ポリマーが生成しなかった(以下括弧内数字は焼成温度を表わす)。

チタン、鉄、ジルコニウムの各リン酸塩では活性の差はあるがいずれも固体ポリマーが得られた。ジルコニウムリン酸塩(100)は高活性であるが生成ポリマーの分子量は小さい。これは触媒中に残存する水分が連鎖移動に関与したためと考えられる。焼成温度が900°Cの触媒を用いた場合、生成ポリマーの分子量は最大であった。これらの結果はすでに報告した結果と同じ傾向を示している。

2.3.2. 金属リン酸塩-ZnEt₂系触媒による重合

リン酸塩触媒にZnEt₂のベンゼン溶液を添加した場合の実験結果について述べる。室温で両成分を混合すると明らかに変化が認められたのはジルコニウムリン酸塩(100)の場合だけである。このときはかなり発熱が認められた。前述のようにジルコニウムリン酸塩(100)は焼成不充分のためかなり多量の吸着水または結合水を含んでおり、これがZnEt₂と反応するものと考えられる。一般にこの種のリン酸塩は、300°Cまでは焼成時間と共に著しい重量減少が観測されるが、500°Cではゆるやかでありそれ以上になると重量減少はほとんどなくなる。揮発分は一応水分と思われるから、500°C以上では含有水分はほとんどなく、有機金属化合物と容易に反応し得る不純物は含まれていないと考えてよい。100°C焼成物以外は両者を室温で混合しても外観的変化は認められないことはこの推論と一致する。さて、このような系に酸化エチレンを仕込み室温で24時間静置すると、ジルコニウムリン酸塩(100)を用いた場合のみはやや粘稠になるが他の場合はほとんど重合しない。そこで反応温度を100°Cにした場合の結果を第5表に示した。

第4表 金属リン酸塩のみを用いた酸化エチレンの重合
リン酸塩 0.1g, モノマー 1.5g
反応温度 100°C, 反応時間 6 hrs.

実験番号	触媒*		生成ポリマー		
			収率%	[η]	M × 10 ⁻⁴
86	チタンリン酸塩(500)		42.6	0.44	4.8
87	バナジウムリン酸塩(500)		—	—	—
88	リン酸鉄(500)		15.6	0.58	6.8
89	ジルコニウムリン酸塩(100)		58.2	0.10	0.8
91	〃(500)		41.2	0.56	6.5
93	〃(900)		14.3	0.87	11.0

* 括弧内は焼成温度、焼成時間はいずれも5時間

第5表 金属リン酸塩-ZnEt₂系触媒による酸化エチレンの重合
 リン酸塩 0.1g, ZnEt₂ 0.1g
 ベンゼン 1cc, モノマー 2.5g
 反応温度 100°C, 反応時間 6hrs.

実験番号	触媒系	生成ポリマー		
		収量(g)	[η]	M × 10 ⁻⁴
50	ZnEt ₂	0	—	—
51	チタンリン酸塩(500)-ZnEt ₂	2.0	4.6	84
53	バナジウムリン酸塩(500)ー〃	0	—	—
54	リン酸鉄(500)ー〃	2.39	3.4	58
55	ジルコニウムリン酸塩(100)	1.81	3.6	62
53	〃(500)ー〃	1.40	1.2	16
58	〃(700)ー〃	1.04	1.8	27

第6表 金属リン酸塩-CdEt₂系触媒による酸化エチレンの重合
 リン酸塩 0.1g, CdEt₂ 0.1g
 ベンゼン 1cc, モノマー 2.0g
 反応温度 60°C, 反応時間 6hrs.

実験番号	触媒系	生成ポリマー収量(g)
60	CdEt ₂	0
61	チタンリン酸塩(500)-CdEt ₂	0.15
63	バナジウムリン酸塩(500)ー〃	0
64	リン酸鉄(500)ー〃	0
65	ジルコニウムリン酸塩(100)ー〃	0
66	〃(300)ー〃	微量
67	〃(500)ー〃	>0.03
68	〃(700)ー〃	0.05
69	〃(900)ー〃	0.05

2.3.3. 金属リン酸塩-CdEt₂系触媒による重合

CdEt₂の場合を第6表に示した。CdEt₂は分解しやすいので反応温度は60°Cとした。

上表の結果によると CdEt₂を添加した場合には、ZnEt₂の場合のように反応促進効果は認められずリン酸塩単独の場合よりも悪い。チタンリン酸塩の場合に少量のポリマーを得たほかはごく僅かのポリマーしか得られなかった。ジルコニウムリン酸塩は一部 CdEt₂と反応して濁黄色となる。この傾向は低温焼成物ほど著しく、高温になる程黒くなる。これは CdEt₂の分解が起つたものと考えられる。ZnEt₂の場合は、100°C焼成物と組合せた場合に高活性触媒を得たが CdEt₂の場合は活性がない。この触媒系については反応温度を100°Cとして検討してみたが活性は極めて僅かしか増さない。これは CdEt₂によってリン酸塩の活性種が変質してしまったと考えられる。

2.3.4. 金属リン酸塩-BEts系触媒による重合

BEts添加の場合を第7表に示した。

BEtsと金属リン酸塩を混合しても発熱も外観上の変化もない。また、BEts単独では酸化エチレン重合能を有しない。リン酸塩-BEts系では、チタンリン酸塩の場合のみやや分子量が増大した程度であるが、バナジウム、鉄のリン酸塩には活性がない。ジルコニウムリン酸塩は、100°C焼成の場合を除けば、焼成温度とともに収量は漸減する。BEts添加によって特に促進効果の認められる。

第5表の結果からZnEt₂のみでは100°Cでも固体ポリマーは生成しないこと、および、二元系ではチタンリン酸塩(500)(-)ZnEt₂の系を用いた場合に特に高分子量のポリマーが得られることがわかる。その他の場合もバナジウムリン酸塩を用いた場合を除き顕著な効果が認められる。すなわち、リン酸塩のみの場合に比し重合物の収量は増加し生成ポリマーの分子量も増

大している。チタンリン酸塩のみの場合は一般に半固体ないしワックス状のポリマーが得られるが、ZnEt₂の添加によって活性が非常に改善された。リン酸鉄触媒についても同様である。ジルコニウムリン酸塩は焼成温度100°Cのものが高収量であるが、これは ZnEt₂-H₂O系触媒¹⁰⁾¹¹⁾の場合と同様に ZnEt₂の部分加水分解物が活性種となっているものと思われる。焼成温度が高いほど収量が低下しているが、分子量についての傾向ははっきりしていない。

第7表 金属リン酸塩-BEt₃系触媒による酸化エチレンの重合
 リン酸塩 0.1g, BEt₃ 0.1g
 ベンゼン 1cc, モノマー 2g
 反応温度 100°C, 反応時間 6hrs.

実験番号	触媒系	生成ポリマー		
		収量(g)	[η]	M × 10 ⁻⁴
5	BEt ₃	0	—	—
6	チタンリン酸塩(500)-BEt ₃	0.75	0.65	7.8
8	バナジウムリン酸塩(500)-〃	微量	—	—
9	リン酸鉄(500)-〃	微量	—	—
10	ジルコニウムリン酸塩(100)-〃	1.06	0.18	1.6
11	〃(300)-〃	1.30	0.20	1.8
7	〃(500)-〃	0.64	0.65	7.8
13	〃(700)-〃	0.38	0.29	2.9
	〃(900)-〃	0.07	0.36	3.8

第8表 金属リン酸塩-AlEt₃系触媒による酸化エチレンの重合
 リン酸塩 0.1g, AlEt₃ 0.1g
 ヘプタン 1cc, モノマー 1.5g
 反応温度 25~30°C, 反応時間 6hrs.

実験番号	触媒系	生成ポリマー		
		収量(g)	[η]	M × 10 ⁻⁴
15	AlEt ₃	微量	—	—
16	チタンリン酸塩(500)-AlEt ₃	0.54	0.46	5.1
17	バナジウムリン酸塩(500)-〃	0.06	1.5	22
18	リン酸鉄(500)-〃	0.11	0.60	7.1
19	ジルコニウムリン酸塩(100)-〃	0.32	0.47	5.2
20	〃(300)-〃	0.21	2.8	46
24	〃(500)-〃	0.15	2.6	42
22	〃(700)-〃	0.23	2.8	46
23	〃(900)-〃	0.18	2.7	44

上の温度で行なうと生成重合物の収量と分子量はほとんど変わらない。リン酸塩単独では室温で活性が小さい。したがってこの触媒系の活性はリン酸塩の触媒活性が改善されたというよりも、むしろ AlEt₃ との相互作用で生じた錯合体が活性種であると考えられる。すでに報告した如く¹²⁾, チタンリン酸塩-AlEt₃系, ジルコニウムリン酸塩-AlEt₃系触媒は良好なオレフィン重合触媒となり, この場合も両者の間に生成した錯合体が活性を有するものと考えられている。

2.3.6. 重合活性種に関する考察実験

まず以上のうち代表的な系としてジルコニウムリン酸塩-AlEt₃系を選び, 重合反応の活性部分について調べた。すなわち, 窒素気流中でジルコニウムリン酸塩と AlEt₃ を混合して暫時放置後, 遠心分離機を用いて溶液部と固体部に分離し, 両者にそれぞれ酸化エチレンを仕込んでその重合能を調べた。AlEt₃ は濃度が 1g/10cc のヘプタン溶液を使用した。なお固体部には, 同様の条件とするため溶媒としてヘプタン 1cc を加えた。また固体部に微量残存する AlEt₃ を除くため, 別に 1 回ヘプタン洗滌した場合についても実験した。結果を第 9 表に示す。

第 9 表の結果から, 溶液部は室温で重合能を示し混合系と同程度のポリマー収量が得られることが明らかになった。しかし生成物の分子量は混合系の場合より低下した。一方, 固体部は室温

められたものではなく, リン酸塩単独の場合と大差ない。鉄およびジルコニウムリン酸塩の場合は活性はむしろ低下している。

2.3.5. 金属リン酸塩-AlEt₃系触媒による重合

AlEt₃ を添加した場合の活性は他の場合に比べて大きく, 室温で充分活性がある。得られた結果を第 8 表に示した。

AlEt₃ のみでは触媒活性は弱く, 微量しかポリマーを生成しないが, チタン, バナジウム, 鉄, またはジルコニウムなどの各リン酸塩を組合せるとときには相当の活性を示した。この場合の特色はジルコニウムリン酸塩の焼成温度と反応生成物との関係である。100°C 焼成物は AlEt₃ とはげしく反応するが, これは含有水分との反応であろうと思われる。これにモノマーを加えた場合には重合速度は大きいが生成ポリマーの分子量は小さい。しかし焼成を 300°C 以

第9表 ジルコニウムリン酸塩-AlEt₃系の重合活性種の検討
 ジルコニウムリン酸塩 (500) 0.1g
 AlEt₃ 0.1g, ヘプタン 1cc
 モノマー 2.5g, 反応時間 6hrs.

実験番号	触媒系	反応温度 °C	生成ポリマー		
			収量(g)	[η]	M × 10 ⁻⁴
45	ジルコニウムリン酸塩-AlEt ₃ 混合系	室温	0.93	1.7	25
47	遠心分離溶液部	〃	0.74	0.68	8.3
46	〃 固体部	100	0.07	0.99	13
48	〃 固体部 (ヘプタン洗滌)	100	0.23	2.6	42

では6時間後にもほとんどポリマーが生成しない。そこで100°Cに反応温度を上げて重合を行なった。固体部を分離後1回ヘプタン洗滌した場合(実験番号48)の方が洗滌しなかった場合より収量、分子量ともに増大することを認めた。この結果室温での反応はほとんど溶液に活性があるが、ジルコニウムリン酸塩の存在によって分子量が上がること、また高温では固体のジルコニウムリン酸塩側に活性があり、洗滌して AlEt₃ 残渣を除いた方が活性は大きくなることがわかつた。他のジルコニウムリン酸塩—有機金属化合物系についても同様な方法で活性部分の検討を行なった。得られた結果を第10表にまとめた。

第10表 重合活性種の検討
 ジルコニウムリン酸塩 (500) 0.1g
 有機金属化合物 0.1g, 溶媒 1cc
 モノマー 2g, 反応時間 6hrs.

触媒系*	室温			100°C		
	混合物	液部	固体部	混合物	液部	固体部
ジルコニウムリン酸塩 (500)			trace			++
〃 -LiBu (B)	+	+	—	—		
〃 -MgEt ₂ (E)	++	++	trace	++	++	++
〃 -ZnEt ₂ (B)	—	—	trace	++	+	++
〃 -CdEt ₂ (B)	—	—	—	trace	—	+
〃 -BEt ₃ (B)	—	—	—	++	—	++
〃 -AlEt ₃ (H)	++	++	—			++

* (B) : ベンゼン溶液, (E) : エーテル溶液, (H) : ヘプタン溶液

表中、活性の表示はジルコニウムリン酸塩単独で100°Cで重合させた場合を++と表わし、他の場合について定性的比較を示す。—は全く固体ポリマーが生成しなかった場合である。すでに述べた系の他に、LiBu, MgEt₂ を添加した場合も付け加えた。両者ともに室温ですでに活性が認められた。ことに MgEt₂ の場合は高活性である。これらの場合も室温では溶液部に活性があり、その点は AlEt₃ の場合と類似する。しかし混合物の場合の方が高活性である。ZnEt₂, CdEt₂, BEt₃ の点は AlEt₃ の場合と類似する。しかし混合物の場合の方が高活性である。ZnEt₂, CdEt₂, BEt₃ の場合を加えた系では、高温における活性はむしろ固体部分にある。固体部分の活性は、ZnEt₂ の場合は改善されているが BEt₃ ではほとんど変らず、CdEt₂ の場合には活性は低下していることが認められた。

2.3.7. 有機金属化合物の作用についての考察

以上述べたように、金属リン酸塩—有機金属化合物二成分系触媒の重合活性は用いた有機金属化合物の種類によって著しく異なる。したがって有機金属化合物の作用機構も個々の場合について

て異なるものと思われる。 LiBu , MgEt_2 , AlEt_3 等比較的反応性の高い化合物では、金属リン酸塩との二成分系が室温で活性を有する。なお MgEt_2 ではそれ自身室温で活性がある。この点については項をあらためて述べる。またこれらでは、室温での活性はほとんど溶液部分に存在する。したがってその活性は両成分の間の反応で生成した溶媒可溶の物質であろうと考えられる。金属リン酸塩は焼成後は通常水や有機溶媒には不溶であるから、金属リン酸塩の表面上の反応、たとえば結合水、またはリン酸基との反応で生成した物質であろう。金属リン酸塩上のこれの反応性基は金属リン酸塩自身の触媒活性と密接に関連しているものと思われる。有機金属化合物で処理した金属リン酸塩(固体部分)が処理しなかった場合に比べて高分子量体が得られるのは、生長または停止活性点の変化に基づくものであろう。さて BEt_3 , ZnEt_2 , CdEt_2 ではそれ自身は100°C でも活性をもたず、また金属リン酸塩との組合せ系でも室温での活性はほとんどない。これらの物質は LiBu , MgEt_2 , AlEt_3 と比べて一般に化学反応性が劣る。重合温度が 100°C ではその活性は固体部にあり、溶液の活性はほとんどない。したがって有機金属化合物の作用は、金属リン酸塩上の活性種の変化のみに役立っていると考えられる。 BEt_3 はあまり変化を与えないが CdEt_2 は失活せしめる。このような有機金属化合物間の作用の相違は、還元剤としての能力や熱安定性(ラジカル分解性)、配位能力(電子受容体としての性質)等の本質的な相違に基因するものである。したがって、金属リン酸塩との相互作用も当然異なる筈である。すなわち、次の三つに大別できる。①両者が結合して活性錯合体を形成する場合、②相互の反応で別の活性種を形成する場合、③反応して全く不活性な物質に変化する場合が考えられる。オレフィン重合活性は①の場合と考えられるが酸化エチレンの重合では、以上述べたように、①または②の場合が関係していると思われる。

3. 有機マグネシウム化合物物触媒による酸化エチレンの高重合反応

3.1. 緒言

酸化オレフィン類の高重合触媒としては Pruitt, Baggett 触媒(塩化鉄(III)ープロピレンオキシド錯化合物)および有機金属化合物を一成分とした触媒系が知られている。たとえば古川ら¹³⁾¹⁴⁾ のジエチル亜鉛ー水またはアルコール系、Colclough ら¹⁵⁾ のトリメチルアルミニウムー水系等がある。また三成分系としては Vandenberg ら¹⁶⁾ のトリエチルアルミニウムー水ーアセトン系があり、いずれもかなりの高重合体が得られることが知られている。また金属アルコキシドを主体とする触媒も知られている。しかし酸化エチレンの重合反応は再現性が悪く、ポリマーの〔 n 〕も比較的小さい場合が多い。一方周知のように、周期律表第II族典型元素の酸化物、炭酸塩¹⁷⁾ 等が高重合体生成に特に有効であることが知られている。従来有機金属化合物または金属アルコキシド触媒として、ナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウムの化合物に関する研究は多いが第II族典型元素化合物についての研究は少ない。本報においては、有機マグネシウム化合物触媒による酸化エチレンの重合反応の研究結果について述べる。

3.2. 実験の部

3.2.1. 試薬

酸化エチレンおよび酸化プロピレンは市販品を水素化カルシウム上で乾燥し、蒸留して用いた。

n -ブチルリチウム(LiBu)、ジエチル亜鉛(ZnEt_2)、ジエチルカドミウム(CdEt_2)、トリエチルホウ素(BEt_3)の調製は常法に従った。またトリエチルアルミニウム(AlEt_3)は住友化学工業(株)製のものをそのまま使用した。また各種の有機マグネシウム化合物は次の方法により調製した。 MgR_2 の調製; Rとしてメチル、エチル、 n -プロピル、 i -ブチル、 n -ブチル、フ

エニルの7種を合成した。すなわち、それぞれのハロゲン化物からグリニヤー試薬(RMgX)を調製し、これに等モルまたはそれ以上のジオキサンを加えてマグネシウムハライド MgX_2 をジオキサン付加物として沈澱させる。エーテル溶液部分を分離し、濃縮して MgR_2 を得た。減圧下80°Cに加温し、残存するエーテルおよびジオキサンを十分に除いて用いた。

MgR_2 配位錯合体の調製；通常の方法でジアルキル水銀を調製し、蒸留精製する。これに配位させるべき資質(ジオキサン、テトラヒドロフラン等)を加え、更に当量よりやや過剰の金属マグネシウムを加えて徐々に加熱し、緩やかに反応させる。反応終了後温時ただちに液部を分離した。冷却すると結晶状物質が析出する。ヘプタンで2回洗って未反応または過剰の配位剤およびジアルキル水銀を除いて使用した。なお以上の調製は全て窒素気流下で行なった。エーテル、ヘプタン、ベンゼン等の溶媒はいずれも常法により精製し、ナトリウム上で乾燥後蒸留して使用した。

3.2.2. 実験方法

酸化エチレンの重合；内径18mmの試験管をのばしてつくったガラスアンプル中に乾燥窒素気流下で触媒および必要ならば溶媒を仕込む。これに精製酸化エチレンを蒸留法で仕込み、封管する。所定温度の恒温槽中に浸し、静置または全体を回転させて反応を行なった。所定時間後開封し、内容物を少量のメタノールおよびエタノールアミン(安定剤)を含むベンゼンに溶解する。これを多量のエーテル中に注入してポリマーを析出させる。析出ポリマーは分離し、乾燥後物性測定に供した。

酸化プロピレンの重合；封管中で静置または回転下で酸化エチレンの場合と同様に実験した。内容物はベンゼン溶液として後、希塩酸を加えて触媒残分を除く。ベンゼン溶液部分を無水炭酸カリウムで乾燥し、更にベンゼンを留去してポリマーを分離した。生成物は熱アセトンにとかした後、-30°Cに冷却して不溶部と可溶部に分別した。

3.2.3. 粘度測定

酸化エチレンの重合体は35°Cの水溶媒で、酸化プロピレンの重合体は35°Cのベンゼン溶媒で、いずれもウベローデ型粘度計を用いて測定した。

3.3. 実験結果と考察

はじめに比較のため各種有機金属化合物を触媒とした場合について調べ、次に有機マグネシウム化合物の場合について検討した。

3.3.1. 有機金属化合物を触媒とした酸化エチレンの重合

各種の有機金属化合物を触媒とした酸化エチレンの重合が研究されているが、有機金属化合物

第11表 各種有機金属化合物触媒の酸化エチレンの重合活性
(触媒量 0.1g)

実験番号	触媒	モノマー量(g)	反応温度(°C)	反応時間(hr)	生成ポリマー	
					収率(%)	[η]
130	LiBu	1.6	15	24	Ca 5	—
115	MgEt ₂	0.85	15	24	47	12.7
152	EtMgBr (E)	2.0	15	48	9	1.9
50	ZnEt ₂ (B)	2.5	100	6	0	—
60	CdEt ₂ (B)	2.0	60	6	0	—
5	BEt ₃ (B)	2.0	100	6	0	—
15	AlEt ₃ (H)	1.5	30	6	tcace	—
187	HgEt ₂	2.0	35	7	—	—

(E)：エーテル溶液 (B)：ベンゼン溶液 (H)：ヘプタン溶液

のみで高重合体を得たという報告はほとんどない。Borrows, Stewart¹⁾により、酸化エチレンの場合、Al, Zn, Mg のアルキル化合物を用いて $[\eta]=2\sim3$ 程度のポリマーが得られているようである。また Price らはトライソブチルアルミニウムを用いて $[\eta]=1.75$ のポリマーを得ている。著者らは総括的な知見を得るため、一連の有機金属化合物を触媒として適当な実験条件下で重合を行ないその触媒能を比較した。実験結果を第11表に示す。

この結果から周期律表 I, II 族典型元素の有機金属化合物は単独で重合開始能を有するが、II 族遷移金属 (Zn, Cd, Hg) III 族典型元素 (B, Al) の有機金属化合物は上の実験条件では単独ではなくとんと触媒能をもたないことがわかる。これから、金属一炭素結合の分極率との関連が考えられる。Strohmeier¹⁷⁾が電子供給性溶媒中で双極子能率を測定した結果によれば、



の順であった。 MgR_2 のイオン性が非常に大きいことがわかる。いずれにしても Mg 化合物の場合のみ好収率でしかも高重合体が得られることは特異な結果であり、Zn, Cd, Al, Hg 等の場合と比較して金属一炭素結合の分極率が大であるということ、更に MgR_2 が特に会合性が強いこととも関連しているかも知れない。マグネシウムアルキルまたはマグネシウムアルコキシドが酸化エチレンの重合に用いられた例を文献に求めると次のような場合が代表的である。

触 媒	反 応 条 件	収 率 (%)	$[\eta]$	文 献
$\text{Mg}(\text{O-t-Bu})_3$	107°C 17hr	9	2~3	2)
MgEt_2	110°C 65hr	45	?	1)
EtMgBr	20°C 20hr	2	9.5	13)
EtMgBr —アルミナ	20°C 20hr	29	3.4	13)
MgEt_2 —水—アセチルアセトン	—	—	—	16)

Borrows らの MgEt_2 を用いた例は、触媒種としては著者らの場合と同様であるが実験条件が異なる。古川らはグリニヤー試薬を用いて高重合体を得ているが収率は低い。Vandenberg の触媒は主に AlEt_3 —水—アセチルアセトンが代表的であり、 MgEt_2 の場合の実験例はないが、 AlEt_3 の時には $[\eta]=10$ 以上の高重合体が得られることを別の特許¹⁸⁾ で示している。本研究において MgR_2 に活性水素を有する化合物を加えず、かつ低温で反応を行なうことにより、 MgR_2 を本質的に変えてしまうことなくエポキシド重合触媒として有効に働くかせようとした。第11表の例のように Borrows らよりはるかに緩やかな条件で、しかも短時間で収率よく $[\eta]$ の非常に大きなポリマーを得ることができた。

3.3.2. 有機マグネシウム化合物触媒による酸化エチレンの重合

第12表 各種ジアルキルおよびジアリルマグネシウム触媒による酸化エチレンの重合 (反応温度 35°C, 反応時間 8hr)

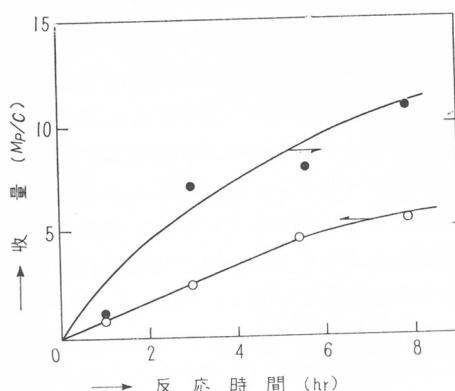
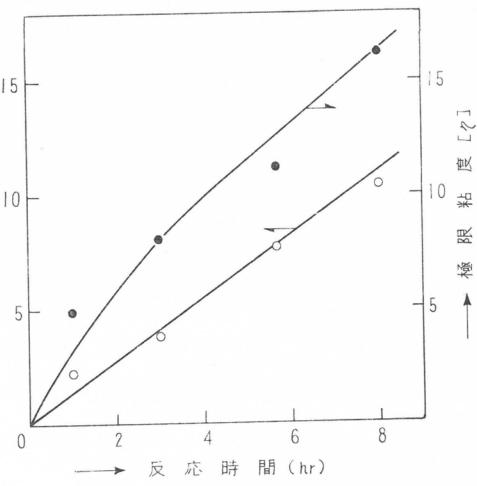
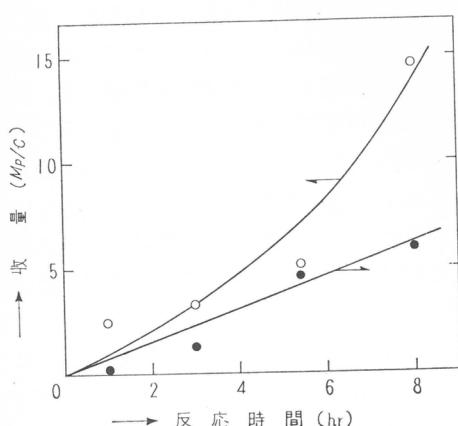
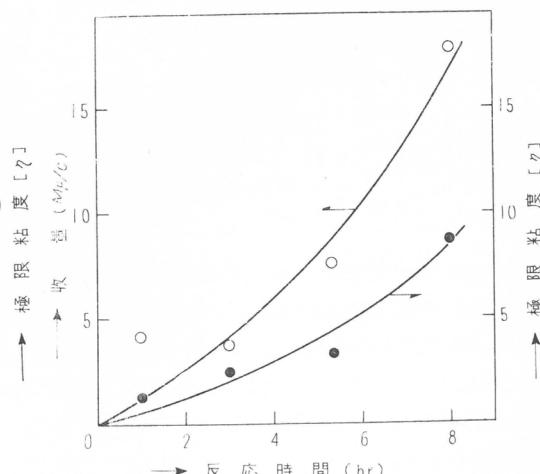
実験番号	触 媒		モノマー 仕込み量 (g)	生成ポリマー	
	種 類	量 (g)		収 率 (%)	$[\eta]$
221	$\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$	0.046	1.82	13.5	10.8
222	$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0.166	4.30	23.2	16.3
223	$\text{Mg}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$	0.110	2.13	25.8	5.5
224	$\text{Mg}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$	0.106	2.05	46.2	9.0
225	$\text{Mg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$	0.123	1.90	30.2	13.8
226	$\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$	0.169	2.02	25.2	0.7
227	$\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	0.174	2.09	15.7	1.3

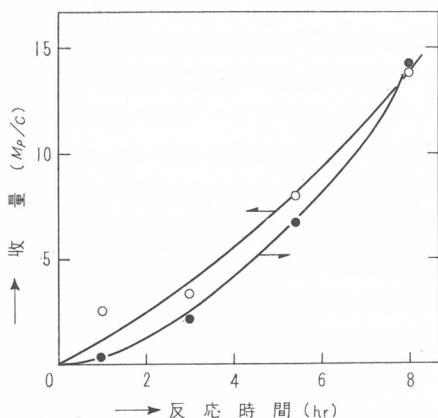
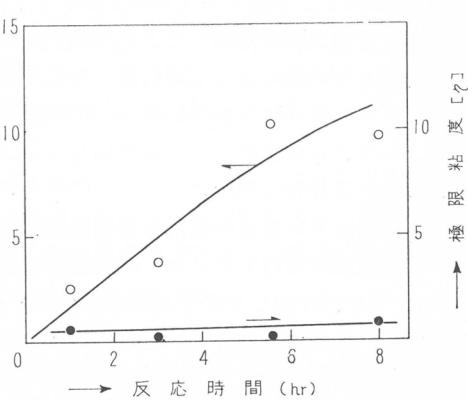
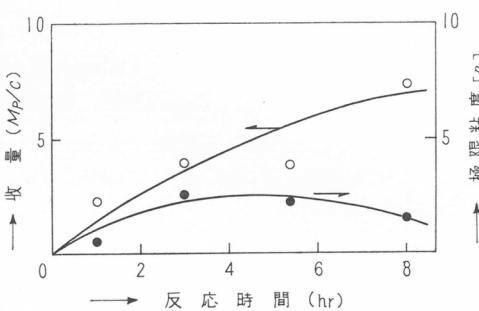
3.3.2.1. 各種アルキルおよびシアリルマグネシウム触媒の酸化エチレン重合特性；

一般に有機金属の性質、たとえば熱安定性、溶解性、化学反応性等は金属と結合している有機基の性質とその数によって異なる。そこで有機基の種類を変えて重合におよぼす効果を調べた。有機マグネシウム化合物(MgR_2)の有機基 R がメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチルおよびフェニルの場合について重合を行ない、その触媒効果を調べた。得られた実験結果を第12表に示す。

触媒は固体であるため微量を正確に秤取し難いので、触媒とモノマーのモル比が 1:60 になるように触媒量に応じてモノマーの仕込量を調節した。有機基の種類によって重合収率および生成ポリマーの $[\eta]$ にかなりの差が認められる。この点をより明確にするため、上記各触媒について反応時間～重合物収量および反応時間～生成ポリマーの標限粘度の関係を検討した。第 7～13 図に各場合の結果を示す。(反応温度は 35°C である)

収量は単位触媒モル当り重合したモノマーのモル数(M_p/c)で表わした。 $Mg(CH_3)_2$, $Mg(C_2H_5)_2$, $Mg(n-C_3H_7)_2$ の場合には収量、極限粘度とともに反応時間に比例してほぼ直線的に増大する。 $Mg(i-C_4H_9)_2$

第7図 $Mg(CH_3)_2$ 触媒による酸化エチレンの重合第8図 $Mg(C_2H_5)_2$ 触媒による酸化エチレンの重合第9図 $Mg(n-C_3H_7)_2$ 触媒による酸化エチレンの重合第10図 $Mg(i-C_4H_9)_2$ 触媒による酸化エチレンの重合

第11図 $Mg(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ 触媒による酸化エチレンの重合第12図 $(Mg(i\text{-C}_4\text{H}_9))_2$ 触媒による酸化エチレンの重合第13図 $Mg(C_6H_5)_2$ 触媒による酸化エチレンの重合第13表 MgR_2 の触媒活性の比較
(反応温度 35°C, 反応時間 8hr)

R	重合速度 $M_p/C/\text{hr}$	有効度 P/C	site の活性度
CH_3	0.73	1.1×10^{-4}	1
C_2H_5	1.20	1.1	1.65
$n\text{-C}_3H_7$	1.33	4.5	0.44
$i\text{-C}_3H_7$	2.38	4.4	0.79
$n\text{-C}_4H_9$	1.56	1.8	1.31
$i\text{-C}_6H_5$	1.30	—	—
C_6H_5	0.81	—	—

触媒 1mol 当り生成ポリマーのモル数すなわち活性点当りの活性を $Mg(CH_3)_2$ の場合を 1 として比較した。ただし分子量が時間に比例しない $Mg(i\text{-C}_4H_9)_2$, $Mg(C_6H_5)_2$ の場合は除外した。

重合速度は $i\text{-C}_3H_7 > n\text{-C}_4H_9 > n\text{-C}_3H_7 > i\text{-C}_4H_9$, $C_2H_5 > C_6H_5 > CH_3$ の順になっている。これは C_6H_5 を除けばほとんど分極効果の順になっている。しかし相互の差は非常に小さい。また有効度すなわち P/C モル比が極めて小さいことは注目すべきである。活性点自身の活性は相互の差が更に小さく、マグネシウムに結合した有機基が異なっても活性種は同じであろうと推測できる。

3.3.2.2. ジエチルマグネシウムの配位錯合体による重合

$Mg(i\text{-C}_3H_7)_2$, $Mg(n\text{-C}_4H_9)_2$ の場合もデータのばらつきがあるがやはり同様の傾向が認められる。 $Mg(i\text{-C}_4H_9)_2$ では収量は時間とともに増大するが、生成ポリマーの極限粘度は時間によりほとんど変らず、しかもその値は他の場合と比較して著しく小さい。 $Mg(C_6H_5)_2$ の場合も収量は時間とともに増大しているが、その増大速度は他の場合より小さい。また極限粘度は 3 時間位までは増大しているが、以後むしろやや減少する傾向が認められた。これらの結果からこの反応はほぼ逐次重合反応型であると思われるが、 $Mg(i\text{-C}_4H_9)_2$ では連鎖移動が起こりやすく、また $Mg(C_6H_5)_2$ では反応の後期で連鎖切断が起こりやすい状態であると思われる。有機基を変えた場合の触媒活性の比較を第13表に示す。重合収量は反応時間に比例するとして 8 時間までの平均重合速度をとて活性を比較した。反応が逐次重合反応であると仮定し、重合物の分子量も時間に比例するとして触媒の有効度および活性点の活性度の比較を行なった。有効度は P/C で表わした。また活性点の活性度は、単位活性点当りの活性を $Mg(CH_3)_2$ の場合を 1 として比較した。

ただし分子量が時間に比例しない

ジアルキルマグネシウム類は、活性水素を持たないOまたはNを含む極性化合物と配位錯合体を形成することが知られている。ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランの配位錯合体を用いた場合の実験結果を第14表に示す。

第14表 ジエチルマグネシウムの配位錯合体を触媒とした重合

実験番号	触媒		モノマー仕込量(g)	反応時間(hr)	生成ポリマー		
	種類	量(g)			収率(%)	M_p/C	[η]
186	$Mg(C_2H_5)_2$ ・エチルエーテル(E)	0.1	1.6	7	20.6	11.7	11.3
190a	$Mg(C_2H_5)_2$ ・ジオキサン	0.1	1.7	7	33.5	33.4	10.9
190b	$Mg(C_2H_5)_2$ ・ジオキサン(E)	0.1	2.0	7	11.0	12.9	8.0
195	$Mg(C_2H_5)_2$ ・テトラヒドロフラン	0.1	1.8	1	8.3	7.7	6.5

ジエチルエーテルとの付加物は、融点が0°C附近にあり室温では分解してエーテルが離れるが、エーテル溶液中では比較的安定に存在しているものと思われる。まだジオキサンとの付加物はかなり安定で結晶として存在する。減圧下で加熱すれば容易にジオキサンを放出する。テトラヒドロフランとの付加物は過剰のテトラヒドロフランを除き結晶として安定に取り出すのは困難で、テトラヒドロフランを放出しやすい。活性を比較するため M_p/c の値を表中に示した。実験結果によるとエーテル付加体の活性は $Mg(C_2H_5)_2$ の単独のそれとあまり変わらないが、ジオキサン、テトラヒドロフランの付加物を用いた場合は活性増大の傾向が認められる。ただし190bに示した様にエーテル溶液を用いると、活性は $Mg(C_2H_5)_2$ のみの場合と変わらない。いずれの場合も高重合体が得られる。

3.3.3. ジアルキルマグネシウムを触媒とした酸化プロピレンの重合

ジアルキルマグネシウムを触媒とした酸化プロピレンの重合例を第15表に示した。

第15表 ジアルキルマグネシウムを触媒とした酸化プロピレン重合

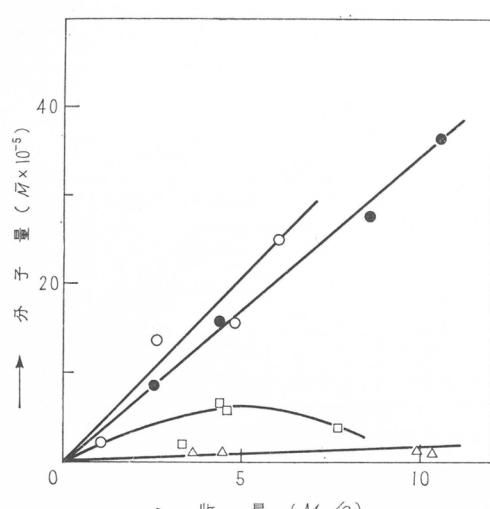
実験番号	触媒		モノマー量(g)	反応時間(日)	反応温度(°C)	ポリマ収量(g)	冷アセト ン不溶部		冷アセトン 可溶部[η]
	種類	量(g)					%	[η]	
KSO-1004	$Mg(C_2H_5)_2$ ・ジオキサン	0.15	8.1	5	0	0.07	49	9.1	1.36
PO-1	$Mg(C_2H_5)_2$ (E)	0.1	0.9	15	15	0.18	36	4.6	
PO.2	$Mg(C_2H_5)_2$	0.1	3.9	0.4	35	0.23	43	1.67	0.96
PO.3	$Mg(C_2H_5)_2$	0.1	3.9	0.4	50	0.33	30	2.74	1.19
PO.4	$Mg(C_2H_5)_2$	0.15	3.9	14	18	2.5	未分別試料[η]=17.5		
PO.5	$Mg-n-(C_4H_9)_2$	0.15	3.9	14	18	2.0	η =7.2		
PO.6	$Mg-i-(C_3H_7)_2$	0.15	3.9	14	18	2.8	η =6.1		
PO.7	$Mg(C_2H_5)_2$	0.15	3.9	2	35	2.1	η =11.0		

酸化エチレンの場合よりかなり重合速度は小さい。しかしこの場合も極限粘度の極めて大きなポリマーが得られた。ことに冷アセトン不溶部分の含量が大きい。この部分は赤外吸収スペクトルより高結晶性であることが確認できた。また時間を長くする程、収量、[η]ともに増大する傾向が認められ、反応は酸化エチレンの場合と同様、逐次重合型であると考えられる。

3.3.4. 重合機構

$Mg(CH_3)_2$, $Mg(C_2H_5)_2$, $Mg(i-C_4H_9)_2$, および $Mg(C_6H_5)_2$ を触媒とした酸化エチレンの重合について、収量(M_p/C)と生成ポリマーの分子量の関係を第14図にプロットした。なお分子

量の算出には Bailey らの式を用いた。



第14図 収量と分子量の関係
触媒 ○ ; Mg(CH₃)₂, □ ; Mg(C₆H₅)₂
● ; Mg(C₂H₅)₂, △ ; Mg(i-C₄H₉)₂

づくものであると考えられる。しかし本触媒で考えられる不純物としてはハロゲン化マグネシウムがあるが、これは単独では活性を有さないことが実験的に確かめられた。MgR₂はBeR₂の場合と同様、通常会合していると考えられており、その会合度は不明であるが、かなり大きいものと考えられる。Mgについている有機基はその分極効果によりMg-C結合のイオン性を変えるばかりでなく、その立体効果により大きく会合状態が変わるものと考えられる。Braunら¹⁹⁾がアルキルリチウムを触媒にしてスチレンを重合させた結果によれば、直鎖状のn-ブチルリチウムでは立体特異性ポリマーを生成するが、分枝した置換基をもつt-ブチルリチウム等では触媒活性はn-ブチルリチウムの場合より遙かに良いが非晶性ポリマーしか生じない。これは触媒の会合が立体特異性重合に重要であることを示すと報じている。著者らの酸化プロピレンの重合で結晶性ポリマーが生成したことにはおそらく会合による立体規制が関係していると思われる。また酸化エチレンの重合の場合、Mg(i-C₄H₉)₂、Mg(C₆H₅)₂等が異常な結果を示しているのはやはり有機基の立体効果と会合状態が関与していると考えられる。また重合は次の過程で進むものと思われる。

- (1) 会合状態のMgR₂に酸化エチレンのOが配位する。
 - (2) Rが酸化エチレンのC^{δ+}を攻撃して開環せしめ、R-CH₂CH₂OMg結合が生成する。
 - (3) 更にMgに配位した酸化エチレンにRCH₂CH₂O⁻が攻撃して生長する。
- (2)の反応は起こりやすいが生成したRCH₂CH₂OMg結合が全て生長能力を有するわけではないことは触媒の有効度が非常に小さいという実験事実から明らかである。Mg-R結合が全てRCH₂CH₂OMgになるのでなく、一部残存して有効活性種の形成に寄与していると思われる。停止または連鎖移動はあまり起こらず重合収量、ポリマーの分子量は時間とともに増大する。しかし重合進行とともに触媒中に残存しているMg-R結合が反応して行くので触媒の会合状態や活性も長時間では次第に変化する可能性がある。

この図からMg(CH₃)₂、Mg(C₆H₅)₂の場合、本実験条件下ではほとんど比例関係があることがわかる。これは反応中連鎖移動または連鎖停止反応は起こらず、活性点の数も変化していないことを表わしており、このことは明らかに逐次重合反応であることを示している。一方Mg(i-C₄H₉)₂では、収量が増しても得られるポリマーの分子量は変わらない。これは連鎖移動が頻繁に起こったものと思われる。Mg(C₂H₅)₂の場合、収量とともに分子量も増すが、ある点からむしろ減少している。これはポリマー鎖の切断が起こったか、または後で生成するポリマーの分子量が初期のものより小さいためだろうと思われる。第13表で示したように、触媒1mol当たり生成したポリマーは僅かに10⁻³~10⁻⁴mol程度にすぎない。これは触媒が高会合状態にあるためか、または活性点が微量含有された不純物に基

4. ジエチルマグネシウム触媒による酸化エチレン高重合反応の速度論的研究

4.1. 緒言

著者らは以前から金属リン酸塩によるエポキシド化合物の開環重合反応に関する研究を行なっている。その研究中、ジアルキルマグネシウム化合物(以下 MgR_2 と略称する)が単独で特に酸化エチレンの重合反応に有効な触媒となり、再現性よく容易に極限粘度 10 以上のポリマーを与えることを見出した。著者らはすでに MgR_2 のアルキル基による触媒特性の差異、および MgR_2 とそのジオキサンート、エーテラート等の触媒活性の差異について報告した。本報では酸化エチレンの重合反応に特に有効であるジエチルマグネシウム(以下 $MgEt_2$ と略称する)を触媒とした場合の速度論的研究結果について報告する。

4.2. 実験装置および方法

$MgEt_2$ は常法によりグリニヤー溶液にジオキサンを加えて分離する方法を用いて合成した。酸化エチレンは市販品をカセイカリ管を通して蒸留した後、さらに水素化カルシウムで乾燥して用いた。重合容器は内径 18mm の硬質試験管製のアンプルを用いた。これを窒素気流下で一定量の $MgEt_2$ を仕込み、ドライアイスで冷却後減圧し、酸化エチレンを蒸留法で仕込んだ。これを窒素気流下で封管し、内径 21mm の小型オートクレーブ中に入れ、酸化エチレンを外にも少量添加して内圧によるアンプルの破裂を防いだ。この小型オートクレーブを一定速度(3 rpm)で回転させ、恒温槽中で所定温度に保った。一定時間後に反応溶液を取り出し、全生成物をメタノールで処理してから真空乾燥器に入れて十分乾燥した。この重量を秤量して、この値から触媒量に相当する値(仕込んだ $MgEt_2$ はすべて $Mg(OH)_2$ になるものとして)を差引いてポリマーの生成量とした。ポリマーの粘度は 35°C の水溶液の粘度をオストワルド粘度計を用いて測定した。分子量は Bailey らの式を用いて算出した。

4.3. 実験結果

上記の方法で得られた結果を第16表に示す。

第16表 実験結果

実験番号	$MgEt_2$ (g)	酸化エチレン $MgEt_2$ (g/g)	重合温度 (°C)	重合時間 (hr)	単位触媒当りの ポリマー収量 (g/g)	分子量 $\times 10^5$
5	0.072	17	40	1.0	0.89	11.0
8	0.065	17	40	1.0	0.83	5.4
2	0.101	17	40	1.0	1.13	12.0
1	0.094	17	40	2.0	2.14	31.2
7	0.103	17	40	2.0	2.00	30.2
76	0.075	42.5	40	1.0	1.09	14.5
12	0.059	85	40	3.0	3.56	18.6
10	0.081	85	40	8.0	11.6	36.7
60	0.065	25.5	70	2.0	6.28	19.1
61	0.050	25.5	70	6.0	10.4	17.2
59	0.058	42.5	70	2.0	9.31	23.2
57	0.049	42.5	70	4.0	11.6	23.9
56	0.049	42.5	70	6.0	13.5	16.2
47	0.081	42.5	70	10.0	15.0	19.1
58	0.054	42.5	70	15.0	16.4	15.7
23	0.103	85	70	1.0	5.22	31.9
26	0.084	85	70	1.33	5.72	33.9

22	0.097	85	70	2.0	8.88	40.6
46	0.077	85	70	5.0	25.6	30.9
44	0.077	85	70	10.0	31.0	26.4
45	0.104	85	70	15.0	32.3	26.4
42	0.059	85	70	20.0	34.0	21.9
43	0.098	85	70	25.0	34.8	25.2
52	0.050	128	70	15.0	35.5	27.4
54	0.074	128	70	20.0	34.7	26.9
53	0.047	128	70	39.0	42.5	28.9
55	0.052	128	70	39.0	38.3	25.4
17	0.093	85	85	0.6	4.27	29.4
21	0.116	85	85	0.75	8.41	28.9
16	0.084	85	85	0.89	15.7	26.9
67	0.049	85	85	6.0	19.1	17.4
72	0.061	85	85	6.0	17.3	20.9
66	0.060	85	85	11.0	20.2	11.9
71	0.055	85	85	13.0	25.0	15.1
25	0.104	85	100	0.2	2.32	19.1
19	0.105	85	100	0.3	5.88	21.4
29	0.075	85	100	0.4	11.5	17.8
14	0.085	85	100	1.0	9.94	17.0
34	0.075	85	100	1.0	11.2	19.5
35	0.070	85	100	2.0	13.7	10.8
40	0.079	85	100	3.0	11.7	11.5
33	0.078	85	100	5.0	12.8	12.3
117	0.061	97	70	7.0	35.4	20.2
115	0.068	87	70	7.0	30.5	24.6
114	0.107	56	70	7.0	18.2	23.2
112	0.114	52	70	7.0	22.7	15.3

系の組成変化による体積変化を無視し、触媒量を $[C]$ (mol/l), 開環モノマー量すなわちポリマー生成量(または収量)を $[P]$ (mol/l) で表わし, $[P]/[C]$ と重合時間の関係を第15図に示す。第15図の結果から, $[P]/[C]$ が重合時間(t)に比例する部分では、この両者の関係は次式で表現できる。

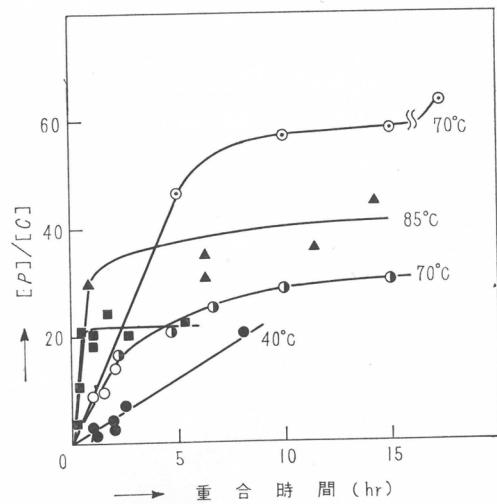
$$\text{または } \frac{d[P]}{dt} = k_p [C] \quad \left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right. \quad (5)^{*1}$$

式(5)に実験結果を代入して得られたモノマー消費速度定数 k_p の値を第17表に示す。

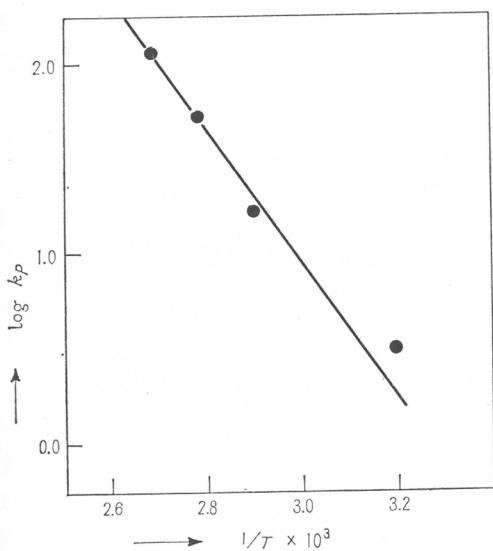
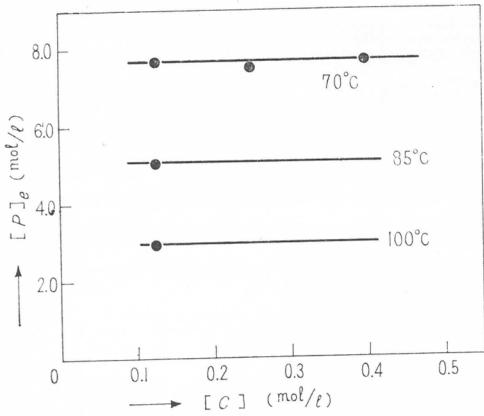
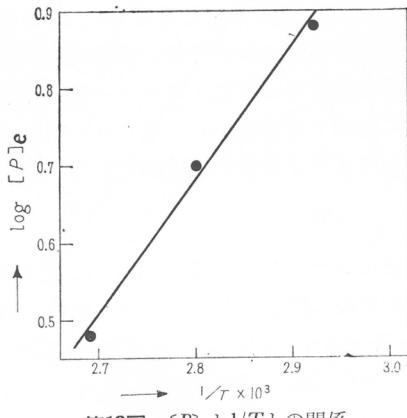
第17表 k_p (mol./mol.-MgEt₂•hr)

重合温度(°C)	100	85	70	40
k_p	102	52	10.6	3.0

次に $\log k_p$ と $1/T$ の関係を図示すると第16

第15図 $[P]/[C]$ と重合時間との関係

◎▲■ : $[C] = 0.121$ (mol/l)
 ● : $[C] = 0.242$ (mol/l)
 ● : $[C] = 0.12 \times 0.607$ (mol/l)

第16図 k_p と $1/T$ の関係第17図 $[P]_e$ と $[C]$ の関係第18図 $[P]_e$ と $1/T$ の関係

図のようになり、 k_p は式(6)で表わされる。

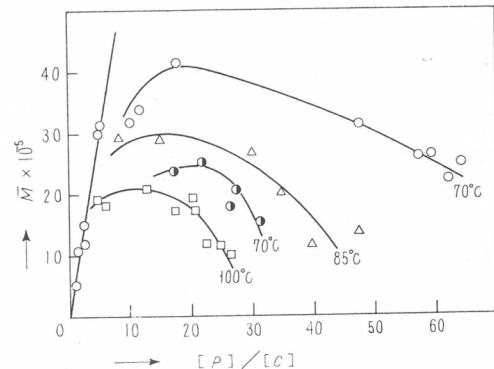
$$k_p = 2.08 \times 10^{11} \exp(-15.8 \times 10^3 / RT) \quad (6)$$

式(6)からモノマー消費速度、すなわち重合反応速度の見掛けの活性化エネルギーとして 15.8 Kcal/mol を得る。

次にポリマーの生成量がある値以上になると、系内に未反応のモノマーが多量に残っているにもかかわらず重合反応速度は徐々に減少する。重合反応速度が初期速度の 2~5% になったときのポリマー生成量を $[P]_e$ とし、 $[P]_e$ と $[C]$ を図示すると第17図のようになる。すなわち、 $[P]_e$ は $[C]$ に無関係に一定である。 $\log [P]_e$ と $1/T$ の間には第18図のような直線関係があり、 $[P]_e$ は次式で表わされる。

$$[P]_e = 32.0 \times 10^{-6} \exp(8.47 \times 10^4 / RT) \quad (7)$$

重合速度がポリマー生成量の増加と共に減少すること、および、 $[P]_e$ が重合温度の高い程小さいこと等については後で述べるが、ポリマー鎖の切断反応に伴って触媒の失活が起こるものと推論される。すなわち、分子量はポリマー生成量と関係がある。これらの結果を第19図に示

第19図 M と $[P]/[C]$ の関係

- △□ : $[C] = 0.121 \text{ (mol/l)}$
- : $[C] = 0.242 \text{ (mol/l)}$
- : $[C] = 0.121 \sim 0.607 \text{ (mol/l)}$

第18表 $\bar{M}_{max} \times 10^{-5}$

$[C] \text{ (mol/l)}$	重合温度°C		
	70	85	100
0.404	19.1	—	—
0.242	23.9	—	—
0.121	40.6	29.4	21.4

す。重合初期においては、分子量は重合温度および $[C]$ に関係なく $[P]/[C]$ に比例して増加し、ポリマー生成量がある値以上(重合率5~10%)になると減少する。重合温度が高いほど、 $[C]$ が大きいほど分子量の低下は大きい。また第18表に示すように、重合温度が低いほど、 $[C]$ が小さいほど分子量の最大値は大きい。

4.4. 考察

以上の実験結果について、ポリマー生成量と分子量の関係、重合反応速度、ポリマー鎖の切断反応速度ならびにこれらの諸反応の機構等に関する考察を行なう。

4.4.1. ポリマー生成量と分子量の関係

一般にラジカル重合反応およびイオン重合反応においてはポリマーの数平均重合度は次式で表わされる¹⁾。

$$P = \frac{R_p}{R_{tm} + R_{ts} + R_t} \quad (8)$$

式(8)において、 R_p はモノマーの消費速度すなわち重合鎖の生長反応速度を、 R_{tm} , R_{ts} はそれぞれ生長鎖の活性点がモノマーへ、あるいはモノマーやポリマー以外の物質(溶液重合においては溶媒等)へ移動する反応速度を表わす。また R_t は生長鎖の生長が停止する反応すなわち活性点が失活する速度を表わす。式(8)は定常状態法によって近似計算を行なうことができる場合、すながり R_t が生長鎖の活性点の生成速度 R_i より比較的大きい場合における重合初期の重合度変化のみを表わすものである。

一方、著者らは既に触媒重合反応における速度論的解析法に関する研究を行なった結果、一般にポリマーの数平均重合度は次式で表わされることを報告した²⁾。

$$\bar{P} = \frac{\int R_p dt}{\int R_i dt + \int R_{tm} dt + \int R_{ts} dt} \quad (9)$$

重合度変化式(9)は R_i に比べて R_t が比較的大きい場合に、かつ重合反応の初期においては式(8)と一致する。また上記の素反応の他、後で述べるようにポリマー鎖が切断される解重合反応がある場合には重合式は式(10)で表現される。

$$\bar{P} = \frac{\int R_p dt}{\int R_i dt + \int R_{tm} dt + \int R_{ts} dt + \int R_d dt} \quad (10)$$

以下、得られた結果を式(10)によって解析し、構成素反応の内容を吟味する。第19図の \bar{M} と $[P]/[C]$ が比例している範囲においては、その勾配の逆数として求められるポリマー鎖は一定である。従ってポリマー鎖の増加する反応、すなわち、 $\int R_{tm} dt$, $\int R_{ts} dt$, $\int R_d dt$ は無視し得、その他の素反応の逆数は $\int R_i dt$ を表わす。この値が重合時間に無関係に一定であることから、 R_i は他の素反応に比べて非常に大きいと考えられる。また、重合反応の後期においては、重合時間の経過に伴って分子量が低下する。この分子量の低下については後述するように、ポリマー鎖の増加する反応速度が開環モノマー数とモノマー消費速度との積に比例する事実から、ポリマー鎖の切断反応にもとづくものと考えられる。従って本重合反応における分子量変化式は(11)で表わされる。

$$\bar{M} = \frac{m[P]}{\alpha[C] + [S]} \quad (11)$$

式(11)において、 $[P]$ は開環モノマー数(mol/l)を、 m はモノマーの分子量を、 $\alpha[C]$ は重合初期における活性点数、あるいはポリマー鎖の増加する反応が無視し得る場合のポリマー鎖数(mol/l)を表わす。また $[S]$ はポリマー鎖の切断数を表わす。分子量変化式(11)において $[S]$ が $\alpha[C]$ に比べて十分に小さいとき、すなわち重合初期においては分子量は式(12)で表わされる。

$$\bar{M} = \frac{m[P]}{\alpha[C]} \quad (12)$$

式(12)の α/m は第19図の分子量と $[P]/[C]$ が比例する部分の勾配の逆数で表わされる。 α/m は $[C]$ に無関係に一定であり、その値は 0.63×10^{-4} である。また α が重合温度に無関係に一定であることは次の事実からわかる。重合初期においては式(5)と式(12)とから分子量は次式で表わされる。

$$\bar{M} = (m/\alpha) k_p t \quad (13)$$

実験結果によれば、第20図のように t が一定の場合には $\log \bar{M}$ および $\log k_p$ と $1/T$ の間には直線関係があり、明らかに \bar{M} と k_p の温度依存性は等しい。従って α は重合温度には無関係な定数である。なお Mg Et₂ 触媒はその合成条件によって活性が種々異なり、その活性は僅かな不純物質によって左右されるものと考えられる。第20図で用いた Mg Et₂ 触媒と第16表の Mg Et₂ 触媒とは合成条件が少し異なるためその活性は若干異なる。

次に式(11)と第16表の結果から $[S]$ を算出し、これと $[P]^2$ の関係を図示すると第21図のようになり、 $[S]$ と $[P]$ の間には式(14)が成立することがわかる。

$$[S] = K [P]^2 \quad (14)$$

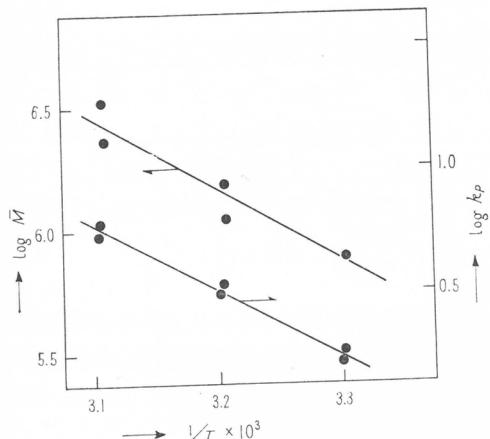
式(14)において、 K は重合温度のみの函数で、 $[C]$ および系の組成変化に全く無関係な定数であることは第21図から明らかである。この K の温度依存性をしらべると、第22図のようになる。 $\log K$ と $1/T$ の間には直線関係があり、 K は次式で表わされる。

$$K = 8.80 \times 10^9 \exp(-13.4 \times 10^3 / RT) \quad (15)$$

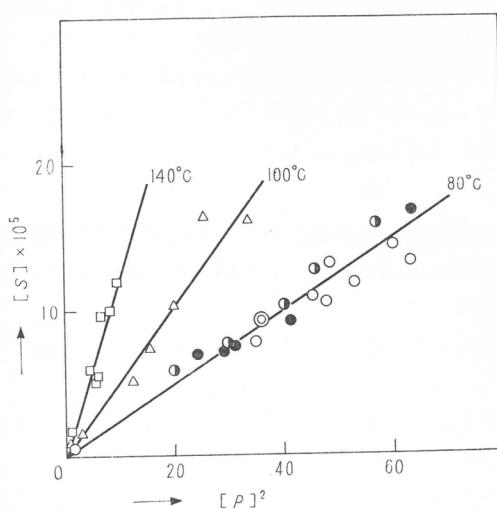
故に式(11)と(14)から、分子量は $[P]$ の函数として次式で表現することができる。

$$\bar{M} = \frac{m [P]}{\alpha [C] + K [P]^2} \quad (16)$$

分子量変化式(16)において、 $[P] = \sqrt{\alpha} \sqrt{[C]}$ / \sqrt{K} の時に \bar{M} は最大となり、その値は式(17)で

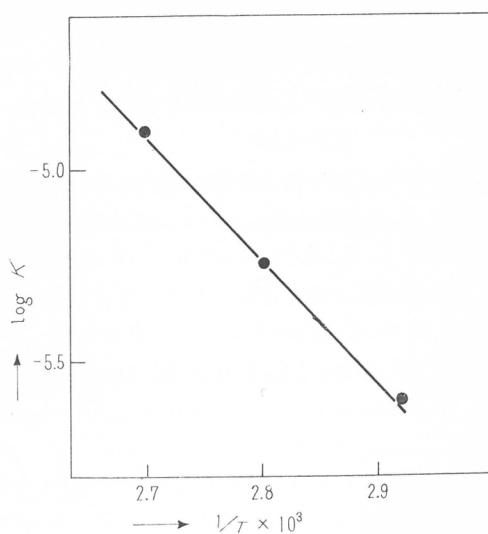


第20図 \bar{M} より k_p と $1/T$ との関係
重合時間 1.0hr $[C] = 0.607$ (mol/l)

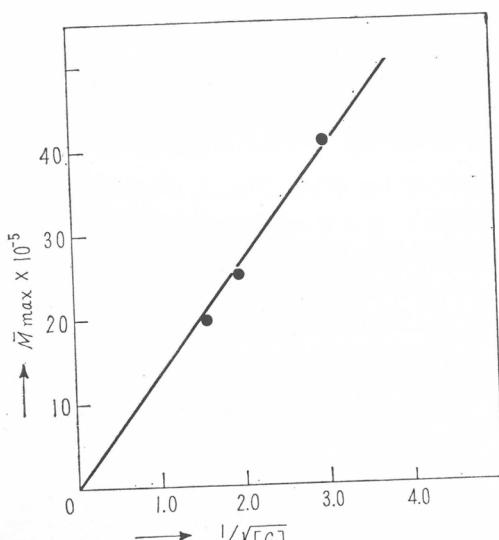
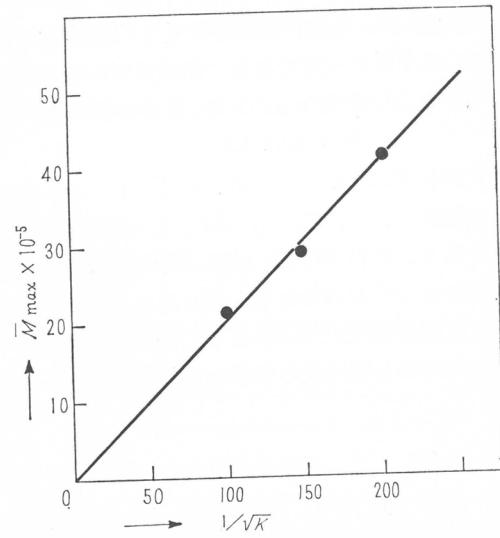


第21図 $[S]$ と $[P]^2$ との関係

- : $[C] = 0.085$ (mol/l) ○△□ : $[C] = 0.121$ (mol/l)
- : $[C] = 0.182$ (mol/l) ●○ : $[C] = 0.242$ (mol/l)
- : $[C] = 0.404$ (mol/l)



第22図 $\log K$ と $1/T$ との関係

第23図 \bar{M}_{\max} と $[C]$ との関係第24図 \bar{M}_{\max} と K との関係
[C] 0.121 (mol/l)

表わされる。

$$\bar{M}_{\max} = \frac{m}{2\sqrt{\alpha} \sqrt{[C]} \sqrt{K}} \quad (17)$$

第18表の \bar{M}_{\max} は、重合温度が一定の場合には第23図のように $1/\sqrt{[C]}$ に比例する。一方、 $[C]$ が一定である場合には第24図のように $1/\sqrt{K}$ に比例する。分子量変化式は重合初期には $\alpha[C] \gg [S]$ であるので近似的に式(17)で表わされ、また分子量の最大値は式(17)から求め得る。これらの関係式はいずれも実験結果を定量的に表現するものである。

4.4.2. 重合反応速度

一般にモノマー消費速度すなわち重合反応速度は活性点数と活性点当りの重合反応速度の積によって表わされるものと考えられる。従って分子量が $[P]/[C]$ に比例し、かつポリマー生成量が重合時間に比例する範囲においては重合反応速度は次式で表わされる。

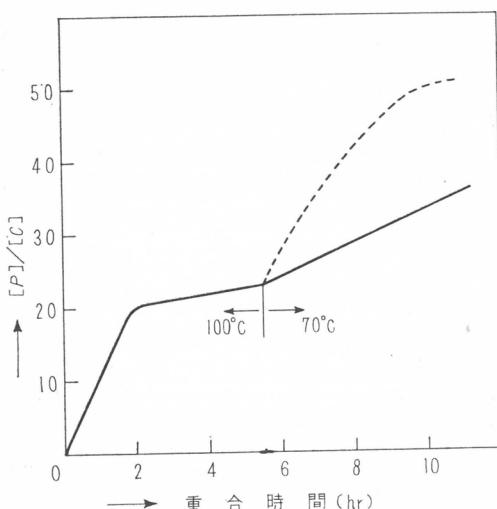
$$\frac{d[R]}{dt} = k_p' \alpha [C] \quad (18)$$

重合反応速度(5)と式(18)とから k_p' と k_p の間には次の様な関係がある。

$$k_p' = k_p / \alpha \quad (19)$$

すなわち上記の重合初期の範囲において、 α は重合温度に無関係な定数であるので k_p' の温度依存性は k_p のそれに等しい。このことから、重合温度の上昇による k_p の増大は α 値の変化によるものではなく、 k_p' の増大によるものであろうと推論される。

次に第15図の重合後期における重合反応速度が低下する部分について考察する。この速度の低下は、系内に未反応のモノマーが多量に残っているにもかかわらず急激に起こる。また、 k_p' は重合温度のみの函数で系の組成変化には無関係であるので、重合反応速度の低下は活性点数が減少することによるものと考えられる。このことに関連して、あらかじめ重合温度 100°C の $[P]_e$ に達せしめた反応系を 70°C に保った場合のポリマー量の変化を第25図に示す。すなわち、いったん 100°C で $[P]_e$ に達した系は、 70°C で重合をつづけても僅かしかポリマー量は増加しない。このことからも重合反応速度が十分小さくなつたとき、あるいは生成量が $[P]_e$ に達した時の系では触媒の活性が減少していることがわかる。また、一たん $[P]_e$ に達せしめた系からモノマーを抜きとり、長時間



第25図 一たん $[P]_e$ に達した系の活性
 $[C] = 0.121 \text{ (mol/l)}$

式(20)は $[P]=[P]_e$ の時、 $d[P]/dt=0$ となるから式(22)が得られる。

$$\frac{d[P]}{dt} = k_p' \cdot \alpha \left(1 - \frac{[P]^2}{[P]_e^2}\right) [C] \quad (22)$$

従って被毒係数 γ は次式で表わされる。

$$\gamma = \frac{1}{K \cdot [P]_e^2} = 1.11 \times 10^6 \exp(-3.55 \times 10^3 / RT) \quad (23)$$

式(22)を積分して式(19)の関係を代入すると、ポリマー生成量と重合時間の関係式(24)を得る。

$$[P] = [P]_e \frac{1 - \exp(-2k_p[P]_e[C]t)}{1 + \exp(-2k_p[P]_e[C]t)} \quad (24)$$

第26図の実線は式(24)から算出したものであり、実験結果とよく一致している。このことから、活性点数が切断数に比例して減少すると仮定して得られた重合反応速度式(20)はほぼ正しいものと推論される。同様に分子量と重合時間の関係についても式(16)と(24)から式(25)が得られる。

$$\bar{M} = \frac{m[P]_e \frac{1 - \exp(-2k_p[P]_e[C]t)}{1 + \exp(-2k_p[P]_e[C]t)}}{\alpha[C] + K[P]_e^2 \left[\frac{1 - \exp(-2k_p[P]_e[C]t)}{1 + \exp(-2k_p[P]_e[C]t)} \right]^2} \quad (25)$$

式(25)から算出した第27図の実線は実験結果をよく表わしている。

以上の結果から、解重合反応によるポリマー鎖の切断数に比例して活性点数が減少するとして導かれた重合反応速度式、および分子量の時間的変化を表わす式は実験事実を定量的に表現していることがわかる。

4.4.3. 解重合反応速度

以上解重合反応によって分子量の低下が起こり、その反応数に比例して触媒の失活が起こると仮定して全実験事実が説明できた。次に解重合反応速度式を求めるために式(20)を重合時間で微分すると式(26)が得られる。

$$\frac{d[S]}{dt} = 2K[P] \frac{d[P]}{dt} \quad (26)$$

解重合反応速度 $d[S]/dt$ と $[P] \cdot d[P]/dt$ とを図示すると第28図のようになり、両者の間に直

接な関係がある。

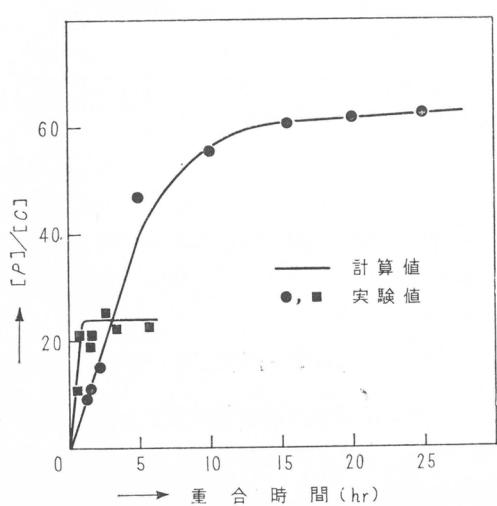
その温度に放置してもポリマー量は減らない。このことから、本重合反応ではモノマーとポリマーとの間に平衡があるために重合反応速度が低下するようなことは考えられない。

このように重合反応速度の低下は活性点数の減少によるものと考えられる。今、活性点数が解重合反応の切断数 $[S]$ に比例して減少するものと仮定すると、重合反応速度は次の様に表わすことができる。

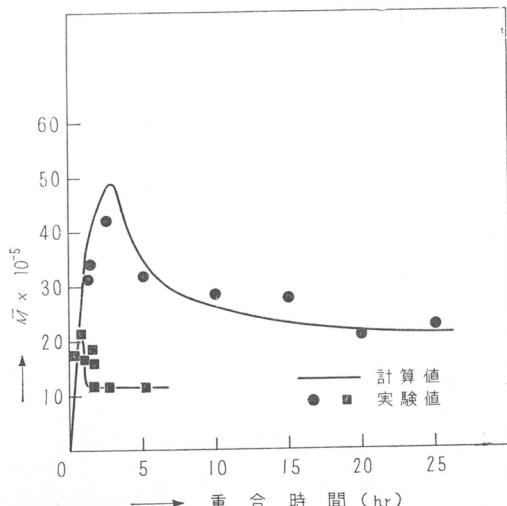
$$\frac{d[P]}{dt} = k_p' \alpha (1 - \gamma [S]) [C] \quad (20)$$

ここで γ は活性点の被毒係数である。次に式(14)の $[S]$ と $[P]$ の関係から重合反応速度は式(21)で表わされる。

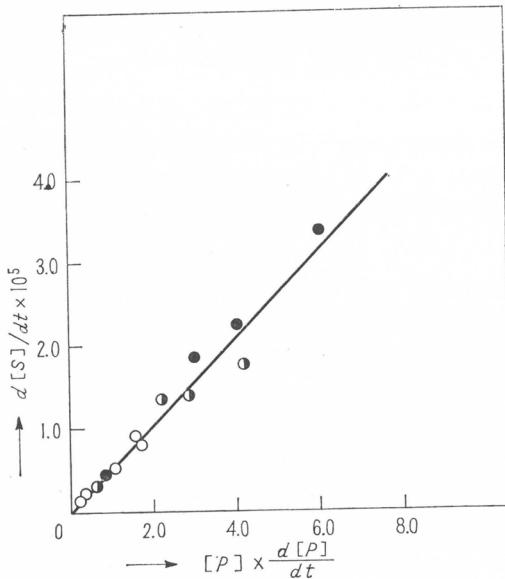
$$\frac{d[P]}{dt} = k_p' \alpha (1 - \gamma K[P]^2) [C] \quad (21)$$



第26図 $[P]/[C]$ と重合時間との関係
(計算値と実験値との比較)
 $[C] = 0.121 \text{ (mol/l)}$



第27図 $M̄$ と重合時間との関係
(計算値と実験値との比較)
 $[C] = 0.121 \text{ (mol/l)}$



第28図 $d[S]/dt$ と $d[P]/dt$ との関係
70°C
○ : $[C] = 0.121 \text{ (mol/l)}$
● : $[C] = 0.242 \text{ (mol/l)}$
■ : $[C] = 0.404 \text{ (mol/l)}$

比例し、一方式(27)から活性点数と開環モノマー数との積に比例していることがわかる。

4.4.4. 重合反応および解重合反応機構

以上の結果から、 Mg Et_2 触媒による酸化エチレンの重合反応の機構について考察する。4.4.1.で述べたように、重合初期においてポリマー鎖数すなわち活性点数は Mg Et_2 のモル数の約 1/10000 である。この結果から、活性点は Mg Et_2 触媒の極く一部分に相当し、 Mg Et_2 が会合して、あるいは Mg Et_2 中の微量物質が関与して生成したものと考えられる。また解重合反応が無視（従って触媒の失活が無視）できる範囲において、ポリマーの生成量および分子量は重合時間に比

線関係が存在する。このことから解重合反応速度は重合反応速度とポリマー生成量の積に比例していることがわかる。また式(20)と(26)から式(27)が得られる。

$$\frac{d[S]}{dt} = k_s (1 - r[S]) [C] \cdot [P] \quad (27)$$

上式の解重合反応速度定数 k_s は k_p および b の実測値を用いて式(28)で表わされる。

$$k_s = 2Kk_p = 36.7 \times 10^{18} \cdot \exp (-29.2 \times 10^3 / RT) \quad (28)$$

式(28)から解重合反応の活性化エネルギーは 29.2 Kcal/mol であり、この値は重合反応の活性化エネルギーに比べて遙かに大きい。このことは第19図のように重合温度の高いほど分子量の低下が大きく、第18表のように分子量の最大値が小さいこととよく一致する。

以上の結果から、解重合反応速度は式(20)から、重合反応速度と開環モノマー数との積に

例して増加する。この実験事実は、活性点の失活速度がその生成速度と等しいと近似できるいわゆる連鎖反応と全く異なる。

触媒高重合反応における一般的な速度論的解析法について指摘したように、構成素反応の速度定数の大小によって重合初期の活性点数が容易に算出できる場合とできない場合がある^{2,3)}。そして前者を逐次重合反応、後者を連鎖重合反応と区別した。上記実験結果から、本重合反応は逐次重合反応であることは明らかである。一方、実験結果の解析により解重合反応が起こっているものと推定した。この解重合反応については式(26)のように、その速度が開環モノマー数と重合反応速度との積に比例していることがわかる。また、式(26)を変形した式(27)から、その速度が開環モノマー数と活性点数との積に比例していることがわかる。このことからポリマー鎖に活性点が作用して切斷が起こるものと考えられる。次に解重合反応による切断数と触媒の失活との関係は式(28)から計算できる。すなわち、切斷が5~20回起こる間に活性点が1個失なわれることがわかる。また、Mg₂Et₂にMg Br₂を少量添加すると活性が失なわれ、かつ得られたポリマーの分子量が低いということが観測されている。このことからポリマー鎖に作用して解重合反応を起こさせるものは活性点ばかりでなく、例えばMg Br₂のような他の物質によっても起こると考えられる。また、Mg Et₂はその合成条件の僅かな相違によって重合反応速度および解重合反応速度が異なる。この差異もMg Et₂中の僅かな不純物質の含量によるものと考えられる。MgEt₂触媒による塊状重合の構成素反応群として、i 活性点の生成過程、ii 重合反応過程、iii 解重合反応過程、iv 活性点の失活過程を考えられる。

i の活性点の生成過程の速度が他の過程に比べて十分大きいことは先述した通りである。ii の重合反応過程の速度は多くのイオン重合反応速度に比べて小さい。またこの速度にモノマー濃度がどのように関与するかは溶液重合反応の実験結果から明らかになるであろう。iiiの解重合反応過程は、その速度式から開環モノマー数と活性点数との積に比例していると考えられるが、その微細構造は溶液重合の実験結果および第三物質添加の効果から推定し得るであろう。ivの活性点の失活過程については、解重合反応過程によるポリマー鎖の切断数と関係があると考えられる。これについても解重合反応過程による構造が明らかになるに従い判明するであろう。

Mg Et₂中の微量成分の種類およびその作用、切断数と活性点の失活の関係、ならびに切断されたポリマー分子の末端等については現在検討中である。

以上、筆者らが行なった2, 3の触媒系による酸化エチレンの触媒高重合反応の詳細を述べた。

金属リン酸塩の触媒作用については一応固体酸によるカチオン重合と推察されたが、その微細機構については更に詳細に研究する必要がある。また有機マグネシウム化合物の触媒作用についてはかなり定量的にその内容を知ることができた。即ちこの触媒によって分子量が数百万の高重合体が容易に合成できることが明らかとなり、かつその速度論研究結果から、活性座数が触媒の数万分の一という小さな値であることが推定された。また、触媒の調製条件によってこの数は変化して解重合反応が起り、この解重合反応によって触媒が失活するという機構が提出された。活性座数が少ない理由および解重合反応の内容についてはその後更に詳細な研究が行なわれている。また、本研究によって、触媒高重合反応の研究方法について重要な知見を得ることができ、これらを基礎としてその一般的な解析法についても研究を行なっている。これらについても近く機会を得て報告する予定である。

文 献

- 1) E.T. Borrows, D.Y. Walden, D.G. Stewart : Brit. Pat. 785, 229
- 2) E.T. Borrows, D.G. Stewart : Brit. Pat. 785, 053
- 3) F.E. Bailey : U.S.P. 2,914, 491
- 4) F.N. Hill, F.E. Baily, Jr., J.T. Fitzpatrick : *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 5 (1958)
- 5) W.L. Bressler, A.G. Gurgiols, L. Tackson, U.S.P. 2,9 17, 470
- 6) F.E. Bailey, Jr., R.W. Callard, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 56 (1959)
- 7) O. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **59**, 827 (1955)
- 8) S. Perry, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2599 (1940)
- 9) D.J. Worsfold, A.M. Eastham, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 897 (1957)
- 10) 川崎, 古川, 鶴田他 : 工化, **63**, 868 (1960)
- 11) 川崎, 古川, 鶴田他 : 工化, **63**, 871 (1960)
- 12) 鍵谷, 清水, 左納, 福井 : 工化, **66**, 841 (1963)
- 13) 古川, 鶴田, 三枝, 坂田他 : 工化, **62**, 1269 (1959)
- 14) ク : ク **63**, 1817 (1960)
- 15) R.O. Colclough, G. Gee, A.H. Togger, *J. Polymer Sci.*, **48**, 273 (1960)
- 16) E.J. Vandenberg, *ibid.*, **47**, 486 (1960)
- 17) W. Strohmeier, *Z. Electrochem.*, **60**, 111 (1956)
- 18) E.T. Vandenberg 特公昭35-15797
- 19) D. Braun, W. Betz, W. Kern, *Makromol. Chem.*, **42**, 89 (1960)
- 20) 近畿化学工業会 : “有機金属の化学と応用” 朝倉書店 (1962)
- 21) 例えば井本, 斎藤, 藤代 ; “高分子化学” 横書店 (1961)
 - * 1 モノマー消費速度は一般に次式で表現されると考えられる。
 - d[M]/dt = $k_p[C][M]^n$ 本塊状重合度反応の実験範囲においてはモノマー濃度の変化が少ない。従って、本報では上記速度式のモノマー濃度は常に一定であると仮定し、モノマー濃度の項を速度定数 k_p に含めることにする。
 - * 2 * 1において、失われた活性点が再び活性を有しない限り分子量変化は式(10)で表現できる。また、本重合反応のように R_i が他の素反応速度に比べて非常に大きい場合にも分子量変化は式(10)で表わされる。従ってこの場合には $R_i dt$ は重合時間に関係なく一定である。
 - * 3 活性点数に変化がなければ、第24図において、収量は点線に沿って増加すると考えられる。
- 22) 鍵谷, 八田, 福井 : 高分子化学, 投稿中, 触媒高重合反応の速度論 (第1報)
- 23) 鍵谷, 八田, 福井 : 高分子化学, 投稿中, 触媒高重合反応の速度論 (第2報)

開環重合の新触媒

古川淳二*, 三枝武夫*, 今井宏輔*

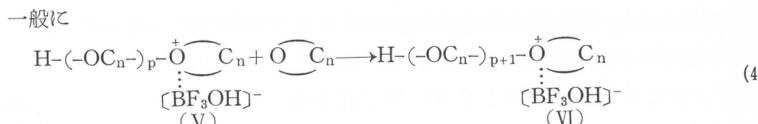
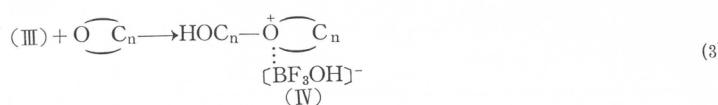
1. 緒論

4員環の環状エーテルである3,3-ビス(クロルメチル)オキサシクロブタン(BCMO)および5員環の環状エーテルであるテトラヒドロフラン(THF)は各種のフリーデル・クラフッ触媒と共に触媒系によって重合することが知られている^{1~3)}。共触媒とはフリーデル・クラフッ触媒と反応してプロトンまたはカルボニウムイオンを生成するような化合物である。BCMOはこれらの典型的なルイス酸のほかにアルキルアルミニウム^{4~6)}, 水素化アルミニウム⁷⁾, アルミニウムアルコキシド⁸⁾およびアルミニウムアマルガムによっても重合する。これらのアルミニウム化合物の触媒活性は典型的なルイス酸より弱く、重合には比較的の高温(100°C以上)を要する。

我々はBCMOおよびTHFのフリーデル・クラフッ触媒による重合においてモノマーよりもカチオン開環しやすい環状化合物を組合わせると触媒活性が著しく増大することを認めた。またアルキルアルミニウムと水の反応生成物がBCMOのきわめて活性の大きい重合触媒であることを見出した。さらにアルキルアルミニウムに他の添加物を組合わせた系がBCMOおよびTHFの活性な触媒であることが判明した。ここではBCMOおよびTHFに対するこれらの新しい触媒系を報告するとともに、その作用機構について述べる。

2. フリーデル・クラフッ触媒によるカチオン重合における促進剤

BCMOやTHFのルイス酸触媒によるカチオン重合においては、重合系中に微量に存在する水が共触媒として作用し、その重合は次のスキームによって示される^{1~3)}。いまフリーデル・クラフッ触媒としてBF₃·Et₂Oをとると、

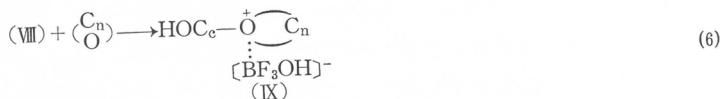
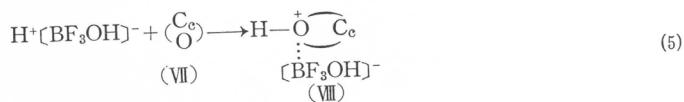


ルイス酸と共に触媒(ここでは水)とから(I)のブレンステッド酸を生じ、それがモノマー(II)に付加して環状ジアルキルオキソニウムイオン(III)をつくる。(III)とモノマーから環状トリアルキルオキソニウムイオンを生じるが、この反応が重合開始反応で重合はその後トリアルキルオキ

* 合成化学教室

ソニウム [(V)や(VII)] を経て進むと考えられる。ジアルキルオキソニウム(III)はトリアルキルオキソニウム(VII)より開環反応性が小さいから、環状ジアルキルオキソニウムの開環が重合の律速段階と考えられる。

つぎに重合系中にモノマーよりカチオン開環反応を起こしやすい環状化合物(VII)を添加した場合を考えてみる。



添加した環状化合物からジアルキルオキソニウム(VII)ができる、それがモノマーと反応して(IX)の環状トリアルキルオキソニウムを生成する。(VII)がカチオン開環反応を起こしやすいという仮定から、トリアルキルオキソニウムを生成する反応は式(5)→(6)のコースの方が(2)→(3)を通るコースより容易であると考えられる。したがって(VII)のような化合物を重合系に添加すると、重合開始反応が促進され見かけの重合速度が速まる。われわれは(VII)のように、モノマー中で触媒として反応して容易に環状トリアルキルオキソニウムを生じるものを促進剤(Promoter)とよぶことにする。この促進剤は前記のスキームで示した共触媒とはその作用がちがっている。

まず $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ による THF のカチオン重合において、各種のカチオン重合しやすい環状化合物の重合促進作用について検討した。

第1表 THF の重合に対する促進剤の効果
(重合条件: $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ 対モノマー 1 モル%; 重合温度 0°C 塊状重合)

促進剤種類	量(対モノマーモル%)	モノマー量(モル)	重合時間(日)	ポリマー収率(%)
なし	0	0.5	7	3.8
BCMO	1	0.5	1	17.9
プロピレンオキシド	1	0.5	7	78.1
ジケテン	1	0.5	2	84.5
β -プロピオラクトン	1	0.5	7	13.6
トリオキサン	2	0.5	7	6.8
1,3ジオキソラン	1	0.25	7	少量
ジグリコリド	1	0.25	7	0
α -ピロリドン	1	0.5	7	0
δ -バレロラクトン	1	0.25	7	0

この結果から明らかなるおり $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ 触媒単独のときも THF は若干重合するが、それは重合系中に微量に存在する水の共触媒作用によるものである。すでに知られているプロピレンオキシドのほかに、THF よりもカチオン開環しやすい環状化合物である BCMO, ジケテン, β -プロピオラクトンおよびトリオキサンが著しく重合を促進した。1,3-ジオキソラン, α -ピロリドン, δ -バレロラクトンは、カチオン重合性の環状化合物ではあるが、促進効果を示さない。これらは THF よりもカチオン重合性が小さいためであろう。この他カチオン重合しやすいビニル化合物についてその促進作用を調べたが、促進効果は小さいことが判った。

つぎに BCMO を促進剤とし、ルイス酸の種類を変えた場合の触媒系の活性を検討した結果を

第2表に示す。

第2表 各種ルイス酸触媒によるTHFの重合に対するBCMOの促進効果

(重合条件:モノマー0.5モル;触媒量 対モノマー1モル%;
BCMO 対モノマー1モル%;重合温度 0°C;塊状重合)

触 媒	BCMO	重合時間	ポリマー収率 (%)
BF ₃ ・Et ₂ O	{ な あ し り	1 1	少 量 16.9
AlCl ₃	{ な あ し り	7 7	0 0
SnCl ₄	{ な あ し り	7 7	少 量 少 量
FeCl ₃	{ な あ し り	7 7	0 5.7

この結果から明らかなるとく、触媒としてBF₃・Et₂OおよびFeCl₃を用いたときにのみ、BCMOの促進効果が現われる。AlCl₃やSnCl₄を触媒としたときはBCMOを加えても重合は起こらない。BCMOがこの条件下ではルイス酸一水系触媒では開環せず、重合に必要なトリアルキルオキソニウムの生成がないためであろう。

THFのカチオン重合においては、促進剤としてルイス酸一水系と反応してオキソニウムイオンを生じるような環状化合物を用いると重合速度が著しく大となった。BCMOのカチオン重合においても同様な促進剤の効果を検討してみた。まずBF₃・Et₂Oを触媒とした場合の結果を第3表に示す。

第3表 BCMOの重合に対する促進剤の効果

(共通条件:モノマー 0.025モル; BF₃・Et₂O 対モノマー 5モル%; 促進剤 対モノマー 10モル%; 溶媒 塩化メチレン 20ml; 重合温度 -78°C)

促 進 剤	重合時間 (日)	ポリマー収率 (%)	η_{sp}/C^*
なし	10	0	—
エピクロルヒドリン	1	76.2	1.01
プロピレンオキシド	1	27.7	0.95
ジケテン	10	少量	—
β -プロピオラクトン	10	少量	—
トリオキサン	10	0	—
1,3-ジオキソラン	10	0	—
塩化アセチル	10	0	—
無水酢酸	10	少量	—
モノクロルジメチルエーテル	10	0	—

* 50°Cにおけるシクロヘキサン溶液の還元粘度

BF₃・Et₂O単独によるBCMOの重合においては、重合温度は-40°Cから室温の範囲が適当で、-78°Cでは重合は起こらない。一方エピクロルヒドリンやプロピレンオキシドを添加すると好収率でポリマーを得ることができる。THFの重合において促進効果が認められたジケテン、 β -プロピオラクトンなどはこの場合は有効でない。エピクロルヒドリンおよびプロピレンオキシドは-78°Cの低温でもBF₃・Et₂Oによってすみやかに重合することを考えると、このような条件下においてもトリアルキルオキソニウムが生成し、BCMOの重合が開始されるため促進効果が出たものと考えられる。ジケテンや β -プロピオラクトンが促進作用を示さないのは、-78°Cという低温においてはオキソニウムイオンを生成せず、したがって重合の開始反応が起こらぬためと考え

られる。第3表中の塩化アセチル、無水酢酸およびモノクロルジメチルエーテルは THF のルイス酸触媒による重合に対する共触媒であるが、これらに BCMO のルイス酸による重合に対しては効果がない。エピクロルヒドリンは $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 触媒による BCMO の重合において著しい促進作用を示した。そこで他のルイス酸に対する促進効果を調べた(第4表)。

第4表 各種ルイス酸触媒による BCMO の重合に対するエピクロルヒドリンの促進効果

(共通条件: BCMO 0.025 モル; 触媒量 対モノマー 10 モル%; 溶媒 塩化メチレン 20ml; 重合温度 0°C)

触媒	共触媒		重合時間 (日)	ポリマー収率 (%)	η_{sp}/C^*
	種類	量(モル)			
AlCl_3	なし	0	2	0	—
	エピクロルヒドリン	0.005	2	91.9	0.19
SnCl_4	なし	0	4	0	—
	エピクロルヒドリン	0.0025	4	65.7	0.08
FeCl_3	なし	0	4	0	—
	エピクロルヒドリン	0.005	4	0	—

* 110°Cにおけるオジクロルベンゼン溶液の還元粘度 ($C=0.250 \text{ g}/100\text{ml}$)

これから明らかなように AlCl_3 や SnCl_4 にたいしては確かにエピクリルヒドリンの促進効果は認められた。

つぎに $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を触媒としたとき促進剤として特に活性を示したエピクロルヒドリンの量が重合速度および生成ポリマーの重合度におよぼす影響について検討した(第5表)。

この結果から明らかなようにエピクロルヒドリン量の増加とともに、重合速度は著しく速くなる。また生成するポリマーの溶液粘度はあまり変らず、したがってポリマーの重合度はエピクロルヒドリン量によって影響されない。すなわちエピクロ

ルヒドリンのような促進剤は重合の開始反応にのみ関与し、成長反応、停止反応および連鎖移動反応には影響をおよぼさないと考えられる。この点がいわゆる共触媒(水やアルコール)の挙動とちがうもの一つである。水やアルコールの場合はその添加量の増大により重合速度は速くなるが、一方生成ポリマーの重合度は急速に低下する。

3. アルキルアルミニウムおよびアルキルアルミニウム-水系触媒

THF は AlEt_3 単独では高温においても重合しない⁹⁾。ところが AlEt_3 にエピクロルヒドリンプロピレンオキシド、塩化アセチルまたはモノクロルジメチルエーテルを組合せると THF に對してきわめて活性の大きい触媒となる(第6表)。エピクロルヒメドリンは AlEt_2Cl または AlEtCl_2 による THF の重合をも促進する。また BCMO は、 AlEt_3 単独では 0°C といった低温ではきわめて徐々に重合するが、エピクロルヒドリンやモノクロルジメチルエーテルを添加する

第5表 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -エピクロルヒドリン系触媒による BCMO の重合

(共通条件: BCMO 0.025 モル; $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 対モノマー 5 モル%; 溶媒 塩化メチレン 20ml; 重合温度 -78°C; 重合時間 1 日)

エピクロルヒドリン量 (対モノマー モル%)	ポリマー収率 (%)	η_{sp}/C^*
0	0	—
0.125	2.30	0.52
0.25	47.8	1.22
0.5	53.0	1.34
1	76.2	1.01
2	91.7	0.88
4	89.3	0.76
8	94.2	0.71
10	95.8	0.71

* 50°Cにおけるシクロヘキサン溶液の還元粘度

($C=0.200 \text{ g}/100\text{ml}$)

と急速な重合が起こる(第7表)。この触媒系で得たBCMOのポリマーは樹脂状でo-ジクロルベンゼンおよびシクロヘキサンにその沸点で溶解するのみで、きわめて大きい分子量を有していると考えられる。添加剤のECHはAlEt₂ClおよびAlEtCl₂をも活性化する。このような触媒系における活性種は有機アルミニウムと添加剤との反応生成物である可能性がある。アルキルアルミニウムとアルキレンオキシドの反応においてはアルキルアルミニウムアルコキシドまたはアルミニウムアルコキシドが生成し、活性ハロゲン原子を有する化合物(モノクロルジメチルエーテル)

第6表 有機アルミニウム化合物—共触媒または促進剤によるTHFの重合
(モノマー 0.25モル; 有機アルミニウム化合物 0.0025モル(対モノマー)
(1モル%); 共触媒または促進剤 0.0025モル; 重合温度 0°C; 塊状重合)

触媒	共触媒または促進剤 ^{a)}	重合時間(日)	ポリマー収率(%)	$\eta_{sp}/C^b)$
$Al(C_2H_5)_3$	なし	1	0	—
	ECH	1	24.7	3.49
	PO	1	25.8	3.49
	塩化アセチル	1	5.3	0.33
	α -クロルジメチルエーテル	1	4.1	1.06
$Al(C_2H_5)_2Cl$	なし	1	0	—
	ECH	1	少量	—
$Al(C_2H_5)Cl_2$	なし	2	0	—
	ECH	2	31.3	—

a) ECH=エピクロルヒドリン, PO=プロピレンオキシド

b) 0.2g/100mlベンゼン溶液の30°Cにおける還元粘度

第7表 有機アルミニウム化合物—共触媒または促進剤によるBCMOの重合
(モノマー 0.025モル; 有機アルミニウム化合物 0.00125モル(対モノマー 5モル%); n-ヘキサン 10ml)

触媒	共触媒または促進剤 ^{a)} (対触媒モル比)	重合温度 (°C)	重合時間 (時間)	ポリマー収率 (%)
$Al(C_2H_5)_3$	なし —	0	48	2.5
	ECH 0.5	0	48	95.8
	ECH 1.0	0	48	100
	α -クロルジメチルエーテル 1.0	0	48	24.1
	なし —	30	35	3.5
	PO 0.5	30	6	5.6
	PO 0.5	30	6	3.0
$Al(C_2H_5)_2Cl$	なし —	30	6	少量
	ECH 0.5	30	6	4.4
	ECH 1.0	30	6	10.7
	ECH 2.0	30	6	68.6
	PO 0.5	30	6	0.7
	PO 1.0	30	6	0.7
	PO 2.0	30	6	0.8
$Al(C_2H_5)Cl_2$	なし —	0	48	0
	ECH 1.0	0	48	42.3

a) ECH=エピクロルヒドリン, PO=プロピレンオキシド

テルや塩化アセチル)とアルキルアルミニウムの反応ではアルキルアルミニウムクロライドまたは塩化アルミニウムが生成する。一方、われわれはアルミニウムイソプロポキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドおよび塩化アルミニウムが同様の条件下では BCMO および THF の重合を惹き起こさないことを認めた。さらに THF の重合において、モノマーの存在しない状態で触媒を調整し、熟成すると生成物ではなくて、触媒成分から生成する不安定な中間体であることを示している。

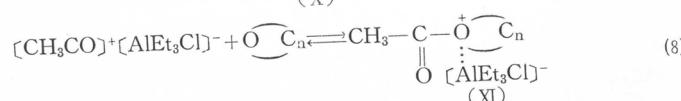
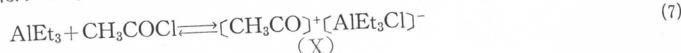
第8表 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ —共触媒または促進剤系による THF の重合 触媒系の熟成の効果
(モノマー 0.25 モル; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 0.0025 モル(対モノマー 1)
(モル%); トルエン 2.5ml; 重合温度 0°C; 重合時間 2 日)

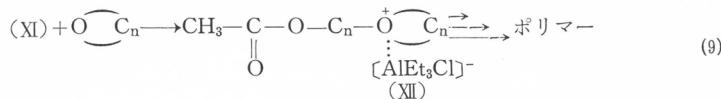
共触媒または促進剤 (対モノマーモル%)	熟 成 条 件	ポリマー収率 (%)
CH_3COCl	0.5 熟成せず ^{a)}	8.53
	0.5 0°Cで12時間熟成 ^{b)}	0
	0.5 110°Cで3時間熟成 ^{b)}	0
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$	0.5 熟成せず ^{a)}	2.42
	0.5 0°Cで12時間熟成 ^{b)}	0
	0.5 110°Cで3時間熟成 ^{b)}	0
E C H	0.1 熟成せず ^{a)}	20.6
	0.1 110°Cで3時間熟成 ^{b)}	0

a) 触媒系はモノマー存在下で調整

b) 触媒系はモノマーのない状態で調整および熟成した。

アルデヒドやアルキレンオキシドの重合に対する活性な触媒として、ジエチル亜鉛、ジエチルアセトアセト酸(1:1)、エチルマグネシウムブロマイド、 γ -アルミナ、 γ -アルミナ-AlEt₃、AlEt₃-アルミニウムイソプロポキシドおよびこの部分加水分解物などである。これらの触媒系によるアルデヒドやエビのような配位アニオン触媒は BCMO や THF の重合触媒とはなりえない。またこの触媒にエビのクロルヒドリンやモノクロルジメチルエーテルを組合せても THF や BCMO の重合を惹き起これない。この事実はアルキルアルミニウムと適当な添加物を組合せた触媒系による BCMO ではないことを示している。第6表および第7表でおよび THF の重合が配位アニオン重合機構ではないことを示している。したがってアルキルアルミニウムもルイス酸として作用して触媒の場合も同様の作用を示す。したがってアルキルアルミニウムもカチオン的であると考えられ、エビり、このような触媒系による BCMO および THF の重合はカチオン的であると考えられる。一方、クロルヒドリンやプロピレンオキシドは式(5)～(6)を経る促進剤として働くと考えられる。一方、モノクロルジメチルエーテルや塩化アセチルの活性化作用はアルキルアルミニウムと反応してカルボニウムまたはアシリニウムイオンを生成する、いわゆる共触媒作用で説明できる。たとえば





(X)の型をしたカルボニウムまたはアシリニウム塩はモノマーがない状態では不安定で、つぎに示すような反応で安定な、もはや重合活性を有さぬ化合物となる。このことは第8表から明らかである。



すでに述べたごとく有機アルミニウム化合物触媒によるBCMOの重合は高温を要する。ところが AlEt_3 または AlEt_2Cl と適当量の水との反応生成物はBCMOの低温重合触媒である。

第9表 有機アルミニウム化合物-H₂O系によるBCMOの重合

(モノマー 0.025モル; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ やび $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 対)
(モノマー 2.5モル%; n-ヘキサン 10ml; 重合温度 0°C)

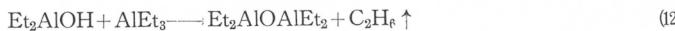
H ₂ O/Al (モル比)	重合時間(時間)	ポリマー収率(%)	η_{sp}/C^a
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{H}_2\text{O}$ 系	24	2.5	—
	1	16.4	b)
	1	64.4	1.25
	1	5.3	b)
	48	0	—
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 系	96	0	—
	48	7.47	—
	48	10.1	—

a) 0.2g/100ml o-ジクロルベンゼン溶液の110°Cの還元粘度

b) 110°Cでo-ジクロルベンゼンに不溶物がある。

第9表から明らかなように触媒活性はH₂O/アルキルアルミニウムのモル比が約1のところで最大となる。得られるBCMOのポリマーの重合度は大きく、沸騰o-ジクロルベンゼンにとけるのみである。

さて AlEt_3 と水の反応はつぎのように示せる。



生成物はおそらくつぎの一般式で示せるものの混合物であろう。



このような混合物もまたルイス酸と考えられる。したがって水は AlEt_3 を他のルイス酸に変える作用をしていると言つてよい。このような水の作用は共触媒や促進剤のそれと異つてゐる。このような意味で水を“modifier”と定義することにする。一方この触媒系において、水は共触媒としても働き、modifyされたルイス酸を相当するブレンステッド酸に変化させる。このように $\text{AlEt}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系によるBCMOの重合はカチオン機構と考えられる。トリアルキルアルミニウム一水系がカチオン的性質を有していることは、すでにVandenberg¹⁰⁾によって2-ブテンオキシドの重合において示されている。 $\text{AlEt}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系を modifyされたルイス酸と考えるならば、いわゆる共触媒や促進剤と組合せると触媒活性はさらに大きくなるはずである。第10表および第11表は

第10表 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{H}_2\text{O}$ 共触媒または促進剤系による THF の重合
 (モノマー 0.125 モル; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, H_2O 各 0.00315 モル(対モノマー 2.5 モル%); 重合温度 0°C; 重合時間 2 日; 塊状重合)

共触媒または促進剤 ^{a)}	(モル比)	ポリマー収率(%)	$\eta_{sp}/C^b)$
なし ^{c)}	—	0	—
E C H	0.00315	98.4	1.33
P O	0.00630	32.9	0.56
β -プロピオラクトン	0.00630	99.0	0.19
ジケテン	0.00630	44.5	1.06
塩化アセチル	0.00630	64.4	0.61
α -クロルジメチルエーテル	0.00630	100	0.15

a) ECH=エピクロルヒドリン, PO=プロピレンオキシド

b) 0.2g/100ml ベンゼン溶液の30°Cにおける還元粘度

c) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{H}_2\text{O}$ 系単独

第11表 有機アルミニウム化合物-H₂O 共触媒または促進剤系による BCMO の重合

(モノマー 0.025 モル; 有機アルミニウム化合物, 水 各 0.00125 モル(対モノマー 5 モル%); 共触媒または促進剤 0.00125 モル; CH_2Cl_2 20ml)

触媒	共触媒または促進剤	重合温度(°C)	重合時間(時間)	ポリマー収率(%)
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	なし	-78	48	0
	E C H	-78	48	約100
	P O	-78	48	60.7
	β -プロピオラクトン	-78	48	42.7
	塩化アセチル	-78	48	4.6
	α -クロルジメチルエーテル	-78	48	少量
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	なし	0	48	少量
	E C H	0	48	16.0
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	なし	0	48	少量
	E C H	0	48	14.6

この考え方方が正しいことを示している。

$\text{AlEt}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系は THF に対しては、高温においても触媒活性を有していないが、 $\text{AlEt}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系に第3成分として共触媒または促進剤を添加すると 0°C において THF の重合をひき起こす(第10表)。

第11表の結果は $\text{AlEt}_3-\text{H}_2\text{O}$ 共触媒または促進剤の三成分系触媒で BCMO の重合を行なうと -78°C という低温でもかなりの速度で重合することを示している。この触媒に対しては β -プロピオラクトンも活性な促進剤で

第12表 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{H}_2\text{O}-\text{ECH}$ 系による THF の重合
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ モル比の効果

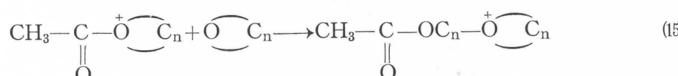
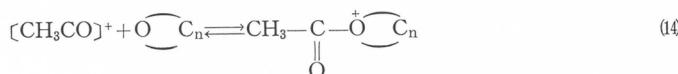
$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	ポリマー収率(%)	$\eta_{sp}/C^a)$
0	少量	—
0.2	10.1	1.16
0.4	10.8	1.14
0.6	9.57	0.92
0.8	12.5	0.93
1.0	13.3	0.98
1.5	0	—
2.0	0	—

a) 0.2g/100ml ベンゼン溶液の30°Cにおける還元粘度

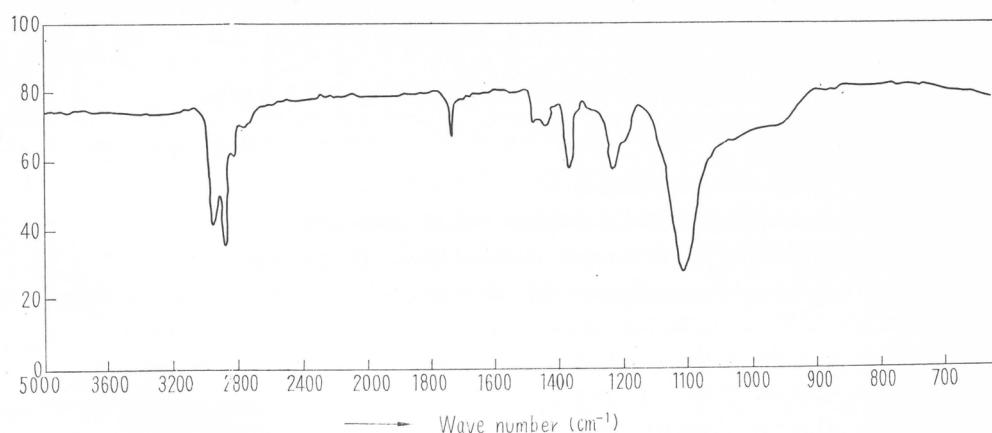
ある。また $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ や $\text{AlEtCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ も促進剤エピクロルヒドリンで活性化される。第12表および第13表は AlEt_3 触媒による THF の重合における水およびエピクロルヒドリン量の重合におよぼす影響を示している。

第12表から明らかのように $\text{H}_2\text{O}/\text{AlEt}_3$ のモル比が増大するにつれて触媒活性は増大し、モル比が 1.0 のとき最大となり、それを越すと急激に活性を失う。他方、第13表から判るようにエピクロルヒドリンの存在は必要であるが、 AlEt_3 に対して $\frac{1}{2}$ 当量存在すれば充分であり、過剰のエピクロルヒドリンは重合を禁止しないし、また生成ポリマーの分子量にもほとんど影響しない。これらの結果から H_2O とエピクロルヒドリンの重合におよぼす影響は明らかに異っている。

$\text{AlEt}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COCl}$ の三成分系触媒はいわゆるルイス酸—共触媒系と考えられる。すなわち、まずアセチルカチオン $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ が生成し、これがトリアルキルオキソニウム中間体を経てカチオン重合をひき起こすのであろう。



重合がこの機構で進むとすればポリマーの末端基としてアセテート基が存在するはずである。第1図には比較的多量の塩化アセチルを共触媒に用いて得た THF のポリマー（分子量=670）の赤外吸収スペクトルを示した。



第1図 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COCl}$ 系によってえられた
ポリテトラヒドロフランの赤外吸収スペクトル

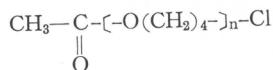
第13表 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{H}_2\text{O}-\text{ECH}$ 系による THF の重合
ECH 量の影響

（モノマー 0.125 モル； $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, H_2O 各 0.00315 モル；重合温度 0°C；重合時間 2 日；塊状重合）

エピクロルヒドリン $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	(モル比)	収率 (%)	η_{sp}/C^a
0		0	—
0.5		96.6	1.39
1.0		98.4	1.04
2.0		100.	1.33
3.0		100.	1.08
4.0		96.4	0.86

a) 0.2g/100ml ベンゼン溶液の 30°C における還元粘度

これから明らかなように 1720cm^{-1} にアセテート基に基づく吸収が認められる。さらに THF のポリマーがつぎの式で示せるとして、



ポリマーのケン化価および塩素分析値から算出されるポリマーの分子量がベンゼン溶液の氷点降下から求めた分子量と大体一致することを確認した(第14表)。

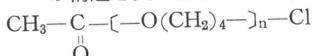
われわれはアルキルアルミニウムと共触媒、促進剤または“modifier”(H_2O)とからなる触媒系による BCMO と THF の重合がカチオン機構で進行することを明らかにしたが、このような触媒系がカチオン重合性に富むビニルモノマーの重合に対しても活性を有することからもわれわれの説は支持される。

第14表 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{H}_2\text{O}$ —塩化アセチル系によるテトラヒドロフランの重合；ポリマーの末端基分析

(重合条件：モノマー 0.25モル； $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ および H_2O 対モルマーチ 1モル%；重合温度 0°C；重合時間 1日；塊状重合)

塩化アセチル (対モルマーチ —モル%)	ポリマー 収率(%)	分子量		
		ケン化価法 ^{a)}	塩素分析法 ^{a)}	氷点降下法 ^{b)}
10	62.5	668	696	633
5	65.0	2140	1940	—

a) ポリマーの構造を次のように考えて算出した。



b) 0.25 および 0.50g/dl ベンゼン溶液について測定した。

4. 結 論

環状エーテルのカチオン開環重合における新規の触媒について検討した。フリーデル・クラフツ触媒による 3,3-ビス(クロルメチル)オキサシクロブタン(BCMO)とテトラヒドロフラン(THF)のカチオン重合においては、モノマー自身よりもカチオン重合しやすい環状化合物が重合を促進する。BCMOに対してはアルキレンオキシドが、THFに対してはアルキレンオキシド、ジケテン、 β -プロピオラクトン、BCMO およびトリオキサンが重合の促進剤となる。アルキルアルミニウムはそれ単独では触媒活性がないか、きわめて弱いが、これに上記の促進剤を組合せると別のルイス酸に“modify”され、BCMO の活性な重合触媒となる。さらにアルキルアルミニウム- H_2O 系に促進剤またはいわゆる共触媒を組合せた触媒系は BCMO および THF の重合触媒となる。このような触媒系で得たポリマーの末端基分析の結果、および促進剤または共触媒の活性化作用などからアルキルアルミニウムまたはアルキルアルミニウム一水系触媒による BCMO および THF の重合はカチオン重合機構で進行すると考えられる。

文 献

- 1) J. B. Rose, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 542, 546.
- 2) A. C. Farthing and R. J. Reynolds, *J. Polymer Sci.*, **12** (1954), 503.
- 3) H. Meeruwein, D. Delfs and H. Morshel, *Angew. Chem.*, **72** (1960), 927.
- 4) M. Hatano and S. Kambara, *J. Polymer Sci.*, **35** (1959), 275.
- 5) R. E. Goddu, U. S. Pat. 2,895,922 (1959)
- 6) J. A. Hud, U. S. Pat. 2,895,924 (1959)
- 7) E. D. Klug, U. S. Pat. 2,895,931 (1959)
- 8) C. C. Price, U. S. Pat. 2,895,921 (1959)
- 9) S. Kambara and M. Hatano, *J. Polymer Sci.*, **27** (1958), 586.
- 10) E. J. Vandenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961), 3538.

ポリパラキシリレンの新しい合成法

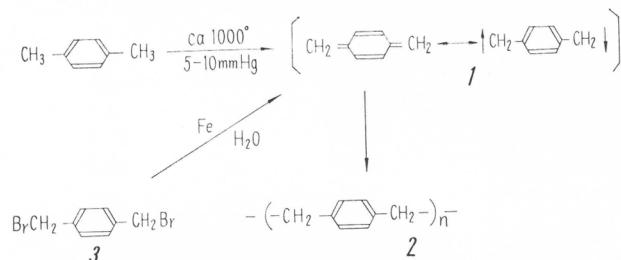
宍戸圭一*, 野崎一*, 野依良治*

臭化パラキシリレン(3)を鉄粉の水懸濁液で処理すると、ポリパラキシリレン(2)が得られる。この新製法の拡張およびこれと関連するキシリレン化学の新知見について報告する。

1. 緒 言

1.1. ポリパラキシリレンとは¹⁾

ポリパラキシリレンは(2)式構造の高分子炭化水素である。非常に結晶性がよく、410°C付近に融点をもち、ふつうの有機溶剤にはほとんど溶解しない。特異な性能を示すので、新しい有機材料として注目されているが、加工が困難なために用途の開発は遅れているようである。



1.2. 従来の製法

パラキシリレンを低圧下に熱分解すると、副生物も多いが、ポリパラキシリレン(2)が生じる。このときパラキシリレン(1)が中間に生成するとされている。1の蒸気が冷表面に凝縮するとか、またその低温溶液中でも十分な熱運動エネルギーを与えるとかすると、まずビベンジル型の2量体($\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\cdot$)になる。2量体は単量体のようにキノイド型の寄与による安定化を受け得ないで、純ベンゼノイドのビラジカルとして挙動する。容易に新たな単量体と反応し、分子の鎖は左右両側へ急速に延びて行く。

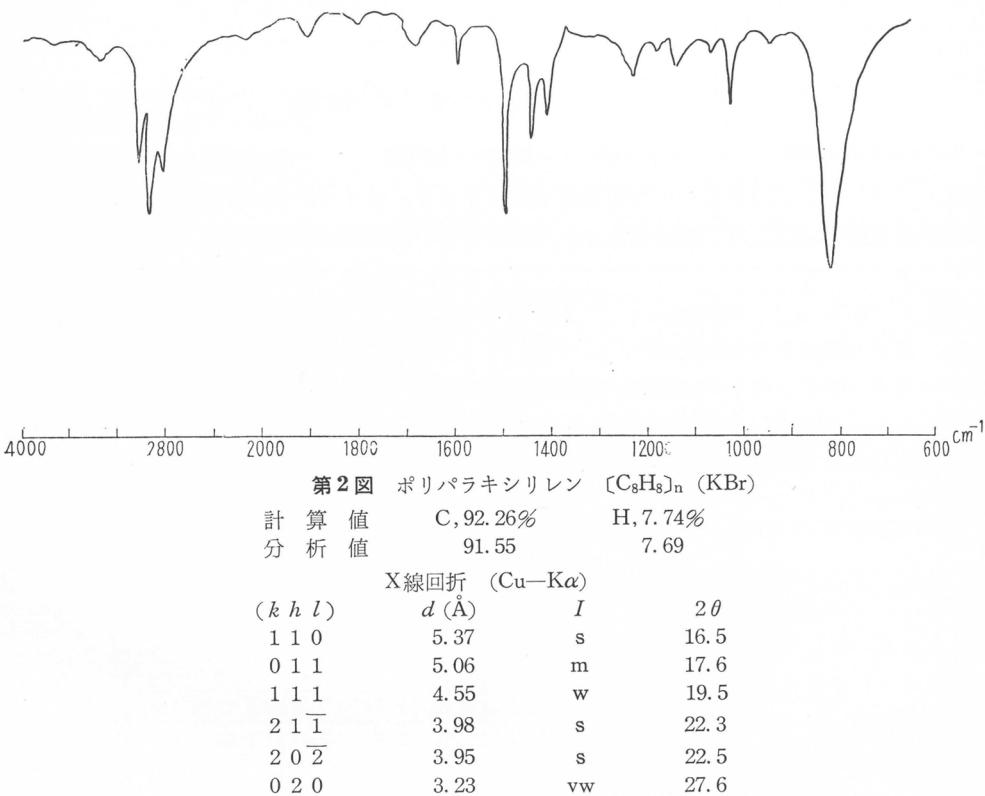
1.3. 脱ハロゲン縮合

ポリパラキシリレンの製法はこのほかにもいくつか知られているが、その一つに二臭化パラキシリレン(3)の脱ハロゲン縮合がある。従来、無水の有機溶媒中で金属ナトリウム、マグネシウムなどを作用させるWurtz反応などが適用されていた。これと同じ意味の脱ハロゲン縮合が、水その他を分散媒とし、鉄、ニッケル、コバルトのような金属細粉を作用させることで、円滑に進行し、ポリパラキシリレンが収率よく得られることを発見した。

水に懸濁させた鉄粉で塩化ベンジルを処理するとビベンジルができる。この反応は20年以上も前に小方、鶴田、小田3氏によって発見されたものである。しかし反応機構の詳細はよく判っていなかった。この反応はベンジル遊離基を経由しておこるものと考えられる。それは反応をアン

* 工業化学教室

トラセん共存下に行ない、生成物を詳しく調べた結果導かれた結論である²⁾。



第 1 表 ^{a)}

金 属	分 散 媒 (mL.)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr.)	ポリパラキシリレン収率 g	(%)
Fe ^{b)}	水(120)	100	5	3.6	(96)
Fe ^{b)}	水(50)+キシリレン ^{c)} (50)	95	20	3.6	(69)
Fe ^{b)}	ジメチルホルムアミド(100)	140	15	4.2	(81)
Ni ^{d)}	水(50)+キシリレン ^{c)} (50)	95	15	2.7	(52)
Ni-Zn ^{e)}	水(100)	100	15	3.4	(65)
Ni-Zn ^{e)}	水(50)+キシリレン ^{c)} (50)	95	20	4.2	(81)
Co ^{f)}	水(50)+キシリレン ^{c)} (50)	95	15	2.1	(40)
Co-Zn ^{g)}	水(100)	100	15	1.0	(19)
Co-Zn ^{g)}	水(50)+キシリレン ^{c)} (50)	95	20	3.0	(58)
Zn ^{h)}	水(100)	100	15	2.7	(52)
Zn ^{h)}	水(50)+キシリレン ^{c)} (50)	95	20	4.1	(79)
Zn ^{h)}	キシリレン ^{c)} (100)	135~140	15	1.1	(21)
Zn ^{h)}	ジメチルホルムアミド(100)	140	15	2.0	(38)

a) 二臭化パラキシリレン 13.2g (0.05モル)および金属末 20.0g を用いた。

b) 市販還元鉄 (150メッシュ)

c) 市販混合物

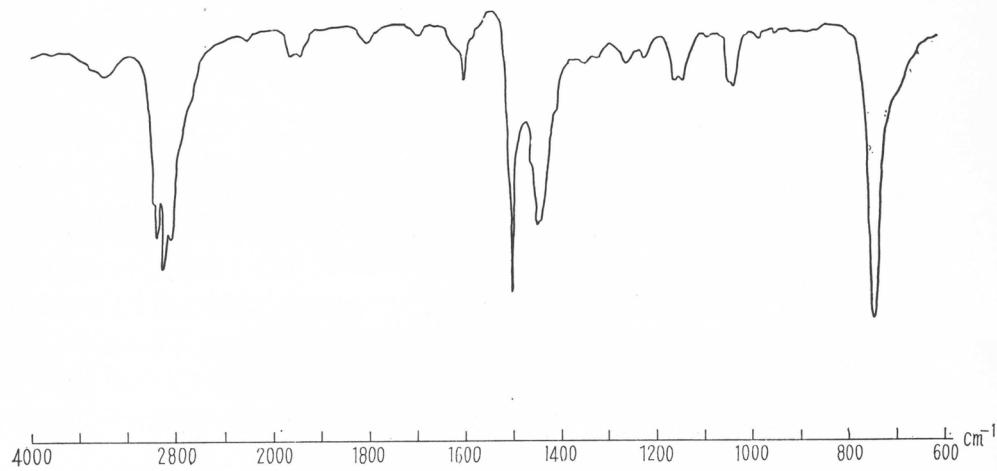
d) 市販粉末 (300メッシュ)

- e) 漆原ニッケルC B
- f) 市販粉末（直径1~2μ）
- g) 漆原コバルト B
- h) 市販粉末（200メッシュ）を10%塩化アンモン溶液で洗浄したものを使用

2. 二臭化パラキシリレンよりポリパラキシリレンの製取³⁾

2.1. 実験法と観測事実

実験結果はまとめて第1表に示してある。すべての実験で二臭化キシリレンの量は0.05モルずつにとった。水または水と混合キシリレンとの同体積混合物、あるいはジメチルホルムアミドを分散剤に用いる。これに市販還元鉄（150メッシュ）20g、および二臭化キシリレン0.05モルを加えて、はげしくかきまぜながら、沸点に加熱、還流する。ポリパラキシリレンの収率は70~80%である。有機溶剤にはほとんど溶けないので、高分子としての性質は良く調べていないが、赤外吸収は既知方法で作った標品と完全に一致するし、粉末のX線回折像も文献のα-体のそれに合致する。



第3図 ポリオルトキシリレン $[C_8H_8]_n$ (KBr)

計算 値	C, 92.26%	H, 7.74%
分析 値	91.48	7.68
融点	89~170°	分子量(ベンゼン中) 1100

ポリパラキシリレンは溶解度が低く、また実際上不融なので、精製は困難である。反応混合物中では過剰の金属粉や塩類が混在しているので、吸引してこしきわけ、水、ついで希塩酸で徹底的に洗い、水洗、風乾ののち、ベンゼンで Soxhlet 抽出する。ポリパラキシリレンは溶出されない固体として残る。したがって元素分析すると、ときには1%近い灰分ができる。しかしこの灰の中に酸化鉄は存在しないから、鉄は塩酸処理でまず完全に除去できる。灰分をさしひいても炭素含量の和は99%をわずかに超す程度である。Beilstein 試験はごく僅かに陽性であるが、未反応有機臭素は定量不可能なほど少ない。

2.2. 副 生 物

水を分散媒とした実験で Soxhlet 抽出のベンゼン可溶分から、再結晶法により 4,4'-ビス(オキシメチル)ジベンジルエーテル (*p*-HOCH₂C₆H₄CH₂OCH₂C₆H₄CH₂OH-*p*) が5%程度の収率で得られた。また水層からはパラキシリレングリコール (HOCH₂C₆H₄CH₂OH) が4%程度の収

率で単離された。

二臭化パラキシリレンの有機臭素の加水分解による水酸基の生成は副反応の一つとして重要である。しかし、本法で作ったポリパラキシリレンの赤外吸収には水酸基に基因するものが見られる。かえって 1700cm^{-1} 付近にカルボニル基かと考えられる吸収がある。文献にも二臭化キシリレンの Wurtz 反応で作ったポリパラキシリレンが弱いカルボニル基の吸収をもつことが報じられている⁴⁾。元素分析の不一致は何らかの形で酸素が入りこんでいることに原因があるのだろう。

2.3. 鉄以外の金属の作用

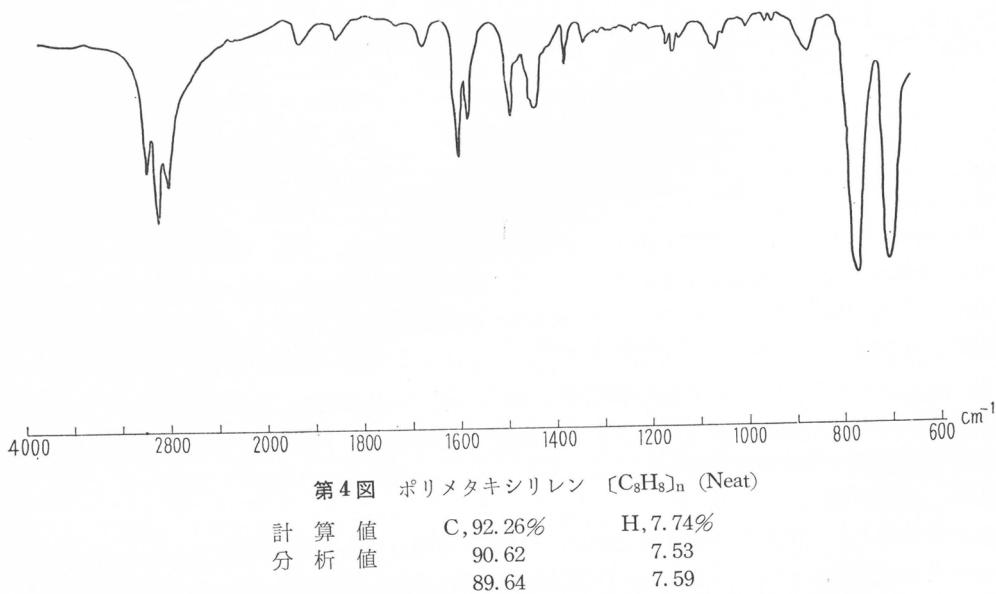
還元鉄のかわりにニッケルやコバルトの細粉を用いても、第1表に示したとおりポリパラキシリレンができるが、収率はさがる。また漆原ニッケル CB や漆原コバルト B⁵⁾などを用いることでもできる。漆原ニッケルのばあいには還元鉄と変りないくらいの収率が得られる。この漆原ニッケルはニッケルを約10%含有し、のこりは亜鉛である。反応終了後の水層を分析し、ニッケルイオンはニッケルを約10%含有し、のこりは亜鉛である。反応終了後の水層を分析し、ニッケルイオンと亜鉛イオンとの割合をもとめると、重量比で 1:3 程度である。亜鉛を単独に使っても縮合はおこるが、ニッケルの方がむしろ有機臭素と反応しやすいといえる。

このようにして、鉄族金属や亜鉛の細粉の水懸濁液を用いる脱ハロゲン反応を利用することにより、ポリパラキシリレンの粉末が得られることが明らかになった。これをどのようにして成形するかが今後に残された問題である。

3. オルトキシリレン³⁾

3.1. ポリオルトキシリレン

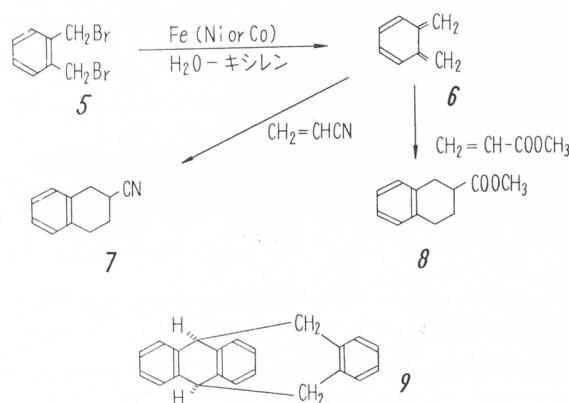
二臭化オルトキシリレンをパラ体と同様の条件で、還元鉄の水懸濁液による処理を行なったところ、やはり重合体が得られた。かつてを帯びたガム状でベンゼンによく溶ける。このガムを石油エーテルで処理すると固化する。純ポリオルトキシリレンと仮定して収率を出すと87%になる。



融点は非常に幅がある。元素分析値はパラ体のときよりすこし悪い。しかし灰分はのこらないからこの不一致が何に基因するのか、今のところ不明である。赤外スペクトルに水酸基の存在はみられない。ベンゼン中冰点降下法で分子量を出すと1,100程度の値になる。

3.2. メタ異性体

メタ体でもガム状ポリマーができる。アルミナ柱上吸着クロマトグラフィーを行なって、分別すると、ねばい油ないしがム状の区分が得られる。その分子量は1,800～3,700位で、キシリレン単位17～36位の重合体である。炭水素分析の結果は炭化水素からかなりずれている。Beilstein試験は陽性である。またパラ体、オルト体のときと異なり、赤外スペクトルにメチル基の吸収があらわれてくる(1380cm^{-1})。これは末端臭素の還元を意味する。ハロゲンの残存とメチル基の出現とはメタ体のばあいに特徴的であるが、これは次節で説明する。



第 5 図

3.3. オルトキシリレン単量体の証明

パラ体について(I)式で示したと同様、オルトキシリレン(6)は共鳴安定化された擬ビラジカルである。メタ異性体では構造上キノイド型は存在し得ない。つまりパラ体、オルト体のときは、キシリレン単量体の生成を仮定することができるが、メタ体では、眞のビラジカルであるメタキシリレンが先ず生成するとするのは無理がある。おそらく階段的に脱ハロゲン縮合が行なわれて鎖が生長していくのである。末端基に臭素が残り、その一部は還元されて、メチル基になるのだろう。オルト体、パラ体のばあいにはそうしたことが見られないで、キシリレン単量体の生成を考えるほうが妥当であろう。二臭化オルトキシリレン(5)の脱ハロゲンで実際オルトキシリレン(6)が生じることはつぎのような実験で証明できた。

つまりアクリロニトリル、アクリル酸メチルのような求ジエン体の共存下に脱ハロゲンを行なうと、(7)、(8)式のような Diels-Alder 付加体が得られる。両者とも既知化合物で⁶⁾、その性質は文献の記載に合致する。よってジエン体としてのオルトキシリレン単量体がまず生成することは明らかで、求ジエン体の存在しないときには、その重合がおこる。

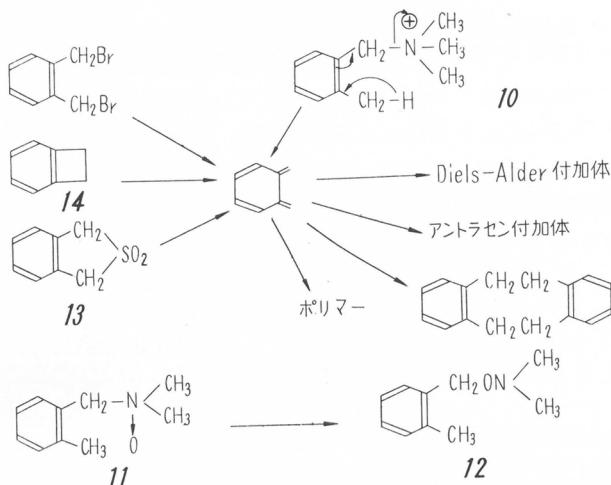
パラキシリレン単量体を証明することはまだ成功していない。しかし、オルト体のときと類似の関係にあるから、鉄粉処理によるポリパラキシリレン形成の第1段階が、脱ハロゲンによるキシリレン単量体の生成にあると考えてよいであろう。

なおアントラセンのメゾ位が上述のとおりラジカルと反応しやすいことを考慮して、二臭化オルトキシリレンの脱ハロゲンをアントラセンの共存下に行なってみた。しかしこの方法では(9)式の橋架け化合物を得ることには成功しなかった。

4. オルトキシリレンの化学

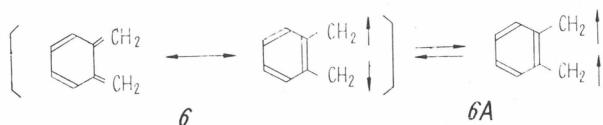
4.1. その別途製法と反応性

図に示したとおり、オルトキシリレン(6)は公知方法⁷⁾によりオルトメチルベンジルアミン誘導体(10)のHofmann分解で作ることができる。しかし、アントラセンの共存下にこのHofmann分解を行なっても付加体(9)は生じない。ポリマーと環状2量体とが得られるだけである。オルトメチルベンジルジメチルアミンオキシド(11)の熱分解でオルトキシリレンを得ようと企てたが、反応は期待どおり進まなかった。生成物の元素分析、赤外スペクトルを検討した結果、転位によって生じたヒドロキシリルアミン体(12)と推定される⁸⁾。



第 6 図

ところがアントラセンの存在下に環状スルホン(13)を熱分解すると付加体(9)が得られる⁹⁾。またオルトキシリレンの価標互変異性体 (Valence tautomer) であるベンゾシクロプロテン(14)を熱異性化させて作ったオルトキシリレンは同様付加体(9)を与えることが判った¹⁰⁾。



第 7 図

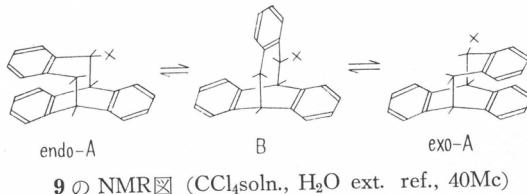
つまりオルトキシリレンはその生成経路に応じて反応性が異なる。キシリレンのような擬ビラジカルは3重項状態のエネルギーが低いことが結論されており、反応性の差違はオルトキシリレンの電子状態の相違に基づくものかも知れない。つまり(13)(14)式化合物から生じるオルトキシリレンは3重項状態(6A)であって、これが特異物にアントラセンとの橋架け化合物を与えるのではないかと想像される。

4.2. アントラセン付加体の立体化学¹⁰⁾¹¹⁾

アントラセンの橋架け化合物(9)は当時未知化合物であったが、いろいろの性質を調べて構造は確定された。

炭化水素(9)の模型を組むと exo-A, endo-A の2通りができる。Xは任意の置換基で、臭素、アセトキシ、水酸基の各化合物を合成している。(9)ではもちろんXが水素である。NMRスペクトルからメチレン基の水素は2つとも等価であると結論される。B型の配座はつよい Baeyer

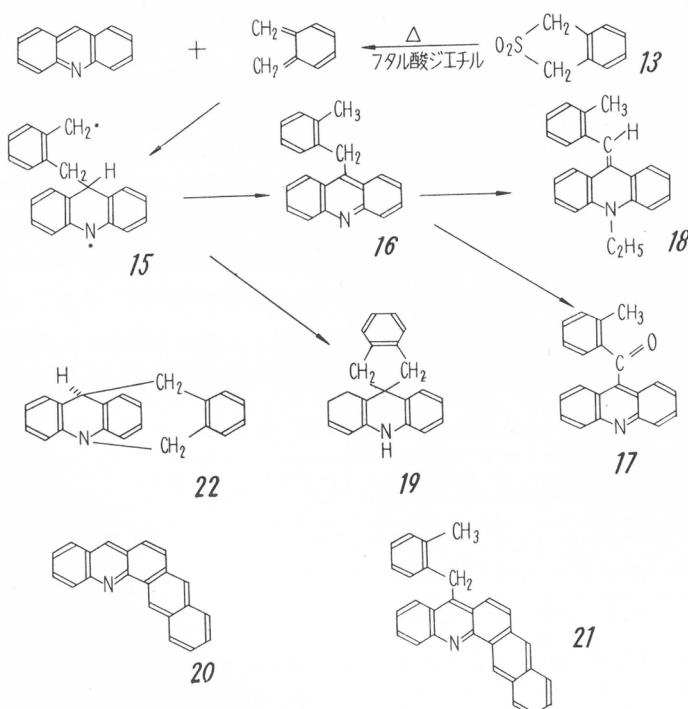
直があって Stuart 模型は組めない。NMR スペクトルは B 型配座で説明することはできるが、*exo*-A または *endo*-A いずれか一方に固定されると考えたのでは解釈不可能である。しかし Roberts や Westheimer たち¹²⁾が類似の炭素環系について行なった計算結果を借用すると B 配座は A 配座よりも約 10kcal/mole だけ高エネルギーと考えられる。このエネルギー障壁はそれほど高くはない。従って NMR の測定条件では(9)は 2 つの A 配座の間を速やかに往復していると考えてよいであろう。X がアセトキシ基に相当する化合物の NMR は *exo*-A 型配置で説明できる。また(9)のメチレン型をケト基に酸化して得られるケトン体の赤外スペクトルからは、B 型配座が結論される。これらの問題の詳細については原報^{10,11)}を参照願いたい。

9 の NMR 図 (CCl₄soln., H₂O ext. ref., 40Mc)

第 8 図

4.3. アクリジンとオルトキシリレンとの反応¹³⁾

アクリジンの共存下に環状スルホン(13)を熱分解させ、生成物を検討した。高沸点溶媒としてフタル酸ジエチルを用いたのであるが、この溶媒との反応体(18)を含め、(16), (17), (19), (20),



第 9 図

(21) の新化合物が単離、同定された。しかし当初生成を期待した (22) 式の橋架け化合物は得られていない。オルトキシリレンの付加によって生じると考えられる (15) 式ビラジカルは 9 位のメチル水素の移動によって安定化して行くわけである。

あとがき——キシリレンは sp^2 混成の 3 価炭素ばかりで骨格の構成された不安定分子種である。2 個の炭素をもつカルベン、ベンザインとともにその反応性を調べ、合成面の応用を開拓することは今後の研究課題として興味がある。

文 献

- 1) ポリパラキシリレンを含めて、キシリレンの化学に関する文献はつきの総説に集めてある。野崎一：高分子, 12, 344 (1963)
- 2) K. Sisido, Y. Udo and H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 434 (1960)
- 3) K. Sisido, N. Kusano, R. Noyori, Y. Nozaki, M. Simosakai and H. Nozaki, *J. Polymer Sci.*, in press.
- 4) J. H. Golden, *J. Chem. Soc.*, 1604 (1961)
- 5) S. Taira, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 261 (1961)
- 6) K. Alder and M. Fremery, *Tetrahedron*, **14**, 190 (1961)
- 7) L. A. Errede, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 949 (1961)
- 8) 谷 一英, 未発表
- 9) K. Sisido, Y. Udo and H. Nozaki, *J. Org. Chem.*, **26**, 584 (1961)
- 10) K. Sisido, R. Noyori, N. Kozaki and H. Nozaki, *Tetrahedron*, **19**, 1185 (1963)
- 11) K. Sisido, R. Noyori and H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3562 (1962)
- 12) F. H. Westheimer in M. S. Newman ed., "Steric Effects in Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York (1956), p. 535.
- 13) K. Sisido, K. Tani and H. Nozaki, *Tetrahedron*, in press.

イオン重合における新しい分類

岡村誠三*, 東村敏延*, 今西幸男*

1. 問題の提起

最近放射線重合の研究が進んで来て照射条件やモノマーの種類を適当に選ぶことによってラジカル重合は勿論のこと、イオン重合も行なうことが出来るようになって来た。このことを逆にいふと、ある条件での重合がラジカル機構でおこっているかイオン機構で起こっているかを常に判別する必要が起こっていることを意味している。従来からこの判別には幾つかの方法が採られてきたが現在の目的から見ると何れも定量的に充分だとは思われない。例えば、

i) 重合速度の線量率あるいは触媒濃度による依存性；これが0.5乗か1.0乗かによってラジカル重合かイオン重合かを見分ける方法、例えば低温放射線固相重合とか固相放射線重合の場合には反応系の粘度が高いのでラジカル重合でも0.5乗より大きい次数となる場合があり、イオン重合の素反応がラジカル重合のそれほど明瞭でない今日ではこの判定法は確実でない。

ii) イオン重合の見かけの活性化エネルギーは小さい；ラジカル重合での触媒の分解のような活性化エネルギーの大きい素反応をイオン重合は含んでいないので全重合速度に対する見かけの活性化エネルギーは一般に小さいが、逆にその値が小さいからといってイオン重合だと断定出来ないことは、光重合や放射線重合が示している通りである。

iii) ラジカル捕捉剤の添加で重合が止まればラジカル重合と考えられる；ただし止まらないからイオン重合だと断定出来ないことは、高粘度系で捕捉剤分子の拡散がおそくなれば当然であることからも自明であろう。

iv) 最後にラジカル重合性のモノマーとイオン重合性のモノマーとの共重合を行なわせてその共重合物の組成から判断する方法；例えばスチレンとメタクリル酸メチルとの共重合ではスチレン成分が約50%の場合はラジカル重合で、約99%(カチオン重合)か約1%(アニオン重合)の場合はイオン重合がおこっていると考えられる。この方法はかなりの信頼性があり常用されているが、共重合速度のおそい点と溶媒の種類等で共重合物組成が変ることのある点が欠かんである。

このように考えて來ると従来の判定法のみに頼れないことは明らかであつて、何か根本的な事柄にまで溯って考察する必要があるようと思われる。いま簡単な連鎖重合反応の素反応の上でラジカル重合とイオン重合の相異を考えて見ると次の式のようになろう。

第1表 重合の形式

	フリー・ラジカル重合	(フリー・イオン重合)	(ペアー・)イオン重合
開始	$I \longrightarrow 2R\cdot$	$C \rightleftharpoons \overset{\ominus}{A} + \overset{\oplus}{B}$ $\overset{\ominus}{A} + M \longrightarrow \overset{\ominus}{AM}$	$C \rightleftharpoons \overset{\ominus}{A} + \overset{\oplus}{B}$ $\overset{\ominus}{A} + MB \longrightarrow \overset{\ominus}{AM} \cdots \overset{\oplus}{B}$
生長	$R\cdot + \longrightarrow RM\cdot$ $RM_n\cdot + M \longrightarrow RM_{n+1}\cdot$	$\overset{\ominus}{AM}_n + M \longrightarrow \overset{\ominus}{AM}_{n+1}$ $\overset{\ominus}{AM}_n + M \longrightarrow AM_n + \overset{\ominus}{M}$	$\overset{\ominus}{AM}_n \cdots \overset{\oplus}{B} + M \longrightarrow \overset{\ominus}{AM}_{n+1} \cdots \overset{\oplus}{B}$ $\overset{\ominus}{AM}_m \cdots \overset{\oplus}{B} + M \longrightarrow AM_m + \overset{\ominus}{M} \cdots \overset{\oplus}{B}$
停止	$RM_n\cdot + RM_m\cdot \longrightarrow RM_{n+m}$		

* 高分子化学教室

第1表の左式は普通のラジカル重合の素反応を示し、停止は簡単のために再結合を仮定している。右式はアニオン重合の場合で、停止はモノマー移動が仮定されている。中央はやはりアニオン重合であるが右式のようなペナー・イオンとして存在せず、フリー・イオンを仮定した場合を示す。従来のイオン重合では活性中間体の末端構造は対イオンをともなうものと考えられているのでペナー・イオン重合と呼ぶべきものであろう。この意味では往々省略されてはいるが、左式は確かにフリー・ラジカル重合である。つまりラジカル重合とイオン重合を判別しようとする場合には内容的にはフリー・ラジカルとペナー・イオンとを一気に比べようとするところに無理があるように思われる。そこでこの中間に仮りに、フリー・イオン重合といったものを考えて上式の中央の機構を持ち込んで見る。同じフリー状態のラジカル重合とイオン重合を比較するのであれば左側の2つの機構の比較となるので、例えば停止機構の相異だけに注目すればよいかも知れない。また同じイオン重合であれば、右側の2つの機構の比較であるからイオン解離という立場だけから比べて行けばよいであろう。

放射線重合でのラジカル重合なりイオン重合のそれぞれの内容を今少しく詳しく吟味した上で判別といった段階に進むべきであろうと考えたい。特に放射線イオン重合では上述のような新しい分類を持ち込むことによって事情が少しは明瞭になるかも知れない。これを模式化すると次のようになる。

第2表 新しい分類(其の1)

	ラジカル重合	イオン重合
フリー状態	(フリー・)ラジカル重合 (2)	(1) (ペナー・)イオン重合
ペナー状態		

上表が示していることは従来のようにラジカル重合とイオン重合と2つに分類する前に、イオン重合の中でフリー・とペナー・との2つの状態を分類して吟味すべきことを教えるものである。勿論ラジカル重合にあっても同様であって(2)の問題として生長末端付近に LiCl とか ZnCl₂ が共存する場合の影響等があり、今後の重要課題ではあるが別の機会にゆずる。本稿では専ら(1)の問題に限りたい。

2. 活性末端の解離

イオン重合の活性末端付近には触媒切片の対イオンが存在している。その存在状態は溶媒やモノマーで決まる反応系の誘電率や反応温度によっていろいろであろう。カチオン重合に例をとると活性カチオン末端と対アニオンとの距りにしても一樣ではなかろうが、簡単のために次式に示されるようにペナー・イオンとフリー・イオンとが平衡状態にあり、実際上の多様性を平衡定数 K で単純化させ得るものと考える。



ここで上式の右辺は対イオン A^- の作用が直接には活性末端 BM_n^+ の反応性に影響を及ぼさない状態であるとする。そして実際の生長中の活性末端が右の構造に近づけばフリー・イオン重合がおこり、左の状態で生長すればペナー・イオン重合になるものと簡単化して見よう。この平衡が右に片寄るか左へ進むかは触媒 ($C \rightleftharpoons A^- + B^+$) の解離 (A^- または B^+ の性質) とかモノマー (M) のイオン化傾向 (M^+ の性質) によって決まる。なおイオンの解離であるから溶媒の誘電率が高いと右へ進む率が考えられる。また溶媒和等で安定化することも右へ移るのに有利である。温度が低下すると誘電率が増加する意味では右へ移るかも知れない。電解質の電離と同様に低濃度の方

が解離には有利であろう。例えば $K=10^{-6}$ として活性末端濃度が 1 %で解離度 1 %とすると、末端濃度がうすくなつて 0.01%となつて初めて解離度が 10 %に達する。よほど活性なモノマーを用いない限り従来の普通の条件ではフリー・イオン状態を実現することはイオン重合の実験では困難であったわけである。そこで次にはイオン重合で極端な条件を与えて見て、速度とか重合度とか立体特異性とかの問題にイオン解離が何処まで影響を及ぼし得るかを吟味して見よう。

3. 生長速度

ここで連鎖重合の生長速度が全重合速度をあらわすような高重合度生成反応を取扱うことは勿論としても、ラジカル重合とイオン重合といったように広い範囲の比較を行なうには生長速度自身よりもその絶対速度定数 (k_p) 乃至は活性化エネルギー (E_p) とか頻度定数 (A_p) で比較した方がより明瞭になろう。ところがラジカル重合のそれはかなり詳細に研究されているがイオン重合ではまだ充分なデーターが無い。

周知のようにラジカル重合では重合速度と重合度の実測値から k_p と停止速度定数 (k_t) との比の値 (k_p^2/k_t) が求められ、さらに回転セクトル法などで活性中間体の平均の寿命の実測値から (k_p/k_t) が計算されている。この両者からそれぞれの絶対値が算出されている。かなり多数のデーターの集積があり相互によい一致を示している。その 2, 3 を表示する。

第3表 3種のモノマーのラジカル重合の k_p ($\text{mole}^{-1}, \text{l. sec}^{-1}$)

スチレン	メタクリル酸メチル	酢酸ビニル
18.7 (25°C) (Bamford, Dewar)	286 (30°C) (Matheson)	1,100 (25°C) (Swain, Bartlett)
19.7 (25°C) (Burnett)	310 (24°C) (Melville, MacKay)	780 (25°C) (Melville, Valentine)
26.0 (30°C) (Melville, Valentine)	513 (24°C) (Melville, Chinmayanandam)	1,012 (25°C) (Matheson)

なお $E_p(\text{Kcals})$ および $A_p(\text{mole}^{-1}, \text{l. sec}^{-1})$ の値としては次のような数値が報告されている。

第4表 3種のモノマーのラジカル重合の E_p と A_p .

	スチレン	メタクリル酸メチル	酢酸ビニル
E_p	7.8	6.3	7.3
A_p	2.2×10^7	5.1×10^6	2.4×10^6

したがってラジカル重合の A_p のオーダーは $10^{6\sim 7}$ 位を見積ることが出来よう。

イオン重合では今のところ活性末端の平均寿命を測る適当な方法がない。フラッシュ・ホトリシスの技術を使ってパルスによる放射線の照射と組合せてスペクトル分析的に放射線活性種の寿命を求める可能性もあるが未だ定量的ではない。なおイオン重合ではラジカル重合の場合ほどに素反応機構が明瞭になっていないという事情も加わって最近まで k_p の算出はあまり行なわれていなかつた。最近リビングポリマーの方法や非定常状態法を使って活性末端の濃度を求める試みが行なわれ始めた。さらにカチオン末端をスペクトル分析的に求める試みもあり、イオン重合での k_p の大小も議論出来るようになりつつある。未だ充分定量的なデーターとして承認された状態にはないが定性的な吟味には充分であろう。ここで東村¹⁾, Plesch²⁾ および Pepper³⁾⁴⁾ らの求めたスチレン・二塩化エチレン系のカチオン重合における k_p の値を列挙して見ると次のよう

である。

第5表 イオン重合の k_p ($\text{mole}^{-1}, l, \text{min}^{-1}$)—触媒の影響、スチレン・二塩化エチレン

触 媒	重 合 温 度	k_p	文 献
I ₂	30°C	0.22	1)
SnCl ₄	30°C	25.2	1)
TiCl ₄	25°C	360.	2)
H ₂ SO ₄	25°C	457.	3)
HClO ₄	25°C	1020.	4)

- 1) N. Kanoh, T. Higashimura, S. Okamura, *Chem. High Polymer*, **19**, 181 (1962).
- 2) W. R. Longworth, P. H. Plesch, *IUPAC-Polymer*, 1959 III A II.
- 3) M. J. Hayes, D. C. Pepper, *Proc. Roy. Soc.*, **A263**, 63 (1961).
- 4) D. C. Pepper, P. J. Reilly, *J. Polym. Sci.*, **58**, 639 (1962).

この表が示す最も顕著な事実は触媒の種類によって k_p の値が 10^4 倍にも及ぶ大きい変化を示していることである。ラジカル重合の場合のように触媒が開始反応にのみ関与して生長反応には関係しない場合とは全く違っている。このことは触媒が非常に強い作用で生長反応に関与している証拠であってイオン重合のペラー機構をよく現わしているものと見ることが出来る。そして最大の k_p を与えている HClO₄ 触媒の場合で、これを sec^{-1} に換算すると約17($\text{mole}^{-1}, l, \text{sec}^{-1}$)となり、スチレンのラジカル重合の k_p と同じオーダーの数値になる。他の値はこれより1万倍も低い。また I₂ 触媒の場合に $E_p \div 6.5$ が得られているのでこれから計算すると $A \div 10^2$ ($\text{mole}^{-1}, l, \text{sec}^{-1}$) となり、ラジカル重合に比べると大分小さい値であることがわかる。従来何らの実験結果なしにイオン重合でも k_p は条件で変らず恒定であり、また E_p はラジカル重合に比して小さい値を探るであろうと仮定された場合も多かった。第5表の結果などから見ると重合速度の大きい相異は E_p にあるというよりも A_p の相違の方が大きく、またイオン重合の範囲内でもラジカル重合との違いに相当する位の大きい違いが充分にありうることがわかる。ここでイオン解離の大きい強酸ほど生長速度定数は大になっている。イオン解離という意味から次に溶媒の影響を調べて見よう。

I₂ 触媒による α -メトキシスチレンのカチオン重合で k_p の値に対する溶媒の影響を吟味してみると第6表のようになる。

第6表 イオン重合の k_p —溶媒の影響⁵⁾ (I₂, 30°C)

溶 媒 の 組 成	k_p ($\text{mole}^{-1}, l, \text{sec}^{-1}$)
CCl ₄	7.40
CCl ₄ 3 : (CH ₂ Cl) ₂ 1	13.9
CCl ₄ 2 : (CH ₂ Cl) ₂ 2	17.0
CCl ₄ 1 : (CH ₂ Cl) ₂ 3	92.0
(CH ₂ Cl) ₂	345.

- 5) N. Kanoh, T. Higashimura, S. Okamura, *Makromol. Chem.*, **47**, 19 (1961).

溶媒の誘電率の増加するにつれて k_p の値は増加する。この場合にも生長末端が溶媒和や誘電率の影響でイオン解離して(1)式の平衡が右に片寄ることで k_p の値は増大するものと考えられる。このように重合速度を k_p の値あるいは A_p の値で比較して見ると従来のラジカル重合とイオン重合の分類の中間に非常に広いイオン重合の領域があるように考えられる。現在これを定量化

する段階ではないが、例えば A_p の値のオーダーとして、ラジカル重合の 10^7 からペラー重合の 10^2 の広い領域の中間にフリー・イオン重合といった $10^5\sim10^4$ 位の新しい領域を考えても無駄ではないようと思われる。

4. 生長方向

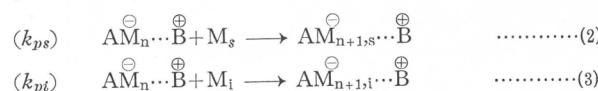
連鎖重合の生長反応で重要なことはその速度の大小ばかりでなく、その内容にもある。いま生長と連鎖移動を比べて見ると、第7表のようになろう。

第7表 生長末端の反応様式

(速度定数)	ラジカル重合	イオン重合
生長 (k_p)	$RM_n \cdot + M \longrightarrow RM_{n+1} \cdot$	$\overset{\ominus}{AM_n} \cdots \overset{\oplus}{B} + M \longrightarrow \overset{\ominus}{AM_{n+1}} \cdots \overset{\oplus}{B}$
モノマー移動 (k_{fm})	$RM_n \cdot + M' \longrightarrow RM_n + M \cdot$	$\overset{\ominus}{AM_n} \cdots \overset{\oplus}{B} + M' \longrightarrow AM_n + \overset{\ominus}{M'} \cdots \overset{\oplus}{B}$
溶媒移動 (k_{fs})	$RM_n \cdot + S \longrightarrow RM_n + S \cdot$	$\overset{\ominus}{AM_n} \cdots \overset{\oplus}{B} + S \longrightarrow AM_n + \overset{\ominus}{S} \cdots \overset{\oplus}{B}$

第7表で M' は M と同じモノマーであるが生長とは違った移動の時の反応方向を区別して表わしたものである。ラジカル重合では生長末端が生長するか移動するかは PM_{n+1} , M , および S によって決まることであって反応条件の影響は少ない。イオン重合ではその他に例えば上式で B^\oplus の位置などによって左右されることは生長反応自身 (k_p) の場合と同じである。つまりイオン解離によって k_p が変わったように k_{f_m} も k_{f_s} もそれぞれ独自の変り方をするであろう。したがって (k_{f_m}/k_p) や (k_{f_s}/k_p) で左右される生成物の重合度も使用した触媒や溶媒の種類とかその濃度によってラジカル重合よりも複雑に変化することが推察出来る。例えば一定の触媒を使い移動を起こさない溶媒中で一定温度で重合させる限りラジカル重合では一定の重合度の生成物しか得られないが、イオン重合では溶媒の誘電率を変えて重合度を調節することが可能である。異種イオンの中和よりなるイオン重合の停止反応を考えると生長の場合とは逆にフリー・イオンの方がペア・イオンより反応速度定数は減少するものと思われる。このことのみからすればフリー・イオンは高重合度のポリマーを得るのに好都合であろう。その定量的な説明にはなお幾つかの実験が必要であるが、この方面でもフリー・イオン重合の考え方方は将来有効に用いられるかも知れない。

生長方向の問題としては立体特異性重合という非常に大切な新しい研究分野がある。いま2つの立体規制を syndiotactic propagation (k_{ps}) と isotactic propagation (k_{pi}) とに分けて考える
と生長方向は次の2式で現わされる。



もし対イオン B[⊕]の強い作用で何れかの生長が優先的におこると生成物は立体特異性ポリマーとなる。従来の不均一アニオン重合の例で見られるようにイオン重合で容易に Isotactic ポリマーが生成している。また適当な条件で行なうと、均一アニオン重合でもまたカチオン重合でも Isotactic ポリマーが生成する。

上式はラジカル重合においても次式の形で成立する。



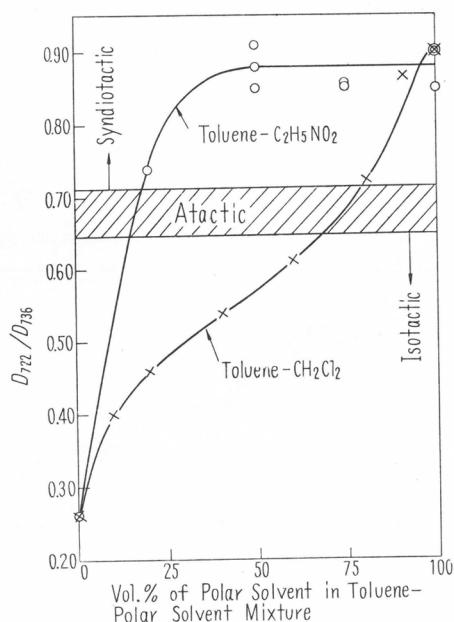
この場合には生長末端に強い選択力がないので(4)と(5)の反応性の僅かな相異を利用してなるべく低温で重合させて反応も何れかへ片寄らせる。かさ高い側鎖を持ち低温重合性のモノマーであ

るとラジカル重合によって Syndiotactic ポリマーが得られている。したがって従来の実験結果から見るとイオン重合は Isotactic 重合に、ラジカル重合は Syndiotactic 重合に有利なように見受けられる。ところが、ここでフリー・イオン重合といった形式を考えると、イオン重合でも Syndiotactic な重合が可能な筈である。

第8表 新しい分類(其の2)

	ラジカル	イオン
Syndiotactic	フリー・ラジカル重合	(1)
Isotactic	(2)	ペアー・イオン重合

そこでかさ高いビニルモノマーとしてt-ブチルビニルエーテルを選び、強力な触媒としてBF₃O(C₂H₅)₂を出来るだけ希薄溶液で使用し、ニトロエタンや塩化メチレンのような極性溶媒を使い低温(-78°C)でカチオン重合を試みた。このモノマーは低温重合性が大である上に次のような利点がある。すなわち、ポリビニルエーテルは例えHBrの作用でエーテル基のアルキルが脱離してポリビニルアルコールに変化させることが出来る。またポリビニルアルコールは普通には酢酸ビニルの重合で作られていて、低温ラジカル重合では Syndiotactic ポリマーが出来るので Syndiotactic ポリビニルアルコールはすでにこの方法で作られ、そのI.R.スペクトル等もよく調べられている。また村橋教授ら(繊維科学研究所報告, 15, 89-92, 1962)によってポリベンジルビニルエーテルから Isotactic ポリビニルアルコールも作られている。したがってポリビニルアルコールに変化させて、Syndiotactic から Isotactic な全領域にわたって構造判定を行なうことが可能である。ここではポリt-ブチルビニルエーテルのIRスペクトル吸光度(波数722と736cm⁻¹)の比(D722/D736)を以って Syndiotacticity の目安とする。第1図に実験結果の1例を示した。



第1図 t-ブチル・ビニル・エーテルのカチオン重合における立体特異性に及ぼす極性溶媒の影響

(非極性溶媒、トルエン; 極性溶媒 上曲線ニトロエタン、下曲線=塩化メチレン)

[(M)₀=0.376mol, l⁻¹, BF₃(OC₂H₅)₂=5mmol, l⁻¹, 重合温度 -78°C]

極性溶媒の濃度が増加すると D_{722} の吸光度が増加しポリビニルアルコールの構造から考えて Syndiotactic な部分が増加しているものと思われる。上の推論を当てはめて考えて見ると極性溶媒はイオン解離を増加して反応はフリー・イオン重合に近づくものと考えられる。もし低温でエネルギー的な立体規制力だけが発効すると考えれば、かさ高い側鎖の立体障害から Syndiotactic な重合が進むであろう。イオン重合であっても(2)と(3)の関係を(4)と(5)の関係に近づけることは出来るわけである。

5. 今後の問題

ラジカル重合とイオン重合との判別が必要となって来て、見かけ上の比較をして見るといろいろ不明の点が多いことに気付かれて来た。その内でイオン重合自体の不明に基づく部分が多いので、今仮りにイオン重合をフリー・イオン重合とペナー・イオン重合とに大別して考えて見た。生長反応だけを考えて見ても、その速度や方向についてこの 2 つの形式はかなり大きい結果の違いを生じるようである。その相異は同じイオン重合の範囲内にありながら、ラジカル重合とイオン重合との差と同じ位に大きいものであることもわかつて來た。ただしここで考えた分類は研究仮定の段階にすぎない。触媒や溶媒の相異で果たして生長末端の解離がどのように進むか、あるいは末端構造がどのような形のものであるか等についてはもっと定量的な研究が必要である。反応系の電気伝導度の測定などを行なう必要もある。有機液体系のイオン解離といった問題に直接とり組んで行くと共に、停止反応や開始反応などのイオン重合の素反応機構も明らかにするといった重合本来の機構解明にも努める必要がある。

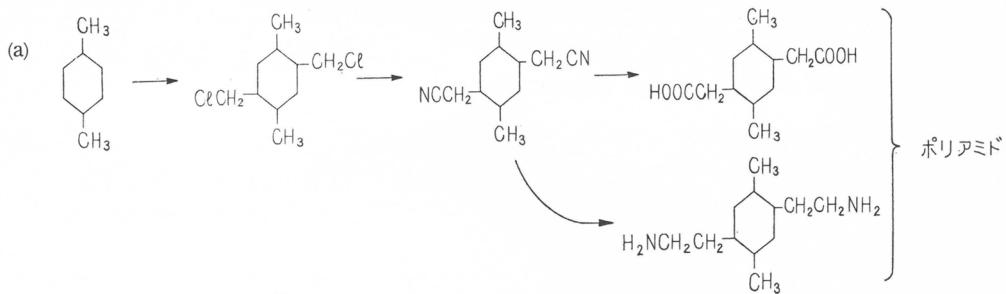
ビスクロルメチル化合物の応用研究

小 田 良 平*

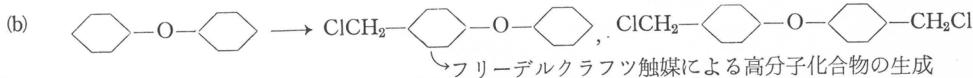
1. 緒 論

ホルムアルデヒドと塩酸でクロルメチル基が2コ容易に導入される化合物として、キシレン類、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、1,2-ジフェニルエタンなどがある。クロルメチル基が2コ導入されたこれらの芳香族化合物はベンジルクロライド形の活性に富むクロル基を2コ有するので、このクロル基に直接他の二官能性基を有する化合物を縮合させたり、またはそのクロル基を他の原子団で置換してから、他の二官能性化合物と反応させることによって、いろいろの高分子化合物が合成できることになる。先ずこのことについて過去の文献を示すこととする。もちろん、単にベンジルクロリドのみについての既知反応を新しくビスクロルメチル化物に応用して新しい高分子化合物を合成することも可能であるし、また、たとえばテレフタルアルデヒドを応用しての高分子化合物の合成法を、そのまま上述のビスクロルメチル化物から誘導されるビスアルデヒドに応用することもできる。また、後で述べる研究例の中には高分子化合物でないもの、たとえば染料なども含まれることをあらかじめ述べておく。

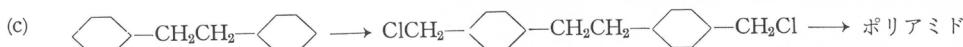
2. 文 献 紹 介



BP. 855, 487, C. A. 55, 22237 (1961)



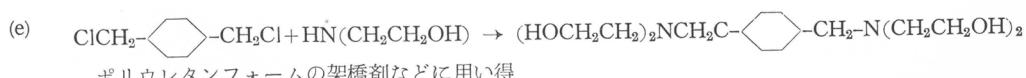
J. D. Doedens, Ind. Eng. Chem., 53, 59 (1961)



W. A. W. Cummings, J. appl. Chem., 12, 86 (1962)



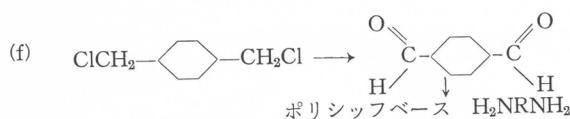
BP. 847, 833, J. appl. Chem., 1961, ii, 626.



ポリウレタンフォームの架橋剤などに用い得

USP. 2,959,618, C. A., 55, 6442 (1961)

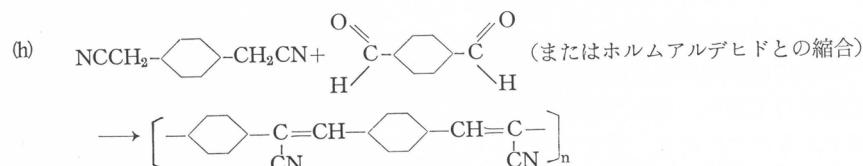
* 合成化学教室



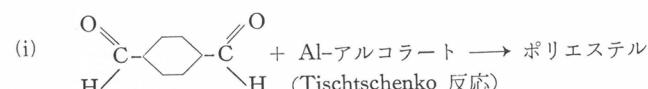
H. Krässing, *Makromol. Chem.*, **11**, 231 (1953)



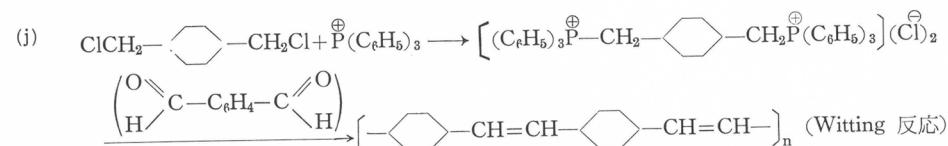
A. Shors, *angew. Chem.*, **71**, 117 (1960). H. Orto, *Kunststoffe*, **41**, 454 (1951)



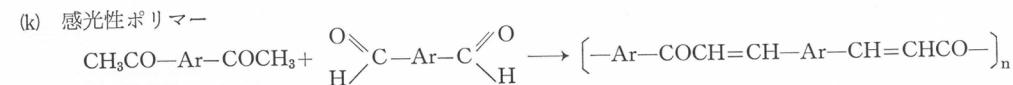
R. W. Lenz, *J. Org. Chem.*, **25**, 813 (1960). W. Funke, *angew. Chem.*, **72**, 1750 (1960)



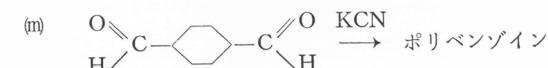
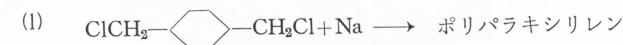
A. Koton, *J. Polym. Sci.*, **52**, 97 (1961). F. J. Villani *J. Am. Chem.*, **69**, 2605 (1947)



P. N. Donald, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4668 (1960)

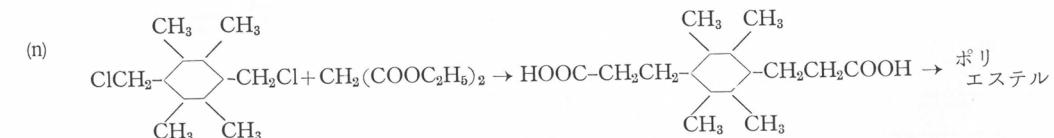


ドイツ特許 1,086,045, C. A., **55**, 18194 (1951)

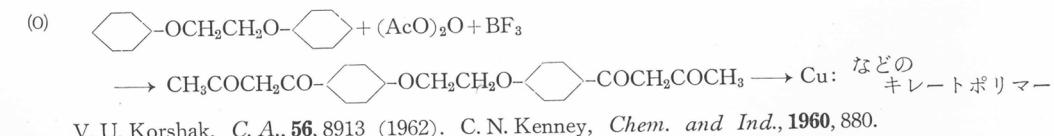


angew. Chem., Nachrichten aus Chem. u. Technik, **74**, 245 (1962)

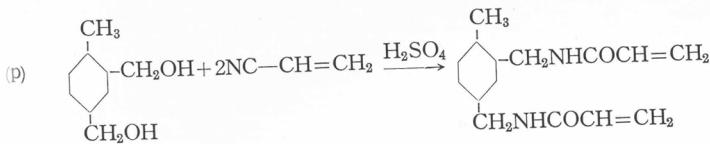
J. I. Jone, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1286.



USP. 2,939,863, C. A., **56**, 1598 (1962)

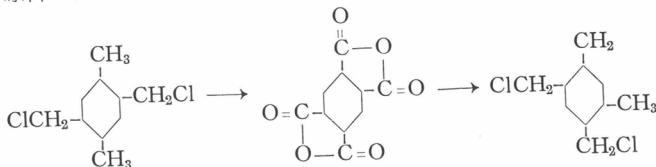


V. U. Korshak, C. A., **56**, 8913 (1962). C. N. Kenney, *Chem. and Ind.*, **1960**, 880.



C. L. Paris, *J. Org. Chem.*, **25**, 1888 (1960)

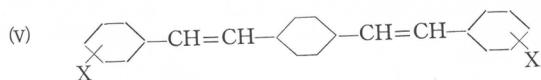
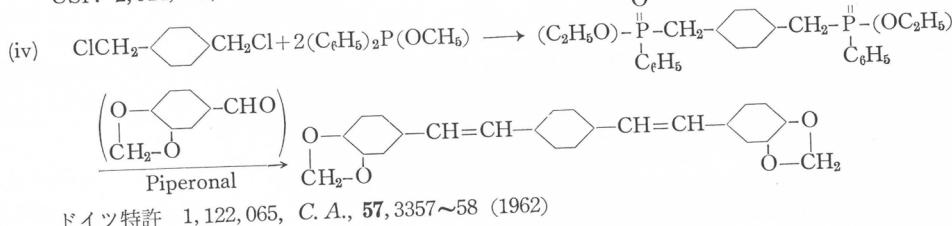
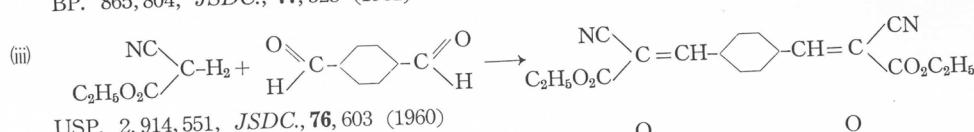
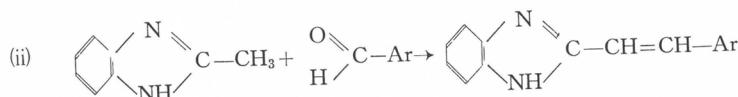
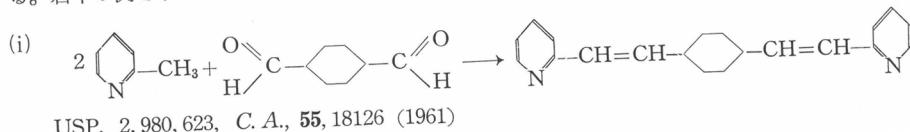
(q) *Kunststoffe*, **53**, 157 (1963); BP. 903, 272 [C. A.,] **58**, 9256 (1963); J. I. Jones, *Chem. and Ind.*, 1962, 1686 などに示されている Pyromellitic anhydride と芳香族ジアミンとから製造されるポリイミド樹脂の原料である Pyromellitic anhydride はキシレンのビスクロルメチル化物から合成できる。



(r) $\text{ClCH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Ar}'\text{OH} \longrightarrow \text{HO}-\text{Ar}'-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}\text{OH}$ (エピクロルヒドリン) エポキシ樹脂
ドイツ特許 1,131,018, C. A., **57**, 16876 (1962)

(s) $\text{ClCH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{HOCH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2\text{COOH} \longrightarrow$ ポリエステル
USP. 3,054,779, C. A., **58**, 616 (1963)

(t) 高分子化学に関係しないことであるが、螢光増白剤がかなり多種類ビスクロルメチル化物から合成される。若干の例を示すと次のようである。



X : COOH, CN, 又は置換された芳香族基

同じく Wittig 反応で合成される。

BP. 913,735, C. A., **58**, 5842 (1063)

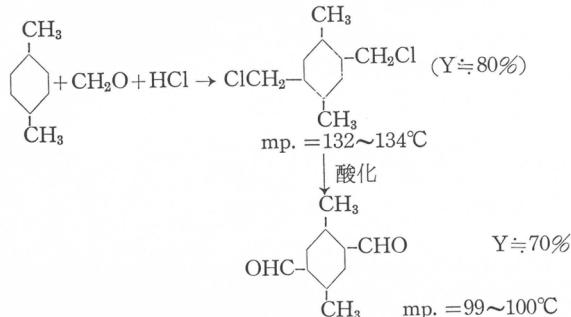
以上の螢光増白剤は合成繊維用のものである。

3. 実 験 の 部

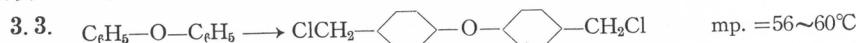
3.1.

私の研究室でビスクロルメチル化芳香族化合物を原料にして若干の新しい高分子化合物を合成した。もちろん、前項で紹介した文献の発表される前に行なったものが多い。若干は文献の追試的なものも含まれている。以下、順序不同であるがその要旨のみを説明する。詳細な実験法は学術雑誌に発表するので参照していただきたい。

3.2.

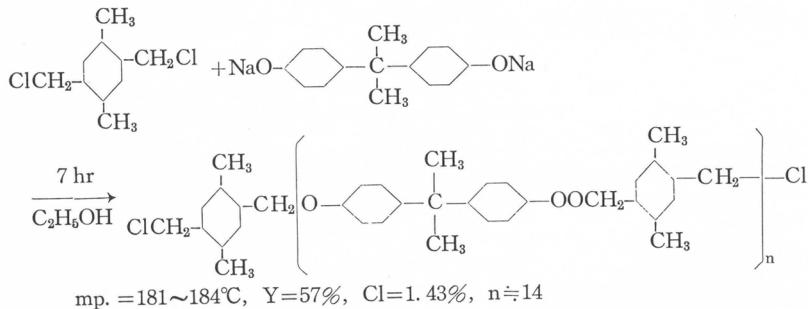


ジアルデヒドへの酸化剤は2-ニトロプロパンを使用した。このものはアセトンオキシムとして回収される。

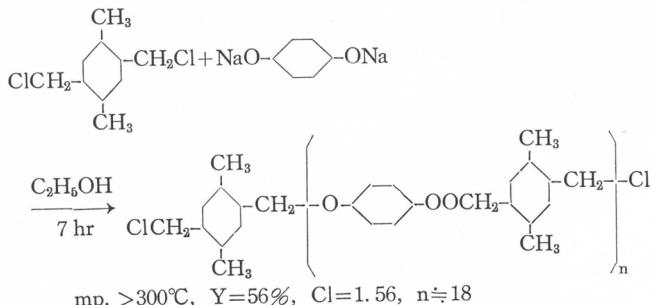


ジフェニルエーテルのビスクロルメチル化はいろいろの位置異性体が共生成するので純粋のp,p'-ビスクロルメチル化物を結晶として得るためには両結晶を繰りかえす必要があり、そのため Y=29% である。

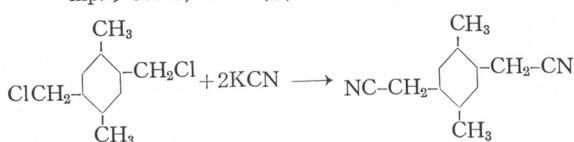
3.4.

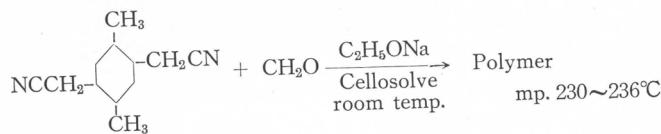
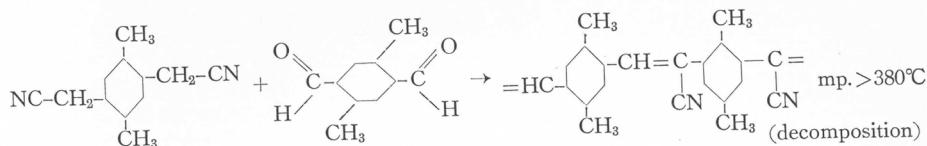


3.5.



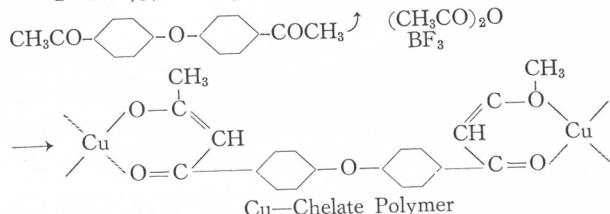
3.6.





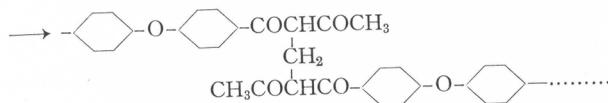
3.7. -O- + (CH₃CO)₂O + BF₃ → CH₃COCH₂CO--O--COCH₂COCH₃

$\text{Y}=57.4\%$, mp. 152°C ($152\sim 153^\circ\text{C}$)



$\text{Y} \approx 100\%$, mp. $> 320^\circ\text{C}$, insoluble

3.8. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}-\text{Cyclohexyl}-\text{O}-\text{Cyclohexyl}-\text{COCH}_2\text{COCH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$



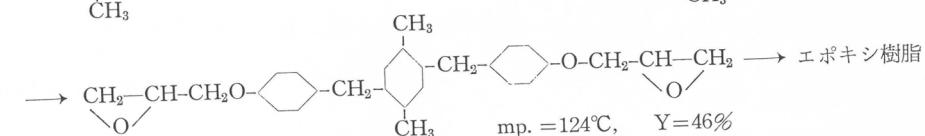
$\bar{Y} \doteq 80\%$, mp. $\doteq 220^\circ\text{C}$

Soluble in DMFA C 71.17%, H 5.58%

n : ∞

C 72.00%, H 5.14%

3.9. 



(A) → ポリカーボネート樹脂

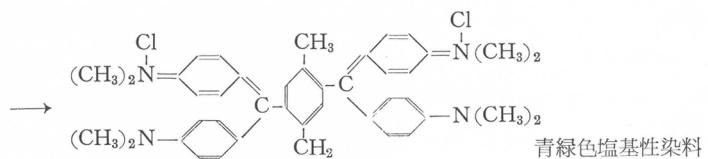
$$(A) + \text{Cl}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{Ar}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{Cl} \longrightarrow \text{ポリエステル樹脂}$$

この場合イソフタル酸を用いると性質の良い合成樹脂が得られる。

3. 10. 

3. 11.

$$\text{OHC}-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} + 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$$



3. 12. 結語

以上のように若干の研究を行なったが、これらの中でかなり実用的意味のあるのは3.9項の新しいビスフェノールから得られるエポキシ樹脂とポリエステル樹脂である。

高分子の動光学的性質

小野木重治*

1. 緒 言

過去10数年間に急速に発展した線型粘弾性の理論的、実験的研究は、高分子、特に無定形高分子の運動と力学的性質との関係を解明する上に大きい貢献をもたらした。しかし、粘弾性の研究から得られる知見にはおのずから限界があるため、複雑な構造をもち、複雑な力学的性質を示す結晶性高分子に対しては、これらの研究は一般的には無力であって、飛躍的な発展は期待できない状態にあった。このような行き詰りの状態から脱却するために、新しい研究方法を導入しようとする気運が最近になって急に高まり、たとえば粘弾性の測定と、構造に直接関係した他の物理量とを同時に測定しようとする試みがなされつつある。

ここに述べようとする動的複屈折 (dynamic birefringence) もその一つで、高分子フィルムを振動させながら複屈折の変化を測定し、変形のため起こる構造の変化の時間（または周波数）依存性を知ろうとするものである。

われわれの動的複屈折の研究について、液体に周期的せん断を与えたときに起こる流動複屈折の周期的变化を測定する動的せん断複屈折 (dynamic shear birefringence)、高分子フィルムに振動を与えて光散乱の変化を測定する動的光散乱 (dynamic light scattering) の方法などが、つぎと現われつつある。これらの性質は総称して動光学的性質 (dynamic optical properties) と呼ばれている。さらに静的測定またはそれによって測定される性質をも含めて rheo-optics, rheo-optical properties などという新しい術語が使われるようになった。ここでは主として筆者が米国留学中に行なった動的複屈折に関する研究の大要を紹介したいと思う。

2. 動的複屈折の測定

複屈折の測定は、纖維その他の高分子物質内における分子またはその集合体、たとえばミセルの配列度を知るために古くから採用されてきた。いま測定すべき物質が二軸性の異方体であるとすると、この中を偏光が通過するとき、その二つの成分、すなわち一つの光軸に平行な成分と他の光軸に平行な成分とが位相差を生じる。この位相差は複屈折に比例するから、コンペンセーターを使ってその大きさを測定すれば、直ちに複屈折が求まる。これがコンペンセーター法と呼ばれる複屈折測定の原理である。物質が粘弾性的に挙動するときには、瞬間に変形を与えたとして内部構造は瞬間に平衡状態に達しない。それがために複屈折も時々刻々に変化する。一方、応力も時間とともに変化し、いわゆる応力緩和の現象がおこる。応力緩和と同時におこる複屈折の時間的変化については数年前から研究が行なわれ^{1~6)}、光粘弾性の研究と呼ばれることがある。

動的複屈折は上に述べたように、物質に強制振動を与え、それによっておこる周期的な複屈折のことである。もちろん、その測定にあたっては同時に粘弾性も測定することができる。換言すれば、われわれが測定を行なうのは周期的に変化する応力 S 、ひずみ γ および複屈折 Δ の三

* 高分子化学教室

者で、それらの間につぎの量を定義することができる。

$$\text{complex modulus (複素弾性率)} \quad E^* = \frac{S}{\gamma} = E' + iE''$$

$$\text{complex strain-optical coefficient} \quad K^* = \frac{A}{\gamma} = K' + iK''$$

$$\text{complex stress-optical coefficient} \quad M^* = \frac{A}{S} = M' - iM''$$

また、それぞれ複素量の虚数部と実数部との比として三つの損失正切が定義される。

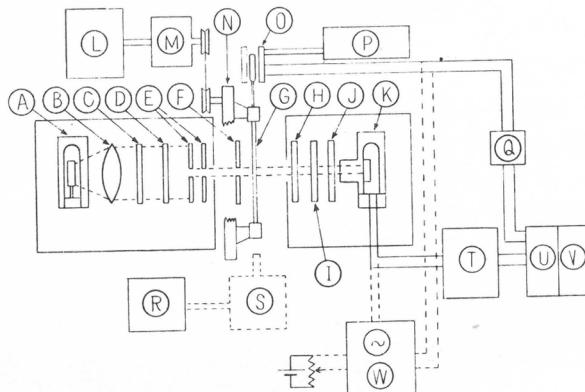
$$E''/E' = \tan \delta$$

$$K''/K' = \tan \alpha$$

$$M''/M' = \tan \beta$$

ただし、 δ は応力とひずみ、 α は複屈折とひずみ、 β は複屈折と応力との間の位相角である。

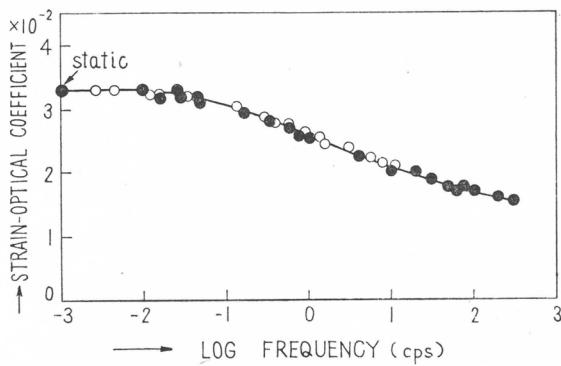
動的複屈折の測定においては、複屈折の値が時々刻々に変化するから、前述のコンペナセーター法を採用できない。それ故、測定すべき物質を透過した光の強度をたとえば光電子増倍管を使って測定し、それから複屈折を計算するという、いわゆる透過法 (transmission method) が採用される。われわれが使用した装置の原理図は第1図のとおりで、約10サイクル以下の振動は機械的な振動装置によって、それ以上の振動は電磁変換器によって与えられる。なおこの図では応力の測定は省略されている⁷⁾。



第1図 動的複屈折測定装置

- (A) 水銀燈GEAH4 ; (B) レンズ ; (C) 干渉フィルター(5460Å) ;
- (D) ポーラロイド(偏光子) ; (E) スリット ; (F) スリット ;
- (G) 試料 ; (H) 1/4波長板 ; (I) ポーラロイド(検光子) ;
- (J) フィルター(O. D. 2.0) ; (K) 光電子増倍管 ; (L) 伝導装置 ;
- (M) 減速機 ; (N) 振動機のアーム ; (O) 差動変圧器 ; (P) 発振器 ;
- (Q) 整流器 ; (R) Goodman 出力発振器 D120 ;
- (S) Goodman 振動器 390A ; (T) DC増巾器 ; (U) プレアンプ ;
- (V) Sanborn レコーダー ; (W) Tektronick オシロスコープ

低密度ポリエチレン (DuPont Alathon 14) のフィルムについて測定された strain-optical coefficient K' の周波数依存性は第2図に示すとおりで、 K' は周波数の低いところではほぼ一定値をもつが、周波数が0.01サイクルを越えると、急に低下し始め、高い周波数においては低下が少なくなる。他のポリエチレンについても同様の傾向がみられる。^{8),9)}



第2図 低密度ポリエチレンの strain-optical coefficient の周波数依存性

このように高分子の strain-optical coefficient が周波数依存性をもつことは、われわれの研究によって初めて明らかにされたのであるが、このような現象を説明するためには、つぎに述べるような線型理論をつくった。

3. 動的複屈折の線型理論⁷⁾⁹⁾

まず簡単のために、粘弾性の理論で使われる Maxwell 要素から出発する。粘弾性の場合にはばねの弾性率 E とダッシュポットの粘性 η だけを考えるが、いまの場合には、それぞれの変形 γ_s と γ_d とに比例する複屈折 Δ_s と Δ_d を考え、

$$\Delta_s = A\gamma_s \quad (1)$$

$$\Delta_d = B\gamma_d \quad (2)$$

として、二つの strain-optical coefficient A および B を定義する。要素全体としての複屈折 Δ は

$$\Delta = \Delta_s + \Delta_d \quad (3)$$

である。

まず、一定ひずみ γ_0 を瞬間に加える応力緩和の実験について考えることにする。このときのばねおよびダッシュポットのひずみはそれぞれ

$$\gamma_s = \gamma_0 e^{-t/\tau} \quad (4)$$

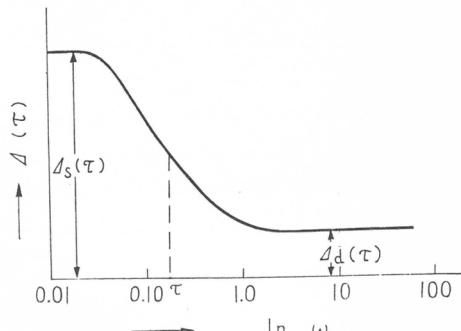
$$\gamma_d = \gamma_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad (5)$$

で与えられる。ただし、 $\tau = \eta/E$ は緩和時間である。したがって、

$$\Delta = \Delta_s + \Delta_d = A\gamma_s + B\gamma_d = \gamma_0 \{B + [A - B]e^{-t/\tau}\} \quad (6)$$

となる。 Δ と時間 t との関係を $A > B$ の場合についてプロットすると第3図のようになる。すなわち、 t が非常に小さいところでは Δ は大きい一定値 Δ_s を示すが、 t が大きくなると Δ は分散を起こして急に小さくなり、 t がさらに大きくなると再び一定値 Δ_d に等しくなる。 $B > A$ の場合にはこれと逆に、小さい Δ_s から分散を起こして大きくなり、最後には大きい一定値 Δ_d をとるようになる。このように、 Δ は顕著な時間依存性をもつことがわかる。

以上は単一緩和時間をもつ Maxwell 要素に

第3図 $A > B$ としたときの Δ の時間依存性 (Maxwell 要素)

についての取り扱いであるが、実在の物質に対しては粘弾性におけると全く同様に緩和時間の連続分布の概念を導入した方がよい。粘弾性における緩和スペクトル $H(\tau)$ と同じく $\ln \tau$ の函数である分布函数 $A_0'(\ln \tau)$ や $B_0'(\ln \tau)$ を上の A や B に対して導入すると、式(6)はつぎのように書きかえられる。

$$\Delta = \gamma_0 \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} B_0'(\ln \tau) d\ln \tau + \int_{-\infty}^{\infty} [A_0'(\ln \tau) - (B_0'(\ln \tau))] e^{-t/\tau} dt \right\} \quad (7)$$

また、dynamic strain-optical coefficient $K' = \Delta / \gamma_0$ の測定結果を $\ln t$ に対してプロットし、各点における微分を求めれば分布函数の近似解を得ることができる。すなわち、

$$A_0'(\ln \tau) - B_0'(\ln \tau) \cong \left(\frac{\partial \Delta / \gamma_0}{\partial \ln t} \right)_{t=\tau} \quad (8)$$

つぎに周期的なひずみ $\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t}$ を与えた場合について考える。Maxwell 要素に対しては、式(6)に相当して

$$\Delta = \gamma_0 \left\{ \frac{A \omega^2 \tau^2 + B}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{(B-A) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\} e^{i\omega t} = \Delta' - i \Delta'' \quad (9)$$

が得られる。すなわち、 Δ はこの場合には周波数 ω の函数となり、しかも、複素数である。一般に、ひずみと複屈折の間には位相のずれがあり、いまその位相角を α とすれば、

$$\tan \alpha = \Delta'' / \Delta' = -\frac{(B-A) \omega \tau}{A \omega^2 \tau^2 + B} \quad (10)$$

によって損失正切が与えられる。

緩和時間の連続分布を考えるときには、 Δ や $\tan \alpha$ がそれぞれつぎの式で与えられる。

$$\Delta = \gamma_0 \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A_0' \omega^2 \tau^2 + B_0'}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln \tau + i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(B_0' - A_0') \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln \tau \right\} e^{i\omega t} \quad (11)$$

$$\tan \alpha = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(B_0' - A_0') \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln \tau / \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A_0' \omega^2 \tau^2 + B_0'}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln \tau \quad (12)$$

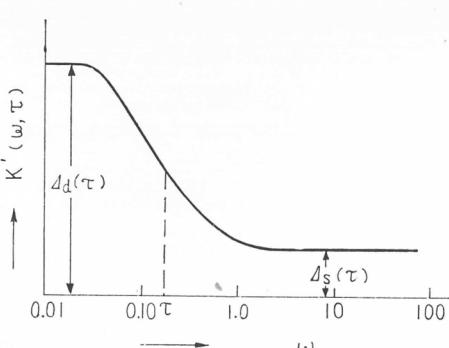
complex strain-optical coefficient $K^* = K' + iK''$ は、Maxwell 要素の場合および緩和時間の分布を考えた場合に、それぞれ式(9)および(11)の右辺の括弧の中の式で与えられる。すなわち、

$$K^* = K' + iK'' = \frac{A \omega^2 \tau^2 + B}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{(B-A) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (13)$$

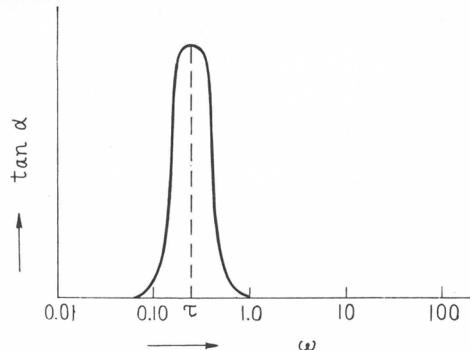
あるいは、

$$K^* = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A_0' \omega^2 \tau^2 + B_0'}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln \tau + i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(B_0' - A_0') \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln \tau \quad (14)$$

このように、動的実験を行なうときには、複屈折または strain-optical coefficient が周波数の函数になる。 K' や $\tan \alpha$ の周波数依存性は第4図および第5図に示すとおりである。



第4図 $B > A$ としたときの K' の周波数依存性 (Maxwell 要素)



第5図 第4図における K' の変化に対応する $\tan \alpha$ の周波数依存性

また、緩和時間の分布函数は

$$(A_0' - B_0') \tau = 1/\omega \approx \frac{\partial K'}{\partial \ln \omega} \quad (15)$$

として K' の実験結果からも決定することができる。

同様にして、われわれの理論は一定の伸長速度 $R = (\delta\gamma/\delta t)$ で試料を伸長する場合にも拡張することができる。このときの複屈折は

$$\Delta = R \left\{ t \int_{-\infty}^{\infty} B_0' d \ln \tau + \int_{-\infty}^{\infty} (A_0' - B_0') \tau (1 - e^{-t/\tau}) d \ln \tau \right\} \quad (16)$$

で与えられる。また、緩和時間の分布函数はつきの式によって、やはり実験結果から決定することができる。

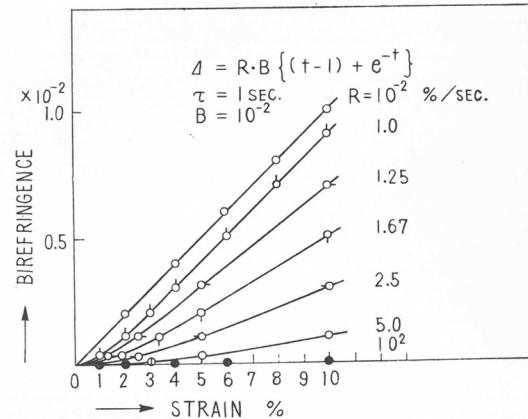
$$A_0' - B_0' \approx \left[\frac{\partial [\partial \Delta / \partial \gamma]}{\partial \ln t} \right]_{t=\tau} = -\gamma \left[\frac{\partial^2 \Delta}{\partial \gamma^2} \right]_{\gamma=R\tau} \quad (17)$$

伸長速度をいろいろ変えたときの複屈折と伸びとの関係は第6図に示すとおりで、伸長速度が大きくなるほど、曲線の勾配は小さくなる。図の曲線は理論曲線であるが、実際にこのような現象が実験的に認められている。

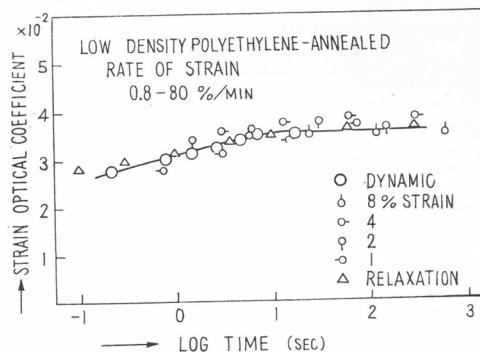
以上で動的複屈折の理論の説明を終るが、ここで強調しておきたい点が二つある。その一つは、われわれの理論は高分子物質の複屈折または strain-optical coefficient の時間依存性および周波数依存性、たとえば第2図に示したような現象を少なくとも定性的には充分に説明することができるという点である。いま一つは、われわれの理論の結果を使えば、静的実験(応力緩和と伸長速度一定の実験)の結果と動的実験の結果とを相互に結びつけることができる点である。式(8), (15)および(17)はいずれも緩和時間の分布函数と複屈折(または strain-optical coefficient)の実測値とを関係づけるものであるが、これらの式を使えば、逆に分布函数($A_0' - B_0'$)を仲介として3種の実験で得られる結果を結びつけることができる。第7図に示したのは、同一のポリエチレン皮膜について上記3種の測定を行なって得られた strain-optical coefficient を $t=1/\omega$ に対してプロットしたものであるが、それらの結果が1本の曲線でよく表わされ、実験結果が理論の要請とよく一致することを示している。

4. ポリエチレンの動的複屈折^{7,9)}

すでに第2図に低密度ポリエチレンの strain-optical coefficient の周波数依存性を示したが、それ以外にも種々のポリエチレンについて同様の実験を試みた。第8図には高密度ポリエチレン



第6図 伸長速度を変化させたときの複屈折とひずみとの関係(理論曲線)

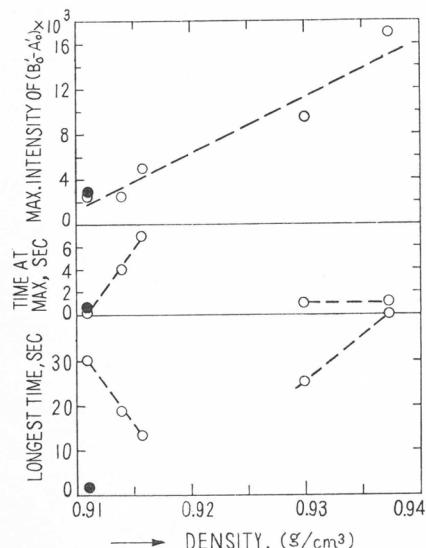


第7図 急冷した低密度ポリエチレンを応力緩和の実験に付したときに起こる strain-optical coefficient の時間的変化の実測値と、等速伸長および振動の実験結果から計算した値との比較

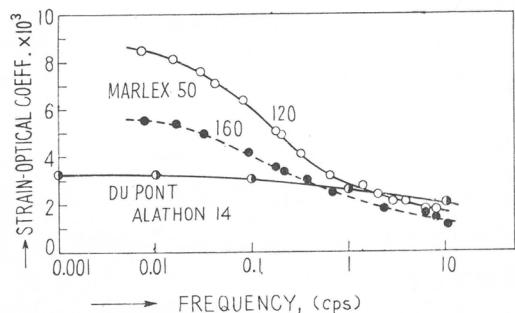
である Marlex 50 のデータを第2図の低密度ポリエチレン (DuPont Alathon 14) のデータと比較して示した。曲線に160および120とあるのは、ホットプレスで試料フィルムをつくるとき、160°Cの溶融状態から氷水中に入れて急冷してつくったフィルムと、160°Cから120°Cまで徐冷したのち氷水の中に投入してつくったフィルムである。したがって、120の方が結晶化度は高く。160と120の密度はそれぞれ約 0.93 と 0.94 である。

図の3本の曲線を比較すればわかるように、結晶化度の高い試料ほど低周波における strain-optical coefficient の値が大きく、かつ周波数依存性も大きい。しかし、高周波における strain-optical coefficient の値は逆に結晶化度の低い試料の方が大きい。このことは、strain-optical coefficient の変化量が結晶化度と密接に関係し、しかも高周波における coefficient の値はむしろ無定形領域の量に関係しているのではないかということを示している。

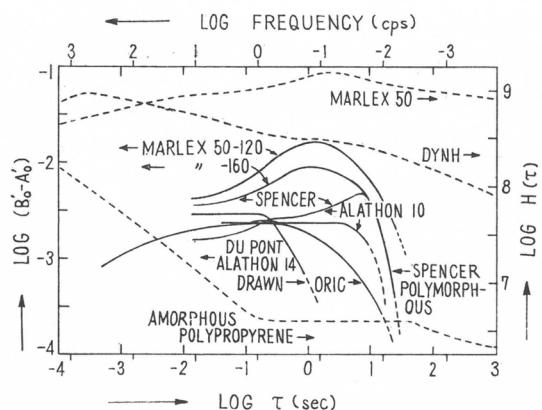
第9図にはその他のポリエチレン試料をも含めて緩和時間の分布函数 ($B'_0 - A'_0$) の対数を緩和時間 τ の対数に対してプロットした。なお、この図には比較のために Marlex 50、低密度ポリエチレン DYNH および無定形ポ



第10図 分布函数の最高強度、ピークに相当する時間および最長緩和時間と密度との関係。黒丸は延伸した試料



第8図 高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンにおける strain-optical coefficient の周波数依存性の比較



第9図 種々のポリエチレンについて求められた緩和時間の分布函数。破線曲線は粘弾性の緩和スペクトル $H(\tau)$ である

リプロピレンの緩和スペクトル $H(\tau)$ をも合わせて破線曲線で示した。この図から明らかなように、複屈折の分布函数は粘弾性の緩和スペクトルよりも変化がはげしく、顕著なピークを示している。Marlex 50 の緩和スペクトルにみられる 2 秒付近のピークが複屈折の分布函数のピークと同じ位置にあることから、両者が同一の分子变形機構に関係しているであろうことが推測される。

第10図には、第9図に示した種々のポリエチレンについて、緩和時間の分布函数 ($B'_0 - A'_0$) の最大強度すなわち、分布函数のピークの高さ、ピークに相当する緩和時間および分布函数が横軸を切る点、すなわち、最長緩和時間を密度に対してプロットした。最大強度は周波数を変化するときに起こる strain-optical coefficient の変化が大きいものほど大きいが、上に述べたように、結晶化度に比例する密度が高い試料ほど強度が大きくなっている。

る。ピークに相当する緩和時間および最長緩和時間の示す傾向は、低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンとでは非常に異なり、2種のポリエチレンにおける結晶性構造の本質的な差異を反映しているものと考えられる。

さて、ポリエチレンの複屈折は以前から行なわれた静的実験の結果からすると、結晶の配列による寄与、無定形高分子の配列からの寄与および形態複屈折とから成り、結晶からの寄与は全体の60~90%をも占めるに反し、形態複屈折は数%に過ぎず、かつ伸長率がかわってもほとんど変化しない^{10~12)}。いま形態複屈折を一応無視して考えると、ポリエチレンの動的複屈折が低い周波数で周波数の増大とともに大きく低下したのは、結晶の配列が外部からの振動に追随し得なくなつて起つたものと考えるのが合理的である。この低下が起つたあとに残る高い周波数における複屈折は、無定形分子の配列による寄与だけになるわけであるが、このことは結晶化度の高いポリエチレンが高周波においてむしろ小さい複屈折値を示した第2図の実験事実ともよく一致する。

形態複屈折を無視するとき、ポリエチレンの複屈折 Δ は

$$\Delta = X_C \Delta_C^\circ f_C + (1 - X_C) \Delta_A^\circ f_A \quad (18)$$

で表わされる。ただし、 X_C は結晶化度、 Δ_C° および Δ_A° は完全に配列した結晶および無定形の単位体積当たりの複屈折、 f_C および f_A は結晶および無定形領域の配列係数である。いま、 f_C および f_A が周波数依存性をもち、

$$f_C = f_C^\circ / (1 + \omega^2 \tau_C^2)$$

$$f_A = f_A^\circ / (1 + \omega^2 \tau_A^2)$$

の形で表わされると考える。無定形分子は結晶に比べれば、はるかに高い振動数まで配列可能であり、 $\tau_C \gg \tau_A$ と考えることができるから、式(18)は $\omega \approx 1/\tau_C$ に対して

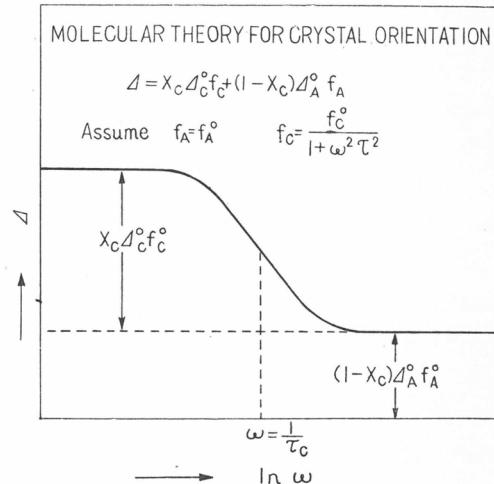
$$\Delta = \frac{X_C \Delta_C^\circ f_C^\circ}{1 + \omega^2 \tau_C^2} + (1 - X_C) \Delta_A^\circ f_A^\circ \quad (19)$$

と書ける。この関係を定性的に表わしたのが第11図で、図の曲線の傾向は実験結果とよく一致している。曲線の変曲点は $\omega = 1/\tau_C$ に存在するが、 τ_C は結晶の易動度の尺度となろう。非常に高い周波数においては無定形領域の分散に基づいて Δ が再び低下するであろうことが予想される。

5. 結 言

以上、動的複屈折に関するわれわれの研究の大略を紹介したが、その詳細については原報を御参照頂ければ幸いである。われわれの研究に引き続いて、アメリカにおいては G. E. の LeGrand らが高分子フィルムの動的複屈折の研究を行ない¹³⁾¹⁴⁾、オクラハマ州立大学の G. B. Thurston らは液体薄層の動的複屈折について研究を行なっている¹⁵⁾。さらに、イギリスの Read¹⁶⁾、日本の山田¹⁷⁾の高分子固体動的複屈折に関する研究がある。

また、動的光散乱の研究も LeGrand¹⁸⁾、Stein¹⁹⁾によって行なわれ、動的赤外吸収、動的X線回折にまで発展しそうな情勢にある。このような動光学的性質または Rheo-optics の研究は、結



第11図 結晶配列の分散を考えたときに起つべき複屈折の周波数依存性

晶性高分子の構造と力学的性質の関係を究明する上に、確かに従来の粘弾性的研究より多くの知見をわれわれに与えてくれるようである。今後一層の発展が望まれる。

文 献

- 1) R. S. Stein, A. V. Tobolsky, *Textile Res. J.*, **18**, 302 (1948)
- 2) R. S. Stein, S. Krimm, A. V. Tobolsky, *ibid.*, **19**, 8 (1949)
- 3) E. F. Gurnee, L. T. Patterson, R. D. Andrews, *J. Appl. Phys.*, **26**, 1106 (1955)
- 4) 堀尾, 近土, 材料試験, **6**, 256 (1957)
- 5) 近土, 寺崎, 山田, 日本化学繊維研究所講演集, **13**, 29 (1956)
- 6) 近土, 内海, 木下, 小池, 日本化学繊維研究所講演集, **14**, 15 (1957)
- 7) R. S. Stein, S. Onogi, D. A. Keedy, *J. Polymer Sci.*, **57**, 801 (1962)
- 8) S. Onogi, D. A. Keedy, R. S. Stein, *ibid.*, **50**, S15 (1961)
- 9) R. S. Stein, S. Onogi, K. Sasaguri, D. A. Keedy, *J. Appl. Phys.*, **34**, 80 (1963)
- 10) R. S. Stein, *J. Polymer Sci.*, **31**, 327, 335 (1950)
- 11) S. Hoshino, J. Powers, D. G. LeGrand, H. Kawai, R. S. Stein, *J. Polymer Sci.*, (to be published).
- 12) R. S. Stein, F. H. Norris, *J. Polymer Sci.*, **21**, 381 (1956)
- 13) D. G. LeGrand, P. F. Erhardt, *Trans. Soc. Rheology*, **6**, 301 (1962)
- 14) D. G. LeGrand, G. E. Report No. 62-RL-(3185C) (1962)
- 15) G. B. Thurston, J. L. Schrag, *Trans. Soc. Rheology*, **6**, 325 (1962)
- 16) B. E. Read, *Polymer*, **3**, 143 (1962)
- 17) 山田, 高化, **20**, 97 (1963)
- 18) D. G. LeGrand, P. F. Erhardt, *J. Appl. Phys.*, **34**, 68 (1963)
- 19) R. S. Stein, *J. Polymer Sci.*, **62**, S1 (1962)

財団法人 日本化学繊維研究所寄付行為

昭和11年8月13日	認可
昭和14年8月22日	改正
昭和15年8月2日	改正
昭和19年3月20日	改正
昭和28年9月4日	改正

第1章 総 則

第1条 この法人は、財団法人日本化学繊維研究所と称する。

第2条 この法人は、事務所を京都市左京区吉田町京都大学内に置く。

第2章 目的及び事業

第3条 この法人は、化学繊維工業に関し、学界と業界との関係を密にし、学術の進歩と産業の発展を図ることを目的とする。

第4条 この法人は、前条の目的を達成するために次の事業を行う。

1. 化学繊維に関する研究者及び団体に対する研究資金の交付
2. 化学繊維に関する研究及び調査
3. 研究結果の発表会の開催及び研究成果の刊行
4. 化学繊維に有効な発明をした者に対する発明奨励金の交付
5. その他前条の目的を達成するために必要な事業

第3章 資産及び会計

第5条 この法人の資産は、次の通りである。

1. この法人設立当初伊藤万助の寄付にかかる金20万円
2. 資産から生ずる果実
3. 事業に伴う収入
4. 寄付金品及び補助金
5. その他の収入

第6条 この法人の資産を分けて基本財産及び運用財産の2種とする。

基本財産は、別紙財産目録のうち基本財産の部に記載する資産及び将来基本財産に編入された資産で構成する。

運用財産は、基本財産以外の財産とする。

但し、寄付金品であって、寄付者の指定あるものは、その指定に従う。

第7条 この法人の基本財産のうち現金は、理事会の議決によって確実な有価証券を購入するか、又は確実な信託銀行に信託するか、あるいは定期預金として理事長が保管する。

第8条 基本財産は、消費し、又は担保に供してはならない。但し、この法人の事業遂行上やむを得ない事由があるときは、理事会の議決を経、且つ、文部大臣の承認を受けて、その一部に限り、処分することができる。

第9条 この法人の事業遂行に要する費用は、資産から生ずる果実、及び事業に伴う収入等その他運用財産をもって支弁する。

第10条 この法人の事業計画及びこれに伴う収支予算は、毎会計年度開始前理事長が編成し、理事会の議決を経て文部大臣に報告しなければならない。

収支予算を変更した場合も同じである。

第11条 この法人の決算は、会計年度終了後2カ月以内に理事長が作成し、財産目録及び事業報告書並びに財産増減事由書とともに監事の意見をつけて、理事会の承認を受け文部大臣に報告しなければならない。

この法人の決算に剰余金があるときは、理事会の議決を経て、その1部若しくは全部を基本財産に編入し、又は翌年度に繰越すものとする。

第12条 収支予算で定めるものを除く外、新たに義務の負担をし、又は権利の放棄をしようとするときは理事会の議決を経、且つ、文部大臣の承認を受けなければならない。

予算内の支出をするため、その会計年度内の収入をもって償還する一時借入金以外の借入金についても同じである。

第13条 この法人の会計年度は、毎年4月1日
に始まり翌年3月31日に終る。

第4章 役員及び職員

第14条 この法人には、次の役員を置く。

理事 11名以上17名以内（内理事長1名 常務理事3名）

監事 3名以上5名以内

第15条 理事及び監事は、評議員会においてあらかじめ推薦した者のうちから理事長がこれを任命する。

第16条 理事のうちに理事長1名、常務理事3名を置く。

理事長には、京都大学学長の職にある者を充てる。

常務理事は、理事の互選で定める。

理事長は、この法人の事務を総理し、この法人を代表する。

理事長に事故ある場合は、理事長があらかじめ指名した常務理事がその職務を代行する。

常務理事は、理事長を補佐し、理事会の決議に基き日常の事務に従事し、及び評議員会の決議した事項を処理する。

第17条 理事は、理事会を組織し、この法人の業務を議決し執行する。

第18条 監事は、民法第59条職務を行う。

第19条 この法人の役員の任期は、3年とする。
但し、再任を妨げない。

補欠による役員の任期は、前任者の残任期間とする。

役員は、その任期満了後でも後任者が、就任するまでは、なお、その職務を行う。

第20条 役員は、有給とすることができます。

第21条 この法人の事務を処理するため、書記
その他の職員を置く。

職員は理事長が任免する。

職員は有給とする。

第22条 この法人には、評議員若干名を置く。

評議員は、維持会員の推薦する個人並びに名誉会員のうちから理事長が委嘱する。

評議員には、第19条の規定を準用する。この場合には同条中「役員」とあるは、「評議員」

と読み替えるものとする。

第23条 評議員は、評議員会を組織し、この寄付行為に定める事項を審議する。

第5章 会議

第24条 理事会は、毎年2回理事長が招集する。

但し、理事長が必要と認めた場合、又は理事現在数の3分の1以上から会議の目的事項を示して請求のあったときは、臨時理事会を招集しなければならない。

会議の議長は、理事長とする。

第25条 理事会は、理事現在数の3分の2以上出席しなければ開くことができない。但し、書面をもって他の出席者に委任したものは、あらかじめ通知のあった事項については、これを出席者とみなす。

会議の議事は、出席者の過半数をもって決する。可否が同数であるときは議長の決するところに従う。

第26条 評議員会は、この寄付行為に定めてあるものの外、次の事項を審議する。

1. 予算及び決算についての事項
2. 不動産の買入れ又は基本財産の処分についての事項
3. その他この法人の業務に関し理事長において必要と認めた事項

評議員会には、第24条及び前条を準用する。この場合において第24条及び前条中「理事会」及び「理事」とあるは「評議員会」及び「評議員」と読み替えるものとする。但し、会議の議長は、そのつど出席評議員の互選によりて定めるものとする。

第27条 すべて会議には、議事録を作成し、議長及び出席者代表2名が署名なつ印の上、これを保存する。

第6章 賛助会員

第28条 この法人の目的事業を賛助する者は、理事会の議決を経て賛助会員とする。

賛助会員を分けて次の2種とする。

1. 名誉会員 この法人の事業を賛助し、特

に功勞のあった者で理事会の議決を経て推薦されたる者

2. 維持会員 この法人の目的事業を賛助する者で理事会の議決を経て推薦されたる者
維持会員は、毎年度維持会費を納めるものとする。

第7章 寄付行為の変更並びに解散

第29条 この寄付行為は、理事現在数及び評議員現在数の、おのおの3分の2以上の同意を経、且つ、文部大臣の認可を受けなければ変更することができない。

第30条 この法人の解散は、理事現在数及び評議員現在数の、おのおの4分の3以上の同意を経、且つ、文部大臣の許可を受けなければならない。

第31条 この法人の解散に伴う残余財産は、理事現在数の4分の3以上の同意を経、且つ、文部大臣の許可を受けて、この法人の目的を達成するために京都大学に指定寄付するものとする。

第8章 補 則

第32条 この寄付行為施行についての細則は、理事会の議決を経て別に定める。

付 則

この法人設立当時における役員は、設立者が選任する。

前項の役員が就任するまでには、設立者がその職務を行う。

財団法人日本化学纖維研究所役員名簿

理 事 長	平 沢 興	京都大学総長
常 務 理 事	桜 田 一 郎	京都大学教授
常 務 理 事	堀 尾 正 雄	京都大学教授
常 務 理 事	森 滋	大日本紡績株式会社相談役
理 事	横 田 実	京都大学事務局長
理 事	永 田 俊 一	三菱レイヨン株式会社取締役
理 事	中 村 厚	興国人絹パルプ株式会社レーヨン事業部長
理 事	高 木 竹 男	東邦レーヨン株式会社取締役
理 事	米 勢 雅 雄	鐘淵紡績株式会社取締役
理 事	小 林 治 男	東洋レーヨン株式会社取締役
理 事	藪 田 為 三	東洋紡績株式会社監査役
理 事	米 田 豊	帝人株式会社取締役
理 事	大 杉 鉄 郎	倉敷レイヨン株式会社取締役
監 理	浅 野 清 重	京都大学事務局經理部長
監 理	中 沢 五 郎	旭化成工業株式会社常務取締役
監 理	伊 藤 寛	伊藤万株式会社取締役社長

日本化学纖維研究所講演集第20集

昭和38年9月25日 印刷

昭和38年9月30日 発行

財団法人日本化学纖維研究所

編集兼発行者

平 沢 興

発行所

財團 法人 日本化学纖維研究所

京都市左京区吉田 京都大学内

印刷所

(株) 前田進行堂印刷所

西村印刷株式会社

製本・洛陽製本

