

京 都 大 学

日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 2 4 集

昭 和 4 2 年 9 月

京 都 大 学

日 本 化 学 繊 維 研 究 所

講 演 集

第 2 4 集

昭 和 4 2 年 9 月

財団法人 日本化学繊維研究所

講演集第24集

第24回講演会
日時 昭和41年10月24日（月曜日）
場所 綿業クラブ（大阪市東区備後町三丁目）

目次

蛍光法による高分子構造の研究	高分子化学教室	西 島 安 則（1）
二三の結晶性オレフィンコポリマーの物性		（15）
	化学研究所	辻 和 一 郎
		北 丸 竜 三
		阪 口 文 雄
有機スズ化合物の直接合成	工業化学教室	穴 戸 圭 一（29）
		児 嶋 真 平
カルボニル化合物と含窒素化	石油化学教室	鍵 谷 勤（35）
合物と反応によるポリアミド類の新合成法		福 井 謙 一
アルキレンオキシドの新しい重合触媒		（83）
	合成化学教室	古 川 淳 二
		川 端 成 彬
放射線イオン重合反応の開始種	高分子化学教室	岡 村 誠 三（93）
		林 晃 一 郎
最近の合成高分子	合成化学教室	小 田 良 平（105）

蛍光法による高分子構造の研究

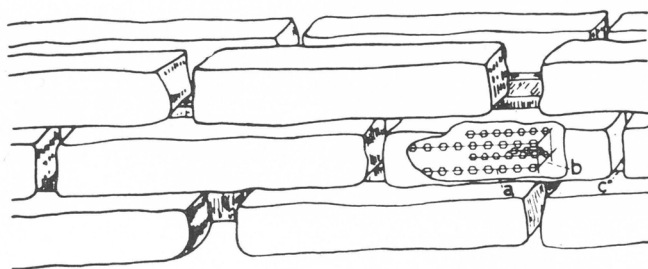
西 島 安 則*

1. 緒 言

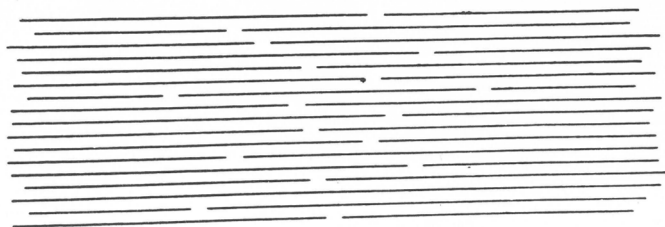
蛍光性基を高分子を含む系中に導入して、その系から発する蛍光の強度や偏光度、あるいは蛍光の偏光強度成分の角度分布を測定することによって、高分子溶液中での分子鎖のミクロブラウン運動、高分子固体での転移現象、あるいは高分子固体における分子配向などを研究する蛍光法については、この講演会において過去数回にわたって、それぞれの研究結果を報告して来た¹⁻⁴⁾。この報告では、繊維や皮膜の構造と物性の関係を解明していく上で、これらの蛍光法によって得られる知見のもつ意味について総合的に考察を加えることとしたい⁵⁻⁸⁾。

結晶性高分子の構造研究の発展の経過をまず顧みて、現在のこの分野の研究での二、三の問題について考察し、蛍光法による研究の立場について、最近の実験結果を挙げながら述べることにする。

2. 結晶性高分子の微細構造の研究



第1図 ミセル構造 (Meyer and Mark)



第2図 連続結晶構造 (Staudinger)

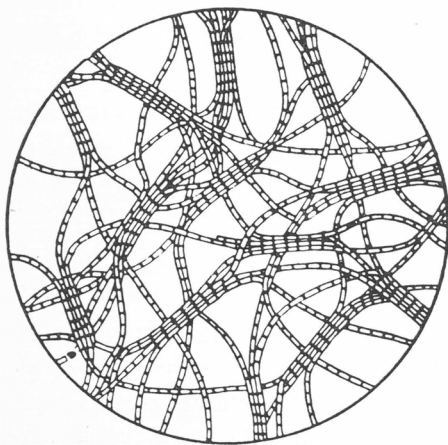
結晶性高分子の構造と物性に関する研究の基礎になっている思想の流れは、1930年前後における高分子物の微細構造に対する二相構造説(ミセル説)と連続構造説の両説の展開に遡ることができる。古典的なミセル説を導入して、MeyerとMarkによって提唱されたミセル説では、第1図に示すように高分子の完全な結晶よりなるミセル粒子とその間隙を埋める無定形のミセル間物質の二相構造を考えた⁹⁻¹¹⁾。X線回析の結果を解析して、天然繊維素ラミーに対しては、長さが

600Å で巾が 50Å、また再生繊維素のビスコースレーヨンに対しては長さ 300Å で巾が 40Å の

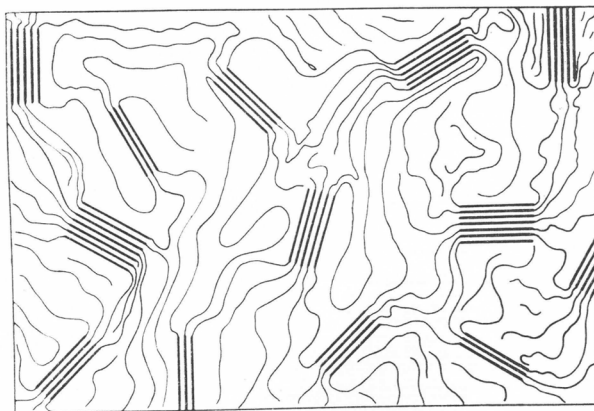
* 京都大学工学部高分子化学教室

ミセルの大きさを推算し、ミセルの長さは分子鎖の長さそのものであるとした¹²⁾。一方、Staudinger らによって考えられた連続構造説では、第2図に示すように、分子鎖の末端を結晶内に欠陥として包含しているような不完全結晶を結晶性高分子の基本的な構造であるとしていた¹³⁾。この場合、分子鎖の長さはミセルのような独立した構造単位によって制限されることがなく、連続した構造の中でいくらかでも長い分子鎖が存在しうることになる。1933年 Manchester で開かれた Faraday Society の会合において、この両説の間に交わされた討論は、分子構造と微細構造そして物性の相互の關係に最初に取り組んだ討論であり、その後のこの分野の研究の出発点として多くの重要な問題点を明確に指摘している^{14,15)}。

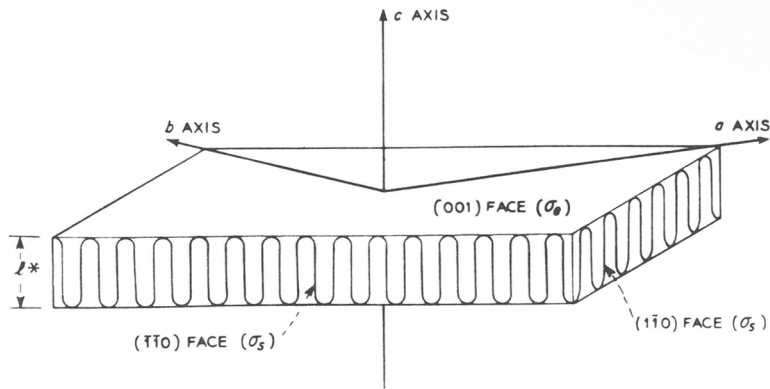
高分子の鎖長がこのミセル説において推算されたものよりもはるかに長いことが次第に明らかとなり、ミセル説は連続構造説の概念を導入して、連続の網目構造を形成するふさ状ミセル説へと発展した。このふさ状ミセル説では、第3図にも示すように、一本の分子鎖はいくつものミセルを貫通しており、ミセルはこの網目構造の中で分子鎖が平行に集束された形で形成された高分子結晶であると考えられた^{16,17)}。元来、明確な境界をもつ二相構造としてのミセル説と不完全結晶を基本とした連続構造説の二つの根本的に異った概念を合体した形で生まれたこのふさ状ミセル説はそれ自身融通性に富み、その後多くの研究者によってそれぞれ異ったニュアンスをもって結晶性高分子の微細構造のモデルとして広く採り入れられた¹⁸⁾。この説の特徴とする所は、構造の中に結晶領域と非晶領域の二つの領域を想定し、高分子鎖はこの両領域を交互に通って全体として一つの連続した網目構造を形成しているとするにある。そこで、全体の構造の中で結晶領域に属している部分の高分子鎖の重量分率として結晶度(Crystallinity)が定義された。全体を完全な結晶と無定形の非晶の二つの領域に分割することの無理は、この結晶度がその測定方法すなわち結晶の評価の方法によって相当異った値として表われる結果となったが、いずれにしても、この結晶度は構造と物性の関連を記述する上で、非常に有用なパラメーターとして用いられて来たことはいうまでもない。このふさ状ミセル説はその後結晶性高分子の構造と物性を論ずる場合に常に基本的構造のモデルとして用いられてきた。事実、少なくとも定性的には、多くの物理的あるいは化学的特性はこのモデルによって十分説明された。例えば、結晶性高分子の化学反応性や膨潤現象の動力学はマトリックスとしての非晶領域の挙動として理解され、結晶性高分子の繊維や皮膜の力学的諸性質やガラス転移現象などの熱的特性も、結晶領域と非晶領域の寄与に分けることによって説明することができた。



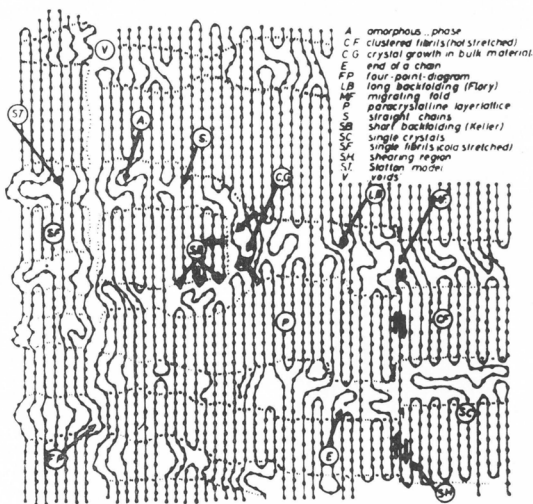
第3図 (a) ふさ状ミセル構造¹⁶⁾



(b) ふさ状ミセル構造¹⁷⁾



第4図 折りたたみ分子構造による高分子単結晶 (Keith)

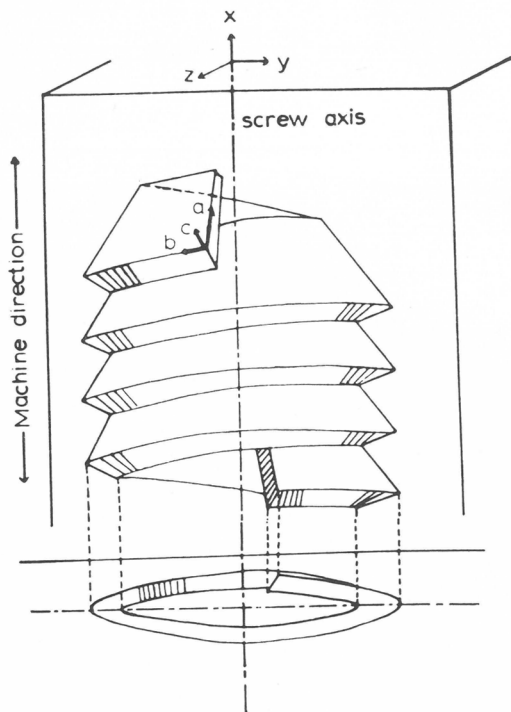


第5図 Paracrystalline モデル (Hosemann)

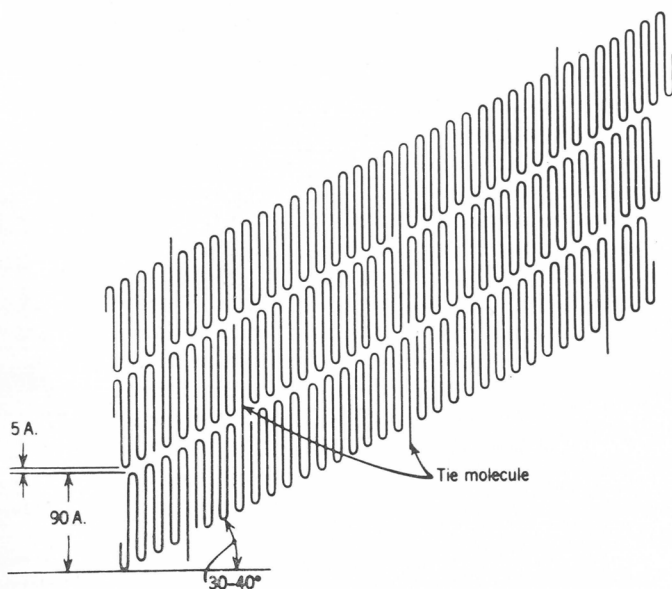
1955年になって、Jaccodine は希薄溶液から生成したポリエチレンの単結晶を確認したが¹⁹⁾、その後、1957年、Till, Keller, Fischer らによって独立にポリエチレンの板状晶の確認とその構造的証明がなされた²⁰⁻²²⁾。典型的な単結晶は、第4図に示すように、約 $100\text{\AA}$ の厚さのラメラを形成し、分子鎖はその面に垂直に折りたたまれて配位していることが電子線の回折像から解析された。その後相ついで各種の結晶性高分子について同様の単結晶の生成が観察された。さらに熔融体から結晶化した高分子固体においても、同様の厚さをもったラメラ構造が見出され、ここに一般に結晶高分子の構造としての折りたたみ分子構造が認められ

るに至った。この新しい構造の発見による高分子結晶のその後の研究の発展については最近数多くの総説がある²³⁻²⁷⁾。

この高分子鎖の折りたたみ構造による高分子結晶生成の確認は、微細構造と物性を研究する上にその基礎となってきた構造の像に根本的な変革をもたらした。結晶度というパラメーターによって結晶と非晶の二つの領域の物性への寄与を配分する考え方を、単に結晶度の高い方へ外挿することでは、高結晶化の高分子固体を論ずることはできないことが明らかとなった。古典的なミセル説は連続構造説と合体して、そこに連続の網目構造を想定したふき状ミセル説へと発展したが、その考え方はあくまでも結晶と非晶の二領域の存在を基本としている。しかしながら、新しい観点に立てば、結晶性高分子の構造は単一の結晶相のみからなり、そこに結晶の欠陥として種々の要素を考えることになる^{28,29)}。低分子の結晶に見られる種々の結晶転位に加えて、高分子鎖であることに起因する欠陥の存在が考えられる。Hosemannは結晶性高分子のX線回折図を解析するに当って今までとは別の見地に立って、回折線のひろがりやその巾の反射の回数に対する依存性を解析し、paracrystalline 説を出した³⁰⁾。彼の paracrystalline モデルを第5図に示す。



第6図 (a) ポリエチレン・インフレーション膜の構造模式図 (小林, 長沢)



第6図 (b) ナイロン66の構造模式図 (Beresford, Bevan)

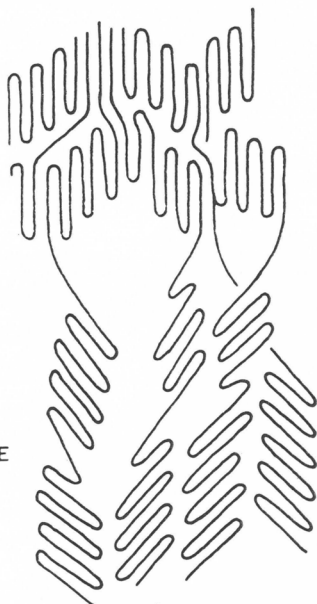
このモデルでは結晶度や結晶の大きさを構造を記述するパラメーターとする代りに、結晶の disorder の度合いをもって結晶構造を記述しようとするもので、無定形 (amorphous) の非晶領域としてではなく、あくまでも格子の中での格子ベクトルの分布として disorder の部分を考える。

以上、結晶性高分子の構造研究の基礎となって来た思想の発展過程を顧みて、現在の二つの対照的な観点、すなわち、結晶と非晶の二領域構造説と単一相結晶構造説の両説の展開の背景について述べた。結晶性高分子の示す多くの物理的、化学的現象が、ふさ状ミセル説を論拠として、結晶度や結晶の大きさといったパラメーターを用いることによって満足以説明され、その解析が進められて来た。過去35年間の高分子研究のこの分野での輝かしい成果はこのふさ状ミセル説の有用性を立証しているといえる。しかしながら、一方では最近の結晶性高分子の研究は、結晶の生長機構、延伸配向の挙動、あるいは熱処理効果などの多くの現象が、構造として単一の結晶相を考えた上で、結晶欠陥の挙動や結晶転換の機構を考察す

ることによってのみ適確に記述されることを示している。この後者の方の取り扱いはいむしろ金属における構造と物性の関係の考え方を規範としたものといえる³¹⁾。

3. 結晶性高分子の構造研究における二・三の問題点

 DRAWN FIBER
STRUCTURE

 BROKEN SINGLE
CRYSTALS

 第6図 (c) 折りたたみ分子の解きほぐれ模式図
(Peterlin)

前述のように、35年前の1933年当時の二相構造説と単一相構造説の両説の間の討論では、分子鎖の長さに関する正確な知見がその重要な極め手となることを明確に打出し、その後的高分子研究では、この分子量の決定を一つの軸として大きく発展した。

そこで、現在の二つの対照的な観点の対峙についても、唯々それぞれの場合によって、結晶と非晶の二領域に分割する考えと単一の結晶相における disorder に注目する見方の両者のうち都合のよい方をモデルとして用いる立場をとったり、あるいは形式的にこれらの二つのモデルを組合せる試みをするのではなく、この対峙を通してよりよく高分子構造を理解し、高分子の特性を解明するための課題を見出して行くことが、今後新しい材料学として的高分子研究を展開する途であると思う。この分野の研究における今日の最も重要な課題の一つは分子鎖の運動についての研究であろう。ここで、高分子の構造研究における分子鎖の

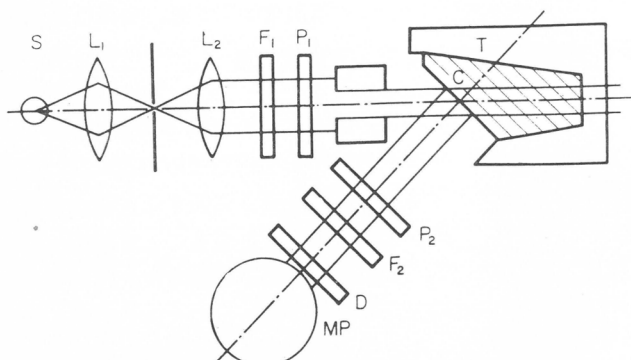
運動、あるいは、conformation の変化挙動に関連した二、三の問題について考察する。

a) 結晶化過程における分子鎖の挙動

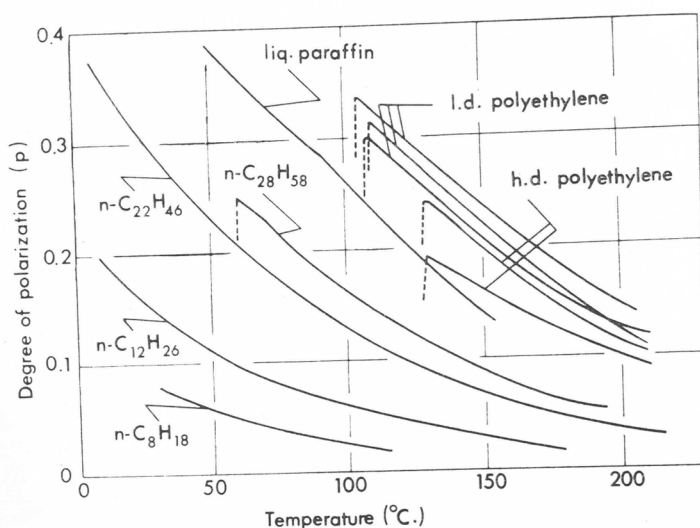
結晶性高分子の構造に関するこれまでの研究は、結晶によるX線や電子線の回折、電子顕微鏡による観察など静的測定によるものが多い。前述の構造モデルもこれらの静的観察の結果の解釈に基づいて想定されて来た。たとえば、熔融体から結晶化したポリエチレンの結晶のラメラの厚さ、すなわち分子鎖の折りたたみの周期が、分子鎖の長さ、結晶化の温度や圧力に依存することは詳しく観察されている³²⁻³⁴⁾。しかしながら、結晶化条件下での熔融体中での高分子鎖の conformation や分子鎖運動についてはまだほとんど知見が得られていない。熔融体中での分子鎖の運動状態、結晶化時の分子鎖の conformation の変化過程に関する知見が得られ、それと形成された高分子結晶の関係が判明して、はじめて、高分子の結晶化過程の特質が解明される。

b) 結晶性高分子構造内での分子鎖の運動

結晶と非晶の二領域に分けて考える semicrystalline 構造でも、あるいは結晶相内の結晶欠陥のあり方に注目する paracrystalline 構造を考えるにしても、結晶性高分子構造の一つの重要な特長は、構造内での分子鎖運動の多様性にあるといえる。この多様性と運動単位で互に連結した長鎖によって構造が形成されているという事実は、結晶性構造における分子鎖の熱運動の挙動を極めて複雑なものとしている。例えば、折りたたみ分子による高分子結晶においてしばしば観察されるラメラの熱厚化現象は高分子結晶の特徴的現象として詳しく研究され³⁵⁻³⁸⁾、また、その際の結晶転位の挙動についても金属の熱処理効果と対比され研究が進められている^{39-41,31)}。また、結晶性高分子固体の多重転移現象は⁴²⁾、密度、比熱、核磁気共鳴吸収あるいは粘弾性の測定⁴³⁾ま



第7図 高分子溶融体の内部構造測定用の蛍光光度計。



第8図 n-パラフィンおよびポリエチレンの溶融体温度と
蛍光偏光度の関係⁵²⁾。

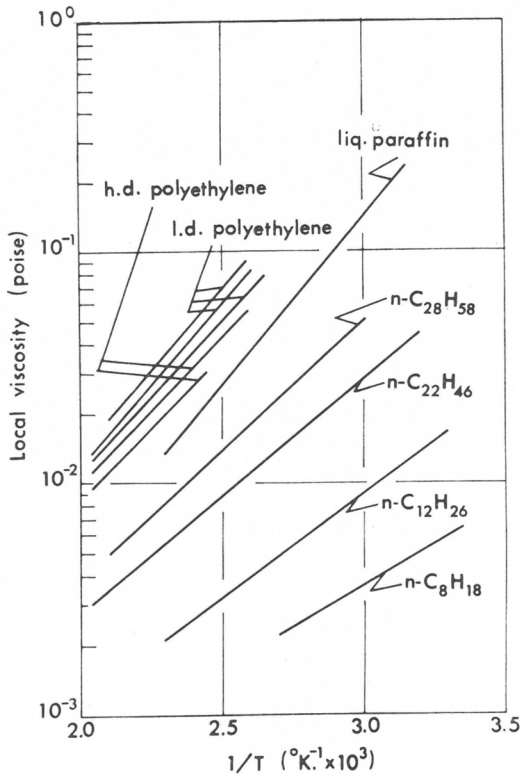
その配向状態を記述できることになる。しかしながら、実際の結晶性高分子固体を延伸した場合の配向挙動は極めて複雑な様相を呈し、明らかに折りたたみ分子鎖によるラメラ構造を有するものももちろんのこと比較的結晶性の少い高分子固体においても、決して単純なふさ状ミセル構造による網目組織の変形の像をもってしてはその配向挙動を理解することができない⁴⁴⁾。X線および電子線の回折や光学的異方性の測定、あるいは光学顕微鏡や電子顕微鏡による微細構造の観察などの結果から、高分子結晶構造の変形機構についての多くのモデルが提案されている。第6図に折りたたみ分子結晶構造をもつ構造モデルの例を示す^{46~48)}。結晶性高分子の構造と物性の研究において最も重要なこの変形に伴う構造転換の機構の解明は、まだその緒についた所で今後の各種の測定手段による結果の総合的な考察にまたねばならぬ所が多い。特に構造の配向評価と微細構造の転換の機構との関係を明らかにするためには^{49,50)}、動的配向測定を広い時間尺度にわたって行ない、また直接配向形式そのものを測定することが必要である^{4,8,51)}。

以上、結晶性高分子の固体構造の研究における諸問題について、主として高分子鎖の運動、あるいはその **conformation** の変化過程を中心にして考察した。高分子鎖の動きに関する正確な

た蛍光法³⁾などで観察されている。しかしながら、これらの現象と、高分子鎖の構造および固体構造との関係についてはまだ不明の点が少ない。固体構造内での分子鎖の運動に関する研究手段の開発は、結晶の解析手段に較べてまだ相当遅れているといわねばならない。

c) 結晶性高分子固体の変形に伴う構造転換と配向挙動

完全にランダムな非晶構造の変形においては、その構成要素の配向挙動は統計学的に取り扱うことができる。従って、構造と物性の関係も配向度といった比較的単純なパラメーターを用いて記述することが可能である。簡単なふさ状ミセル構造を想定した場合も、変形に伴う配向挙動は、非晶領域と結晶領域は本質的には直列になり、非晶領域での分子配向度と結晶の配向度の二つのパラメーターで



第9図 (第8図)より求めた溶融体内部粘度と温度の関係⁵²⁾

とするため、系中の分子運動は緩和時間にして $10^{-11} \sim 10^{-5}$ 秒の範囲にわたって測定することができる。これは、高分子溶液、溶融体および固体中での高分子鎖の部分の運動の緩和時間領域に相

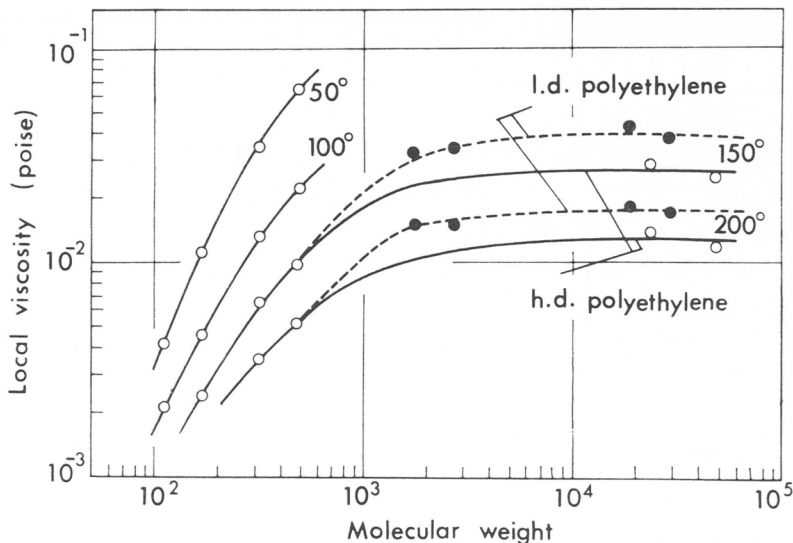
知見を得ることが、今後の高分子研究における一つの重要な軸となる、それがまた、現在の構造に関する二つの対照的観点の対峙に対する解決の決め手になることと思う。

4. 螢光法による高分子構造の研究

1) 螢光法の特長

螢光発光の現象を応用して分子運動や分子配向を測定する螢光法は、前節に述べたような結晶性高分子の構造研究の諸課題の究明のためには、極めてよく適合した研究手段の一つである。螢光法の原理や測定法については、すでに詳しく述べているのでここでは省略するが¹⁻⁸⁾、結晶性高分子の構造研究に応用する場合にこの方法の特長としてはつぎの諸点を挙げるができる。

a) 螢光性基の励起寿命 ($10^{-10} \sim 10^{-7}$ 秒) を測定の規準時間尺度



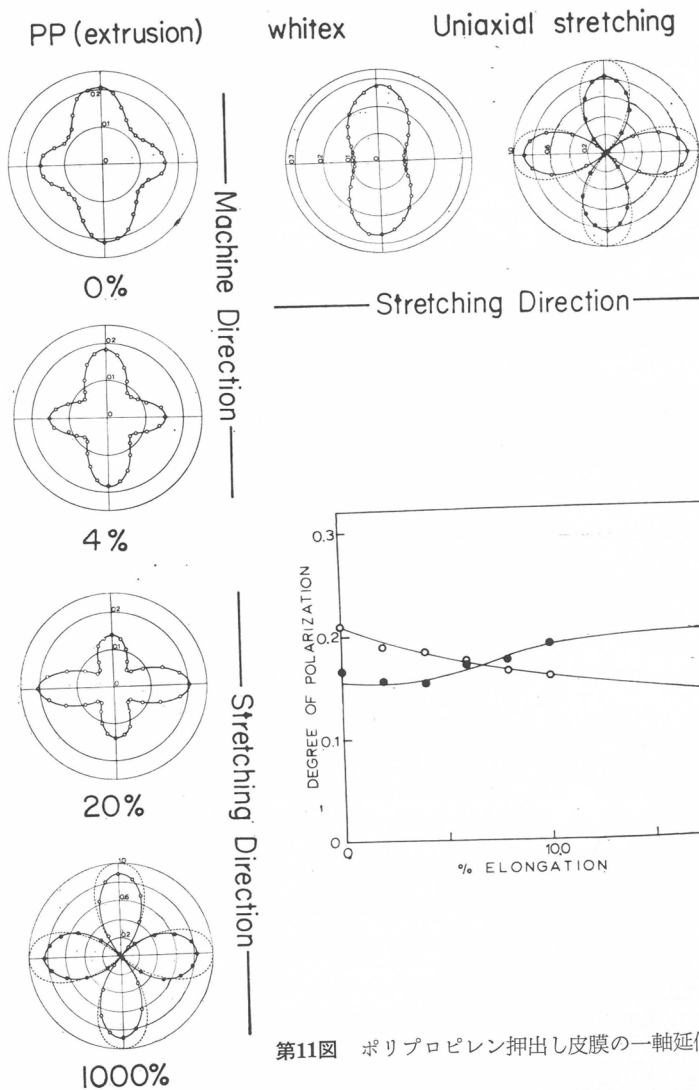
第10図 溶融体内部粘度と分子量の関係⁵²⁾

第1表 種々のナイロンのガラス転移温度
(蛍光法による測定値)⁵⁶⁾

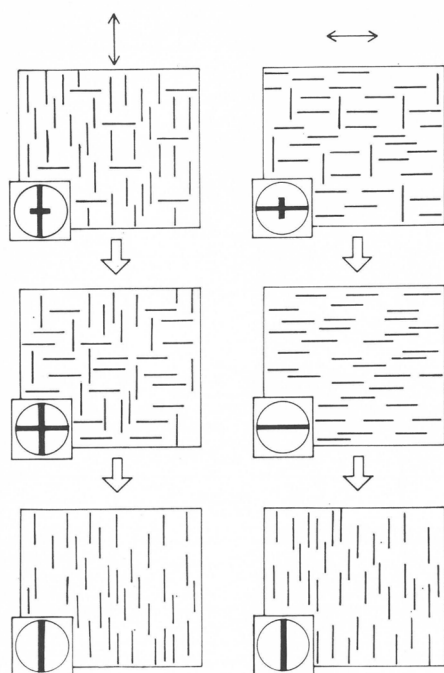
Nylon	Tg (°C)
6	59
6.6	63
6.7	54
7.6	60
7	51
7.7	55
6.8	57
6.10	53
9	44
6.12	46
10.10	46
11	42

当し、溶液や溶融体からの結晶化過程あるいは高分子固体中での分子鎖の熱運動状態の全範囲にわたって高分子鎖の運動を捕捉することが可能である。

b) 蛍光特性は系中の蛍光性基のある局所における分子運動や分子配向の状態を反映する。従って溶液や溶融体中では、高分子鎖の **conformation** の変化やマイクロブラウン運動を適確に測定することが出来る。また、結晶性高分子固体中では、規則正しい格子を形成する結晶以外の分子鎖の運動や配向を観察することになる。このことは、蛍光法とX線や電子線の回折測定、あるいは光学的異方性の測定を組合わせることに



第11図 ポリプロピレン押出し皮膜の一軸延伸による分子配向挙動⁸⁾



第12図 ポリプロピレン押出し皮膜の⁶⁴⁾
分子配向挙動の模式図

よって、結晶性高分子固体の構造に対してより正確な知見が得られることを示している。

c) 螢光性基を偏光によって励起し、系から発する螢光の偏光成分の強度分布を測定すれば、系中での分子配向の四次および二次のモーメントが測定できる。このことは、光学的異方性の測定による二次モーメントのみでは判別出来ない配向形式を区別し、変形に伴う構造配向に対して、分子配向形式の変化過程を連続的に追跡することを可能にする。

以上に挙げた a), b) および c) の三つの特長はそれぞれ前節に述べた構造研究における現在の問題点, a), b) および c) に対応している。螢光法による構造研究が分子鎖の動きに関する新しい知見を与えるものであり、特にX線の回折による結晶構造の研究と平行して適用することにより、結晶性高分子の構造と物性の研究に新しい局面を展開することが期待される。

つぎにこれらの問題について最近得られた結果を報告する。

2) 高分子溶融体の内部粘度の測定⁵²⁾

結晶性高分子の溶融体中での分子鎖運動を結晶化条件に至る温度範囲にわたって測定することは、高分子の結晶化過程の研究においてなされねばならないことである。前にも述べたように、結晶化条件下での溶融体中の高分子鎖の **conformation** に関する知見は、折りたたみ分子による高分子結晶化機構を解明する一つの緒となることが期待される。このような高分子溶融体の研究のための予備的実験として、炭素数8から28までの種々の分子量の *n*-パラフィンと種々の分岐度をもつポリエチレン試料の溶融体内部粘度 (**local viscosity**⁵³⁾) をその系中に分散させた螢光性分子(Whitex, 住友化学製)の回転拡散より測定した^{2,5)}。測定装置を第7図に示す。溶融体中に分散した螢光性分子(濃度 10^{-5} mole/l) から発する螢光の偏光度を溶融体温度に対してプロットすれば、第8図に示すように、螢光偏光度は同一試料に関しては温度の上昇と共に低下し、また同一温度では分子量の増加と共に上昇する。高分子量試料についての曲線で垂直の点線で示した所は結晶化温度に相当する。螢光偏光度から計算された内部粘度を第9図に示すが、*n*-パラフィンの溶融体では分子量の増加と共にその内部粘度およびその温度係数は共に増加するが、ポリエチレンにおいては、分子量には余り依存しなくなり、むしろ分子鎖の分岐の影響が強く顕われ、分岐の多いものほど内部粘度は高い。この関係を第10図に分子量に対する内部粘度のプロットとして示す。ここで点線は分岐ポリエチレンに対応する。現在、高分子溶融体の内部粘度とそれより生成した高分子結晶の構造との関係について実験を進めつつある。

3) 結晶性高分子の転移現象の観察^{3,6,54-56)}

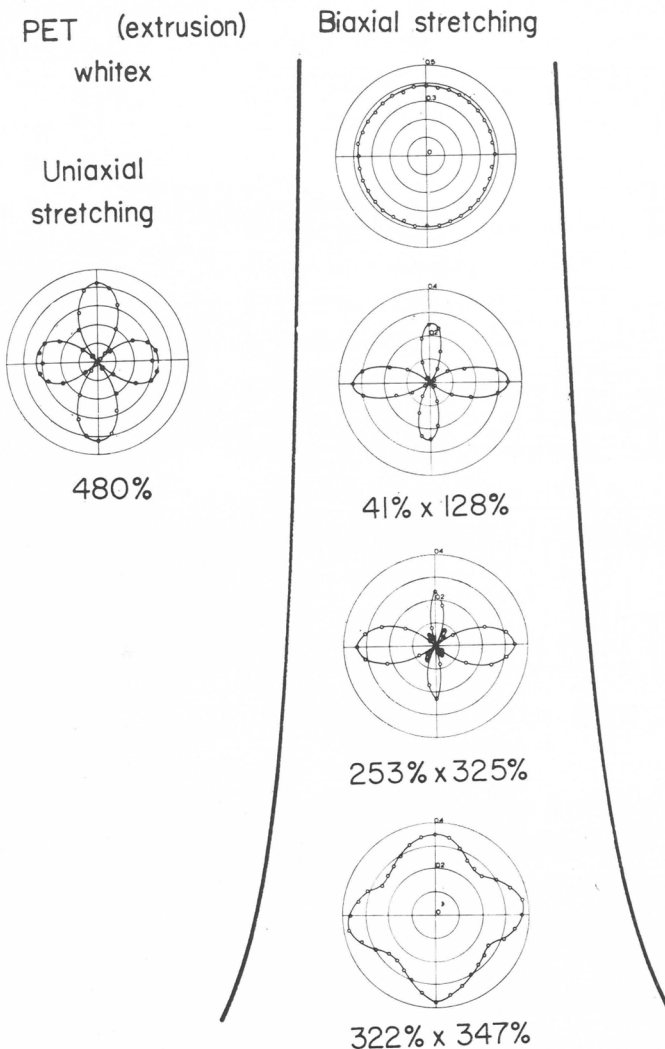
分子内回転をするような螢光性分子の螢光収率が、その分子内回転の束縛と共に上昇する特性を応用して、そのような性質をもった螢光性分子を高分子固体中に分散させ、螢光収率から固体

内分子運動を測定することについては、以前報告した^{3,6)}。この方法で多くの結晶性高分子固体が多重転移現象を示すことが見出された^{54,55)}。これらの多重転移温度のうちあるものは高分子鎖の configuration によって決まり、他のものは高分子固体の構造によって決まる。前者はたとえば、分子鎖の立体規則性や、共重合構造によることが確かめられた。また、後者に属する転移は構造の延伸配向や熱処理によって変化する。この蛍光法による転移現象の測定は、力学的性質の測定等と容易に平行して行なうことができる。また、蛍光の偏光度の角度分布の同時測定によって、転移に伴う構造配向の変化を追跡することも可能である⁵⁷⁾。これらについては次の機会にまとめて詳しく報告することとしたい。第1表に蛍光法で測定した種々のポリアミドのガラス転移温度を示す。これは、分子内回転をするスチルベン誘導体の蛍光性分子をポリアミド

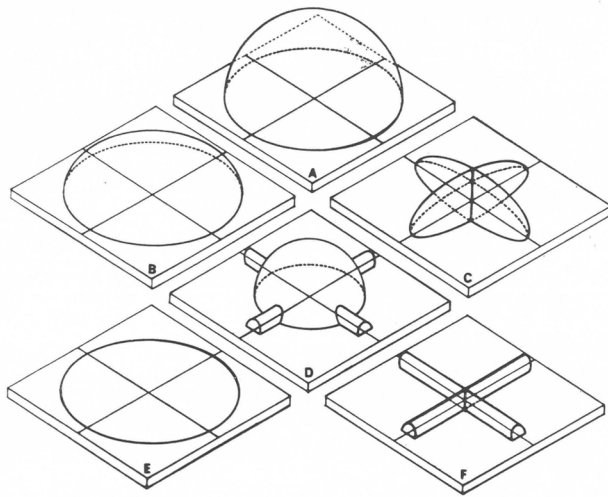
に結合させ、あるいは、その固体中に分散させて、系より発する蛍光の強度および偏光度の温度依存性より求めたものである。蛍光性分子は高分子鎖の任意の位置に固定することができるため、構造中の特定の状態にある局所での分子運動を選択的に測定できる利点も重要である。結晶性高分子固体の熱処理中の分子鎖末端の運動、あるいは、応力下での温度変化に伴う緩和と配向挙動の観察など、今後、高分子構造内での分子鎖の運動について興味ある知見の得られることが期待される。

4) 結晶性高分子の配向挙動の観察^{4,8,51,58~64)}

光学的異方性の明確な蛍光性分子を高分子固体中に分散させて、その系から発する蛍光の偏光成分強度の三次元的な角度分布を測定すれば、系中での蛍光性分子の分子軸の三次元的配向形式が求められる。この蛍光法についての原理ならびに測定方法については、前の報告で詳しく述べ



第13図 ポリエチレンテレフタレート皮膜の二軸同時延伸による分子配向挙動⁸⁾。



第14図 高分子皮膜の二軸同時延伸による分子配向の模式図

うに、10~20%延伸で顕著な直交二軸配向が見られ、その後、ネッキングによって延伸方向への完全一軸配向となる。押出し方向に直交に延伸する場合、第12図の右側の列に示すように、数%の延伸で分子配向は延伸方向にほとんど直交の一軸配向となり、その後直ちにネッキングによって延伸方向へ完全一軸配向となる。

第13図には PET 皮膜の二軸延伸過程での配向挙動を同じく螢光偏光度の角度分布で示す。この場合、皮膜は面内で光学的にほとんど等方性を維持しながら延伸が進むため、この種の配向現象は複屈折等の光学的異方性による測定では観察できない。この配向形式で興味あることは、三次元無配向から一旦面内で直交二軸配向を示し、ついでまた面内無配向に移行することである。模式図で示すと、第14図のA→D→F→Eの過程を経ている。

これらの配向測定は、前述の螢光法の特長をよく示している。このような、分子配向形式の直接観察はX線回折や複屈折の測定と平行して行なうことによって、結晶性高分子の構造とその変形機構に対して極めて有意義な知見を与えるものである。もちろん、螢光法による動的測定も容易に出来る。

5. 結 論

結晶性高分子の構造についての考え方の発展過程を顧みて、現在のこの分野での重要な研究課題の一つとして、構造中での分子鎖の運動に注目して考察した。この分野での螢光法の応用については今までにも報告して来たが、ここで特に結晶性高分子の構造研究における螢光法の立場を総合的に考察し、螢光法の特長と、その他の研究法との関連について述べた。

文 献

- 1) 西島安則, 日本化学繊維研究所講演集, **15**, 115 (1958)
- 2) 西島安則, 日本化学繊維研究所講演集, **17**, 29 (1960)
- 3) 西島安則, 日本化学繊維研究所講演集, **21**, 23 (1964)
- 4) 西島安則, 日本化学繊維研究所講演集, **22**, 1 (1965)
- 5) 西島安則, 高分子, **13**, 80 (1964)

た^{4,8)}。

ここでは、典型的な結晶性高分子皮膜として、ポリプロピレン (PP) 皮膜の一軸延伸過程での配向と、ポリエチレンテレフタレート (PET) 皮膜の二軸延伸過程での配向について述べる。

第11図に PP 押出し皮膜を押出し方向(MD)に平行および直交方向に一軸延伸した場合の配向挙動を螢光偏光度の角度分布で表わしてある。押出し方向に平行に延伸した場合、第12図の左側の列に模式図で示すよ

- 6) 西島安則, 高分子, **13**, 166 (1964)
- 7) 西島安則, 高分子, **13**, 238 (1964)
- 8) 西島安則, 高分子, **15**, 868 (1966)
- 9) K. H. Meyer and H. Mark, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **61B**, 593 (1928)
- 10) K. H. Meyer and H. Mark, "Der Aufbau der Hochpolymeren Naturstoffe", Leipzig (1930)
- 11) K. H. Meyer, *Kolloid-Z.*, **53**, 8 (1930)
- 12) J. Hengstenberg and H. Mark, *Z. Kristallogr.*, **69**, 271 (1928)
- 13) H. Staudinger, "Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen", Springer-Verlag, Berlin (1932)
- 14) H. Mark, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 4, 6, 40, 234 (1933)
- 15) H. Staudinger, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 18, 43, 234 (1933)
- 16) O. Gerngross, K. Herrmann and W. Abitz; *Z. Physik. Chem.*, **B10**, 371 (1930)
- 17) O. Kratky and H. Mark, *Z. Physik. Chem.*, **B36**, 129 (1937)
- 18) J. W. S. Hearle, "Fiber Structure", (ed. J. W. S. Hearle and R. H. Peters), Chapt. 6, Butterworth, London (1963).
- 19) R. Jaccodine, *Nature*, **176**, 305 (1955)
- 20) P. H. Till, *J. Polymer Sci.*, **17**, 447 (1957)
- 21) A. Keller, *Phil. Mag.*, **2**, 1171 (1957)
- 22) E. W. Fischer, *Z. Naturforsch.*, **12A**, 753 (1957)
- 23) 「高分子の物性」, 第4章, 第11章, 化学同人 (1962)
- 24) 「高分子の物理」, 第5章, 朝倉書店 (1963)
- 25) 「高分子の構造と物性」, 第1章, 第2章, 丸善 (1963)
- 26) P. H. Geil, "Polymer Single Crystals", Interscience, New York (1963)
- 27) H. D. Keith, "Physics and Chemistry of Organic Solid State", Vol. 1, Chapt. 8, Interscience, New York (1963)
- 28) H. A. Stuart, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **83**, 3 (1959)
- 29) B. Wunderlich, *Polymer*, **5**, 125 (1962)
- 30) R. Hosemann, *Polymer*, **3**, 349 (1962)
- 31) 堀尾正雄, 繊維と工業, **23**, 129 (1967)
- 32) F. R. Anderson, *J. Appl. Phys.*, **35**, 64 (1964)
- 33) B. Wunderlich and T. Arakawa, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 3697 (1964)
- 34) L. Mandelkern, *J. Polymer Sci.*, **C15**, 129 (1966)
- 35) W. O. Statton and P. H. Geil, *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 357 (1960)
- 36) W. O. Statton, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **6**, 154 (1961)
- 37) W. O. Statton, *J. Appl. Phys.*, **32**, 2332 (1961)
- 38) 平井西夫, 光畑照久, 山下祐彦, 高化, **18**, 33 (1961)
- 39) W. P. Slichter, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1865 (1960)
- 40) D. H. Reneker, *J. Polymer Sci.*, **59**, 539 (1962)
- 41) P. H. Lindenmeyer, *J. Polymer Sci.*, **C15**, 109 (1966)
- 42) R. F. Boyer, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 1303 (1963)
- 43) "Transitions and Relaxations in Polymers" (ed. R. F. Boyer), *J. Polymer Sci.*, **C14**, (1966)
- 44) R. S. Stein, *J. Polymer Sci.*, **C15**, 185 (1966)
- 45) B. Magel, *J. Polymer Sci.*, **C12**, 119 (1966)
- 46) D. R. Beresford and H. Bevan, *Polymer*, **5**, 247 (1964)
- 47) K. Kobayashi and T. Nagasawa, *J. Polymer Sci.*, **C15**, 163 (1966)
- 48) A. Peterlin, *J. Polymer Sci.*, **C15**, 427 (1966)

- 49) R. Stein, "Newer Methods of Polymer Characterization" (ed. B. Ke), Chapt. IV, Interscience, New York (1964)
- 50) 河合弘迪, 野村春治, 高分子, **15**, 889 (1966)
- 51) Y. Nishijima, Y. Onogi, and T. Asai, *J. Polymer Sci.*, **C15**, 237 (1966)
- 52) Y. Nishijima and M. Saito, *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **10**, 135 (1967)
- 53) Y. Nishijima and G. Oster, *J. Polymer Sci.*, **19**, 337 (1956)
- 54) Y. Nishijima and T. Midorikawa, *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **8**, 135 (1965)
- 55) Y. Nishijima, T. Midorikawa and F. Taki, *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **8**, 139 (1965)
- 56) Y. Nishijima, J. Seki and T. Kawai, *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **10**, 473 (1967)
- 57) 西島安則, 関淳次, 高分子学会年次大会要旨集, **16**, 327 (1967)
- 58) Y. Nishijima, Y. Onogi and T. Asai, *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **8**, 131 (1965)
- 59) Y. Nishijima, T. Fujimoto and Y. Onogi, *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **9**, 457 (1966)
- 60) Y. Nishijima, Y. Onogi and T. Asai, *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **9**, 461 (1966)
- 61) Y. Nishijima, Y. Onogi and M. Ogawa, *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **9**, 465 (1966)
- 62) Y. Nishijima, Y. Onogi and T. Asai, *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **10**, 461 (1967)
- 63) Y. Nishijima, Y. Onogi and T. Asai, *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **10**, 465 (1967)
- 64) 西島安則, 小野木禎彦, 浅井武夫, 山崎瞭一, 高分子学会年次大会要旨集, **16**, 324, 325, 326 (1967)



二三の結晶性オレフィンコポリマーの物性

辻和一郎*, 北丸竜三*, 阪口文雄*

1. 緒 言

ポリオレフィンで現在までに工業的に重要なものはエチレン、プロピレン、スチレンなどのポリマーおよびコポリマーであるが、さらに最近アイソタクチックポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテンなどの新しいポリオレフィンに関心が払われてきた。たとえば、最近ポリブテン-1は Petro Texas 社から Bu-Tuf の名称でパイプ、フィルムなどの用途に市販され、また ICI の TPX はポリ-4-メチル-1-ペンテンを主体とするプラスチック材料であるといわれる。

その他アイソタクチックポリスチレン、ポリペンテン-1、ポリ-3-メチル-1-ブテンなど興味あるポリオレフィンとして研究が行なわれている。第1表はこれらのアイソタクチックポリオレフィンの性質を示すものである。

第1表 各種アイソタクチックポリオレフィンの性質

ポ リ マ ー	融 点 ℃	密 度 (30℃)	熱たわみ 温 度 ℃	脆化温度 ℃	強 度 kg/mm ²	伸 度 %	モジュラス kg/mm ²
ポリプロピレン	168	0.90	110	~ 0	3.1	87	115
ポリブテン-1	125	0.90	100	-20	0.9	290	77
ポリペンテン-1	79	0.86	—	—	0.7	270	48
ポリ-3-メチル ブテン-1	300	0.90	155	—	3.2	3.0	278
ポリ-4-メチル ペンテン-1	237	0.84	58	20	2.9	3.2	132
ポリスチレン	235	1.08	135	80	1.3	3.8	142

熱たわみ温度：ASTM D-648, 荷重 66 psi

機械的性質：フィルム, テンシロン, 100%/分

しかしながらこれらのポリマーは長所を持つとともに、若干の短所も持っている。ポリペンテン-1は融点が低く、ポリブテン-1もポリプロピレン、高密度ポリエチレンより融点が低く、強度の性質も劣っている。ポリ-3-メチル-1-ブテンは融点はきわめて高く、結晶性、強度も大きく興味深いが脆い難点を持つようである。

ポリ-4-メチル-1-ペンテンは、モノマーはプロピレンの2量化によりつくられ、ポリマーの融点、機械的性質も高く、比重が小さく、透明性がすぐれているが、後述のように温度が約50℃を越えるとモジュラス、抗張力などの温度による低下が大きいことが短所として挙げられる。

アイソタクチックポリスチレンも高融点で、モノマーも安価であり、検討に値するポリマーである。著者等もその繊維化について検討を行なったが、やや脆く、延伸性が小さいなどの問題があるようである。なお著者等のポリオレフィンに関する研究は常に繊維の問題を念頭において行

* 京都大学化学研究所

第2表 ポリオレフィン繊維の強度的性質

ポ リ マ ー	織 度 d	強 度 g/d	伸 度 %	結節強度 g/d	結節/普通 %
ポリプロピレン*1	3~6	5.6	25	4.7	84
ポリブテン-1*2	6.9	2.6	40	2.6	100
ポリペンテン-1*2	9	1.2	37	1.2	100
ポリ-4-メチルペンテン-1*1	3~6	6.2	12	5.1	82
ポリスチレン*1	3~6	6.4	6	2.8	44

*1H.F.Mark and S.M.Atlas, *Chem. Engin.*, 143 (Dec. 11, 1961)

*2著者らによる測定値

なわれた。第2表は種々のポリオレフィン繊維の機械的性質を著者等の研究および海外文献から集録したものである。

上述のようにこれらのポリオレフィンはそれぞれ若干の短所を持つが、これらを改良する一つの有効な手段は共重合であると考えられるので、著者等は立体規則性ポリマーを与える触媒を用いて、これらのオレフィンの結晶性ポリマーおよびコポリマーを多数合成した。以下にそれらの物性を主として研究結果の若干を述べる。

第3表はチーグラ触媒を用いて、重合の最大活性を示す触媒比により重合した各種ポリオレフィンの粗成分中のアイソタクチック部分の収率の例を示す。

第3表 チーグラ系触媒によるオレフィンの重合

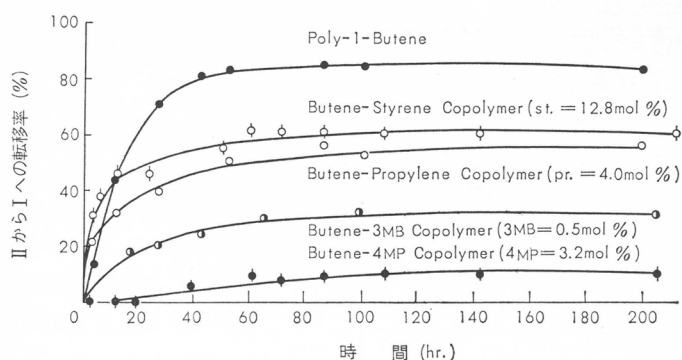
オレフィン	Al/Ti モル比	重合温度 ℃	重合率 %	粗ポリマー中のアイソタクチック部分 %
ブテン-1	1.8	40	80~90	リグロイン不溶 60
ペンテン-1	2.5	45	60~70	酢酸エチル不溶 30
3-メチル ブテン-1	2.8	45	10~20	酢酸エチル不溶 90
4-メチル ペンテン-1	2.4	50	90	エーテル不溶 60
スチレン	2.0	98	50	メチルエチルケトン不溶 90

またこれらのポリオレフィンには結晶構造を異にする結晶変態を示すものがあり、またこれらのオレフィン相互のコポリマーには、モノマーが結晶内に共存する isomorphism が成立し、いわゆる cocrystallization の現象を示す系がある。これらがポリオレフィンの物性に及ぼす影響を検討することは、改質の見地からも興味ある問題と考えられる。

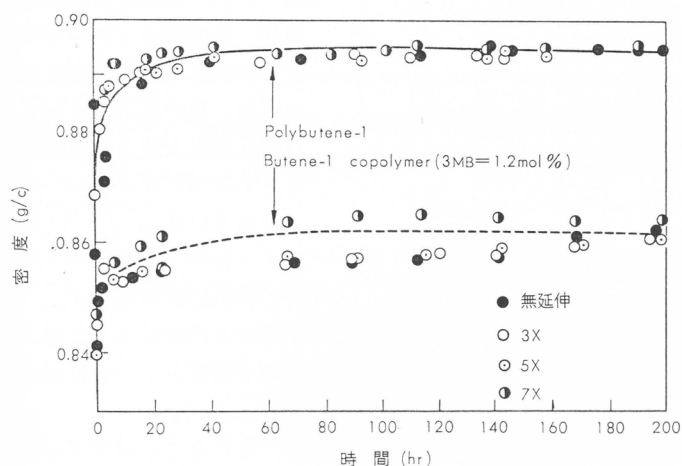
2. ブテン-1 のポリマーおよびコポリマー

アイソタクチックポリブテン-1には、表に示す形態学的パラメーターを持つ3種の結晶変態 Form I, II, III が存在する^{1), 2)}。

ポリブテン-1を融態から急冷すると Form II 型の結晶形を形成し、これを室温で長時間アニーリングしたり、延伸すると Form I 型に変化する。Form III 型は種々の溶剤溶液から沈でんさせたり、キャストングによりフィルムを作成すると得られる³⁾。III型の結晶を徐熱するとI型に直接変化し、室温から急熱して融解、再結晶するとII型に変化することが知られている⁴⁾。



第1図 ブテン-1と種々のオレフィンとのコポリマーの結晶変態ⅡからⅠへの転移速度



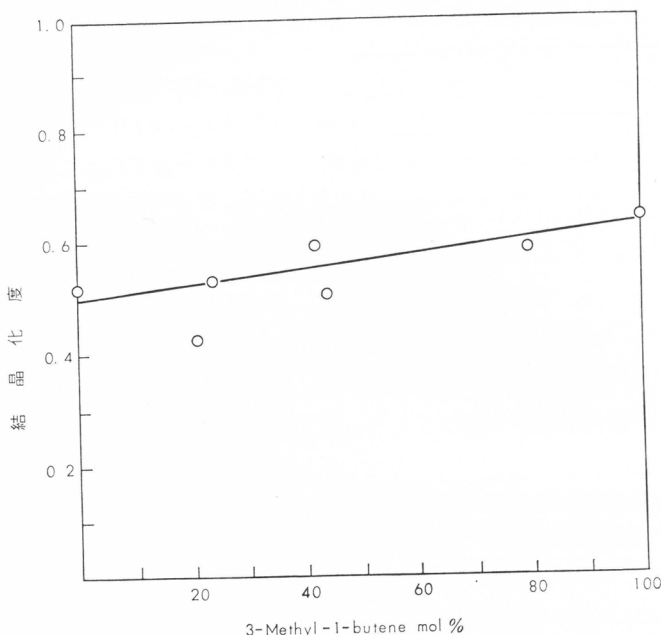
第2図 ポリブテン-1およびブテンコポリマーの密度の経時変化

る。スチレンあるいはプロピレンとのコポリマーでは初期の転移速度はポリブテン-1より大きく、平衡に達するのも速い。これに対し3-メチル-1-ブテン (3MB) あるいは4-メチル-1-ペンテン (4MP) とのコポリマーはそれらのコモノマー組成が小さいにもかかわらず転移速度は小さく、転移率も著しく低い。また第2図は30°Cでアニーリングする時の密度の時間的变化を示すもので、第1図のX線干渉による Form II からⅠへの転移の結果と全く同じ経過を示すことが認められる。またポリブテン-1フィルムは Form I への転移が進むと白化を示すが、これらのコポリマーでは白化は軽微であった。

これらの事実は3-メチル-1-ブテンあるいは4-メチル-1-ペンテンモノマー単位がコポリマー中でポリブテン-1の Form II の結晶格子中に入って isomorphism を生じ, cocrystalline copolymer を形成し, Form I への転移が抑制されることによるものと考えられる。このことはこれらのコポリマーの Form II の結晶格子の a 軸面間隔が組成により連続的に変化し, 第3図に示すように共重合全組成にわたり結晶性を示すことから推定できる。プロピレンあるいはスチレンのコポリマーでは isomorphism は成立せず, 異種モノマーの存在による可塑化作用により, ポリブテン-1の Form II からⅠへの転移がかえって促進されるものと考えられる。しかしプロピレンやスチレン単位の存在により Form I への転移の平衡値はブテン-1ホモポリマーの場合より小さ

ブテン-1と種々のオレフィンモノマーとの共重合を $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$ (モル比2.5) を触媒として行ない, 多数のコポリマーを作成し, 結晶転移などについて研究を行なった⁵⁾。コポリマーの組成は赤外吸収スペクトルにより決定した。またこれらのコポリマーにはホモポリマーは含まれていないことが認められた。ポリブテン-1のX線干渉において Form II およびⅢにそれぞれ特性的な干渉 $2\theta=10.0^\circ$ および 11.9° の両ピークの面積比から, ブテン-1ポリマーおよびコポリマーの融体から急冷したフィルムを30°Cでアニールする時の Form II からⅠへの転移率を求めた。そのアニーリング時間による変化を第1図に示す。

ポリブテン-1は30°Cにおいては約80時間で転移率は平衡値 87.5%に達する。コポリマーにおいてはその種類により転移の進行状況は著しく異なる。



第3図 プテン-3メチルブテンコポリマーの結晶化度

い。

このような isomorphism の成立あるいは cocrystallization の生起は、共重合モノマーそれぞれのホモポリマーの単位胞の結晶学的パラメーター（第4表および第5表）の相似性からある程度推定することができる。たとえばポリ-4-メチル-1-ペンテンとポリブテン-1の Form II はともに正方晶系に属し、1巻当りのモノマー単位数も近似しており、主成分ポリマー単位胞中で異種モノマーが相互置換を行ない易いと考えられる。

第6表および7は組成異なるブテン-1と3-メチル-1-ブテンあるいは4-メチル-1-ペンテンとのコポリマーフィルム の機械的性質を示す。

またポリブテン-1(Petro-Tex Chemical 社 Bu-Tuf, 分子量 3.0×10^4) を溶融紡糸した繊維について結晶変態の影響が検討された⁶⁾。第8表は紡糸時のドラフト倍率と密度および強伸度の関係を示す。

ドラフト倍率約3倍までは密度を増大するが、それ以上では密度は一定となり、ほぼ Form I に転移していることが推定される。ドラフト倍率約3倍までは Form II と I が混在し、それ以上のドラフト倍率では Form I のみが存在することがX線回折により確かめられた。

ドラフト倍率を450倍まで高めた試料の強度は 2.2g/d で、これを1.6倍延伸(これ以上の延伸は困難)しても約4g/dで、高密度ポリエチレンやポリプロピレン程高い強度は得られない。紡糸後の延伸による分子配向よりもドラフトによる分子配向効果の方がはるかに大きい。

第4表 ポリブテン-1の結晶変態と単位胞の結晶学的パラメーター

	Form I	Form II	Form III
融 点 (°C)	130~140	120~126	90~96
単位胞	hexagonal	tetragonal	orthorhombic
ヘリックス	3 ₁	11 ₃	?
a	17.70Å	14.98Å	12.49Å
b	17.70Å	14.98Å	8.96Å
c	6.50Å	20.87Å	7.6Å
1巻当りのモノマー単位数	3	3.7	—
モノマー単位のc軸に平行な長さ(Å)	2.17	1.90	—
鎖の断面積(Å ²)	67.36	56.10	—

また前記のようにブテン-1と3-メチル-1-ブテンあるいは4-メチル-1-ペンテンのコポリマーでは cocrystallization を起し、Form II から I への転移が抑制されることが認められたが、このようなコポリマー繊維ではこのために Form I への経時変化による延伸性の低下が防がれることが予想される。この点を検討するためにドラフト倍率1倍のポリブテン-1未延伸糸を紡糸後直ちに90~95°Cで種々の倍率に延伸した Form II と I が混在する繊維、および紡糸後数日間室温でア

第5表 種々のポリオレフィン結晶の単位胞の結晶学的パラメーター

	ポリ-4-メチル -1-ペンテン	ポリ-3-メチル -1-ブテン	ポリプロピレン	ポリスチレン
融 点 (°C)	240	300	168	235
単位胞	tetragonal	monoclinic	monoclinic	rhombohedral
a	18.60Å	19.1Å	6.65Å	21.90Å
b	18.60Å	17.8Å	20.96Å	21.90Å
c	13.80Å	6.85Å	6.50Å	6.63Å
	$\gamma=90^\circ$	$\gamma=116^\circ$	$\beta=99^\circ 20'$	$\gamma=120^\circ$
ヘリックス	7 ₂	*	3 ₁	3 ₁
1巻当りのモノマー単位数	3.5		3	3
モノマー単位のc軸に平行な長さ(Å)	1.98	—	2.17	2.21
鎖の断面積(Å ²)	86	—	34.4	139

*ポリ-3-メチル-1-ブテンの鎖はR.L.Miller and L.E.Nielsen (*J. Polymer Sci.*, **55**, 643(1961))によると平面ジグザグである。

第6表 ブテン-1, 3-メチル-ブテン-1コポリマーフィルム of の性質

ブテン/3MB モル比	強度 kg/mm ²	伸 度 %	モジュラス kg/mm ²	結晶化度 %
100/0	0.94	290	77	52.4
99.5/0.5	1.63	116	27	38.0
98.7/1.2	0.44	254	22	21.5
78.6/21.4	0.19	193	37	43.1
76.3/23.7	0.15	125	30	54.1
56.1/43.9	0.23	151	66	51.0
0/100	3.2	3	278	60.0

第7表 ブテン-1, 4-メチル-ペンテン-1コポリマーフィルム of の性質

ブテン/4MP モル比	強度 kg/mm ²	伸 度 %	モジュラス kg/mm ²	結晶化度 %
100/0	0.94	290	77	52.4
89.5/10.5	1.53	15	49	39.7
87.2/12.8	1.17	11	44	33.9
72.5/27.5	0.91	19	26	31.5
49.6/50.4	0.60	41	24	28.8
24.5/75.5	1.19	10	46	35.0
12.9/87.1	1.15	6	69	46.5
8.0/92.0	0.76	26	198	53.0
0/100	1.24	5	132	58.9

第8表 ポリブテン-1繊維の性質とドラフト倍率との関係

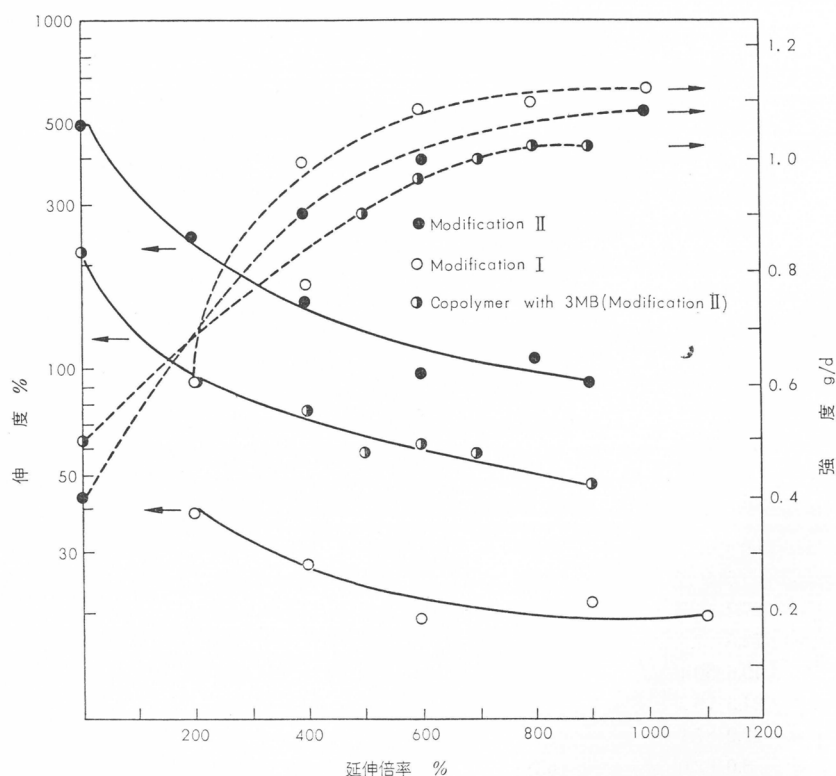
ドラフト比	織 度 d	密 度	強 度 g/d	伸 度 %
1.0	5966	0.846	0.41	508
1.63	3319	0.887	0.51	488
2.92	2079	0.896	0.56	431
27.30	230	0.900	1.50	168
39.50	167	0.900	1.52	91
39.60	165	0.900	1.68	74
75.40	82	0.900	1.73	58

ニーリングして完全に Form I に転移させた未延伸糸を同様に延伸した試料をつくり、それらの強伸度を測定した。その結果は第4図に示すように強度は大差ないが、伸度は Form I の方がはるかに低い。

次に3-メチル-1-ブテン1.2モル%のコポリマーを紡糸、延伸した繊維の強伸度も第4図に示したが、やはり強度は大差なく、伸度は Form I の試料よりかなり大きいことが認められた。またこのようなコポリマー繊維の透明度はポリブテン-1延伸繊維より大きく、この効果は4-メチル-1-ペンテンを少量含むコポリマーにおいて特に大きい。

3. ペンテン-1のホモポリマーおよびコポリマー

アイソタクチックポリペンテン-1にも2種の結晶変態が知られているが⁷⁾、このポリマーの物



第4図 ポリブテンおよびブテンコポリマー繊維の強伸度的性質と結晶変態

第9表 アイソタクチックポリペンテン-1の単位胞の結晶学的パラメーター^{2),3)}

結 晶 系	aÅ	bÅ	cÅ	γ°	ヘリックス	融点°C	密 度 (理論値)	鎖断面積 Å ²
Form I monoclinic	11.2	20.85	6.49	90	3 ₁	120	0.924	58.5
Form II //	19.3	16.9	7.08	116	4 ₁	80	0.924	74

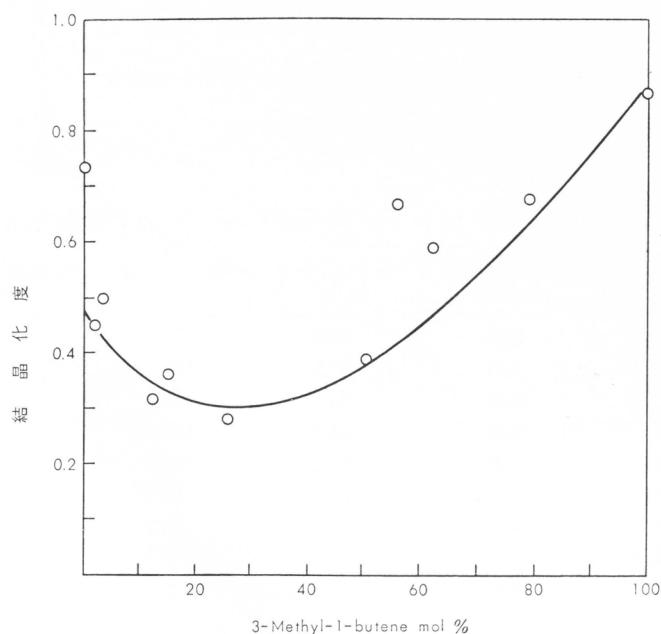
性に開する研究はきわめて少なく、結晶変態と機械的性質に関する研究はほとんど見当たらない。そこで著者等は四塩化チタン-トリエチルアルミ系触媒により、アイソタクチックポリペンテン-1およびペンテン-1と3-メチル-1-ブテンとのコポリマーを合成して、その物性について研究を行った。

ポリペンテン-1の結晶構造については Natta⁸⁾ や Jones⁹⁾ の報告がある。約150°Cで溶融し、室温以下に急冷するとX線的に無定形物が得られるが、これを室温付近で24時間以上アニールすると Form II の結晶が生成し、さらにこれを60~80°Cで1週間以上アニールすると Form I の結晶が得られる。これらの結晶形のパラメーターを第9表に示す。

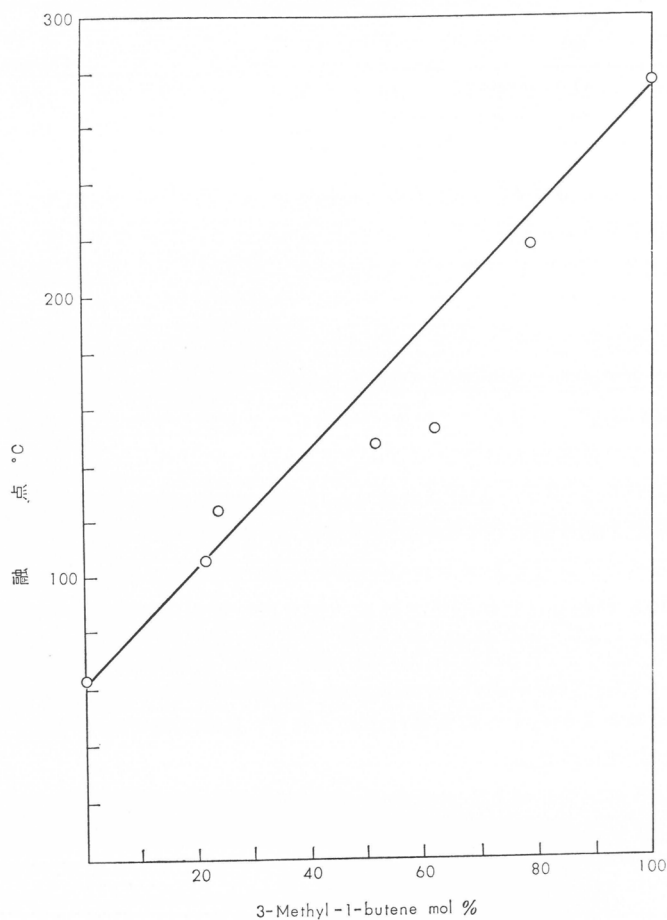
ペンテン-1と3-メチル-1-ブテンとのコポリマーは全組成域にわたって結晶性 (Form II) であり (第5図)、また融点も第6図に示すように連続的に変化する。

これらのことからペンテン-1と3-メチル-1-ブテンとのコポリマーでは isomorphism が成立し, cocrystallization が起ることが推定される。第9表と第5表の結晶格子常数を比較すると、その相似性からポリペンテン-1の Form II の形で cocrystallization が起ることが推定される。3-メチル-1-ブテン1.8モル%のコポリマーフィルムのX線干渉図により、70~80°Cにおいて1週間アニールしても Form II から I への転移は認められず, isomorphism の成立により Form II が安定化されたことが知られた。

第10表は組成異なるペンテン-1と3-メチル-1-ブテンコポリマーの無延伸フィルムの機械的性質である。ポリペンテン-1は耐衝撃性は良いが、融点が低くフィルム、繊維などの実用性が少な



第5図 ペンテン-3メチルブテンコポリマーの結晶化度

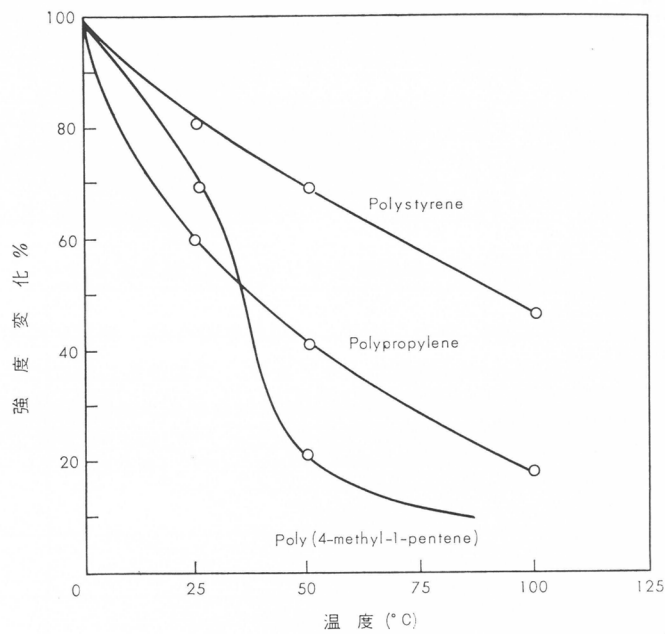


第6図 ペンテン-3メチルブテンコポリマーの融点

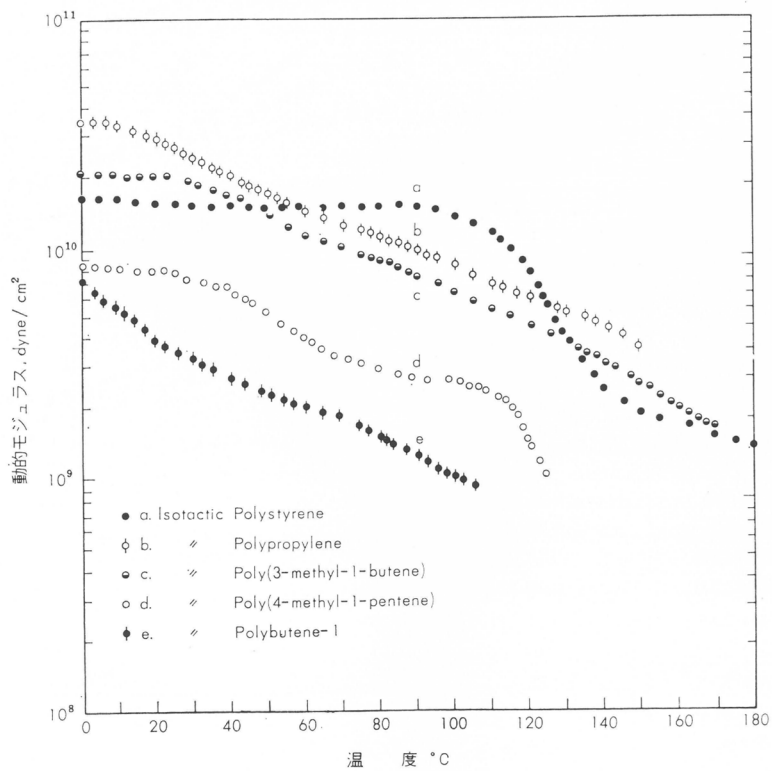
第10表 ペンテン-1と3-メチル-1-ブテンコポリマーフィルムの機械的性質*

ペンテン/3MB 共重合モル比	抗 張 力 kg/mm ²	モ ジ ュ ラ ス kg/mm ²	伸 度 %	結晶化度(X線) %
100/0	0.44	32.8	472	79.0
99.5/0.5	0.57	53.5	100	74.3
98.2/1.8	0.40	34.4	118.5	44.7
87.2/12.8	0.48	44.9	113.5	32.7
85.0/15.0	0.29	58.9	90.0	37.1
74.6/25.4	0.14	16.9	48.0	28.9
50.0/50.0	0.35	12.3	18.3	40.2
44.4/55.6	0.55	19.6	5.6	68.7
39.0/61.0	0.47	17.2	5.4	60.9
0/100	3.20	273	3.0	88.7

*引張速度 100%/min.



第7図 各種オレフィンの温度による強度変化 (B. Issacson, et al., *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 2789, 1960)



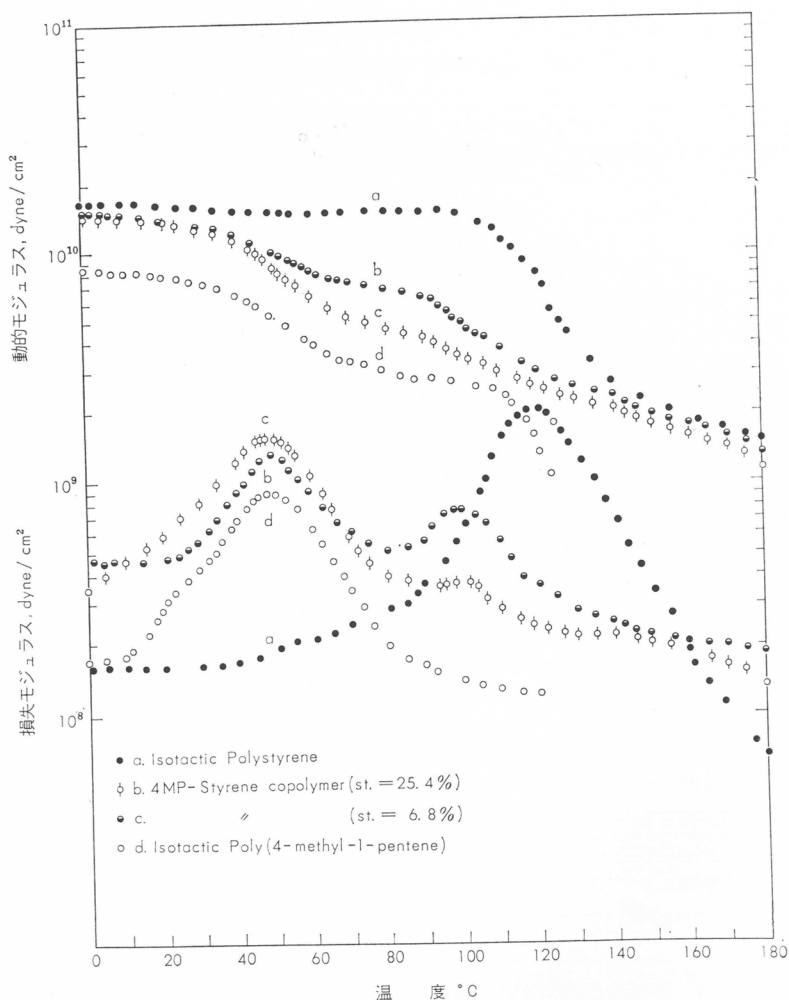
第8図 アイソタクチックポリオレフィンの動的弾性率の温度特性

いが, 3-メチル-1-ブテンとの共重合により融点や機械的性質を向上し, またポリ-3-メチル-1-ブテンの脆い性質はペンテン-1との共重合により改良し得る可能性が考えられる。

ポリペンテン-1およびペンテン-1と3-メチル-1-ブテン (0.5モル%) とのコポリマー繊維の性質についても検討を行なったが¹⁰⁾, 伸度は大きいが強度は高い値を示さない。またポリペンテン-1の Form I および II の結晶変態がフィルムの機械的性質に及ぼす影響については, 強度, モジュラスは大差なく, 伸度は Form II の方が大きいことが認められた。

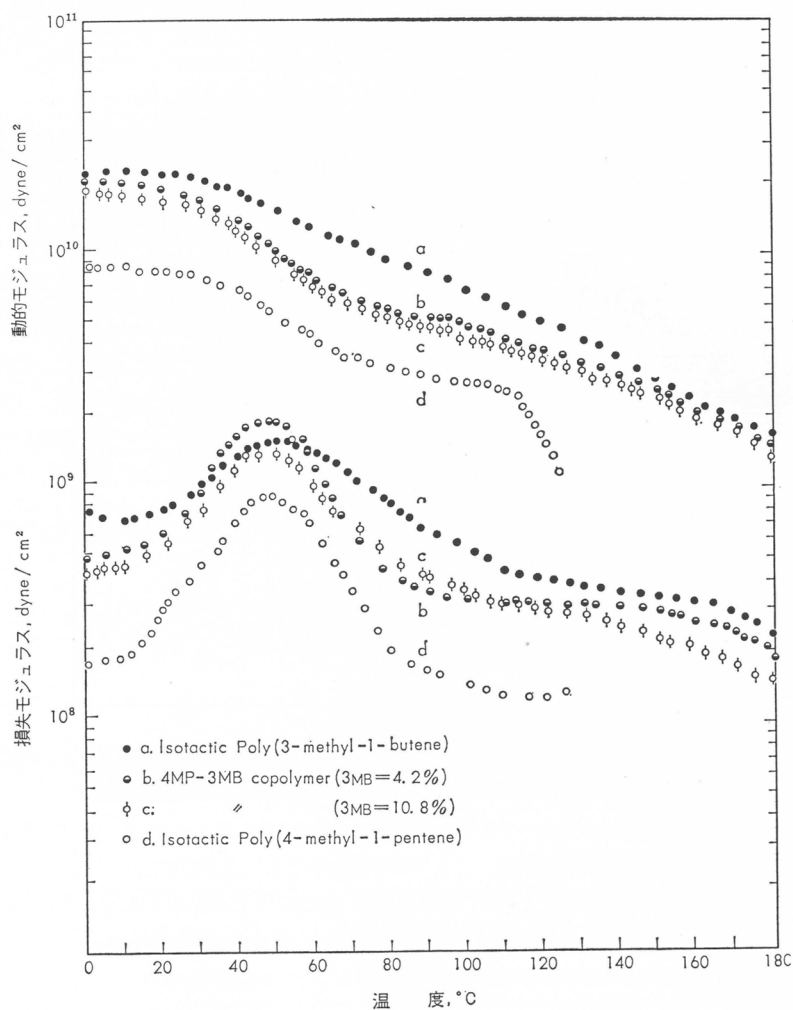
4. 4-メチル-1-ペンテンのホモポリマーおよびコポリマー

4-メチル-1-ペンテンは緒言に記したように種々の利点を持つが, 機械的性質が 50°C 前後から温度による低下が大きいことが一つの問題のようであり, 著者等もこれについて研究を行なった¹¹⁾。第7図はこのポリマーおよびポリスチレン, ポリプロピレンの強度の温度による変化を示したもので, 上記の欠点が表示されている。



第9図 4-メチル-1-ペンテンおよびスチレンのホモポリマー, コポリマーの動的性質の温度依存性

また第8図はフィルムの動的モジュラスの温度による変化であり、同様の傾向が認められる。このような欠点を改良する一つの方法として、機械的性質の温度変化のより少ないポリマー(たとえばアイソタクチックポリスチレン、ポリ-3-メチル-1-ブテン)を与えるようなモノマーとの共重合が考えられる¹²⁾。第9図はスチレンとのコポリマーフィルムの動的粘弾性を示すもので、モジュラスの温度変化に期待される効果が現われている。3-メチル-1-ブテンとのコポリマーにおいても同様である(第10図)。



第10図 4-メチル-1-ペンテンおよび3-メチル-1-ブテンのホモポリマー、コポリマーの動的性質の温度依存性

4-メチル-1-ペンテンと3-メチル-1-ブテンとのコポリマーも全組成域にわたって結晶性を示し(第11図), isomorphism が成立する系であると推定される。3-メチル-1-ブテンとのコポリマーフィルムの性質は第11表に示すように、成分ホモポリマーに比してさして大きくは劣らない。

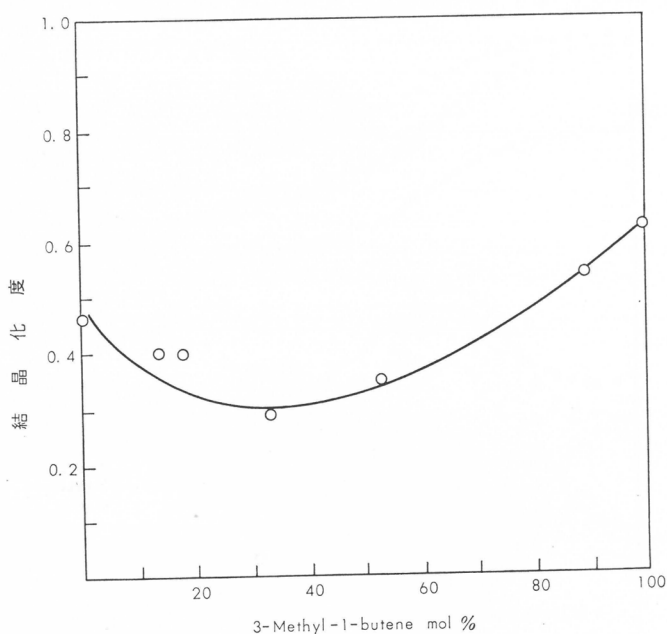
5. スチレンのポリマーおよびコポリマー

アイソタクチックポリスチレンは融点も高く、興味あるポリマーであり、著者等も詳細な研究

を行なったが¹³⁾¹⁴⁾, このポリマーの欠点は脆さにあると考えられる。そこでこれを改良する一つの手段としてチーグラー, ナッタ型触媒により, 種々のオレフィンモノマーとの共重合を行なった¹⁵⁾。

第12表, 第13表にスチレンとペンテン-1, ヘプテン-1, デセン-1とのコポリマーフィルムの機械的性質を示す。特にヘプテン, デセンなどの長い側鎖を持つモノマーを少量共重合することにより, ポリスチレンの脆さが顕著に改変されることが認められる。

また第12図はこれらのスチレンコポリマーフィルムに微荷重をかけ昇温した時の長さの変化を示すもので, デセン-1を 7.6 モル%含有するコポリマーもかなりすぐれた熱に対する寸法安定性を持つことが知られる。



第11図 4-メチルペンテン-3-メチルブテンコポリマーの結晶化度

第11表 4-メチル-ペンテン-1, 3-メチル-ブテン-1コポリマー
フィルムの性質

4MP/3MB モル比	強 kg/mm ²	伸 度 %	モジュラス kg/mm ²
100/0	2.86	3.2	132
95.8/4.2	2.12	5.3	97
89.2/10.8	1.98	4.0	109
81.8/18.2	1.01	4.1	72
66.8/33.2	1.99	5.6	85
⋮	⋮	⋮	⋮
0/100	3.20	3.0	273

第12表 スチレンコポリマーフィルム of 性質

コモノマー	スチレン モル %	密 度 (30°C)	強 度 kg/mm ²	伸 度 %	モジュラス kg/mm ²
	100	1.063	1.26	3.8	142
ペンテン-1	89.8	0.983 ₇	0.74	4.2	35
	71.5	0.949 ₂	0.41	5.9	13
	57.5	1.015 ₆	1.04	1.5	37
	34.8	0.914 ₅	0.07	91	6
	23.6	0.873 ₇	0.37	496	15
	12.5	0.844 ₅	0.39	552	11

第13表 スチレンコポリマーフィルム of 性質

コモノマー	スチレン モル %	密 度 (30°C)	強 度 kg/mm ²	伸 度 %	モジュラス kg/mm ²
	100	1.063	1.26	3.8	142
ヘプテン-1	97.3	1.045 ₂	1.12	2.0	105
	88.2	0.963 ₂	0.53	12	14
	80.1	0.966 ₃	0.87	60	13
デセン-1	92.4	0.999 ₃	0.93	25	19
	91.2	0.955 ₂	0.46	33	13
	90.0	0.944 ₇	0.35	28	10
	88.7	0.965 ₈	0.34	37	9
	81.8	0.936 ₄	0.40	112	11

6. 総 括

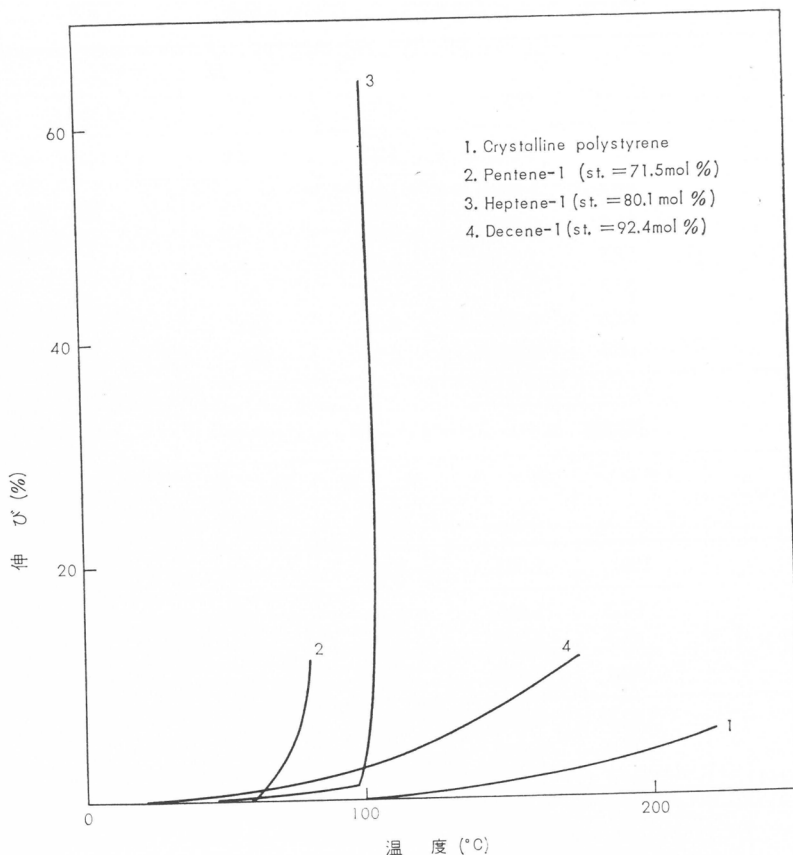
1) チーグラール、ナッタ系触媒を用いて、ブテン-1、ペンテン-1, 3-メチル-1-ブテン, 4-メチル-1-ペンテン, スチレンなどの結晶性ホモポリマーおよびコポリマーを合成し, これらのホモポリマーの性質の短所が共重合によって如何に改変し得るかについて検討を行なった。

2) ポリブテン-1の結晶変態 I, II の相転移がポリマーの物性に及ぼす影響について研究を行なった。ブテン-1と3-メチル-1-ブテンあるいは4-メチル-1-ペンテンとの共重合体では, isomorphism が成立し, cocrystalline copolymer を生じる。これにより Form II から I への結晶相転移が抑制され, 共重合全組成域にわたって結晶性を示し, 共重合による融点低下が防がれ, 繊維の延伸性の低下や白化現象が改良される。

3) ポリペンテン-1においても3-メチル-1-ブテンとの共重合において cocrystallization を起し, この共重合によりポリペンテン-1の低融点が向上され, またポリ-3-メチル-1-ブテンの脆い性質が改善される。

4) ポリ-4-メチル-1-ペンテンは機械的性質が約50°C付近から温度による低下が大きい問題点を持つが, この点はスチレン, 3-メチル-1-ブテンとの共重合により改善される。4-メチル-1-ペンテンと3-メチル-1-ブテンとのコポリマーも cocrystallization を起し, 全組成域にわたって結晶性を示す。

5) アイソタクチックポリスチレンの脆い性質はヘプテン-1, デセン-1などを少量共重合する



第12図 スチレンコポリマーフィルムの温度による長さの変化

ことにより改善し得る。

文 献

- 1) G. Natta and P. Corradini, *Nuovo. Cimento. Suppl.*, **15**, 52 (1960)
- 2) J. Boor Jr. and J.C. Mitchell, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 59 (1963)
- 3) F. Danusso, G. Gianotti and G. Polizzotti, *Makromol. Chem.*, **61**, 139 (1963) ; **80**, 13 (1964)
- 4) R. L. Miller and V.F. Holland, *J. Polymer Sci.*, **B2**, 519 (1964)
- 5) F. Sakaguchi R. Kitamaru and W. Tsuji, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **44**, 155 (1966);
これに先立ち A. Turner Jones [*Polymer*, **7**, 23 (1966)] がブテン-1 のコポリマーおよびⅡ / I 結晶
相転移に関する研究を報告した。
- 6) 阪口文雄, 辻和一郎, 山崎隆, 北尾敏男, 相宅省吾, *織学誌*, **23**, 254 (1967)
- 7) F. Danusso and G. Gianotti, *Makromol. Chem.*, **61**, 164 (1963)
- 8) G. Natta and P. Corradini, *Makromol. Chem.*, **16**, 213 (1955)
- 9) A. Turner Jones and J.M. Aizlewood, *Polymer Letters*, **1**, 471 (1963)
- 10) 阪口文雄, 辻和一郎, *織学誌*, **23**, 306 (1967)
- 11) 阪口文雄, 辻和一郎, 北丸竜三, *高化*, **24**, 318 (1967)
- 12) F. Sakaguchi, R. Kitamaru and W. Tsuji, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **44**, 295 (1966)
- 13) 辻和一郎, 北丸竜三, 阪口文雄, *高化*, **23**, 836 (1966)
- 14) 阪口文雄, 北丸竜三, 辻和一郎, *織学誌*, **23**, 18 (1967)
- 15) F. Sakaguchi, R. Kitamaru and W. Tsuji, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **43**, 455 (1965)

有機スズ化合物の直接合成

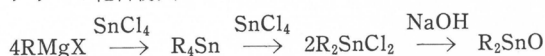
穴 戸 圭 一*, 児 嶋 真 平*

有機スズ化合物の工業的用途は大別すると次の2つになる。防ばい(カビ)剤, 殺虫剤, 除草剤などの生物に対する生成阻害作用を利用するものと, ハロゲン化ビニル重合体の安定剤として使用するものとである。生物活性を有する有機スズ化合物は R_3SnX 型の三置換体であり, R_2SnX_2 型の二置換体よりもはるかに活性が強い。また置換基 R がエチル基, プロピル基である場合に最も生物活性が強く, メチル基や長鎖アルキル基である場合は弱い ($Me < Et \approx Pr > Bu \gg Oct$)。ビニル重合体の安定剤としては, 一般にジアルキルスズのジカルボン酸エステル, $R_2Sn(OCOR')_2$, またはジメルカプチド, $R_2Sn(SR')_2$, が使われ, とともに酸化ジアルキルスズ, R_2SnO , とカルボン酸またはメルカプタンとの脱水縮合反応で合成される。有機スズ化合物の安定剤は, 透明性がすぐれていること, 着色を防ぐことなどが長所であり, これらの点では他の安定剤の追従を許さないが, 一方電気絶縁性の低下, 有毒性, 高価であることなどの欠点がある。

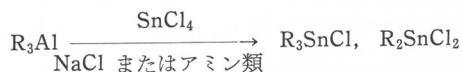
有機スズ化合物の価格は, たとえば酸化ジブチルスズでは約1,400円/kg と比較的高価である。これは金属スズ自身が約 1,300円/kg と高いこと, 後述するように, 現在では原料にヨウ化アルキルあるいはマグネシウムを使用するためにそれぞれヨウ素, マグネシウムを回収しなければならないことなどの理由による。1965年度の生産額は 3,141トンであって, ポリ塩化ビニル 385,000トンの約0.8%, 全安定剤24,532トンの約13%に相当する。

以上のごとく二置換体または三置換体を合成することが工業的には最も重要である。これら有機スズ化合物を合成する方法は大別して三つある。

1) グリニヤ化合物法



2) アルキルアルミニウム法¹⁾



3) 直接合成法



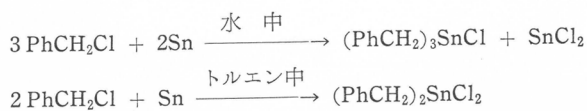
1) のグリニヤ法は高価な金属マグネシウムを回収しなければならないこと, R_2SnCl_2 を合成する途中で R_4Sn を単離しなければならないことなどの欠点があり, 工業的にはあまり有利な方法でない。主として実験室的合成法である。2) の方法は最近研究が公表された方法で, 有機アルミニウムが安価に合成されるようになれば工業化される可能性がある。3) の直接合成法は工業的製法として採用されている方法で, 触媒として少量のマグネシウム, アルコールを添加してヨウ化アルキルと金属スズを反応させる方法が現在採用されている。収率は比較的良好であるが, ヨウ化アルキルを原料とするためにヨウ素を回収しなければならないのが最大の欠点である。この直接合成反応でヨウ化アルキルの代りに塩化アルキルを原料として使用できるならば, より安

* 京都大学工学部工業化学教室

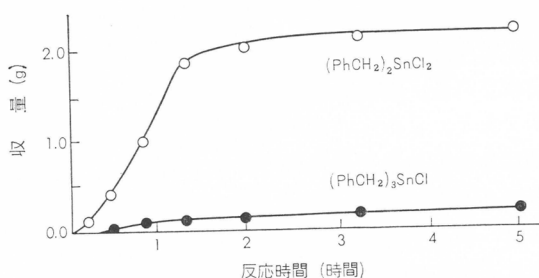
価に有機スズ化合物を合成することができるはずである。これまで、塩化メチルのみが300~350°の反応温度で銅触媒の存在下に金属スズと直接反応することが報告されているだけであった²⁾。

当研究室では塩化アルキルと金属スズとの直接合成反応について研究してきた。まず塩化アルキルのうち最も反応性の高い塩化ベンジルをとりあげた。

水中でスズ粉末(150~200メッシュ)と塩化ベンジルとを強く攪拌しながら加熱還流して数時間反応させると、塩化トリベンジルスズが94%の高収率でえられ、一方、トルエン中では微量の水の存在下に二塩化ジベンジルスズが88%の収率で生成した³⁾。反応溶媒のちがいでによって塩化

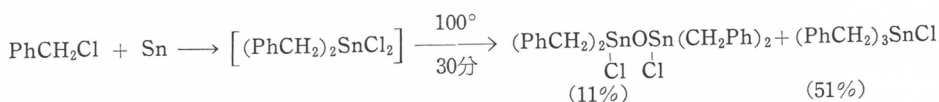


トリベンジルスズ、二塩化ジベンジルスズが撰択的に生成した。両者の生成量と反応溶媒の極性との関係を第1~4図に示す⁴⁾。極性溶媒中で二塩化ジベンジルスズから塩化トリベンジルスズ

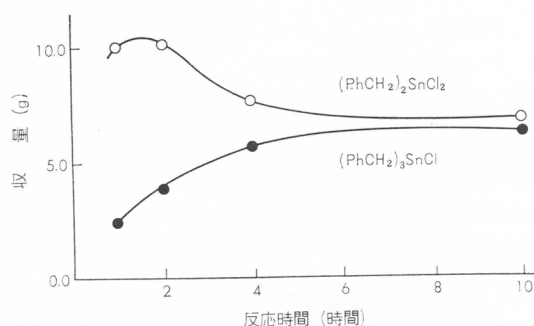


第1図 トルエン溶媒中の塩化ベンジルと金属スズとの反応 (110°)

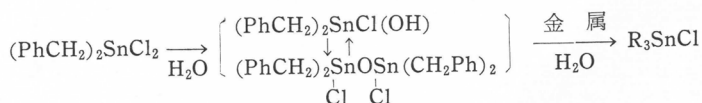
への変換反応が起っていること、溶媒の極性が増加するにつれてこの変換反応が早く進むことがわかる。水中での反応では反応時間が短い場合でも二塩化ジベンジルスズを反応混合物中に見い出すことはできなかったが、酸化ビス(ジベンジルクロロスズ)が少量生成していたことから、水中の反応でも反応途中に二塩化ジベンジルスズが生成していたと考えられる。



水の中で二塩化ジベンジルスズから塩化トリベンジルスズへの変換反応が起るかどうかを検討した。金属スズが反応系内に存在する時のみこの変換反応が起こるが、存在しない場合には部分加水分解だけが起って酸化ビス(ジベンジルクロロスズ)が生成した。この酸化ビス(ジベンジルクロロスズ)は金属スズの存在下に水中で塩化トリベンジルスズに変換した。したがって水中の変換反応は次のように進むことがわかった。金属スズの



第2図 エーテル溶媒中の塩化ベンジルと金属スズとの反応 (110°)

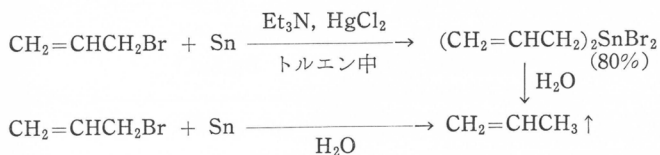


代りにカドミウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、などの金属を使ってもこの変換反応は起った。

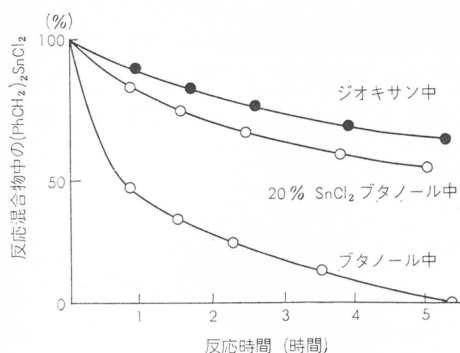
ジオキサン、ノルマルブタノール中での変換反応を検討した結果を第5図に示す。極性の強いブタノールの方がジオキサンよりもはるかに速く変換した。塩化第一スズ20%を含むノルマルブタノール中では変換速度は純粋ノルマルブタノール中よりもはるかに遅かった。変換反応とともに生成してくる塩化第一スズの反応溶媒に対する溶解度が、変換速度に影響を与えることを示している。

塩化ベンジルの次に臭化アリルと金属スズとの直接合成反応を研究した⁵⁾。臭化アリルはアミン、塩化第二水銀を触媒としてトルエン中で金属スズと反応させると、収率80%で二臭化ジアリルスズが生成した。一方水の中ではアリルスズ化合物が得られず、プロピレンが発生した。

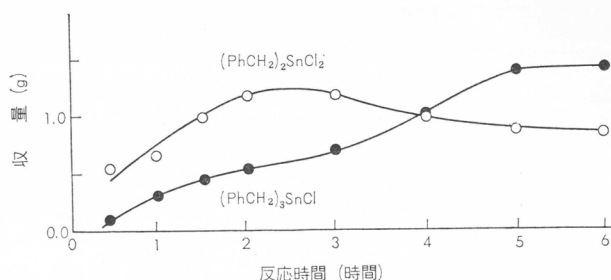
塩化エチル、塩化ノルマルプロピル、



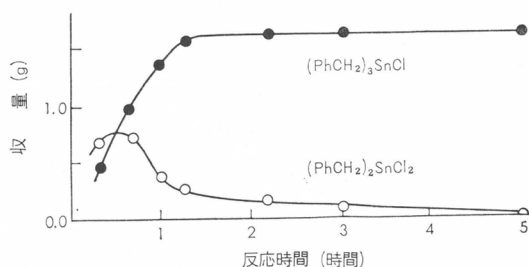
塩化ノルマルブチルなどの塩化アルキルと金属スズとはマグネシウムやアルコールを触媒に用いてもほとんど反応しない⁶⁾。当研究室では塩化



第5図 ジオキサン、ノルマルブタノール中の二塩化ジベンジルスズから塩化トリベンジルスズへの変換反応



第3図 ジオキサン溶媒中の塩化ベンジルと金属スズとの反応 (101°)



第4図 ノルマルブタノール溶媒中の塩化ベンジルと金属スズとの反応 (118°)

でもほとんど反応しない⁶⁾。当研究室では塩化ベンジル、臭化アリルで得た結果を応用して、有機塩基とヨウ素化合物を触媒として使用すると、塩化アルキルはきわめて収率よく金属スズと反応することを見出した⁷⁾。この反応では有機塩基とヨウ素化合物とが共存することが必要であり、いずれか片方が存在しない場合にはほとんど反応が起らない(第1表)。有機塩基としてはトリエチルアミンやトリブチルアミンなどのアミン類に限らず、ピリジン、キノリンやトリフェニルフォスフィンなども有効な触媒であった。

有機塩基としてトリエチルアミンを選び、トリエチルアミンの量とブチルスズ化合物の収量との関係を検討すると第6図のようになった。トリエチルアミンの量が増加するにつれて、収率も増加した。トリエチルアミンとヨウ素とは1:1の電荷移動錯体を生成することが知られているが⁸⁾、ヨウ素(0.02モル)と等モル量のトリエ

第1表 (有機塩基-ヨウ素) 触媒による塩化ノルマルブチルと金属スズとの反応

有機塩基 (0.1 モル)	ヨウ素 (モル)	生成物 (g)	
		Bu ₂ SnCl ₂	Bu ₃ SnCl
トリエチルアミン	0.02	48.4	18.5
トリエチルアミン	0.00	0.1	2.5
なし	0.02	4.8	1.7
ピリジン	0.02	45.2	0.0
キノリン	0.02	48.4	18.5
トリブチルアミン	0.02	20.1	27.5
トリフェニルフォスフィン	0.02	25.1	14.7

塩化ノルマルブチル 1.0モル
金属スズ 0.33グラム原子

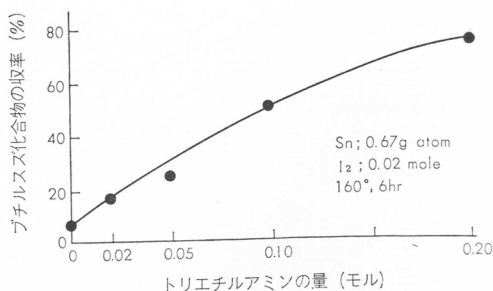
チルアミンを添加しても収率は低く, 等モル以上にトリエチルアミンが必要である。したがって(有機塩基-ヨウ素)の電荷移動錯体は触媒作用を持っていないと考えられる。トリエチルアミン 0.1モルとヨウ素 0.02モル, 塩化ノルマルブチル 0.2モルとを混合して 160° に加熱すると 73% の収率でヨウ化トリエチルノルマルブチルアンモニウムが生成した。塩化ノルマルブチルとトリエチルアミンとからは, 160° に加熱しても第四級アンモニウム塩が生成しない。ヨウ素を添加することによってはじめて第四級アンモニウム塩が生成することがわかった。第四級アンモニウム塩

第2表 ハロゲン化アンモニウムを触媒とする
塩化ノルマルブチルと金属スズとの反応

ハロゲン化アンモニウム (0.04 mole)	Bu ₂ SnCl ₂	Bu ₃ SnCl
Et ₄ NI	46.5 g	0.0 g
$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-Et} \end{array} \right] \text{I}$	49.7	0.0
BuNH ₃ I	44.4	0.0
NH ₄ I	0.0	4.3
Et ₄ NBr	0.0	17.7
Et ₄ NCl	0.0	3.8

塩化ノルマルブチル (1.0 モル)
金属スズ粉末 (0.33 グラム原子)
160°C, 6時間,

を触媒として塩化ブチルと金属スズとを直接反応させた結果を第2表に示す。アンモニウム塩, ピリジニウム塩が触媒作用を持つことが判明した。この結果から第6図は, トリエチルアミン量の増加にともない第四級アンモニウムの生成量も増加し, したがって収率が増加したと解釈することができる。第四級アンモニウムの臭化物では収率が低く, 塩化物ではほとんど生成しなかった。ヨウ化アンモニウム (NH₄I) が触媒作用がなかった

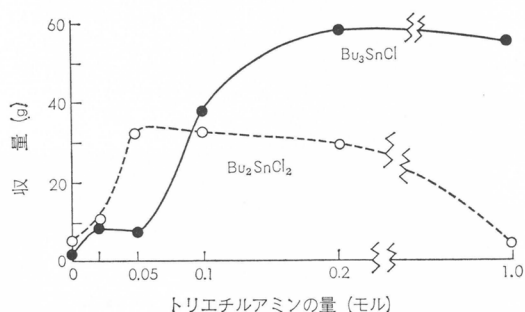


第6図 トリエチルアミンの量とブチルスズ化合物の収率との関係

のは、反応系内への溶解性がなかったためと考えられる。以上の結果から第四級アンモニウム塩のヨウ化物が直接合成反応の触媒として作用することが判明した。しかしながらヨウ化第四級アンモニウムは金属スズとも塩化アルキルともお互いに反応せず、この三者を同一系内に共存させた時にのみ反応が起る。第四級アンモニウムの作用機構は未だ明らかでない。

トリエチルアミンの量と二塩化ジブチルスズ (Bu_2SnCl_2)、塩化トリブチルスズ (Bu_3SnCl) の収量との関係を第7図に示す。トリエチルアミンの量が増加するとともに Bu_2SnCl_2 が減少して Bu_3SnCl が増加し、大量のトリエチルアミンを加えるとほとんど純粋な Bu_3SnCl が生成することを認めた。ベンジルスズ化合物の場合と同じように、 Bu_2SnCl_2 から Bu_3SnCl への変換反応が起ることを示している。

Bu_2SnCl_2 から Bu_3SnCl への変換反応を検討した⁹⁾。 Bu_2SnCl_2 を水の中で金属スズの存在下に 160° に加熱すると、 Bu_3SnCl が収率よく得られた。水の代りにトリエチルアミンを溶媒として、同じ条件下で反応させても Bu_3SnCl はわずか11%生成しただけであった。しかしながら塩化アルキルを加えとこの変換反応は飛躍的に進行し、 Bu_3SnCl が117% (Bu_2SnCl_2 のブチル基に対する収率) 生成した。収率が100%以上であったことは塩化ブチルのブチル基が、 Bu_2SnCl_2 に入ってきて Bu_3SnCl に変換したことを示している。直接合成反応においてもこれと同じ変換反応が起り、トリエチルアミンが第四級アンモニウム塩となって消費される以上に存在する場合には過剰



第7図 トリエチルアミンの量と Bu_2SnCl_2 、 Bu_3SnCl の収量との関係



のトリエチルアミンは Bu_2SnCl_2 から Bu_3SnCl への変換反応に寄与するものと考えられる。ピリジンやキノリンを触媒として用いた場合に Bu_3SnCl が生成しなかつたのは、ピリジンやキノリンが塩化ブチルと反応してすべてピリジニウム塩、キノリニウム塩にそれぞれ変化して消費されてしまうために、変換反応に寄与できなかったものと考えられる。

以上の如く、当研究室では塩化ベンジルと金属スズとの直接反応の研究から端を発して、塩化アルキルを原料とするアルキルスズ化合物の直接合成方法を見出すに至った。

文 献

- 1) W. P. Neumann, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2**, 165 (1963)
- 2) A. C. Smith, Jr., and E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4103 (1953)
- 3) K. Sisido, Y. Takeda and Z. Kinugawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 538 (1961)
- 4) K. Sisido, S. Kozima and T. Hanada, *J. Organometal. Chem.*, 印刷中
- 5) K. Sisido and Y. Takeda, *J. Org. Chem.*, **26**, 2301 (1961)
- 6) 松住住雄, 松田治和, 工化誌, **64**, 541 (1961)
- 7) K. Sisido, S. Kozima and T. Tuzi, *J. Organometal. Chem.*, 印刷中
- 8) S. Nagakura, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 520 (1958)
- 9) K. Sisido and S. Kozima, *J. Organometal. Chem.*, 投稿中



カルボニル化合物と含窒素化合物との 反応によるポリアミド類の新合成法

鍵 谷 勤*, 福 井 謙 一*

緒 論

すでに著者らは、各種含窒素化合物が β -プロピオラクトン高重合反応の有効な触媒となることを報告した。この研究に際し、触媒とモノマーの作用を調べる目的で、エチレンイミンと β -プロピオラクトンを混合すると、爆発的に反応が起こって粘稠なポリマーが生成することを発見した。

この研究に端を発し、カルボニル化合物と含窒素化合物との反応が研究され、各種ポリアミド類の新しい合成法が開発された。本報告においては、この一連の研究に関し、(i) エチレンイミンと β -プロピオラクトンとの共重合反応 (ii) アジリジン類と環状イミド類との交互共重合による結晶性ポリアミド類の合成反応、(iii) アジリジン類と一酸化炭素との γ 線交互共重合反応、(iv) N-アシル置換アジリジンと一酸化炭素の γ 線共重合反応、(v) エチレンイミンと一酸化炭素との γ 線交互共重合反応におよぼすエチレン添加の影響、(vi) エチレン存在におけるエチレンイミンと一酸化炭素のラジカル共重合反応、(vii) アゾビスイソブチロニトリルあるいは γ 線によるエチレンイミンと一酸化炭素の交互共重合反応におよぼすオレフィン添加の影響、について報告する。

I. エチレンイミンと β -プロピオラクトン との共重合反応

1. 緒 言

エチレンイミンは、塩酸、炭酸ガスなどの各種の触媒で容易に開環重合する¹⁾。また、 β -プロピオラクトンはピリジン、アミン類などのアニオン型触媒によって開環重合し、結晶性ポリマーが生成する^{2,3)}。筆者らは、エチレンイミンが β -プロピオラクトンの重合触媒となり、 β -プロピオラクトンもエチレンイミンの重合触媒となること、および塊状で両者を混合すると爆発的に反応することを見出した。そこで、エチレンイミンと β -プロピオラクトンとの共重合を各種の溶媒中で行ない、生成共重合体の構造を赤外線スペクトルによって検討した。その結果、生成共重合体の構造が、触媒の種類およびモノマーの添加順序によらず、溶媒の誘電率のみによって異なることがわかった。

2. 実 験 の 部

2.1 モノマー

* 京都大学工学部石油化学教室

エチレンイミン：市販品を予め苛性カリで乾燥後、水素化ナトリウムで乾燥して精留 (bp. 55.5~56°C) したものを使用した。

β -プロピオラクトン：市販品を水素化カルシウムで乾燥後に精留 (bp. 59°C/20mmHg) して使用した。

2.2 共重合方法

乾燥窒素で置換された硬質ガラス試験管にエチレンイミン溶液を入れ、ドライアイス-メタノール浴で冷却後、エチレンイミンと当モル量の β -プロピオラクトンおよび触媒を入れて封管した。これを所定温度で所定時間保った。生成共重合体は大過剰のエチルエーテルで洗浄後に五酸化リン上で減圧乾燥した。

2.3 共重合体の物性測定

粘度：35°Cにおける一定濃度 (0.25g/dl) の水溶液の還元粘度をオストワルド粘度計で測定した。赤外線スペクトル：臭化カリウム錠剤法で測定した。

共重合組成比：元素分析結果の炭素と窒素の比率を基準にして計算した。

カルボン酸の定量：共重合体約 0.2g を 10ml の水に溶解し、5%フェノールフタレイン-エタノール溶液を指示薬として、1/20-N C_2H_5ONa -エタノール溶液で滴定した。溶液が桃色に着色した後にアルコールを添加して全容量を 30ml とし、さらにブランクと同色になる点を終点とした。

3. 実験結果およびその考察

各種の溶媒を使用して、無触媒下で、エチレンイミンと β -プロピオラクトンとの共重合を行なった。結果を第1表に示す。トルエンおよびエチルエーテルなどの誘電率の小さい溶媒中で生成

第1表 各種溶媒におけるエチレンイミンと β -プロピオラクトンとの共重合^{a)}

溶 媒	誘 電 率 ^{b)}	収 率 (%)	η_{sp}/c (dl/g)	COOH ($\times 10^3 eq/g$)	イ ミ ン (mol-%)
ト ル エ ン	2.38	38.8	0.04	0.49	48.0
エチルエーテル	4.34	37.6	0.03	0.83	50.3
酢 酸 エ チ ル	6.02	22.2	0.09	3.46	53.7
二塩化エチレン	10.4	33.6	0.09	2.38	57.7
ア セ ト ン	20.7	46.2	0.07	4.49	53.4
アセトニトリル	37.5	54.5	0.07	4.57	55.3
ジメチルホルムアミド	37.6	83.8	0.06	4.02	55.6

a) モノマー：両者とも 0.03mol, 溶媒：30ml, 無触媒, 重合温度：0°C, 重合時間：48hr.

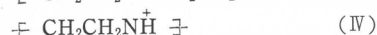
b) 室温における溶媒の誘電率

した共重合体は、吸湿性の無色粘稠樹脂状物であり、水、メタノール、ギ酸に可溶でエチルエーテル、ベンゼン、アセトン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、四塩化炭素に不溶であった。また、エチルエーテルより大きい誘電率の溶媒中で生成した共重合体は、吸湿性の白色粉末状で、メタノールには一部不溶であった。ポリマー収率は溶媒の誘電率が増すと減少するが、酢酸エチル溶媒 (6.02) 以上になると顕著に増加する傾向がある。

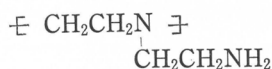
各種の溶媒中で生成した共重合体の赤外線スペクトルを第1図に示す。すべての共重合体に $1725cm^{-1}$ および $1180cm^{-1}$ のエステル結合の吸収帯が観測された。しかし、共重合体をクロロホルムで抽出したが、抽出物は得られず、抽出残分の赤外線スペクトルは抽出前のものと一致した。したがって、この生成物には β -プロピオラクトンのホモポリマーが含まれていないと考えら

れる。

エチレンイミンと β -プロピオラクトンとの共重合において、 β -プロピオラクトンの開裂様式の違いによって次の4種の構造が考えられる。



トルエンおよびエチルエーテルなどの低誘電率溶媒を使用して得られた共重合体は、1650, 1550および1060 cm^{-1} に特徴的な吸収を示した。これらの吸収帯は、N,N-ジエチル- γ -オキシブチロアミドおよびN-エチル- γ -オキシブチロアミドとの混合物の吸収帯と類似し、1550 cm^{-1} の吸収強度は、1650 cm^{-1} の吸収強度と比較して、一般の第2アミド化合物より弱い。カチオン型触媒で重合して得られるポリエチレンイミンは、アセチル化反応で確認できる



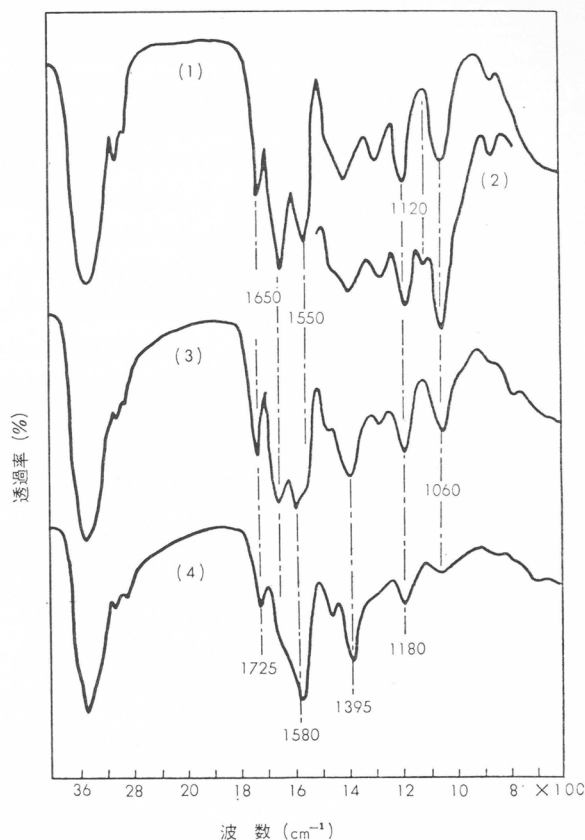
のような分岐構造を含んでいる^{4,5)}。

上記の赤外線スペクトルは、ポリエチレンイミンと γ -ブチロラクトンとの反応生成物のスペクトルに類似している。以上の結果から、この共重合体は、構造(II)を主構造とし、さらに構造(V)も少量含んでいると考えられる。



エチレンイミンと β -プロピオラクトンとの共重合を、 -35°C で、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 触媒を用いてエチルエーテルあるいはトルエン溶媒中で行なって得られた共重合体の赤外線スペクトルには、エーテル結合に帰属される1120 cm^{-1} の弱い吸収帯が観測された。この1120 cm^{-1} の吸収帯は、生成共重合体中に若干の構造(I)が含まれていることを示唆する。

つぎに、アセトン、アセトニトリルあるいはジメチルホルムアミドなどの高誘電率溶媒を使用して得られた共重合体の赤外線スペクトルには、新しい1580 cm^{-1} および1395 cm^{-1} の吸収帯が認められ、上記の1650, 1550 および1060 cm^{-1} の吸収帯はほとんど消失している。共重合体の1580 および1395 cm^{-1} の吸収帯は、N,N-ジエチル- β -アラニンの吸収帯と類似しており、高誘電率溶媒中で得られた共重合体は構造(IV)を含んでいると考えられる。さらに、この構造(IV)の存在は、共重合体のカルボン酸の定量によっても確認された。また、共重合体に1725 および1180 cm^{-1} の吸収帯が現われており、構造(III)の存在を示唆している。しかし、この構造(III)は、



第1図 各種溶媒におけるエチレンイミンと β -プロピオラクトンとの共重合体の赤外線スペクトル (KBr)

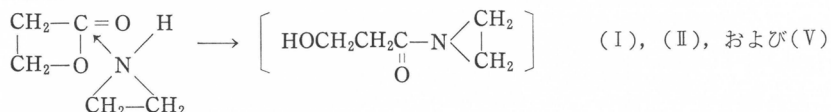
(1) トルエン (2) トルエン, -35°C
(3) 二塩化エチレン, (4) アセトニトリル

構造(Ⅳ)にβ-プロピオラクトンがグラフト化した重合体が存在している場合もあり得るため、赤外線スペクトルだけでは確認できなかった。

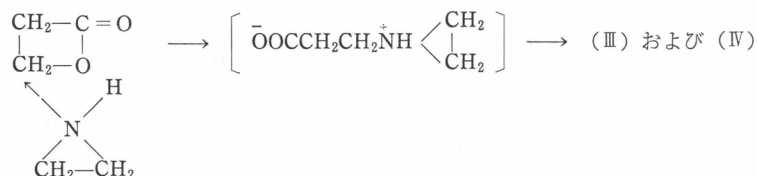
酢酸エチルあるいは二塩化エチレンなどの中間の誘電率をもつ溶媒を使用して得られた共重合体の赤外線スペクトルは、上記のすべての特性吸収帯を示していることから、上記のすべての構造が生成共重合体に含まれているものと考えられる。

塩化スズ(Ⅳ)およびトリエチルアミン触媒は、共重合体の基本構造に顕著な変化を与えなかった。β-プロピオラクトンは、第1級および第2級アミンと反応してヒドロアクリルアミドおよびβ-アラニンを生ずる。両者の生成割合は反応させる際の混合方法によっても変化することが知られている⁶⁾。しかし、この共重合において、モノマーの添加順序によってポリマー収率、粘度、および生成共重合体の赤外線スペクトルの特性吸収に変化が認められなかった。以上の結果から、共重合体は上記の数種の基本構造から成り立っており、また共重合体の構造は使用した溶媒の誘電率のみによって決定され则认为される。この共重合体の構造の変化は、β-プロピオラクトンの開裂様式が反応溶媒の極性によって異なっていることを示している。ラクトン環の開裂様式を変化させる溶媒効果については完全に明らかとなったわけではないが、多分、ラクトンのカルボニル基に極性溶媒が溶媒和する結果、モノマーの電子密度分布の変化に起因するものと考えられる。

非極性溶媒：



極性溶媒：



非極性溶媒中ではラクトンのカルボニル炭素がエチレンイミンの窒素原子によって攻撃され、極性溶媒中ではβ-炭素が攻撃される。この結果、前者では(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅴ)の構造体を生成し、また後者では(Ⅲ)および(Ⅳ)の構造体を生成するものと考えられる。使用した溶媒の誘電率によるラクトン環の開裂様式の変化については分子軌道法から導かれた結果とも一致している⁷⁾。

文 献

- 1) G. D. Jones, P. H. Plesch 編 "The Chemistry of Cationic Polymerization" Pergamon Press Ltd., Oxford, 1963, Chap. 14
- 2) 鍵谷 勤, 左納武蔵, 福井謙一, 工化, **67**, 951 (1964)
- 3) Y. Etienne, R. Soulas, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 1061 (1964)
- 4) W. Kern, E. Brenneisen, *J. Prakt. Chem.*, **159**, 193 (1941)
- 5) H. G. Könnecke, M. Heise, *J. Prakt. Chem.*, **9**, 232 (1959)
- 6) T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, R. A. Bankert, F. T. Fiedorek, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3168 (1951)
- 7) 福井謙一, 加藤博史, 未発表

Ⅱ. アジリジン類と環状イミド類との交互共重合 反応による結晶性ポリアミド類の合成反応

1. 緒 言

近年、酸無水物¹⁾、カーボネート²⁾、エーテル^{3,4)}、エステル⁵⁾のような環状化合物と、アジリジンとの共重合反応について多くの研究が行なわれている。

筆者らは、アジリジンとカルボニル基を有する各種の環状化合物との共重合反応の研究^{6,7)}の一環として、アジリジンと環状イミドとの共重合反応を研究した。本報においては、イミド環の開裂による単独重合が起こらないような環状イミド⁸⁾がアジリジンと交互共重合し、結晶性ポリアミドを生成することが確かめられたので報告する。

2. 実 験 の 部

2.1 モノマー類

エチレンイミンは市販品を用い、1,2-プロピレンイミン⁹⁾およびN-エチルエチレンイミン¹⁰⁾は文献にしたがって合成した。これらのアジリジン類は、水酸化カリウムおよび水素化ナトリウムで乾燥し、使用する前に蒸留した。エチレンイミン：bp. 55.5~56°C, 1,2-プロピレンイミン：bp. 65.7~66°C (文献値⁹⁾ bp. 66~67°C), N-エチルエチレンイミン：bp. 51.0~51.1°C (文献値¹⁰⁾ bp. 51°C)。

スクシンイミドは市販品をアセトンから再結晶し、減圧乾燥した (mp. 125~126°C)。フタルイミドは市販品を昇華法によって精製した (mp. 238°C)。N-メチルスクシンイミドは無水コハク酸とメチルアミンとから合成し、アセトン-エチルエーテル系から再結晶したのち減圧乾燥した (mp. 70~71°C, 文献値¹¹⁾ : mp. 66°C)。元素分析の実測値：C, 53.36%；H, 6.47%；N, 12.70%。計算値 (C₅H₇NO₂ として)：C, 53.09%；H, 6.24%；N, 12.38%。グルタルイミドはグルタル酸とホルムアミドとから合成し、アセトンから再結晶したのち減圧乾燥した (mp. 156°C, 文献値¹²⁾ : mp. 150~152°C)。元素分析の実測値：C, 53.33%；H, 6.39%；N, 12.08%。計算値 (C₅H₇NO₂ として)：C, 53.09%；H, 6.24%；N, 12.38%。マレイミドは無水マレイン酸と尿素とからN-カルバミルマレイミドを経て合成し、酢酸エチルから再結晶したのち減圧乾燥した (mp. 93°C, 文献値¹³⁾ : mp. 92~94°C)。元素分析の実測値：C, 49.21%；H, 3.63%；N, 14.99%。計算値 (C₄H₃NO₂ として)：C, 49.49%；H, 3.12%；N, 14.43%。

2.2 溶媒および触媒

共重合反応に使用した溶媒は常法¹⁴⁾により精製した。トリエチルアミンは水酸化カリウム上で蒸留した (bp. 89~90°C)。BF₃·OEt₂ は市販品を蒸留して使用した (bp. 126°C)。

2.3 共重合方法

所定量の環状イミドと溶媒を窒素雰囲気下にガラスアンプルに入れ、ドライアイス-メタノールで冷却しながら、アジリジンと触媒を仕込んだ。つぎに、アンプルを封じ、所定時間中一定温度に加熱した。アジリジンとスクシンイミド、グルタルイミド、あるいはN-メチルスクシンイミドとの反応生成物は、メタノール、アセトンさらにエチルエーテルでくり返して洗浄し、減圧乾燥した。また、アジリジンとフタルイミドあるいはマレイミドの反応生成物は、メタノールと

エチルエーテルで洗浄したのち減圧乾燥した。

2.4 物性測定法

生成共重合体の組成は、元素分析によって炭素、水素および窒素の含有量から計算した。融点は、生成共重合体を窒素置換したキャピラリーに入れ、柳本製作所の融点測定器を用いて測定した。還元粘度は、ギ酸を溶媒とし、0.25% 溶液の 35°C における粘度測定から計算した。赤外線スペクトルは、臭化カリウム錠剤法により、島津自記赤外分光光度計 IR-27 型を用いて、岩塩プリズム領域を測定した。X線回折図は、粉末法により、島津X線回折装置 GX-3B 型を用いて、Ni-フィルターを挿入し、Cu-K α 線で測定した。示差熱分析は、生成共重合体を α -アルミナ粉末と混合し、ニッケルセルに入れ、理学電機 VTP-32 型自記示差熱分析装置で測定した。

2.5 共重合体の加水分解

エチレンイミンとスクシンイミドの共重合体 10g を、20%塩酸 50ml 中で10時間還流加熱し、加水分解したのち濾過した。その後、濾液に30%苛性ソーダ水溶液を加えてアルカリ性とし、蒸留した。ニンヒドリン反応で陽性（紫色）を示した留分をフェノールフタレイン指示薬を用いて塩酸で中和し、減圧乾涸することによって無色固体を得た。この生成物の赤外線スペクトルは、標品のエチレンジアミン塩酸塩と一致し、3000, 1602, 1508 および 803cm⁻¹ にアミン塩の特性吸収を示した。また、生成物の塩素含有量を Mohr 法¹⁵⁾にしたがって 0.1-NAgNO₃ を用いて定量し、標品のエチレンジアミン塩酸塩の測定値と比較した。

実測値：Cl, 53.37%。計算値 (C₂H₁₀N₂Cl₂ として)：Cl, 53.30%。標品の実測値：Cl, 53.34%。

以上の加水分解の結果から、エチレンイミンとスクシンイミドの共重合体は、 $\text{—NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO—}$ を単位構造としたポリアミドであると考えられる。

2.6 ピロリジンとスクシンイミドの反応

ピロリジン 6.40g とスクシンイミド 2.97g をガラスアンプルに入れ、70°C で2時間加熱した。生成した結晶をエチルエーテルで洗浄したのちエタノールエチルエーテル系で再結晶すると無色板状結晶のN-テトラメチレンスクシンアミド 4.87g (収率：95.5%) を得た。mp. 109.5~110°C。実測値：C, 56.20%；H, 8.57%；N, 16.72%。計算値 (C₈H₁₄N₂O₂ として)：C, 56.45%；H, 8.29%；N, 16.46%。赤外線スペクトル (KBr 錠剤法)：3370 および 3180 cm⁻¹ (NH)；1657, 1641 および 1633cm⁻¹ (C=O)。

2.7 N,N'-ジアセチルエチレンジアミン

エチレンジアミン 2.5g と酢酸エチル 7.4g との混合物を48時間還流加熱した。生成した結晶を濾別し、エタノール-酢酸エチル系で再結晶すると無色針状結晶 3.03g (収率：50.5%) を得た。mp. 173~174°C (文献値¹⁶⁾：mp. 173~173.5°C)。赤外線スペクトル (KBr 錠剤法)：3310, 3070, 1647 および 1555cm⁻¹ に第2アミドの特性吸収を示した。

2.8 N-アセチルエチレンイミンとアセトアミドの反応

N-アセチルエチレンイミン 4.25g, アセトアミド 2.95g およびジメチルホルムアミド 20ml の溶液をガラスアンプルに入れ、150°C で8時間加熱した。その後、減圧下に溶媒と未反応物の大部分を追出した。残渣をアセトンで洗浄し、結晶をエタノール-酢酸エチル系で再結晶すると融点 173~174°C の無色針状結晶 0.912g (収率：12.7%) を得た。この生成物は混融試験および赤外線スペクトルから N,N'-ジアセチルエチレンジアミンであることを確認した。実測値：C, 50.05%；H, 8.31%；N, 19.56%。計算値 (C₆H₁₂N₂O₂ として)：C, 49.98%；H, 8.39%；N, 19.43%。

3. 実験結果およびその考察

3.1 エチレンイミンとスクシンイミドの共重合反応

エチレンイミンとスクシンイミドとの共重合の結果を第1表に示す。

第1表 エチレンイミンとスクシンイミドとの共重合^{a)}

実験 番号	モノマー g. (mole)		触 媒 mol×10 ⁴	溶 媒	収 量 g	η_{sp}/c dl./g	mp, °C	共重合体組成 ^{b)}	
	C ₂ H ₅ N	C ₄ H ₅ NO ₂						C ₂ H ₅ N, mol-%	C ₄ H ₅ NO ₂ mol-%
1	3.876 (0.09)	2.973 (0.03)	—	—	2.660	0.33	294-301 304 ^c	50.0	50.0
2	3.876 (0.09)	2.973 (0.03)	—	トルエン	0.572	0.15	280-306	51.8	48.2
3	3.876 (0.09)	2.973 (0.09)	—	アニソール	0.237	0.13	297-307	49.6	50.4
4	3.876 (0.09)	2.973 (0.03)	—	ジメチル ホルムアミド	0.850	0.15	293-299	57.6	42.4
5	2.584 (0.06)	2.973 (0.03)	—	トルエン	0.282	0.16	291-304	49.6	50.4
6	1.292 (0.03)	2.973 (0.03)	—	トルエン	0.429	0.09	297-310	55.0	45.0
7	1.292 (0.03)	5.946 (0.06)	—	トルエン	0.583	0.10	284-304	50.4	49.6
8	3.876 (0.09)	2.973 (0.03)	NEt ₃ , 50	トルエン	0.869	0.11	300-306	54.3	45.7
9	3.876 (0.09)	2.973 (0.03)	NEt ₃ , 100	トルエン	1.162	0.11	300-306	49.6	50.4
10	3.876 (0.09)	2.973 (0.03)	BF ₃ ·OEt ₂ , 5	トルエン	2.259	— ^d	354 (dec.)	67.4	32.6
11	3.876 (0.09)	2.973 (0.03)	BF ₃ ·OEt ₂ , 10	トルエン	3.054	— ^d	345 (dec.)	73.9	26.1

a) 溶媒: 20ml, 温度: 70°C, 時間: 15hr, ただし, 実験番号1においては重合時間は1時間である。

b) 組成は元素分析から計算した。

c) 示差熱分析によって測定した融点。

d) 生成共重合体はギ酸に不溶であった。

単独重合しない⁸⁾ スクシンイミドは, 無触媒下でもエチレンイミンと共重合し, 白色ないしは淡黄色粉末状ポリマーを生成する。エチレンイミンとスクシンイミドとの共重合体の融点は300°C 附近であり, N,N'-エチレンジスクシンイミドとエチレンジアミンとの重付加反応¹⁸⁾によって生成したポリマーの融点と一致した。この融点は3-ナイロン (mp. 320~330°C^{19a)}) と4-ナイロン (mp. 265°C^{19b)}) の融点の間に位置する。エチレンイミンとスクシンイミドとの共重合体は, BF₃·OEt₂ 触媒を用いて得られた共重合体を除いて, 熱水, ギ酸および m-クレゾールに可溶であり, エチルエーテル, アセトン, エタノール, クロロホルム, ジメチルホルムアミドおよびトルエンに不溶であった。

第1表に示したごとく, この共重合反応においてはモノマー組成によらず, 生成共重合体のエチレンイミンとスクシンイミド単位の組成割合はほとんど等しい値を示した。共重合体の赤外線スペクトルは, 第1図に示したごとく, N,N'-エチレンジスクシンイミドとエチレンジアミンとの重付加反応で合成した2,4-ナイロンのスペクトルと一致し, 3290, 3070, 1640 および 1550cm⁻¹ にポリアミドの特性吸収が観測された。第2図に示した共重合体のX線回折図は, 結晶性ポリマーであることを示している。さらに, 共重合体の加水分解によってエチレンジアミンが得られた。以上の実験結果から, エチレンイミンとスクシンイミドの共重合反応は, 交互共重合反応であり, $\text{—NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCCH}_2\text{CH}_2\text{CO—}$ の単位構造を有するポリアミドが生成したものと考えられる。

この共重合反応において, トリエチルアミンは触媒作用を示し, 融点, 溶解性, 赤外線スペクトル, X線回折図および組成などの共重合体の物性に対してほとんど影響を与えないことがわかった。しかし, 共重合系に BF₃·OEt₂ を添加すると, 重合速度は著しく増大するとともに, 生成共重合体は非常に吸湿性となり, ギ酸に不溶な, 350°C 以上で溶融せず分解し, エチレンイミンの組成割合が増大した無定形のものとなった。

3.2 各種のアジリジンと環状イミドの共重合反応

各種のアジリジンと環状イミドとの共重合の結果を第2表に示す。

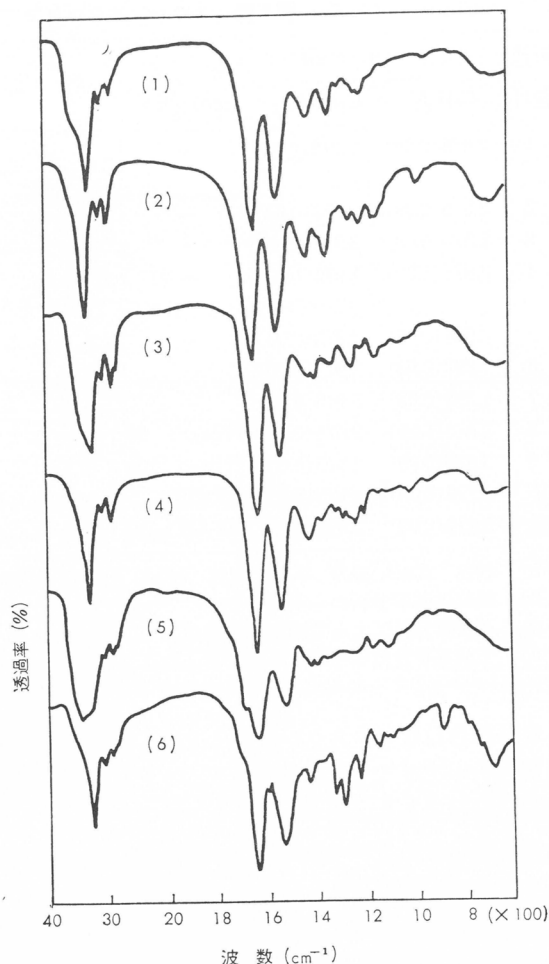
1,2-プロピレンイミンとスクシンイミドとの共重合は、エチレンイミンの場合と比較して反応性は低い、243°Cの融点(第3図)を示す熱水、ギ酸、および m-クレゾールに可溶性な白色粉末状ポリマーを生成した。この共重合体の赤外線スペクトル(第1図)はポリアミドの特性吸収を示し、またX線回折図(第2図)から結晶性ポリマーであることが確かめられた。以上、元素分析、赤外線スペクトルおよびX線回折図の結果から、1,2-プロピレンイミンとスクシンイミドとは交互共重合し、ポリアミドを生成したものと考えられる。

N-エチルエチレンイミンとスクシンイミドの共重合においては、第2表の条件下でポリマーが得られなかった。エチレンイミンとN-メチルスクシンイミドとの共重合は、エチレンイミンとスクシンイミドとの共重合と比較して非常に反応性が低く、また生成共重合体の赤外線スペクトル(第1図)はポリアミドの特性吸収を示した。 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 触媒を用いると、無定形の、ギ酸に不溶なエチレンイミン含有量の大きい共重合体が生成した。

エチレンイミンとグルタルイミドとの共重合は、スクシンイミドの場合と比較して反応が遅く、約236°Cで融解(第3図)し、ポリアミドの特性吸収

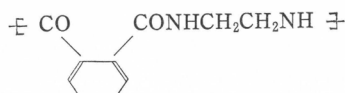
(第1図)を示す結晶性共重合体(第2図)を生成した。しかし、重合温度を高くすると(実験番号17)、生成共重合体は無定形となり、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 触媒を用いた共重合体の性質に類似したものとなった。

マレイミドは、スクシンイミドと比較して、より容易にエチレンイミンと共重合し、ポリアミドの特性吸収(第1図)を示すギ酸に不溶の無定形共重合体を生成した。フタルイミドとエチレンイミンとは比較的容易に共重合し、結晶性共重合体(第2図)を生成した。このものは、約291°Cの融点(第3図)を示し、ギ酸に一部不溶であった。また、フタルイミドとエチレンイミンとの共重合体は、フタル酸クロリドとエチレンジアミンとの界面重縮合反応²⁰⁾で合成されたポリアミドと、同一構造を有していると考えられる。



第1図 アジリジンと環状イミドの共重合体の赤外線スペクトル

- (1) エチレンイミンとコハク酸イミドの共重合物
- (2) 1,2-プロピレンイミンとコハク酸イミドの共重合物
- (3) エチレンイミンとN-メチルスクシンイミドの共重合物
- (4) エチレンイミンとグルタルイミドの共重合物
- (5) エチレンイミンとマレイミドの共重合物
- (6) エチレンイミドとフタルイミドの共重合物



第2表 アジリジン類と環状イミド類との共重合

実験 番号	モノマー g.(mole) ^{a)}		溶媒 ^{b)}	温度 °C	時間 hr	収量 g	η_{sp}/c dl./g	mp, °C	共重合体組成 ^{c)}	
	イミン	イミド							イミン mol-%	イミド mol-%
12	PI, 3.426 (0.06)	SI, 2.973 (0.03)	トルエン	150	25	0.605	0.11	239-240 243 ^d	50.4	49.6
13	E EI, 4.267 (0.06)	SI, 2.973 (0.03)	トルエン	150	125	0	—	—	—	—
14	EI, 0.431 (0.01)	MSI, 1.131 (0.01)	アニ ソール	150	45	0.015	— ^e	—	—	—
15 ^{f)}	EI, 0.431 (0.01)	MSI, 1.131 (0.01)	アニ ソール	150	5	0.562	— ^e	346 (dec.)	73.6	26.4
16	EI, 3.876 (0.09)	GI, 3.394 (0.03)	—	70	17	0.559	0.18	238-251 234 ^d	57.25	42.75
17	EI, 3.876 (0.09)	GI, 3.394 (0.03)	アニ ソール	150	5	1.373	— ^e	360 (dec.)	74.0	26.0
18	EI, 3.876 (0.09)	MI, 2.912 (0.03)	トルエン	70	4	1.115	— ^e	255-344(dec.)	60.8	39.2
19	EI, 3.876 (0.09)	PhI, 4.414 (0.03)	アニ ソール	70	5	0.341	— ^e	281-284 291 ^d	52.5	47.5

a) モノマー: SI=スクシンイミド, MSI=N-メチルスクシンイミド, GI=グルタルイミド, MI=マレイイミド, PhI=フタルイミド, EI=エチレンイミン, EEI=N-エチルエチレンイミン, PI=1,2-プロピレンイミン。

b) 溶媒: 20ml, ただし, 実験番号14および15においては溶媒は 3ml を使用した。

c) 組成は元素分析から計算した。

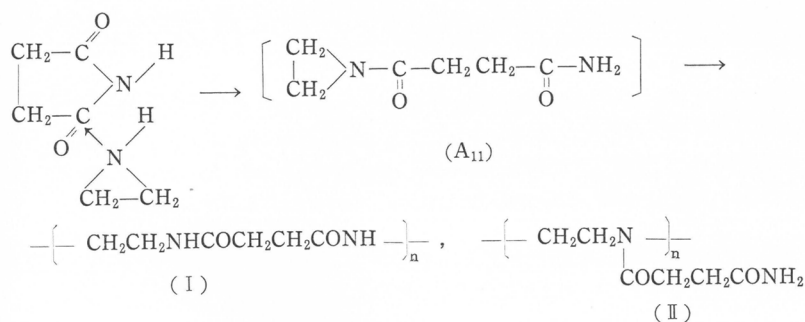
d) 示差熱分析によって測定した融点。

e) 生成共重合体はギ酸に不溶であった。

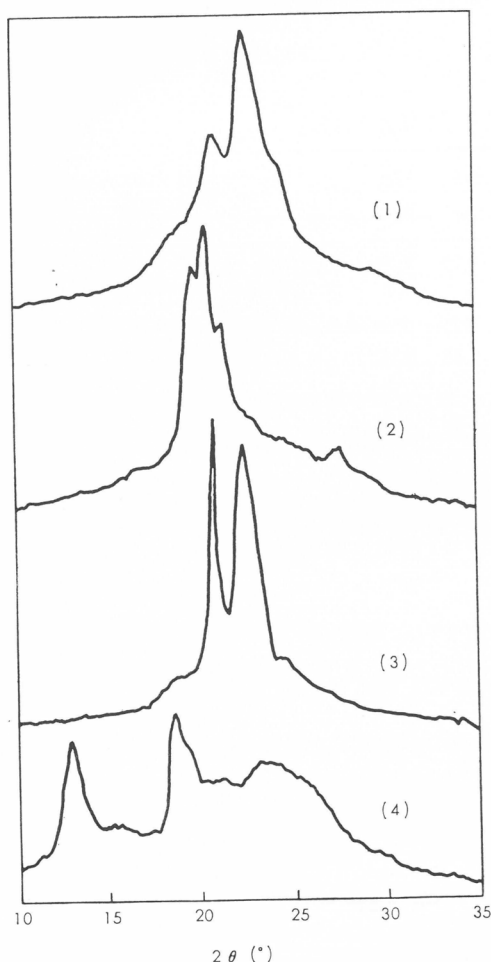
f) BF_3OEt_2 , 2×10^{-4} mole を触媒として加えた。

3.3 共重合反応の機構

アジリジンと環状イミドとの共重合反応は, 一種の酸-塩基反応であり, 付加体を生成するものと考えられる。ピロリジンとスクシンイミドとの反応によって, N-テトラメチレンスクシンアミドが生成する事実から, エチレンイミンとスクシンイミドとの共重合反応においても, 最初にN-エチレンスクシンアミド (A_{11}) が生成するものと考えられる。

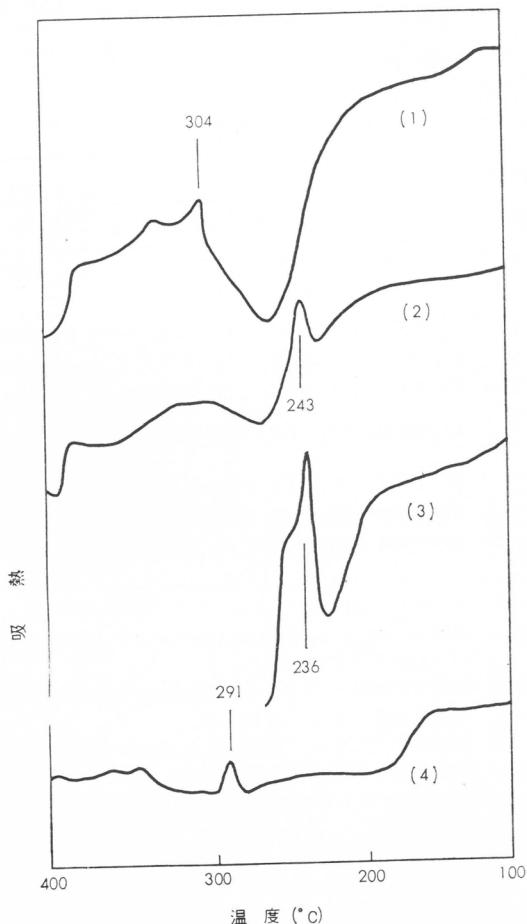


生成共重合体の融点, 赤外線スペクトル, X線回折図および加水分解の結果から, A_{11} のアジリジン環の開裂によって生成するポリマーは, ポリエチレンイミン誘導体(II)の構造ではなく, ポリアミド(I)構造であることが示唆された。この反応は, N-アセチルエチレンイミンとアセトアミドから, N,N'-ジアセチルエチレンジアミンを生成する反応と類似する。これらの結果は, A_{11} のアジリジン環の開裂で生成するカルボニウムイオンの反応性が, A_{11} の第3級窒素と反応するより第1級窒素原子と反応する方が大きい結果によるものと考えられる。この反応性の相異



第2図 アジリジン類と環状イミド類との共重合体のX線回折図

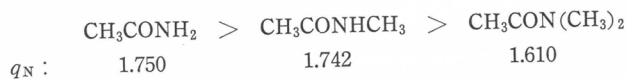
- (1) エチレンイミンとスクシンイミドとの共重合体
- (2) 1,2-プロピレンイミンとスクシンイミドとの共重合体
- (3) エチレンイミンとグルタルイミドとの共重合体
- (4) エチレンイミンとフタルイミドとの共重合体



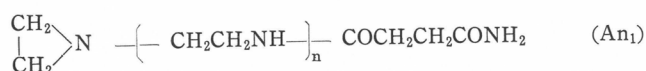
第3図 アジリジン類と環状イミド類との共重合体の示差熱分析曲線

- (1) エチレンイミンとスクシンイミドとの共重合体
- (2) 1,2-プロピレンイミンとスクシンイミドとの共重合体
- (3) エチレンイミンとグルタルイミドとの共重合体
- (4) エチレンイミンとフタルイミドとの共重合体

は、単純 LCAOMO 法によって計算したアセトアミド化合物に対する窒素原子の π -電子密度 (q_N)²¹⁾ の傾向と一致している。



エチレンイミンとスクシンイミドとの共重合反応において $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を添加すると、エチレンイミンの含有量の大きい共重合体が生成した。このことは、ポリイミン結合を有する N-置換アジリジン An_1 が生成し、この An_1 のアジリジン環の開裂によって無定形共重合体が生成したためと考えられる。同様に、他のアジリジン類と環状イミド類も次頁の共重合反応の機構



でポリアミドを生成する。

エチレンイミンと環状イミドとの共重合の反応性は、マレイミド>フタルイミド>スクシンイミド>グルタルイミド>N-メチルスクシンイミドの順序で低下している。この反応性の順序は、環状イミドのアルカリ加水分解速度定数 (1/mol.sec)²²⁾の順序：スクシンイミド (3.16) > グルタルイミド (0.63) > N-メチルスクシンイミド (0.15) に一致している。また、環状イミドの酸性度 (pK_a)^{23,24)}：フタルイミド (8.3) > スクシンイミド (9.656) > グルタルイミド (11.43) の順序とも一致している。環状イミドの加水分解における反応の律則段階は、非イオン化分子と水酸基イオンとの反応の段階であると考えられている²⁵⁾。環状イミドの酸性度と共重合反応速度との関係については、現在のところ明瞭ではないが、これらの関連事実は、開始反応あるいは生長反応の過程において、環状イミドの求電子的反応が共重合反応の律速段階であることを示唆している。

文 献

- 1) Brit. Pat. 784,059 (1957); U. S. Pat. 3,036,974 (1962)
- 2) U. S. Pat. 2,824,857 (1958)
- 3) Brit. Pat. 466,344 (1937)
- 4) C. G. Overberger, M. Tobkes, *J. Polymer Sci., A*, **2**, 2481 (1964)
- 5) T. Kagiya, S. Narisawa, K. Manabe, K. Fukui, *J. Polymer Sci., B*, **3**, 617 (1965); 工化, **68**, 1741 (1965)
- 6) 鍵谷, 成沢, 福井, 第13回高分子討論会要旨集 (東京) 1964年11月
- 7) T. Kagiya, S. Narisawa, T. Ichida, K. Fukui, H. Yokota, M. Kondo, *J. Polymer Sci., A-1*, **4**, 293 (1966)
- 8) H. K. Hall, Jr., A. K. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6409 (1958)
- 9) Y. Minoura, M. Takebayashi, C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **8**, 4689 (1957)
- 10) R. C. Elderfield, H. A. Hageman, *J. Org. Chem.*, **14**, 605 (1949)
- 11) J. Brecht, W. Boeddinghaus, *Ann.*, **251**, 320 (1889)
- 12) 菅原, 繁原, 日本薬学雑誌, **62**, 531 (1942)
- 13) P. O. Towney, R. H. Snyder, C. E. Bryan, R. P. Conger, F. S. Dovell, R. J. Kelly, C. H. Stiteler, *J. Org. Chem.*, **25**, 56 (1960)
- 14) A. Weissberger et al., "Organic Solvents", (Technique of Organic Chemistry, Vol. VII) Interscience, New York, 1955
- 15) I. M. Kolthoff, V. A. Stenger, "Volumetric Analysis, Vol. II". Interscience, New York, 1947, p. 256
- 16) N. B. Tucker, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1989 (1935)
- 17) L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Methuen, London; Wiley, New York, 1958, p. 203
- 18) T. Kagiya, M. Izu, S. Kawai, T. Matsuda, K. Fukui, *J. Polymer Sci., A-1*, **5**, 15 (1967)
- 19) W. R. Sorenson, T. W. Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Interscience, New York, 1961, (a) p. 90; (b) p. 239
- 20) M. Katz, *J. Polymer Sci.*, **40**, 337 (1959)
- 21) 米田, 森島, 福井, 吉田, 工化, **68**, 1074 (1965)
- 22) H. K. Hall, Jr., M. K. Brandt, R. M. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6420 (1958)
- 23) G. Schwarzenbach, K. Lutz, *Helv. Chim. Acta*, **23**, 1162 (1940)
- 24) P. E. Stecher et al., "The Merck Index of Chemicals and Drugs", 7th Ed., Merck & Co., Inc., 1960, p. 813
- 25) J. T. Edward, K. A. Terry, *J. Chem. Soc.*, 3527 (1957)

Ⅲ. アジリジン類と一酸化炭素との γ 線交互共重合反応

1. 緒 言

アジリジンは、各種のカチオン触媒により開環重合反応し、ポリイミンを生成する¹⁾。また、多くの種類のカルボニル化合物、たとえば、ケテン、アルデヒドおよびケトンなどとも容易に反応することが知られている^{2,3)}。

近年、一酸化炭素とエチレンとの γ 線共重合反応による、ポリケトンの合成研究^{4,5,6)}、 β -ラクタムの開環重合反応^{7,8,9)}、およびアクリルアミドの水素移動重合反応によるポリ- β -アラニンの合成研究^{10,11,12)}が報告されている。

筆者らは、アジリジンと各種の環状化合物との共重合反応に関する一連の研究^{13,14)}を行ない、この発展として、アジリジンと一酸化炭素との γ 線共重合反応によって、交互共重合体の結晶性ポリ- β -アラニンが生成することを見出した。

本報は、この新しいアジリジンと一酸化炭素との γ 線交互共重合反応について研究した結果を報告する。

2. 実 験 の 部

2.1 モノマー

エチレンイミンおよび一酸化炭素（純度 99.2%）は市販品を用いた。プロピレンイミンは、文献¹⁵⁾にしたがって合成した。アジリジン類は、使用前に粒状の水酸化カリウム、さらに水素化ナトリウムにより乾燥し、蒸留した。

エチレンイミン：bp 55.5~56°C

プロピレンイミン：bp 65.7~66°C

2.2 共重合方法

内容積 30ml または 40ml のステンレス製オートクレーブに所定量のアジリジンを仕込んだガラス試験管を入れた。つぎに、これを液体窒素で冷却下に 2 回脱気操作をしたのち、ボンベから一定量の一酸化炭素を圧入した。これに、静置状態で、5,000 キュリーの ^{60}Co γ 線を所定時間照射した。そののち、未反応の一酸化炭素をパージしてから、反応生成物をジエチルエーテルでくりかえし洗浄し、未反応のアジリジンを分離したのち減圧乾燥した。

2.3 生成ポリマーの物性の測定法

生成ポリマーの組成は元素分析によって求めた。

還元粘度は、測定ができる場合、99~100%ギ酸を溶媒として、0.1% 溶液の 35°C における粘度をオストワルド粘度計を用いて測定した。

生成ポリマーの赤外線スペクトルは、臭化カリウム錠剤法により、日立 EPI-2 型自記赤外分光光度計を用いて、岩塩プリズム領域を測定した。

X線回折図は、粉末法により、理学電機 D-3F 型X線回折装置を用い、Ni-フィルターを挿入し、 $\text{CuK}\alpha$ 線で測定した。

示差熱分析は、生成ポリマーを α -アルミナ粉末と混合し、白金セルに入れ、島津 DT-10 型自記示差熱分析装置で測定した。

2.4 ペーパークロマトグラフィー

エチレンイミンと一酸化炭素との共重合体が、ポリ-β-アラニン構造であることを確認する目的で、共重合体の加水分解生成物を、ペーパークロマトグラフィーによって同定した。すなわち、生成ポリマーと20%塩酸とを硬質ガラス封管に入れ、105~110°C に加熱し、生成ポリマーを加水分解した¹⁶⁾。加水分解生成物を濾過したのち、濾液を減圧乾燥した。得られた結晶を常法のアミノ酸分析のペーパークロマトグラフィーにしたがって、上昇法の一次元展開により市販のβ-アラニンと比較した¹⁷⁾。両者の試料は、東洋濾紙 No. 50 に、展開溶媒としてn-ブタノール-氷酢酸-水 (4:1:5) およびフェノール-水 (7:3) を用い展開した。そののち、ニンヒドリンのn-ブタノール溶液によって呈色させ、両者の試料の移動率 (*R_f* 値) を比較した。

3. 実験結果およびその考察

アジリジンと一酸化炭素とのγ線共重合の結果を第1表に示す。エチレンイミンは、実験条件下では⁶⁰Co γ線を照射しても単独重合せず、またエチレンイミンと一酸化炭素とを、単に混合処理しただけではポリマーが得られなかった。しかし、アジリジンと一酸化炭素との混合物にγ線を照射すると、粉末固体ポリマーが得られた。生成ポリマーの収量は、反応温度が高いほど増加している。ジメチルアミンと一酸化炭素との反応によりジメチルホルムアミドを合成する場合、ナトリウムメチラートは有効な触媒となることが知られている¹⁸⁾。しかし、エチレンイミンと一酸化炭素とのγ線共重合反応において、ナトリウムメチラートは触媒作用を示さなかった。

アジリジンと一酸化炭素とのγ線共重合によって得られたポリマーの赤外線スペクトルを第1図に示す。エチレンイミンと一酸化炭素との共重合体の赤外線スペクトルは、3300, 3080, 1660-1635, および 1540 cm⁻¹ にポリアミドの特性吸収を示し、このスペクトルは、アクリルアミドの水素移動重合で合成したポリ-β-アラニンの赤外線スペクトルと一致する。また、プロピレンイミンと一酸化炭素との共重合体の赤外線スペクトルにおいてもポリアミドの特性吸収が観察された。

第1表 アジリジンと一酸化炭素とのγ線共重合反応^{a)}

実験 番号	アジリ ジン (g) ^{b)}	CO (g)	添加物 NaOCH ₃ (g)	重 合 条 件			ポリマー 収 量 (g)	η_{sp}/c (dl./g)	融 点 (°C)	元 素 分 析		
				温 度 (°C)	時 間 (hr)	線量率 ×10 ⁵ (rad/hr)				実 測 値 ^{c)} (%)		
										C	H	N
1	4.1	3.0	—	17	47	—	—	—	—	—	—	—
2	1.1	—	—	17	47	4.5	—	—	—	—	—	—
3	4.1	3.0	—	0	132	2.0	0.149	0.25	330-335	—	—	—
4	4.3	2.9	—	17	47	4.5	0.123	—	330-335	48.78	8.30	18.93
5	1.69	5.4	—	17	47	4.5	0.439	—	324-327	49.14	8.28	19.87
6	4.69	4.0	—	100	20	2.0	0.154	—	322-325	49.40	8.22	19.66
7	4.55	4.1	0.136	17	20	2.0	0.036	—	—	—	—	—
8	4.2	4.15	0.126	50	20	2.0	0.139	—	330-335	49.68	7.86	19.16
9	3.9	4.2	—	17	69	4.5	0.269	0.16	287-288	55.09	8.50	16.26

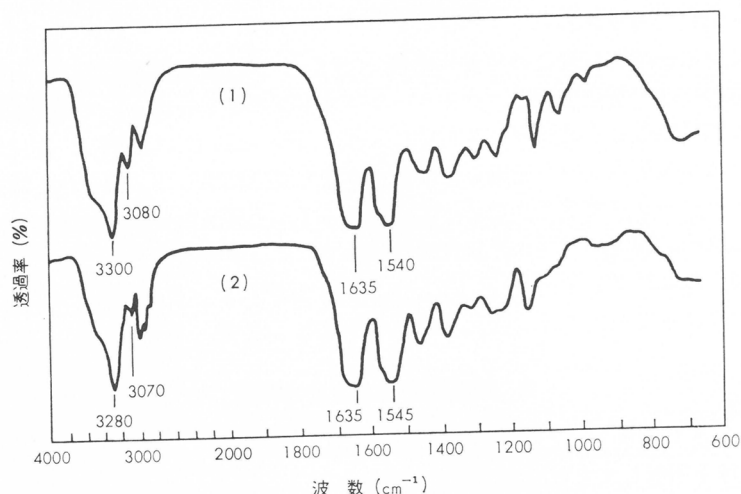
a) 実験番号4 (30ml) 以外は、内容積 40ml のステンレス製オートクレーブが用いられた。

b) 実験番号9はプロピレンイミンと一酸化炭素との共重合反応、それ以外はエチレンイミンと一酸化炭素との共重合反応である。

c) アジリジン/CO=1.0 とした計算値

エチレンイミン-CO 共重合体: C, 50.69%; H, 7.09%; N, 19.71%

プロピレンイミン-CO-共重合体: C, 56.45%; H, 8.29%; N, 16.46%



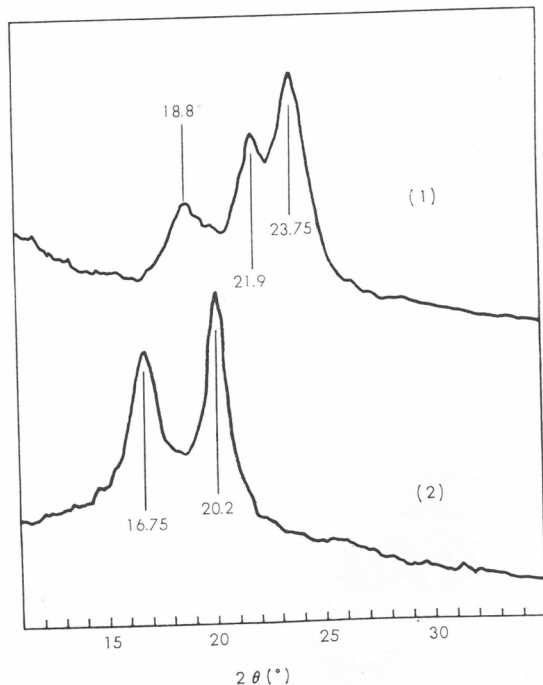
第1図 共重合体の赤外線スペクトル

- (1) エチレンイミン-CO共重合体
(2) プロピレンイミン-CO共重合体

つぎに、第2図に示したごとく、アジリジンと一酸化炭素との共重合体のX線回折図は、共重合体が結晶性ポリマーであることを示している。このX線回折図からエチレンイミンと一酸化炭素との共重合体の面間隔は、4.72, 4.60および 3.75Å と計算される。しかし、この面間隔は、アクリルアミドの水素移動重合で合成したポリ-β-アラニン¹⁰⁾の面間隔、4.6, 3.9 および 3.55Å, それぞれの相対強度 60, 10 および 100, また、β-プロピオラクタムの開環重合で合成したポリ-β-アラニン⁹⁾の面間隔、4.78 (弱), 3.40 (弱), 3.14 (強) および 2.82Å (極めて弱) の値と異なっている。

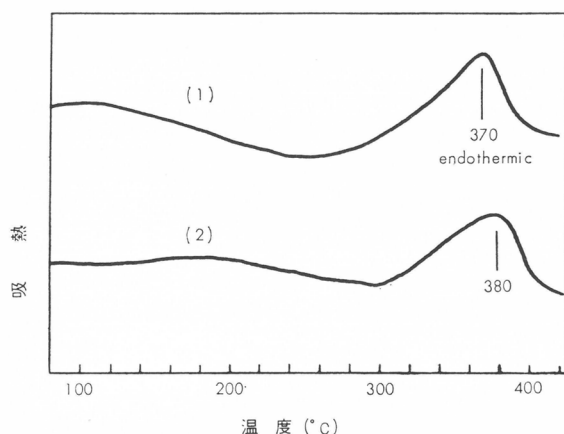
アジリジンと一酸化炭素との共重合体の示差熱分析曲線を第3図に示す。エチレンイミンと一酸化炭素との共重合体の吸熱ピークが 370°C にあり、またプロピレンイミンと一酸化炭素との共重合体の吸熱ピークが 380°C に観察された。β-プロピオラクタムの開環重合で合成したポリ-β-アラニン⁹⁾の融点は 300°C 以上であり、また、アクリルアミドの水素移動重合で合成したポリ-β-アラニン^{10,11,12)}の融点は 320~340°C である。エチレンイミンと一酸化炭素との共重合体の融点は 322~335°C (分解) であった。また、プロピレンイミンと一酸化炭素との共重合体の融点は 287~288°C であった。

エチレンイミンと一酸化炭素との共重合体の加水分解生成物と、市販のβ-アラ



第2図 共重合体のX線回折図

- (1) エチレンイミン-CO共重合体
(2) プロピレンイミン-CO共重合体



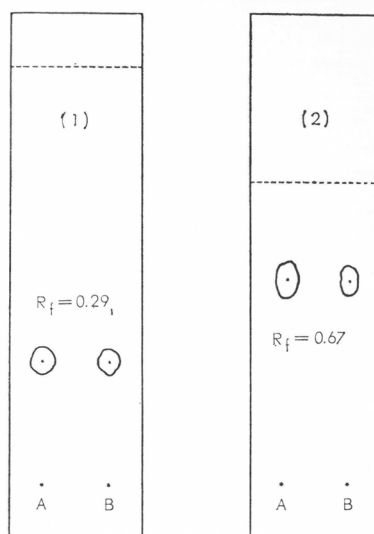
第3図 共重合体の示差熱分析曲線

- (1) エチレンイミン-CO共重合体
(2) プロピレンイミン-CO共重合体

ニンとのペーパークロマトグラムを第4図に示す。共重合体の加水分解生成物の R_f 値は、市販の β -アラニンの R_f 値と全く一致しており、共重合体はポリ- β -アラニン構造であると結論される。

また、第1表に示したごとく、アジリジンと一酸化炭素との共重合体の元素分析値は、仕込モノマーの組成と無関係に1:1モル比の組成を示した。

以上のごとく、生成ポリマーの元素分析値、赤外線スペクトル、X線回折図、ならびに生成ポリマーの加水分解生成物のペーパークロマトグラフィーの実験事実から、アジリジンと一酸化炭素との共重合体はポリ- β -アラニンであることが確認された。これらの事実より、アジリジンと一酸化炭素との γ 線共重合反応は、交互共重合反応であると結論される。



第4図 加水分解生成物のペーパークロマトグラム

- (1) n-ブタノール-氷酢酸-水(4:1:5)
(2) フェノール-水(7:3)
(A) エチレンイミン-CO 共重合体の加水分解生成物
(B) 市販の β -アラニン

文 献

- G. D. Jones, P. H. Plesch 編, "The Chemistry of Cationic Polymerization", Pergamon Press (1963), Chapt. 14
- H. Bestian, *Ann.*, **566**, 210 (1949)
- A. Dornow, W. Schacht, *Ber.*, **82**, 464 (1949)
- R. Roberts, S. J. Skinner, *Brit. P.* 778, 225, July 3, 1957
- Y. Chatani, T. Takizawa, S. Murahashi, Y. Sakata, Y. Nishimura, *J. Polymer Sci.*, **55**, 811 (1961)
- P. Colombo, M. Steinberg, J. Fontana, *J. Polymer Sci.*, **B1**, 447 (1963)
- R. Graf, G. Lohaus, K. Körner, E. Schmidt, R. Bestian, *Angew. Chem.*, **74**, 523 (1962)
- T. Kagiya, H. Kishimoto, S. Narisawa, K. Fukui, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 145 (1965)
- T. Kodaira, H. Miyake, K. Hayashi, S. Okamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1788 (1965)
- D. S. Breslow, G. E. Hulse, A. S. Matlack, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3760 (1957)
- N. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 906 (1960)
- N. Ogata, *Makromol. Chem.*, **40**, 55 (1960)
- 鍵谷, 成沢, 福井, 第13回高分子討論会 (1964)
- T. Kagiya, S. Narisawa, K. Manabe, K. Fukui, *J. Polymer Sci.*, **B3**, 617 (1965)
- Y. Minoura, M. Takebayashi, C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4689 (1957)
- 石井信一, "実験化学講座 23, 生物化学 I" p. 104 (1957) 丸善
- 柴田村治, "ペーパークロマトグラフ法の実験", (1960), 共立出版
- H. Winter, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 2370 (1954)

IV. N-アシル置換アジリジンと一酸化炭素との γ 線共重合反応

1. 緒 言

一酸化炭素 (CO と略称する) は、有機合成化学において重要な原料となりつつあり、高分子合成においてもその利用が研究されている。すなわち、CO はエチレン¹⁻⁶⁾、プロピレン⁷⁾、ホルムアルデヒド^{8,9)}、塩化ビニル¹⁰⁾、ノルボルナジエン¹¹⁾、あるいはプロピレンオキシド¹²⁾ などと共重合することが知られている。

著者らはすでに、CO とアジリジンとの γ 線共重合によって、交互共重合体の結晶性ポリ- β -アラニン類が生成することを見出し¹³⁾、エチレンを添加した γ 線3元共重合反応においては、ポリケトン、ポリ- β -アラニン、ならびにポリ- δ -バレロアミドの単位構造を有する3元共重合体が生成することを報告した¹⁴⁾。

本報では、これら一連の研究の継続として、CO と N-アシル置換エチレンイミンとの γ 線共重合、さらにエチレンを添加した γ 線3元共重合反応について研究した結果を報告する。

2. 実 験 の 部

2.1 モノマー

エチレン (純度 99.9%, 酸素 5 ppm 以下), および CO (純度 99.2%) は市販品をそのまま使用した。

N-アシル置換エチレンイミンはアシルクロリドとエチレンイミンとの Schotten-Baumann 反応で合成した¹⁵⁾。

N-アセチルエチレンイミン (AEI) :

bp 41.5~43.5°C/20.2mmHg, n_D^{25} 1.4369 (文献¹⁵⁾). bp 38~39°C/17mmHg, n_D^{25} 1.4378)。計算値 (C₄H₇NO として) : C 56.45%, H 8.29%, N 16.46%。実測値 : C 55.93%, H 8.46%, N 16.78%。

N-ベンゾイルエチレンイミン (BEI) :

bp 80.5~82°C/4.5mmHg, n_D^{25} 1.5583。計算値 (C₉H₉NO として) : C 73.45%, H 6.16%, N 9.52%。実測値 : C 73.01%, H 6.37%, N 10.00%。

2-フェニル-2-オキサゾリン (POZ) はヨウ化ナトリウム触媒による BEI の異性化反応¹⁶⁾によって合成した¹⁸⁾。

bp 75.5~78.2°C/2mmHg (文献¹⁷⁾ bp 246~248°C)。計算値 (C₉H₉NO として) : C 73.45%, H 6.16%, N 9.52%。実測値 : C 73.18%, H 6.16%, N 9.42%。

2.2 共重合実験方法および物性測定法

内容積 40ml のステンレス製オートクレーブに N-アシル置換エチレンイミンを入れ、液体窒素で冷却下に 2 回脱気操作をした後に CO を圧入した。これに、静置状態で、5,000 キュリーの ⁶⁰Co γ 線を 17~20°C で所定時間照射した。反応終了後、未反応の CO をパージしてから反応生成物をジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥した。3元共重合の場合には、エチレンを圧入してから CO を圧入した。そのほかは 2元共重合の場合と同様な操作で実験を行なった。

生成ポリマーは、元素分析によって、その組成を求めた。融点は生成物を窒素置換したキャピラリーに入れ、柳本製作所製の融点測定器を用いて測定した。生成ポリマーの粘度は、99~100

%ギ酸の0.1%溶液の 35°C における粘度をオストワルド粘度計を用いて測定した。また生成ポリマーの赤外線スペクトルは、KBr 錠剤法で、日立 EPI-2 型赤外分光光度計を用いて測定した。また、X線回折図は粉末法により、島津 GX-3B 型X線回折装置を用い、CuK α 線で測定した。

2.3 CO-BEI 共重合体と CO との γ 線反応

CO 3.0g と BEI 13.0g の混合物をオートクレーブに仕込み、温度 17~20°C において線量率 4.5×10^5 r/hr の γ 線を720時間照射して得られた CO-BEI 共重合体 0.3g を内容積 40ml のオートクレーブに入れ、脱気操作をしたのちに CO を 6.0g 圧入した。これに、17~20°C において、線量率 4.0×10^5 r/hr の ^{60}Co γ 線 (5,000 キュリー) を 140時間照射した。その後 CO をパージしてから生成物を取り出し、ポリマーをジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥して 0.28g の粉末体を得た。

2.4 ポリケトンと AEI との γ 線反応

CO-エチレンの γ 線共重合によって得られたポリケトン 0.10g と AEI 2.0g をガラス製試験管に入れ、脱気操作したのち封じた。これに、17°C において線量率 4.5×10^5 r/hr の ^{60}Co γ 線を24時間照射した。生成物をジエチルエーテルおよびメタノールで洗浄すると、0.094g の粉末体を得た。

3. 実験結果およびその考察

3.1 CO と N-アシル置換アジリジンとの γ 線共重合反応

CO と BEI または AEI との γ 線共重合の結果を第1表に示す。

AEI および BEI は、ともに第1表の実験条件下では γ 線を照射しても単独重合せず、これらのモノマーと CO とを単に混合処理しただけではポリマーは得られなかった。これらの N-アシル置換アジリジンと CO との混合物に γ 線を照射すると、CO とエチレンイミンとの共重合¹³⁾の場合と同じように、ポリマーが得られた。CO と AEI との共重合反応で得られたポリマーは、アセトン、メタノールあるいはギ酸に可溶で、融点 170~180°C、組成比が約 1 の褐色粉末である。また、CO と BEI との共重合反応で得られたポリマーはアセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドあるいはギ酸に可溶、ヘキサン、トルエン、四塩化炭素あるいはジエチルエーテルに不溶で、アルコールに一部不溶な、融点 130~145°C の褐色粉末である。

第1表 一酸化炭素と N-アシル置換アジリジンとの γ 線共重合反応
共重合条件 温度: 17~20°C

実験 番号	N-アシル 置換アジ リジン ^{a)} (g)	CO (g)	重合 時間 (hr)	線量率 $\times 10^5$ (r/hr)	ポリマ ー収量 (g)	η_{sp}/c ^{b)} (dl/g)	融 点 (°C)	ポリマー 組成比 (モル)		元 素 分 析					
										実 測 値 (%)			計 算 値 (%)		
								アジ リジ ン	CO	C	H	N	C	H	N
1	AEI 4.75	—	47	4.5	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	AEI 2.0	3.8	47	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	AEI 5.0	3.2	46.5	4.5	0.132	0.03	176~180	1.0	1.1	51.58	6.63	11.91	52.84	6.09	12.08
4	BEI 2.0	—	140	4.0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	BEI 5.3	4.0	140	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	BEI 5.3	4.0	140	4.0	0.166	0.14	129~132	1.0	1.5	62.36	5.32	7.24	66.66	4.79	7.40
7	BEI 5.3	2.0	140	4.0	0.079	—	133~136	1.0	1.25	64.69	6.04	7.53	67.57	4.98	7.69
8	BEI 2.1	4.0	140	4.0	0.058	0.18	134~137	1.0	1.52	66.57	6.31	7.25	66.59	4.78	7.38

a) AEI: N-アセチルエチレンイミン, BEI: N-ベンゾイルエチレンイミン

b) 99~100%ギ酸の0.1%溶液を35°Cで測定した。

CO と BEI 共重合反応において, CO の仕込み量を増すとポリマーの収量は増加した。また, ポリマー中の CO 含量も50%以上に増大した。これは, CO が BEI のフェニル基にも反応したためであると推察した。

3.2 CO と 2-フェニル-2-オキサゾリンとの γ 線共重合反応

BEI は, 単に加熱するだけでも異性化反応し, 2-フェニル-2-オキサゾリン (POZ) になる¹⁷⁾。ゆえに CO と BEI との γ 線共重合反応においても, BEI が POZ に異性化した後に, CO が POZ と共重合する可能性がある。そこで, CO と POZ との γ 線共重合反応について実験を行った。その結果を第2表に示す。

第2表 一酸化炭素と2-フェニル-2-オキサゾリンとの γ 線共重合反応
共重合条件 温度: 17~20°C

実験 番号	POZ ^{a)} (g)	CO (g)	重合 時間 (hr)	線量率 $\times 10^5$ (r/hr)	ポリマ ー収量 (g)	η_{sp}/c ^{b)} (dl/g)	融 点 (°C)	ポリマー組 成比 (mol)		元 素 分 析					
								POZ	CO	実 測 値 (%)			計 算 値 (%)		
										C	H	N	C	H	N
9	2.0	—	140	4.0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	5.3	4.0	140	4.0	0.080	0.09	151~160	1.0	2.77	62.18	5.15	6.10	62.90	4.04	6.23

a) POZ: 2-フェニル-2-オキサゾリン b) 99~100% 酢酸の0.1%溶液を35°Cで測定した。

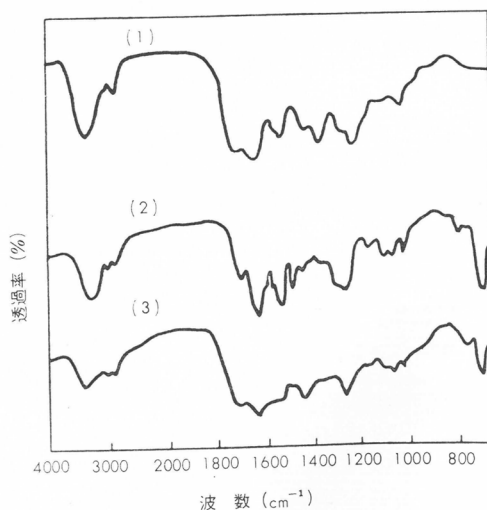
この結果から, POZ に γ 線を照射してもポリマーが生成しないことがわかる。また, γ 線の照射下で CO と POZ の共重合反応を行なうと, アセトンおよび酢酸に可溶な, 融点 140~160°C の, 褐色粉末ポリマーが生成した。この場合にも, ポリマーの組成比 (CO/POZ) が1以上である。このことは, CO がポリマー中のフェニル基にも反応していることを示すものと考えられる。

3.3 共重合体の赤外線スペクトル

CO と N-アシル置換アジリジンおよび CO と POZ との共重合体の赤外線スペクトルを第1図に示す。

また, 各種モノマー, POZ 単独重合体および共重合体の赤外線スペクトルにおける特性吸収を第3表に示す。

第3表から明らかなように, BEI および POZ のモノマーには 1060cm^{-1} に置換ベンゼンに基づく吸収が認められたが, 共重合体に観測された特性吸収 ($1715, 1705, 1640, 1545, 1525\text{cm}^{-1}$) はほとんど存在しなかった。一方, CO と AEI との共重合体には, ケトン, アルデヒドおよびイミド等のカルボニル基に基づく 1715cm^{-1} の吸収と, 第2アミドの NH 変角振動に基づく 1545cm^{-1} の吸収が強く認められた (第1図(1), 第3表(5))。また, CO と BEI との共重合体には, フェニル基の影響を受けてシフトしたケトン, アルデヒドおよびイミド等のカルボニル基に基づく



第1図 共重合体の赤外線スペクトル

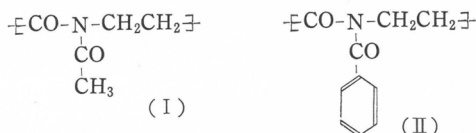
- (1) CO-AEI共重合体
- (2) CO-BEI 共重合体
- (3) CO-POZ 共重合体

第3表 各種モノマー, POZ 単独重合体および各種共重合体の赤外線スペクトルにおける特性吸収

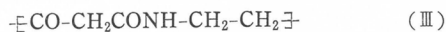
番号	波数 (cm ⁻¹)	1060	1525	1545	1640	1705	1715
	化合物 ^{a)}	エーテル基 の C-O-C 置換ベンゼン 帰属	第2アミ ドの NH 基	第2アミ ドの NH 基	C=N 基	ケトン, イ ミド, アル デヒド基の CO基	ケトン, イ ミド, アル デヒド基の CO基
1	AEI モノマー	—	—	—	—	—	—
2	BEI モノマー	+	—	—	—	—	—
3	POZ モノマー	+	—	—	—	—	—
4	POZ 単独重合体	+	—	—	—	—	—
5	CO-AEI 共重合体	—	—	+	—	—	+
6	CO-BEI 共重合体	—	+	—	—	+	—
7	CO-POZ 共重合体	+	—	—	+	+	—

a) AEI: N-アセチルエチレンジアミン, BEI: N-ベンゾイルエチレンジアミン, POZ: 2-フェニル-2-オキサゾリン
 +: 強く存在する。+: 存在する。—: 存在しない。

1705cm⁻¹ の吸収と NH 変角振動に基づく 1525cm⁻¹ の吸収が認められた (第1図(2), 第3表(6))。一方, すでに報告したように, CO とエチレンジアミンとの γ 線共重合反応でポリ- β -アラニンが生成する。この事実と上記の赤外線スペクトルの結果から, CO と AEI あるいは CO と BEI の共重合反応においても, それぞれ(I)および(II)のN-アシル置換ポリ- β -アラニン構造体のポリマーが生成しているものと考えられる。

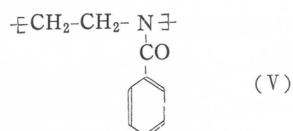


CO と AEI および CO と BEI との共重合体における第2アミドの吸収は, ポリマー末端がアミド構造であることによる可能性もある。しかし, その含量がかなり大きいことから, それぞれメチル基あるいはフェニル基の水素転移反応による (III) または (IV) 構造体も一部生成していると推論した。



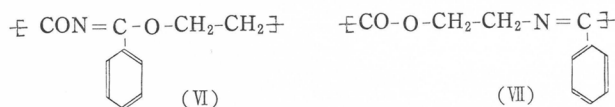
つぎに, CO と BEI との共重合反応において, BEI が POZ に異性化しているかどうかを検討するために, CO と BEI との共重合体の赤外線スペクトルと CO と POZ の共重合体のそれを比較した。その結果, 第1図および第3表から明らかなように, CO と POZ との共重合体の赤外線スペクトルには, CO と BEI との共重合体の赤外線スペクトルに存在した第2アミドの吸収が観測されなかった。このことは, 両者の共重合体の構造が違っていることを示す。したがって, CO と BEI との共重合反応において, BEI が POZ に異性化して CO と共重合したのではないと結論した。

また, 第1図(3)および第3表(7)から明らかなように, CO と POZ との共重合体の赤外線スペクトルには 1705cm⁻¹ にイミドあるいはアルデヒドのカルボニル基の吸収, 1640cm⁻¹ にC=N基の吸収および 1060cm⁻¹ に吸収が観測された。また, SnCl₄ 触媒によって得られた POZ の単独重合体の構造は, その赤外線スペクトルから (V) と考えられる。



一方, CO と POZ との共重合体の赤外線スペクトルにはイミド基が観測されることから, この共重合体には (II) の構造体が含まれていることがわかる。

また, この共重合体の赤外線スペクトルには C=N 基が存在することからつぎの (VI) と (VII) の2つの構造が考えられる。



しかしながら, 共重合体の赤外線スペクトルにはエステル基の吸収は存在しないことから, (VII) は含まれていないと考えられる。また, 1060cm^{-1} の吸収は, 第3表から明らかなように, POZ 単独重合体にも存在する。これは置換ベンゼンとエーテル基の吸収がともに 1060cm^{-1} に観測されているためであると考えられる。したがって, エーテル基の存在は赤外線スペクトルからは確認できない。しかしながら, 共重合体には C=N 基があることと (VII) の構造体が含まれていないことから, (VI) の構造体も含まれていると推論した。

また, CO と BEI あるいは CO と POZ との共重合においては, ポリマーの組成比 (CO/BEI) が1以上である。この内容を検討するため, CO と BEI との共重合体を単離し, このものと CO を γ 線照射下に反応させた。ポリマーの組成比を第4表に示す。

第4表 一酸化炭素とN-ベンゾイルエチレンイミンとの共重合体と
一酸化炭素との γ 線反応生成物の組成
反応条件 CO-BEI 共重合体: 0.3g, CO: 6.0g, 線量率: 4.0×10^5 r/hr
反応時間: 140hr, 反応温度: $17 \sim 20^\circ\text{C}$, 収量: 0.28g

	コポリマー の組成比 (mol)		元 素 分 析					
			実 測 値 (%)			計 算 値 (%)		
	BEI	CO	C	H	N	C	H	N
CO-BEI 共重合体	1.0	1.1	68.75	5.89	7.96	68.24	5.11	7.89
CO の反応生成物	1.0	2.1	64.90	5.75	6.78	64.72	4.40	6.80

反応前後のポリマーの元素分析結果から, ポリマーに CO が付加反応することが確かめられた。また, 反応前後のポリマーの赤外線スペクトルを比較すると, 1705cm^{-1} 付近の吸収強度が著しく増大していた。

一方, フェニル基に CO が反応することは Gattermann-Koch 反応¹⁹⁾として, よく知られている。これらのことを考慮すると, CO と BEI の共重合体には, (II) および (IV) 構造の他に, フェニル基にさらに CO が付加反応したアルデヒド構造物も含まれているものと考えられる。CO と POZ の共重合体の場合にも同様な反応が起こったものと推論した。

CO と AEI, CO と BEI および CO と POZ との γ 線共重合反応生成物の X 線回折図は, いずれもこれらの共重合体が非晶性であることを示した。

3.4 CO-N-アシル置換アジリジンの γ 線共重合反応におよぼすエチレン添加の影響

CO と N-アシル置換アジリジンの γ 線共重合反応におよぼすエチレン添加の影響を調べた結果を第5表に示す。

すでに明らかにされているように、CO とエチレンとの r 線共重合反応によってポリケトンが生成する³⁻⁶⁾。CO と AEI との共重合反応において、エチレンを添加した場合にも淡褐色粉末ポリマーが得られた。これを、CO と AEI との共重合体の溶媒であるメタノールで十分熱抽出し、得られた残分ポリマーの元素分析を行なった。第5表の元素分析結果(*印)は、この残分ポリマーにも窒素が含まれていることを示している。したがって、CO, N-アセチルエチレンジイミン、エチレンは三元共重合していると考えられる。

第5表 一酸化炭素, N-アシル置換アジリジンならびにエチレンとの r 線三元共重合反応
共重合条件 温度17~20°C

実験 番号	N-アシル 置換アジ リジン ^{a)} (g)	CO (g)	エチ レン (g)	重合 時間 (hr)	線量率 $\times 10^5$ (r/hr)	ポリマ ー収量 (g)	η_{sp}/c (dl/g)	融 点 (°C)	ポリマー組成比 (mol)			元 素 分 析					
									アジ リジン	CO	エチ レン	実 測 値 (%)			計 算 値 (%)		
												C	H	N	C	H	N
12	—	3.5	3.2	47	4.5	1.780	—	349~dec.	—	0.74	1.0	67.33	8.26	—	67.46	8.27	—
13	AEI 3.1	4.5	1.0	47	4.5	0.419	0.08	174~180	1.0	6.8	5.3	60.00	7.49	3.28	60.58	6.70	3.30
									1.0	8.1	7.0*	61.26	7.47	2.75	61.66	6.94	2.76
14	AEI 4.78	3.3	3.3	43	4.5	0.834	—	275~dec.	1.0	7.2	6.0	61.19	7.48	3.02	61.53	6.96	3.04
									1.0	10.7	11.1*	63.41	7.73	2.01	63.66	7.44	2.01*
15	BEI 5.3	2.0	1.0	140	4.0	0.418	—	187~190	1.0	9.91	9.79	64.78	7.21	1.92	66.10	6.94	2.00
									0	1.0	1.14*	65.22	7.51	0	65.67	7.66	0*
16	BEI 5.3	2.0	4.0	140	4.0	1.982	—	320~dec.	0	1.0	1.36	67.65	8.26	trace	67.53	8.28	0

a) AEI : N-アセチルエチレンジイミン, BEI : N-ベンゾイルエチレンジイミン

b) 99~100%ギ酸の溶液を35°Cで測定した。 * 熱メタノール抽出残分

他方、ポリケトンと AEI とを第5表の実験番号13, 14と同じ照射率で反応させた場合の生成物の元素分析結果は、このものには窒素がほとんど含まれていないことを示した(第6表)。

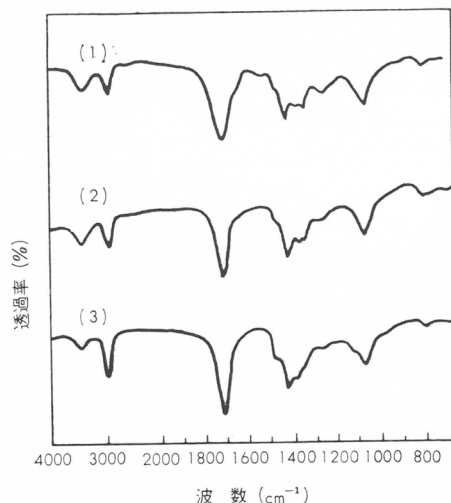
第6表 ポリケトンとN-アセチルエチレンジイミンとの r 線反応
反応条件 ポリケトン : 0.10g, AEI : 2.0g, 線量率 : 4.5×10^5 r/hr
反応時間 : 24hr, 反応温度 : 17°C, 収量 : 0.094g

	組 成 比 (mol)			元 素 分 析 値					
	CO	エチ レン	AEI	実 測 値 (%)			計 算 値 (%)		
				C	H	N	C	H	N
ポリケトン	1.0	1.49	—	68.55	8.54	—	67.35	8.92	—
反 応 生 成 物	1.0	1.49	—	66.63	8.49	trace	67.35	8.92	—

また、赤外線スペクトルおよびX線回折図も反応前のポリケトンのそれらと同じものであった。このことは、AEI はポリケトンと反応しないことを示す。また、これらの事実は、ポリケトンに AEI が反応するという経路を経ずに3元共重合反応が起こったことを示すものと考えられる。

上記3元共重合反応で得られたポリマーの赤外線スペクトルおよびX線回折図をそれぞれ第2図、および第3図に示す。

CO-AEI-エチレン3元共重合体の赤外線スペクトルには、ポリケトン(第2図(3))にみられない 1545cm^{-1} の吸収がある。この吸収は CO-AEI 共重合体においても観測され、第2アミドの吸収と考えられる。しかし、3元共重合体のX線回折図はポリケトン(第3図(3))のそれと類似している。このことは、3元共重合体はかなり長鎖のポリケトン単位が含まれていることを示すと考えられる。反応条件によらず、3元共重合体の CO/エチレン組成比(mol)が1より少し大

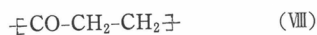


第2図 3元共重合体の赤外線スペクトル

- (1) CO-AEI-エチレン 3元共重合体
- (2) CO-BEI-エチレン 3元共重合体
- (3) ポリケトン

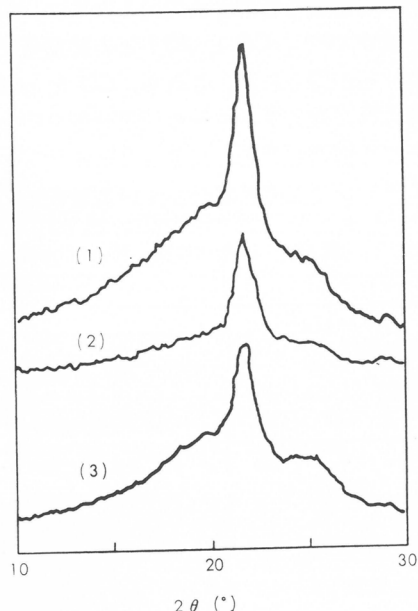
きいという事実およびポリマー中の AEI 含量が 10%前後であるという事実もこの考察結果を支持する。

すでに報告したように, CO-エチレンイミン-エチレンの γ 線三元共重合においては, ポリケトン構造とともにポリ- β -アラニン構造およびポリ- δ -バレロアミド構造のポリマーがかなり生成している¹⁴⁾。CO-N-アシルエチレンイミン-エチレンの γ 線 3 元共重合生成物が, 主としてポリケトン構造であるという上記の事実は, ポリマー生長鎖のカルボニル末端に対する N-アシルエチレンイミンの反応性が非常に小さいことを示すものと考えられる。3 元共重合体の元素分析, 赤外線スペクトルならびに X 線回折図の結果から, CO-AEI-エチレン 3 元共重合反応生成物中には (I), (III) および (VIII) 構造体のものが含まれていると考えられる。



つぎに, CO-BEI-エチレンの 3 元共重合反応においても, 淡黄色粉末ポリマーが得られ, 生成物の元素分析結果は 3 成分が含まれていることを示した (第 5 表)。しかし, このポリマーをメタノール抽出した残分は全く窒素を含んでいない (第 5 表の * 印)。

また, ポリマーの抽出残分の赤外線スペクトル (第 2 図(2)) および X 線回折図 (第 3 図(2)) はポリケトンのそれとほとんど一致している。したがって, CO-BEI-エチレン系の場合には, ほとんど 3 元共重合せず, 多量のポリケトンに BEI と CO との共重合体が少量含まれたものが生成したものと解釈される。



第3図 3元共重合体のX線回折図

- (1) CO-AEIエチレン 3元共重合体
- (2) CO-BEIエチレン 3元共重合体
- (3) ポリケトン

文 献

- 1) M. M. Brubaker, D. D. Coffman, H. H. Hoehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1509 (1952)
- 2) D. D. Coffman, P. S. Pinkney, F. T. Wall, W. H. Wood, H. S. Young, *ibid.*, **74**, 3391 (1952)
- 3) R. Roberts, S. J. Skinner, B. P. 778, 225 (1957); *Chem. Abst.*, **51**, 17240 (1957)
- 4) 村橋俊介, 滝沢武夫, 西村 寧, 久保田博三, 工藤禎造, 浅田常三郎, 川西政治, 繊維科学研究所年報 12号, 72, 78 (1959)

- 5) P. Colombo, M. Steinberg, J. Fontana, *Polymer Letters*, **1**, 447 (1963)
- 6) Ye. Ye. Braudo, A. I. Dintses, *Petro Chem. USSR*, **4**, 19 (1965)
- 7) 浜ノ上熊男, 田畑米穂, 祖父江 寛, 工化, **68**, 700 (1965)
- 8) M. Modena, M. Ragazzini, E. Gallinella, *Polymer Letters*, **1**, 567 (1963)
- 9) M. Ragazzini, M. Modena, E. Gallinella, G. Cevidalli, *J. Polymer Sci.*, **A 2**, 5203 (1964)
- 10) L. Weintraub, J. Hoffman, J. A. Manson, *Chem. Ind. (London)* **1965**, 1976
- 11) J. Tsuji, S. Hosaka, *Polymer Letters*, **3**, 703 (1965)
- 12) J. Furukawa, Y. Iseda, T. Saegusa, H. Fujii, *Makromol. Chem.*, **89**, 263 (1965)
- 13) T. Kagiya, S. Narisawa, T. Ichida, K. Fukui, M. Kondo, H. Yokota, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **4**, 293, (1966)
- 14) T. Kagiya, S. Narisawa, T. Ichida, K. Fukui, H. Yokota., *J. Polimer Sci.*, **A-1**, **4**, 2171(1966)
- 15) S. S. Skorokhodov, S. G. Ershova, N. V. Mikhailova, A. A. Vansheidt, *Zh. Obshch Khim.*, **31**, 3626 (1961) ; *Chem. Abst.*, **57**, 8555f (1962)
- 16) H. W. Heine, M. E. Fetter., E. M. Nicholson *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2202 (1959)
- 17) A. A. Goldberg, W. Kelly, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1919
- 18) 鍵谷 勤, 成沢静夫, 前田種雄, 福井謙一, 工化, **69**, 732 (1966)
- 19) N. N. Crounse, "Organic Reactions", vol. 5, 290 (1949)

V. エチレンイミンと一酸化炭素との γ 線交互共重合 反応におよぼすエチレン添加の影響

1. 緒 言

最近、ラジカル開始剤^{1,2)}、および γ 線照射³⁻⁶⁾によるエチレンと一酸化炭素との共重合反応が研究されている。しかし、この共重合反応に対する各種の第3成分モノマーの添加の影響については、ほとんど注目されていない。

筆者らは、アジリジンと各種の環状化合物との共重合反応に関する研究^{7,8)}の発展として、アジリジンと一酸化炭素とが、 γ 線の照射下に交互共重合し、ポリ- β -アラニンを生成することを見出した⁹⁾。

本報は、この新しいアジリジンと一酸化炭素との交互共重合反応に対するエチレン添加の影響について研究した結果を報告する。

2. 実 験 の 部

2.1 モノマー

エチレン（純度 99.9%，酸素含有量 5 ppm 以下）および一酸化炭素（純度 99.2%）は、市販品をそのまま使用した。エチレンイミンは、市販品を粒状の水酸化カリウムおよび水素化ナトリウムで乾燥し、使用する前に蒸留した。bp 55.5~56°C。

2.2 共重合方法

所定量のエチレンイミンをステンレス製オートクレーブに仕込み、液体窒素で冷却下に2回脱気操作をした後に、エチレンおよび一酸化炭素をそれぞれのボンベから圧入した。これに静置状態で⁶⁰Co γ 線を所定時間照射した。生成ポリマーは、メタノールおよびジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥した。

2.3 ペーパークロマトグラフィー

生成ポリマーの構造を分析する目的で、実験番号7, 10および11で得た共重合体の加水分解生成物をペーパークロマトグラフィーで同定した⁹⁾。ペーパークロマトグラフィーは、常法のアミノ酸分析の一次元展開上昇法¹²⁾にしたがって、市販の β -アラニンおよび δ -アミノバレリアン酸と比較した。それらの試料は、展開溶媒としてn-ブタノール-氷酢酸-水（4:1:5）およびフェノール-水（7:3）を用い、東洋濾紙 No. 50 に展開し、ニンヒドリンのn-ブタノール溶液で検出した。共重合体の加水分解生成物の移動率（ R_f 値）は、n-ブタノール-氷酢酸-水系（4:1:5）で 0.37（ β -アラニン）および 0.50（ δ -アミノバレリアン酸）、またフェノール-水系（7:3）で 0.69（ β -アラニン）および 0.88（ δ -アミノバレリアン酸）であった。

2.4 生成ポリマーの物性測定法

生成共重合体の組成は、元素分析によって炭素、水素および窒素の含有量から計算した。融点は、生成共重合体を窒素置換したキャピラリーに入れ、柳本製作所の融点測定器を用いて測定した。赤外線スペクトルは、臭化カリウム錠剤法により岩塩プリズム領域を測定した。X線回折図は、粉末法により、Ni-フィルターを挿入し、Cu-K α 線で測定した。

2.5 ポリケトンとエチレンイミンとの反応

共重合体中のエチレンイミンの結合様式を明らかにする目的で、ポリケトンとエチレンイミンとの反応について調べた。

使用したポリケトンは、つぎの実験条件下でエチレンと一酸化炭素との γ 線共重合によって合成した。

ポリケトンの合成条件：

反応容器：内容積 200ml のオートクレーブ，エチレン：12.9g，一酸化炭素：14.0g，重合温度：11°C，重合時間：116hr，線量率： $2.85 \times 10^5 \text{rad/tr}$ ，

ポリケトン：

収量：14.35g，融点：356~358°C，組成：エチレン 57.8 モル%；一酸化炭素42.2モル%。計算値：C, 67.60%，H, 8.31%。実測値：C, 68.40%，H, 8.41%。

上記で合成したポリケトン 0.1g とエチレンイミン 1.0ml とをガラス製試験管に入れ、脱気操作をしたのち封じた。これに、静置状態で、17°C において線量率 $4.5 \times 10^5 \text{rad/hr}$ の ^{60}Co γ 線を24時間照射した。反応生成物を多量のメタノールおよびエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥すると 0.107g の褐黄色粉末体を得た。反応生成物は、融点 354~359°C であり、またX線回折図より非晶性である。元素分析結果は、エチレンイミンがポリケトンに $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}/\text{CO}=0.595$ のモル比で反応したことを示した。

計算値：N, 9.05%。実測値：N, 9.05%。

つぎに、上記と同じ反応条件下で、 γ 線を照射することなく、ポリケトン 0.1g とエチレンイミン 3ml とを単に混合処理すると 0.88g の赤褐色粉末体（融点 372~374°C，非晶性）を得た。この生成物には、エチレンイミンが、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}/\text{CO}=0.635$ のモル比で反応していた。

計算値：N, 9.49%。実測値：N, 9.48%。

3. 実験結果およびその考察

3.1 エチレンイミンと一酸化炭素の γ 線共重合反応におよぼすエチレン添加の影響

エチレンの存在下にエチレンイミンと一酸化炭素との γ 線共重合を行なった結果を第1表に示す。

すでに前報⁹⁾において報告したごとく、エチレンイミンは、第1表の実験条件下で、 γ 線を照射しても単独重合しなかったが、エチレンイミンと一酸化炭素との混合物に γ 線を照射すると、はじめて交互共重合し、ポリ- β -アラニンを生成した。第1表(6)に示したごとく、さらにエチレンイミンと一酸化炭素との混合物にエチレンが存在すると、エチレンを含有した共重合体が生成した。これらのモノマーの混合物のエチレン添加量が增大すると、生成ポリマー中のエチレン含有量も増加した。モノマー中のエチレン仕込量を増大すると、生成共重合体のエチレンイミンの量に対する一酸化炭素のモル比が著しく増大した事実（第1表(8)および(11)）は、後述するごとく、ポリケトン構造体が生成したものと考えられる。

他方、エチレンは、 γ 線の照射下で単独重合^{10,11)}するばかりでなく、一酸化炭素とも共重合^{3~6)}することが知られている。エチレンと一酸化炭素との混合物に少量のエチレンイミンを添加した場合（第1表(8)），エチレンイミンの含有量の著しく多い共重合体が生成した。一酸化炭素を添加せず、エチレンとエチレンイミンとの混合物に γ 線を照射しても、全くポリマーが得られなかった（第1表(4)）。しかしエチレンとエチレンイミンとの系に少量の一酸化炭素が存在すると、一酸化炭素の含有量の多い粉末状共重合体が収量よく得られた（第1表(7)）。以上の結果から、

第1表 エチレンイミンと一酸化炭素との γ 線共重合系におけるエチレン添加の影響^{a)}

実験 番号	仕込モノマー			重合 温度 (℃)	ポリマ ー収量 (g)	融 点 (℃)	ポリマー組成比 (mol)			元 素 分 析					
	C ₂ H ₅ N (g)	CO (g)	C ₂ H ₄ (g)				C ₂ H ₅ N	CO	C ₂ H ₄	実測値 (%)			計算値 (%)		
										C	H	N	C	H	N
1	1.10	—	—	17	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	3.0	17	0.284	110	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—
3	4.6	3.5	—	26	0.584	324-330	1.0	0.94	—	48.83	7.90	19.35	50.88	7.26	20.18
4	4.6	—	3.2	26	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	3.5	3.2	17	1.780	349-353(分解)	—	0.74	1.0	67.33	8.26	—	67.46	8.27	—
6	4.6	3.5	0.3	26	0.388	320-325	1.0	1.02	0.04	49.70	8.09	18.82	51.17	7.15	19.25
7	4.6	0.3	3.2	26	0.409	350(分解)	1.0	1.04	0.90	59.26	8.83	14.30	59.65	8.90	14.37
8	0.4	3.5	3.1	26	0.999	365(分解)	1.0	3.11	2.60	60.72	8.06	6.86	60.96	7.64	6.90
9	4.6	3.5	3.2	17	0.663	339-346	1.0	0.6	0.6	52.56	8.50	16.22	53.29	7.20	16.45
10	2.31	4.5	1.5	17	0.750	354-356	1.0	0.86	0.44	55.38	8.40	17.29	56.50	8.57	17.62
11	2.29	2.8	4.3	17	1.350	345(分解)	1.0	1.6	0.9	56.87	8.67	12.38	57.33	7.66	12.38

a) 重合時間: 47hr, 線量率: 4.5×10^5 rad/hr,
実験番号 2, 5 および 9 (30ml) 以外は, すべて内容積 40ml のオートクレーブが用いられた。

エチレンイミン, 一酸化炭素およびエチレンの3種のモノマーは, γ 線の照射下で三元共重合したと推察される。

3.2 共重合体の加水分解物のペーパークロマトグラフ分析

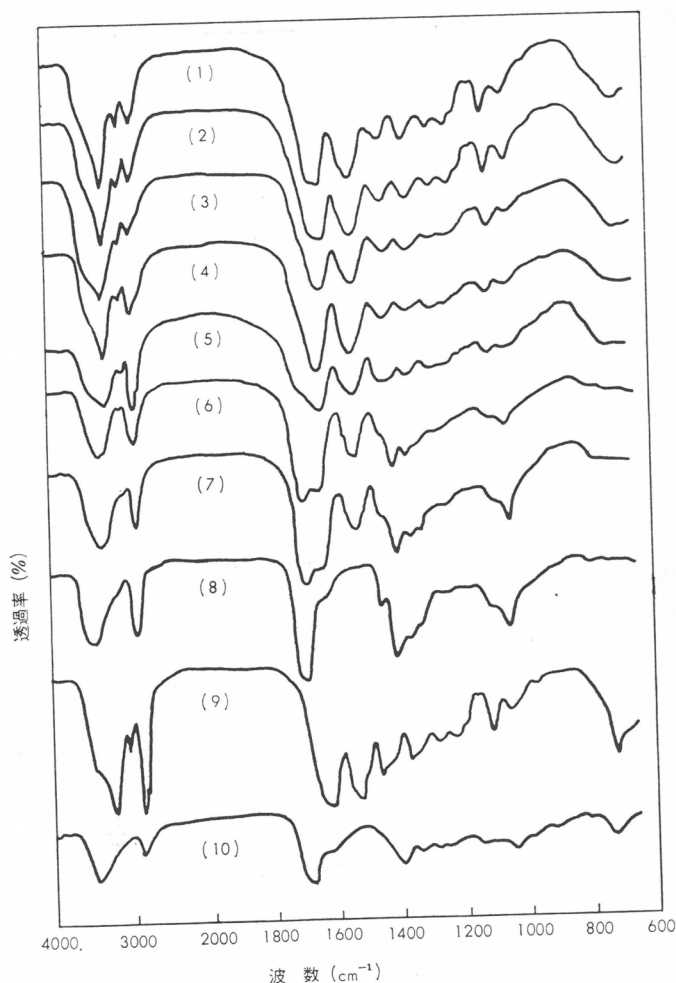
すでに実験の部で述べたごとく, 第1表(7), (10)および(11)で得られた共重合体の加水分解生成物を2種類の展開溶媒を用いて, ペーパークロマトグラフィーで分析した。いずれの溶媒系においても, 加水分解生成物の R_f 値は, 市販の β -アラニンおよび δ -アミノバレリアン酸の R_f 値と全く一致した。このペーパークロマトグラフィーの結果から, 加水分解した共重合体は, いずれもポリ- β -アラニン, $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO—}$ およびポリ- δ -バレロアミド, $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO—}$ 構造を単位構造に含んでいるものと結論される。

また, 第1表(9)および(10)に示したごとく, 生成共重合体の元素分析の結果は, エチレンイミンの含有量が一酸化炭素の含有量より多い値を示した。他方, 実験の部で述べたごとく, エチレンイミンとポリケトンとの反応を検討した結果, ポリケトンは, γ 線の照射下, あるいは単に混合処理するだけでも, エチレンイミンと反応することがわかった。したがって, 生成共重合体中に一酸化炭素よりエチレンイミンの含有量が多いという事実は, 共重合体中のケトン結合とエチレンイミンとの反応に帰因するものと推察される。

3.3 共重合体の赤外線スペクトル

つぎに, エチレンイミン, 一酸化炭素およびエチレンとの γ 線三元共重合反応で得られた共重合体の赤外線スペクトルを, ポリ- β -アラニンおよびポリケトンの赤外線スペクトルと比較して, 第1図に示す。

すべての共重合体は, 約 3300 , 3080 , 1635 および 1540cm^{-1} の第2アミドによる特性吸収を示している。第1表(6)において, エチレンを少量添加したエチレンイミンと一酸化炭素との共重合反応で得られた共重合体の赤外線スペクトルは, ポリ- β -アラニンのスペクトルに一致し, 1700cm^{-1} のケトンによる吸収が観測されなかった。しかし, これらのモノマー中のエチレンの仕込量を増加すると, 生成共重合体には, 1700cm^{-1} のケトンの特性吸収が肩吸収として認められた。さらに, エチレンイミンよりエチレンの仕込量が多い第1表(8)および(11)の実験の場合, 生成共重



第1図 赤外線スペクトル

- (1) 実験番号3で得たポリ-β-アラニン
- (2) 実験番号6で得た共重合体
- (3) 実験番号9で得た共重合体
- (4) 実験番号10で得た共重合体
- (5) 実験番号7で得た共重合体
- (6) 実験番号11で得た共重合体
- (7) 実験番号8で得た共重合体
- (8) 実験番号5で得たポリケトン
- (9) ポリ-β-アラニンとエチレンとの γ 線反応生成物
- (10) ポリケトンとエチレンジイミンとの γ 線反応生成物

合体の赤外線スペクトルに第2アミド結合の吸収とともに、ポリケトンの特性吸収も明白に認められる強度に増大した。また、ポリ-β-アラニンとエチレンとの混合系に γ 線を照射して得られた反応生成物には約 2900, 1460 および 720 cm^{-1} のポリエチレンによる特性吸収が観測され、また、ポリケトンとエチレンジイミンとの γ 線反応生成物の赤外線スペクトルには、第2アミドの特性吸収が観測されなかった。したがって、これらの反応生成物と共重合体とは、赤外線スペクトルから異なるものである。以上の赤外線スペクトルの結果から、エチレンジイミン、一酸化炭素およびエチレンとの三元共重合体は、ポリアミドとポリケトンとの混合物ないしはブロック共重

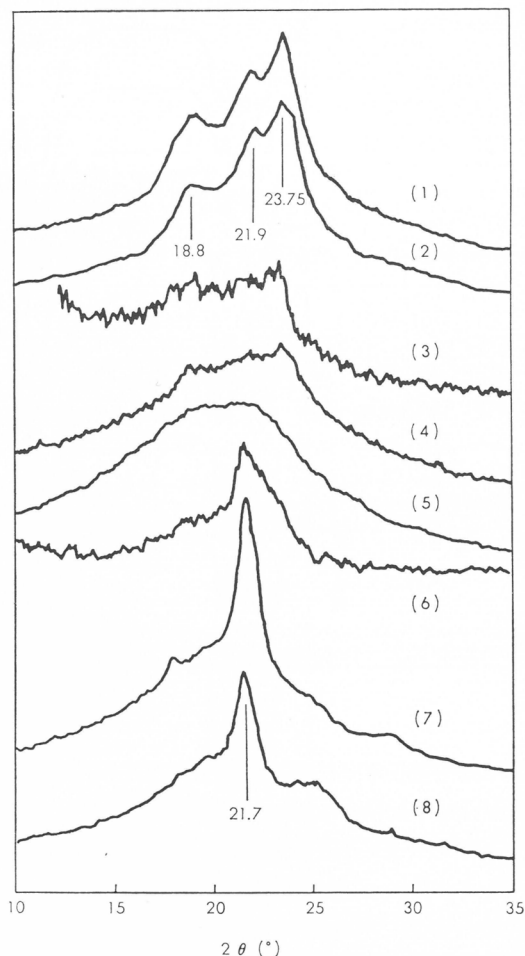
合体であると解釈される。

3.4 共重合体のX線回折図

エチレンイミン、一酸化炭素およびエチレンとの三元共重合体、ポリケトンおよびポリ- β -アラニンのX線回折図を第2図に示す。

共重合体のX線回折図は、ポリケトンおよびポリ- β -アラニンのX線回折図と全く相違しており、第1表(6), (8), および(11)で得られた共重合体を除いて、生成共重合体は非晶性であった。この結果は、共重合体がポリケトンとポリ- β -アラニンとの混合物ではなく、エチレンイミン、一酸化炭素およびエチレンとの三元共重合体であることを示唆している。第1表(6)で得られた共重合体のX線回折図は、エチレンイミンと一酸化炭素との γ 線共重合で合成したポリ- β -アラニンのX線回折図と一致しており、また共重合体が結晶性であることを示した。このX線回折図の結果は、前述した赤外線スペクトルおよび元素分析の結果とも一致している。したがって、少量のエチレンを添加したエチレンイミンと一酸化炭素との γ 線共重合反応で得られた共重合体は、ポリ- β -アラニンを主構造としたものと結論される。つぎに、エチレンイミンより一酸化炭素の仕込量の多い第1表(8)および(11)の条件で得られた共重合体のX線回折図は、ポリケトンのX線回折図と類似し、結晶性ポリマーであることを示した。このX線回折図の結果から、生成ポリマーが三元共重合体とポリケトンを含んでいるものと結論される。この結論は、また前述の元素分析、ペーパークロマトグラフィーおよび赤外線スペクトルの結果とも一致している。

以上、元素分析、ペーパークロマトグラフィー、赤外線スペクトル、およびX線回折図の結果から、エチレンイミン、一酸化炭素およびエチレンは、 γ 線の照射下に三元共重合し、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ および $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}$ の単位構造を主鎖に含有するポリマーが生成したと結論される。



第2図 X線回折図

- (1) 実験番号3で得たポリ- β -アラニン
- (2) 実験番号6で得た共重合体
- (3) 実験番号9で得た共重合体
- (4) 実験番号10で得た共重合体
- (5) 実験番号7で得た共重合体
- (6) 実験番号11で得た共重合体
- (7) 実験番号8で得た共重合体
- (8) 実験番号5で得たポリケトン。

文 献

- 1) M. M. Brubaker, D. D. Coffman, H. H. Hoehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1509 (1952)
- 2) D. D. Coffman, P. S. Pinkney, F. T. Wall, W. H. Wood, H. S. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**,

- 3391 (1952)
- 3) R. Roberts, S. J. Skinner, *Brit. P.* 778, 225 (1957)
 - 4) Y. Chatani, T. Takizawa, S. Murahashi, Y. Sakata, Y. Nishimura, *J. Polymer Sci.*, **55**, 811 (1961)
 - 5) P. Colombo, M. Steinberg, J. Fontana, *J. Polymer Sci.*, **B1**, 447 (1963)
 - 6) Ye. Ye. Braudo, A. I. Dintses, *Petrol. Chem. USSR*, **4**, 19 (1965)
 - 7) 鍵谷, 成沢, 福井, 第13回高分子討論会 (1964)
 - 8) T. Kagiya, S. Narisawa, K. Manabe, K. Fukui, *J. Polymer Sci.*, **B3**, 617 (1965)
 - 9) T. Kagiya, S. Narisawa, T. Ichida, K. Fukui, H. Yokota, M. Kondo, *J. Polymer Sci.*, **A 1**, 4, 293 (1966)
 - 10) J. C. Hayward, Jr., R. H. Bretton, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, **50**, 13, 73 (1954)
 - 11) S. Machi, M. Hagiwara, M. Gotoda, T. Kagiya, *J. Polymer Sci.*, **B2**, 765 (1964)
 - 12) 柴田村治, “ペーパークロマトグラフ法の実際” (1960), 共立出版

Ⅵ. エチレン存在におけるエチレンイミンと 一酸化炭素とのラジカル共重合反応

1. 緒 言

著者らはすでに、一酸化炭素(CO と略称する)とアジリジン類との放射線共重合反応について報告した^{1),2),3)}。すなわち、CO はエチレンイミンと交互共重合して粉末状の結晶性ポリ-β-アラニンを生じ¹⁾、エチレンイミンおよびエチレンとも同じく共重合してβ-アラニン、δ-バレロアミド、およびケトン等の構造よりなる三元共重合体を生成する²⁾。また、ラジカル開始剤またはγ線照射による各種オレフィン存在下のCOとエチレンイミンとの共重合反応についてもすでに報告した⁴⁾。この研究において、ラジカル開始剤を用いた場合には、β-アラニン構造(ナイロン3構造)を主構造とし、さらにナイロン5やナイロン7の誘導体のごとき炭素数の多いナイロン構造を含む結晶性粉末ポリアミドが得られた。ラジカル開始剤系における共重合体の構造と反応条件との関係を知るために、エチレン存在下のCOとエチレンイミンのラジカル共重合反応の定量的研究を行なった。

2. 実 験 の 部

2.1 共重合方法

エチレン(純度99.9%, 酸素5 ppm 以下), CO(純度99.2%), およびα,α'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)は市販品をそのまま使用した。

エチレンイミン(EI)は市販品を水酸化カリウムおよび水素化ナトリウムで乾燥し、使用直前に蒸留して55.5~56.0°C 留分を使用した。

共重合は、内容積30mlのステンレス製オートクレーブに所定量のEIとAIBNを入れ、液体窒素で冷却下に2回脱気操作を行なった後に所定量のエチレンとCOを圧入した。これを所定温度の恒温槽中に一定時間静置して反応させた。反応終了後、未反応のエチレンとCOをパージしてから反応生成物をエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥した。

2.2 ポリマーの分析方法

生成ポリマーの組成は元素分析によるC, H, Nの値から決定した。融点は、ポリマーを窒素置換したキャピラリーに入れ柳本融点測定器MP-S2型を用いて測定した。生成ポリマーの赤外線スペクトルは、KBr錠剤法で島津IR-27型赤外分光光度計を用いて測定した。またX線回折図は、粉末法によって島津GX-3B型X線回折装置を用い、CuKα線で測定した。

共重合体の構造を決定するために、実験19および15で得られた共重合体の加水分解生成物をペーパークロマト分析^{1),2)}し、β-アラニン、δ-アミノバレリアン酸、およびε-アミノエナント酸等と比較した。すなわち、試料をクロマト用東洋濾紙No. 50上でn-ブタノール-氷酢酸-水(4:1:5)系展開溶媒を用いて1次元上昇法で展開し、ニンヒドリンの水飽和n-ブタノール溶液でスポットを検出した。

共重合体の加水分解物の R_f 値は次の通りで、それぞれのアミノ酸に帰属できた。

実験番号	β -アラニン	δ -アミノバレリアン酸	ϵ -アミノエナント酸
19	0.33	—	—
15	0.32	0.46	0.65

3. 実験結果およびその考察

3.1 エチレンイミン-一酸化炭素-エチレン系のラジカル共重合反応

第1表に示したごとく、エチレン（実験2）、EI（実験1）、およびエチレン-EI混合物（実験3）の場合にはポリマーはほとんど得られなかった。また、CO-エチレン（実験4）およびCO-EI（実験5）の場合には微量の共重合体が得られた。しかしこのCO-EI系に少量のエチレンを添加すると、実験6に示したごとく、多量の白色粉末ポリマーが得られた。このポリマーは、ポリマーの元素分析ならびに赤外線スペクトルの結果から、少量のエチレン単位を含むポリアミドであると確認された。実験6と同じ仕込組成をもつモノマーの全仕込量を増すと、エチレンを含まない白色粉末状の共重合体が得られた（実験19）。この共重合体の加水分解生成物が β -アラニンであることをペーパークロマト分析によって確認した。ペーパークロマト分析、元素分析、および赤外線スペクトル等の結果から、実験19で得られた共重合体はポリ- β -アラニン、すなわちナイロン3であると考えられる。

さらに多量のエチレン単位を含む実験15で得られた共重合体の加水分解物を、ペーパークロマト分析によって β -アラニン、 δ -アミノバレリアン酸、および ϵ -アミノエナント酸と比較し、 β -

第1表 エチレン存在下の一酸化炭素とエチレンイミンのラジカル共重合*1

実験 番号	仕込みモノマー			収 量 g	融 点 °C	ポリマー組成			H ₂ O*2 モル%	元 素 分 析 値		
	EI g	CO g	C ₂ H ₄ g			EI モル比	CO モル比	C ₂ H ₄ モル比		C wt%	H wt%	N wt%
1	4.6	—	—	痕 跡	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	3.0	痕 跡	—	—	—	—	—	—	—	—
3	4.6	—	3.0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	3.0	3.0	0.003	175—185	—	—	—	—	—	—	—
5	4.6	3.0	—	0.004	304—312	—	—	—	—	—	—	—
6	4.6	3.0	0.75	0.173	300—306	1.00	0.82	0.11	7.19	50.85	8.07	19.55
7	4.6	3.0	3.0	0.283	294—297	1.00	0.82	0.15	5.60	51.74	8.11	19.35
8	4.6	0.75	3.0	0.048	215—224	1.00	0.82	0.36	5.22	54.32	8.61	17.90
9	1.15	3.0	3.0	0.125	288—294	1.00	0.77	0.21	5.62	52.67	8.41	19.27
10	1.84	1.2	1.2	0.027	266—275	1.00	0.61	0.35	11.40	53.34	9.33	18.76
11	2.45	1.6	1.6	0.056	263—278	1.00	0.70	0.31	8.30	53.47	8.93	18.74
12	3.7	2.4	2.4	0.166	280—292	1.00	0.83	0.25	4.01	53.45	8.32	18.68
13	1.84	1.2	2.4	0.039	243—278	1.00	0.63	0.36	5.50	55.26	9.23	19.31
14	1.84	1.2	3.6	0.081	235—245	1.00	0.76	0.48	5.65	55.73	9.05	17.47
15	1.84	1.2	4.3	0.108	230—250	1.00	0.79	0.58	5.93	55.06	8.92	18.62
16	1.84	1.2	4.8	0.148	238—250	1.00	0.72	0.67	6.30	57.55	9.48	16.49
17	1.84	2.4	1.2	0.062	273—284	1.00	0.85	0.20	5.49	52.36	8.17	18.77
18	1.84	3.6	1.2	0.106	301—307	1.00	0.88	0.12	5.21	51.29	7.86	19.16
19	1.84	4.8	1.2	0.151	312—317	1.00	0.96	0	4.96	49.38	7.29	19.62

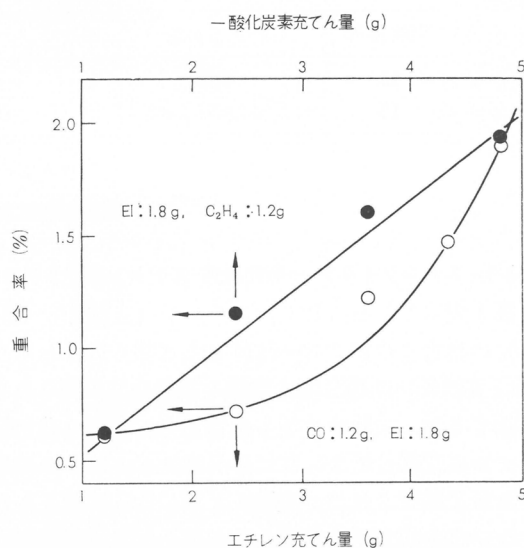
*1 30ml オートクレーブを用いた、AIBN 0.090g、重合温度60°C、重合時間5時間

*2 吸収水分

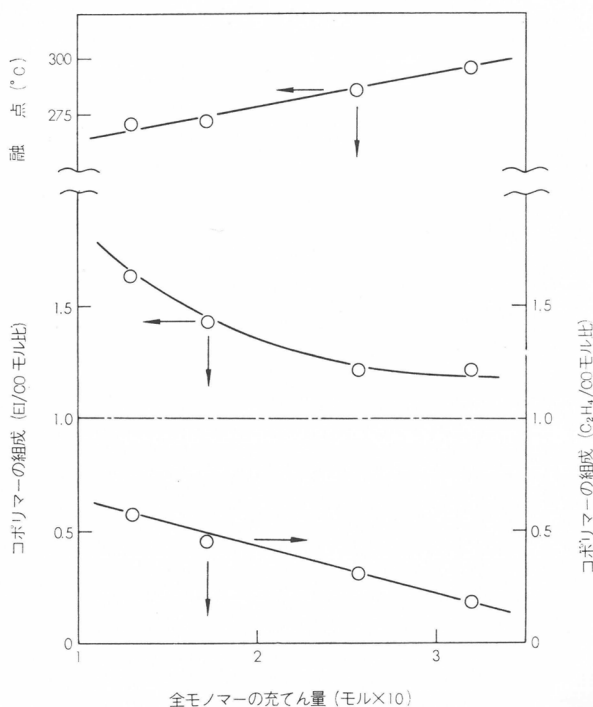
アラニンおよび δ -アミノバレリアン酸に相当する明確なスポットと, ϵ -アミノエナント酸に相当するうすいスポットを検出した。したがってこの共重合体はナイロン3構造を主構造とし, さらにナイロン5および7構造を含むものと考えられる。このように共重合体の組成が反応条件に依存しているので, 定量的な研究を次に示すごとく反応条件を広範囲に変えて行なった。

第1図は, モノマー混合物中のCO またはエチレンの量を増すと, 等モルモノマー混合物の全仕込量を増す場合と同様に生成ポリマーの収率が增加することを示している。

第2図に示すごとく, モノマーの等モル混合物の全仕込量を増していくと, 共重合体中のエチレン量は減少して零に近づき, 共重合体中の EI/CO 比は減少して1に近づいた。一方, 共重合体の融点は増加し, ナイロン3の融点に近づく傾向を示した。これらの結果は, 得られる共重合体の構造がモノマーの全仕込量を増すとナイロン3構造に近づくことを意



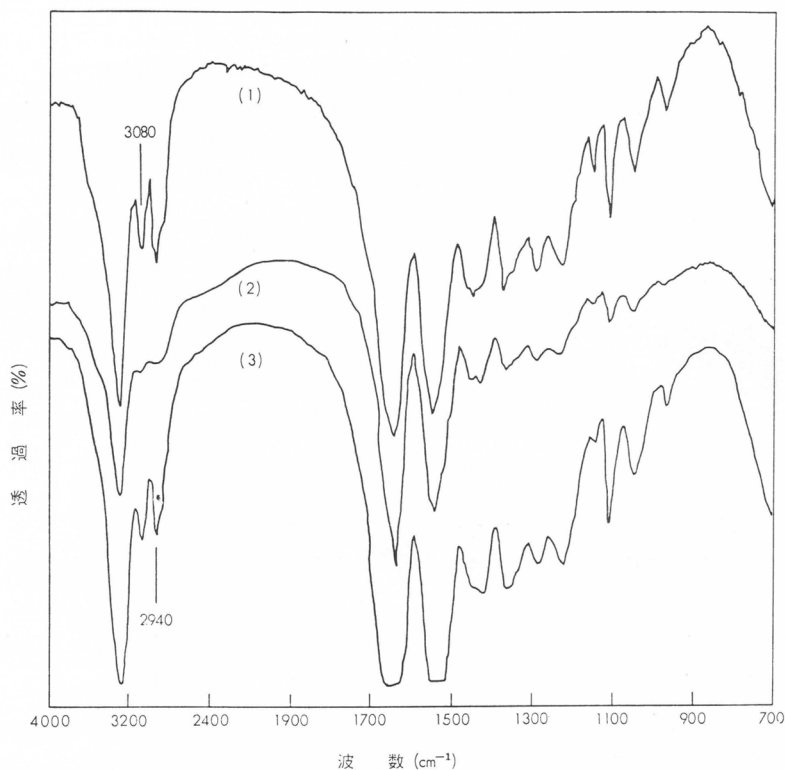
第1図 添加モノマー量と収率の関係
AIBN, 0.090g; 重合温度, 60°C; 重合時間, 5時間



第2図 仕込みモノマー量と共重合体の組成ならびに融点との関係
内容積 30ml のオートクレープ使用; 等モルモノマー混合物; AIBN, 0.090g;
重合温度, 60°C; 重合時間, 5時間

味している。この結果はまた、共重合体の組成がモノマーの仕込組成よりも仕込全圧力により多く依存していることを示している。一方、Brubaker ら⁵⁾ も彼等の CO とエチレンのラジカル共重合において、一定組成のモノマー混合物の仕込圧力を増すと共重合体中の CO 量も増加するという、われわれと同様の結果を得ている。これらの結果は、一定組成の CO-エチレン混合ガスにおいてエチレンの CO に対するフガシチー係数比 (f_E/f_{CO}) が全圧力を増すことによって減少するという事実により説明することができる。

第2図に示した共重合体の赤外線スペクトルとX線回折図を第3図および第4図にそれぞれ示した。

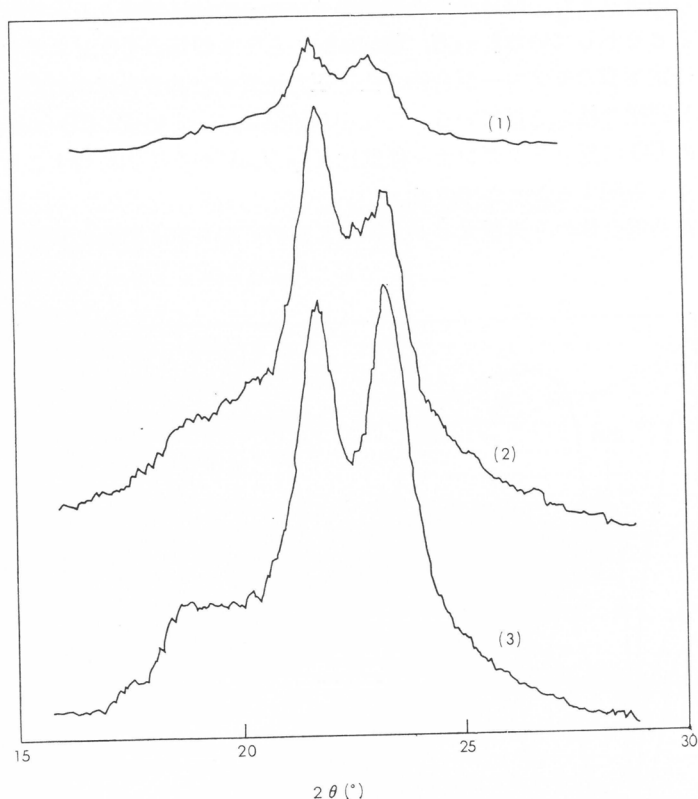


第3図 赤外線スペクトル

(1) 実験10で得た共重合体, (2) 実験12で得た共重合体, (3) 実験7で得た共重合体

これらの共重合体はすべて 3300, 3080, 1640, および 1540 cm^{-1} に第2アミド結合に基づく吸収を顕著に示したが、通常 1700 cm^{-1} 付近にみられるケトンの特性吸収は認められなかった。ラジカル開始剤によって得られた共重合体中にポリケトン構造を含まないというこの事実は、 γ -線照射によって得られた結果²⁾ と異なっている。また、これらの赤外線スペクトルは、全仕込量を減少していくとメチレンバンド (2940 cm^{-1}) のアミドの NH バンド (3080 cm^{-1}) に対する吸光度比 (ν_{2940}/ν_{3080}) が増加することを示しており、このことはモノマー仕込量の低い領域で得られた共重合体 (実験10) がナイロン5またはさらに炭素数の多いナイロン単位を含んでいることを示唆している。

第4図に示したごとく、モノマーの全仕込量を増していくと生成共重合体の結晶性が増すと共に、ナイロン3の第1ピーク¹⁾に相当する 23.75° (2 θ) のピーク強度が増大し、ナイロン3の



第4図 X線回折図

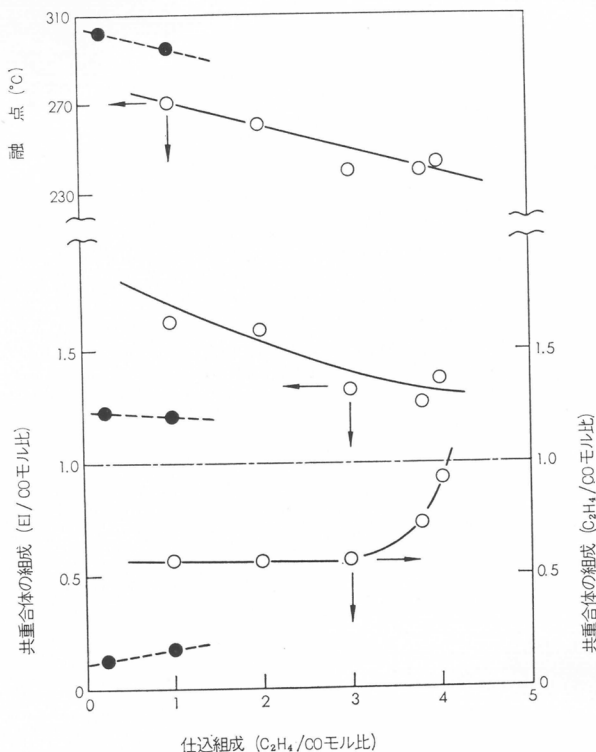
(1) 実験10で得た共重合体, (2) 実験12で得た共重合体, (3) 実験7で得た共重合体.

X線回折図に非常に近づいてくる。この事実は共重合体の融点, 元素分析, および赤外線スペクトルの結果とよく一致する。

3.2 本共重合反応におよぼすエチレンの影響

モノマー混合物中のエチレン量と生成共重合体の組成ならびに融点の関係を示した第5図に明らかなごとく, CO-EI 等モノモノマー混合物中へエチレンを添加していくと, 生成共重合体中の EI/CO モル比と融点が低下し EI/CO 比は1に近づいた。しかし EI/CO 比は1よりもかなり大きな値を示している。この理由は明らかではないが, EI がポリマーのエチル末端に付加し少量のポリアミンを生成しているためと思われる。モノマー中の C_2H_4/CO モル比を3から4に増すと, 生成共重合体中の C_2H_4/CO モル比は急激に0.57から0.93へと増加した。しかし共重合体中の C_2H_4/CO 比がモノマー中の C_2H_4/CO を3から1へ変化させてもほとんど一定であるという事実は, エチレンの分圧の増加と分圧の増加に伴うエチレンのフガシチー係数の減少との相殺に帰することができる。

第6図のエチレン含量の多い共重合体の赤外線スペクトルにおいて, モノマー中のエチレン量を増すと $1700cm^{-1}$ 付近のケトンの特性吸収を示さずに ν_{2940}/ν_{3080} 比が増加した。この結果はエチレンがポリマーのカルボニル末端を攻撃せず EI 末端を攻撃し, 炭素数の多いナイロン構造, すなわちナイロン5および7等を生成することを意味している。この推論は実験15で得られた共重合体のペーパークロマト分析の結果とも一致する。



第5図 添加エチレン量と共重合体の組成ならびに融点との関係
(○) EI 1.84g, CO 1.2g; (●) EI 4.6g, CO 3.0g; モノマーモル比, EI/CO=1

第7図のX線回折図は、モノマー中のエチレン量を増すと生成共重合体の結晶性ならびにナイロン3の23.75°付近のピーク強度が共に減少することを示している。さらに第5図に示されているごとく、共重合体の融点がモノマー中のエチレン量の増加に応じて減少している。これらの結果から高級ナイロン単位がナイロン3の主鎖に混合物としてではなく、共重合体として含まれているものと結論した。

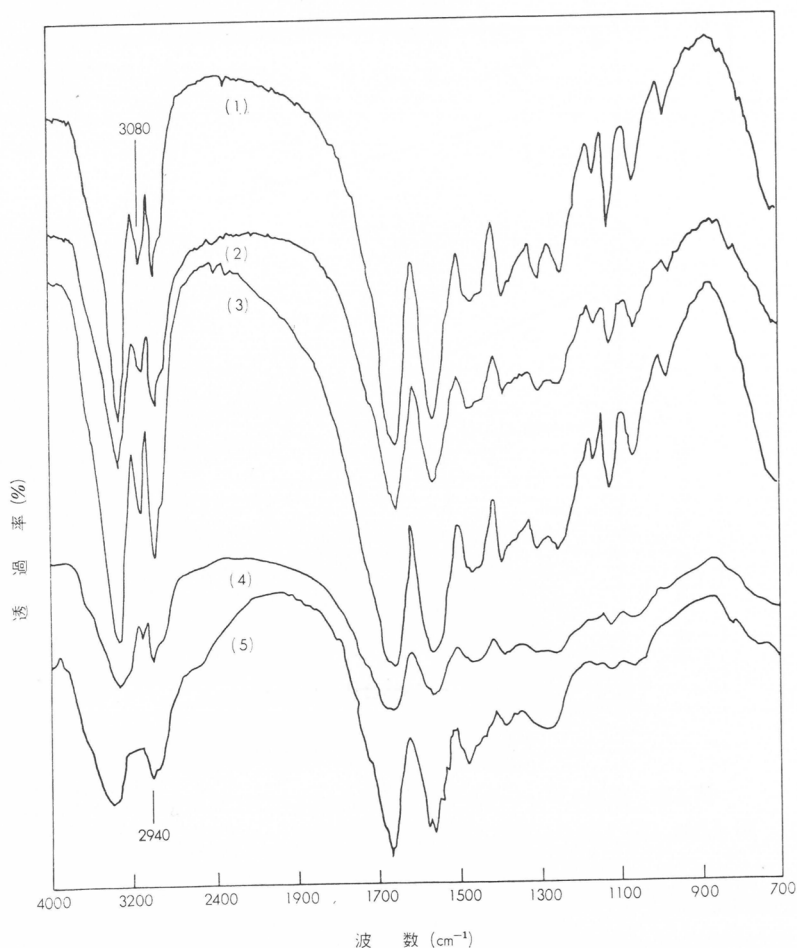
3.3 本共重合反応におよぼす一酸化炭素の影響

第8図は EI-C₂H₄ 等モルモノマー混合物中へ CO を添加していくと、モノマーの全仕込量を増加した場合と同様に共重合体の組成および融点がナイロン3のものに近づくことを示している。すでに述べたごとく、-CO-EI C₂H₄ 系(実験19)におけるナイロン3の生成量は CO-EI 系(実験5)におけるよりもはるかに多かった。この事実はエチレンが生長モノマーとしてだけでなく、特に開始反応における共触媒として働いていることを示唆している。

第9図および第10図はそれぞれ第8図に対応する共重合体の赤外線スペクトルならびにX線回折図である。これらの図に明らかなごとく、モノマー中の CO 量を増すと 2940cm⁻¹ 付近のメチレンバンドの吸収強度が減少し、共重合体の結晶性ならびにナイロン3のピーク(23.75°)強度が増大した。このことは共重合体の組成ならびに融点の結果と一致し、モノマー中の CO 量を増すと生成共重合体の構造がナイロン3に近づくことを示している。

3.4 反応機構

以上の実験事実にもとづき、AIBN による CO-EI-C₂H₄ 共重合の反応機構を次のごとく考察した。

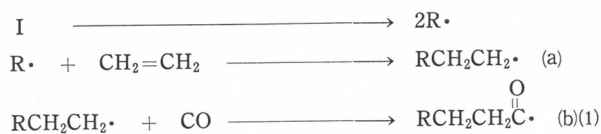


第6図 赤外線スペクトル

- (1) 実験10で得た共重合体, (2) 実験13で得た共重合体, (3) 実験14で得た共重合体,
(4) 実験15で得た共重合体, (5) 実験16で得た共重合体.

開始反応

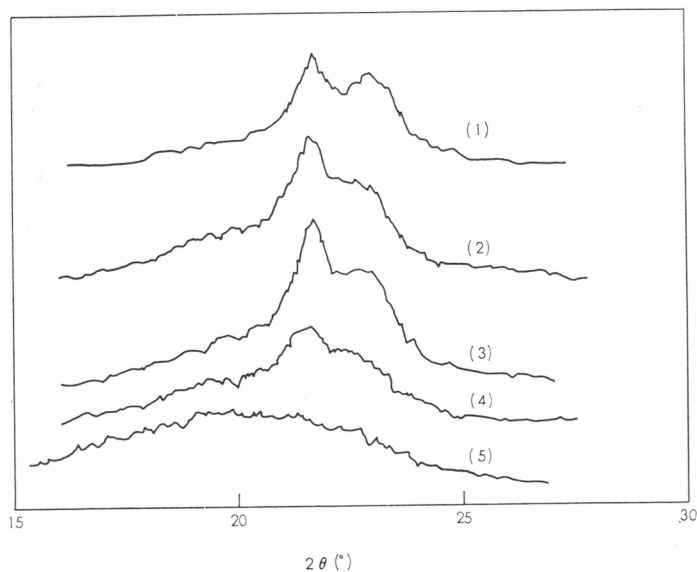
3種のモノマー中ではエチレンのみがラジカル開始剤によって単独重合し, またCOと共重合してポリケトンを生成する。すでに述べたごとく, COとEIとのラジカル共重合反応はエチレンの存在によって開始される。これらの結果から, 次のごとく2段階の開始反応機構を考えた。



反応(a)はAIBNの分解によって生じた開始剤ラジカルとエチレンの反応であり, 反応(b)はCOとエチルラジカルとの反応による重合開始能をもつカルボニルラジカルの生成反応である。

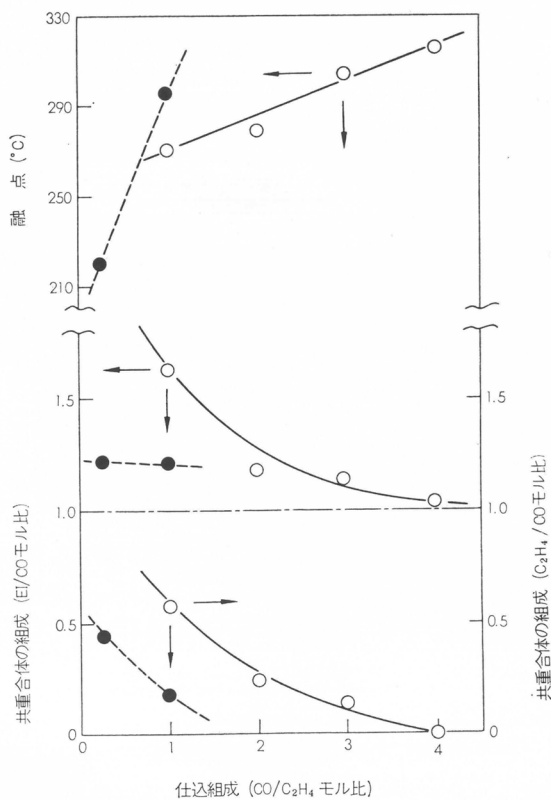
生長反応

開始反応(1)で生成するカルボニルラジカルは, 非常に電子の存在確率の少ないラジカルなので求核的なEIが次のごとく選択的に反応するものと考えられる。



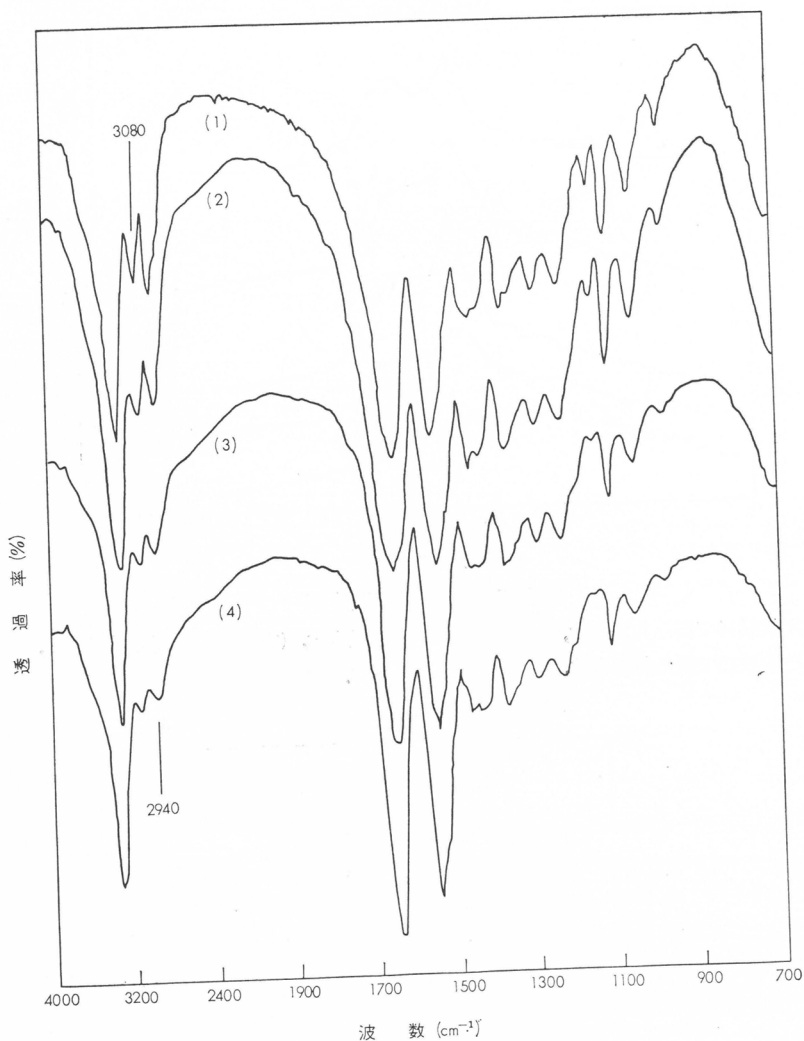
第7図 X線回折図

- (1) 実験10で得た共重合体, (2) 実験13で得た共重合体, (3) 実験14で得た共重合体,
(4) 実験15で得た共重合体, (5) 実験16で得た共重合体。



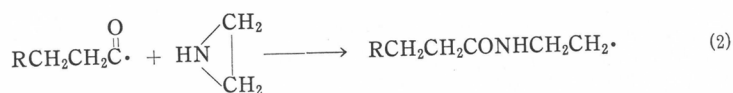
第8図 添加CO量と共重合体の組成ならびに融点との関係

(○), EI 1.84g, C₂H₄ 1.2g ; (●), EI 4.6g, C₂H₄ 3.0g ; モノマーモル比, EI/C₂H₄ = 1

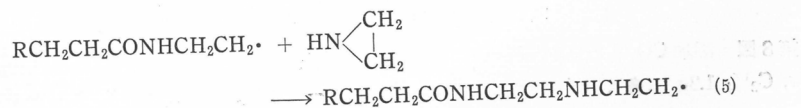
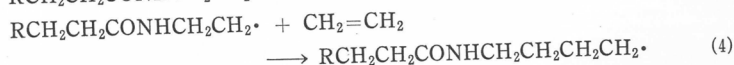
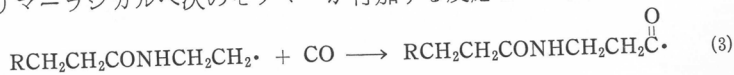


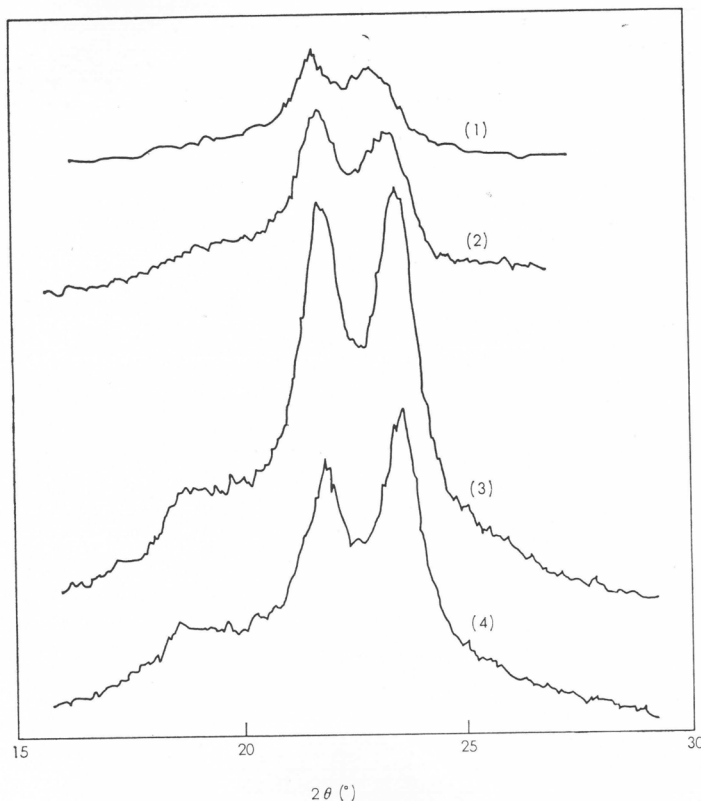
第9図 赤外線スペクトル

- (1) 実験10で得た共重合体, (2) 実験17で得た共重合体, (3) 実験18で得た共重合体,
(4) 実験19で得た共重合体.



すでに述べたように、得られる共重合体中にポリケトン構造が存在しないので、カルボニルラジカルへのエチレンの反応は起こらないと思われる。したがって生長反応(1)で生成したポリマーラジカルへ次のモノマーが付加する反応として次の3種の反応が考えられる。





第10図 X線回折図

- (1) 実験10で得た共重合体, (2) 実験17で得た共重合体, (3) 実験18で得た共重合体,
(4) 実験19で得た共重合体.

共重合体の主構造がナイロン3であることは反応(1)および(2)が交互に起こることを意味している。また共重合体中のナイロン5または7等の高級ナイロン構造の含量がモノマー中のエチレン含量に依存しているという実験事実は、反応(4)の反応速度がモノマーエチレン量を増すと増大することを意味している。また共重合体中の高級ナイロン構造の量がナイロン3の量よりもはるかに少ないという事実から、反応(4)が反応(3)よりもはるかに遅いという結論を導くことができる。モノマー中のCO量あるいはモノマー混合物の全仕込量の減少は第2図および第8図に示したように、共重合体中のEI/COモル比の増加をもたらした。このことはまた、ポリアミン単位を生成する反応(5)も副反応としてわずかながら起こることを意味している。

4. 結 言

エチレン存在下の一酸化炭素とエチレンイミンのラジカル共重合反応を定量的に研究した。 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリルを開始剤とする一酸化炭素とエチレンイミンとの共重合はほとんど起こらなかった。しかしながらこれに少量のエチレンを添加すると著しく収量が増し、結晶性の粉末状ポリ- β -アラニン(ナイロン3)が得られた。さらに添加エチレン量を増すと、ナイロン3構造を主構造とし、ナイロン5またはさらに炭素数の偶数個多い高級ナイロン構造を含み、ケトン構造を含まない結晶性ポリアミドが得られた。一定組成のモノマー混合物の全仕込量を増すと、ポリマー収率ならびに生成共重合体中のナイロン3構造の含有量が増加した。同様にモノ

マー中の一酸化炭素量を増すと、ポリマー収率とナイロン3構造の含有量が増大した。しかしモノマー中のエチレン量を増すと、同様にポリマー収率は増加したがナイロン5および7のごとき高級ナイロン構造の量が増加した。これらの実験事実からエチレンは生長反応よりもむしろ開始反応に大きく寄与しているものと結論した。

文 献

- 1) T. Kagiya, S. Narisawa, T. Ichida, K. Fukui, H. Yokota, M. Kondo, *J. Polymer Sci., A-1*, **4**, 293 (1966)
- 2) T. Kagiya, S. Narisawa, T. Ichida, K. Fukui, H. Yokota, *J. Polymer Sci., A-1*, **4**, 2171 (1966)
- 3) 鍵谷 勤, 成沢静夫, 市田泰三, 太田尚宏, 福井謙一, 工化, **69**, 2220 (1966)
- 4) 鍵谷 勤, 市田泰三, 丸田 勲, 福井謙一, 第12回高分子研究発表会(神戸, 1966)発表;*J. Polymer Sci., A-1*, **5**, 1645 (1967)
- 5) M. M. Brubaker, D. D. Coffman, H. H. Hoehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1509 (1952)

VII. アゾビスイソブチロニトリルあるいは γ 線による エチレンイミンと一酸化炭素の交互共重合反応 におよぼすオレフィン添加の影響

1. 緒 言

最近、一酸化炭素とエチレンイミンが交互共重合して結晶性固体のポリ- β -アラニンを生成することが報告された¹⁾。さらに前報²⁾において、エチレン存在下で一酸化炭素とエチレンイミンは γ 線共重合し、 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CO---}$ ならびに $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO---}$ 単位を含む非結晶性ポリマーを生成することを見出した。

一酸化炭素とエチレンイミンの共重合を研究している際に、共重合はほとんどアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) によっては開始されないが、この系にオレフィンを添加すると結晶性ポリアミドが得られることが発見された。

本報では AIBN あるいは γ 線照射による一酸化炭素とエチレンイミンの共重合におよぼす種々のオレフィン添加の影響について研究した結果を報告する。

2. 実 験 の 部

2.1 試薬および操作

エチレンイミンは市販品を苛性カリで乾燥した後、水素化ナトリウムで乾燥して精留 (bp. 55.5 $^{\circ}$ C $\sim$ 56 $^{\circ}$ C) したものをを用いた。エチレン (純度99.9%, 酸素含有量 5 ppm 以下), プロピレン (純度99%), イソブチレン (純度99%) および一酸化炭素 (純度99.2%) は市販品を用いた。ペンテン-1およびドデセン-1はそれぞれ 30 $\sim$ 31 $^{\circ}$ C および 96 $\sim$ 97 $^{\circ}$ C/15mmHg 留分を用いた。 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は市販品を用いた。

AIBN による重合は次のようにして行なった。一定量のエチレンイミンと AIBN を 30ml 容積のステンレススチール製オートクレーブに仕込んだ後に液体窒素で冷却しながら二度脱気操作を行なった。その後一定量の一酸化炭素とオレフィンを仕込んだ。この反応容器を油浴中に静置して反応させた。反応終了後、容器を開いて未反応モノマーをパージした。生成物はジエチルエーテルで洗滌後に減圧乾燥された。

γ 線照射による実験においては、AIBN に関することがらを除いたほかは、上述の方法と同じである。照射は、静置状態で、 ^{60}Co (5000c) の γ 線により行なった。反応終了後、生成物は上述の方法で処理した。

2.2 共重合体の化学分析

共重合体の組成は元素分析の炭素、水素、窒素含量より求めた。共重合体の構造を決定するために、共重合体を加水分解してその生成物を次のようにしてペーパークロマトグラフ分析を行なった。封管中で共重合体を 6N-HCl にて 110 $^{\circ}$ C, 20時間加熱して加水分解を行なった。加水分解生成物は通常の一次元上昇法クロマトグラフにより市販 β -アラニン、 δ -アミノバレリアン酸およびエチルアミンと比較した³⁾。両試料は東洋濾紙製 No. 50 クロマトグラフ用濾紙を用い、展開溶媒としてはn-ブタノール-永酢酸-水 (4:1:5) を用いた。両スポットはニンヒドリンのn-ブタノール溶液にて発色させた。

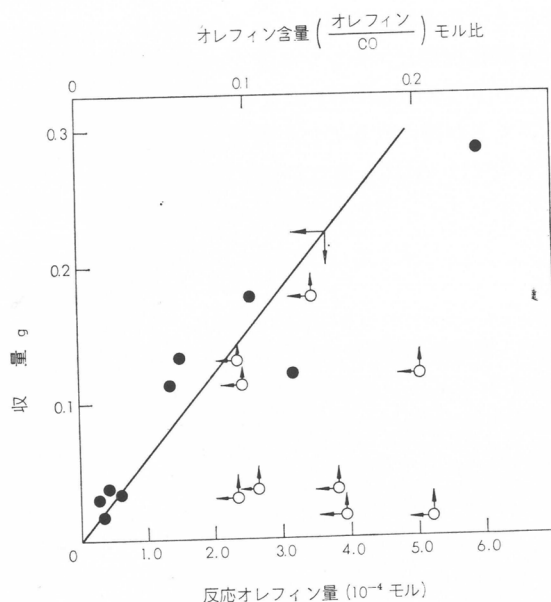
2.3 共重合体の物理分析

共重合体の融点は窒素置換をした封管中で、柳本融点測定装置により肉眼で観測した。赤外線スペクトル臭化カリウム錠剤法によって島津赤外線分光器 IR-27 により食塩プリズムを用いて測定した。X線回折図は島津X線回折装置 GX-3B を用い Ni-フィルターを通した $\text{CuK}\alpha$ 線により測定した。NMRスペクトルは日本電子高分解能スペクトロメーター 4H-100 を用い、蟻酸溶液中でテトラメチルシランを標準として 100Mc/sec で測定した。

3. 実験結果およびその考察

3.1 アゾビスイソブチロニトリル開始による共重合反応

オレフィン存在における一酸化炭素とエチレンイミンの共重合の結果を第1表に示す。オレフィンを添加しない場合(実験 No. 1)にはほとんど共重合体は得られなかった。第1図に共重合体収量と反応オレフィンおよびオレフィン含量の関係を示すが、これより、収量はオレフィン含量に無関係であることおよび、反応オレフィン量の増加とともに増加していることがわかる。これらの結果および生成ポリマーが主としてナイロン3単位から成っているという事実は、この共重合反応系においては、オレフィンが主として開始剤として作用していることを示している。開始反応が気相で進行するものとする、開始反応速度は気相におけるオレフィン濃度とともに増加し、それは共重合体の収量の増加をもたらす。共重合体の融点は約 $280^{\circ}\sim 312^{\circ}\text{C}$ で共重合体中のオレフィン含量にともなって低下する。



第1図 共重合体収量と反応オレフィン量(●)およびオレフィン含量(○) (AIBN)

3.2 γ 線による共重合反応

オレフィン存在における γ 線照射による一酸化炭素とエチレンイミンの共重合の結果を第2表に示す。オレフィンを添加しない場合にも共重合体は得られるが、オレフィンを添加すると著しく収量が増加する。AIBNを用いた場合と同じように、共重合体の収量はオレフィン含量に依存しないが、第2図に示すように反応オレフィン量の増加にともなって増加する。オレフィンを添加した場合のこれらの結果は、オレフィンの放射線分解生成物もまた開始剤として作用していることを示している。

3.3 共重合体の赤外線スペクトル

得られた共重合体の赤外線スペクトルを第3図および第4図に示す。共重合体はすべて 3300 , 3080 および 1540cm^{-1} に第2アミドの特性吸収を示している。 γ 線照射による一酸化炭素-エチレンイミン-エチレンの系を除いては、 1700cm^{-1} のケトンに帰属される吸収は認められない。

3.4 共重合体のX線回折図

共重合体のX線回折図を第5図および第6図に示す。第6図の(2)に示した多量のエチレンを含む共重合体の場合を除いて他の共重合体は、すべて結晶性であることが図より明らかである。結

第1表 アゾビスイソブチロニトリルによるエチレンイミンと一酸化炭素との共重合におよぼすオレフィン添加の影響

実験 番号	仕込みオレフィン g	(オレフィン) C ₂ H ₅ N モル比	収 量 g	融 点 ℃	共重合体組成			元 素 分 析 値		
					モル比			C, %	H, %	N, %
					C ₂ H ₅ N	CO	オレ フィン			
1			0.004	304-312						
2	エチレン 0.75	0.25	0.173	300-306	1.23	1.0	0.13	50.85	8.07	19.55
3	エチレン 3.0	1.0	0.283	294-297	1.21	1.0	0.18	51.74	8.11	19.35
4	プロピレン 1.14	0.25	0.133	290-297	1.13	1.0	0.09	50.91	7.91	18.99
5	プロピレン 4.5	1.0	0.120	280-290	1.09	1.0	0.20	53.38	8.20	17.64
6	イソブチレン 1.5	0.25	0.111	297-310	1.12	1.0	0.09	52.44	7.96	18.89
7	イソブチレン 6.0	1.0	0.015	305-312	1.14	1.0	0.20	52.68	8.52	17.15
8	ペンテン-1 1.9	0.25	0.035	290-303	1.15	1.0	0.15	53.29	8.40	17.86
9	ペンテン-1 7.5	1.0	0.017	280-290	0.96	1.0	0.15	53.32	8.18	16.10
10	ドデセン-1 1.8	0.1	0.030	290-300	1.12	1.0	0.09	56.17	8.64	16.91
11	ドデセン-1 7.2	0.4	0.036	295-305	1.10	1.0	0.10	56.24	8.85	15.97

共重合条件

内容積 30ml オートクレーブ使用

エチレンイミン 4.6g 一酸化炭素 3.0g AIBN 90mg

温度 60±2℃

時間 5hr

第2表 γ線照射によるエチレンイミンと一酸化炭素との共重合におよぼすオレフィン添加の影響

実験 番号	仕込みオレフィン g	(オレフィン) C ₂ H ₅ N モル比	収 量 g	融 点 ℃	共 重 合 体 組 成			元 素 分 析 値		
					モル比			C, %	H, %	N, %
					C ₂ H ₅ N	CO	オレ フィン			
1		0	0.449	305-317	1.25	1.0		48.35	7.86	20.23
2	エチレン 3.5	1.0	1.212	325-335	1.35	1.0	0.48	54.38	8.91	18.36
3	プロピレン 4.5	1.0	1.417	300-306	1.03	1.0	0.10	52.14	7.67	18.65
4	イソブチレン 6.5	1.1	0.635	285-296	1.07	1.0	0.10	51.61	7.83	18.16
5	ペンテン-1 7.5	1.0	0.721	295-320	1.26	1.0	0.06	52.34	8.54	18.21
6	ドデセン-1 7.2	0.4	0.817	300-320	1.36	1.0	0.10	55.84	9.97	17.57

共重合条件

内容積 30ml オートクレーブ使用

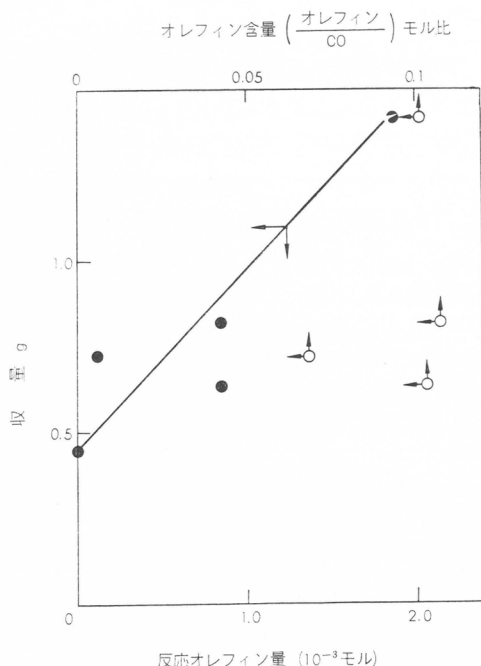
エチレンイミン 4.6g 一酸化炭素 3.0g 温度 12±1℃

照射線量率 4.0×10⁶rad/hr 全照射線量 1.88×10⁷rad

晶性の定量的検討は行なっていないが、結晶性に相当する相対的な半値巾の比較の結果から、結晶性はオレフィン含量の増加にともなって減少していることが明らかである。

3.5 共重合体の核磁気共鳴スペクトル

共重合体とアクリルアミドの水素移動重合によって得られたポリ-β-アラニンの NMR スペクトルは、第7図に示したようにほとんど一致した。それぞれ $\tau=7.35$ (-CH₂CO-), 6.35 (-NCH₂-) および 2.20 (-CONH-) に主なる三本の吸収を示す。モル比 -CH₂CO-/-NCH₂-/-CONH- をそれぞれの吸収ピーク面積比より求めると、ほぼ 2:2:1 となりポリ-β-アラニン構造体と一致する。

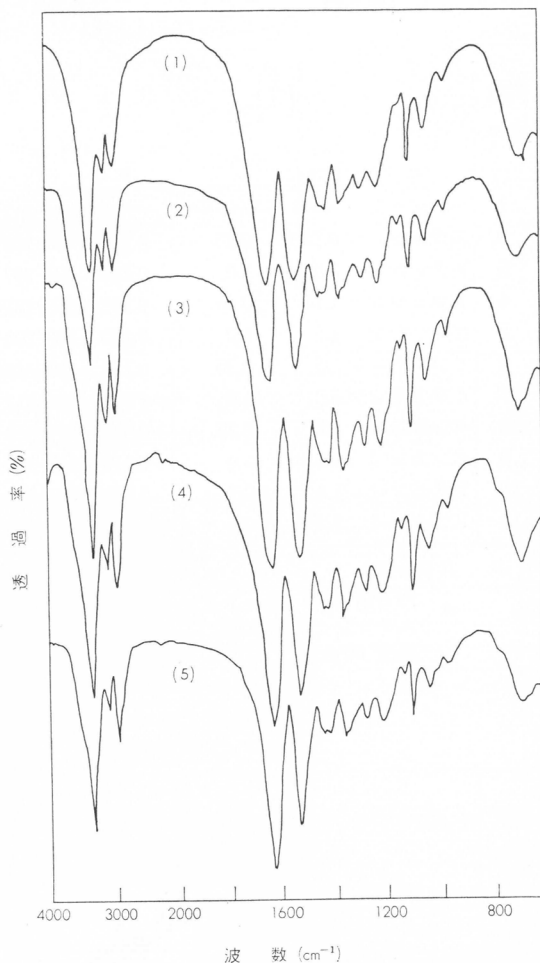


第2図 共重合体収量と反応オレフィン量(●)
およびオレフィン含量(O) (7線)

3.5 共重合体のペーパー クロマトグラム

共重合体の加水分解生成物のペーパー クロマトグラムを第8図に示す。 γ 線照射による一酸化炭素とエチレンイミンの共重合体の加水分解生成物は唯一つのスポットを示したにすぎないが, その他のものにおいてはそれぞれに3スポットが認められた。最初のスポットの R_f 値は0.26-0.30で市販 β -アラニンのそれと一致した。第2番目のスポットの R_f 値は0.41-0.45でエチルアミ

ンおよび δ -アミノバレリアン酸のそれと一致した。このスポットは一酸化炭素-エチレンイミン-エチレンの系で得られた共重合体の場合を除いては, 加水分解生成物をアルカリ性にして100°Cで数分加熱した後に上述の方法でクロマトグラフィーすると消失する。一酸化炭素-エチレンイミン-エチレン系の場合, この2番目のスポットは完全には消えないが, その濃度が小さくなる。このことは一酸化炭素-エチレンイミン-エチレン系(第8図の2および7)においては, 加水分解物中にエチルアミンと δ -アミノバレリアン酸が存在していることを示している。また他の一酸化炭素-エチレンイミン- α -オレフィン系共重合体の場合における第2番目のスポットは, 加水分解生成物中にエチルアミンが存在していることを示している。第3番目のスポットの R_f 値は添加オレフィンの炭素数の増加にともなって増加していることから, このスポットは δ -アミノバレリアン酸同族体と考えられる。得られた結果から, 生成共重合体はナイロン3 $-CH_2CH_2NHCO-$



第3図 共重合体の赤外線スペクトル (AIBN)

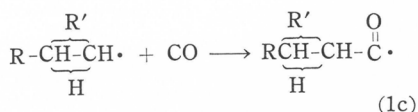
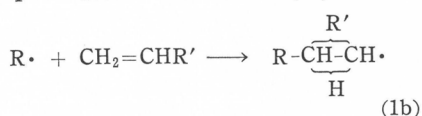
- (1) 一酸化炭素-エチレンイミン-エチレン
- (2) 一酸化炭素-エチレンイミン-プロピレン
- (3) 一酸化炭素-エチレンイミン-イソブチレン
- (4) 一酸化炭素-エチレンイミン-ペンテン-1
- (5) 一酸化炭素-エチレンイミン-ドデセン-1

ならびにナイロン 5 $\text{—}\left[\text{CH}(\text{R}')\text{—CH}_2\text{—NHCO}\right]_n\text{—}$ 単位から成っていることが結論される。

3.6 オレフィン存在における一酸化炭素とエチレンイミンの共重合機構

3.6.1 アゾビスイソブチロニトリルによる開始反応の機構

上に記したように、一酸化炭素とエチレンイミンは AIBN によっては、ほとんど共重合しない。しかしオレフィンの存在下においては結晶性共重合体が得られた。このことは AIBN による共重合反応の開始反応が二つの素反応から成っていることを示すものである。すなわち AIBN の分解によって生成したラジカル $\text{R}\cdot$ とオレフィンとの反応および反応 1b で生成したラジカルと一酸化炭素との反応で開始ラジカル $\text{R}\text{—}\left[\text{CH}(\text{R}')\text{—CH}(\text{O})\right]_n\cdot$ を生成する反応である。



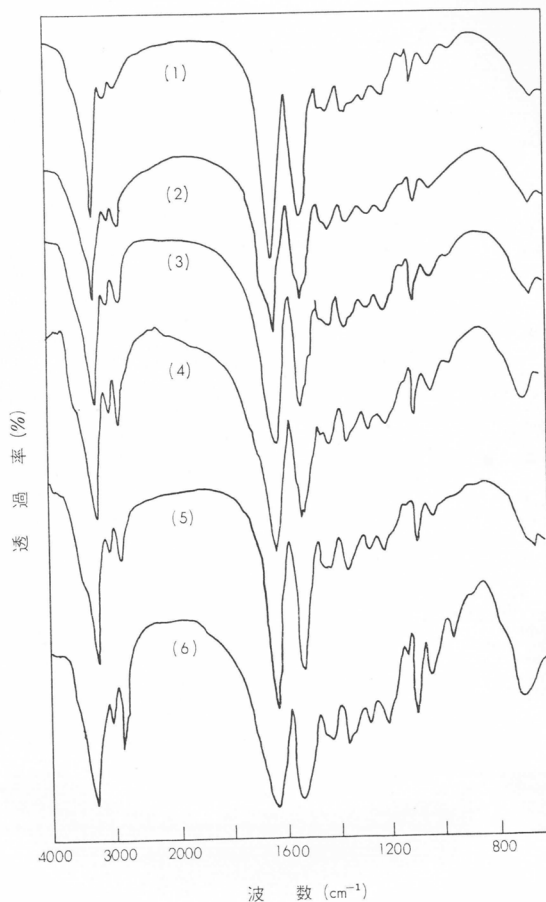
3.6.2 γ 線照射による開始反応の機構

上に述べたように、一酸化炭素とエチレンイミンは γ 線によりオレフィンが存在しない時も共重合する。また一酸化炭素はオレフィンと共重合する^{4)~8)}が、エチレンイミンとは共重合しない。これらの結果から γ 線開始による開始反応は(2)式に示すようにエチレンイミンおよびオレフィンの放射線分解によって生成したラジカルと一酸化炭素との反応によるカルボニルラジカル生成反応と考えられる。



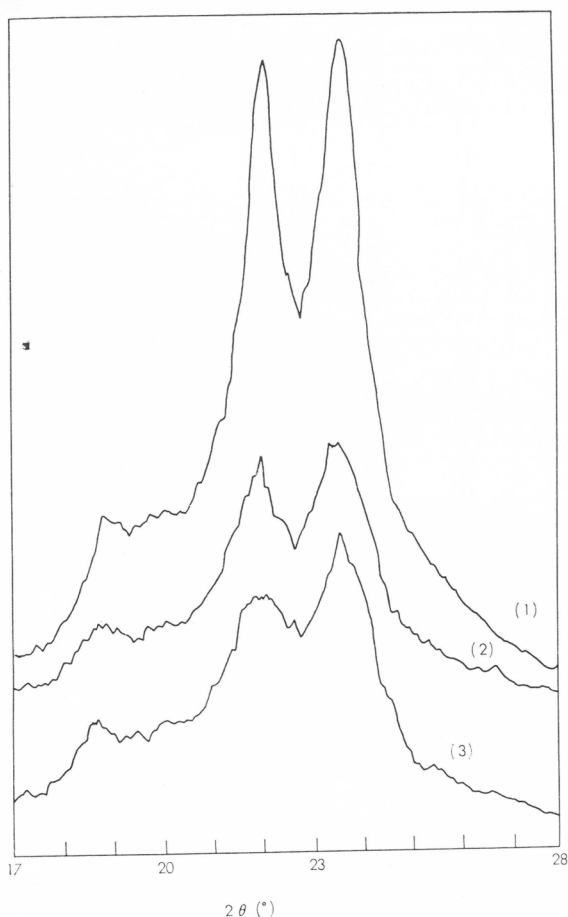
3.6.3 生長反応機構

AIBN によって得られた共重合体の主構造と γ 線照射によって得られたもののそれはポリ- β -



第4図 共重合体の赤外線スペクトル (γ 線)

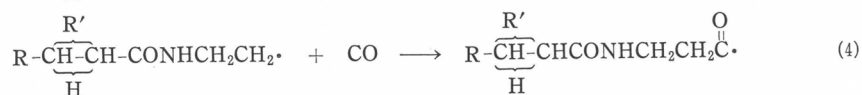
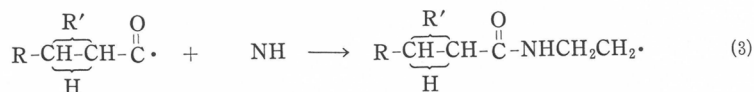
- (1) 一酸化炭素-エチレンイミン
- (2) 一酸化炭素-エチレンイミン-エチレン
- (3) 一酸化炭素-エチレンイミン-プロピレン
- (4) 一酸化炭素-エチレンイミン-イソブチレン
- (5) 一酸化炭素-エチレンイミン-ペンテン-1
- (6) 一酸化炭素-エチレンイミン-ドデセン-1



第5図 共重合体のX線回折図 (AIBN)

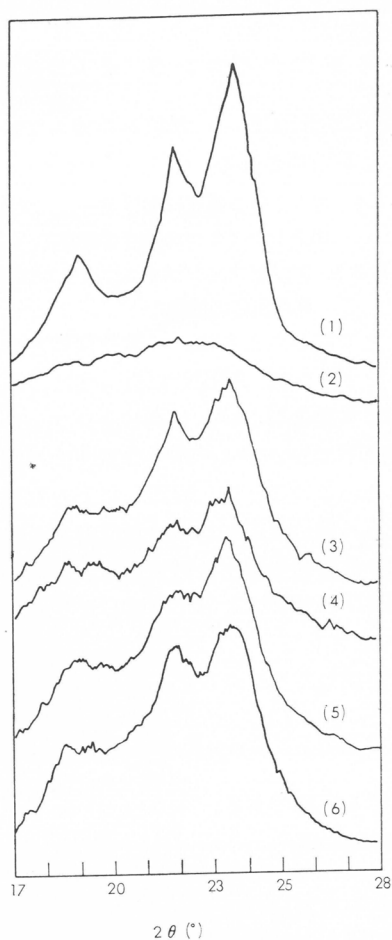
- (1) 一酸化炭素-エチレンイミン-エチレン
 (2) 一酸化炭素-エチレンイミン-プロピレン
 (3) 一酸化炭素-エチレンイミン-イソブチレン

アラニンであったので、両系における生長反応は同一であると考えた。カルボニルラジカルは非常に求電子性であるので、強い求核性のエチレンイミンのカルボニルラジカルに対する付加がほとんど独占的におこるものと考えられる。従って主な成長反応は(3)および(4)式で示されるものと考えられる。



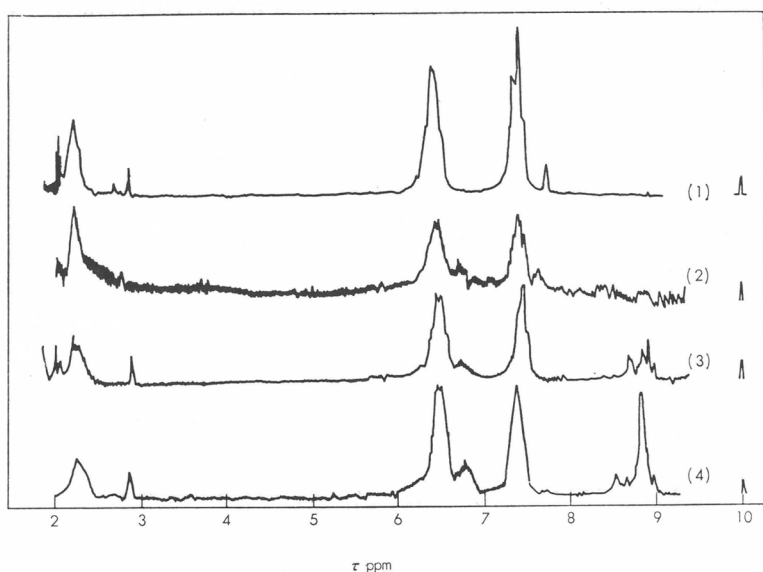
2つの反応(3)および(4)が交互に起るとナイロン3構造の生成物を与える。

一酸化炭素-エチレンイミン-エチレンのγ線照射による系における成長反応に対しては、この系においてポリケトンの生成が認められることからエチレンの励起過程⁹⁾ (5)および(6)が考えられ



第6図 共重合体のX線回折図 (γ線)

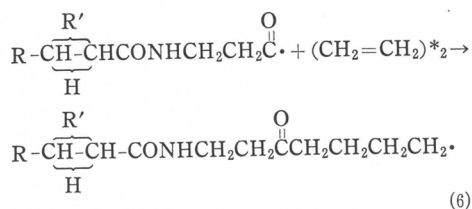
- (1) 一酸化炭素-エチレンイミン
 (2) 一酸化炭素-エチレンイミン-エチレン
 (3) 一酸化炭素-エチレンイミン-プロピレン
 (4) 一酸化炭素-エチレンイミン-イソブチレン
 (5) 一酸化炭素-エチレンイミン-ペンテン-1
 (6) 一酸化炭素-エチレンイミン-ドデセン-1



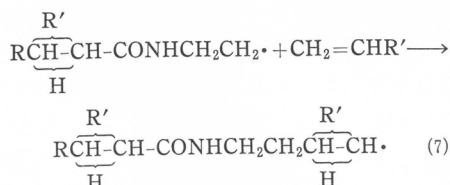
第7図 共重合体および関連物質の NMR スペクトル

- (1) アクリルアミドの水素移動重合によるポリ-β-アラニン
- (2) 一酸化炭素-エチレンイミン-エチレン共重合体 (r線)
- (3) 一酸化炭素-エチレンイミン-プロピレン共重合体 (AIBN)
- (4) 一酸化炭素-エチレンイミン-イソブチレン共重合体 (r線)

る。

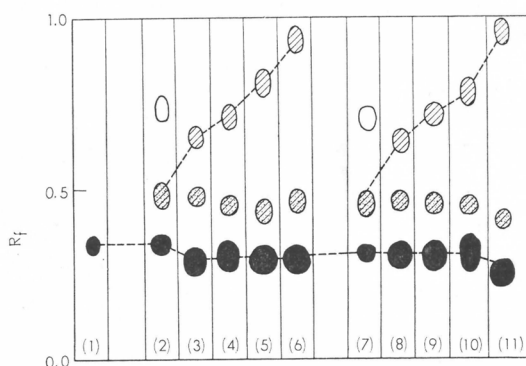


融点の変化, X線回折図の変化およびペーパークロマト分析の結果より, ナイロン5-構造の共重合体が生成していると結論した。従って反応(7)が他の遅い速度の成長反応と考えられる。



3.6.4 連鎖移動反応機構

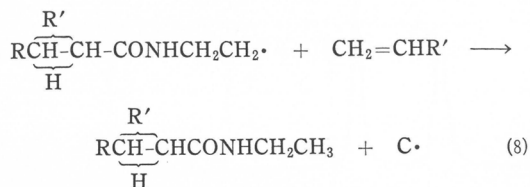
オレフィン存在下において得られた共重合体の加水分解生成物中にエチルアミンが認められたことから, 共重合体中に



第8図 共重合体の加水分解生成物のペーパークロマトグラム

- (1) 一酸化炭素-エチレンイミン (r線)
- (2) 一酸化炭素-エチレンイミン-エチレン (AIBN)
- (3) 一酸化炭素-エチレンイミン-プロピレン (AIBN)
- (4) 一酸化炭素-エチレンイミン-イソブチレン (AIBN)
- (5) 一酸化炭素-エチレンイミン-ペンテン-1 (AIBN)
- (6) 一酸化炭素-エチレンイミン-ドデセン-1 (AIBN)
- (7) 一酸化炭素-エチレンイミン-エチレン (r線)
- (8) 一酸化炭素-エチレンイミン-プロピレン (r線)
- (9) 一酸化炭素-エチレンイミン-イソブチレン (r線)
- (10) 一酸化炭素-エチレンイミン-ペンテン-1 (r線)
- (11) 一酸化炭素-エチレンイミン-ドデセン-1 (r線)

はN-エチルアミド基が存在するものと考えた。このことより連鎖移動反応(8)を考えた。



反応(3)で生成したラジカルがオレフィンより水素を引抜き、連鎖移動ラジカル(C $\cdot$)とN-エチルアミド基を共重合体末端に生成する。

結

論

以上、カルボニル化合物と含窒素化合物との反応によるポリアミド類の新合成法として、アジリジン誘導体と環状エステル、環状イミド、あるいは一酸化炭素などのカルボニル化合物との共重合反応について得られた結果を報告した。その結果、いずれも交互共重合が起こり、新しいポリアミドが生成することが確かめられた。

これらのポリアミド合成法は全く新しいものであって、この方法によって、ナイロン24あるいは一酸化炭素を原料とするナイロン3合成法が確立された。なお、カルボニル化合物と含窒素化合物との反応の研究の発展として、新しい重付加あるいは重縮合反応による新規な規則性コポリアミドの合成法が開発されたが、このことに関しては次の機会に報告する。

文

献

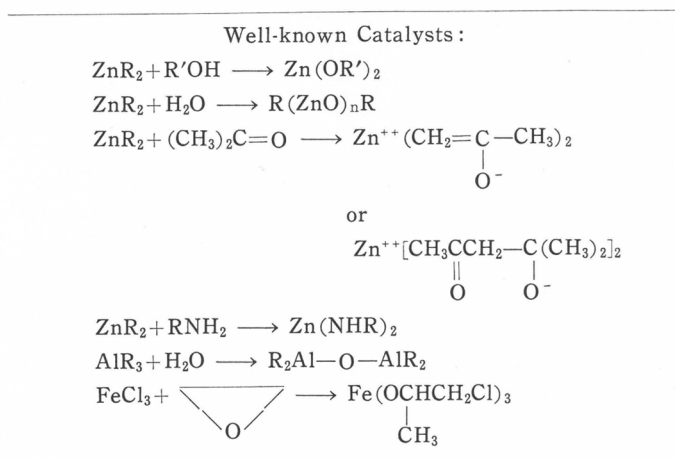
- 1) T. Kagiya, S. Narisawa, T. Ichida, K. Fukui, H. Yokota, M. Kondo, *J. Polymer Sci.*, A-1, **4**, 293 (1966)
- 2) T. Kagiya, S. Narisawa, T. Ichida, K. Fukui, H. Yokota, *J. Polymer Sci.*, A-1, **4**, 2171 (1966)
- 3) 柴田村治“ペーパークロマトグラフ法の実際”(1957) 共立出版
- 4) R. Roberts, S. J. Skinner, *Brit. Pat.*, 778, 225 (1957)
- 5) Y. Chatani, T. Takizawa, S. Murahashi, Y. Sakata, Y. Nishimura, *J. Polymer Sci.*, **55**, 811 (1961)
- 6) P. Colombo, M. Steinberg, J. Fontana, *J. Polymer Sci.*, B1, 447 (1963)
- 7) Ye. Ye. Braudo, A. I. Dintses, *Petrol. Chem. USSR*, **4**, 19 (1965)
- 8) 浜ノ上, 田畑, 祖父江, *工化*, **68**, 700 (1965)
- 9) S. Machi, M. Hagiwara, M. Gotoda, T. Kagiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 675 (1966)

アルキレンオキシドの新しい重合触媒

古 川 淳 二*

エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドの高重合はアルキル亜鉛—活性水素化合物系触媒の発見により急速に進歩した。すなわちジエチル亜鉛に当量の水¹⁾、アルコール²⁾を加えた系が当研究室で発見され、さらにアミン³⁾やアセトン⁴⁾を助触媒とする系が報告された。これらの系は第1表に示すように一般に助触媒である活性水素化合物はジエチル亜鉛と反応し、それぞれ酸化亜鉛誘導体、亜鉛アルコキシド、亜鉛アミドになっている。アセトンもジアセトンアルコールに縮合し、このとき生ずる水やアルコールが、活性水素化合物として働いているようである。

第 1 表



しかしこれらの触媒系では触媒生成反応のコントロールが難しい欠点があり、触媒の活性は不安定であるのが欠点である。すなわち、活性水素化合物とジエチル亜鉛との反応が不充分であると未反応の水やジエチル亜鉛が残り、これが重合の連鎖移動や停止に働き低重合度ポリマーしか得られない。また、触媒の熟成が行過ぎると活性が著しく低下する。この理由はなお充分には明らかになっていないが、このため重合の進行とともに触媒活性が低下する老化現象がある（その後の研究で、未反応の過剰のジエチル亜鉛は重合度を著しく低下させることと、活性触媒は少量のエチル亜鉛結合をもっていることが必要であることが判った。このエチル—亜鉛結合は亜鉛—酸素結合とある一定比率を保ち、両者が錯体状態で存在していることが判った）。ともかく触媒の調製や、触媒活性の保持の点ではこれらの触媒系は問題点が多い。この報文では、さらに安定性の高い触媒系をつくる目的でいわゆる活性水素化合物以外の助触媒としてルイス塩基化合物や、ニトロソ化合物を用いた研究、活性水素化合物触媒系の触媒種の研究などを中心に述べられている。

* 京都大学工学部合成化学教室

1. ジエチル亜鉛-ルイス塩基系触媒⁵⁾

ジアルキル亜鉛の助触媒としてジメチルスルホキシド (DMSO) がよいことが見出された。すなわちジエチル亜鉛と 1~2 モルの DMSO を混ぜ 110°C で数時間加熱すると、極めて高い活性の重合触媒が得られる。第 2 表はエチレンオキシド (EO) およびプロピレンオキシド (PO) の重合結果である。この結果ではポリマーの重合度(極限粘度 $[\eta]$ dl/g で表わす) がジアルキル亜鉛-活性水素化合物の場合に比べ著しく高いことが判る。すなわち後者では $[\eta] = 2 \sim 3$ dl/g であるのに対し、この系の触媒では 10~20dl/g にも達している。

第 2 表

Polymerization of alkylene oxides by the diethylzinc-DMSO system

Alkylene oxide (mole/l)	DMSO/Et ₂ Zn (mole ratio)	Et ₂ Zn (mole %)	Time (hrs)	Conv. (%)	[η] (dl/g)
PO 7.15	1.0	0.1	40	77	9.6
PO 7.15	1.0	0.2	40	100	12.6
PO 13.83	1.0	0.01	240	44	3.7
PO 13.82	2.0	0.2	40	100	10.2
PO 13.82	2.0	0.02	287	50	8.5
EO 6.67	1.0	0.1	20	88	5.6
EO 8.33	1.0	0.1	4	19	16.0
EO 8.33	1.0	0.1	7	39	20.2
EO 8.33	1.0	0.1	9	58	19.8
EO 8.33	1.0	0.05	5	35	5.3
EO 8.33	1.0	0.05	20	100	7.5
EO 8.33	1.0	0.025	48	31	3.2
EO 8.33	1.0	0.025	80	40	3.8
EO 8.33	1.0	0.01	126	21	5.1
EO 8.33	1.0	0.01	240	30	6.2
EO 6.67	2.0	1.0	15	68	22.7
EO 6.67	0.5	1.0	15	9	37.0

この触媒系の化学種については触媒が結晶で単離するに至らないので充分とは判らない。しかし特徴は触媒調製時には両成分の間に顕著な反応は見られないことである。調製時にはエタンガスは発生しないが、90°C で 2 時間、110°C で 10 時間熟成後触媒にメタノールを加えると定量的にエタンガスが発生する(第 3 表)。熟成後の触媒をトルエンに溶かして赤外スペクトルをとるとエチル-亜鉛の吸収 618 および 564 cm^{-1} は DMSO の添加により、少し低波数側にシフトしており、触媒を熟成するとさらにシフトが大きくなる(第 1 図)。一方、DMSO の赤外もジエチル亜鉛の添加および熟成により 1055, 955 cm^{-1} より低波数側にシフトしてゆく(第 2 図)。このことは熟成した触媒系ではジエチル亜鉛と DMSO がコンプレックスを形成しているものと推察される。ただ、DMSO とジエチル亜鉛の熟成温度をさらに高めると両方で反応が起る。また、実際の触媒系ではモノマーのアルキレンオキシドが存在しており、このときジエチル亜鉛と DMSO との間で何らかの反応が起るかも知れないが、重合が早いのでよくは判らない。しかしポリマーの末端構造を調べたところ、ジエチル亜鉛のエチル基により重合が開始していることが判ったので触媒の主役はジエチル亜鉛であろうと推察できる。すなわち、比較的分子量の小さいポリマー(分子量 1000)をつくり、その NMR をしらべた。第 3 図 A に示すように 8.7 τ と 9.1 τ のピークを示すが、

第 3 表

Gases evolved when the diethylzinc—DMSO system
was quenched by methanol—[A]

DMSO/Et ₂ Zn (mole ratio)	Et ₂ Zn (mole/l)	Catalyst system (ml)	Evolved (ml)	Gas (%)
0	1.000	0.500	23.77	—
1.0	0.932	0.536	23.60	99.3
2.0	0.874	0.572	23.68	99.6

The catalyst system was aged at 90°C for 2 hrs.

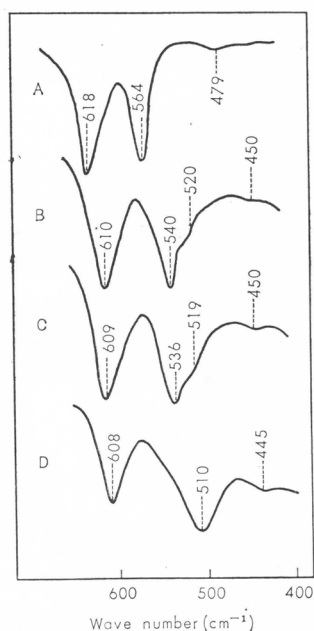
Toluene was used as the solvent.

—[B]

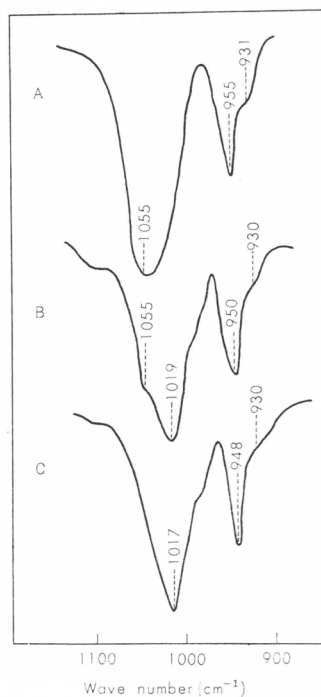
DMSO/Et ₂ Zn (mole ratio)	Et ₂ Zn (mole/l)	Catalyst system (ml)	Evolved (ml)	Gas (%)
0	1.000	0.500	24.68	—
1.0	0.932	0.536	24.32	98.5
2.0	0.874	0.572	24.60	99.8

The catalyst system was aged at 110°C for 10 hrs.

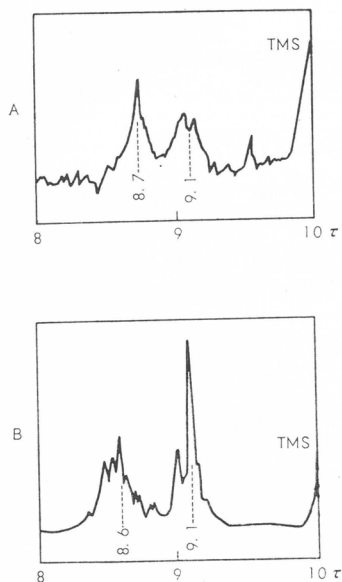
Toluene was used as the solvent.



第1図 A comparison of the IR spectrum of diethylzinc with those of diethylzinc—DMSO systems. Toluene was used as the solvent. DMSO/Diethylzinc=1/1. A, without DMSO; B, just after the mixing; C, after aging for 1 hr. at 80°C; D, after aging for 10 hr. at 110°C.



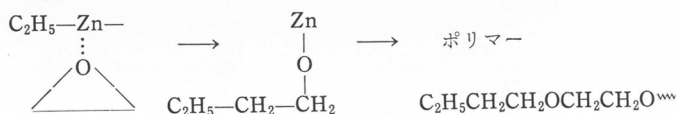
第2図 IR spectra of DMSO with or without diethylzinc. Toluene was used as the solvent. A, without diethylzinc; B, just after the mixing, DMSO/diethylzinc=1/1; C, after aging the mixture for 10 min at 110°C.



第3図 Proton magnetic resonance spectra of a polyethylene oxide (A) and diethylene glycol di-n-butyl ether (B).

The polymer was prepared by use of the diethylzinc—DMSO system in toluene.

これはジエチレングリコール—*n*-ブチルエーテルの吸収 B と一致しており、*n*-ブチルエーテルの相並んだ2つのメチレンのピークであると帰属される。もしエトキシのメチレンのピークなら 9.1 τ のピークはないからである。また、DMSO から生じた S をふくむグループは、全然ポリマーには導入されていない。これらの結果活性状態にあるエチル—亜鉛結合が重合を引き起したものと理解される。

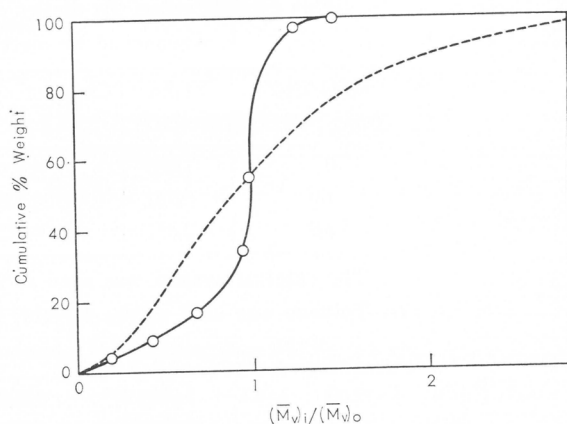


この触媒系で得たポリマーには、エーテル可溶の部分と不溶の2つの部分からなっている。前者は低分子の部分、後者は高重合度部分である。それらの分率および平均分子量は第4表の通りである。ここで分子量は低分子部分は蒸気圧測定法で、高分子部分は粘度法で調べたものである。

このように低分子部分をかなり含むにかかわらず、高分子部分の分子量分配を調べるとかなりシャープである(第4図)。このことは高分子部分と低分子部分とが同一触媒種より生じたとすると解釈ができない。高分子部分を与える触媒種は別に存在しているものと思われる。触媒1当量より生ずるポリマーの分子数(これを効率 f とする)はもし連鎖移動がなければつぎの式で与えられる。 f_1 と f_2 はそれぞれ低分子ポリマー(I)および高分子ポリマー(II)の生成触媒種の効率を示すものとする。

$$f_1 = \frac{\text{g of Polymer-I}}{\overline{M}_n \text{ of Polymer-I}} \times \frac{1}{2 \times (\text{mole of diethylzinc used})}$$

$$f_2 = \frac{\text{g of Polymer-II}}{\overline{M}_v \text{ of Polymer-II}} \times \frac{1}{2 \times (\text{mole of diethylzinc used})}$$



第4図 Reduced molecular weight distribution for the ether insoluble part of polyethylene oxide prepared by the diethylzinc—DMSO system. The dashed curve is the most probable distribution.

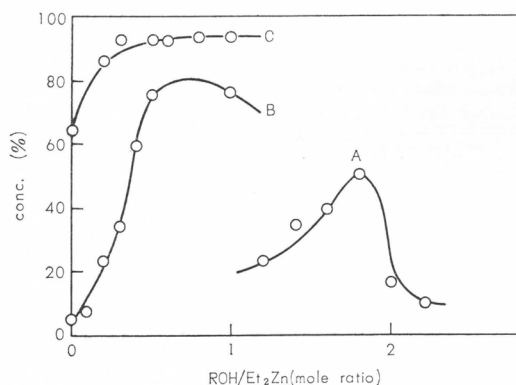
第 4 表

Efficiency of the catalyst in the polymerization of ethylene oxide
by the diethylzinc—DMSO system

Catalyst (mole%)	Time (hr)	Conv. (%)	Ether soluble polymer			Ether insoluble polymer		
			Fraction (%)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$f_1 \times 100$	Fraction (%)	$\bar{M}_v \times 10^{-5}$	$f_2 \times 100$
0.1	10	52	9	2.9	49	91	15.9	1
0.1	30	97	20	8.7	32	80	29.7	1
0.05	9	52	9	3.4	67	91	4.3	5
0.05	15	63	6	6.0	35	94	7.5	4

$\bar{M}_n$ および $\bar{M}_v$ は数平均および粘度平均分子量である。

その結果によると高分子ポリマー(Ⅱ)についての効率は1~5%で小さいが、それでも従来の活性水素化合物系触媒の0.01%~0.1%位に比べるとかなり大きくなっていることが判る。効率の小さい原因は大部分のジエチル亜鉛が無活性ではなく、残りが低分子ポリマーの生成触媒になっていることが判る。 f_1 と f_2 の和は50~70%に達するからである。ただこの計算では連鎖移動が少ないことを仮定しているが、この仮定は前記NMRの実験でエチル基による重合の開始が明らかになったことに基礎をおいている。



第5図 Polymerization of propylene oxide by the Et_2Zn -DMSO-MeOH system.

Polym'n. conditions: 70°C, 14hr. in toluene : PO, 0.1mole : solvent, 7ml. : Et_2Zn , 0.5 mole : DMSO/ Et_2Zn =1/1.

A : Without DMSO.

B : Et_2Zn -DMSO system was aged at 100°C for 10hr.

C : Et_2Zn -DMSO system was aged at 110°C for 15hr.

この触媒種の真の化学種が何であるかはまだ不明のことが多い。ジエチル亜鉛と DMSO とのコンプレックスが熟成後できており、そのエチル基で重合が開始されるが生長過程の真の触媒種ではそのエチル基の一つはポリマーのアルコキシドに変っているはずである。そこで、エチル基の一部を他のアルコールのアルコキシドで置換しておけば、開始反応がさらに早くなるのではないかと考えてアルコールを添加してみたところ、第5図の如く著しい活性の増進が見られた。ジエチル亜鉛にDMSOを加え、熟成後等モルのアルコールを加えた系はジエチル亜鉛-DMSO系、ジエチル亜鉛-アルコール系のいずれよりもすぐれた活性を示した。

この触媒系における DMSO は強いルイス塩基と考えられるので、

他のルイス塩基として、ホスフィン、アミン、エーテルの助触媒作用を調べてみた。その結果第5表に示すようにトリアルキルホスフィン、トリアルルホスフィンとジエチル亜鉛の混合物を70°Cで48時間熟成した系も同様に高い触媒活性を示し、得られたポリマーの重合度もかなり高い

第 5 表

Polymerization of propylene oxide by dialkylzinc—trialkylphosphine systems*

Trialkyl phosphine	R ₃ P/Et ₂ Zn (mole ratio)	Solvent	Conv. (%)	[η] (dl/g)
Et ₃ P	1.0	dioxane	64	10.6
Et ₃ P	0.4	toluene	94	
Et ₃ P	0.8	toluene	100	11.2
Et ₃ P	1.6	toluene	76	
(n-Bu) ₃ P	0.5	toluene	70	
(n-Bu) ₃ P	1.0	toluene	95	14.5
(C ₆ H ₅) ₃ P	1.0	dioxane	0	—

* Polymerization was carried out at 70°C for 48 hrs.

[Propylene oxide] = 7.15 mole/l.

Diethylzinc, 1 mole %.

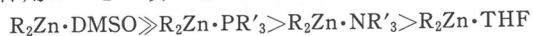
第 6 表 Polymerization of PO by the Et₂Zn-Et₃N system*¹

Et ₂ Zn (mole %)	Conv. (%)	[η] (dl/g)
5.0* ²	49	1.5
1.0* ²	9	0.65
5.0* ³	100	5.7
1.0* ³	14	2.3

*¹ Polym'n. was carried out in toluene solution at 70°C for 250 hr, [PO] = 7.15mole/l.*² The catalyst system is employed without aging.*³ The catalyst system is aged at 90°C for 10 hr prior to the polymerization.

ことが判った。

トリエチルアミンもやや劣るが助触媒作用を示す (第 6 表)。しかしテトラヒドロフラン (THF) はジエチル亜鉛とコンプレックスを形成するが、触媒活性は見られなかった。したがって助触媒作用はつぎの順となるが



この順序は助触媒の塩基性と同じ順序になっている。

2. ジエチル亜鉛—ニトロソ化合物系触媒⁵⁾

他の型の新触媒として N=O 二重結合をもつ化合物とジアルキル亜鉛の混合系を研究した。この系ではジアルキル亜鉛が N=O に付加して Zn-O, Zn-N の結合をもつ化合物になるものと考えたわけであるが、実際はエタンなどが多量に発生して、複雑な反応が起っている。しかし極めて高い活性の触媒系が多数得られた。第 7 表にそれを総括した。ニトロメタン、ニトロソベンゼン、N-ニトロソジフェニルアミン、N-ニトロソジメチルアミン、オキシアゾ化合物に対して 1 : 1 ~ 1 : 2 のジエチル亜鉛を加え、熟成した触媒であって重合活性は DMSO 系よりも高く、ポリマーの重合度は極限粘度で表わして 10~60dl/g にも達している。

第 7 表

Polymerization of alkylene oxides by Et_2Zn —Cocatalyst systems containing H—O bond*1

Alkylene oxid (mole/l)	Cocatalyst		Et_2Zn (mole %)	Time (hr)	Conv. (%)	$[\eta]^{\ast 2}$ (dl/g)
		(mole%)				
PO 3.70	CH_3NO_2	0.5	1.0	50	25	12.0
〃 〃	CH_3NO_2	0.6	1.0	50	43	20.7
〃 〃	CH_3NO_2	0.8	1.0	50	10	4.0
〃 〃	CH_3NO_2	0.5	1.0	120	90	28.0
〃 〃	CH_3NO_2	0.5	1.0	20	42	20.0*3
〃 〃	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	0.5	1.0	94	92	25.3
〃 〃	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$	0.75	1.0	360	49	5.4
〃 〃	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	0.5	1.0	36	10	11.2
〃 〃	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$	0.125	0.25	50	91	23.0
〃 〃	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N-N-O}$	0.5	1.0	193	28	12.7
〃 〃	$(\text{CH}_3)_2\text{H-N-O}$	0.5	1.0	193	13	9.6
〃 〃	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N(O)}=\text{NC}_6\text{H}_5$	1.0	1.0	16	78	13.3
EO 4.0	CH_3NO_2	0.5	1.0	21	68	37.5
〃 〃	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	0.5	1.0	21	76	27.1
〃 〃	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$	0.5	1.0	18	99	39.0
〃 〃	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$	0.5	1.0	193	100	59.0*4
〃 〃	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N(O)}=\text{NC}_6\text{H}_5$	0.25	0.25	24	77	44.4
〃 〃	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N(O)}=\text{NC}_6\text{H}_5$	0.1	0.1	26	15	41.5*4

*1 Polym'ns. were carried out at 70°C in toluene solution. The catalyst system were aged at 100°C for 0.5–1.5 hrs.

*2 Measured at 25°C in benzene for poly-PO and at 30°C in acetonitrile for poly-EO.

*3 The volatile component is removed in vacuo at room temperature

*4 Polymerization at 30°C

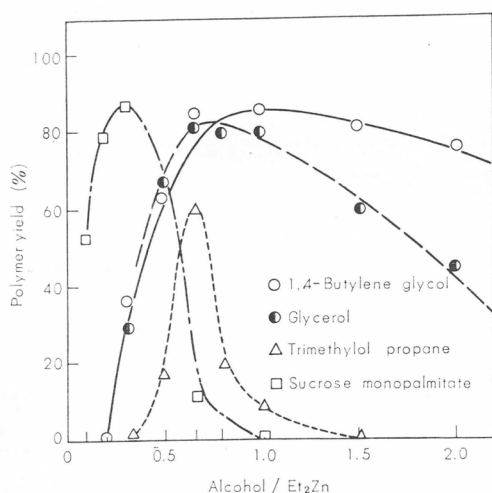
ジエチル亜鉛—ニトロメタン系触媒はその調製時理論量の37~50%のエタン，1%のエチレンを発生しており，このときニトロメタンは活性水素化合物と同様の働きをしていると思われる。この触媒の構造の研究は別の報告にゆずるが，大体ジエチル亜鉛—水系と似た触媒種となっているようである。

3. ジアルキル亜鉛—活性水素化合物系触媒

この系の触媒としてはジエチル亜鉛—水系触媒，ジエチル亜鉛—アルコール系触媒があるが，その活性は極めて高いが安定性に欠け，重合中でも活性の低下が著しい。ここではアルコールとして多価アルコールを用いた触媒系を研究し，安定性の極めて高い触媒系が得られた（ただ，最近多価アルコールを触媒を用いる特許が著者と独立に発表された⁶⁾）。ただ，ここではこの安定な触媒系を利用してその化学構造と活性の関係をかなり明らかにできたのでそれを付記したい⁷⁾。多価アルコールは第8表に示す如く，エチレングリコール，プロピレングリコール，ブチレングリコール，ピナコール，デセンジオールなどの2価アルコール，グリセリン，トリメチロールプロパン，ヘキサントリオールのような3価アルコール，ペンタエリスリトール，ソルビトール，砂糖およびそのエステル，ポリビニルアルコールなどの多価アルコール，ヒドロキノン，レゾルシン類，チオール類など多数のものが有効であることが判った。これらの多価アルコールの最適

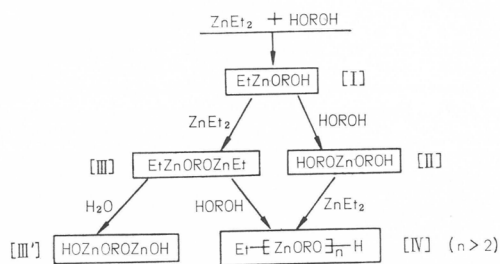
第8表 Et_2Zn -polyhydric Alcohol Catalyst for Ethylene Oxide polymerization

Alcohol	Conv. [%]	Alcohol	Conv. [%]
Ethylene glycol	100 3.9	Sucrose	13 4.9
1,3-propylene glycol	100 7.7	Sucrose monopalmitate	100 9.0
1,3-Butylene glycol	100 7.2	Sucrose dipalmitate	100 4.5
1,4-Butylene glycol	100 7.5	Polyvinylalcohol	42 8.2
Pinacol	0 —	Hydroquinone	64 3.2
1,10-Decane diol	2 —	tert-Butylhydroquinone	0 —
Glycerol	100 3.2	Resorcinol	72 3.0
Trimethylol propane	22 2.5	Ethylene dithiol	32 2.0
1,2,6-Hexane triol	11 2.6	Ethylene monothioglycol	28 2.0
Pentaerythrytol	9 1.8	Water	100 9.5
Sorbitol	19 3.0	Ethanol	15 2.2

第6図 Polymerization of propylene oxide by Et_2Zn -polyhydric alcohol.

モル比は第6図の如く、グリコールは0.8, グリセリン, トリメチロールプロパンの3価アルコールでは0.6くらい, 砂糖モノエステルでは0.3くらいとなる。大体OH基とZn-エチル結合の比が1:1より少し小さい所に当たるので, これは一価のアルコールの場合と似た触媒系と考えられる。

これらの触媒系は極めて安定で, 長時間熟成しても, また長時間重合に用いても活性の低下は非常に小さい。そこでこれらの触媒系の代表として1:1のジエチル亜鉛とエチレングリコールを反応させ, 得られる中間体[I]およびこれにさらに1モルのグリコールまたはジエチル亜鉛を反応させた[II]または[III]を得た。[II], [III]にそれぞれジエチル亜鉛またはグリコールを反応させると組成[IV]の反応物が得られる。また[III]に水を反応させると[III']が得られる。これらの反応物は充分熟成させると構造が第7図の如くなっていることを赤外スペクトルより確かめた。すなわち, $\text{CH}_2\text{-Zn}$ 結合を $610, 580\text{cm}^{-1}$, Zn-O 結合を $500\sim 520\text{cm}^{-1}$, O-H 結合を 3333cm^{-1} として, その有無を調べると第9表の如くになったからである。そこでこれらの反応物の触媒活

第7図 ZnEt_2 -glycol reaction product.

性を調べると第10表の如く、触媒を一旦乾燥すると活性が多少変わるが、活性の大きいのは[IV]であり、ついで[II]が弱い活性をもっている。これより活性の大きい[IV]はエチル—亜鉛結合とO—Zn—Oの結合をもっているが活性のない[I]、[III]および[III']はエチル—亜鉛結合かO—Zn—O結合のどちらか一方しかもっていないことが判る。[III]ではO—Zn—Oの代りにEtZn—Oが2つある点が異なっている。[II]はO—Zn—O結合があるがEt—Zn結合がない、結局その両者があると著しい活性を示すことが判った。

これに関連して、ジエチル亜鉛—水系の触媒についても詳細な研究を最近行なった⁸⁾。この触媒系はジエチル亜鉛と水との比が1:1よりやや水の少ないところに活性の極大があり、水量1:1を越えると急に活性がなくなる。触媒にはなお、エチル—亜鉛結合が残っていて、見かけの組成は $C_2H_5Zn(OZn)_2OC_2H_5$ くらいになることが知られている⁹⁾。触媒中にはO—Zn—O結合があるが、エチル—亜鉛結合が必要であるかどうかは不明であった。最近の研究では、反応生成物には未反応のジエチル亜鉛も含まれているので、これを低温凍結減圧乾燥で除いてもなお固定したエチル亜鉛結合があることが判った。その量は触媒製造時に発生するエタンガスと比例しており、Zn—O結合と $C_2H_5—Zn$ とが比例して存在していることが判る。その比は5:1くらいで前記ジエチル—亜鉛—グリコール触媒におけるZn—Oと $C_2H_5—Zn$ の比5:1と等しいのは興味がある。しかしこの比はジエチル亜鉛と水との仕込比で多少変わるので、Zn—Oと $C_2H_5—Zn$ とが一定の化合物として結合しているよりも、両結合が錯体として結合している可能性が強い。NMRで調べると触媒中の $C_2H_5—Zn$ 結合ではメチル基、メチレン基が $(C_2H_5)_2Zn$ のそれらより、それぞれ0.56 ppm, 0.84 ppmも低磁場側にシフトしており $C_2H_5—Zn$ 結合がZn—O結合と強くコンプレックスを形成しているように思われる。

前述のように仕込比が一定なら触媒熟成により生成するZn—O結合(ガス発生より推定)と固定する $C_2H_5—Zn$ 結合量が熟成の度合に無関係で一定であることより、錯体として存在の可能性が

第 10 表

A comparison of the Catalyst Activity of Et_2Zn —Glycol Reaction Product

Type	Structure estimated	Polymer yield (%)	
		Before drying	After drying
[I]	$EtZnOCH_2CH(CH_3)OH$	0	0
[II]	$HO(CH_2)_4OZnO(CH_2)_4OH$	25	25
[III]	$EtZnO(CH_2)_4OZnEt$	0	0
[III']	$HOZnO(CH_2)_4OZnOH$	0	0
[IV]	$Et[ZnO(CH_2)_4O]_nH$ n=3.74	100	6
	$Et[ZnO(CH_2)_2O]_nH$ n=2.60	100	35

第 9 表

Type	$\tau r(CH_2—Zn)$	$\nu(CH_2—Zn)$	$\nu(Zn—O)$	$\nu(OH)$
[I]	613 (s)	583 (w)	520 (m)	3333 (m)
[II]	—	—	ca.500 (s)	3333 (s)
[III]	610 (s)	580 (w)	513 (m)	—
[IV]	610 (s)	550 (w)	510 (w)	3333 (w)

強い。触媒活性を調べるとジエチル亜鉛と水との仕込比一定で熟成度の異なる触媒系では Zn-O 結合でも $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Zn}$ 結合でもどちらにも活性が比例するが、仕込比の異なった系で比較するとむしろ固定 $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Zn}$ 結合の方に比例する。このことは $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Zn}$ 結合がむしろ主活性種、 Zn-O 結合が助活性種として働いているように思われる。つぎに、調製触媒では特に凍結乾燥などを行わないので、熟成の程度によってはかなりの未反応のジエチル亜鉛が残存している。このような触媒系では著しく低重合度のポリマーが得られる。従って、普通の触媒系では低重合度ポリマーを与える触媒種と高重合度ポリマーを与える触媒種が混在している。この違いの一つは前者では過剰の未反応ジエチル亜鉛が関与している。熟成の不十分な触媒系を用いると、重合中に前者の触媒種から後者の触媒種へ変ってゆく可能性がある。

結 論

以上当研究室で開発した3つの触媒系についてのべた。すなわち、ジアルキル亜鉛—活性水素系、ジアルキル亜鉛—ルイス塩基系およびジアルキル亜鉛—ニトロソ化合物（またはニトロ化合物）系である。これらのいずれも共通していえることは触媒中に O-Zn-O 結合とアルキル亜鉛結合が存在しており、その両者が単なる混合物でなく錯体結合として結合しているものと思われる。金属酸化物とアルキル金属との組合せ、またはアクセプターとドナーとの組合せの一種ともいえよう。金属酸化物としては酸化亜鉛結合の他酸化アルミニウム、酸化マグネシウムなど用いられ、アルキル金属ではジアルキル亜鉛が最も良い。これらの場合ジアルキル亜鉛は酸化亜鉛結合を形成するとともに、一部は触媒中に固定して錯体としてエチル亜鉛結合が働いているようである。

文 献

- 1) 古川, 鶴田, 三枝, 坂田, *Makromol. Chem.*, **31**, 25(1959), 工化 **62**, 1269(1959),
- 2) 石森, 鶴田, *Makromol. Chem.*, **64**, 190(1963), 工化 **66**, 1477(1963).
- 3) Hill, F. N., J. T. Fitzpatrick, F. E. Baiey, 日特公告 4236 (1960, 4月25日).
- 4) K. T. Garty et al., *J. Polymer Sci.*, **A1**, 85(1963).
- 5) N. Kawabata, J. Furukawa, A. Kato, M. Nakaniwa, A. Kawasaki, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo-Kyoto, Sept.-Oct., 1966, Preprint I-213.
- 6) E. J. Vandenberg (to Hercules Powder Co.), Japanese Patent Announcement S39-19561(1964).
- 7) Y. Matsui, T. Hashimots, T. Saegusa, J. Furukawa, 工化 **69**, 1375(1966).
- 8) 中庭, 古川, 川端, 未発表.
- 9) 古川, 鶴田, 三枝, 坂田ら, *Makromol. Chem.*, **31**, 25(1959).

放射線イオン重合の開始種と生長反応の特徴

岡 村 誠三*・林 晃 一 郎*

1. 序

放射線照射によって誘起される重合反応がラジカル重合ばかりでなく、イオン重合も可能であることがわかって以来、その反応機構が研究され特に触媒イオン重合との相異に注目されて幾多の実験事実が明らかにされつつある。従来放射線ラジカル重合の特徴は開始段階にあり、生長反応以後の素反応は熱、光、触媒などによるラジカル重合のそれと何等の相異もないものとされて来た。放射線イオン重合でもその開始種はどんな形のものか、あるいは生長反応には触媒イオン重合と比べて何等の相異がないかどうかは重合機構としてばかりでなく、放射線化学の反応機構としても重要である。

放射線イオン重合は最初にイソブテンの低温放射線重合でその可能性が指摘された。その次にスチレンの低温溶液重合でも共重合実験結果から考えて、ハロゲン化炭化水素の様な溶剤を使用する場合には、カチオン重合が進行しているらしいことが推定された。溶剤にアミン類を使用しアニオン重合し易いアクリロニトリル等を低温で放射線溶液重合を行なうと、放射線アニオン重合が可能ともわかって来た。低温では放射線イオン化反応で生成する電子が安定に成って親カチオンの平均寿命が長く成って、カチオン重合の可能性が生じるものと定性的に考えられていた¹⁾。電子の安定化に低温が必要であるとして多くのモノマーの低温重合が試みられた。その結果として放射線固相重合という新しい研究分野が開かれることとなった²⁾。

固相での化学反応には従来から固相の内部へ均一にエネルギーを投入する方法が無いために、研究上の制約があったが、放射線を利用することで簡単に解決された。放射線固相重合にはトリオキサンの場合の様な開環重合とアクリルアミドの場合の様なビニル重合があり、反応機構はラジカル重合とイオン重合とがある。ところが固相重合では重合機構がラジカルで進行しているか、イオンの形を採って進んでいるかを判別することは非常に困難である。重合阻止剤の種類による判別とか共重合組成による区別は固相内でのモノマーの分子運動の抑制のために応用できない。従ってラジカルかイオンかという問題は決め手がないままに色々の反応条件の影響が細かく調べられた。

その内に微量の水分の影響が顕著である事実³⁾に遭遇することとなった。

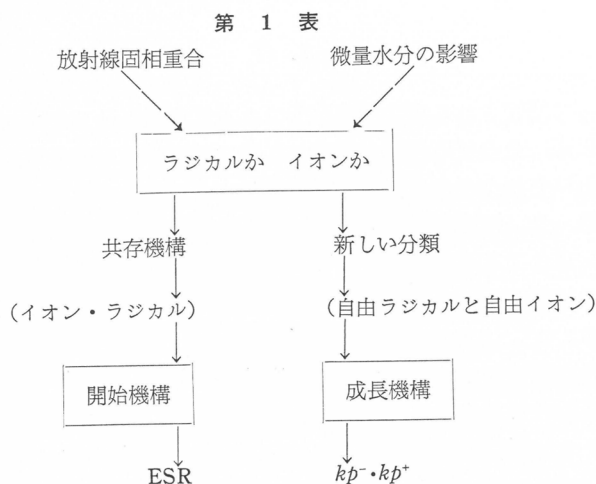
シクロペンタジエンや β -ピネンの放射線重合で極く微量の水分が重合速度に顕著な影響を示すことが認められ、これは重合がカチオン機構で進行している1つの証拠とされた。また注意して脱水すると、スチレンの放射線重合が室温でもカチオン重合として進行していることが確認された。その上放射線カチオン重合における水分の影響が普通の触媒カチオン重合の場合よりさらに一層鋭敏であることも気付かれて来た。スチレンの室温放射線重合では含水系でラジカル重合が、無水系ではカチオン重合が夫々進行していることが共重合実験からも推察されるようになった

*京都大学工学部高分子化学教室

た。

この様にして放射線イオン重合の開始種とその生長反応の特徴を触媒イオン重合のそれらと比較しながら研究していく必要が起って来たのである。ここでは最近 2, 3 年間の当研究室での研究結果を総括するが、この問題の緒口はやっと見付かって来た様に感じられる昨今である。もちろんまだ不明な点が多いので結論的なことは何もいい得ないが、放射線イオン重合の特徴は(i)イオンとラジカルとの開始段階での共存と(ii)非常に大きい反応速度定数をもつ生長段階を持っていることであろう。

第1表に放射線イオン重合の研究の歴史を略表記した。



第1表に示す放射線固相重合と水分の影響から、放射線重合におけるラジカルかイオンかという問題の提起があった。

さらに開始機構と生長機構の問題を分けて論ぜられるという荒筋は、第1表で明らかであろう。

2. 開始機構について

放射線化学反応の初期過程で考えられている反応の中で、重合反応に直接関連のあるものを抽出すると次の様になる。

第2表 放射線重合の開始機構

放射線重合の開始	イオン・ラジカルの導入
$M \rightarrow M^+ + e$	$M \xrightarrow{\gamma} M^{\cdot+} + e$
$M^+ + e \rightarrow M^*$	$M^{\cdot+} + M \rightarrow M^+ + M^{\cdot} \quad (^{\cdot}M-M^{\cdot})$
$M^* \rightarrow M^{\cdot}$	$M^{\cdot+} + e \rightarrow M^*$
	$M + e \rightarrow M^{\cdot-}$
	$M^{\cdot-} + M \rightarrow M^- + M^{\cdot}$

放射線重合の開始機構として従来考えられていたものは第2表左欄であった。すなわち高エネルギー放射線照射により外側の1個の電子がたたき出されて M^+ カチオンを作る。この2次電子は次々とモノマー M をイオン化するが、その内にエネルギーを失って熱化する。熱化電子 (Thermalized Electron) は親イオンのクーロン力場に捕えられ、次の反応でカチオンと中和して励起状態 M^* を作る。 M 分子の中に弱い結合があると、一番弱い所が切断されてフリー・ラジカル

($M^{\cdot}$) が生成する。普通の条件ではこのフリー・ラジカルが反応をおこすので重合はラジカル重合となる。低温とか固相とかの特別の条件ではその前の状態例えば M^+ の寿命が延びて安定化され、反応に関与し得るようになると、イオン重合の可能性が出るのであらうと考えられていた。しかしその可能性の内容については充分にはよくわかっていなかった。

ここで今までの考え方を少しく明瞭にするために内容は同じであるが、書き方だけを変えてみると右側のように成る。左式の M^+ は実際は中性な安定分子から電子1個がたたき出された残りの分子であるので M^+ と書くが、親カチオンでありカルボニウム・カチオンではなく実際は M^+ である。今まで例えば C^+ カルボニウム・カチオンとは違うということを認識しながらも M^+ とし表現して何ら不都合を感じなかったのは、ラジカルとの共存が問題にされなかったためと思われる。われわれの立場は先きに述べたようにラジカルとイオンとを、そしてその共存の可能性を直接吟味していこうというのであるから、新しく M^+ と表現することが本質的に必要となつて来たわけである。従つてその内容は変らないのであるが、イオン・ラジカルという表現を使って書き直すと右側の様な表現となる。ここでは $\oplus$ (カチオン) と $\odot$ (ラジカル) あるいは $\ominus$ (アニオン) と $\odot$ (ラジカル) の共存の可能性が無理なく理解できる。

この素反応は放射線化学の初期過程として反応機構としては容易に理解はできるが、いずれも非常に早い反応であるために、これを直接実験的に証明することはなかなか難しい。現在われわれは2つの方法でアプローチしようとしている。1つは濃度を極端に小さくして中間体を生のまま掴めることであつて、これは質量スペクトル法による方法で原研の杉浦研究室との共同研究で行なっているイオン分子反応の研究である。

今1つは剛性溶媒を用いてガラス状態にして大きい分子運動をとめて行なう研究である。この場合には電子および振動スペクトル法や ESR 法によって中間活性体を掴えて研究することが出来る。

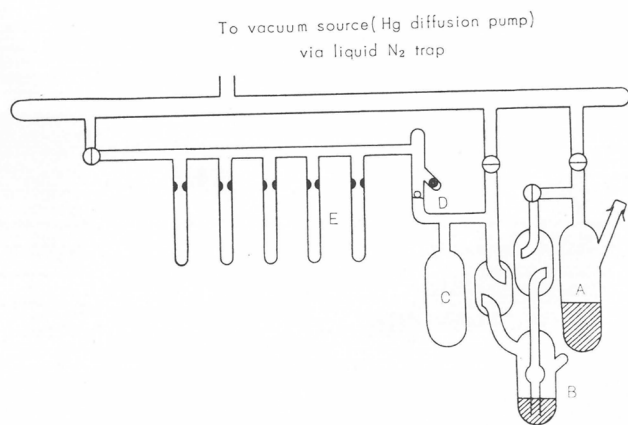
ここではわれわれの行なっているカチオン重合とアニオン重合の開始機構についての2つの例を挙げて見よう。

まずイソブテンの放射線カチオン重合の例である。3-メチルペンタン (3MP) を冷却していくと硝子状態に凍る。これに Co^{60} の放射線を当てるとイオン化がおこるが、3MP 中に trap された電子状態はあまり安定ではなく、暗黒中で手早くはからないと認められない。普通には中和がおこつて 3MP の励起状態をへて 3MP のラジカルが生成する。このラジカルは ESR で7本線のパターンが確認できる。ところが3MPの中に少量(1:100以下)のイソブテン (IB) を入れて照射するとラジカル15本線(7本と8本の重なり)と trapped electron に相当する ESR パターンが得られる。つまり IB は 3MP よりイオン化電圧が低く、電荷が 3MP より IB へ移り、生成する IB のカチオン・ラジカルは生長するために安定化し、相手を失つて e も安定化して ESR で1本線として現われるように成つたものと思われる。この様な実験事実はイオン・ラジカルによるカチオン重合開始の1つの証拠と考えられる³⁾。

次は放射線アニオン重合の例としてエトロエチレン (NE) を調べた。今度はメチルテトラヒドロフラン (2MTHF) を低温ガラス状態にして γ 線で照射すると trapped electron (青色着色) が安定に生成する。このことは ESR でも着色によつても観察することができる。そこへ少量(1:100以下)の NE を添加すると trapped e のピークが減少してニトロエチレン・アニオン・ラジカルの特有ピークが現われて来る。これは黄色に着色し 440m μ に吸収がある。さらに可視光を照射するとこのアニオン・ラジカルは消滅して 2MTHF ラジカル7本線が残る。光照射を行なう前に温度を少し上げると NE のアニオン重合が進行するが、光でブリーチした後ではもはや重合はおこらなかった。NE の強い電子親和性から考えてアニオン・ラジカル生成反応

第3表 放射線重合の成長機構解明の歴史

IBについて低温放射線 イオン重合の可能性が指摘された。 Davison, Pinner, Worall (1957)	→	(CH_2Cl) ₂ ・ST系で一般ビニルモノマー での可能性が示された。 東村, 二見(1958) アミンを溶剤とする放射線アニオン 重合の可能性が示された。 林(晃)(1958)
ANについて低温固相重合で 放射線イオン重合が認められた。 (1961)	←	低温固相重合で放射線イオン 重合の多数例が見出された。 林(晃)・北西(1960)
Cyclopentadiene, Pinene について水の影響が研究された。 (1963)	→	脱水系で室温 ST. で放射線 カチオン重合が見出された。 林(晃)・上野(1965)
NH ₃ による Retardation 法で kpが推算された。 (1964) アニオン重合での kp が k''S ⁻ と k'S ⁻ M ⁺ に分けて 吟味された(1965)	→	電気伝導度法で kp が計算された 林(香), 林(晃)(1966)
	←	カチオン重合での kp の吟味で 解離が強調された 東村・加納(1961)



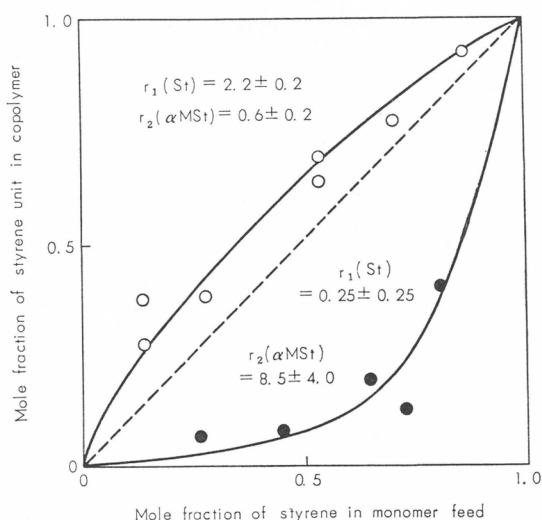
第1図 脱水充填装置

($\text{NE} + \text{e} \rightarrow \text{NE}^{\ominus}$) は充分考えられることである⁴⁾。

最近日本原子力研究所の杉浦氏と当研究室の山岡君は、協同研究で Mass Spectroscopy でニトロエチレン・アニオンとその二量体を直接につかまえることに成功した。放射線化学で親アニオン、ここでいうアニオン・ラジカルが直接に質量分析計でつかまえられ、それが放射線重合の開始機構と結び付いたのは珍らしい実験例と考えられる。

3. 成長機構について

このような機構で開始された放射線重合が、どの様にして生長し伸びていくかを考えて見よう。最初に放射線イオン重合の可能性が指摘されたのはイソブテンの低温放射線重合であった。カチオン重合によることなしには高重合度のポリマーは出来ないとされているイソブテンが、高重合度ポリマーに重合したのであるから、それはカチオン重合であるかも知れないという考え方がされたわけである。しかし非常に確かな事実という証拠もまだなかった。それがスチレンの様

第2図 STと α -MeSTとの共重合

- CaH_2 による脱水の場合
- Na-K による脱水の場合

ン重合の場合に比べると1桁も2桁も少ないであろうと考えられる位の量で既に重合速度が激減する。このことに最初に気付いたのは Williams であって Cyclopentadiene や β -Pinene の放射線重合速度が微量の水分共存で著しく減少することを詳しく報告している。彼等は NH_3 添加による速度の減少から次式を用いて生長反応速度定数 kp の推算を行なった。

$$Rp = \frac{kp[M^+][M]}{kt[M^+][\text{NH}_3]}$$

kp が $10^8 (\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1})$ のオーダーであり従来の触媒イオン重合の値 ($10^2 \sim 10^5 \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$) に比べても非常に大きい値であることを報告した。一方、われわれの研究室では放射線重合に使用するモノマー、溶剤、容器等の脱水についてほぼ1年間詳しい実験を行ない、最後にナトリウムとカリウムの流体合金を使用して脱水し、また反応容器の方は完全にベーキングを行なうことによって、従来低温でのみカチオン重合すると考えられていたスチレンが室温でも放射線カチオン重合をおこない得ることを確認することが出来た。この系で NH_3 による阻止の方法で上述の原理を使って kp が $10^8 (\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1})$ より小さい値であることがわかった。この系はまた電気伝導度がかかれるので直接にイオン濃度を求めて $kp [10^6 (\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}) \text{以上}]$ を推算することが出来た。さきの NH_3 による retardation を利用する方法では kp の上限値を与えていたが、電気伝導度法で

第4表 STの放射線重合の捕捉剤作用

Scavenger	収率% 0.2Mr.	$\bar{M}$	G-m	Gi(App)
$\text{H}_2\text{O} < 0.1\text{ppm.}$	27.2	50400	13600	52.2
$\text{H}_2\text{O} > 1.0\text{ppm.}$	1.1	49000	550	2.2
$\text{NH}_3 3 \times 10^{-3} \text{mole/lit.}$	0.13	—	65	—

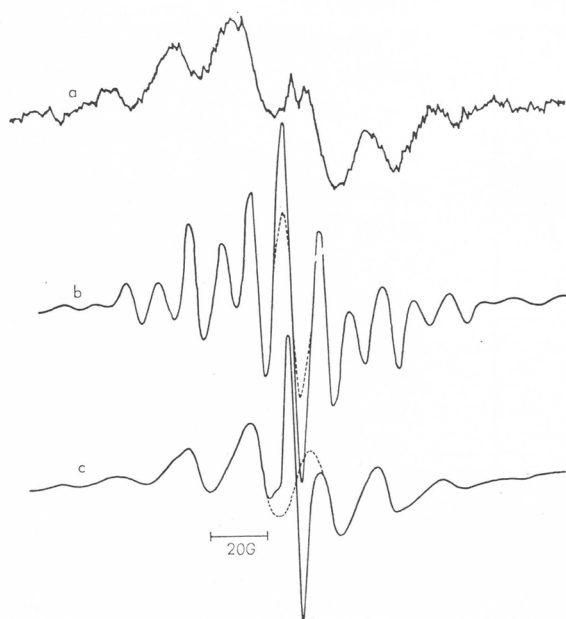


←阻止作用

←プロトン親和性

な普通のビニル・モノマーでも、また共重合物の組成分析による重合形式の直接の吟味からも、この反応が確かにカチオン重合であることが確認されるに及んで、確からしさを一層増して来て研究は放射線イオン重合に集中された。固相重合が現われるに及んでイオン重合の実験例がさらに殖えて来る。ビニル重合ばかりでなく環状化合物の開環重合でも多数の放射線イオン重合の実験例が報告されて来た。放射線イオン重合はますます確からしさをまして来た。

さて一般にイオン重合はラジカル重合と異り水分の影響を非常に受け易い。このこともこの様な放射線重合がイオン重合である1つの証拠にさえ使われ始めた。ところがそれにしても水の影響が非常に顕著である。それはあまりにも強く、鋭敏に作用する。普通の触媒によるカチオン



第3図 (3MP+IB) の被照射 ESR $\text{Co}^{60}\text{-}\gamma$ 10^5r 77°K

- a) IB
b) 3MP+IB (2 : 1) 点線は光によるブリーチ後
c) 3MP+IB (71 : 1)

る寄与 (kpf) と2つに分けることに成功している⁷⁾。この様にして求められたアニオン重合の際の自由アニオンの kpf (10^5) がイオン対のそれ (10^2) よりかなり大きいことと、本研究などで求められた放射線重合のカチオンの kp の値 (10^7) と比較すると、放射線カチオン重合では、その連鎖の成長は自由カチオン末端で進行していると考えることが出来そうである。ニトロエチレンのアニオン重合について HBr などの酸による retardation からアニオンの kp が求められ、この場合にも $10^7\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 程度の大きい値が得られた。

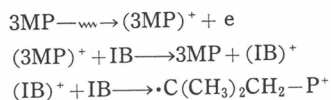
従って放射線イオン重合は、触媒イオン重合と異り見かけ上自由イオンの形で成長反応が進行しているものと結論される。放射線イオン重合の成長末端が ion pair でなく free ion であるために次の様な特徴が出ているものと解釈できよう。

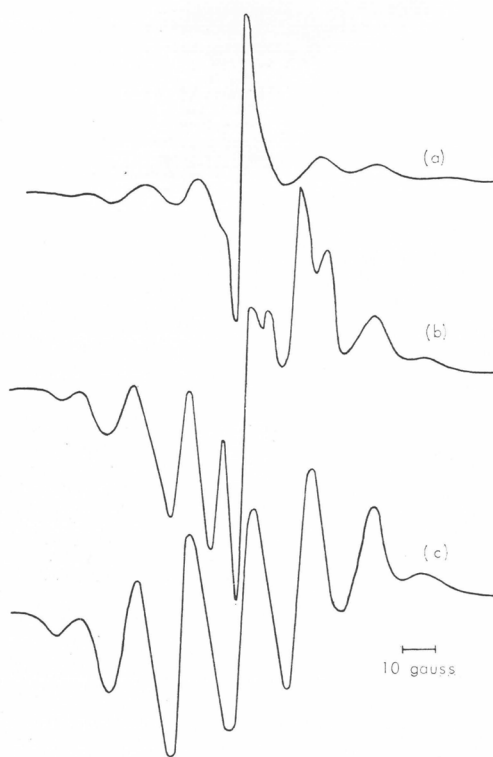
- (i) 活性イオン濃度が非常に小さい ($(\text{M}) = 10^{-10}\text{Ml}^{-1}$ 程度である) のに kp が大きいために全体の重合速度 Rp はかなり大きくなっている。
- (ii) 活性分子濃度が小さいので水などの不純物の微量の影響が鋭敏である。
- (iii) 放射線重合で初めてフリー・ラジカルとフリー・イオンの反応性の比較が直接に可能になったということが出来る。

はの下限値が算出されるので、 kp の値をこの様にして両側からはさんで大体 $10^7(\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1})$ のオーダーであることがわかった。この方法は kp を定量的に吟味する道として重要であろう⁵⁾。

なお別にわれわれは触媒カチオン重合での生長反応速度定数が、使用する溶剤の誘電定数によって大きく (10^3 倍も) 変化することを報告した⁶⁾。これはイオン重合では成長末端の解離程度が、モノマーとの反応に非常に大きい影響を与えているものとして理解された。この現象はアニオン重合では living polymer technique を使うことによってさらに詳細に研究され、見かけの kp 値と Living End の濃度との関係から、イオン対の解離平衡定数を別に求めることによって全体の kp の値をイオン対による寄与 ($kpip$) と自由イオンによ

第 5 表





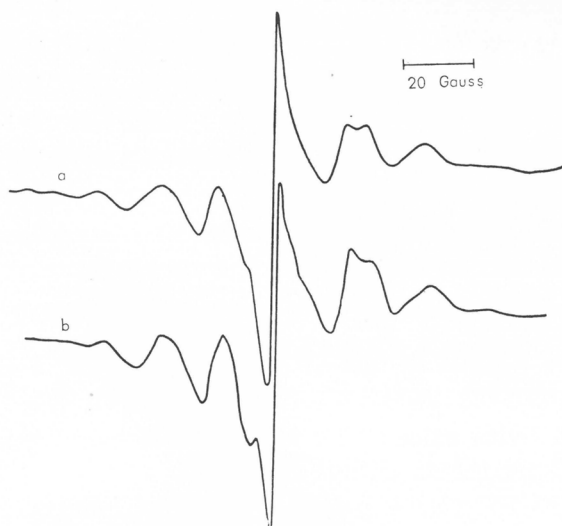
第4図 (MTHF+NE) の被照射 ESR

Co⁶⁰γ 10⁵r 77°K

a) MTHF

b) NE+MTHF (1 : 100)

c) 光によるブリーチ後

第5図 MTHF+NE(0.15モル%) Co⁶⁰γ 10⁵r 77°K

a) 直後

b) 77K数時間放置後

4. 実験結果について

次に以上の様な推論に到達するための実験結果について、主要なもの 2, 3 を略記する。

1. 脱水の必要性について

①モノマーの充填に使用した装置を第1図に示した。この装置により脱水には充分注意した。

②スチレン(ST)に対して α -メチルスチレン (α -MeST) の共重合を行ない、脱水系がカチオン共重合、含水系ではラジカル共重合曲線を示した(第2図)。

③脱水することによって重合速度が桁違いに大きく成っている。

しかし平均重合度 ($\bar{P}$) はあまり変っていない。遅延の度合はプロトン親和性の順になっている(第4表)。

2. 開始機構

(1) カチオン重合;

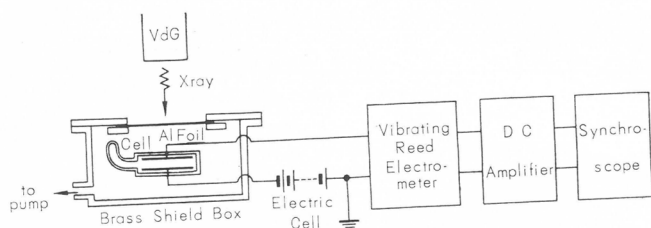
④3-メチルペンテンを γ 線照射すると ESR で確認できるラジカル・パターンが得られ、これは可視光照射でも変らない。

⑤ところがイソブテン (IB) を少量添加して γ 線照射すると捕捉電子が出現する。これは可視光照射で消えることから **trapped electron** であることがわかる。この系を可視光照射前に加温すると重合するが照射後では重合しない(第3図)。

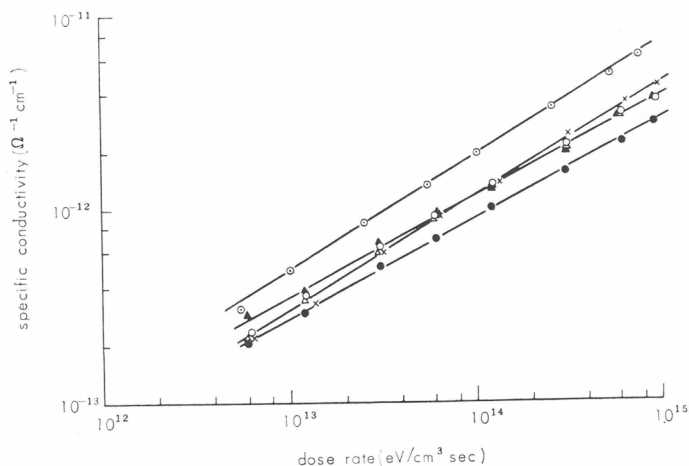
⑥従って重合機構としては IB と $3MP^+$ カチオン・ラジカルとのイオン分子反応(電荷移動)で生成する IB^+ が開始種と考えることで容易に理解できる(第5表)。

(2) アニオン重合;

⑦2-メチルテトラヒドロフラン (MTHF) のみを照射しても今



第6図 電気伝導度測定装置



第7図 比電導度と線量率

- △ST (Na-K で脱水) (16°C)
- ×ST (BaO で脱水) (20°C)
- αMe-ST (14°C)
- ▲αMe-ST (18°C)
- IBVE (12°C)

度は捕足電子の Singlet が ESR に現われる。ニトロエチレン (NE) を 1/100 程度加えるとこの Singlet が消えて新しいピークが出現する。

これがニトロエチレンのアニオン・ラジカル (NE^-) であることが吸収スペクトルからも別に確かめられた。これを可視光照射すると, Singlet は消えて7本線の MTHF ラジカルのパターンになる(第4図)。

⑧NEの濃度を 1/1000 までにおとして, 照射後に -196°C のままで放置すると徐々に捕捉電子が NE へ移って NE^- になることが認められた。これは電子・分子反応を実際に擷えた珍しい実験例と思われる(第5図)。

⑨この実験で濃度から分子の平均距離を割り出してみると NE 分子が相当に強い電子親和力を持っていることがわかる。このことは負イオン質量分析計でニト

ロエチレン (NE) の親アニオンが見つかった実験結果(杉浦・山岡両氏)と関連があるものと思われる。

3. 成長反応機構

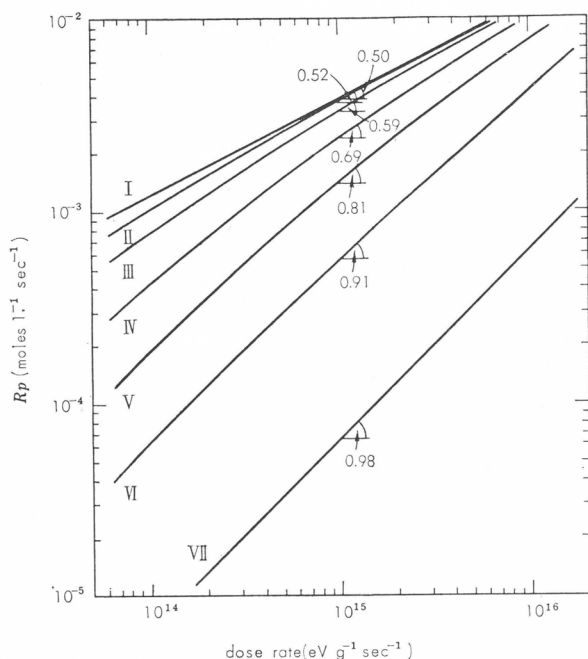
⑩ Williams らの行なった NH_3 による阻止法では平均重合度 $\bar{P}$ は次式で示される。

$$\bar{P} = \frac{Vp}{Vt} = \frac{kp(C^+)(M)}{kt(C^+)(A)} = \frac{kp}{kt} \frac{(M)}{(A)}$$

上式に $\bar{P}$, (M), (A) に実験値を, また kt に拡散律速の速度定数を入れて $kp = 6 \times 10^8$ が得られた。これは可能な値の上限値を示しているものと思われるがそれにしても大きい。普通ラジカル重合では $10^{-3} \sim 10^0 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ であり living anion 重合で $kp = 10^2 \sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ である。

如何にも大きすぎるので別の方法でチェックする必要がある。

⑪次にわれわれは電気伝導度測定法を採用した。第6図はサーキットのブロック・ダイアグラムである。照射する容器は真空にすることができ且アースした。ここで 1.5 Mev. Xrays (Van de Graaff. 金ターゲット)を用い電流は振動リーズ電位計で読んだ。温度は $15 \pm 5^\circ\text{C}$ 重合は5



第8図 不純物(X)による R_p の線量率依存性

I, $[X]=0$; II, $[X]=10^{-10}M$; III, $[X]=3 \times 10^{-10}M$;
IV, $[X]=10^{-9}M$; V, $[X]=3 \times 10^{-9}M$; VI, $[X]=10^{-8}M$;
VII, $[X]=10^{-7}M$

$Gi=0.1$,

$kt=2 \times 10^{11}M^{-1}sec^{-1}$, $R_p \propto I^n$,

$ktx=10^{10}M^{-1}sec^{-1}$, $Ri=GiI/100$,

$kp=5 \times 10^6M^{-1}sec^{-1}$,

$$R_p = kp[X] \left\{ \frac{Ri}{Ktx[X] + [Rikt]^{\frac{1}{2}}} \right\}$$

の上限値を与えた。ところがここに電導度にかかったイオンが全部重合に関与したかどうかはわからないので、電導法による kp の値は下限値を与えることになる。従って先きの遅延法と一緒にして $10^8 > kp > 10^6$ のオーダーと思われる。

⑬触媒によるアニオン重合では Szwarc 一派が free ion と ion pair と分けて kp を求めている。解離度 x として活性末端濃度(LE)と見かけの kp とから free anion の値として最大の $kp=10^5$, 従って上に得られた kp の範囲は free ion の値として合理的な大きさであるものと思われる。

⑭次に水による遅延を考え $ktx(C^+)(H_2O)$ で重合が止るとして $ktx=10^{10}$ を仮定し $kp=10^6$, $kt=10^{11}$ の値を入れると水の共存で R_p は第8図に示すように低下することとなる。 $R_p=kI^\alpha$ の α 値の範囲は $0.98 \sim 0.50$ と成った。

⑮この実線は実測値の脱水による変化をよく現わしており大体水の共存の影響として定量的に説明することが出来た(第8図)。

%以内で止めた。

⑫比電気伝導度を求めたが Wien 効果などでかなり乱れるが電場の強度 $100 \sim 10^3 V/cm$ の範囲内では、電圧に無関係に比電導度が得られ Ohm の法則が成立した。

⑬ Styrene 系では図に見られるように $\sigma \sim I^{0.53}$ が得られた。これはほぼ $1/2$ 乗則が成立しているとみなせる。従って free ion が確かに測定されていると考えてよからう。水を僅少量添加すると ion 濃度は低下した(第7図)。

⑭比電気伝導度 σ が求まるとイオンの Mobility μ がわかればイオン濃度 C が求まる。また Charge Carrier の平均寿命(τ)は Langevin が1903年に出した次式を用いて σ から直接求められる。 $\tau = \epsilon/4\pi\sigma$, 従って τ の値と R_p と Ri の実測値から直接に kp が求められる。

このようにして life time τ は ST で $10^0 \sim 10^{-2}sec$ 位であり、この値から確かにイオン重合するのに充分寿命があると考えられる。

⑮次に ST で kp を求めて見ると $(3 \times 10^6)M^{-1}sec^{-1}$ が得られた。先きの方法では $kt(C^{+2})$ の kt は 2×10^{11} を採用した。これは kp

第6表 kp -値の比較

monomer	catalyst	solvent	temp.	kp ($M^{-1}sec^{-1}$)	activation energy kcal/mole
styrene	radiation (free cation)	bulk	15°	3.5×10^6	~0
styrene	free anion	tetrahydrofuran (THF)	25°	6.5×10^5 1.3×10^6	
styrene	free radical	bulk	20°	35	7.8
styrene	anionic ion pair (Na^+ counter ion)	THF	25°	80	
styrene	cationic H_2SO_4 $HClO_4$ I_2 $SnCl_4$	$C_2H_4Cl_2$	25°	7.7	8.3 6.5
		$C_2H_4Cl_2$	25°	17	
		$C_2H_4Cl_2$	30°	4×10^{-3}	
		$C_2H_4Cl_2$	30°	0.41	
α -methylstyrene	radiation free cation	bulk	0°	4×10^6	~0
α -methylstyrene	anionic ion pair (Na^+ counter ion)	bulk	30°	3×10^6	
		THF	25°	2.5	
isobutyl vinyl ether	radiation free cation	bulk	ca. 30°	3×10^5	6.6
isobutyl vinyl ether	cationic I_2	$C_2H_4Cl_2$ n-hexane		6.5 4.5×10^{-2}	
cyclopentadiene	radiation free cation	bulk	-78°	6×10^8	<2

⑨放射線重合では同じ手段でラジカルとイオンと両方の重合を行なうことが出来る。室温スチレンの重合では Rp , kt , Gi から kp がわかり、従って kp (イオン) の方が kp (ラジカル) より $10^4 \sim 10^5$ 倍位大きいことになる。この場合のイオンの反応性は free ion の反応性であって対イオンの影響は全くないはずである。

従来のも得られた kp -値を第6表に集録した。

5. 結 び

放射線重合に関する研究は自らその機構がラジカルかイオンかの疑問を提出した。そしてESRや電気伝導度等の物理的研究手段をかりて、ラジカル・イオンによる開始と自由イオンによる成長という2つの新しい考え方を提案した。後者の考え方は、従来の触媒イオン重合で比較しているイオン反応性というのは、対イオンの影響を無視しては論ぜられないということを一層強く強調する引立ち役となった。

また、イオン反応性とラジカル反応性とを直接比較する新しい手段ともなった。そしてイオンとラジカルとが同じ根元であるラジカル・イオンから出発していると考えることによってその共存性が一応理解された。

しかしこの様な理解のし方を詳しくみると、至る所に不明の壁が横たわっていることに気付かれる。まず被照射モノマー中を活発に動き回っている電子の行方はまだほとんどわかっていない。従ってわれわれは停止機構については今の所常識以上の取扱はできない状態にある。

どこかで捕捉された電子がカチオン重合の特殊な対イオンとして作用しないという保証は何処にもない。各種のモノマーを放射線イオン重合して得られる kp 値を本当のカチオン反応性として比較出来るほどの精度はまだ期待できない。

今は只、放射線で誘起されるイオン重合が触媒イオン重合と比べて、開始機構でも成長機構で

もかなり違うらしいことがおぼろげにそれと察しられ始めた所である。この小さい緒口は、それをたどって行くと何か新しい分野にぶつかりそうである。

文 献

- 1) 岡村, 林(晃), 山岡, 上野, 化繊講, **22**, 71(1965)
- 2) 岡村, 化繊講, **19**, 81(1962)
- 3) 辻, 吉田, 林(晃) *J. Chem. Phys.*, **46**, 810(1967) 岡村, 林(晃), 吉田, 辻, 放高協年報, **7**, 141(1965-66), 入江, 林(晃), 岡村, 吉田, *J. Chem. Phys.*, 投稿中(1967)
- 4) 辻, 山岡, 林(晃), 神山, 吉田, *Polym. Letters*, **4**, 629(1966), 山岡, 内田, 林(晃), 岡; 高化, **24**, 79(1967), 山岡, Ff. Williams, 林(晃), *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 376(1967), 岡村, 林(晃), 神山; 放高協年報, **7**, 145(1965-66)
- 5) 上野, Ff. Williams, 林(晃), 岡村, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1478(1967) 林(香), 山岡, 高垣, Ff. Williams, 林(晃), 岡村, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1489(1967); Ff. Williams, 林(香), 上野, 林(晃), 岡村, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1501(1967)
- 6) 岡村, 東村, 今西, 化繊講, **20**, 65, (1963)
- 7) Szwarc, M., et al, *J. Phys. Chem.*, **69**, 612(1965)



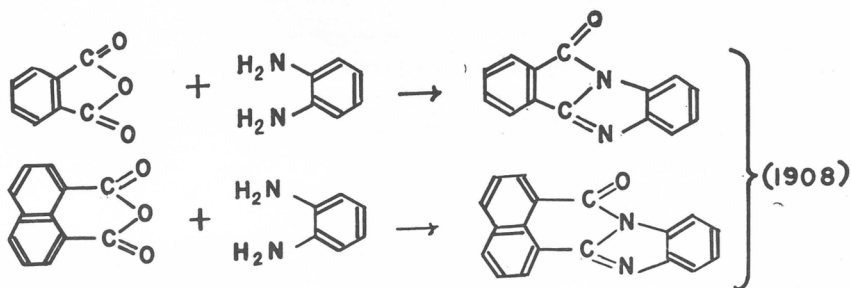
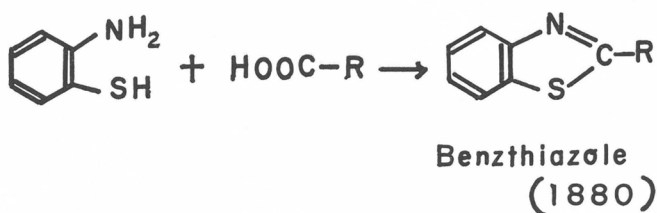
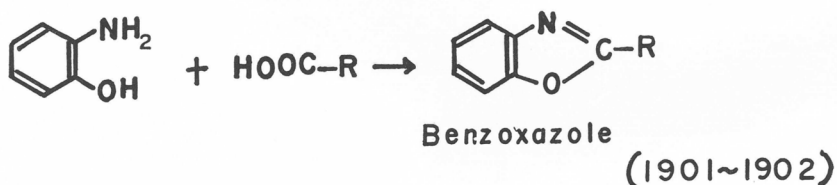
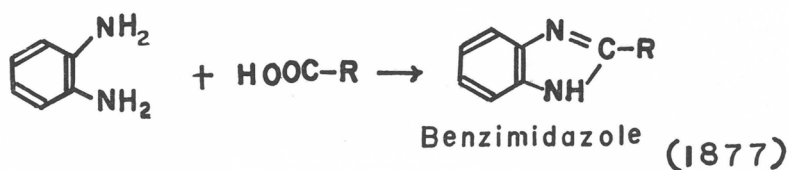
最近の合成高分子

小 田 良 平*

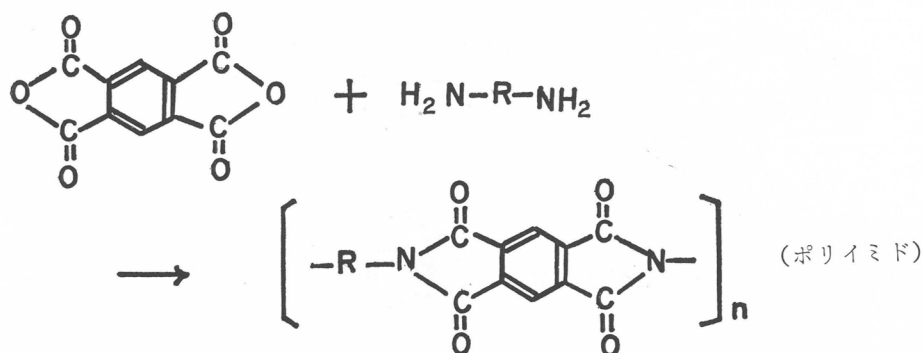
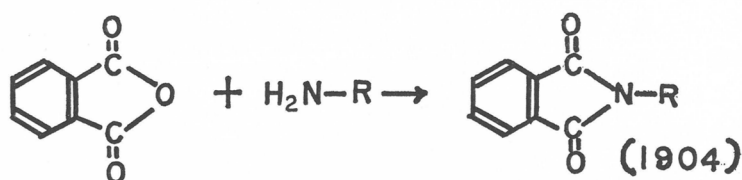
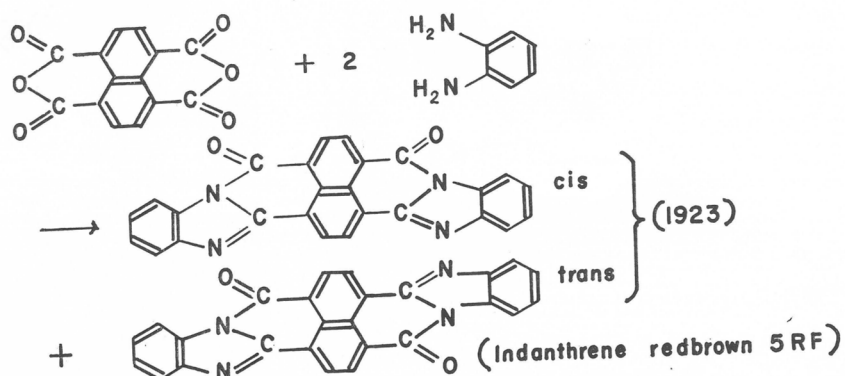
主として縮合系の耐熱性高分子化合物についての最近の進歩を私の研究も含めて説明する。

すでによく知られているように、ポリイミド、ポリベンツイミダゾール、ポリベンツオキサゾールや、ピロメリット酸ジ無水物（その他の芳香族系テトラカルボン酸ジ無水物）と3,4,3',4'-テトラアミノビフェニル（その他の芳香族系テトラアミノ化合物）との間の脱水縮合でできる耐熱性高分子化合物の合成に関する研究が1960年以来数多く発表されてきた。

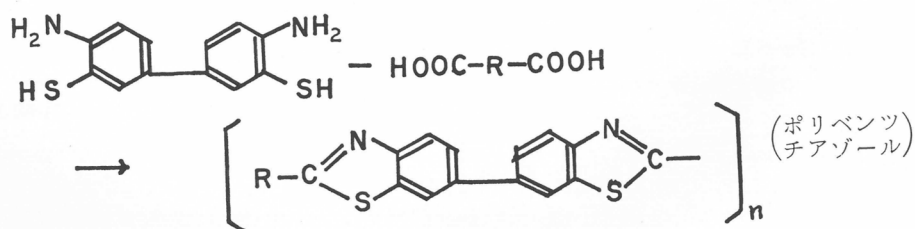
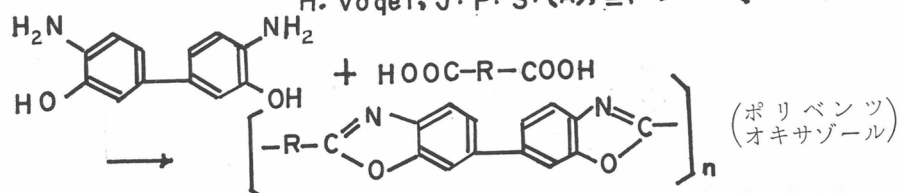
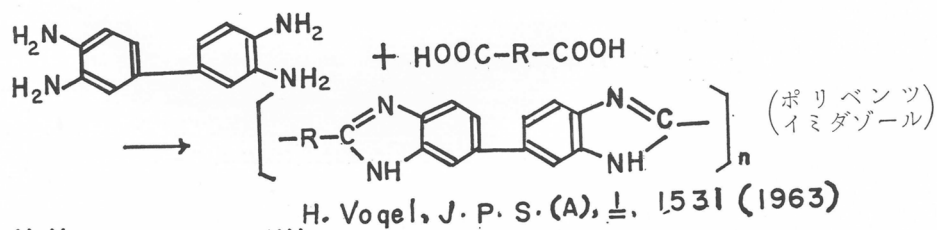
ところが、これらの耐熱性高分子化合物の合成の基礎反応を見ると（低分子量化合物の合成…主として染料合成に深い関連がある）数十年以前にさかのぼるのである。若干の実例を示すと次のようである。



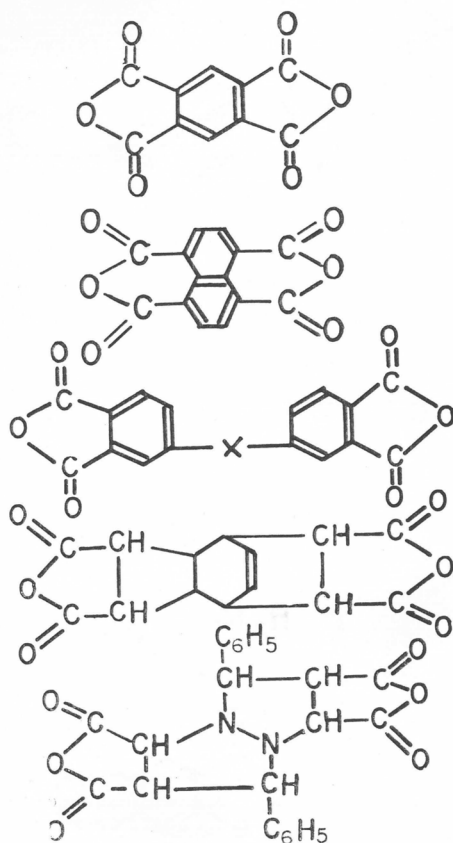
* 京都大学工学部合成化学教室



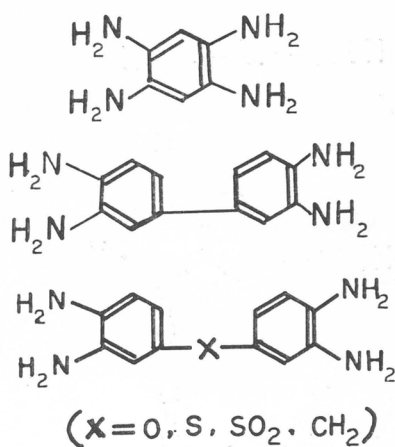
J. I. Jones, *Chem. and Ind.*, 1686 (1962), *Kunststoffe*, 53, 157 (1963)



また、テトラカルボン酸としては次のようなものがあり、



これらと組合わされるテトラアミノ化合物としては、次のようなものが普通である。



これらを組合わせた研究発表としては次のような文献をあげることができる。

- V. L. Bell, *Polymer Letters*, 977 (1965)
 C.S. Marvel, *J. Polymer Science*, **3**, 3549 (1965)
 J.G. Colson, *J. Polymer Science (A)*, **4**, 59 (1966)
 Z. Yu. Plonka, *C.A.*, **64**, 11331~2 (1966)

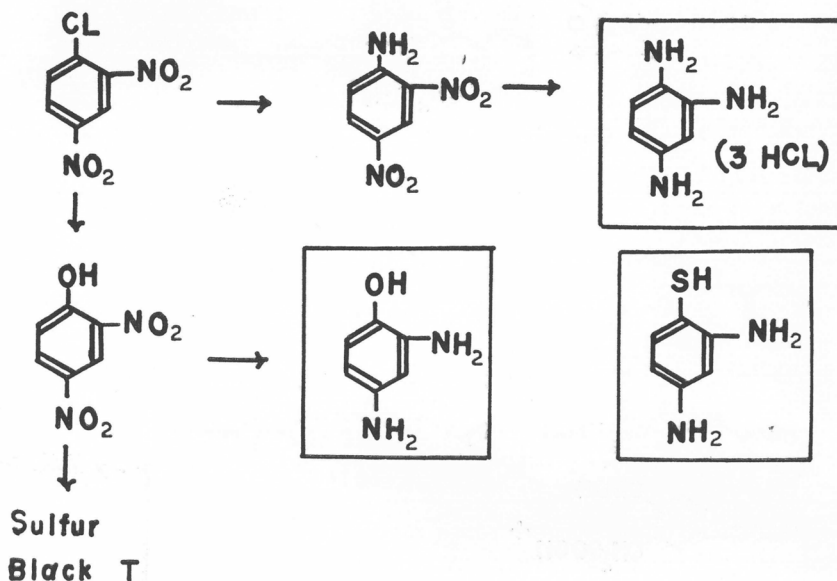
以上例を示したように、基本反応が文献上発表されているのが50~60年以前であり、1960年以降これらの反応が二官能性基間に応用され耐熱性高分子化合物が発達してきたものであることを見て、何故にこのような大きい年代の開きがあったのかを考えると実におどろくばかりである。もちろん Carothers

がナイロン66を見出したのが1938年であり、それ以前には二官能性化合物間の縮合反応による高分子化合物の生成という概念は非常に浅かったと思えるが、それにしてもあまりに年代が開きすぎていると思われる。

このようなことから私は次のように考える。

のに、意外にこのものが今までに高分子合成の材料に用いられていないことを指摘する。まとめて示すと次のようになる。すなわち点線の組合わせが今までに全く研究されていないのである。

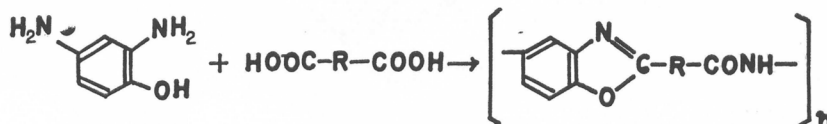
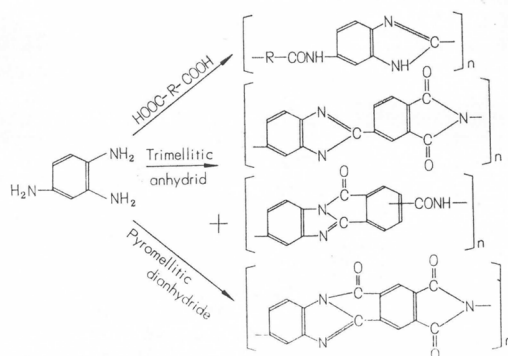
トリアミノベンゼンは染料合成中間物から次のように容易に合成できるものである。



トリアミノベンゼンから得られるポリマーの構造は次のものである。

これらのポリマーの合成は目下私の研究室で行なっていて、一部分はすでに日本化学会の第20年会（昭和42年）において発表した。

なお次の組合わせのポリベンツオキサゾール・アミドは du Pont 社の特許に見られる。ベルギー特許 649333, C. A. 64, 9915 (1966)。



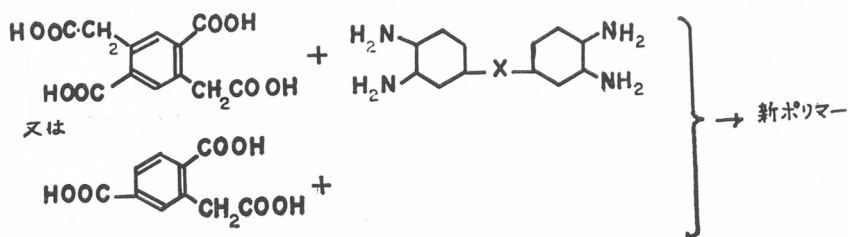
すなわち、このような高分子が du Pont 社ですらも近年研究されているのである。

次に前後したが(2)の問題点についての例を示すことにする。

M.F. Sartori [J. Org. Chem., 31, 1498 (1966)] はホモフタル酸と、オルソフェニレンジアミンとの縮合反応で得られるベンツイミダゾイソキノリノンから新しい建染染料を合成している。

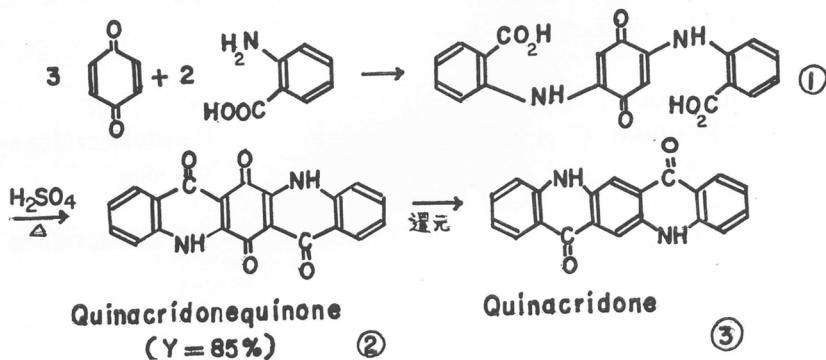


建染染料は別として、上のベンツイミダゾイソキノリノンの合成反応を二官能性化合物間に応用すれば新しいポリマーが得られることになる。この合成についても目下私の研究室において研究中である。

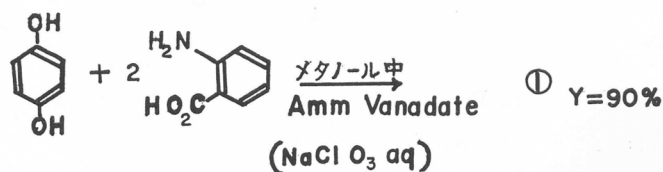


また W. Braun [Chem. Ber., 99, 1991 (1966)] はキナクリドンという名称の赤色顔料合成を、次のように簡易化し、よい結果を得ている。

従来の合成法

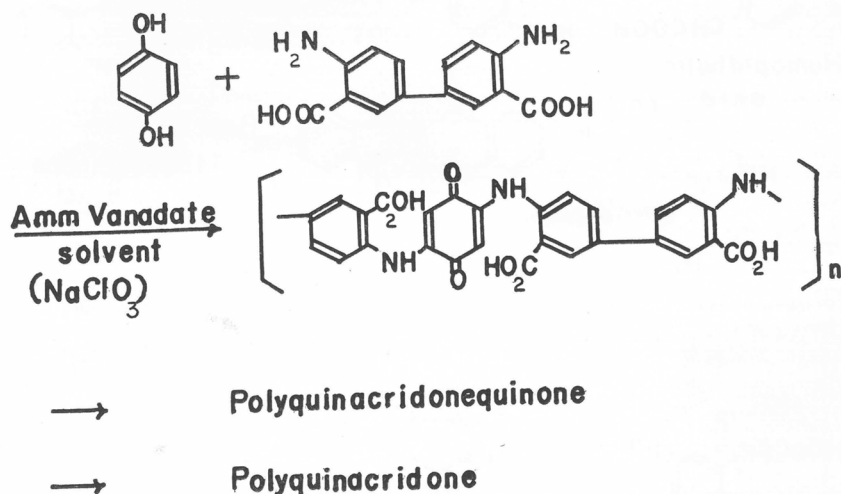


Braun の改良法 (1)

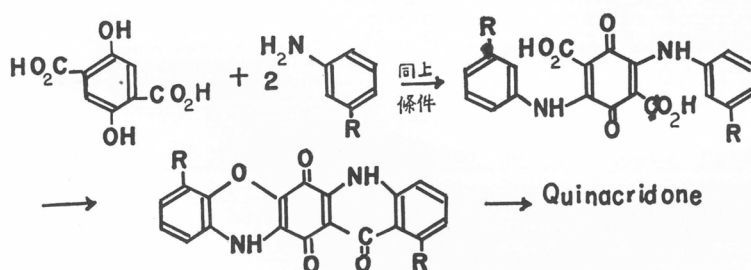


従ってこの反応を二官能性基に行なって新しい高分子化合物ポリキナクリドンキノンないしは

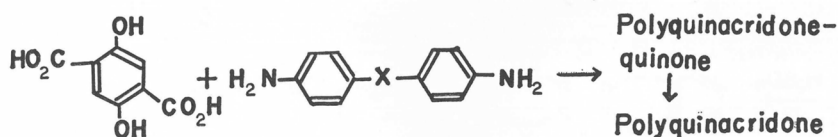
ポリキナクリドンが得られるはずである。



Braun の改良法(2)



従って



私の研究室で実さいにこの Braun の二方法を応用してポリキナクリドンキノンを合成した。 $[\eta]=0.2$ 程度のもので、分子量はあまり大きくないが、示差熱分析を行なって分解点が 700°C 付近に現われる極めて耐熱性の優れた高分子化合物である。その一部は日本化学会第20年会（昭和42年）で発表した。

財団法人 日本化学繊維研究寄付行為

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. 化学繊維に有要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条 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種類とする。

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え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ヵ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条の職務を行う。

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、前任期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る。

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。

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贊助する者で理事会の議決を経て推薦されたる維持会員は、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ぬ。

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は、設立者がその職務を行う。

財団法人日本化学繊維研究所役員名簿

理 事 長	奥 田 東	京都大学総長
常務理事	桜 田 一 郎	京都大学名誉教授
常務理事	堀 尾 正 雄	京都大学教授
常務理事	森 滋	ニチボー株式会社相談役
理 事	横 田 実	京都大学事務局長
理 事	角 田 勝 郎	三菱レイヨン株式会社取締役
理 事	田 川 知 昭	興国人絹パルプ株式会社常務取締役
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	鐘淵紡績株式会社常務取締役
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	日本エクスラン工業株式会社相談役
理 事	米 田 豊	帝人株式会社専務取締役
理 事	大 杉 鉄 郎	倉敷レイヨン株式会社常務取締役
監 事	西間木久郎	京都大学事務局経理部長
監 事	中 沢 五 郎	旭化成工業株式会社常務取締役
監 事	伊 藤 寛	伊藤万株式会社取締役社長

日本化学纖維研究所 第24回講演集

昭和42年9月25日 印刷

昭和42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 奥 田 東

発行所 財団法人 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 松崎印刷株式会社

京都市下京区油小路通松原上る

藤原製本

