三重結合を有するモノマーの放射線重合

(昭和37年1月17日受理)

岡村 誠三*・林 晃一郎*・山本 正夫**・中村 洋子*

アセトニトリル、プロパルギルアルコール、プロパルギルブロミド、フェニルアセチレン等の三重結合を有するモノマーの放射線重合の機構を研究した。重合速度は線量率の1次に比例し、活性化エネルギーは小さく、酸素の影響を受けない。ラジカル、アニオン、カチオン触媒重合の結果と対比して、アセトニトリルはアニオン重合と推定されるが、他のモノマーの場合いづれの機構であるかは明らかでない。重合反応のG値は小さく10~50である。生成重合物は共役二重結合を有し、褐色に着色している。重合度は小さく10~50程度である。

1 緒 言

有機金属触媒を用いてアセチレンを重合すると、トランス型共役二重結合連鎖からなる結晶性のポリエンが得られる。しかも高い電気伝導性を示し、いわゆる有機半導体的性質を有することが知られている¹⁾。

放射線によるアセチレンの重合に関しては、 α 線による気相重合でベンゼンおよびキュブレンを得た報告がある²⁾。また低温液相で主としてシス構造のポリエンを、固相ではトランス構造のポリエンを得ている³⁾。アセチレン誘導体としてNattaら⁴⁾は各種の脂肪族アセチレン化合物の重合物を得ている。芳香族アセチレン誘導体としては、フェニルアセチレン、ジフェニルアセチレン等^{5,6)}の重合がある。前者は放射線によっても重合するが重合度は小さい⁷⁾。更に CCl_4 による放射線テロメリゼーションが試みられている⁷⁾。

次に、ニトリル基の三重結合によっても同様な重合反応が可能である。 HCN ⁸⁾あるいは $(\text{CN})_2$ ⁹⁾による重合物の生成に関する報告がある。Kargin¹⁰⁾らはアルキルニトリルと金属塩化物のコンプレックスの熱分解による共役した $-\text{C}=\text{N}-$ 結合の重合物を得た。

アクリロニトリル^{10,11)}およびメタクリロニトリル¹²⁾の低温放射線重合によって、あるいは触媒アニオン重合¹³⁾によって $-\text{C}\equiv\text{N}$ の開鎖による分子内環化重合物が得られている。エチレン¹⁴⁾あるいはエチレンオキシド¹⁵⁾とアクリロニトリルとの放射線共重合においても、ニトリル基による重合反応がかなり起っている。

* 日本放射線高分子研究協会大阪研究所：寝屋川市大字三井。

** 日本触媒化学工業株式会社吹田工場：吹田市御旅町。

- 1) 篠野, 神原, 岡本, *J. Polymer Sci.* 51, S 27 (1961).
- 2) S. C. Lind, D. C. Bardwell, *J. Am. Chem. Soc.* 48, 1556 (1926).
- 3) 祖父江, 田畑, 第3回放射線化学討論会 (1960), 東京; 高分子討論会 (1961) 東京.
- 4) G. Natta et al., *Chim. Ital.*, 89, 465 (1959).
- 5) I. M. Barkalov, A. A. Berlin, *Visokomol.* 2, 1103 (1960).
- 6) V. V. Karshak, *ibid.* 2, 1246 (1960).
- 7) 滝沢ら, 繊維研究所年報 14, 140 (1961).
- 8) T. Völker, *Angew. Chem.* 72, 379 (1960); 近藤ら, 日化 15 年会 (1962) 京都.
- 9) S. C. Lind, D. C. Bardwell, *J. Am. Chem. Soc.* 48, 1575 (1926).
- 10) H. Sobue, Y. Tabata, *J. Polymer Sci.* 43, 459 (1960).
- 11) C. S. H. Chen et al., *ibid.* 45, 247 (1960).
- 12) Y. Tabata et al., *ibid.* 45, 469 (1960).
- 13) C. G. Overberger et al., *ibid.* 34, 109 (1959).
- 14) 祖父江, 田畑ら, 高分子学会第 10 年会講演 (1961) 東京.
- 15) 岡村, 林ら, 高分子学会第 10 年会講演 (1961) 東京.
- 16) V. A. Kargin et al., *Doklady* 139, 605 (1961).

このように共役二重結合系を有するポリマーを合成し、その性質を調べることは、それが高い熱安定性、常磁性、電気伝導性のようない連の特殊な性質を有する点で、誠に興味を持たれるが、その研究は未だ緒についたばかりである¹⁸⁾。

特にこれらのモノマーの放射線による重合反応機構の解明は全くなされていない。

著者らは先にアルキルニトリルの放射線重合の一部を報告¹⁷⁾したが、本報告においてはモノマーとしてプロパルギルアルコール、プロパルギルブロミド、フェニルアセチレン、アセトニトリル、プロピオニトリル、イソブチロニトリルを選び、その放射線重合の機構を主として動力学的に研究し、同時に生成重合物の二、三の性質を測定した。

2 実 験

各種ニトリル化合物、プロパルギルブロミド、プロパルギルアルコールは市販品を脱水、蒸留することにより精製した。

フェニルアセチレンは β -プロモスチレンの脱臭化水素反応により合成し、蒸留精製して用いた。

照射はコバルト 60, 1000 curie の γ 線を用い、通常 10^{-4} mmHgの真空中で行なった。照射後の生成重合物の重量測定は減圧蒸留によって未反応モノマーを除去したのち秤量決定した。

α, α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) による重合は真空中 50°C で三フッ化ホウ素、エーテルによる重合は空气中室温で、ブチリチウムによる重合は窒素中室温で行なった。

3 結 果

3.1 ニトリル化合物の放射線重合

アセトニトリルを種々の温度で照射すると系は次第にかつ色に着色し、共役二重結合を有する重合物の生成が認められる。

図1は 23°C , -78°C , -196°C (固相) でのアセトニトリルの重合収率と照射線量との関係を示す。重合収率は低く、重合速度の温度依存性はほとんどなく、活性化エネルギーは小さい正の値を示す。

17) S. Okamura et al., *Isotopes and Radiation* 4, 69 (1961).

18) 篠野, 化学工場 1, 39 (1962).

図1 アセトニトリルの放射線重合率

図2 アセトニトリルの重合速度の線量率依存性

重合速度は図2に示すように線量率のほぼ1乗に比例する。

アルキル基の大きさを増していくと、表1に示すように重合収率、したがって反応の G 値は大きくなる。

表1 ニトリル化合物の放射線重合に
およぼすアルキル基の影響

ニトリル化合物	重合温度 (°C)	線量率 (r/hr)	線量 (r)	重合収率 (%)	$G(-RCN)$
アセトニトリル	20	1.95×10^4	4.4×10^6	0.144	8.4
プロピオニトリル	16	1.97×10^4	5.6×10^6	0.34	11.3
イソブチロニトリル	16	1.97×10^4	5.6×10^6	0.45	12.0

図3 プロパルギルアルコールの放射線重合収率

3.2 プロパルギルアルコールの放射線重合

プロパルギルアルコールの種々の温度における重合速度を図3に示す。重合収率は照射線量に比例して直線的に増加している。

重合収率はニトリル化合物の場合より1桁大きい。

重合反応の活性化エネルギーは小さく 1.2 kcal/mol である。

重合速度の線量率依存性は図4に示すように 0.8 次であって、ほぼ1次に近い。

図4 プロパルギルアルコールの重合速度の線量率依存性

3.3 プロパルギルプロミドの放射線重合

プロパルギルプロミドの放射線重合の収率は、前二者に比べてかなり大きく、重合速度の線量率依存性は、図5に示すように、0.75 次である。23°C～-196°C の温度範囲での活性化エネルギーは約 0.3 kcal/mol にすぎない。

図5 プロパルギルプロミドの重合収率の線量率依存性

3.4 フェニルアセチレンの放射線重合

二つの温度でフェニルアセチレンの放射線重合を試みた。

表2に示すように G 値は文献⁵⁾ 記載の値 (～10) よりやや大きい。

表2 フェニルアセチレンの放射線重合

重合温度 (°C)	線量率 (r/hr)	線量 (r)	重合収率 (%)	G
23	0.73×10^4	1.14×10^6	0.30	27
52	1.06×10^4	0.98×10^6	0.38	41

3.5 重合物の性質と構造

重合物はいずれも橙赤色ないしは黒かつ色に着色している。

表3は各種の溶剤に対する溶解性を示す。

表 3 重合物の溶解性

	ポリアセトニトリル	ポリプロパルギルアルコール ^{a)}	ポリプロパルギルプロミド ^{a)}	ポリフェニルアセチレン
水	×	△	×	×
エタノール	◎	○	○	×
フェノール	◎	◎	◎	◎
アセトン	◎	◎	◎	◎
D M F	◎	◎	◎	◎
ベンゼン	×	△	◎	◎
四塩化炭素	×	×	◎	◎

◎: 冷時可溶 △: 膨潤 ○: 加熱時可溶 ×: 不溶
a: 試料により一部不溶解部分あり

重合物の固有粘度を表 4 に示す。いずれも小さい値を示し、ラスト法によって測定したポリアセトニトリルの重合度が ~ 10 程度であるの一致する。

ポリアセトニトリルの重合度は重合温度が低いほど小さい。

表 4 重合度の固有粘度

重 合 物	重合温度 (°C)	溶 剤	測定温度 (°C)	$\ln \eta_{sp}/c$
ポリアセトニトリル	23	アセトン	30	0.06
"	-78	"	30	0.05
"	-196	"	30	0.008
プロパルギルアルコール	23	フェノール	90	0.08
プロパルギルプロミド	23	"	90	0.07

図 6 ポリプロパルギルアルコールの常磁性共鳴吸収

図 7 (a) アセトニトリルとポリアセトニトリルの赤外吸収スペクトル

図 7 (b) プロパルギルアルコールとポリプロパルギルアルコールの赤外吸収スペクトル

図 7 (c) プロパルギルプロミドとポリプロパルギルプロミドの赤外吸収スペクトル

図 6 はポリプロパルギルアルコールの常磁性共鳴吸収 (ESR) スペクトルを示す。半径幅約 10 gauss の Singlet で半径幅から共役二重結合の長さは 30~40 個と推定される。したがって重合物の重合度は少なくとも 30~40 であることが推定される。

図 7 は各モノマーと重合物の赤外吸収スペクトルを示す。各重合物の吸収スペクトルには、いずれも三重結合の吸収 (4.4~4.8 μ) が消え、共役二重結合の吸収 (6.2~6.4 μ) の吸収が現われている。可視紫外吸収スペクトルには鋭い吸収は認められず、なだらかな短波長側の吸収が認められるにすぎない。

4 考 察

重合反応の G 値はいずれも小さく、したがって高収率で重合物を得ることは困難である。重合速度の線量率依存性がいずれも 1 次に近く、活性化エネルギーが非常に小さい。さらに酸素が重合を禁止または抑制しない。これらの結果から判定すれば、重合反応機構はラジカル機構よりは、イオン機構の方がより適当である。

しかし三重結合による重合反応の動力学過程は通常の二重結合による重合反応のそれとは同じではない。すなわちモノマーがいくらかつながつた成長反応中の活性末端は長い二重結合による共鳴構造のために安定化し反応性が低下する。直鎖の反応が進むにつれて反応性は低下し、ついには成長することができなくなる。したがって停止反応は 1 分子反応であり、ラジカル反応であっても重合速度は線量率の 1 乗に比例し酸素の影響を受けなくなる⁵⁾。

反応機構を明らかにする有力な手段の一つとして、そのモノマーがラジカル触媒でのみ、あるいはイオン触媒でのみ重合することが判明すれば、放射線照射による重合反応もおのずからどちらかの機構である可能性が大きくなる。上記のモノマーがラジカル触媒、カチオン触媒およびアニオン触媒のいずれで重合するかを明らかにするために、ラジカル触媒として α, α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、カチオン触媒として $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテル錯合体}$ を、そしてアニオン触媒としてブチリチウムを用いて重合物を試みた。結果は表 5 に示すとおりである。アセトニトリルはラジカルおよびカチオン触媒によっては全く重合物を生成せず、系も着色してこない。したがってニトリル化合物の重合反応は一応アニオン機構と考えてよいのではなかろうか。しかしはたして室温液相という重合条件でアニオン重合反応を起すのに十分な寿命を持ったアニオンの存在が可能であろうか。アセチレン誘導体の

表 5 触媒による重合

モノマー	重合収率			重合物の形状
	AIBN (%)	BF ₃ ・エーテル (%)	BuLi (%)	
アセトニトリル	0	0	0.3	黄褐色粉末
プロパルギルアルコール	2.0	2.4	1.1	褐色、粉末
プロパルギルプロミド	6.2	2.0	0.6	黒褐色、ゴム状
注 AIBN: Vac. 60°C, 30 hr, 0.25%				
BF ₃ ・エーテル: Air, 23°C, 13 day, 0.3%				
BuLi: N ₂ , 23°C, 7 day, 0.2%				

表 6 三重結合を有するモノマーの重合

モノマー	23°C R _{po} I ^a	AE (kcal/mol)	触媒重合			G (-M)	DP	[η]
			ラジカル	カチオン	アニオン			
アセトニトリル	0.9	~0	-	-	+	8	10 ^b	0.06
プロパルギルアルコール	0.8	0.3	+	+	+	40	~40 ^c	0.08
プロパルギルプロミド	0.75	1.2	+	+	+	70		0.07
フェニルアセチレン	(1.0) ^a	(0.7) ^a	+			30	(10) ^a	

a: 文献(5) b: ラスト法 c: ESR 法

重合反応に関しては従来の知識から室温液相ではラジカル機構

の、低温固相ではイオン機構の可能性が大きいと推定されるのにすぎない。重合物の重合度はいずれも小さい。赤外吸収スペクトルには共役二重結合の吸収が認められる。三重結合の吸収はほとんど存在せず開始あるいは停止反応による三重結合の主鎖への導入の比率は成長反応に比べて微少である。当然一部環状構造の重合物も生成しているはずである。重合物から減圧除去できなかった環状生成物の混在と、特異な停止機構による重合度分布の期待される異常性が重合物の分子量の測定値を小さくしているのであろう。ESR スペクトルの測定による共役二重結合の長さは数十に達し、したがって重合度はそれ以上のはずである。しかしいずれにせよ、重合度は小さく半導体重合物の生成反応として適当であるとはいえない。

最後に表 6 に実験結果を表示することによって総括する。

本研究は 1961 年 6 月、神戸大学において行なわれた高分子研究発表会にて報告された。

終りにこの実験を手伝っていただいた形舞千鶴姉に感謝する。

放射線によるアセチレンの重合

(昭和 37 年 1 月 8 日受理)

田畑米穂*・斎藤武揚**・柴野 博*・祖父江 寛**・大島恵一*

アセチレンの液相および固相における放射線重合を始めて行なった。液相で重合したポリマーと固相で重合したポリマーの構造が顕著に異なることを見出した。前者はシス構造が多く、後者はトランス構造が多いことが、赤外吸収スペクトルから判定された。液相における重合は、カチオン機構であることが判明した。アセチレンを含めた低温固相重合に対して、新しい一つの重合機構を提案した。それは、従来、ラジカル機構とイオン機構の重合があるのに対して、electronic polymerization なる機構である。

1 緒 言

気相でアセチレンに紫外線やイオン化放射線を照射すると重合して、キュブレンとベンゼンを生ずることはよく知られており、数多くの研究がある。最初に行なわれたのは、Mund¹⁾と Lind²⁾によって独立に行なわれた研究で α 線が使用された。その後、希ガスの増感作用について、Dorfman³⁾が詳しい検討を行なった。水銀の光増感作用についても多くの研究がある⁴⁾。また、アセチレンの水溶液に対する照射効果については Clay⁵⁾の研究がある。

ところが、アセチレンを単独で液相状態や固相状態で行なわれた研究は皆無であった。低温の液相、固相でも重合が起ることがわかったので、ここに報告する。

2 実 験

アセチレンは、mp -81.8°C , bp $-83.4^{\circ}\text{C}/861\text{ mmHg}$ であり、常圧で液相で存在する範囲はきわめて狭い。アセチレン重合

硫酸ナトリウム水溶液 ($\text{NaHSO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 30 : 60$ parts) と濃硫酸を通して洗浄、乾燥して用いた。モノマーは -196°C でアンブルに凝縮し、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg に減圧して、溶封を行ない、照射を行なった。照射は ^{60}Co よりの γ 線により、 $3 \times 10^4 \sim 10^5$ r/hr の線量率範囲で照射を行なった。diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) とベンゾキノンの重合に及ぼす影響について検討した。生成ポリマーの粘度は 25°C でアニリン溶液として測定した。生成ポリマーの赤外吸収スペクトルについても測定した。

3 結 果 と 考 察

種々の線量率での、重合収率 $[P(g)/0.613 V(\text{ml}) \cdot 100]$; P : ポリマーの重量, V : -78°C におけるアセチレンモノマーの容量] と照射時間との関係を -78°C の液相と、 -196°C の固相の場合

- 3) L. M. Dorfman, A. C. Wahl, *Radiation Research* 10, 680 (1959).
- 4) J. R. Bates, H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 49, 2438 (1927); J. C. Jungers, H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* 3, 338 (1935); E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 146, 266 (1934); D. J. LeRoy, E. W. R. Stacil, *J. Chem. Phys.* 12, 117 (1944); H. W. Melville, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 258 (1935); S. Shida, Z. Kuri, T. Furuoya, *J. Chem. Phys.* 28, 131 (1958).
- 5) Clay, Johnson, Weiss, *ibid.* 63, 862 (1949).

* 東京大学工学部原子力工学科：東京都文京区本富士町。

** 東京大学工学部工業化学科：東京都文京区本富士町。

1) W. Mund, W. Koch, *J. Phys. Chem.* 30, 289 (1926).2) S. C. Bardwell, J. H. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* 48, 1575 (1926); S. C. Lind, D. C. Bardwell, *ibid.* 48, 1575 (1926).