放射線によるプロピレン, ブテン-1, およびイソブチレンと一酸化炭素の共重合

(昭和39年7月30日受理)

浜ノ上 熊男**・田畑 米穂*・祖父江 寛***

一酸化炭素と α -オレフィン(プロピレン, ブテン-1, イソブチレン)混合溶液系を -78°C および室温で γ 線照射を行ない, 共重合物であるポリケトンを得た。

一酸化炭素-プロピレン混合系においては, 反応は照射線量と共に直線的に進行し, 一酸化炭素の濃度が高いほど重合速度は速く, 分子量は低い。従って, 開始反応および連鎖移動反応においては一酸化炭素が重要な役割を演じているものと予想される。得られたコポリマーは, MEK, エーテル, アセトン, および多量のベンゼンに可溶であり, メタノールには溶けない。またポリマー中の一酸化炭素に対するプロピレンのモル比は, ほぼ1.3~1.4である。

1 緒 言

一酸化炭素は有機合成化学における重要な原料であり, たとえば二重結合に一酸化炭素を付加させる, いわゆる Oxo process と呼ばれる Reppe 反応は, 既にわが国でも工業化されている。また, 石油化学工業の発展に伴ない, 有機合成原料としての α -オレフィンは, ますます重要な原料になりつつある。

他方, 高分子合成における一酸化炭素の利用は非常に少なく, 触媒重合においては, エチレン¹⁾, ホルムアルデヒド²⁾および α -オレフィン³⁾との共重合, 放射線重合においてはエチレン⁴⁻⁵⁾との共重合が知られているのみである。

著者らは, 放射線による共重合の研究の立場から, α -オレフィン(プロピレン, ブテン-1, イソブチレン)と一酸化炭素の共重合の可能性について, 二, 三の予備的検討を行なったので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

プロピレンは新日本窒素から提供して戴いた純度99.71%のものをそのまま用いた。ブテン-1, イソブチレンは市販品を trap to trap distillation 法により精製した。一酸化炭素は市販品をそのまま使用した。

2.2 試料の仕込

試料の仕込装置を図1に示す。反応管(R)はステンレス製ジョイント付耐圧ガラス反応管で, 容量20ml, 耐圧100kg/cm²である。

モノマーの仕込に際しては, まず窒素ガス(75kg/cm²)によって, 系の耐圧およびリークテストを行なった。

プロピレンの仕込は, 反応管(R)をドライアイス-メタノールで冷却し, 一定量を液化させた。一酸化炭素は圧力計(P)の目盛を読みながら, 一定圧のガスを導入した。

ブテン-1, イソブチレンの場合は, 液体窒素で冷却した反応管(R)をモノマー容器に連結し, trap to trap distillation 法により一定量を液化させ, プロピレンの場合と同様にして一酸化炭素を導入した。

図1 モノマー仕込装置

R: 反応管, P: 圧力計, V: ニードルバルブ, VP: 真空ポンプ, D: 高圧ガス排気口, —: 銅パイプ, ---: ビニルパイプ

2.3 重 合

バルブ V1 部で R を取りはずし, 金網で R を包んで放射線照射を行なった。線源は ⁶⁰Co, 1300 キュリーを用い, 線量率は 8×10^4 r/hr である。なお, 重合系は, モノマー(液相)-CO(液相)-CO(気相)から成る系である。

得られたポリマーは, 元素分析, 赤外吸収スペクトル, 粘度測定によって検討した。なお赤外分光光度計は主に Perkin Elmer-21 型を用いた。

3 結果および考察

3.1 一酸化炭素(CO)-プロピレン(PP)の共重合

一酸化炭素もプロピレンも放射線によっては重合し難いモノマーである^{※2}。著者らは, 放射線により, これらモノマーが液相で共重合し得ることを見出した^{※1}。

※1 予備実験として, 気相における共重合を行なったが, 照射線量, 照射温度が本研究での条件下ではコポリマーを得る事は出来なかった。従って, 共重合は液相(liq. PP-dissolved CO)において行なわれるものと思われる。

※2 プロピレンは5000~15000 atmの高圧で低分子量のポリマーが得られる。

* Yoneho TABATA 東京大学工学部原子力工学科: 東京都文京区本富士町。

** Kumao HAMANOUE 現住所: 京都大学理学部化学科: 京都市左京区吉田本町。

*** Hiroshi SOBUE 現住所: 成蹊大学工学部: 東京都武蔵野市吉祥寺。

1) M. M. Brubaker, D. D. Coffman, H. H. Hoehn, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 1509 (1952).

2) M. Modena, M. Raggazzini, E. Gallinella, *Polymer Letters* 1, 567 (1963).

3) W. E. Loeb (Union Carbide Co.), Patent Specification 925, 130 (1963).

4) 滝沢, 阪大繊維研年報, No. 12, 72, 78 (1959).

5) P. Colombo, M. Steinberg, D. Macchia, *Polymer Letters* 1, 483 (1963).

図2 照射時間と重合率

○: $P_{CO}=30\sim32\text{ kg/cm}^2$ (at -78°C)
 ●: $P_{CO}=20\sim22\text{ kg/cm}^2$ (at -78°C)
 $V_{PP}=5\text{ ml}$ (at -78°C), $14\pm1.5^\circ\text{C}$ に照射

その結果を図2に示す。重合収率 (Y) は相対的な値として次式によって求めた。

$$Y(\%) = \frac{\text{ポリマー重量}}{\text{PP 体積} (-78^\circ\text{C})} \times 100$$

なお、圧力は -78°C における CO の仕込みゲージ圧を示しており、 $14\pm1.5^\circ\text{C}$ では $2\sim3\text{ kg/cm}^2$ ほど高くなる。

重合は照射時間 (照射線量) と共に直線的に進行しており、誘導期は認められない。定性的ではあるが、圧力が高いほど (従って、溶解 CO 量が多いほど)、高収率を得ることができる。

種々の条件下における重合の結果を表1に示す。上記の場合と同様、圧力が高いほど、重合収率は増加しており、低温 (-78°C) においては著しく減少する。

表1 共重合に対する CO 圧および温度の影響

重合温度 ($^\circ\text{C}$)	照射時間 (hr)	PP 容量* (V, ml)	CO 圧* (P_{CO} , kg/cm^2)	P_{CO}/V ($\text{kg/cm}^2 \cdot \text{ml}$)	収 率 (%)
14 ± 1.5	92.4	6.0	31	5.2	1.49
"	99.1	5.7	20	3.5	1.35
-78	88.7	5.5	22	4.0	0.07
14 ± 1.5	84.4	0.5	30	60	3.08

* -78°C における値

表2は室温において得られたポリマーの元素分析の結果であり、炭素と水素の元素分析を行ない、酸素はこれらの値から計算して求めた。

ポリマー組成に対するモノマー組成の影響はほとんどみられず、PP 量が CO 量よりも幾分多く、両者のモル比は $1.3\sim1.4$ である。

表2 共重合組成に対するモノマー組成の影響

PP 容量* (ml)	CO 圧* (kg/cm^2)	照射時間 (hr)	CO** (%)	PP** (%)	PP/CO** (モル比)
5.0	20	55.8	34.8	65.2	1.25
5.5	32	159.1	33.6	66.4	1.32
5.7	20	155.0	32.9	67.1	1.36

* -78°C における値

** ポリマー中の組成

表3は、 $14\pm1.5^\circ\text{C}$ の重合において得られたコポリマーの MEK (Methyl ethyl ketone) 中 30°C での粘度測定の結果である。

モノマー系の CO 圧が高いほど、また重合時間が長いほど分子量は減少の傾向にある。

Pinner ら⁶⁾ は、イソブチレンの低温放射線重合において、2

表3 共重合体の粘度

重 合 条 件	重 合 条 件	重 合 条 件	固 有 粘 度 [η] (dl/g)
PP 容量* (ml)	CO 圧 (kg/cm^2)*	照射時間 (hr)	
6.0	31	92.4	0.15
5.5	31	200	0.10
5.7	20	99.1	0.22
5.5	20	222	0.12

* -78°C における値

つの特徴がみられることを報告している。すなわち、照射線量とともに重合収率の増加率は減少し、生成量は照射線量に対して飽和する傾向にあり、他方、照射量とともに重合度は減少する。

これらの現象の説明として、次のようなことが考えられる。

- 1) 重合時間とともに開始効率が減少する。
- 2) 停止反応が照射線量とともに速くなる。
- 3) 生成ポリマーが照射によって分解していく。

PP-CO 系の重合においては、すでに述べたように、モノマー系の CO 濃度の増加とともに、重合収率は増加し、分子量は減少している。また、生成量は照射線量とともに直線的に増大している。従って、これらの現象をイソブチレンの場合の 1) と 2) に関連づけることは困難であり、次のように考えた方が妥当である。

- 1) PP よりも CO の方が重合を開始しやすい。
- 2) CO 濃度の増加とともに、生長末端より CO への連鎖移動が起こり、励起された CO はただちに重合を開始する。
- 3) 照射線量の増加にともなう生じる分子量の低下は、おもに生成ポリマーの分解に帰因する。

この共重合においては、すでに述べたように、低温においては重合収率の著しい減少が認められる。Brubaker ら⁷⁾ はエチレンと一酸化炭素がラジカル共重合をすると報告している。

PP-CO 共重合の場合も、恐らく反応はラジカル機構であると推定される。

図3および図4に得られたポリマーの赤外吸収スペクトルを示す。このポリマーは典型的なケトン型のものであり、プロピレンのホモポリマーとの重ね合わせとは異なったスペクトルを与える。このうち、主なものの帰属について、表4のように推定した。 1640 cm^{-1} 付近の弱い吸収は末端二重結合に基づくものと思われる。

コポリマーはグリース状の柔いポリマーであり、MEK、アセトン、エーテルおよび多量のベンゼンに可溶であり、メタノール、

図3 PP-CO コポリマーの赤外吸収スペクトル

$P_{CO}=20\text{ kg/cm}^2$ (at -78°C), $V_{PP}=5.7\text{ ml}$ (at -78°C)
 重合温度: $14\pm1.5^\circ\text{C}$

- 6) Davison, Pinner, Worrall, Chemistry and Industry (1957), 1274; Davison, Pinner, Worrall, Proc. Roy. Soc. A 252, 187 (1959); Worrall, Pinner, J. Polymer Sci. 34, 229 (1959).

図4 PP-CO コポリマーの赤外吸収スペクトル

(1): 14±1.5°C 重合, $V_{PP}=0.5$ ml (at -78°C), $P_{CO}=30$ kg/cm² (at -78°C)
 (2): -78°C 重合, $V_{PP}=5.5$ ml " $P_{CO}=22$ kg/cm² "

表4 PP-CO コポリマーの吸収帯の帰属*

波数 (cm ⁻¹)	強度	帰属	波数 (cm ⁻¹)	強度	帰属
2960	s	$\nu_s(\text{CH}_3)$	1381	s	$\delta_s(\text{CH}_3)$
2925	s	$\nu_s(\text{CH}_2)$	1360	s(sh)	$\delta_s(\text{CH}_3)$
2880	s(sh)	$\nu_s(\text{CH}_3)$	1265	m	$\omega(\text{CH}_3)$
2820	w(sh)	$\nu_s(\text{CH}_2)$	1205	m	
2740	w	1333+1382	1142	m	Skeletal
1705	vs	$\nu(\text{C=O})$	1073	m	
1640	w	$\nu(\text{C=C})$	1040	s	
1466	}	$\delta(\text{CH}_3)$	950	vw	
1462		$\delta_s(\text{CH}_3)$	910	vw	
1442	w(sh)	$\delta_s(\text{CH}_3)$	810	vw	Skeletal
1395	s(sh)	$\delta(\text{C-H})$	750	vw	$\gamma(\text{CH}_3)$

* Perkin Elmer-21 型では ~2900 cm⁻¹ のスペクトルが不明瞭なので、島津 IR-27 C 型を使用

水には溶けない。

3.2 一酸化炭素 (CO)-ブテン-1 (Bu-1) の共重合

CO-Bu-1 系における共重合の結果を表5に示す。重合収率は非常に小さく、特に低温においては微量である。

得られたポリマーはグリース状の柔いポリマーであり、MEK

表5 CO-Bu-1 の重合条件と収率

重合温度 (°C)	Bu-1 容量* (ml)	CO 圧* (kg/cm ²)	照射時間 (hr)	重合収率** (%)
14±1.5	5.5	20	133.5	0.33
-78	5.0	30	90.6	0.06

* -78°C における値

** PP-CO の場合と同様に計算

図5 CO-Bu-1 コポリマーの赤外吸収スペクトル

室温重合

表6 CO-Bu-1 コポリマーの吸収帯の帰属

波数 (cm ⁻¹)	強度	帰属	波数 (cm ⁻¹)	強度	帰属
~2900	vs	$\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$	1250	w	$\omega(\text{CH}_3)$
1710	vs	$\nu(\text{C=O})$	1200	vw	
1640	w	$\nu(\text{C=C})$	1165	vw	Skeletal
1470	s	$\delta(\text{CH}_2)$	1135	w	
1450	m(sh)	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1070	w	
1400	m(sh)	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1050	m	
1390	s	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1000	w	
1368	m(sh)	$\delta_s(\text{CH}_3)$	970	m	Skeletal
1345	w(sh)	$\delta(\text{C-H})$	915	w	
1288	w	$\delta(\text{CH}_2)$	780	w	

に可溶である。

赤外吸収スペクトルおよびその帰属について推定した結果を図5、表6に示す。

PP-CO コポリマーと同様、典型的なケトン型のポリマーであり、末端二重結合に基づくと思われる吸収が 1640 cm⁻¹ 付近に認められる。

3.3 一酸化炭素 (CO)-イソブチレン (IB) の共重合

CO-IB 混合系における共重合の結果を表7に示す。この場合も CO-Bu-1 系と同様、全体として重合収率は低い、見掛け上低温の方が重合収率は高い。

表7 CO-IB の重合条件と収率

重合温度 (°C)	IB 容量* (ml)	CO 圧* (kg/cm ²)	照射時間 (hr)	重合収率** (%)
14±1.5	4.9	30	92.1	0.18
-78	4.9	30	92.7	0.60

* -78°C における値

** PP-CO 系の場合と同様に計算

このポリマーも、グリース状の柔いポリマーであり、室温において得られたポリマーは MEK に溶けるが、低温におけるものはほとんど溶けない。

室温および -78°C において得られたポリマーの赤外吸収スペクトルを図6に示す。

図6 CO-IB コポリマーの赤外吸収スペクトル

---: 低温重合 (-78°C), —: 室温重合 (14±1.5°C)

PP-CO, Bu-1-CO 系と同様、ケトン型のポリマーであるが、-78°C におけるコポリマー中の CO 量はかなり少ないことが推測される。

Pinner ら⁹⁾は、イソブチレンが低温でイオン重合をし、重合の見掛けの活性化エネルギーが負であることを報告している。

以上の点を考慮すると、低温重合の場合はイソブチレンのホモポリマーも同時に生成しており、従って見掛け上の重合収率は増加したものと思われる。

室温において得られたコポリマーの赤外吸収スペクトルの帰属は表8のように推定した。

表8 CO-IB コポリマーの吸収帯の帰属

波数 (cm ⁻¹)	強度	帰属	波数 (cm ⁻¹)	強度	帰属
~2900	vs	$\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$	1366	vs	$\delta_s(\text{CH}_3)$
2740	w		1345	w(sh)	$\delta(\text{C-H})$
1705	s	$\nu(\text{C=O})$	1225	w	$\omega(\text{CH}_3)$
1640	w(sh)	$\nu(\text{C=C})$	1145	w	Skeletal
1480	m(sh)	$\delta(\text{CH}_2)$	945		
1462	s	$\delta_s(\text{CH}_3)$	920		
1448	m(sh)	$\delta_s(\text{CH}_3)$	885		
1390	s	$\delta_s(\text{CH}_3)$			

プロピレンの提供を載いた新日本窒素肥料株式会社に謝意を表す。なお、この研究結果は昭和 39 年 4 月、日本化学会第 17 年会 (東京) において発表した。