有機ケイ素水素化合物の付加による含ケイ素ジエンポリマーの合成

(昭和 39 年 12 月 5 日 受理)

箕浦 有 二*・椎 名 教*・榎 本 靖**

ポリマー中の二重結合に対するシラン化合物の付加反応を、いろいろなポリマーおよびシランを用いて検討した。その結果、シラン化合物はポリマー中の二重結合に対しても付加反応性を示し、シランとしてシリコンジハイドライドを用いると、橋かけ反応を行ない、ポリマーはゲル化した。付加反応の触媒としては、アゾビスイソブチロニトリルおよび塩化白金酸を用いたが、トリフェニルシランやジフェニルシランのような、塩素を含まないシランに対してはアゾビスイソブチロニトリルが、メチルジクロロシランのような、塩素を含むシランに対しては塩化白金酸が有効であった。

なお、メチルジクロロシランの付加したポリマーは、沈殿剤（メタノール）中の微量の水分によって架橋するが、沈殿剤にビリジンを添加して完全にメトキシ化すれば可溶性ポリマーとして得られ、これはまた、酸で処理すると橋かけ反応を行なった。

1 緒 言

水素化ケイ素化合物（シラン）のオレフィンに対する付加反応は古くから知られており、1947 年、Sommer らが、トリクロロシランとオクテン-1 を過酸化ジアセチルあるいは紫外線の照射のもとで反応を行ない、ノルマルオクチルトリクロロシランをそれぞれ、99% および 24% の収率で得ている¹⁾。

その後数多くの付加の実験例が報告されており、特に、低分子末端オレフィンに対する付加は、比較的高収率で生成物を得ている^{2~5)}。また、内部オレフィン⁶⁾や共役ジエン⁷⁾に対する付加例もあるが、ポリマー中の二重結合に対するシランの付加は今までその例をみない。シランのオレフィンに対する付加機構は、ラジカル触媒の場合にはシリルラジカル (R₃Si·) を連鎖伝播体とする遊離ラジカル機構⁸⁾が、白金系触媒の場合にはイオン付加⁹⁾が提案されている。

シランのこの反応性が多くの二重結合をもつポリマーに適用できるか、またどれ位の反応性をもっているかを調べ、シランの付加したポリマーがどのような性質を示すかについて検討するため実験を行なった。用いたポリマーは シスおよびトランス-1,4-ポリブタジエン、シス-1,4-ポリイソプレン、スクアレンであり、シラン化合物としてはトリフェニルシラン、ジフェニルシラン、

メチルジクロロシランである。

2 実 験

2.1 ポリマーの精製

シスおよびトランス-1,4-ポリブタジエン（フィリップ社製）、シス-1,4-ポリイソプレン（シェル社製 カリフレックス IR 305）はベンゼン-メタノール系で再沈殿後 40°C、10 時間以上減圧乾燥した。スクアレンは真空蒸留によって精製した。その沸点は、203°C/0.15 mmHg である。

2.2 シランの合成

トリフェニルシラン、ジフェニルシランはそれぞれ相当するクロロシランをリチウムアルミニウムハイドライドで還元した^{10,11)}。すなわち、クロロシランのジエチルエーテル溶液に必要な量のリチウムアルミニウムハイドライドを加えて 2~3 時間攪拌しながら還流する。冷却後水飽和エーテルで未反応のリチウムアルミニウムハイドライドを分解したのち、エーテル層を分取し、希塩酸、水、重炭酸ナトリウム、水で中和してから硫酸ナトリウム上で乾燥する。トリフェニルシランの場合には、乾燥したエーテル溶液を濃縮してトリフェニルシランを析出させ 95% エタノールより再結晶した。ジフェニルシランの場合には、乾燥したエーテル溶液を予めエーテルを留去したのち減圧蒸留した。

得られたシランの融点あるいは沸点を示すと、トリフェニルシラン ((C₆H₅)₃SiH) は mp 43~44°C、ジフェニルシラン ((C₆H₅)₂SiH₂) は bp 91~94°C/4 mmHg である。なおメチルジクロロシラン (CH₃SiCl₂H) は東京芝浦電気、信越化学両社提供のものを単蒸留して用いた。その bp は 41~43°C/760 mmHg である。

2.3 反応方法

反応はすべてガラス封管中で行ない、触媒として塩化白金酸、アゾビスイソブチロニトリルを用いた。ポリマーのベンゼン溶液、シランおよび触媒溶液を封管に注入し窒素置換後減圧にして融封する。所定温度で所定時間加熱し、反応後内容物をメタノール中に注ぎポリマーを凝固させ、ベンゼン-メタノール系で再沈殿をくり返して未反応シランを除いた後常法通り乾燥した。トリフェニルシランとの反応生成物をベンゼン、テトラヒドロフランなど

10) C. Dunn, H. Gilman, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 78, 4909 (1956).

11) H. Gilman, C. Dunn, *ibid.* 73, 3404 (1951),

* Yuji MINOURA, Kyo SHIINA 大阪市立大学原子力調査研究室：大阪市北区南扇町。

** Yasushi ENOMOTO 坂井化学工業株式会社：神戸市須磨区寺田町。

1) L. Sommer, E. Pietrusza, F. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2746 (1949).

2) H. Gilman, R. Fuchs, *J. Org. Chem.* 22, 1009 (1957).

3) H. Gilman, R. Meen, *ibid.* 22, 684 (1957).

4) J. Speier, J. Webster, G. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 974 (1957).

5) L. Sommer, et al, *ibid.* 79, 2764 (1957).

6) J. Speier, J. Saam, *ibid.* 80, 4104 (1958).

7) A. Barry, et al, *ibid.* 69, 2916 (1947).

8) J. Speier, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2746 (1949).

9) J. Speier, et al, *ibid.* 79, 974 (1957).

に可溶であったが、メチルジクロルシランとの反応生成物は乾燥後有機溶剤に不溶となった。これは次のごとく微量の水分によりポリマーが架橋したためと考えられるので、沈殿剤を無水メタノールとし、更に脱塩酸剤として必要量のピリジンを加えてメトキシ化を促進し、同時に発生する塩化水素を除去すると有機溶剤に可溶な付加ポリマーがえられた。

したがって以後メチルジクロルシランを用いた実験においては、沈殿剤として無水メタノールを用い、更に必要量のピリジンを添加してある。

2.4 分析方法

シランの付加は赤外吸収スペクトル¹²⁾により確認し、その付加量はケイ素の重量分析および一塩化ヨウ素による不飽和度測定¹³⁾により求めた。ポリマー中の残存不飽和度を測定して間接的に求めたケイ素の付加率とポリマー中のケイ素をケイ素モリブデン酸として、その吸光度より求めたケイ素の付加率はかなりよい一致を示すので、シランの付加率はポリマー中の残存二重結合を測って間接的に求めても差しつかえないことを確かめた (表 1)。

表 1 不飽和度測定法と吸光度法の比較

分析用に用いたポリマー*	付加率 (%)	不飽和度測定法		吸光度法	
		付加率 (%)	付加率より求めたポリマー中の Si 量 (wt %)	Si 含量より求めた付加率 (%)	ポリマー中の Si 量 (wt %)
1	10	2.99	1.2	4.1	1.6
2	11	4.87	1.9	4.9	1.9
3	13	6.94	2.6	6.9	2.6

* 3・3 表 6 に於ける実験番号 10, 11, 13 の反応生成物
** シランの付加によって消滅した二重結合数に対する割合

3 結果および考察

3.1 シス-1,4-ポリブタジエンとトリフェニルシランの反応付加反応に対して比較的立体障害の少ないと考えられるシス型

表 2 シランの付加率に及ぼす反応温度ならびに反応時間の影響

番号	ポリブタジエン (g)	トリフェニルシラン (mol)	AIBN (mol × 10 ⁴)	温度 (°C)	時間 (hr)	収量 (g)	重量増加 (%)	付加率 (%)
23	0.5096	0.01	7	60	2	0.5025	—	—
24	0.5074	"	"	"	5	0.5214	2.8	0.58
25	0.5054	"	"	"	10	0.5190	2.6	0.54
26	0.5004	"	"	"	20	0.5204	4.2	0.87
27	0.4983	"	"	80	2	0.5134	3.0	0.62
28	0.5067	"	"	"	5	0.5336	5.3	1.10
29	0.5039	"	"	"	10	0.5321	5.6	1.16
30	0.5012	"	"	"	20	0.5304	5.8	1.21
1	0.4928	"	"	100	5	0.5118	3.9	0.81
2	0.5005	"	"	"	10	0.5286	5.6	1.16
3	0.5183	"	"	"	15	0.5458	5.3	1.10
4	0.5203	"	"	"	20	0.5457	4.9	1.02

* ポリブタジエン 0.54 g が 0.01 mol モノマーユニットに相当する。
注) すべての実験において反応溶媒としてベンゼン 15 ml を用いた。

- 12) 熊田, 大河原, “有機ケイ素化学”, 積書店 (1959).
13) T. Lee, et al *J. Polymer Sci.* 3, 66 (1948).

を選んでアゾビスイソブチロニトリル (以下 AIBN と略す) を用いて種々のパラメーターについて検討した。結果を表 2~4, 図 1~4 に示す。図 1 は原料ポリブタジエンと反応生成物の赤外吸収スペクトルを比較したものである。生成物の赤外吸収スペクトルには原料ポリブタジエンの赤外吸収スペクトルにみられない新しい吸収が表われており、これはいずれも Si-C₆H₅ 結合に基づく特性吸収である (1592, 1120, 700 cm⁻¹)。なお、未反応トリフェニルシランが反応生成物中に混在すれば、2135 cm⁻¹ およ

表 3 シランの付加率に及ぼす AIBN の影響

番号	ポリブタジエン (g)	トリフェニルシラン (mol)	AIBN (mol × 10 ⁴)	温度 (°C)	時間 (hr)	収量 (%)	重量増加 (%)	付加率 (%)
5	0.5060	0.01	0.004	100	15	0.5193	2.6	0.54
3	0.5183	"	0.04	"	"	0.5458	5.3	1.10
6	0.5085	"	0.20	"	"	0.5449	7.2	1.50
7	0.5100	"	0.40	"	"	0.5474	7.3	1.52

* ポリブタジエン濃度はおよそ 0.62 mol モノマーユニット/l。
注) すべての実験において反応溶媒としてベンゼン 15 ml を用いた。

表 4 シランの付加率に及ぼすトリフェニルシラン量の影響

番号	ポリブタジエン (g)	トリフェニルシラン (mol)	AIBN (mol × 10 ⁴)	温度 (°C)	時間 (hr)	収量 (%)	重量増加 (%)	付加率 (%)
11	0.4957	0.005	7	100	15	0.5097	2.8	0.58
3	0.5183	0.01	"	"	"	0.5458	5.3	1.10
12	0.5093	0.015	"	"	"	0.5577	9.5	1.98
13	0.4998	0.02	"	"	"	0.5617	12.4	2.58
14	0.5012	0.03	"	"	"	0.6040	20.5	4.25

* ポリブタジエン 0.54 g が 0.01 mol モノマーユニットに相当する。
注) すべての実験において反応溶媒としてベンゼン 15 ml を用いた。

図 1 シス-1,4-ポリブタジエンおよびシス-1,4-ポリブタジエントリフェニルシラン反応生成物の赤外吸収スペクトル
a: 原料シス-1,4-ポリブタジエン b: 反応生成物

図 2 シランの付加率に及ぼす反応温度ならびに反応時間の影響
反応温度 ○: 100°C, △: 80°C, ×: 60°C

のケイ素についた水酸基もさらに縮合して新たなシロキサン結合を作る。

3.4 スクアレンとメチルジクロロシランの反応

ジェンポリマーの分子量の差によって、シランの付加率がどれだけ変化するかを調べるために、ポリイソプレンの代りにスクアレンを用いて実験を行なった。スクアレンは次のような構造をもつ、室温で粘稠な液体で、その赤外吸収スペクトルはシス-1,4-ポリイソピレンとはほとんど同じである。

実験結果を表8に示す。これより、スクアレンを用いるとポリ

	スクアレン (mol)	シラン (mol)	触媒 (mol)	温度 (℃)	時間 (hr)	付加率 (%)
1	0.027	0.05	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5×10^{-6}	130	15	13.1
2	0.027	0.05	AIBN 3.5×10^{-3}	130	15	7.4

イソプレンとくらべて、白金系触媒ではシランの付加率は大幅に増加していることがわかる。これはポリイソプレンとスクアレンの分子量の差に起因しているのであろう。またこの場合にも触媒としては AIBN よりも 塩化白金酸の方がすぐれていることがわかった。

(1964 年 7 月, 第 10 回高分子研究発表会, 神戸)

種々のシランをご提供下さいました東京芝浦電気株式会社, 信越化学工業株式会社に謝意を表すと共に, 困難なケイ素分析をして戴いた東京工業試験所・永井 宏, 青木文雄両氏に感します。

スルホン酸型カチオン交換繊維の製造†

(昭和 39 年 6 月 30 日 受理)

江 川 博 明*

ポリ塩化ビニル系繊維 (テビロン), 塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体繊維 (サラン), 塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体繊維 (カネカロン) の含有するクロル基を亜硫酸ナトリウム水溶液でスルホン化して強酸型のカチオン交換繊維を得ることを試みた。テビロン, サランはスルホン化が困難であり, カネカロンの場合に含有ニトリル基の加水分解によるカルボキシル基の生成を伴ってスルホン化が行なわれることが見いだされた。カネカロンについてはスルホン化前にカルボキシル基を導入するとスルホン化反応が容易になることや, スルホン化に中性の亜硫酸ナトリウム水溶液を用いると, 反応の際にニトリル基の加水分解が抑制され良好な交換繊維が得られることが明らかになった。カネカロン K 布を原料とした場合, 総イオン交換容量 3.5~4.5 meq/g, 中性塩分解能 0.8~1.1 meq/g において良好な強度と耐薬品性を有するカチオン交換布を得た。

1 緒 言

著者らは, 既報¹⁾においてハロゲンアセタール化ポリビニルアルコール系繊維のハロゲン基を, 亜硫酸ナトリウム水溶液でスルホン化する方法により, 良好なスルホン酸型カチオン交換繊維が得られることを述べた。

一方, 有機合成化学反応において第二級および第三級ハロゲン化アルキルが第一級ハロゲン化アルキルと同様, 亜硫酸ナトリウム水溶液との反応によりアルキルスルホン酸を生成することが知られている²⁾。

本報では同様な反応により, ポリ塩化ビニル系繊維, 塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体繊維, 塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体繊維の含有するクロル基をスルホン化し, スルホン酸型カチオン交換繊維を製造する方法について検討した。

2 実験方法

2.1 試料繊維

† 本報を「イオン交換繊維に関する研究 (第 7 報)」とする。

* Hiroaki EGAWA 熊本大学工学部: 熊本市黒髪町。

1) 本里, 江川, 野白, 工化 59, 109 (1956)。

帝人株式会社より寄贈をうけたテビロン布 (厚さ 1.20 mm), 旭化成工業株式会社より寄贈をうけたサラン布 (厚さ 0.39 mm), 鐘淵化学工業株式会社より寄贈をうけた カネカロン K 布 (厚さ 0.56 mm) を実験に用いた。

2.2 スルホン化方法

試料繊維 0.5~1 g を所定濃度の亜硫酸ナトリウム水溶液, または重亜硫酸ナトリウムにカセイソーダを加えて pH 7 に調整した中性亜硫酸ナトリウム水溶液の所定量と SO 式ボンベンロール中に密封し, 油浴中, 150℃ で所定時間反応させるか, または硬質硝子管中に封じ, 150℃, 5 atm のオートクレーブ中でスルホン化反応を行なった。反応後繊維を取り出し水洗して反応試剤を除去する。

2.3 中性塩分解能測定法

真空乾燥した H 型カチオン交換繊維 0.4~0.6 g を精秤し, 1 N NaCl 500 ml を注ぎ, 遊離した酸を 0.04 N NaOH で中和滴定して求めた。

2.4 生成交換繊維の総イオン交換容量, 滴定曲線, 強度および耐薬品性測定法

2) S. Zuffanti, J. Am. Chem. Soc. 62, 1044 (1940)。