p-キシリレンジクロリドと芳香族炭化水素との3次元硬化反応†

(昭和39年12月7日受理)

垣内 弘*・直川 準**・石井 敬一郎**

p-キシリレンジクロリドと種々の多官能性芳香族炭化水素との脱塩酸ポリ縮合反応をおこない、この反応系のゲル化現象を炭化水素の見かけの官能基数と、ゲル化点における反応率とからゲル化反応を理論的に取り扱った。

p-キシリレンジクロリドの2個のクロルメチル基と、o, m, p-キシレン、メシチレンなどとのゲル化反応では、これらのポリメチルベンゼンの見かけの官能基数 f を用いると、Flory の 2- f 官能基反応のゲル化式にしたがうが、トルエン、エチルベンゼン、クメンなどのモノアルキルベンゼンとの反応では、p-キシリレンジクロリドの芳香核の水素が、ゲル化反応に寄与してくることが明らかにされた。

また、さきに述べた芳香族炭化水素の見かけの官能基数 f が定義された。

1 緒 言

芳香族炭化水素と芳香族ポリハロメチル化物とのポリ縮合反応によって、メチレン結合で芳香核が連結した純炭化水素耐熱性樹脂の合成をおこなう目的で、ハロメチル化物として2官能性のp-キシリレンジクロリド (XyCl_2 と略記する) と種々の芳香族炭化水素との3次元ゲル化反応を取り扱った。

これらのゲル化の理論は Flory¹⁾ の発表以来、Stockmayer²⁾, Case³⁾, Kahn⁴⁾, 井上⁵⁾ によって発展され、また数多くの実験⁶⁾ がおこなわれている。Flory の理論によれば 2- f 官能基反応が取り扱われているが、Case や Kahn などは e - f 官能基反応にまでその適用範囲を拡張したものである。本報告では Case の考え方にしたがってゲル化反応を取り扱った。

2 実 験

用いた試料および触媒などの調製法ならびに反応装置は前報⁶⁾ と同じである。まず p-キシリレンジクロリド (以下 XyCl_2 と略記) を秤量して反応管に入れ、沸騰クロロホルムによって加熱されたグリセリン浴中で一定温度にたもつ。乾燥窒素ガスを一定の流速で通じながら、試料投入口より芳香族炭化水素およびニトロベンゼン (溶媒) を加え、反応温度 60°C に保ちつつ、ゴム栓を通して注射器にて塩化スズ(IV) のニトロベンゼン溶液を添加する。この点を反応開始時とする。反応によって発生した塩酸ガスは窒素ガスと共に 0.4 N 水酸化ナトリウム水溶液に吸収させ、切換コックを利用して一定時間毎に吸収ビンを取りはずして、濃度既知の 0.2 N 塩酸水溶液で中和滴定をおこなって脱塩酸量を求めた。ゲル化点は反応が進行すると共に、反応系の粘度が増加

し、発泡しはじめる。この頃から反応系の対流はほとんどなくなり、窒素ガスの流通路があらわれる。発泡後 5~10 分で窒素ガスの流通路が1本の細いすじになり、消失しかける点をもってゲル化点とする。

3 結果および考察

ゲル化点における反応率を求めた実験結果を表1にまとめた。

表1 ゲル化点における反応率

No.	ϕ (mmol)	XyCl_2 (mmol)	$\frac{\text{XyCl}_2}{\phi}$	ゲル化点までの脱塩酸量 (mmol)	反応率 (%)	P^*	$\bar{P}$
1 } トルエン	T	{ 18.7	28.3	1.5	38.7	68.5	69.2
2 }		{ "	"	"	39.5	69.9	
3 }		{ 18.9	37.9	2.0	39.4	52.0	52.4
4 }		{ "	"	"	39.9	52.7	
5 }		{ 18.9	22.6	1.2	36.1	79.9	79.8
6 }		{ "	"	"	36.0	79.7	
7 } エチルベンゼン	EB	{ 16.5	24.7	1.5	36.1	73.0	72.1
8 }		{ "	24.6	"	35.0	71.2	
9 } クメン	C	{ 14.4	21.7	1.5	35.1	80.8	79.5
10 }		{ "	"	"	33.9	78.1	
11 }		{ 16.6	24.9	1.5	35.6	71.4	71.8
12 }		{ 16.7	25.0	"	36.0	72.1	
13 }		{ 16.4	24.7	1.5	35.2	71.2	71.0
14 }		{ "	24.6	"	34.9	70.9	
15 }		{ 16.4	24.6	1.5	32.4	65.8	65.5
16 }		{ "	"	"	32.1	65.3	
17 }		{ 14.4	21.7	1.5	30.6	70.5	70.5
18 }		{ "	"	"	30.6	70.5	

* $P = \frac{[\text{脱塩酸量}]}{[\text{XyCl}_2]_0 \times 2} \times 100$

ゲル化時間については再現性がえられなかった。

さて既に述べたように XyCl_2 を2官能性、トルエン、エチルベンゼン、クメンなどのモノアルキルベンゼンを3官能性と仮定すると、表1の実験のうちで XyCl_2 とモノアルキルベンゼンのモル比 3:2 ($-\text{CH}_2\text{Cl}$ とモノアルキルベンゼンの核の置換しうる3水素原子の比 1:1) では、Flory¹⁾ の理論にしたがって 70.7 %の反応率のところでゲル化するはずである。実験によればトルエン<エチルベンゼン<クメンの順に高い反応率でゲル化した。

いま XyCl_2 は $\begin{smallmatrix} \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{A} - \text{C} - \text{A} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} \end{smallmatrix}$, トルエン, エチルベンゼン, クメンなどでは $\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{smallmatrix}$ と表わす。しかし XyCl_2 の核をそれぞれ反応性の等しい4官能性とみなしたが、現実には同時に4置換することは立体障害などから非常におこりにくいと考えられる。ここではまず XyCl_2 を $\begin{smallmatrix} \text{A} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{A} - \text{C} - \text{A} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{A} \end{smallmatrix}$ として取り扱ってみる。

A と B の反応速度定数を k_B , A と C との反応速度定数を k_C と

† 本報告を「ポリオキシメチレンの利用に関する研究 (第9報)」とする。

* Hiroshi KAKIUCHI 横浜国立大学工学部応用化学科: 横浜市南区大岡町。

** Tadashi NAOKAWA, Keiichiro ISHII 住友ベークライト株式会社中央研究所: 横浜市戸塚区秋葉町。

1) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 3083 (1941).

2) W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* 11, 45 (1943).

3) L. C. Case, *J. Polymer Sci.* 26, 333 (1957).

4) A. Kahn, *J. Polymer Sci.* 49, 283 (1961).

5) 井上, 泉, 高分子化学 9, 191 (1952); 井本(英), 高分子展望 2, 226 (1950); 垣内, 高分子化学 9, 333 (1952) など。

6) 垣内, 直川, 石井, 工化 68, 1288 (1965).

する。もちろんBとCとは反応しない。いま $A \xrightarrow{B} A$ から鎖が生長するとする。

カッコ内の左側は反応する官能基、右側は左側の反応によって残った官能基であり、Case⁹⁾によればAという官能基から出発し、再びAが出現する確率を $p_1, p_2, \dots$ とし、

A, B, C の反応する確率をそれぞれ α, β, γ とすると、

$$p_1 = \alpha \times \left(\frac{\beta}{\beta + 3\gamma} \right) \times 2 = \frac{2\alpha\beta}{\beta + 3\gamma} \quad (1)$$

$$p_2 = \alpha \times \left(\frac{3\gamma}{\beta + 3\gamma} \right) \times 2\gamma \times 1 = \frac{6\alpha\gamma^2}{\beta + 3\gamma} \quad (2)$$

$$p_3 = \alpha \times \left(\frac{3\gamma}{\beta + 3\gamma} \right) \times 2\gamma \times 1 \times \beta \times 1 = \frac{6\alpha\beta\gamma^2}{\beta + 3\gamma} \quad (3)$$

$$p_4 = \alpha \times \left(\frac{3\gamma}{\beta + 3\gamma} \right) \times 2\gamma \times 1 \times \beta \times 1 \times \beta \times 1 = \frac{6\alpha\beta^2\gamma^2}{\beta + 3\gamma} \quad (4)$$

その確率の総和を P とし、 $P=1$ のときゲル化がおこる。

$$P = \sum p_i = \left(\frac{2\alpha\beta}{\beta + 3\gamma} \right) + \left(\frac{6\alpha\gamma^2}{\beta + 3\gamma} \right) (1 + \beta + \beta^2 + \cdots) \\ = \frac{2\alpha\{\beta(1-\beta) + 3\gamma\}}{(\beta + 3\gamma)(1-\beta)} = 1 \quad (5)$$

化学量論的に

$$3 \times 2\alpha = 3 \times \beta + 2 \times 3\gamma \quad (6)$$

$$2\alpha = \beta + 2\gamma \quad (6)'$$

また動力学的に

$$\text{すなわち} \quad (1-\beta) = (1-\gamma)k_B/k_C \quad (7)$$

(5), (6)' と (7) 式より、

$$(1-\beta) = \frac{(2\alpha-1)(6\alpha-1) \pm (2\alpha-1)\sqrt{48\alpha^2-1}}{2(\alpha+1)} \quad (8)$$

$$\frac{k_C}{k_B} = \frac{\log \frac{2+\beta-2\alpha}{2}}{\log(1-\beta)} \quad (9)$$

(8) と (9) 式より $k_C/k_B = f(\alpha)$ なる (A^2B+C^3) という反応系のゲル化点の反応率と相対速度 (k_C/k_B) との間の理論曲線がえられる。この理論曲線をトルエン、エチルベンゼン、クメンなどの実験値 (計算に必要な k_C/k_B に相当する相対速度は前報⁹⁾で求めた) と比較すると図1のようになる。

図1の理論曲線と実験値とが逆の傾向を示した。すなわちモノアルキルベンゼンのトルエン (T)、エチルベンゼン (EB)、クメン (C) などはアルキル基の大きさに反応速度定数比が減少し、

図1 $k_C/k_B = f(\alpha)$ 曲線 (A^2B+C^3 系) と実験値

ゲル化点における反応率が増加している。つぎに T, EB, C は一応2個のオルトと1個のパラ位置の反応位置が考えられるが、そのおのおのの位置の反応に対する選択性を考えてみる。

T, EB, C のニトロ化、塩素化、クロルメチル化反応などの S_E2 反応では o/p の生成比は T, EB, C の順に減少している⁷⁾。またガリウムブロミド触媒の存在におけるアルキル化反応において、メチル化では m -置換はわずかに生成するのみであるが、エチル、イソプロピル、 t -ブチルの順に m/o の生成比が増大し⁸⁾、ベンジル化では m/o の比が約 1/2 になり⁹⁾、 m -位置の反応性を無視することもできなくなる。

Condon¹⁰⁾ はモノアルキルベンゼンのプロピル化反応では T, EB, C の順に減少するのは、立体障害によってオルト位置の部分速度因子 o_f が低下するためで、 m_f と p_f はいずれも T の m_f ・ p_f とほぼ等しいと述べている。そこで芳香核を部分速度因子から求めた見かけの官能基数と、ゲル化点における反応率とを結びつけて考えてみた。見かけの官能基数 (f) は芳香核の各位置の部分速度因子の総和を、その最大の部分速度因子で割ったものとした。

$$f = \frac{1}{p_{\max}} \sum p_i \quad (10)$$

p_i は部分速度因子である。

トルエンの部分速度因子について、前報で $o_f = 1.81$, $m_f = 0.86$, $p_f = 3.48$ の値が求まっている。EB と C についてはさらに Condon の考え方にしたがって、EB と C の m_f と p_f はそれぞれ T の m_f と p_f の値にほぼ等しいと仮定して、EB とベンゼン (B) の相対速度比から T の m_f と p_f を差引いて求めた。

T について

$$o_f = \left(\frac{k_T}{k_B} \right) \times 6 \times \left(\frac{0.411}{2} \right) = 1.81 \quad (11)$$

$$m_f = \left(\frac{k_T}{k_B} \right) \times 6 \times \left(\frac{0.194}{2} \right) = 0.86 \quad (12)$$

$$p_f = \left(\frac{k_T}{k_B} \right) \times 6 \times \left(\frac{0.395}{2} \right) = 3.48 \quad (13)$$

(11)~(13) 式の誘導は前報に示した。

EB については

$$o_f = \left\{ \left(\frac{k_{EB}}{k_B} \right) \times 6 - (2m_f + p_f) \right\} \times \frac{1}{2} = 0.85 \quad (14)$$

C についてはこの o_f の値が負になるので、一応零とみなした。それぞれの芳香族炭化水素の最も反応しやすい p -位置の官能基を基準として1とおき、各炭化水素の見かけの官能基の総数を計算すると次式になる。

T については

$$2 \times \frac{1.81}{3.48} + 2 \times \frac{0.86}{3.48} + \frac{3.48}{3.48} = 2.54 \quad (15)$$

EB については

$$2 \times \frac{0.85}{3.48} + 2 \times \frac{0.86}{3.48} + \frac{3.48}{3.48} = 1.98 \quad (16)$$

C については

$$2 \times \frac{0.86}{3.48} + \frac{3.48}{3.48} = 1.50 \quad (17)$$

7) 小方, “有機イオン反応機構” 誠文堂新光社 (1961) p. 108.

8) H. C. Brown, C. R. Smoot, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 6255 (1956).

9) H. C. Brown, B. A. Bolto, *ibid.* 81, 3320 (1959).

10) F. E. Condon, *ibid.* 70, 2265 (1948).

となる。また *o*-キシレン(*o*-X), *m*-キシレン(*m*-X), *p*-キシレン(*p*-X), メシチレン(M) についても Condon がポリメチルベンゼンの相対速度を計算で求めたと同様の方法で, それぞれの k_i を計算して求めた。その結果を表2に示す。

表2 見かけの官能基数 (f)

1.81 0.86 3.48 $f=2.5$	0.85 0.86 3.48 $f=2.0$	0.86 0.86 3.48 $f=1.5$	1.81 0.86 3.48 $f=3.0$

1.81 0.86 3.48 $f=2.6$	1.81 0.86 3.48 $f=4.0$	1.81 0.86 3.48 $f=3.0$	1.81 0.86 3.48 $f=3.0$

(注) ベンゼン核に記入された数字が f_i である。

いま2官能性のAと f 官能性のBの反応系(A^2+B^f)のゲル化について Case の考えにしたがって, ゲル化点の反応率と官能基数との間につぎの関係を導いた。

$$\alpha\beta = \frac{1}{f_B - 1} \quad (18)$$

$$\frac{n_A}{n_B} \frac{f_A}{f_B} = \frac{\beta}{\alpha} \quad (19)$$

ただし, α : A-A($XyCl_2$) の A($-CH_2Cl$) の反応割合
 β : B f (芳香核) の B (単位位置) の反応割合

n_A : A のモル数

n_B : B のモル数

f_A : A-A の官能基数 ($f_A=2$)

f_B : 芳香核の見かけの官能基数

$n_A/n_B=3/2$ に反応系を調整してあるから, (18), (19) 式より $f_A=2$ の場合のゲル化点の反応率 α が求まる。

$$\alpha = \sqrt{\frac{f_B}{3(f_B-1)}} \quad (20)$$

また $XyCl_2$ を $\frac{A}{A} \rightarrow B$ と仮定して (A^2B+B^f) 系についてのゲル化式を同様の方法で求めると, ゲル化するためには (21) 式の関係が成立すべきである。

$$\frac{\alpha\{2+(f_B^2-f_B-2)\beta\}}{(f_B+1)(1-\beta)} = 1 \quad (21)$$

化学量論的に

$$6\alpha = (3+2f_B)\beta \quad (22)$$

(21) と (22) 式より β を消去すると,

$$\alpha = \frac{-(5f_B+6) \pm \sqrt{2f_B^4+3f_B^3+19f_B^2+47f_B+30}}{6(f_B^2-f_B-2)} \quad (23)$$

(20) と (23) 式の関係 (α と f_B についての関係) を理論的に画くと, 図2の(a)と(b)の実線であり, この図に実験値をプロットした。

図2の実験値は f_B の小さいところでは, (20)式の理論曲線からはずれてくる。そして (23) 式の理論曲線に近ずいてくる。この事実は図1の結果と同様で, 図1の k_o/k_B の値が小さいとき, $XyCl_2$ の核の反応性を無視することができないことを意味している。しかし k_B/k_B の大きいポリメチルベンゼンでは (20) の理論

図2 α と f_B の関係

曲線に合致してくる。

モル比とゲル化点における反応率 α との関係についても (18), (19) 式より

$$\alpha = \frac{\sqrt{\frac{f_B}{f_A(f_B-1)}}}{\sqrt{\frac{n_A}{n_B}}} \quad (24)$$

が求まり, α と n_A/n_B との理論曲線と実験結果とを図3に示した。

図3 モル比と α との関係

モル比が増大すると α は減少する。

以上の結果より $XyCl_2$ と各種芳香族炭化水素との脱塩酸縮合反応によるゲル化は, 芳香族炭化水素の反応性の小なるときは, $XyCl_2$ 核の反応性が, ゲル化に影響してくるが, 反応性の大きなるときは Flory の 2- f 官能基反応として取り扱えることを明らかにした。

また芳香族炭化水素の官能性について, 見かけの官能基数 f_B を定義し, このようなゲル化反応について f_B の値の有効なることを明らかにした。

本実験に御助力をされた住友ベークライト株式会社中央研究所 館芳志郎氏に感謝の意を表わす。