図 7 反応速度定数と反応温度の関係

表 1 反応速度定数

反応温度 (°C)	$k_2 \times 10^2 (\text{mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{sec}^{-1})$	反応温度 (°C)	$k_2 \times 10^2 (\text{mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{sec}^{-1})$
30	0.794	45	5.01
35	1.46	50	7.04
40	2.56	55	17.2

勾配より反応の活性化エネルギー 23.1 kcal/mol を得た。

5 考 察

酸触媒下におけるカルバゾールとホルムアルデヒドの反応はフェノールとホルムアルデヒドの反応と同様に付加縮合機構で進むと考えられる。

ここに得た活性化エネルギー 23.1 kcal/mol は付加縮合反応において求められた値 22~23 kcal/mol に良く一致している。

テトラブロムメタンによるトリオキサンの重合

(昭和 40 年 7 月 1 日 受理)

猪川三郎^{*1}・周藤真詮^{*2}・鈴村 基^{*3}・山瀬嘉明^{*3}・久津間輝雄^{*4}

トリオキサンにテトラブロムメタンをトリオキサンに対して 0.001~1.0% 添加し、蒸留するか、または加熱溶融するとトリオキサン重合物を得る。種々の条件で重合を試みた結果、トリオキサンに 0.2 wt% のテトラブロムメタンを混合し、85°C に 10 分間、ついで 50°C で 6 時間加熱重合させると 62% の収率で $[\eta] 1.5$ の重合物を得ることができた。また、この重合反応は、常に臭化水素の発生を伴い、窒素気流中、あるいはトルエン、水の添加で反応を行なうと重合は起こらず、同時に臭化水素の発生もなくなる。水素化カルシウム、炭酸カルシウムを添加して、この反応を行なうと、臭化水素は臭化カルシウムとなり、重合は起こらない。その他の多くの実験事実から、本重合はトリオキサンを空气中でテトラブロムメタンと加熱すると、生じる臭化水素によるカチオン重合であると推定した。

1 緒 言

トリオキサンの重合に関しては、非常に多くの研究が報告¹⁾されているが、今日までに知られたところでは、カチオン重合のみが明らかで、ラジカル重合に関しても報告²⁾がないわけではないが、その真偽のほどは明らかでない。

鈴村らは、トリオキサンにポリハロゲン炭化水素、たとえば、テトラブロムメタンをトリオキサンに対して 0.001~1.0% 添加し、

*1 Saburo INOKAWA 静岡大学工学部合成化学科: 浜松市追分町。

*2 Masaaki SUTOH 現在、東洋レーヨン株式会社: 名古屋市港区大江町

*3 Hajime SUZUMURA, Yoshiaki YAMASE, 八幡化学工業株式会社東京研究所: 川崎市井田

*4 Teruo KUTSUMA 現在、昭和大学薬学部薬化学科: 東京都品川区平塚

1) たとえば、総説として、垣内、福田、有機合成化学 21, 769 (1963)。

2) H. Miyama, M. Kamachi, Polymer Letter 1, 465 (1963)。

蒸留する(以下蒸留重合法と呼ぶ)か、または、テトラブロムメタンを添加後加熱溶融する(以下溶融重合法と呼ぶ)と、トリオキサンの重合物を得ることを発見した。著者らはこの重合法に興味をもち、少しく研究してみたので、その結果について報告する。

2 実 験

2.1 試 料

(1) トリオキサン: 八幡化学工業株式会社東京研究所製のトリオキサン(トリオキサン 95.0%, ホルムアルデヒド 0.05%, 酸 0.01 meq/g)に過剰のジクロルメタンを加え、精留塔を付してジクロルメタンの一部を留去し、共沸を利用して水分を除いた後、ジクロルメタンから 3 回再結晶し、水酸化カリウム上で減圧乾燥した。精製トリオキサン中の遊離のホルムアルデヒドは 0.0026%, 酸は 0.0024 meq/g であった。

(2) テトラブロムメタン: テトラブロムメタンは一部昇華精製して用いたが、結果に変わりがなかったので、市販特級品をそのまま使用した。

その他の試薬は普通の方法で精製して用いた。

2.2 重合法

(1) 蒸留重合法：図1のような装置により，フラスコA内にトリオキサン 20g と，テトラブロムメタン 0.2g とを混合して入れ，加熱蒸留し，60℃に加熱した受器Cに留分を集め，蒸留終了後，50℃の恒温槽中でさらに60分加熱した。

油浴 60℃の湯浴

図1 蒸留重合法装置

(2) 溶融重合法：底をふくらました試験管にトリオキサン 5g とテトラブロムメタン所定量とをよく混合して入れ，所定温度の湯浴中でふりまぜながら所定時間加熱した。

(3) 重合反応後の処理：重合が終了したら直ちに氷冷し，少量の水を加え，重合物は乳鉢で粉末にした後ガラスフィルター中に取り，熱蒸留水で数回洗浄し*5，ロ液は臭化水素およびホルムアルデヒドの分析に供した。沈殿は，さらにアンモニア性メタノールで2回，ついで熱メタノールでよく洗い，水酸化カリウム上で減圧乾燥した。

2.3 分析法

(1) 全酸量：上述のロ液を 250ml に定容し，そのうち各 50ml を用い，チモールフタレインを指示薬として 0.1N 水酸化ナトリウムで滴定した。

(2) ホルムアルデヒド：(1) で中和したロ液を用い亜硫酸ナトリウム法³⁾で生じたアルカリを 0.1N 塩酸で滴定した。

(3) 臭化水素：ロ液各 50ml を用い，クロム酸カリウムを指示薬として 0.1N 硝酸銀で滴定した。

2.4 重合度の測定

α -ピネンを 2wt% 含む *p*-クロルフェノール溶液に 0.50g/100ml の濃度になるように重合物を溶解し，60℃で粘度を測定し，対数粘度数 $[\eta]$ を算出して重合度の比較とした。

3 実験結果と考察

3.1 重合率および $[\eta]$ におよぼす加熱時間の影響

溶融重合法に従って，トリオキサン 5g，テトラブロムメタン 0.05g を用い，75℃で 10~180 分加熱したときの重合率と $[\eta]$ とを求めると図2のようになる。重合率は時間と共に増大して，約 120 分で一定となるが， $[\eta]$ は 20 分付近で最大となり，それ以後急激に低下し約 60 分以後一定となった。

図2 重合率と $[\eta]$ におよぼす加熱時間の影響ならびにホルムアルデヒド，酸，臭化水素発生量におよぼす加熱時間の影響

○ 重合率 ● $[\eta]$ ● ホルムアルデヒド量
● 全酸量 ● 臭化水素量
75℃，トリオキサン 5g，テトラブロムメタン 0.05g

図3 重合率と $[\eta]$ におよぼす加熱時間の影響およびホルムアルデヒド，酸，臭化水素発生量におよぼす加熱時間の影響

○ 重合率 ● $[\eta]$ ● ホルムアルデヒド量 ● 全酸量 ● 臭化水素量
85℃，トリオキサン 5g，テトラブロムメタン 0.05g

同様な実験を重合温度 85℃で行なうと，図3のようになる。傾向は図2と同様であるが，重合率は約 20 分で一定値となり， $[\eta]$ は約 10 分で最大となり，以後 75℃の実験より急激に低下し，約 30 分以後は一定となった。

3.2 重合率および $[\eta]$ におよぼすテトラブロムメタン量の影響

重合条件を 85℃，10 分間とし，トリオキサン 5g に 0.005~0.5g のテトラブロムメタンを添加したときの重合率と， $[\eta]$ の変化を測定すると図4のようになる。重合率はテトラブロムメタンが 0.1g まで一様に増加し，0.1~0.4g の間はほぼ一定となり，0.4g 以上になると逆に急激に減少した。 $[\eta]$ の方は，テトラブロムメタンが 0.01g で最高となり，それ以上では著しく小さくなった。この $[\eta]$ が最大の点のテトラブロムメタンの量 0.01g を用いて，85℃で 10~30 分重合させると，図5のように重合率は 20 分で一定となり， $[\eta]$ は反応時間と共に減少した。

3.3 2段重合

3.2 の実験において重合を 2 段にわけ，はじめに 85℃で 10 分重合させ，ついで 30~60℃で 6 時間重合させ，重合率と $[\eta]$ とを測定すると図6のように，2 段目の重合温度が 50℃のとき最大重合率 62%， $[\eta]$ 1.5 とかなりよい結果を得た。

つぎに重合機構について実験を進めた。

3) T. F. Walker, "ホルムアルデヒド", 棋書店 (1960) p. 385.

*4 未反応トリオキサンが分解することによる誤差は無視し得る程度であった。

図4 重合率と $[\eta]$ におよぼすテトラブロムメタン添加量の影響およびホルムアルデヒド、酸、臭化水素発生量におよぼすテトラブロムメタン添加量の影響

○ 重合率 ● $[\eta]$ ●● ホルムアルデヒド量
● 全酸量 ● 臭化水素量
トリオキシサン 5g, 85℃, 10分加熱

図5 重合率と $[\eta]$ と臭化水素発生量におよぼす重合時間の影響

○ 重合率 ● $[\eta]$ ● 臭化水素
トリオキシサン 5g, テトラブロムメタン 0.01g

図6 重合率と $[\eta]$ と臭化水素発生量におよぼす2段目の加熱温度の影響

○ 重合率 ● $[\eta]$ ● 臭化水素

3.4 蒸留重合法における充填物の影響

蒸留重合法において図1の管B内に水酸化ナトリウム、炭酸水

表1 重合率と充填物との関係		素ナトリウム, または赤リンを充填して重合を行ない, それぞれの重合率を求めると, 表1のようになった。
充填物	重合率 (%)	
なし	34	
NaOH	0	
NaHCO ₃	3	
赤リン	28	

な。この結果から, 何か酸性の物質が重合触媒になっていると思われる。なお, 蒸留法で留出してくるトリオキシサンが淡黄色を示すので, 臭素が重合触媒となっているのではないかと考えたが, 赤リンをつめても重合率はさして落ちなかったので, 臭素はあまり関係していないと思われる。

3.5 熔融重合法における添加物と生成する酸, 臭化水素, ならびにホルムアルデヒドとの関係

トリオキシサン 5g とテトラブロムメタン 0.05g との混合物に, 種々の添加物に加え, 85℃, 10分間加熱し, 生成した全酸量, 臭化水素ならびにホルムアルデヒドの量を定量した。その結果をまとめると表2のようになった。テトラブロムメタンのみで, 添加物のないときには, 重合率 60%, 臭化水素の発生量はテトラブロムメタンを基準に計算して 2.54mol/1mol CBr₄ となり, トリオキシサン 1g 当り 0.076meq であり, ホルムアルデヒドもかなり生じているが, 窒素中, または少量の水, トルエン, ピリジンなどを添加すると臭化水素は生成せず, 重合も起こらなかった。また, 生成する臭化水素を中和するような物質, たとえば, 炭酸カルシウム, 水酸化カルシウム, トリエチルアミンなどを加えると, 臭化水素は生成するが重合は起こらなかった。また, クミルヒドロペルオキシド, ベンゾイルペルオキシドなどを添加すると, 臭化水素は生成するが, 重合は起こりにく*6)かった。これは

表2 添加物の影響

添加物	添加量	重合率 (%)	全酸 meq/1g トリオキシサン	Br ⁻ meq/1g トリオキシサン	ホルムアルデヒド mmol/1g トリオキシサン
なし	—	60	0.077	0.076	0.95
なし*	—	0	0.0048	0.00	0.011
水	0.09(g)	0	0.0052	0.00	0.013
トルエン	0.1(ml)	微量	0.046	0.043	0.47
トルエン	0.5(ml)	0	0.00	0.00	0.042
トルエン	1.0(ml)	0	0.00	0.00	0.031
トルエン	2.0(ml)	0	0.00	0.00	0.021
ピリジン	0.1(ml)	0	—	0.028	—
CaCO ₃	0.1(g)	微量	—	0.026	0.39
CaCO ₃	0.7(g)	0	—	0.017	0.97
CaCO ₃	2.0(g)	0	—	0.016	0.59
CaH ₂	0.1(g)	0	—	0.030	—
トリエチルアミン	0.05(ml)	0	—	0.051	0.035
トリエチルアミン	0.10(ml)	0	—	0.096	0.055
トリエチルアミン	0.20(ml)	0	—	0.115	0.042
CHPO	0.05(ml)	微量	0.062	0.032	0.27
CHPO	0.10(ml)	少量	0.069	0.046	0.29
CHPO	0.20(ml)	0	0.119	0.086	0.35
CHPO*	0.15(ml)	0	0.027	0.008	0.13
BPO*	0.01(g)	少量	0.026	0.016	—
BPO*	0.02(g)	微量	0.059	0.030	—
BPO*	0.10(g)	微量	0.190	0.057	—
CBr ₄ の代りに HBr	80	0.139	0.113	1.04	—

* は窒素中の実験

CHPO はクメンヒドロペルオキシドの略

BPO は過酸化ベンゾイルの略

*6 長時間加熱すれば重合した。

*7 過酸化物が存在すれば, 窒素気流中でも臭化水素が発生するわけであるから, 適当な条件の下では重合を促進すると思われる。

同時に生成する酸性物質や水分が重合を妨害するためと思われる*7。

なお、テトラブロムメタンの代りに、テトラブロムメタンから生成するとほぼ同量の臭化水素を添加し同じ条件で重合させたところ、80%の重合率で重合した。

以上の結果から考え、トリオキサンの重合は、トリオキサン、酸素、テトラブロムメタンとから臭化水素が生成し*8、この臭化水素によるカチオン重合と考えられる。

3・6 3・1, 3・2 および 3・3 の実験において、生成する酸、臭化水素ならびにホルムアルデヒドの測定

生成する臭化水素とホルムアルデヒドと重合率、および $[\eta]$ との関係を知るため、3・1 および 3・2 の実験において、生成する

全酸量、臭化水素、およびホルムアルデヒドの量を定量し、図2, 図3, 図4に、また、3・3の実験において、生成する臭化水素の量を定量して図5, 図6に付記した。図2, 図3を見ると、臭化水素の量は加熱時間10分まで急激に増加し、以後徐々に減じ、その臭化水素の減少と共に $[\eta]$ も減少し、ホルムアルデヒドは増大している。これは臭化水素の生成は初めの10分で完了し、その後は重合反応の進行と平行して、ポリオキシメチレン臭化水素による分解が起こり、分子量が低下し、一部ホルムアルデヒドを生ずると考えられる。また図4において、テトラブロムメタンの量が少ないところでは、臭化水素の生成量は加えたテトラブロムメタンの量にほぼ比例して多くなり、それに応じて重合率も増加しているが、テトラブロムメタンの量が0.4%以上になると、臭化水素の生成量が急に減少し、重合率も低下した。テトラブロムメタンの濃度の高い点で臭化水素の生成が著しく減少する理由は、テトラブロムメタンから生じたラジカルの再結合によるものではないかと思われるが、目下検討中である。

(昭和40年4月、日本化学会第18年会発表)

*8 トリオキサンを空気を流しながら85°Cに30分加熱後、窒素中で CBr_4 を添加し、再び加熱しても、量は多少すくなく、臭化水素を生ずることなどから、臭化水素の生成にはトリオキサンのヒドロペルオキシドが関与するようと思われるが、詳細は検討である。