40, 70°C においてそれぞれ 0.015, 0.007, 0.005 であり, 反応速度式から求めた値とほぼ同程度であった。

また表 5 に示した通常の連鎖移動定数も 100°C における文献値 $1 \pm 0.3^3)$ と比較して妥当であった。

5.2 アリルラジカルの反応

アリル型ラジカルは共鳴安定化のため反応性に乏しいことはよく知られているが, 置換基の種類により反応性に相当の変化がある^{17,18)}。本報の結果では反応生成物中に塩化アリルが認められた。すなわちアリルラジカルは一部四塩化炭素から塩素引き抜きを行ない, 生長ラジカルを再生する (4) で示される再活性化反応を行なうことが明らかになった。これは反応速度から求めた k_2/k_1 より反応生成物から求めた k_2/k_1 が大きな値をとる原因の

17) 桜田, 高橋, 高分子化学, 11, 260, 266 (1954).

18) N. G. Gaylord, F. R. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 334 (1952).

一つと考えられる。

本反応の主要なラジカル再結合生成物であるヘキサクロルエタン, 1,1,1-トリクロルブタン, ヘキサジエン-1,5 の G 値を使用して $\phi(k_4k_6/k_5^2)$ を計算すると通常予期される 1 前後の値と異なり, いずれの反応条件においても 0.1 ± 0.05 であった。この原因として k_6 が小さいかまたは再結合により生成したヘキサジエン-1,5 がさらに消費されるなどが推定されるが詳細は明らかでない。

Kooyman ら²⁾ はアリルラジカルの不均等化反応によってアレンまたはメチルアセチレンが生成する可能性を指摘した。本実験でこの推定は確認されたがアレン, メチルアセチレン生成の G 値はアリルラジカルを中間体とする他種の反応生成物の G 値と比較して小さく, 不均等化反応は量的には重要でないことが明らかになった。

(昭和 40 年 11 月, 第 8 回放射線化学討論会講演)

アクロレインとジエチルホスファイトの反応

(昭和 40 年 6 月 19 日 受理)

阿河 利男・宮田 信義・小森 三郎^{*1}

ジエチルホスファイトとアクロレインを Na 触媒を用いて反応させ, ジエチル- α -オキシアリルホスホン酸エステル (DEAP) を合成し, この単独重合, 他のビニル化合物との共重合を検討した。DEAP は典型的なアリル化合物の性質を示し, 単独重合は行なわず, またスチレンとの共重合も, ほとんど認められなかったが, 無水マイン酸には, 普通のビニル化合物と同様の重合性を示した。

アクロレインとスチレンの共重合物にジエチルホスファイトを反応させると, 側鎖にホスホン酸エステル基をもつ, ビニル重合物が得られることを認めた。

1 緒 言

アクロレインは分子中に炭素・炭素二重結合とアルデヒド基をもち, この二つの官能基がそれぞれ高分子化合物生成反応に利用できるため, 極めて興味深い化合物である。著者らはさきにアクロレインをペンタエリトリットと反応させて, ビスアセタールとし, これにポリオールを作用させてウレタン塗料用ポリオールを合成し, 良い性質を持つことを報告した¹⁾。本報ではアルデヒド基が, ジアルキルホスファイトと反応し, ホスホン酸エステルを与えることに着目し, リンを含む高分子化合物の合成を試みた。一般にリン化合物はリン酸エステルの形で高分子中に導入されていることが多く, したがって熱, 湿気等で簡単に加水分解して, リン酸基を放す不利があるが, ホスホン酸の形にすると炭素・リン結合は加水分解に対して極めて強いという利点がある。さらに炭素・リン結合を高分子中に導入することによって, 可燃性の高分子物質を半永久的に耐燃性, または不燃性にする事ができると推定される。アルデヒド基とジアルキルホスファイトによるポリマー合成の方法としては, 2 種考えられる。すなわち, 初めにアクロレインとジエチルホスファイトを反応させて, アリルモノ

マーを合成し, その重合によって高分子化する方法と, アクロレインを単独重合あるいは他のビニルモノマーと共重合させて, さらに側鎖のアルデヒドにジアルキルホスファイトを反応させる方法とがある。上記の二つの方法を検討した結果について報告する。

2 実 験

2.1 ジエチルホスファイト (DEP) の合成

ジエチルホスファイトは Arbuzov²⁾ の方法にしたがって合成した。定量分析は Bernhart³⁾ の方法にしたがって行なった。

bp 58.5~59.5°C/2.5 mmHg

2.2 DEP とアクロレインの反応

DEP とアクロレインを無触媒で加熱還流しても反応は起こらず, DEP が定量的に回収された。触媒としてナトリウム・エチラートをを用いた場合, 市販品は活性が十分でなかったため, エタノールに金属ナトリウムを加えて使用時に合成した。すなわち, 50 ml の無水エタノールに 0.6 g (0.025 mol) の金属ナトリウムを溶かし, 冷却しながら DEP 34.5 g (0.25 mol) をゆっくり滴下する。つぎにアクロレイン 20 ml (0.3 mol) を徐々に滴下する。反応温度は上昇し, アクロレインが還流するが, 滴下を続け,

*1 Toshio AGAWA, Nobuyoshi MIYATA, Saburo KOMORI
大阪大学工学部応用化学教室: 大阪市都島区。

1) 阿河, 宮田, 小森, 色材協会誌, 37, 338 (1964).

2) A. Y. Arbuzov, *Izv. Akad. Nauk USSR, Otdel Khim. Nauk*, 237 (1950).

3) D. N. Bernhart, et al., *Anal. Chem.*, 28, 1765 (1956)

50°C で 2 時間、さらに加熱還流する。反応終了後、減圧でエタノールと過剰のアクロレインを留去し、bp 110~122°C/1 mmHg の留分 27 g (粗収率 55.7%) を得る。この赤外吸収スペクトルは

3300 cm⁻¹ (強) OH 伸縮 (水素結合)

1230 cm⁻¹ (強) P=O // (水素結合)

1050 cm⁻¹ (強) P-O-C //

であり、生成物はこの結果から diethyl- α -hydroxy allylphosphonate (DEAP) であるとした。

この留分を精留し、bp 117~118.5°C/1 mmHg の留分を得て分析を行なった。

二重結合数...130 (計算値 131) KBr+KBrO₃ 法⁴⁾

リン%...15.9% (計算値 16.0%) Belcher & Godhert 法⁵⁾

ケン化当量...97 (計算値 97) 電位差滴定法

2.3 DEAP の単独ラジカル重合

DEAP に対して 0.01~0.05 mol の BPO を加え、窒素置換した封管中で 60~120°C に 2~10 時間保った。内容物を取り出し、減圧蒸留すると DEAP がほとんど定量的に回収され、単独ラジカル重合はほとんど認められなかった。

2.4 DEAP 酢化物と他のビニルモノマーとの共重合

一般にアリルモノマーは他のビニルモノマーと共重合することが知られているので、DEAP 酢化物と、スチレン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニルとの共重合を試みたが、いずれの場合にもポリマー収率は低く、しかも生成したポリマー中にはほとんどリンは含まれず、共重合は認められなかった。このことを明らかにさせるために、DEAP 酢化物とスチレンを種々のモル比に混合し、BPO を開始剤として窒素置換した封管中で 80°C、40 時間加熱し、スチレンと DEAP 酢化物のモノマー反応性比を測定した。結果は表 1 のようになった。

表 1 DEAP 酢化物とスチレンのモノマー反応性比

	1	2	3	4
モノマー比 { DEAP 酢化物 (mol%) } { スチレン	93.9	90.7	65.0	8.6
	6.1	9.3	35.0	91.4
ポリマーリン%	12.81	7.96	3.40	1.11
ポリマー組成 { DEAP 酢化物 (mol%) } { スチレン	68.4	34.7	12.7	3.9
	31.6	65.3	87.3	96.1
数平均分子量 (ラスト)	480	740	960	2660
性 状	淡黄色 粘濁液	粘 性 樹脂状	白色 粉末	白色 粉末

2.5 DEAP 酢化物と無水マレイン酸の共重合

DEAP 酢化物はこれまでの実験から、典型的なアリルモノマーと考えられるので、無水マレイン酸と 1:2, 1:1, 2:1 のモル比でベンゼンに溶かし、開始剤として AIBN 0.1 mol/mol を加え、窒素置換した封管中 60°C で 15 時間保った後、生成物を大量の無水エーテル中に注ぎ、かきまぜると白色粉末となる。エーテルで十分洗った後、乾燥してポリマー収量とする。結果は表 2 のようになった。

2.6 ジエチル・アクリロイルホスホネート (DEAcP) の合成と重合

DEAP, DEAP 酢化物はラジカル単独重合、ビニルモノマーと

表 2 DEAP 酢化物と無水マレイン酸の共重合

	1	2 ^{a)}	3
モノマー量 { DEAP 酢化物 (g) } { 無水マレイン酸(MA)	7.789	11.789	7.796
	6.535	4.901	1.646
モノマーモル比(DEAP酢化物/MA)	1/2	1/1	2/1
開 始 剤 (AIBN) (mg)	10	15	10
ベンゼン (ml)	10	15	10
ポリマー収量 (g)	3.681	5.952	1.364
ポリマーリン含有量(%)	8.30	8.25	8.68
酸 無 水 物 基 (ミリ当量/g) ^{a)}	2.92	2.74	2.68
ポリマー組成 { DEAP 酢化物 (%) } { 無水マレイン酸	48	49	50
	52	51	50
ポリマー収率 (%) ^{b)}	33.1	35.7	27.8

a) ポリマーを無水メタノールと加熱還流し、生成した -COOH をアルコール性カリで滴定

b) 開始濃度の小の方のモノマーに対して計算

c) 粘度、分子量は測定しなかったが、ラスト法で 5030、重合度約 30 に相当

の共重合を行ない難い。その原因はアリル水素に基因すると考えられるので、これらをさらに明らかにする目的で以下の実験を試みた。アリル水素を持たないジエチル・アクリロイルホスホネートの合成は次の方法で検討した。

(1) 式の反応は極めて激しい発熱を伴い重合物のみが得られ、DEAcP は単離できなかった。(2) 式の反応は、トリエチルホスファイトのエーテル溶液を -70°C に冷却し、等モルのアクリル酸塩化物をかきまぜながら滴下する。液温を徐々に上げ室温で 1 時間放置した後、未反応物質、エーテル、生成したエチルクロリドを常圧で留去し、減圧蒸留して 124~125°C/5 mmHg の留分をとる。収率 65%。

ヨウ素価 (KBr-KBrO₃ 法) 130 (計算値 132)

IR スペクトルは 1730 cm⁻¹ (dimer エステル C=O), 1710 cm⁻¹ (monomer C=O), 1650 cm⁻¹ (C=C dimer 非共役), 1630 cm⁻¹ (C=C monomer C=O と共役), 1250 cm⁻¹ (P=O), 1030 cm⁻¹ (P-O-C) にそれぞれ強い吸収を示した。

このジエチルアクリロイルホスホネートに 3 mol% の BPO を加え窒素置換した封管中、80°C で 3 時間加熱する。反応後、生成物をエーテル中に注ぐと粘稠の白色沈殿となって分離する。これをエーテルで十分洗った後、真空乾燥する。重合率 50.1%, $[\eta]_{\text{DMF}}=0.453$ 。

2.7 ジアリルオキシアリルホスホネート (DAAP) の合成

ジアリルホスファイト (DAP) はアリルアルコールを使用し、2.1 と同様に合成した。bp 98.5~99.5/8 mmHg, ケン化当量 161 (計算値 162)

DAP とアクロレインの反応は 2.6 と同様に行なった。すなわち DAP 16.2 g をベンゼン 20 ml に溶かし、金属ナトリウム 0.2 g を加える。ナトリウムが全部消費されてから、室温でアクロレイン 10 ml を滴下する。反応は発熱反応で、アクロレインが還流する。50°C で 1 時間加熱還流して後、減圧蒸留する。bp 138~145.5°C/1 mmHg の留分 10.5 g を得た。油浴温度を 195°C 以上にあげると急激に内容物はゲル化する。留出物は 125.5~126.5°C/0.5 mmHg の留分が大部分であって⁶⁾、その性質は

ヨウ素価 348 (計算値 349), リン% 14.1% (計算値 14.2%)

6) Y. Gefter, "Organophosphorus Monomers and Polymers", Pergamon Press, (1962) p. 47.

4) 単量体合成法 (高分子実験学講座 9), 共立 (昭和 32 年) p. 150.

5) Comprehensive Analytical Chemistry I^o, Elsevier (1962) p. 220.

ケン化当量 110 (計算値 109)

この IR スペクトルは、 3300 cm^{-1} (OH 水素結合), 1650 cm^{-1} (C=C), 1250 cm^{-1} (P=O), 1000 cm^{-1} (P-O-C) に強い吸収を示した。

DAAP の重合は 5 mol% の BPO を用い、窒素置換した封管中 80°C で 20 時間行なった。生成物を恒量になるまで高真空で蒸留して、揮発性物質を除去し、残留物をポリマーとした。ポリマー収率は 95% で、淡黄色高粘度液体であった。このヨウ素価は 237 で、モノマーヨウ素価の約 2/3 である。このポリマーをガラス板上に塗り、空气中で放置すると、約 1 カ月で硬化乾燥した。酸素による架橋反応が起こるためと考えられるが、乾燥剤を加えなかったため、硬化は非常におそかった。重合条件を激しくして、BPO 10 mol%, 100°C で重合させると、5 時間でゲル化し、硬いガラス状物質になった。

2.8 アクロレイン・スチレン共重合物と DEP との反応

アクロレインと DEP を反応させた含リンモノマーは重合性が悪い。またアクロレインの単独重合によって側鎖にアルデヒド基を残すことも副反応のため困難であるので、アクロレインとスチレンの共重合物を作り、側鎖のアルデヒドを DEP と反応させた。アクロレインとスチレンのラジカル共重合を行なった結果は表 3 のようになった。

表 3 アクロレインとスチレンの共重合

No.	1	2	3	4	5	6
アクロレイン(g)	5.6	2.8	5.6	2.8	11.2	19.8
スチレン (g)	10.4	10.4	10.4	10.4	0	0
開始剤(mg)	242	242	164	164	328	レドックス系
溶媒 (ml)	10	10	15	15	15	250
温度 ($^\circ\text{C}$)	50	50	50	50	50	20
時間 (hr)	10	10	5	5	5	2
ポリマー収量(g)	7.8	5.6	4.6	2.2	—	19.8
ポリマー性状	ゲル	ゲル	粘稠液	粘稠液	白沈	白沈
ポリマー組成(%) ^{a)}						
{アクロレイン	50	47	50	48	100	100
{スチレン	50	53	50	52	0	0
$[\eta]_{\text{DMF}}^b)$	—	—	0.487	1.10	—	0.266

No. 1, 2 は BPO-ベンゼン, No. 3~5 は AIBN-DMF, No. 6 は $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2.3 g)- AgNO_3 (1.7 g)-水を使用

a) ヒドロキシルアミンによるカルボニル定量法とアルデヒドを過酢酸酸化してカルボン酸として中和滴定

b) 測定値の無いものは DMF に溶けなかった

No. 1~5 は封管, No. 6 は四つ口フラスコを使用した。重合率が低い時は DMF, DMSO, ピリジン等の極性溶媒に溶けるが、重合率が大きくなると溶けなくなる。No. 1, 2 および 3, 4 から、アクロレインとスチレンはかなり交互共重合性が大きいことがわかる。

過酢酸で容易に酸化されてカルボン酸になることから考えて、

ポリマー中のアルデヒド基はほとんど変化していないことが推定されるので、このアルデヒド基に DEP を反応させた。試料として表 3 の No. 3 および No. 6 を溶媒に溶かし (または一部膨潤させて)、過剰の DEP を少量のメタノールまたはベンゼンに溶かして、金属ナトリウムを加えた溶液に加え、よくかきまぜながら、加熱還流する。所定時間後、減圧で、濃縮して沈殿させる。再沈殿を行なった後、水洗して真空で乾燥する。ポリマー粉末を IR スペクトル (KBr) によって DEP が存在しないことを確認した後、分析を行なった。結果は表 4 のようである。

表 4 アクロレイン・スチレン共重合物と DEP の反応

No.	1	2	3	4
使用ポリマー	3	3	6	6
ポリマー (g)	2.0	1.0	1.0	1.0
DEP (g)	5.9	4.3	12.3	6.2
溶媒 (ml)	{ピリジン 200 ベンゼン 100}	DMF 70	ピリジン 100 エタノール ^{a)}	120
生成物中のリン含量(%)	10.3	5.5	15.1	0
アルデヒド反応率(% ^{b)})	99	38	84	0
$[\eta]_{\text{DMF}}$	0.312	0.220	0.232	—
a) 不均一系				
b) リン含量より計算				

3 結果の要約

DEP はアクロレインと反応して炭素-リン結合をもつ含リンモノマー、ジエチル- α -オキシアルルホスホネート (DEAP) を与える。この単独ラジカル重合を試みたが、ほとんど重合しなかった。一方、アリル水素を持たないジエチルアクリロイルホスホネートは容易に重合する。DEAP とビニルモノマーとの共重合は起り難く、スチレンとの共重合におけるモノマー反応性比は $r_1 = 14$, $r_2 = 0.2$ となり、非常に反応性が小であることを認めた (M_1 =スチレン, M_2 =DEAP)。しかし DEAP 酢化物は無水マレイン酸とは 1:1 交互共重合物を高収率で与えた。アクロレインとジアリルホスホネートを同様に反応させて得られるジアリル- α -ヒドロキシアルルホスホネート (DAAP) は重合性に富み、重合条件によって、種々の性質のポリマーを与えた。

アクロレインは $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ - AgNO_3 -水のレドックス系では容易にポリマーを与える。またスチレンとは 1:1 の交互共重合物に近い組成のポリマーを与えるが、これらのポリマーと DEP を反応させる場合、溶媒が重要であって、ポリマーが低重合の場合にはピリジン, DMF 等が使用出来る。得られたポリマーのリン % は 5~15% であって、耐燃性塗料, イオン交換樹脂等に用途があるものと思われる。

(日本化学第 18 年会講演)