2-置換-2-オキサゾリン類の重合反応

(昭和40年9月29日受理)

鍵谷 勤・成沢 静夫・前田 種雄・福井 謙一*

N-アシルエチレンイミンの異性化反応によって合成した 2-メチル-, 2-フェニル-, および 2-イソプロペニル-2-オキサゾリンなどの 2-置換-2-オキサゾリン類の重合を各種触媒を用いて行なった。カチオン触媒を用いると、これらモノマーのオキサゾリン環は 1-5 結合, すなわち酸素-炭素結合間で開環し, 2-メチル- および 2-フェニル-2-オキサゾリンから *N*-アシル置換ポリエチレンイミンが生成する。一方, 2-メチル-2-オキサゾリンはアニオン触媒では重合しない。2-イソプロペニル-2-オキサゾリンは加熱あるいはラジカル開始剤によってイソプロペニル基が重合し, 側鎖にオキサゾリン環を有するポリマーが生成する。また, カチオン触媒を用いた場合にはビニル開裂およびオキサゾリン環の開環重合が同時に起こり, 架橋ポリマーが生成する。

1 緒 言

2-オキサゾリン類の反応および加水分解による開環反応については多数の研究が行なわれている¹⁻⁸⁾。しかし, これらモノマーの開環重合に関する研究はほとんどない。著者らは, 各種 *N*-アシルエチレンイミンの異性化反応による 2-置換-2-オキサゾリンの合成反応について研究を行ないつつあるが, 本報においては, 2-メチル-, 2-フェニル-および 2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等の 2-置換-2-オキサゾリンのカチオン, アニオンおよびラジカル型開始剤を用いた場合の開環重合反応性について研究を行なった結果について報告する。

2 実験の部

2-1 モノマー

2-1-1 *N*-アシルエチレンイミンの合成

(a) *N*-アセチルエチレンイミン 攪拌器, 温度計ならびに滴下漏斗を付備した 1 l の三つ口フラスコに, 400 ml の無水エチルエーテルに 0.5 mol のエチレンイミンおよび 0.5 mol のトリエチルアミンを溶解させた溶液を入れる。これを -30°C の冷却下にかきまぜながら, 0.5 mol のアセチルクロリドを含む無水エチルエーテル 300 ml を滴下する。滴下終了後, さらに室温で 1 時間かきまぜを続け, 生成したトリエチルアミン塩酸塩をろ別し, エチルエーテルを留去する。残分の *N*-アセチルエチレンイミンを減圧蒸留して再蒸留する。収率: 44.2%。

bp 41.5~43.5°C/20.2 mmHg, n_D^{25} 1.4369 (文献値⁹⁾: bp 38~

39°C/17 mmHg, n_D^{20} 1.4378)

実測値 C 55.93%, H 8.46%, N 16.78%

C₄H₇NO としての計算値 C 56.45%, H 8.29%, N 16.46%

(b) *N*-メタクリロイルエチレンイミン 減圧蒸留を行なう際にヒドロキノン 1.5 g を加えたほかは *N*-アセチルエチレンイミンの場合と同様にして合成した。収率: 54.3%。

bp 48.0~49.0°C/11 mmHg, n_D^{25} 1.4690 (文献値¹⁰⁾: bp 49.5~50.5°C/12 mmHg)

実測値 C 65.05%, H 8.24%, N 12.47%

C₆H₉NO としての計算値 C 64.84%, H 8.16%, N 12.60%

(c) *N*-ベンゾイルエチレンイミン 攪拌器, 温度計ならびに滴下漏斗を付備した 500 ml の三つ口フラスコに, 300 ml の水にエチレンイミン 0.3 mol および当 mol 量のカセイソーダを溶解させた溶液を入れる。氷冷下でかきまぜながら, 10°C 以下でベンゾイルクロリド 0.3 mol を滴下し, 滴下終了後さらに 1 時間かきまぜを続ける。反応物にエチルエーテル 100 ml を加える抽出操作を 3 回行ない, 使用したエーテルに水 100 ml を加える洗浄を 3 回行なう。この水洗エーテルに無水ボウ硝を加えて乾燥後, エーテルを留去する。残分の *N*-ベンゾイルエチレンイミンを減圧蒸留し, 再蒸留する。収率: 50.3%。

bp 80.5~82.0°C/4.5 mmHg, n_D^{25} 1.5583

実測値 C 73.01%, H 6.37%, N 10.00%

C₉H₉NO としての計算値 C 73.45%, H 6.16%, N 9.52%

2-1-2 2-置換-2-オキサゾリンの合成

(a) 2-メチル-2-オキサゾリン 還流冷却管を付備したフラスコに *N*-アセチルエチレンイミン 50.5 g, *n*-ヘキサン 100 ml ならびにヨウ化ナトリウム 0.89 g を入れ, 70°C で 7 時間加熱した。その後, *n*-ヘキサンを留去し, 残分を減圧蒸留し, 再蒸留して得た。収量 33.9 g (67.1%)。

bp 109~113°C, n_D^{25} 1.4316, ピクラー: mp 158°C (文献値: bp 108~109°C⁹⁾, 111°C¹¹⁾, n_D^{20} 1.4330⁹⁾, ピクラー: mp 164~166°C⁹⁾, 163°C¹¹⁾)

実測値 C 56.21%, H 8.32%, N 16.39%

C₄H₇NO としての計算値 C 56.45%, H 8.29%, N 16.46%

9) S. S. Skorokhodov, S. G. Ershova, N. V. Mikhailova, A. A. Vansheidt, *Zh. Obshch. Khim.*, 31, 3626 (1961); *Chem. Abst.*, 57, 8555 f (1962).

10) U. S. P. 2,830,045 (1958).

11) H. Wenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1079 (1935).

*1 Tsutomu KAGIYA, Shizuo NARISAWA, Taneo MAEDA, Kenichi FUKUI 京都大学工学部燃料化学科: 京都市左京区吉田。

1) R. H. Wiley, L. L. Bennett, Jr., *Chem. Rev.*, 44, 447 (1949).

2) E. M. Fry, *J. Org. Chem.*, 15, 802 (1950).

3) E. M. Fry, *J. Org. Chem.*, 15, 438 (1950).

4) G. R. Porter, H. N. Rydon, J. A. Schofield, *J. Chem. Soc.*, 1960, 2686.

5) R. B. Martin, A. Parcell, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4835 (1961).

6) M. A. Weinberger, P. Greenhalgh, *Can. J. Chem.*, 41, 1038 (1963).

7) R. Greenhalgh, R. M. Heggie, M. A. Weinberger, *Can. J. Chem.*, 41, 1662 (1963).

8) A. A. Goldberg, W. Kelly, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1919.

このモノマーの赤外線スペクトルにおける 1680 cm^{-1} の吸収は 2-オキサゾリン環の $\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動に帰属される⁹⁾。

(b) 2-フェニル-2-オキサゾリン N -ベンゾイル エチレンジイミン 32.6 g, n -ヘキサン 20 ml ならびにヨウ化ナトリウム 0.34 g をガラス封管に入れ, 70°C にて 10 時間加熱して異性化反応を行なった。収量 23.9 g (73.3%)。

bp $75.5\sim 78.2^\circ\text{C}/2\text{ mmHg}$, n_D^{25} 1.5640 (文献値: bp $246\sim 248^\circ\text{C}^{11)}$, $242\sim 243^\circ\text{C}^{12)}$

実測値 C 73.15%, H 6.14%, N 9.46%

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$ としての計算値 C 73.45%, H 6.16%, N 9.52%

このモノマーにおける $\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動は 1653 cm^{-1} に認められる。

(c) 2-イソプロペニル-2-オキサゾリン N -メタクリロイル エチレンジイミン 13.7 g, n -ヘキサン 10 ml, ヨウ化ナトリウム 0.19 g ならびにヒドロキノン 0.13 g をガラス封管に入れ, 70°C で 10 時間加熱して異性化反応を行なった。収量 9.43 g (68.8%)。

bp $50.5^\circ\text{C}/17.5\text{ mmHg}$, n_D^{25} 1.4749

実測値 C 65.48%, H 8.28%, N 12.95%

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ としての計算値 C 64.84%, H 8.16%, N 12.60%

このモノマーにおける $\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動は 1660 cm^{-1} に, また, 1615 cm^{-1} に $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動が認められる。

これら 2-置換-2-オキサゾリンの赤外線スペクトルを図 1 に示す。

2・2 触媒, 溶媒ならびに重合方法

触媒 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HI}$ はトリエチルアミンと 57% HI より合成し, アセトン-エチルエーテル混合溶媒で再結晶して用いた。

図 1 2-置換-2-オキサゾリンの赤外線スペクトル(液膜法)

(1): 2-メチル-2-オキサゾリン, (2): 2-フェニル-2-オキサゾリン,
(3) 2-イソプロペニル-2-オキサゾリン

SnCl_4 および $\text{BF}_3\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ は市販品を蒸留して用いた。その他の触媒は市販品をそのまま用いた。

溶媒 市販品を常法により精製¹³⁾して用いた。

重合方法 窒素置換した硬質ガラス封管 (内径 6 mm) にモノマーを入れ, ドライアイス-メタノール浴で冷却下に触媒を加えて封じた。重合は静置法で行なった。生成ポリマーはアルコールに溶かして取り出し, エチルエーテルで再沈させて分離後減圧乾燥した。

2・3 生成ポリマーの物性

融点 窒素置換したキャピラリー中で測定した。

粘度 35°C におけるギ酸あるいはジメチルホルムアミド溶液の粘度をウベローデ型粘度計を用いて測定し, 還元粘度 (η_{sp}/c) を求めた。

赤外線スペクトル 島津製 IR-27 型赤外分光器を用いて KBr 錠剤法によって測定した。

NMR スペクトル 日本電子製 JNM-C-60 型 (60 Mc) 核磁気共鳴測定装置を用い, 90°C における 99% ギ酸の 5% 溶液を測定した。

2・4 生成ポリマーの加水分解とアセチル化反応

2-メチル-2-オキサゾリンのポリマーは, 70°C において SnCl_4 触媒によるアセトニトリル溶液重合によって合成した。

白色粉末, mp $160\sim 170^\circ\text{C}$, η_{sp}/c 0.2 (水, 1.13 g/dl, 35°C), このポリマー 3.3 g を 20% 塩酸 15 ml に溶かし, 封管中 110°C で 15 時間加熱して加水分解した。反応後減圧乾固し, 水を加えてさらに減圧乾固を 3 回くり返した。これを水に溶かし, 弱塩基性イオン交換樹脂 Dowex を通した後に減圧乾固して固体ポリマー 1.7 g を得た。mp $60\sim 70^\circ\text{C}$, η_{sp}/c 0.35 (水, 1.41 g/dl, 35°C)。

この加水分解物において, 2-メチル-2-オキサゾリンのポリマーの赤外線スペクトルに存在する 1630 cm^{-1} の第三アミド $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動がほとんど消失している。

実測値 C 36.96%, H 9.03%, N 21.06%

$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_{57.3}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N})_{1.4}(\text{H}_2\text{O})_{41.3}$ としての計算値
 $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

C 36.98%, H 9.78%, N 21.06%

また, 上記の方法で得た加水分解物 0.99 g を水酢酸 10 ml と水 10 ml の混合液に溶解させ, 無水酢酸 50 ml を加えて $80\sim 90^\circ\text{C}$ で 1 時間反応させた。反応物を減圧乾固して水に溶解し, イオン交換樹脂 Dowex を通した後に減圧乾固すると固体状ポリマー 0.92 g を得た。mp $90\sim 100^\circ\text{C}$, η_{sp}/c 0.19 (水, 0.86 g/dl, 35°C)

実測値 C 44.11%, H 10.58%, N 16.95%

$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_{24.4}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N})_{26.1}(\text{H}_2\text{O})_{49.5}$ としての計算値
 $\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \end{array}$

C 44.19%, H 9.77%, N 16.99%

このアセチル化物の赤外線スペクトルは加水分解前のものにはほぼ類似し, 1630 cm^{-1} の第三アミド $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動が強く現われた。このことから, 生成ポリマーの構造は N -アセチルポリエチレンジイミンであると考えられる。

12) S. Gabriel, T. Heymann, *Ber.*, 23, 2493 (1890).

13) 桑田, “溶剤”, 丸善 (1940).

3 実験結果と考察

3.1 2-メチル-2-オキサゾリンの開環重合反応

2-メチル-2-オキサゾリンの重合を塊状および溶液で行なった結果を表1, 2 および 3 に示す。

2-メチル-2-オキサゾリンを無触媒で 150°C, 30 時間加熱しても重合物は得られなかった。しかし, SnCl_4 を 1 mol% 加えると 150°C, 2 時間で定量的に重合し, 70°C, 30 時間では約 40% 程度の重合物が得られた。また, 一般にカチオン触媒に重合活性が認められたが, アニオン触媒を用いると全く重合物は得られなかった。また, 表3の結果のように, トルエン溶媒を用いた場合よりアセトニトリル溶媒を用いた場合の重合収率は大きい。

表1 SnCl_4 触媒による 2-メチル-2-オキサゾリンの重合

モノマー: 0.8~1.3 g, 塊状重合

実験番号	M/C ^{a)}	温度 (°C)	時間 (hr)	収率 (%)	$\eta_{sp}/c^b)$ (dl/g)	融点 (°C)
1	無触媒	150	30	0	—	—
2	100	150	2	100	0.18	120~125
3	300	70	60	7.9	—	—
4	100	70	30	34.8	0.10	145~150
5	50	70	30	62.8	0.10	150~155
6	20	70	30	65.8	0.06	100~105

a) M/C: モノマーの mol 数/触媒の mol 数

b) 酢酸, 0.25 g/dl, 35°C

表2 各種触媒による 2-メチル-2-オキサゾリンの重合

モノマー: 0.7~1.9 g, 触媒: 1 mol%, 温度: 70°C, 塊状重合

実験番号	触媒	時間 (hr)	収率 (%)	$\eta_{sp}/c^a)$ (dl/g)	融点 (°C)
7	SnCl_4	30	45.9	0.08	150~160
8	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	30	40.4	0.13	160~170
9	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	60	3.0	—	—
10	ZnI_2	90	1.1	—	—
11	CaI_2	90	24.2	0.12	120~130
12	57% HI	90	36.5	0.12	90~100
13	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HI}$	30	32.7	0.16	165~175
14	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$	90	1.2	—	—
15	$\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{COOH}$	90	0	—	—
16	NaI	90	0	—	—
17	KI	90	0	—	—
18	KOCH_3	90	0	—	—
19	K	60	0	—	—
20	$n\text{-(C}_4\text{H}_9\text{)Li}$	60	0	—	—

a) 酢酸, 0.3~0.8 g/dl, 35°C

表3 2-メチル-2-オキサゾリンの溶液重合

モノマー: 0.7~1.1 g, 触媒: 1 mol%, 溶媒: 3 ml, 温度: 70°C

実験番号	触媒	溶媒	時間 (hr)	収率 (%)	$\eta_{sp}/c^a)$ (dl/g)	融点 (°C)
21	SnCl_4	トルエン	90	15.1	—	—
22b)	"	アセトニトリル	90	100	0.18	140~150
23	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HI}$	トルエン	60	16.1	0.11	90~100
24	"	アセトニトリル	60	38.7	0.10	80~90

a) 酢酸, 0.25 g/dl, 35°C

b) 水酢酸溶液で氷点降下法により測定した分子量 1790 (重合度 21.0)

これら生成ポリマーは白色ないし黄色に着色した固体物質であり, 水, アルコール, ジメチルホルムアミド, クロロホルム, 酢酸に可溶で, アセトン, ベンゼン, エチルエーテルに不溶である。 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 触媒による生成ポリマーはアルコール, ジメチルホルムアミドにも溶けなかった。

ポリマーの赤外線スペクトルを図2に示す。ポリマーの特性吸収は *N,N*-ジエチルアセトアミドの特性吸収と類似して, 1630 cm^{-1} に3級アミド結合の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動がある。このことから, ポリマーの構造は *N*-アセチルポリエチレンイミン構造であると

図2 2-メチル-2-オキサゾリン重合体の赤外線スペクトル

(1): $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 触媒 (実験番号 8)

(2) SnCl_4 触媒, アセトニトリル溶媒 (実験番号 22)

図3 2-メチル-2-オキサゾリン重合体 (実験番号 22) の NMR スペクトル

推測される。また, 生成ポリマーの NMR スペクトルを図3に示す。この図から 7.84 τ にメチル基および 6.33 τ にメチレン基の吸収があること, これらの吸収のピーク面積の相対強度比は 3 : 4 であること等がわかった。以上, ポリマーの赤外線スペクトル, NMR スペクトルならびに加水分解物のアセチル化反応によって, ポリマーの構造は *N*-アセチルポリエチレンイミンであると考えられる。

また, SnCl_4 触媒を用い, アセトニトリル溶媒中で重合させたポリマー (実験番号 22) の分子量を氷点降下法によって測定し, 1790 (重合度 21.0) を得た。このポリマーの X 線回折を粉末法によって測定した結果, 非晶性ポリマーであることがわかった。

3.2 2-フェニル-2-オキサゾリンの開環重合反応

2-フェニル-2-オキサゾリンをカチオン触媒で重合した結果を表4に示す。

無触媒および $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HI}$ を用いた場合には, 重合系が褐色に着色したのみで重合物は得られなかったが, SnCl_4 および $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 触媒では黄色固体状のポリマーが得られた。このポリマーはクロロホルム, ジメチルホルムアミドに可溶で, 水, アルコール, ベンゼンに不溶である。ポリマーの赤外線スペクトル

表4 2-フェニル-2-オキサゾリンの重合

モノマー：1~3 g, 触媒：1 mol%, 温度：70°C, 塊状重合

実験番号	触媒	時間 (hr)	収率 (%)	η_{sp}/c^a (dl/g)	融点 (°C)
25	無触媒	50	0	—	—
26	SnCl ₄	50	28.6	0.05	100~110
27	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	30	47.2	0.10	100~110
28	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	50	2.8	—	—
29	(C ₂ H ₅) ₃ N·HI	50	0	—	—

a) ジメチルホルムアミド, 0.8~1.0 g/dl, 35°C

図4 2-フェニル-2-オキサゾリン重合体 (実験番号 27) の赤外線スペクトル

を図4に示す。すなわち, 1630 cm⁻¹ に3級アミドの C=O 伸縮振動が認められ, このものはポリエチレンジイミンとベンゾイルクロリドとから合成した *N*-ベンゾイルポリエチレンジイミンについて得られた Jones ら¹⁴⁾ の結果と一致した。したがって両者は同一のものであると考えられる。

3・3 2-イソプロペニル-2-オキサゾリンの重合反応

ラジカル開始剤およびカチオン触媒による 2-イソプロペニル-2-オキサゾリンの重合結果を表5に示す。

表5 2-イソプロペニル-2-オキサゾリンの重合

モノマー：0.6~1.5 g, 触媒：1 mol%, 温度：70°C, ラジカル禁止剤：フェニル-β-ナフチルアミン

実験番号	触媒	M/I ^{a)}	時間 (hr)	収率 (%)	η_{sp}/c^b (dl/g)	融点 (°C)
30	無触媒	—	45	11.1	—	250
31	無触媒	86	45	0	—	—
32	ABIN ^{c)}	—	5	42.2	0.18	250
33	SnCl ₄	264	45	11.7	—	250(分解)
34	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	153	45	7.2	—	300(分解)

a) M/I: モノマーの mol 数/ラジカル禁止剤の mol 数

b) ジメチルホルムアミド, 0.9 g/dl, 35°C

c) 2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル

2-イソプロペニル-2-オキサゾリンを無触媒で70°Cに加熱するとポリマーが得られたが, ラジカル禁止剤としてフェニル-β-ナフチルアミンを添加すると重合は禁止された。また, ラジカル開始剤を添加すると好収率で白色粉末ポリマーが生成した。このものはジメチルホルムアミド, アルコール, クロロホルムに可溶で, エチルエーテル, アセトンに不溶であった。他方, カチオン触媒による重合をラジカル禁止剤の存在下に行なった。生成ポリマーは融点を示さず, ジメチルホルムアミドにも不溶であった。これは, カチオン触媒を用いた場合にはオキサゾリン環も開環し, 重合と共に架橋反応も起こったことを示すものと考えられる。

これらのポリマーの赤外線スペクトルを図5に示す。すなわち, 無触媒およびラジカル開始剤によるポリマーには, 1653 cm⁻¹

図5 2-イソプロペニル-2-オキサゾリン重合体の赤外線スペクトル

(1): ABIN 触媒 (実験番号 32), (2): BF₃·O(C₂H₅)₂ 触媒 (実験番号 34)

にオキサゾリン環の C=N 伸縮振動の吸収が認められ, イソプロペニル基の重合によって, 側鎖にオキサゾリン環を有する構造体

が生成したと考えられる。これに対してカチオン触媒によるポリマーは, 1653 cm⁻¹ の吸収が 1630 cm⁻¹ に移動することが観測された。これはオキサゾリン環の開環による第三アミドの C=O 伸縮振動に基づく吸収が現われたためと考えられる。

3・4 2-置換-2-オキサゾリンの開環重合反応機構

2-置換-2-オキサゾリンは反応条件によって 1-2 結合, 2-3 結合ならびに 1-5 結合で開環することが知られている²⁾。カルボン酸との反応²⁾, 硫化水素との反応³⁾ および塩酸塩の濃塩酸中での開環反応⁸⁾ などは 1-5 結合で開環する。また, 向山ら¹⁵⁾ は, カチオン触媒による 2-フェニルイミノ-1,3-オキサゾリジンの重合の際, 生成ポリマーにはポリ(エチレン-*N*-フェニル尿素)構造体と, その互変異性体の 2-アニリノ-1,3-オキサゾリンの開環重合によって, 側鎖に尿素結合を有するポリエチレンジイミンが含まれると報告している。2-メチル-2-オキサゾリンおよび 2-フェニル-2-オキサゾリンがカチオン触媒で開環重合し, *N*-アシルポリエチレンジイミンを生成する場合も, これと同じくつぎの機構によるものと考えられる。

14) G. D. Jones, A. Lanslangsoen, M. Neumann, J. Zomlefer, *J. Org. Chem.*, 9, 125 (1954).15) T. Mukaiyama, T. Fujisawa, H. Nohira, T. Hyugaji, *J. Org. Chem.*, 27, 3337 (1962).

2-イソプロペニル-2-オキサゾリンは、ラジカル開始剤の存在下に選択的にイソプロペニル基が重合し、側鎖にオキサゾリン環を有するポリマーを生成する。また、カチオン触媒を用いた場合には、さらにオキサゾリン環も開環し、架橋がおこると考えられ

る。

(1965 年 4 月, 日本化学会第 18 年会一部発表)

本研究を行なうにあたり, NMR スペクトルは名古屋大学工学部山下雄也教授の御好意によった。ここに深謝申し上げます。

硝酸銀水溶液中におけるイソプレンの放射線重合

(昭和 40 年 10 月 6 日 受理)

藤岡修二^{*1}・市村忠男^{*1}・篠原康夫^{*1}・林 晃一郎^{*2}

イソプレン、硝酸銀は混合比のいかんにかかわらず水相において 1 対 2 の錯合体を形成し、このものは活性種の攻撃で重合し、その重合過程において錯合体を形成していた Ag^+ は離脱する。この錯体は吸光学的に確認され、その平衡定数 (K) は 0.18, 吸光係数 (ϵ) は 1.4 である。ラジカル禁止剤の存在下で重合が禁止されることから、ラジカル機構で重合が進行するものと思われる。

生成ポリマーは不溶不融で、赤外吸収スペクトルより、ポリマーのミクロ構造として 1,2-結合の割合が他のポリイソプレンにくらべて多く、このことと重合機構との関連性を考察した。

1 緒 言

エチレンの重合の最近の新しい方法として、 Ag 塩の水溶液中でのラジカル重合があり、触媒法では Bier ら¹⁾が、放射線重合法では Rösinger ら²⁾が報告している。両方法を通じていえることは、重合速度が非常に速く、放射線重合法では G-値は 10 万にも達する。この際の重合機構としては、水溶液中でエチレンと銀イオンが 1 対 1 に付加し錯合体を形成し、このものが重合するとしている。エチレンが数多くの金属イオンと錯合体を作ることとはよく知られている³⁾が、アクリロニトリルに関しては既に大段ら⁴⁾が AgNO_3 存在下で加速効果があることを報告している。最近、住友ら⁵⁾は塩化亜鉛とアクリロニトリルの錯合体を作り、このものの放射線重合を試みている。山下ら⁶⁾は種々の金属塩または錯塩の存在下でブタジエンの重合を行ない、生成ポリマーのミクロ構造について検討している。さらに Kraus ら⁷⁾はブタジエンと Ag^+ が分子間の橋かけ型錯合体を形成していると報告しているが、このことは非常に興味深い。

このように重合前にモノマー——金属イオン、あるいはモノマー——モノマー間で錯合体を作り、このものを重合させるという方法は学問的にみても非常に興味あるものである。著者ら^{8,9)}は

液体亜硫酸とブタジエン、アリルアセテートの共重合を行ない、この際にもモノマー——モノマー間の錯合体を形成し、このものが重合に関与すると推察した。

今回はモノマーとしてイソプレン、金属塩として硝酸銀を選んでその放射線重合を試み、二、三の知見を得たので以下において報告する。

2 実 験

2.1 重合操作

硝酸銀は特級試薬をそのまま使用し、イソプレンはウィドマー精留塔で精製したものを使用した。

重合操作は次のようにして行なった。所定濃度の硝酸銀水溶液を L 字型アンブルに入れ、所定量のイソプレンを加え水で全容を 15 ml とした。この時、L 字型アンブルを使用したのは、冷却、脱気の際に水溶液の凝固膨張によりアンブルが破損しないようにするためである。この L 字型アンブルを真空ラインに接続し液体窒素の温度まで冷却し、脱気、溶解を 2 回くりかえし 10^{-2}mmHg 以下の真空中でアンブルを溶封した。その後、アンブルを所定温度に保った恒温槽中で所定線量率にて所定時間照射し重合させた。重合終了後直ちにアンブルを開封し、水洗により十分硝酸銀を除去し乾燥秤量した。

線量率は鉄(II)塩ドシメトリーで行なった。

2.2 ポリマーの分析

ポリマー中には一部硝酸銀が含まれているので、その含有量を定量し重合収量は純ポリイソプレンの形で求めた。硝酸銀の定量方法は次のとおりである。まず水洗乾燥したポリマーを完全燃焼させ、その後 5 N 硝酸 10 ml で燃焼残分を溶解させ、水で希釈し少過剰の食塩飽和溶液を加え塩化銀を沈殿させる。沈殿した塩化銀の量よりポリマー中の銀含有率を算出した。

2.3 光学的実験

イソプレン-硝酸銀水溶液の吸収スペクトルは、日立製自記分

*1 Syuji FUJIOKA, Tadao ICHIMURA, Yasuo SHINOHARA
東洋レーヨン株式会社中央研究所：大津市園山。

*2 Koichiro HAYASHI 京都大学工学部高分子化学科：京都市左京区吉田。

- 1) G. Bier, G. Messwarb, E. Nölken, M. Lederer, W. Eichhern, L. Hofmann., *Angew. Chem.*, **74**, 977 (1962).
- 2) S. Rösinger, St. Müllner., "Conference on the Application of Large Radiation Sources in Industry", Salzburg, May (1963).
- 3) R. N. Keller, *Chem. Reviews*, **28**, 229 (1941).
- 4) 大段, 林, 岡村, 放高研年報, **2**, 95 (1960).
- 5) 住友, 小林, 八浜, 工化, **67**, 1659 (1964).
- 6) 山下, 古川, 三枝, 川崎, 工化, **65**, 239 (1962).
- 7) J. W. Kraus, E. W. Stern, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2893 (1962).

8) 藤岡, 篠原, 林, 工化, **69**, 330 (1966).

9) 藤岡, 篠原, 林, 工化, **69**, 334 (1966).