トリエチルアルミニウム-五酸化リン系触媒によるテトラヒドロフランの重合

(昭和 40 年 12 月 17 日 受理)

山下 岩男・芹 沢 実^{*1}

五酸化リンの存在下で、各種のルイス酸および有機金属化合物を用いてテトラヒドロフランの塊状重合を行なった。このうち五酸化リン-トリエチルアルミニウム系が最も高活性であることを見出し、多くの条件下で重合を試みた。生成ポリマーはリンを含んでおり、有機溶剤に可溶部と不溶部に分別された。不溶部と可溶部の比率はおおよそ 3:1 であり、不溶部のリン含量は、可溶部に比べてかなり大きい。可溶部の I. R. スペクトル、X線回折、熱分解、示差熱分析の結果は、ポリテトラヒドロフランのそれとほとんど変わらないが、不溶部のそれはかなりちがっている。高リン含量のポリマーの I. R. スペクトルは、ポリテトラヒドロフランの吸収以外に、リン酸エステル (P-O-C) およびホスホリル基 (P=O) に関連する吸収が顕著にあらわれる。そしてリン含量の増加とともにこれらの吸収の強度が増す。また不溶部は融解せずに分解する。可溶部の粘度は、アルカリ加水分解により低下する。これらのことはこのポリマーがリン酸エステルまたは縮合リン酸エステル結合を有しており、不溶部はこの結合により橋かけ構造になっていると推定できる。この重合反応の開始ならびにポリマー中にリンが多量に導入される機構について考察した。

1 緒 言

テトラヒドロフラン (以下 THF と略す) は、ハロゲン化金属¹⁾ または有機アルミニウム化合物²⁾ を触媒として開環重合し得ることが報告されている。これらの場合には適当な共触媒、たとえばハロゲン化アルキル、オルト酸エステル、塩化アセチル、アルキレンオキシド、ジケテン、 β -プロピオラクトンなどが用いられている。そしてこれらの共触媒が用いられない場合には、通常の触媒濃度では THF は重合しない。著者らは、さきに五酸化リン (以下 P_2O_5) の存在下で塩化亜鉛またはジエチル亜鉛を用いてプロピレンオキシドの重合を試み、リン酸エステル結合を有するポリマーが得られることを報告した³⁾。これにひきつづき著者らは、 P_2O_5 存在下で、ハロゲン化金属または有機金属化合物を用いて THF の重合を行ない、そのうちとくにトリエチルアルミニウムを使用すると、最も効果的であることを見出し、その一部はすでに速報した⁴⁾。本報ではこれらの重合結果と生成ポリマーの化学構造と性質、ならびに重合触媒の作用機構とくにポリマー中にリンが導入される機構についての考察を行なう。

2 実験 方法

2.1 試 薬

THF 市販品を塩化銅 (I) とともに還流煮沸した後、蒸留し、さらに粒状水酸化カリウムにて還流煮沸後蒸留し、金属ナトリウム上に蒸留して使用した。

P_2O_5 ：市販品をそのまま使用した。

有機金属化合物： Et_3Al 、 Et_2AlCl 、 Et_2Zn はそれぞれ市販品を蒸留して用いた。

ハロゲン化金属： $BF_3 \cdot Et_2O$ は市販を蒸留品して、 $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $FeCl_3$ は市販特級品をそのまま使用した。

ポリリン酸および 100% リン酸：市販 85% リン酸に適量の

P_2O_5 を加えて調整した⁵⁾。

メタリン酸カリウムおよびトリポリリン酸ナトリウム：市販品を減圧デシケーター中 P_2O_5 上で乾燥して用いた。

リン酸および亜リン酸エステル類：市販品を蒸留または再結晶して用いた。

ポリリン酸エステル：クロロホルム中で P_2O_5 とジエチルエーテルから合成した⁶⁾。

2.2 重 合 方 法

乾燥窒素気流下で P_2O_5 を一定量重合用試験管に秤取し、これに THF を注入して後、液体の有機金属またはハロゲン化金属を加えるかまたは所定濃度の有機金属の THF 溶液をあらかじめ調製しておき、これを注入する。試験管を封じて静置重合を行なった。 P_2O_5 は重合中に徐々に溶解するが、大量の P_2O_5 を用いた場合には完全には溶解しない。 P_2O_5 以外のリン化合物を用いる場合にも、 P_2O_5 と同様な方法で重合を行なった。 $AlCl_3$ などの固体触媒を用いる場合は、 P_2O_5 、 $AlCl_3$ 、THF の順に仕込んだ。

2.3 ポリマーの分別および精製

所定時間の重合後反応混合物は少量の塩酸を含む水 (0.001~0.005 N) 中に注ぎ、場合によってはポリマーの塊を粉碎し、 P_2O_5 および触媒を分解して、粗ポリマーを沈殿させた。これをメタノールで洗浄し、室温で THF モノマー (ポリマーに対し約 60 倍量使用) に溶解して、室温に 24 時間放置する。その後、遠心分離によって不溶部を除く。不溶部はさらに THF で洗い室温で減圧乾燥を行なった。THF 溶液は合わせて大量の水に注下してポリマーを沈殿させた。THF 可溶部は白色樹脂状の固体でフィルムにすることができる。THF 不溶部は、ふのり状の白色固体で、硬くて強靱であるが、折りたたむと切れてしまう。

2.4 ポリマー中のリンの定量

有機リン酸エステルの定量法である中村の方法⁷⁾ で比色定量を行なった。

2.5 機 器 分 析

赤外吸収スペクトルは、日立 EPI 型の装置を用い、不溶性ポリマーの場合は KBr 錠剤法または Nujol 法、可溶性ポリマーの

*1 Iwao YAMASHITA, Minoru SERIZAWA 大阪工業技術試験所：池田市緑ヶ丘 1 丁目。

1) H. Meerwein, *Angew. Chem.*, **72**, 927 (1960).

2) T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, **65**, 60 (1963). K. Weissmehl, E. Nölken, *ibid.*, **68**, 140 (1963).

3) 山下, 芹沢, 工化, **68**, 1937 (1965).

4) I. Yamashita, M. Serizawa, T. Miyakawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1368 (1963).

5) 宮川, 山本, 工化, **65**, 390 (1962).

6) G. Schramm, H. Grötsh, W. Pollmann, *Angew. Chem.*, **74**, 53 (1962).

7) 中村, 農化, **24**, 1 (1950); 実験化学講座 **23** 巻, 丸善 (1957) p. 532.

場合はフィルムにて、または THF に溶解して岩塩板上に塗布し、THF を気化させ塗膜として測定した。

X 線回折は島津自記 X 線回折装置を用い、Cu-K α 線、45 kV、15 mA、時定数 2 秒、自記速度毎分 1/2° の条件で、可溶性ポリマーは未延伸フィルムを透過法により、不溶性ポリマーは比較的滑らかな表面を選び反射法により測定した。

熱天秤によるポリマーの分解実験は、島津自記サーモバランス RT-2 型で、示差熱分析は、島津マルチサーマ、グラフ MTG-1A 型を用いて行なった。

2.6 粘度

ベンゼン 100 ml 中に 0.2 g のポリマーを溶解し、オストワルド粘度計を用いて、30°C で還元粘度を測定した。

3 実験結果

3.1 重合結果

3.1.1 P₂O₅ 存在下におけるハロゲン化金属または有機金属による THF の重合 表 1 の条件下では、ここに用いたハロゲン化金属および有機金属化合物のみを触媒として用いる場合には、まったく重合活性はない。また P₂O₅ 単独では THF と徐々に反応するが、数日後に少量の淡褐色粘稠液体を生成するのみである。表 1 の重合活性は、その重合条件下のポリマー収率で判断し

表 1 各種ハロゲン化金属および有機金属化合物の P₂O₅ 存在下の重合活性

THF: 0.1 mol, 1/2 P ₂ O ₅ : 2 mol %, P/M: 1, 重合温度: 30°C, 重合時間: 24 hr, 塊状静置重合		
触 媒	活性	備 考
Et ₃ Al	◎	可溶性および不溶性ポリマー高収率
Et ₂ AlCl	○	80°C で高活性、ただしほとんど不溶性ポリマーのみ
Et ₂ Zn	×	80°C で少量のポリマー生成 (含リン)
BF ₃ ·Et ₂ O	△	10 日間以上で少量のポリマー生成
AlCl ₃	×	重合温度を変えてもまったく重合せず
ZnCl ₂	×	
FeCl ₃	×	
		80°C で少量のポリマー生成 (含リン)

表 2 Et₃Al-P₂O₅ の成分比変化の影響

THF: 0.05 mol, 重合時間: 24 hr						
$\frac{1/2 P_2O_5}{Et_3Al}$	全収率 (%)	THF-可 溶 部			THF-不溶部	
		収 率 (%)	η_{sp}/c	リン含量 (wt %)	収 率 (%)	リン含量 (wt %)
[Et ₃ Al: 2 mol %, 重合温度: 30°C]						
0	0	—	—	—	—	—
0.2	5.7	5.6	—	—	0.1	0.92
0.6	22.6	6.1	2.28	—	16.5	0.83
1.0	48.5	13.5	1.75	—	35.0	0.90
1.6	34.2	9.2	2.58	0.17	25.0	1.92
2.0	43.0	12.7	2.79	—	30.3	1.19
[Et ₃ Al: 2 mol %, 重合温度: 0°C]						
0	0	—	—	—	—	—
0.3	12.9	4.8	2.08	—	8.1	0.68
0.6	29.6	7.3	2.07	—	22.3	0.49
1.0	65.1	17.8	2.88	—	47.3	0.82
2.0	59.0	13.0	2.80	0.12	46.0	0.14
[Et ₃ Al: 4 mol %, 重合温度: 30°C]						
0	0	—	—	—	0	—
0.075	0.6	0.6	—	—	0	—
0.25	22.6	15.6	—	0.29	7.0	1.11
0.5	37.0	11.0	0.12	0.77	26.0	0.90
1.0	60.8	0	—	—	60.8	—
1.5	61.3	0	—	—	61.3	—
2.0	66.4	0	—	—	64.4	—
[Et ₃ Al: 6 mol %, 重合温度: 30°C]						
0	0	—	—	—	0	—
0.075	1.3	1.3	—	—	0	—
0.166	24.4	14.4	0.06	—	10.0	1.21
0.333	44.4	1.8	—	0.58	42.6	0.74

た。備考欄の説明は、重合条件を変えた場合の説明である。重合活性は用いたハロゲン化金属や有機金属の酸強度と直接関係はないようである。

3.1.2 P₂O₅-Et₃Al 系による THF の重合 表 1 の実験で最も活性であった Et₃Al を用いて、30°C、0°C において触媒成分比を変化させ、その効果を調べた。その結果を表 2 に示す。いずれの場合にもかなりの THF に不溶のポリマーが生成する。全重合率は、P/Al の比が 1 までは増加するが、1 以上になると減少または頭打ちの傾向が認められる。THF 可溶部の重合度はその還元粘度から判断してかなり大きい。可溶部収率は P₂O₅ の絶対量の増加とともに減少し、不溶部収率が増大する。また可溶部、不溶部ともにリンを含んでいるが、そのリン含量には格差があることが認められる。なお、ここに用いられた P₂O₅ の絶対量以上に P₂O₅ を仕込むと、反応がはげしく、ガラスアンプルは破裂する。

図 1 には重合温度を変えて行なった実験結果を示した。-20°C では活性が落ち、0~80°C に到るまで温度が上昇するにつれて重合率は低下する。図 2 は P/Al を 0.5 とした場合の時間~重合率曲線であるが、この場合も重合温度を上げると重合率が落ち、0°C の場合には誘導期がある。これは触媒 2 成分間の反応による重合活性種生成速度が、0°C の場合には小さいためと考えられる。重合温度があがると、重合速度が低下し、また到達収量が低くなるのは、THF の重合は平衡重合であって^{8,9)}、生長鎖ポリマ

図 1 各重合温度における触媒成分比の全重合率に及ぼす影響

THF: 0.5 mol, Et₃Al: 2 mol %, 重合時間: 24 hr
□: -20°C, ●: 0°C, ○: 30°C, △: 50°C, ▲: 80°C

図 2 各重合温度における全重合率と重合時間の関係

THF: 0.5 mol, Et₃Al: 2 mol %, 1/2 P₂O₅: 1 mol %
●: 0°C, ○: 30°C, △: 50°C, ▲: 80°C

- 8) M. P. Dreyfuss, P. Dreyfuss, *Polymer*, 6, 93 (1965).
- 9) C. E. H. Bawn, R. M. Bell, A. Ledwith, *Polymer*, 5, 95 (1965).

図3 ポリマー収率に及ぼす重合温度の影響

重合時間：24 hr, A: $1/2 \text{P}_2\text{O}_5/\text{Et}_3\text{Al}=1$, B: $1/2 \text{P}_2\text{O}_5/\text{Et}_3\text{Al}=0.5$
 ○: 全収率, ◐: THF 可溶部収率, ●: THF 不溶部収率

ーとモノマー間の平衡が、温度上昇とともにモノマー側に移動する、すなわち解重合反応速度が大きくなるためと考えられる。図3は各重合温度において生成したポリマーを分別した結果であって、可溶部と不溶部の比率はおおよそ1:3であり、重合温度によって大きな変動はない。

3.2 生成ポリマーの構造と性質

3.2.1 ポリマーの赤外吸収スペクトルおよびX線回折 可溶部は、少量のリンを含んでいるが、Muetteterties¹⁰⁾の PF_5 触媒にて合成した通常のポリTHFとまったく同一のスペクトルを示した。図4のスペクトルA, B, C, Dは、いずれも不溶部のスペクトルであるが、そのリン含量の順に並べたものである。スペクトルAは可溶部のそれとほとんど変わらない。B, C, Dとリン含量が増加するにつれて 1110 cm^{-1} 近傍のC-O-CおよびC-C結合の骨格振動に帰属され

図4 ポリマーの赤外吸収スペクトル

A: リン含量=0.74 wt %
 B: 1.92 wt %
 C: 4.86 wt %
 D: 5.66 wt %

図5 生成ポリマーのX線回折図

—: THF 可溶部, ---: THF 不溶部

ている最強吸収にくらべて、 1000 cm^{-1} 近傍の吸収が相対的に強くあらわれてくる。この吸収は、有機リン酸エステル結合のP-O-C結合に起因すると考えられ¹¹⁾、リン含量の増加と共にこの種の結合の増加を推定させる。さらに $1210 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 付近の2本の吸収がリン含量の増加とともに不明確となり、ついには幅広い1本の吸収となる。これはホスホリル基($\text{P}=\text{O}$)の吸収が重なってきたものであろう。これらの結果からポリマー中にポリオキソテトラメチレン結合と、有機リン酸エステル結合の存在が推定できる。

また可溶部のX線回折図は、 PF_5 触媒によって合成されたポリTHFとまったく一致している¹²⁾。図5の不溶部のそれは不明瞭

図6 ポリマーの加水分解

○: THF 可溶部
 加水分解条件: 試料 0.48 g, N/20 NaOH 320 ml, ジオキサン 20 ml, 室温, かきまぜ
 ●: PF_5 触媒により合成されたポリ THF, 加水分解条件: 同上
 △: THF 可溶部 (リン含量 0.08 wt %)
 加水分解条件: 試料 0.3 g, N/20 NaOH 1 ml, ジオキサン 25 ml, 室温, かきまぜ
 ▲: Et_3Al -エビクロルヒドリン系触媒にて合成されたポリ THF, 加水分解条件: 同上

10) E. L. Muetteterties, U. S. P. 2856370 (1958); W. R. Sorenson, T. W. Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry" John Wiley & Sons, Inc., New York (1961) p. 255.

11) L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Comple Molecules" Methuen & Co. London (1958) p. 311.

12) K. Imada, T. Miyakawa, Y. Chatani, H. Tadokoro, S. Murahashi, *Makromol. Chem.*, 83, 113 (1965).

な小ピークを示すのみで、ほとんど無定形であろう。

3・2・2 ポリマーの加水分解 図 6 の条件下でポリマーの加水分解を行なった。用いたポリマーは可溶部と、 PF_5 および Et_3Al -エピクロルヒドリン系²⁾触媒を用いて合成されたポリマーである。可溶部は加水分解初期に急激な粘度低下をもたらすが、他の触媒を用いたポリ THF はこのようなことはない。このことは可溶部ポリマーもポリマー末端だけでなく、ポリマー鎖中にもリン酸エステル結合を有していることを示している。

3・2・3 ポリマーの溶解性 可溶部は PF_5 触媒によるポリ THF を溶解する溶剤にはすべて溶解するが、不溶部は通常の有機溶剤にその沸点でも、膨潤するのみである。

3・2・4 ポリマーの熱天秤を用いる分解実験ならびに示差熱分析* 各種のリン含量のポリマーを熱天秤で分解実験を行なった結果を図 7 に示す。リンを含むポリマーはすべて数 % の黒色物質を残す。図 7 の減量曲線によるとリン含量の多いポリマーほど分解が速いことがわかる。図 8 の示差熱分析の結果からは試料 A, B, C ともに 50°C 前後に吸熱ピークが認められる。この温度は A すらわち通常のポリ THF の加熱板付顕微鏡による融点測定結果と一致する。なお B, C の同法による融点測定では B は 100~145°C, C は 170°C 付近で肉眼的に透明点に達するが、この温

図 7 熱天秤によるポリマーの分解

試料: 0.20 g, 加熱昇温速度: 5°C/min (Fのみ 8°C/min), 窒素気流 (50~80 ml/min) 下

A: ポリ THF (PF_5 触媒による), B: 可溶部 ($\text{P}=0.17 \text{ wt } \%$),
C: 不溶部 ($\text{P}=0.90 \text{ wt } \%$), D: 不溶部 ($\text{P}=1.19 \text{ wt } \%$),
E: 不溶部 ($\text{P}=1.22 \text{ wt } \%$), F: $(\text{BuO})_3\text{P}=0$

図 8 ポリマーの示差熱分析

試料: 100 mg, 標準物質: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 加熱昇温速度: 10°C/min

A: PF_5 触媒によるポリ THF
B: THF 可溶部 (リン含量 0.17 wt %)
C: THF 不溶部 (リン含量 0.90 wt %)

度は熱天秤による分解実験から、それぞれ分解が顕著になりはじめる温度であって、透明点をもって融点とすることができないことがわかった。図 8 において融点以上の温度で 150°C 付近までは緩慢な発熱現象がつづくが、熱天秤の実験でも減量が起っており、ポリマーの分解による発熱現象であろう。150°C 付近より、リンを含むポリマーは急激な発熱反応をひき起こす。しかもリン含量の多いポリマー (C) はどこの傾向は強い。一方、熱天秤による減量もこの付近より減量速度を速める。文献¹³⁾によればリン酸トリアルキル類は 150°C, 24 時間で完全に分解するとされている。リン酸トリブチルについて実験した結果 (図 7 曲線 F) も、定性的にこれを支持している。したがって図 8 の 160°C 前後に認められた発熱反応は、P-O-C 結合の切断とそれとともなる副反応の結果であろう。

以上のことを総合すると、可溶部、不溶部ともに、ちょうどポリオキシテトラメチレングリコールと、リン酸あるいは縮合リン酸の重合縮合によって得られると考えられる化学構造を有していると推定できる。

4 考 察

重合機構とくに開始反応、溶剤不溶性ポリマーの生成理由について考察する。

Et_3Al 単独では THF に対して重合活性がないことが知られている。一方、 P_2O_5 単独では、THF と室温付近の温度条件下では数日後にごく少量の淡褐色の粘稠液体を P_2O_5 固体表面に生成するのみである。これらのことは THF の重合開始が、 Et_3Al が P_2O_5 との相互作用により重合活性種を生成し、それによってひき起こされると考えられる。

そこで著者らは次のような実験を行なった。

i) P_2O_5 と Et_3Al を室温で、乾燥窒素下で混合 (1/2 P_2O_5 : $\text{Et}_3\text{Al}=0.5$) すると、混合時に発熱する。これを 24 時間そのまま放置すると P_2O_5 の一部は Et_3Al に溶解する。この上澄透液を注射器でとり出し、THF に約 3 mol % (Et_3Al として) になる量を加える。そのまま封管して 30°C で静置したが重合はまったく起こらなかった。ii) i) と同様に P_2O_5 と Et_3Al を混合し、24 時間後乾燥 n -ヘキサンを加えると、上澄液は少し濁り、若干の淡黄色の沈降物を生じる。(この沈降物は P_2O_5 そのものであるか、 Et_3Al との反応物であるかは明らかでない。) この上澄液をすずかに傾斜して取り出し、その残留物の上に新しい n -ヘキサンを加える。そしてこれを傾斜する。この操作をシュレンクの装置で数回くりかえした。残留物は吸着している n -ヘキサンを取り去るため減圧乾燥し、THF を加えて重合した。一方 n -ヘキサン可溶部はヘキサンを減圧気化させ残留無色液体 (主として Et_3Al のみからなると考えられる) に THF を加えて静置した。このいずれも重合は起こらなかった。

i) および ii) の実験からは Et_3Al が P_2O_5 を単に一部溶解するのみであるか、何らかの反応生成物が生じたのであるかは明らかではない。しかし、いずれにしても Et_3Al と P_2O_5 からのみでは、重合活性をもった化合物を生成しないか、もしくは重合活性種を生成するが、極めて不安定な活性種で、THF が存在しないと直ちに不活性化するものと思われる。

*2 示差熱分析に御援助を願った島津製作所西大路工場谷奥重男氏に感謝する。

13) J. R. van Wazer "Phosphorus and its Compounds" vol 1, Interscience Publisher, New York. (1958) p. 581.

次に他のリン酸系化合物と Et_3Al との混合系で THF の重合を試みた。その結果を表 3 に示す。

表 3 リン酸系化合物- Et_3Al 系の重合活性

THF : 0.05 mol, Et_3Al : 2 mol %, P/Al=1

リン酸系化合物	重合活性
$1/2 \text{P}_2\text{O}_5$	○
100% H_3PO_3	× ?
ポリリン酸	× ?
メタリン酸カリウム	×
トリポリリン酸ナトリウム	×
リン酸トリアルキルおよびアリル類	×
亜リン酸トリアルキルおよびアリル類	×
ピロリン酸テトラエチル	×
ポリリン酸エステル	○
× ? : こん跡のポリマー生成	

これによると、 P_2O_5 とポリリン酸エステルのみが重合活性をもっている。P-OH 基を有する 100% リン酸やポリリン酸はこん跡のポリマーを生成するが、これは 100% リン酸やポリリン酸を調製する際に P_2O_5 を使用するため、微量の残存 P_2O_5 により重合したのであろう。メタリン酸カリウムは縮合度 10,000 程度の鎖状分子であるといわれ、ヘキサメタリン酸ナトリウムは縮合度 100 程度の鎖状構造をもっているといわれているポリリン酸金属塩であるが、これらもまたまったく重合しない。このような事情は、P-O-P 連鎖やホスホリル基 (P=O) が存圧するだけでは重合開始が起らないことを示している。

リン酸エステル類も重合しない。ピロリン酸エステルも同様であることは、P-O-C 結合が直接重合に関与していないこと、および、P-O-P 結合があっても、それだけでは重合活性がないことを示している。

ポリリン酸エステルは、クロロホルム中で P_2O_5 の存在下ジエチルエーテルを還流して合成するもので⁶⁾、別に Langheld ester, メタリン酸エチルなどとも呼ばれている化合物であって、図 9 のような構造をもっていると考えられている¹⁴⁻¹⁷⁾。

先に記した THF と P_2O_5 とから生成する粘稠物質に、 Et_3Al の THF 溶液 (2 mol %) を加えて静置すると、数日後に数 % の低分子量ポリマーが得られた。このことは THF がジエチルエーテルと同様に P_2O_5 と反応して、図 9 の下段のような反応が起こり、ポリリン酸エステル類似の化合物を生成して、重合開始に関与しているのであろう。

表 3 の結果をまとめて考察してみると、縮合リン酸結合 (P-O-

図 9 P_2O_5 とエーテルまたは THF の反応と推定生成物

図 10 推定重合機構

図 11 リン酸ジエステルポリマーの生成

P) の存在は必要条件であるが、それだけでは十分条件ではなく、多分 P_2O_5 やポリリン酸エステルのような多数個の P-O-P 連鎖をもった化合物*3であって、しかも Et_3Al と直接反応する可能性のある官能基 (P-OH, P-ONa など) をもたない化合物が、 Et_3Al との混合系で THF の重合を開始するといえる。

P_2O_5 とエーテルとの反応¹⁴⁻¹⁷⁾, Et_3Al -エピクロヒドリンによる THF の重合に関する三枝ら²⁾ の研究などを考慮にいれて重

*3 多数個の P-O-P 連鎖を線状にもったトリポリリン酸エーテルが活性であるかどうかは不明である。もしこのような線状縮合リン酸エステルに重合能がないなら、環状または枝分かれ縮合リン酸エステルあるいは、 P_2O_5 のような枝分かれ P-O-P 連鎖を有する化合物のみが有効なことになる。

- 14) K. Langheld, *Chem. Ber.*, 43, 1857 (1910); 44, 2076 (1911).
- 15) R. Rätz, E. Thilo, *Ann.*, 572, 173 (1951); E. Thilo, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 277, 17 (1957).
- 16) W. Pollmann, G. Schramm, *Biochimica et Biophysica Acta*, 80, 1 (1964).
- 17) G. Burkhardt, M. P. Klein, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 591 (1965).

合推定機構を図示すると図 10 のようになる。ここで Et_3Al あるいは、 $\text{Et}_3\text{Al} \cdot \text{THF}$ コンプレックスが、 P_2O_5 の P-O-P 結合の酸素に配位することによって P-O-P 結合が切断され易くなり、生成するリンカチオンにより重合が開始されると考えている。重合の生長過程は Et_3Al -エピクロヒドリンと同様であろう。

つぎに不溶部が多量に生成する理由であるが、これは図 11 のように 1 個のリン原子から 2 個の生長鎖がのびて、リン酸のジエステル構造を含むポリマーの生成によるのであろう。この推定ポリマーはリン酸により、ポリ THF を橋かけした構造をもっているともいうことができる。このほかに橋かけ構造の生じる原因として、生成したポリエーテル連鎖と P_2O_5 の反応によりエーテル連鎖が切断される次のような反応によっても引き起こされるであろう。そしてこの反応は、開始反応と同様に、 Et_3Al の存在によって促進されであろう。

なお $\text{Et}_3\text{Al}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系で α -メチルスチレンは重合しない。また、THF と α -メチルスチレンの共重合もしない。ビニルカチオン重合をひき起こすルイス酸の開始反応が水またはハロゲン化アルキルを共触媒とし、プロトンまたはカルボニウムイオンにより開始されると考えられている。本触媒系による THF の重合の開始がそのいずれでもなく、すなわちリンカチオンによる開始を示唆するとともに、生長反応も、カルボニウムイオン機構ではなく、トリアルキルオキシニウムイオン機構であることを暗示している。

以上のような考察によって、 $\text{Et}_3\text{Al}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系による開始反応ならびにポリマーに多量のリンが導入され、不溶性ポリマーの生成する理由を説明することができる。

(本報告は昭和 38 年 5 月第 12 回高分子年次大会ならびに同年 11 月第 12 回高分子討論会で発表した。)

本研究に際し御指導をいただいた当試験所前研究室長宮川高明博士(現在 吉原製油研究所)に深謝します。また X 線回折に御援助いただいた当所相馬 勲技官および各種リン酸エステルの調製に御援助をいただいた夜久富美子技官に感謝します。

無水亜硫酸中におけるスチレンの放射線共重合^{*1}

(昭和 40 年 11 月 18 日 受理)

九里 善一郎・伊藤 政幸^{*2}

スチレンと無水亜硫酸の放射線共重合を常温以下の液相および固相で、 γ 線により重合反応を行ない、様相を調べた。液相および固相において、ラジカル重合によりポリスルホンが生成するが、低温においてはイオン重合によると思われるポリスチレンが少量副生し、イオン重合促進剤として塩化メチレンを添加すると、添加量に比例してポリスチレンの生成は増加する。

1 緒 言

スチレンと SO_2 の共重合反応に関する最近の研究としては、 40°C 以上でラジカル開始触媒による戸倉らの研究¹⁾があり、スチレンと SO_2 が 2:1 のコンプレックスを作り、それが重合の一つの単位となり、コンプレックスと同一組成の共重合体ができるとされている。

一方、Herz らの -78°C における放射線を使用した研究²⁾によれば、この温度ではスチレンと SO_2 の比が 1:1 に近いポリマーが得られている。著者らは、 $+25^\circ\text{C}$ より -196°C にわたる範囲で重合反応を行ない、温度依存性などについて調べた。

2 実 験

2.1 試 薬

スチレンは市販品を 2 回減圧蒸留し、ガスクロマトグラフにより不純物のほとんどないことを確かめた。

SO_2 は液体窒素浴を用い脱空気を行なった後、前、後留分を除き、五酸化リンで脱水、ガスだめに貯蔵した。

塩化メチレンは 2 回蒸留したものを使用し、DPPH は市販品をベンゼンで再結晶して使用した。

2.2 実験方法

内容積約 10 ml のガラス製アンプルにスチレンを入れ、真空ラインにつなぎ、凍結、脱空気を 2 回行なう。ここにガスだめより SO_2 を導入する。導入された SO_2 量はガスだめの圧力変化から読み取る。

照射後開封し、多量のメタノール中に投入し、重合物をガラスフィルターでろ別し、減圧乾燥を行ない、秤量する。

次にこれをベンゼンで煮沸し、生成ポリスチレンを溶出し、残留物を減圧乾燥し、ポリスルホンとして秤量した。

ポリスルホン組成は、イオウの化学分析値より算出した。

また重合収率は、特にことわりのない限り、原料に対する重合生成物の wt% で示してある。

線源としては、Co-60 γ 線 (4,000 キュリー) を使用した。

3 結 果

3.1 常温照射

ここで得られた重合体の組成は、分析の結果によれば、モノマー混合比によらず、スチレン 2 に対し、 SO_2 1 の割合のポリスル

*1 本報を「無水亜硫酸中における放射線重合 (第 4 報)」とする。

*2 Zenicro KURI, Masayuki ITO 名古屋大学工学部合成化学教室: 名古屋市千種区不老町。

1) 戸倉, 松田, 工化, 64, 501 (1961)。

2) J. Herz, D. Hummel, C. Schneider, *Makromol. Chem.*, 64, 95 (1963)。