フェニルイソシアナートとエチレンオキシド共重合物の構造および重合機構の検討

(昭和41年10月18日受理)

古川 淳二・山下 晋三・原田 都弘・佐谷 肇^{*1}

フェニルイソシアナート (PI) とエチレンオキシド (EO) 交互共重合体の構造を検討した。ポリマーの構造としてはアセタール型とウレタン型が考えられ、加水分解生成物をガスクロマトグラフ、比色分析などにより分析した結果、少なくとも 64.5 mol % はアセタール型であることがわかった。一方、ポリマーの核磁気共鳴スペクトル、還元生成物の赤外吸収スペクトルよりウレタン結合の存在も判明した。

交互共重合の起こる機構としてはつぎの三つが考えられる。(1) 単純な共重合、(2) 環状中間体すなわち PI と EO の等モル付加物の開環重合、(3) PI と EO が連続的に交互配位して重合。まず第一の機構はモノマー仕込み比を大幅に変えても交互ポリマーが得られることから否定できる。第二の機構を調べるために環状中間体と考えられる 3-フェニルオキサゾリドン-2 と 2-N-フェニルイミノ-1,3-ジオキサランの両化合物を合成し、共重合と類似条件下で重合を試みたが前者は全然重合せず、後者は重合して高分子量のポリマーを与えるがその構造はウレタン型のみであった。したがって第三の機構で交互共重合が進む可能性が最も高い。赤外吸収スペクトルより PI はトリエチルアルミニウムに配位することを確認した。このことは PI と EO が交互に配位することにより交互共重合するという考え方の一つの傍証とみなし得る。

1 緒 言

フェニルイソシアナートとエチレンオキシドがトリエチルアルミニウム触媒により共重合し、しかも交互共重合物を生成することについては、すでに報告した^{1,2)}。

得られた交互共重合物には、主として二種の構造、すなわち図1に示したように、ウレタン型 (I) およびアセタール型 (II) の結合様式が考えられる。さらに、得られたポリマーを加水分解し、その生成物を分析すれば、図1に示したように (I) から β-ヒドロキシエチルアニリンが、また (II) からアニリンが検出されるはずである。実際に分析を行なった結果、アニリンが検出され、したがってアセタール型の構造が存在することについては一部報告した^{2,3)}。

図1 コポリマー構造の検討

これらの報告では、ウレタン型の結合を確認するまでには至らなかった。本報では、コポリマーの還元、核磁気共鳴スペクトル (NMR) および加水分解物の各種分析を試み、ウレタン型結合の存在を確認するとともに交互共重合の起こる原因について検討す

ることを目的とした。交互共重合の起こる原因についてはつぎの三種が考えられる。

- (1) 単純な共重合 (モノマー反応性比) による場合
- (2) 1:1 の中間体を経由する場合
- (3) 触媒作用による場合

(1) でないことは、それぞれの単独ポリマーが得られている^{1,2,4)} ことから、ほぼ推定され、(2) についてはフェニルイソシアナートとエチレンオキシドが付加反応した場合に予想される生成物 3-フェニルオキサゾリドン-2 および 2-N-フェニルイミノ-1,3-ジオキサランを別途合成して重合を試みた結果、この可能性を否定できた。

この交互共重合が (3) に基づくものであろうという推論はすでに発表した²⁾、上記 (1)、(2) の可能性を否定し、さらに赤外吸収スペクトルにより、触媒とモノマーの配位を調べた結果、間接的ではあるが (3) の可能性が強いことを裏付けることができた。

2 実 験

2.1 供試薬品

2.1.1 溶媒および触媒

(a) グリニャール試薬

臭化エチルマグネシウム (EtMgBr)、臭化フェニルマグネシウム (PhMgBr) を使用した。このものの合成は Rochow ら⁵⁾ の方法によった。含量は既知量の標準塩酸水溶液に 5 ml の試薬をとり、フェノールフタレインを指示薬として標準水酸化ナトリウム水溶液により逆滴定して求めた。

(b) テトラエチル亜鉛カルシウム (Et₄ZnCa)

古川ら⁶⁾ の方法によりジエチル亜鉛と金属カルシウムより合成した。

*1 Junji FURUKAWA, Shinzo YAMASHITA, Kunihiro HARADA, Hajime SATANI 京都大学工学部合成化学教室: 京都市左京区吉田本町。

1) 丸橋, 古川, 山下, 昭和 39 年, 日本化学会第 17 年會にて発表, 要旨集, p. 398.

2) J. Furukawa, S. Yamashita, M. Maruhashi, K. Harada, *Makromol. Chem.*, 85, 80 (1965).

3) 古川, 山下, 原田, 佐谷, 昭和 40 年, 日本化学会第 18 年會にて発表, 要旨集, p. 65.

4) 例えば, V. E. Shashoua, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 866 (1960); G. Natta, J. DiPietro, M. Cambini, *Makromol. Chem.*, 56, 200 (1962).

5) E. G. Rochow, D. T. Hurd, R. N. Lewis, *The Chemistry of Organometallic Compounds*, John Wiley & Sons Inc., New York (1957) p. 86.

6) J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Inoue, A. Kawasaki, N. Kawabata, *J. Polymer Sci.*, 35, 268 (1959).

(c) ジエチル亜鉛 (ZnEt_2)

市販品を蒸留して使用した (bp $45^\circ\text{C}/48\text{ mmHg}$)。

(d) 三フッ化ホウ素エーテラート ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$)

市販品を窒素気流中で蒸留した。bp $125.7 \sim 126.0^\circ\text{C}$ (文献値; 125.7°C)⁷⁾。

(e) 塩化第二スズ (SnCl_4)

市販品を窒素気流中で蒸留した。bp $112.5 \sim 113.0^\circ\text{C}$ (文献値; 114°C)⁸⁾。

(f) ジエチルマグネシウム (MgEt_2)

(a) で合成した EtMgBr に脱水精製したジオキサンを滴下させる Noller⁹⁾ らの方法により合成した。含量は (a) と同様にして定量した。

(g) 炭酸エチレン

市販品を蒸留して使用した。bp $132 \sim 133^\circ\text{C}/23 \sim 24\text{ mmHg}$ (文献値; $152^\circ\text{C}/30\text{ mmHg}$)¹⁰⁾。

(h) *N*-メチルモルホリン

市販品を蒸留して使用した。bp $113 \sim 114^\circ\text{C}$ (文献値; $115 \sim 116^\circ\text{C}/750\text{ mmHg}$)¹¹⁾。

(i) *n*-ヘキサン

市販品を濃硫酸、水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順でよく洗浄後、金属ナトリウム上で還流脱水する。ベンゾフェノンを加えて、ケチルによる着色を確認後蒸留したものを使用した。bp $66.5 \sim 68.0^\circ\text{C}$ (文献値; 69°C)¹²⁾。

(j) テトラヒドロフラン (THF)

市販品に粒状水酸化ナトリウムを加えて一夜放置後、上澄液をとり金属ナトリウム上で還流脱水し、ベンゾフェノンを加えてケチルの生成を確認後蒸留したものを使用した。bp 64.5°C (文献値; 66°C)¹³⁾。

(k) ジオキサン

市販品を Riddick らの著書¹⁴⁾ 記載の方法により精製後、金属ナトリウム上で還流脱水し、ベンゾフェノンケチルの生成による脱水を確認後、蒸留したものを使用した。bp $101.5 \sim 101.6^\circ\text{C}$ (文献値; 101.32°C)。

上に記してないものは、すでに報告²⁾ した方法で調製したか、または市販品をそのまま使用した。

2.1.2 交互共重合体の調製

既報²⁾ と同一方法により、トリエチルアルミニウム (モノマーに対して $4\text{ mol}\%$) を触媒とし、トルエン溶媒中モル比 $1:1$ のフェニルイソシアナートとエチレンオキシドを封管中で室温にて共重合した後、エーテル-クロロホルム系で再沈精製する。水により、エチレンオキシドホモポリマーを抽出除去し、さらにエーテル-クロロホルム系で再沈精製し、約 50°C で減圧乾燥した。

2.1.3 3-フェニルオキサゾリドン-2 の合成 Tsuzuki らの方

7) "The Merck Index" 7th. ed., (1960) p. 163.

8) *ibid.*, p. 974.

9) C.R. Noller, W.R. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1354 (1937).

10) "Beilstein Handbuch der Org. Chem.", H 19, p. 100.

11) "Beilstein Handbuch der Org. Chem.", H 27, p. 6.

12) "The Merck Index", 7th. ed., (1960) p. 516.

13) *ibid.*, p. 1023.

14) J.A. Riddick, E.E. Toops, Jr., "Organic Solvent" Interscience, Pub. Inc. (1955) p. 371.

15) "The Merck Index", 7th. ed., (1960) p. 378.

法¹⁶⁾ により *N*-メチルモルホリンを触媒とし、フェニルイソシアナートと炭酸エチレンより合成した。重合実験にはエチルアルコールより再結晶後、乾燥させたものを使用した。

融点; 実測値 $116 \sim 119^\circ\text{C}$ (文献値; $117 \sim 119^\circ\text{C}$)¹⁶⁾

元素分析; 実測値 C=66.48%, H=5.46%, N=8.62%

計算値 C=66.21%, H=5.56%, N=8.57%

2.1.4 2-*N*-フェニルイミノ-1,3-ジオキサランの合成 向山らの方法¹⁷⁾ に従いつぎの経路で合成した。

融点; 実測値 $75.5 \sim 76.3^\circ\text{C}$ (文献値; $73 \sim 75^\circ\text{C}$)¹⁷⁾

元素分析; 実測値 C=66.23%, H=5.54%, N=8.67%

計算値 C=66.21%, H=5.56%, N=8.57%

2.2 共重合体構造の検討

2.2.1 ポリマーの加水分解 一般に加水分解はアルカリまたは酸媒体中で行なわれるが、このポリマーにはアルカリに対して比較的安定なアセタール結合が含まれる可能性を考慮して酸性媒体中で行なった。酸の濃度、分解時間を諸種検討した結果、つぎのような条件で分解を行なった。

(a) 硫酸による分解: 試料 2 g に 18 N 硫酸 20 ml を加え $120 \sim 140^\circ\text{C}$ でポリマーが完全に溶解するまで加熱した。冷却後分液漏斗に移しアルカリで中和した後、生成した油状物をエーテルで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過したエーテル溶液からエーテルを留去すると約 1.2 g の油状物が得られた。

(b) 塩酸による分解: 試験管に約 1 g のポリマーと 9 N 塩酸 15 ml を加えた後、封管し $140 \sim 160^\circ\text{C}$ で 17 時間加熱したら内容物はほぼ透明となった。冷却後シールを破り $140 \sim 160^\circ\text{C}$ の油浴中で蒸発乾固させ塩酸を完全に除去した。残分をエチルアルコールに溶解し、定量的に 25 ml のメスフラスコに移した後、標線までエチルアルコールで希釈した。

2.2.2 加水分解物のガスクロマトグラフによる分析 試料は 2.2.1 (a) で得られたものを使い、島津製 GC-2B 型により分析した条件を表 1 に示した。

表 1 ガスクロマトグラフ分析条件

キャリアーガス	水素
キャリアーガス流量	60 ml/min
キャリアーガス圧力	1.6 kg/cm^2
カラム	$3\text{ m} \times 4\text{ mm}\phi$
カラム充填剤	ポリエチレングリコール (分子量約 2 万) またはシリコン DC 550
カラム温度	200°C
検出器ブリッジ電流	180 mA
試料量	$0.02 \sim 0.04\text{ ml}$

16) R. Tsuzuki, K. Ichikawa, M. Kase, *J. Org. Chem.*, 25, 1009 (1960).

17) T. Mukaiyama, T. Fujisawa, T. Hyugaji, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 687 (1962).

2・2・3 加水分解物のペーパークロマトグラフによる分析 試料は 2・2・1 (b) を使用, 展開液および展開条件を表 2 に示した。

表 2 ペーパークロマトグラフ分析条件

展 開 液 ¹⁸⁾ :	メチルアルコール	40 vol %
	アミルアルコール	20 "
	ベンゼン	20 "
	水	20 "
発 色 剤 ¹⁹⁾ :	0.2% 亜硝酸ナトリウムの 0.1N 塩酸溶液	
	0.2% <i>N</i> -エチル- α -ナフチルアミンのエチルアルコール溶液	
展 開 時 間 :	室温にて六時間 (上昇法)	

2・2・4 加水分解物の比色定量分析 2・2・1 (b) の分解試料 0.5 ml を 100 ml のメスフラスコに入れ, 2% 亜硝酸ナトリウム-1 N 塩酸溶液 1.5 ml を加えよく混合する。つぎに *N*-エチル- α -ナフチルアミンの 2.5% エタノール溶液 5 ml を加えると濃紅色となる。標線までエチルアルコールで希釈し, よく混合し, この溶液を正確に 1/100 に希釈した後 547 m μ の吸収を測定した。

2・2・5 コポリマーの NMR スペクトル NMR スペクトルは重クロロホルム溶媒中で測定し, 比較のため, 向山ら²⁰⁾による報告に基づきウレタン結合のみのコポリマーに相当するポリ (エチレン-*N*-フェニルカルバメート) を合成し, 同時にスペクトルを測定した。

2・2・6 コポリマーの還元による検計 試料約 2 g を 100 ml の精製脱水したジオキサンに溶解し, かきまぜながら 2 g の水素化ホウ素ナトリウムを加え, そのまま室温で 1 時間, 80°C で 15 分間窒素気流中に放置した。反応終了後, 減圧下でジオキサンを留去し, 残分をクロロホルム-石油エーテル系で再沈精製して白色ポリマーを回収した (回収率約 10%)。回収ポリマーを 2.5% クロロホルム溶液として IR スペクトルを測定し, 水素添加前の IR と比較した。

2・3 共重合機構の検討

2・3・1 1:1 付加物の重合性の検討 重合は窒素下封管中室温で行なった。仕込み条件は共重合条件と等しくなるように考慮したが, 付加物の溶解性に限度があるため必ずしも同一条件では行なえなかった。したがって共重合条件と異なる場合は実験結果の欄に表示した。

2・3・2 赤外吸収スペクトルによる配位の検討 金属ナトリウムで脱水し, 蒸留した *n*-ヘキサンを溶媒に使用し, 全モノマー 0.002 mol, トリエチルアルミニウム 0.001 mol を 10 ml に溶解した。この溶液を 0.1 mm 溶液セルに入れ日本分光製 IR-S 型分光器で赤外吸収スペクトルを測定した。溶液セルは前もって窒素置換を行なっておき空気および水分が入らないよう留意した。なお, モノマーとしてエチレンオキッドを使用すると重合が起こるので, 代用として環状エーテルであるテトラヒドロフランを使用した。

3 結 果

3・1 共重合体構造の検討

- 18) E. Leder, M. Leder, "Chromatography", New Asian Ed., 2nd ed., Japan Pub. Trading Co. Ltd., Tokyo (1961) p. 206.
- 19) 柴田, "ペーパークロマトグラフ法の実験", 共立出版 (1962) p. 108.
- 20) T. Mukaiyama, T. Fujisawa, H. Nohira, T. Hyugaji, *J. Org. Chem.*, 27, 3337 (1962).

3・1・1 ガスクロマトグラフによる加水分解物の分析 表 1 の条件では試薬のアニリンの保持時間はカラム充てん剤がシリコン DC 550 で 7.5 分, ポリエチレングリコールのときで 2.5 分であった。一方 β -ヒドロキシエチルアニリンはポリエチレングリコールのときで 18.3 分であった。加水分解試料について保持時間を求めたところ, シリコン DC 550 およびポリエチレングリコールの両方のカラムで, アニリンに該当するピークが得られたが, β -ヒドロキシエチルアニリンに相当するピークは検出されなかった。

3・1・2 ペーパークロマトグラフによる加水分解物の分析 標準塩酸アニリンによる R_f 値は 0.61~0.64 であったが, 分解試料のスポットは $R_f=0.61\sim0.65$ にあられ, アニリンの存在を示した。 β -ヒドロキシエチルアニリンは, 表 2 の発色法では検出できず, スポットの位置が確認できなかった。

図 1 のようにアセタール結合が存在すれば, アニリンの他にエチレングリコールも生成する筈でこの検出も試みたがアニリンのスポットに妨害され, 著者らの検討した範囲では成功しなかった。

3・1・3 アニリンの比色定量分析 加水分解物中にアニリンが存在することは, 3・1・1, 3・1・2 で確認されたのでその定量を試みた。2・2・4 と同一条件下で標準塩酸アニリンを用い, 検量線を作成したのが図 2 である。この図から絶対濃度にして (0.5~1.2) $\times 10^{-5}$ mol/l では Lambert-Beer 則が成立し定量できることがわかる。またヒドロキシエチルアニリンに同様の処理を施して吸収を測定したところ 547 m μ における吸収は殆どなく定量を妨害しないことも確認した。この定量実験では, フェニルイソシアナートの 64.5 mol% に相当するアニリンを検出し, したがって 64.5 mol% のアセタール結合が存在することが確認された。

図 2 アニリンの比色定量用検量線

3・1・4 コポリマーの NMR スペクトル コポリマーの IR スペクトルについては先に報告した²⁾。ポリ (エチレン-*N*-フェニルカルバメート) はメチレンのプロトン域である $\tau=5.68$ および 6.30 ppm に二つのピークを示すが, コポリマーは $\tau=5.76$, 6.17, 6.35 ppm に三つのピークを示した。結果に対する考察は後述するが, コポリマーがウレタン結合を含み, またウレタン結合だけではないことは明白である。

3・1・5 共重合体の還元による構造の検討 還元前後の赤外吸収スペクトルを図 4 に示した。図 4 では還元後 1730 cm^{-1} の吸収が若干減少し, 新たに 3325 cm^{-1} に吸収が現われている。

3・1・6 その他 コポリマーの構造決定については上述の実験

図 3 コポリマーの NMR スペクトル (CDCl₃ 溶液, 約 10wt%)
(a): ポリ (エチレン-N-フェニルイミノカルバメート), 60 Mc
(b): フェニルイソシアナート-エチレンオキシドのコポリマー 100 Mc

図 4 水素化ホウ素ナトリウムによる還元前後のコポリマーの IR スペクトル
(1) 還元前 (2) 還元後

のほか, さらにつぎの実験もあわせて行なった。

(a) 加水分解物の定性試験²¹⁾—2・2・1 (a) の試料にサラン粉溶液を加えると紫色を呈しアニリンの存在を示した。

(b) 加水分解物の Hinsberg 試験²²⁾—2・2・1 (a) の試料に多量の塩化ベンゼンスルホニルを加えて温浴上で反応させた後, 水酸化ナトリウムを加えた。不溶分をろ別し, 水酸化ナトリウム (5%) でよく洗浄した後さらに水洗し乾燥して重量を測定した。

この試験は第一級アミンと第二級アミンを分別するためのもので, 後者からはアルカリ不溶の沈殿が得られる。分解試料中に第二級アミンが存在すれば, β-ヒドロキシエチルアニリンと考えられるが, このものは活性水素を分子中に二つ含むためベンゼンスルホニル化がつぎのように二カ所で起こる可能性がある。したがってそのような反応生成物ができたと仮定してアルカリ不溶分の重量より β-ヒドロキシエチルアニリン回収量を計算すると, コ

ポリマー中に入ったイソシアナートの 37.2 mol% に相当する沈殿が得られた。

3・2 共重合機構の検討

3・2・1 3-フェニルオキサゾリドン-2 の重合 フェニルイソシアナートとエチレンオキシドの共重合と同一条件で仕込みを試みたが, 3-フェニルオキサゾリドン-2 の溶解度が低いため, やむをえず飽和に近い濃度で重合を行なった。なおトリエチルアルミニウム以外の触媒を用いた検討も行なった。

条件および結果を表 3 に示した。

表 3 3-フェニルオキサゾリドン-2 の重合

実験番号	モノマー	触媒 (0.001 mol)	反応後の状態
E-6-1	0.021	BF ₃ ·Et ₂ O	変化なし
E-6-2	0.021	SnCl ₄	白濁
E-6-3	0.021	AlEt ₃	変化なし
E-6-4	0.021	MgEt ₂	少量白色沈殿
E-6-5	0.021	P ₂ O ₅ ^{b)}	変化なし
E-6-6 ^{a)}	0.031	P ₂ O ₅ ^{c)}	変化なし

a) これのみ 130°C 塊状重合, 他は CH₂Cl₂ (15 ml) 中 7 日間反応
b) 0.002 mol c) 0.004 mol

E-6-2, E-6-4 のみ外観上若干の変化がみられたが, 開封処理した結果, ポリマーは全然生成しておらず, もとの 3-フェニルオキサゾリドン-2 が回収された。おそらく触媒と complex を生成したための現象と思われる。いずれにしてもこのような条件下では重合は起こらなかった。

3・2・2 2-N-フェニルイミノ-1,3-ジオキサソランの重合 3・2・1 と同様の系で重合を試みた。このものも溶解性に限界があり共重合の場合と同一濃度ではないが, できるだけ共重合に近い条件になるようにした。またトリエチルアルミニウム以外の触媒についても検討してみた。条件および結果を表 4 に示した。

表 4 2-N-フェニルイミノ-1,3-ジオキサソランの重合

実験番号	溶媒 (ml)	触媒	反応時間 (day)	収率 (%)	融点 (°C)	[η] ^{d)}
E-7-1	10 ^{a)}	BF ₃ ·Et ₂ O	1	31.9	186.0~188.5	—
E-7-2	13 ^{a)}	AlEt ₃	4	50.4	192.0~196.0	2.02
E-7-4	5 ^{a)}	BF ₃ ·Et ₂ O ^{c)}	1	53.8	190.5~193.0	0.45
E-7-5	5 ^{b)}	AlEt ₃	4	35.2 ^{e)}	189.5~194.0	1.34
E-12-3	5 ^{f)}	PhMgBr	7	trace	170~174	—
E-12-4	5 ^{f)}	CaZnEt ₄	3	trace	—	—
E-12-5	5 ^{f)}	ZnEt ₂	32 ^{g)}	12.8	85~95	0.16
E-12-6	5 ^{f)}	AlP ^{j)}	27 ^{g)}	18.9	170~180	0.18
E-12-7 ^{h)}	5 ^{f)}	NaOEt ⁱ⁾	28.5 ^{g)}	25.9	175~186	0.20

a) トルエン, b) 塩化メチレン, c) trace 量使用, d) クロロホルム中 30°C にて測定, e) 精製後の収率, f) テトラヒドロフラン, g) 時間, h) モノマー 0.00365 mol 使用, i) 0.00069 mol, j) アルミニウムイソプロポキシド。

特記してない場合はモノマー 0.0125 mol, 触媒 0.001 mol を使用して室温で重合させた。

結果は, アニオン重合でもカチオン重合でもポリマーは得られた。しかし生成したポリマーは赤外吸収スペクトルおよび融点より, いずれも向山らの報告しているポリ (エチレン-N-フェニルカルバメート), すなわちウレタン結合のみのポリマーで, フェニルイソシアナートとエチレンオキシドの共重合物と同一構造で

21) 日本分析化学会編, “分析化学便覧”, 丸善 (1961) p. 693.

22) L. F. Fieser, M. Fieser, “Introduction to Organic Chemistry”, Maruzen (1958) p. 187.

はないことが確認された。

トリエチルアルミニウムがカチオン重合触媒²³⁾として作用するのかアニオン触媒として作用するのはこの実験では不明であるが、水が共存していないので、恐らくアニオン重合触媒として働いているのではないかと推定される。しかし [7] のきわめて高いポリマーが得られた点は注目値する。

3・2・3 特殊条件下での 2-*N*-フェニルイミノ-1,3-ジオキサランおよび 3-フェニルオキサゾリドン-2 の重合 3-フェニルオキサゾリドン-2 に 2-*N*-フェニルイミノ-1,3-ジオキサランを共存させた場合、またはそれぞれの化合物に、フェニルイソシアナートとエチレンオキシドの両者を共存させた場合に触媒が変性され、それぞれの化合物単独の場合とは異なった結果を与えることが懸念されるので検討を試みた。

表 5 特殊条件下での重合

実 験 条 件		E-12-1	E-12-2	E-7-3
モノ	オキサゾリドン (mol)	0.0125	—	0.0063
	ジオキソラン (mol)	—	0.0125	0.0063
マ	フェニルイソシアナート (mol)	0.004	0.004	—
	エチレンオキシド (mol)	0.004	0.004	—
反 応 時 間 (day)		7	7	6
収 率 (%)		trace	28.6	21.6
ポリ	コポリマー	—	—	—
	ポリエチレンオキシド (mg)	Ca. 20	—	—
マ	ポリカルバメート (g)	—	0.584	0.424
	融 点 (°C)	—	93~105	—
回収モノマー量	実測値 (g)	2.86	1.42	>1.20
〃	計算値 (g)	2.70	1.88	1.62
	[η] ^{a)}	—	0.10	—

a) 30°C, クロロホルム中で測定

重合は塩化メチレン 5 ml, トリエチルアルミニウム 0.001 mol を使用した。その他の条件および実験結果を表 5 に示した。後処理はつぎのように行なった。E-12-1 は反応混合物を開封するとただちにエチルアルコール（試薬特級）中に注ぎ、不溶分と可溶分にわけた。不溶分には触媒残基とコポリマーが含まれるはずであるが、赤外吸収スペクトルよりコポリマーはないことが判明した。また未反応のフェニルイソシアナートがあれば、可溶分中にフェニルウレタンとして存在するはずであり、さらに未反応の 3-フェニルオキサゾリドン-2 およびエチレンオキシドホモポリマーも、可溶分中に含まれると考えられる。そこでエチルアルコールを留去した後、残分をエーテルで抽出したところ未反応の 3-フェニルオキサゾリドン-2 が回収された。赤外吸収スペクトルにはフェニルウレタンの吸収は認められなかったが、含量が少ないため検出されなかったかも知れない。さらに抽出残分をクロロホルムに溶解しエーテルで再沈精製するとポリマーが回収され、このものは赤外吸収スペクトルからエチレンオキシドホモポリマーであることが確認された。E-12-3 では反応混合物をエーテル中に注ぎ不溶部と可溶部にわけた。つぎに可溶部中に含まれる未反応のフェニルイソシアナートを考慮して少量の水を加え、水浴上で加熱することによってジフェニル尿素に変える。エーテルを留去して残分を調べたところ未反応のジオキサランであることがわかった。不溶部はコポリマーと同一手順 (2・1・2) で精製した。得られたポリマーはポリ (エチレン-*N*-フェニルカルバメート) のみであることが赤外吸収スペクトルから確認された。E-7-3 は 2・1・2 と同様に処理した。

未反応物の回収量を表 5 に示したが、回収実験の性質から見てかなりの誤差が考えられるにもかかわらず、理論回収量とあまり差が認められない。この事実より本実験では、フェニルイソシアナートとエチレンオキシドを共存させても、コポリマーは得られず、また 3-フェニルオキサゾリドン-2 は全然重合しないことがわかる。したがって、この実験事実および 3・2・1 の結果よりフェニルイソシアナートとエチレンオキシドより 3-フェニルオキサゾリドン-2 を経由して交互コポリマーになる可能性はないと考えられる。

この他本実験では二三興味ある事実がみつかった。すなわち、表 5 における試料 E-12-1 で 3-フェニルオキサゾリドン-2 がフェニルイソシアナートとエチレンオキシドの共重合系に共存すると共重合が起こらず、エチレンオキシドホモポリマーが生成していることである。本実験では約 20 mg のホモポリマーを回収したが、この量は既報²⁾の実験結果より換算した副生エチレンオキシドホモポリマー量 40.8 mg に対応し、オーダー的には大体一致している。また 2-*N*-フェニル-1,3-ジオキサランにフェニルイソシアナートとエチレンオキシドを共存させるとエチレンオキシドホモポリマーは生成せず、さらに生成したポリマーは 3・2・2 の場合と同様のウレタン型のポリマーであることが赤外吸収スペクトルから確認された。しかし固有粘度が小さく、融点が低くなっているのが特異的である。

3・2・4 赤外吸収スペクトルによる触媒とモノマーの配位の検討 得られたスペクトルを図 5 に示した。結果に対する考察は、4・2 で述べる。

図 5 トリエチルアルミニウムを共存させた場合のフェニルイソシアナートおよびテトラヒドロフランの赤外吸収スペクトル

試料番号	試料側	比較側
(1)	THF-AlEt ₃ -Hexane	AlEt ₃ -Hexane
(2)	PI-AlEt ₃ -Hexane	AlEt ₃ -Hexane
(3)	PI-THF-AlEt ₃ -Hexane	AlEt ₃ -Hexane
(4)*	PI-AlEt ₃ -Hexane	AlEt ₃ -Hexane
(5)	PI-Hexane	Hexane

* (2) の場合のモノマー量を 1/4 とした。

4 考 察

4・1 共重合体の構造

図 1 にしたがってコポリマーを加水分解し、その生成物を定性分析、ガスクロマトグラフ、ペーパークロマトグラフ等の各種の分析を行なったところ、いずれもアニリンが検出され、主鎖中に

23) T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, 53, 203 (1962); 65, 60 (1963).

アセタール結合が存在することがわかった。さらに比色定量法から少なくとも 64.5 mol% のアセタール結合が存在することが明らかになった。残りの 35.5 mol% は、ウレタン結合であるのか、またはアセタール結合であるにもかかわらず加水分解効率が 100% でない等の分析誤差により検出されなかったのかは、上記の実験からでははっきりしなかった。しかし NMR スペクトルは主鎖が 100% アセタール結合ではないことを示している。すなわち、アセタール結合ならエチレン基のプロトンは分子の対称性から全部等価で 1 本のピークを示すはずである。しかるにコポリマーのピークは図 3 に示されたように 3 本あらわれ、そのうちの 2 本はウレタン型のポリマーであるポリ(エチレン-*N*-フェニルカルバメート)と位置および型がよく似ている。すなわち後者のポリマーの二つのメチレンプロトンは $\tau=5.86$ および 6.30 ppm に出ているが類似化合物のスペクトル²⁴⁾より下記のように帰属で

きる。ところがコポリマーのほうは $\tau=5.76, 6.17, 6.36$ ppm に 3 本のピークが現われ、位置および型から前二者がウレタン型のメチレンプロトンのピークで、 $\tau=6.36$ ppm の鋭いピークがアセタール型のメチレンプロトンのピークと考えられる。 τ ppm で示した化学シフトは 60 Mc と 100 Mc では変わらないはずであるが、供試機械の差異により位置が若干異なる懸念があるので、ポリマーブレンドによる帰属を試みた。すなわち、コポリマーの $\tau=5.76, 6.17$ ppm の 2 本のピークがウレタン型のメチレン基

図 6 ブレンドポリマーの NMR スペクトル

(CDCl_3 溶液: 3.8 wt %)

S: PI-EO コポリマー, E: ポリ(エチレン-*N*-フェニルカルバメート)
図中の数字は E:S を示す。

のプロトンによらないとすると、コポリマーにポリ(エチレン-*N*-フェニルカルバメート)をブレンドしてスペクトルを測定すればピークの数が増加するはずである。実測した結果を図 6 に示す。

ノイズが大きくて判定が行ないにくい、ピークの本数は増加していない。したがって、アセタール型のメチレンプロトンに基づくピークは $\tau=6.36$ ppm ということになる。図 1 の構造式からわかるように、アセタール構造をとれば、四個のメチレンプロトンは、すべて等価であり、したがってスピン結合によるスプリッティングを考えに入れなければ前述のように 1 本しかピークが出ないことがわかる^{*5}。なお、図 3 のピークの分離が不十分であったため詳細に面積比を計算し、前述の比色分析の結果と比較し検討することはできなかった。

一方、水素化ホウ素ナトリウムは、炭素-炭素二重結合、酸アミド基、カルボキシル基、エステル基、エーテル結合の還元を行なわないが、炭素-窒素二重結合は効率よく還元する。例えば、Schiff の塩基は 90% 以上の収率で還元されるという報告がある²⁵⁾。また、アセタールやケタールは水素化ホウ素ナトリウムより強力な還元性を有する水素化アルミニウムリチウムに対しても安定であることが知られている²⁶⁾。そこでウレタンのカルボキシル基が、水素化ホウ素ナトリウムで還元されないと仮定すると、コポリマーを水素化ホウ素ナトリウムで処理することにより、つぎのような還元反応が起こるはずである。したがって、還元前後

の赤外吸収スペクトルの変化を調べると、 $\text{C}=\text{N}$ に基づく吸収が消失し、新たに N-H に基づく吸収が出現することになる。

実験結果(図 4)を見ると 3325 cm^{-1} に新吸収が現われ、 1730 cm^{-1} の吸収が減少している。したがってコポリマーの 1730 cm^{-1} の吸収は $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ と推定される。一方、ポリ(エチレン-*N*-フェニルカルバメート)の 1709 cm^{-1} に現われる強い 1 本の $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 吸収を考え合わせれば、コポリマーの $1679\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ の吸収は $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ に帰属させることができる(cf. 図 7)。しかし岩倉らは²⁷⁾

*5 一般に高分解能 NMR スペクトルでも試料濃度の低いときや粘度の高いときはスピン結合によるスプリッティングは出にくいと言われている。高分子の場合は、スペクトルをとる系をうまく選択しないと、ブロードなスペクトルしか得られないことが多い(cf. 藤原, 中川, 清水, “高分解能核磁気共鳴, 化学への応用”, 丸善(1961) p. 33; J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, “High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”, Pergamon Press (1966) p. 829.

25) 日本化学会編, “実験化学講座, 第 17 巻, 有機化合物の反応(I) 下”, 丸善(1964) p. 68, 79.

26) B. E. Leggetter, U. E. Diner, R. K. Brown, *Can. J. Chem.*, 42, 2113 (1964).

27) Y. Iwakura, K. Uno, K. Ichikawa, *J. Polymer Sci., A*, 2, 3387 (1964).

24) N. S. Bhacca, L. F. Johnson, J. N. Shoolley, “NMR Spectra Catalog”, Varian Associates, Vol. 1 (1962); Vol. 2 (1963): 例えば No. 135, 137, 181, 246, 265 etc.

ジイソシアナートの環化重合によりつぎのような三種の構造の混合したポリマーを得ており、(IV)の構造にあらわれる $C=N$ の吸収が 1690 cm^{-1} 付近に出現すると報告している。また、フェニルイソシアナートの単独重合で得られたポリマーは $1739, 1708, 1680\text{ cm}^{-1}$ に吸収があり、これはそれぞれウレタン結合の $C=O$ 、尿素結合の $C=O$ 、および $C=N$ に帰属できると報告している³¹⁾。しかし、この報告では、イソシアナートの $C=O$ が開いたアセタール結合と $C=N$ が開いた尿素結合は、それぞれブロック的に存在することであるからウレタン結合の $C=O$ はそれぞれのブロックの境にしか現われず、その数は尿素結合の $C=O$ またはアセタール結合の場合の $C=N$ にくらべて少ないため、ウレタンのカルボニルの吸収は小さいか認めにくくなるはずである。また帰属に利用したモデル物質の中にはアセタール結合に相当する化合物がないようであり、カルボニル化合物からの類推を行なっている点、正確な構造決定は今後の課題であろう。今まで知られている $C=N$ 伸縮振動の吸収は直鎖化合物で $1630\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ といわれており²⁸⁾、著者らのポリマーの吸収帰属を 1730 cm^{-1} をカルボニル伸縮振動、 1700 cm^{-1} 付近の吸収を $C=N$ 伸縮振動とすることも妥当に思えるが、 $C=N$ 伸縮振動も $C=N$ の両側に結合する置換基によって 1785 cm^{-1} のような高波数にあらわれる例も報告されている。したがって、これだけのデータで帰属を決定することは、現在まだ困難である。

ルイソシアナートの単独重合で得られたポリマーは $1739, 1708, 1680\text{ cm}^{-1}$ に吸収があり、これはそれぞれウレタン結合の $C=O$ 、尿素結合の $C=O$ 、および $C=N$ に帰属できると報告している³¹⁾。しかし、この報告では、イソシアナートの $C=O$ が開いたアセタール結合と $C=N$ が開いた尿素結合は、それぞれブロック的に存在することであるからウレタン結合の $C=O$ はそれぞれのブロックの境にしか現われず、その数は尿素結合の $C=O$ またはアセタール結合の場合の $C=N$ にくらべて少ないため、ウレタンのカルボニルの吸収は小さいか認めにくくなるはずである。また帰属に利用したモデル物質の中にはアセタール結合に相当する化合物がないようであり、カルボニル化合物からの類推を行なっている点、正確な構造決定は今後の課題であろう。今まで知られている $C=N$ 伸縮振動の吸収は直鎖化合物で $1630\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ といわれており²⁸⁾、著者らのポリマーの吸収帰属を 1730 cm^{-1} をカルボニル伸縮振動、 1700 cm^{-1} 付近の吸収を $C=N$ 伸縮振動とすることも妥当に思えるが、 $C=N$ 伸縮振動も $C=N$ の両側に結合する置換基によって 1785 cm^{-1} のような高波数にあらわれる例も報告されている。したがって、これだけのデータで帰属を決定することは、現在まだ困難である。

図7 コポリマーのIRスペクトル(フィルム法)

(1) ポリ(エチレン-N-フェニルイミノカルバメート)

(2) フェニルイソシアネート-エチレンオキシドコポリマー

水素添加を完全に行なえば上記の帰属ができると考えられる。すなわち、 1730 cm^{-1} の吸収が $C=N$ 伸縮振動の吸収ならば、この還元により消滅するはずであるが、これを試みたところ、ポリマーの回収ができなかった。分解したためと思われる。ウレタン結合の還元に関して、フェニルウレタンをモデル化合物として、 $2\cdot 2\cdot 6$ と同一条件で処理したところ、 98.8% のフェニルウレタンを回収できた。このことは、かかる条件下では水素化ホウ素ナトリウムは、ウレタンの $C=O$ を還元しないことを示している。また、アセタール型のモデル化合物として 2-N-フェニルイミ

$1,3\text{-ジ}$ オキソランを同様に処理したところ、全然回収できず、ジオキサン溶液中にエチレングリコールが存在することがガスクロマトグラフ分析により確認された。

このほか Hinsberg Test により結合したフェニルイソシアナートの $37.2\text{ mol}\%$ に相当する第二級アミンを検出したが、これはアセタール結合の検出値 $64.5\text{ mol}\%$ を加えるとほぼ 100% となる。しかし試薬の β -ヒドロキシエチルアニリンをベンゼンスルホン化して得た沈殿と Hinsberg Test より得られた沈殿の赤外吸収スペクトルを比較してみたところ、大体よく似た吸収を示しているが、数カ所余分のピークが出るため、得られた沈殿が、 β -ヒドロキシエチルアニリンからのものであるとは必ずしも言えない。

この理由は、目下不明であるが上記のような加水分解を行なうと複雑な反応がある程度起こるようである。例えば、つぎのような環状ウレタンである $5\text{-フェノキシメチル-3-フェニルオキサゾリドン-2}$ をアルカリで加水分解すると、下記のように 3-フェニ

ルアミノ-2-ヒドロキシプロピルフェニルエーテルが生成するはずである。しかし、Smith³⁰⁾ は、この反応の生成物の元素分析値が計算値と一致せず、また塩酸による加水分解では、構造不明で塩素を含有する油状生成物を得たと報告している。

上記のように検出した $37.2\text{ mol}\%$ の第二級アミンには若干の疑問がもたれるが、核磁気共鳴スペクトル還元反応などによりウレタン結合の存在は確認され、その量も大体前述の検出値に近いと考えられる。少なくとも $64.5\text{ mol}\%$ のアセタール結合は確認されたので、著者らの得たコポリマーは両者の構造の混合したものであることが結論される。なお、この結論は岩倉³¹⁾のシアニ化ナトリウムによるポリフェニルイソシアナートの構造に関する結論ときわめてよく一致している。

4.2 共重合機構の検討

一般に交互共重合が起こるのは1で述べたように三つの場合が考えられる。

- (1) モノマー反応性比による場合
- (2) 1:1 中間体を經由する場合
- (3) 触媒作用による場合

まず(1)のモノマーの反応性比について考えてみる。二つのモノマーを M_1, M_2 とし、活性ポリマー末端を*で示すと二成分系の共重合成長反応には、下記の四種があることは衆知のとおり

28) L. J. Bellamy "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen & Co., London (1958) p. 263, 267.

29) C. W. Tullock, D. O. Coffmann, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 86, 357 (1964).

30) D. A. Smith, Nature, 197, 286 (1963).

31) 岩倉, 宇野, 市川, 小林, 第13回高分子討論会, 東京 (1964), 要旨集, p. 500.

りである。

ここで k , r は成長速度定数およびモノマー反応性比を示す。この式からわかるように完全な交互共重合が起こるためには $k_{11} = k_{22} = 0$, すなわち $r_1 = r_2 = 0$ でなくてはならない。換言すれば M_1 , M_2 が単独重合しない場合である。このことは本重合系ではあり得ない。すなわちエチレンオキシドホモポリマーが同一重合系で副生しているし、またフェニルイソシアナートのホモポリマーも知られているからである。

二つのモノマーの極性が非常に異なったりして $k_{11} \ll k_{12}$, $k_{22} \ll k_{21}$ でも交互に近い共重合は起こり得るが、モノマーの仕込み比を大きく変えると得られるポリマーの組成が若干異なり、完全に 1:1 のポリマーが全仕込み比で得られないはずである。従来交互共重合の指標として、 $r_1 \times r_2$ が 0 に近ければよいといわれていたが、最近、多田ら³²⁾は共重合するモノマーの組み合わせによっては、 $r_1 \times r_2$ のみでは不十分で $(r_1 + r_2)$ の値も考慮しなければならないことを指摘している。

つぎに (2) の場合について考えてみる。中間錯合体を通る例として伊藤ら³³⁾は塩化アルル、ブテン-1, 二酸化イオウの三元共重合で、塩化アルルと二酸化イオウ、ブテン-1 と二酸化イオウがそれぞれコンプレックスを形成して重合することを報告している。本重合系では、イソシアナートの C=O にエチレンオキシドが付加すると、2-N-フェニルイミノ-1,3-ジオキサランが、また N=C にエチレンオキシドが付加すると 3-フェニルオキサゾリドン-2 の生成が考えられ、このものの開環重合性について検討を行なった。

すでに、モノイソシアナートとエポキシドの反応については、二、三の報告³⁴⁾があり、いずれもオキサゾリドン誘導体が生成している。しかし Gulbins ら³⁵⁾はこのものの生成する機構を考察するさいにイソシアナートの C=O にエチレンオキシドの付加した 2-N-フェニルイミノ-1,3-ジオキサラン (VI) の生成を考えている。

前述の反応で (VI) が得られたという報告はないようであるが、(VI) が (VII) に転位することは知られており、特に塩化アルミニウムの存在下では容易に転位する²⁰⁾。

著者らは中間体として (VI) と (VII) を考慮したが (VII) は全然重合しなかった。このものはきわめて安定で、この誘導体に関してはピロリドンが共存しないときは脱炭酸してポリエチレンイミン誘導体を与えるという報告もあり³⁶⁾、著者らの実験結果とあ

わせて考えると、この中間体を通る可能性は否定できる。一方、(VI) はきわめてよく重合し²⁰⁾、本実験でもポリマーが得られたが、その構造はウレタン型で共重合物とは明らかに構造が異なっているため (2) の中間体経由の可能性は全面的に否定される。

トリエチルアルミニウムを触媒とした重合系は、アセトアルデヒドの重合では配位アニオン系といわれており、また水が共存するとカチオン系であるとされている³⁷⁾。本重合系がどちらに相当するかは確認していないが、アニオン重合系として (3) の触媒規制の問題を考えてみる。

配位機構で重合が進行すれば上記の二つの場合 (VIII), (IX) が考えられる。(VIII) は二つのモノマー、ポリマー末端および触媒との間にコンプレックスを形成し一度に重合する場合で、(IX) は触媒が適度の配位能力を有しイソシアナートの C=N または C=O へは配位し得るが環状エーテルの酸素へは配位し得ない場合である。たとえば、(IXa) はポリマー末端がエーテル酸素であるため対カチオンとイソシアナートが配位し得るが、(IXb) のようにポリマー末端がイソシアナートになると対カチオンは末端のイソシアナートの方へ配位してエチレンオキシドには配位せずに重合が進行する場合にあたる。

いずれにしても、配位の飽和現象とかまたはその他のなんらかのファクターを考慮しないと、(VIII) の場合エチレンオキシドとフェニルイソシアナートの位置の入れかわったコンプレックスができてかまわなくなり、交互性の説明ができなくなる。

このような事実の確認はきわめて困難で今まであまり報告はない。Pestemer ら³⁸⁾はフェニルイソシアナートとルイス酸および塩基の配位を調べており、ルイス酸であるアルミニウムエトキシドではつぎのような共鳴構造に起因する C=N 伸縮振動の吸収が 1750 cm^{-1} 付近に新たに出現すると報告している。

32) 多田, 笛野, 古川, 第 15 回高分子年次大会, 名古屋 (1966) 要旨集, p. 93.

33) 伊藤, 林, 三枝, 古川, 工化, 65, 703 (1962).

34) K. Gulbins, K. Hamann, *Angew. Chem.*, 70, 705 (1958); D. B. P., 1, 068, 715 (1957); K. Gulbins, G. Benzing, R. Maysenhölder, K. Hamann, *Chem. Ber.*, 93, 1975 (1960); G. P. Speranza, W. J. Peppel, *J. Org. Chem.*, 23, 1922 (1958).

35) K. Gulbins, K. Hamann, *Chem. Ber.*, 94, 3287 (1961).

36) 井本, 井本, 小田, 神原, 古川, 村橋編, “新しい高分子合成化学”, 化学増刊 13, 化学同人 (1964) p. 126.

37) J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujii, A. Kawasaki, H. Imai, Y. Fujii, *Makromol. Chem.*, 37, 149 (1960); J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujii, *Makromol. Chem.*, 44/46, 398 (1961).

38) M. Pestemer, D. Lauerer, *Angew. Chem.*, 72, 612 (1960).

著者らの得たスペクトルも 1720 cm^{-1} 付近に新しい吸収が出るほか、 $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ にも大きい新吸収が出ており配位の生成は明らかとなった。しかし、(VIII), (IX) いずれの型かはこれだけのデータでは不明であるが、テトラヒドロフラン-トリエチルアルミニウム系およびフェニルイソシアナート-トリエチルアルミニウム系におけるそれぞれの赤外吸収スペクトルを重ねあわせたものと、上記三成分を混合したものの赤外吸収スペクトルとは若干異なる点もあり (VIII) の可能性も考えられる。また、著者らの得た赤外吸収スペクトルと Pestemer らの得たものとは類似の点が多く、いずれにしても配位が起こって重合が進む可能性がきわめて強いことを示唆している。

このほか、特記すべきことは表5に示したように、3-フェニルオキサゾリドン-2 を共重合系に存在させると共重合は起こらず、ポリエチレンオキシドが得られ、しかもその量が共重合系で副生するポリエチレンオキシドの量とオーダー的に一致することであ

る。この事実は触媒系の活性点が少なくとも二種以上あって、共重合を行なう活性点とエチレンオキシドの重合を行なう活性点が存在することを示す。3-フェニルオキサゾリドン-2 が存在すると、これが共重合活性点に選択的に配位するために共重合が起こらずエチレンオキシドのホモポリマーのみができるが、2-N-フェニルイミノ-1,3-ジオキサソランはエチレンオキシド活性点でも共重合活性点でも重合すると考えると表の5実験結果がうまく説明できる。この活性点の本質的な性質についてはまだよくわかっていない。

4.3 その他

トリエチルアルミニウムを触媒とする溶液重合で 2-N-フェニルイミノ-1,3-ジオキサソランが重合して [7] のきわめて高いポリウレタンを与えることは注目すべき事実である。また、このものはアニオン重合触媒でも重合し、やはりウレタン型ポリマーを与える。この場合は、向山らがカチオン重合で示した機構はあてはまらず、別の機構を考えざるを得ない。

(昭和 40 年 4 月, 日本化学会第 18 年会, 昭和 41 年 4 月, 日本化学会第 19 年会にて発表)

なお, NMR スペクトルは東洋レーヨン (株) 中央研究所にとっていただいた。ここに記して感謝の意を表する次第である。

ラジカル重合に及ぼすクロルシラン化合物の影響

(昭和 41 年 12 月 7 日 受理)

箕浦 有二^{*1}・榎本 靖^{*2}

各種のクロルシラン化合物 (トリメチルクロルシラン, ジメチルジクロルシラン, メチルトリクロルシラン, テトラクロルシラン) およびテトラメチルシランの存在下でスチレン (St), メチルメタクリレート (MMA) のラジカル重合をアゾビスイソブチロニトリルを用いて 50°C で行なった。シラン存在下の St, MMA の重合速度はシランを加えないときの重合速度とほとんど変わらず、またシランの濃度が増加するにつれて、得られたポリマーの分子量は次第に小さくなった。 50°C における St, MMA の重合でのシランの連鎖移動定数を Mayo 式により計算した。

その結果, St では Me_4Si , Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 , SiCl_4 の順に 0.31×10^{-3} , 1.25×10^{-3} , 1.78×10^{-3} , 1.92×10^{-3} , 2.0×10^{-3} となり, MMA では 0.13×10^{-3} , 0.22×10^{-3} , 0.245×10^{-3} , 0.27×10^{-3} , 0.30×10^{-3} となって, 多ハロゲン化シランほどその値は大きくなった。

また, シランの Q_{tr} 値は上の順序で, 1.03×10^{-4} , 2.33×10^{-4} , 2.83×10^{-4} , 3.10×10^{-4} , 3.35×10^{-4} であり, e_{tr} 値は $+0.58$, $+1.30$, $+1.50$, $+1.48$, $+1.43$ であった。

1 緒 言

ケイ素化合物の中でも、ケイ素-水素結合 (Si-H) を持つものはラジカル反応して炭素-炭素二重結合などに付加することが知られている^{1,2)}。また、重合におけるケイ素化合物の連鎖移動定数 (C_{tr}) について、Curtice, Gilman ら³⁾は 70°C でのスチレンの重合で、トリエチルシラン (Et_3SiH , $C_{tr}=2.44 \times 10^{-4}$), トリフェニルシラン ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$, $C_{tr}=33.4 \times 10^{-4}$) につき連鎖移動定

数を求め、Si-H が連鎖移動反応を引き起こしていることを報告している。

さらに、Huff, Perry⁴⁾のスチレンに対するテトラエチルシラン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$, $C_{tr}=8.12 \times 10^{-4}$ 100°C) の連鎖移動定数の測定の研究もある。

しかし、ケイ素-塩素結合 (Si-Cl) のラジカル反応についての研究はなく、まだよく知られていない。Si-H 結合にくらべて、イオン性の高い Si-Cl 結合がラジカル解離しうるかどうか知るため、各種のクロルシランの存在下でスチレン、メチルメタクリレートのラジカル重合を行ない、その連鎖移動反応を検討した。

用いたクロルシランはトリメチルクロルシラン ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$), ジメチルジクロルシラン ($(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$), メチルトリクロルシラン (CH_3SiCl_3), テトラクロルシラン (SiCl_4) などである。

4) T. Huff, E. Perry, *J. Polymer Sci.*, A 1, 1553 (1963).

*1 Yuji MINOURA 大阪市立大学原子力調査研究室：大阪市北区南扇町。

*2 Yasushi ENOMOTO 坂井化学工業株式会社：神戸市須磨区大池町。

1) J. Speier, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2746 (1949).

2) J. Speier, et al., *ibid.*, 79, 974 (1957).

3) H. Gilman, et al., *ibid.*, 79, 4754 (1957).