アルカリ水溶液中のポリビニルアルコールのシアノエチル化

(昭和 41 年 8 月 4 日 受理)

津 田 稷^{*1}

アルカリ水溶液中でポリビニルアルコールのシアノエチル化反応を詳細に研究した。得られた最適反応条件はつぎのとおりである。2.5~4 mol/l ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液 1 容と 3 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液 1 容を混合し、これに PVA の OH 基に対し 8~10 当量のアクリロニトリルをアセトン 2 容と混合した溶液を加え、20~30°C で 6 時間かきまぜる。静置して下層 (水層) を去り、上層を多量の水中に滴下して白色樹脂状のポリビニルシアノエチルエーテルを得る。収率 98 wt% でシアノエチル化度は 99 mol% (N%=14.33) であった。反応機構と反応の進行に伴う赤外吸収スペクトルの変化についても考察した。みかけの活性化エネルギーは 14.3 ± 1.2 kcal/mol であった。

1 緒 言

ポリビニルアルコールのシアノエチル化は Houtz¹⁾ の方法が一般的であるが、生成物が黄色ないし褐色に着色する欠点がある。この他に、鶴田²⁾, MacGregor³⁾, Alexsandru ら⁴⁾ の研究がある。本報告では、ポリビニルアルコールのシンナモイルエステル化のために開発されたアルカリ水溶液法をシアノエチル化に適用する研究の結果について記述する。アルカリ水溶液法によって得られたポリビニルシアノエチルエーテルは純白色のポリマーで純度の点で他の方法で得られたものより優れており、シアノエチル化度も 99 mol% 程度である。ポリビニルシアノエチルエーテルの誘電率は Lewis ら⁵⁾ によれば、トリシアノエチルセルロースのそれよりも大きいので電気的応用面ではかなり興味ある物質である。

2 実 験

2.1 合 成

2.1.1 試薬 ポリビニルアルコールはケン化度 99.5 mol%, 平均分子量 2300 である (デュボン, エルパノール)。アセトン, 水酸化ナトリウムは試薬 1 級, アクリロニトリルは純正化学 1 級相当品をそのまま用いた。

2.1.2 操作 ポリビニルアルコールを水溶液とし、その 100 ml を水酸化ナトリウム水溶液 100 ml ならびにアセトン 200 ml とアクリロニトリルとともに混合し、かきまぜた。かきまぜを終わると数分で二層にわかれるので、上層を取り、激しくかきまぜた水中に落し、白色のポリマーを得た。

2.2 定 量

2.1 で得たポリマーを乾燥し、アセトンに溶解し、その一部を標量ビンに取り、50°C の真空乾燥器中で恒量となし、下式に従って収量を算出した。

$$\text{収量} = \frac{\text{アセトン全溶液の重量}}{\text{標量した溶液の重量}} \times \text{恒量化したポリマーの重量}$$

低いシアノエチル化度のポリマーは水に易溶である²⁾ ので、ここに得られたポリマーは、アセトン可溶でしかも水に不溶の高度にシアノエチル化されたポリマーのみである。したがって、反応条件が良いときと悪いときの収率の値の変動は、実際の反応の進行度にくらべて著しく大きく現われていることに注意する必要がある。

2.3 赤外吸収スペクトル

水銀上で製膜し、日本分光 IR-S 型分光器によってスペクトルを得た。

3 結果と考察

3.1 ポリビニルアルコール初濃度の影響

ポリビニルアルコール (44 g を 1 mol とする) 濃度は反応収率に大きな影響を及ぼす。水がアクリロニトリルと反応する^{*2)} ので、なるべく高濃度であるほうがよいように思われるが、あまりに高濃度であるとアクリロニトリルおよび水酸化ナトリウムとの接触が円滑に進まなくなる。実験上も 4 mol/l の濃度より高い濃度の水溶液を反応させることは困難である。図 1 から考えれば、2.5~4 mol/l の間が適当な濃度である。アルカリ水溶液法によるエステル化反応⁵⁾ では、ポリビニルアルコール濃度 1 mol/l が好

図 1 ポリビニルアルコールの初濃度と収率との関係

反応条件: ポリビニルアルコール溶液 100 ml, NaOH 4 mol/l, 100 ml, アクリロニトリル 10 mol 当量, アセトン 200 ml, 反応温度 23~26°C, 反応時間 6 hr

5) M. Tsuda, *J. Polymer Sci.*, B 1, 215 (1963); *Makromol. Chem.*, 72, 174, 183 (1964).

*1 Minoru TSUDA 工業技術院東京工業試験所第 7 部: 平塚市新宿。

- 1) R. C. Houtz, U.S.P., 2341553; *Chem. Abst.*, 38, 4347 (1944); W. R. Sorenson, T. W. Campbell, 星野敏雄訳, “高分子合成実験法”, 東京化学同人 (1962) p. 157; C. W. Lewis, D. H. Hogle, *J. Polymer Sci.*, 21, 411 (1956).
- 2) 鶴田基弘, 黒木宣彦, 西尾充之, 高分子化学, 7, 129 (1950).
- 3) J. H. MacGregor, *J. Soc. Dyers Colourists*, 67, 66 (1951).
- 4) L. Alexsandru, M. Opris, A. Ciocănel, *J. Polymer Sci.*, 59, 129 (1962).

適条件であって、この場合よりかなり希薄である。この違いはアルカリの役割ならびにアルカリ濃度と密接に関係するので3・3で論ずる。

3・2 アクリロニトリル初濃度の影響

図2によって考察すれば、ポリビニルアルコールのOH基に対して8倍当量のアクリロニトリルを使用すれば、大体飽和に達する。

図2 アクリロニトリル初濃度と収率との関係

反応条件：ポリビニルアルコール 4 mol/l, 100 ml; NaOH 4 mol/l, 100 ml; アセトン 200 ml; 反応温度 23~27°C, 反応時間 6 hr

3・3 水酸化ナトリウム初濃度の影響

セルロースのOH基が水酸化ナトリウム水溶液の存在によりナトリウム塩となり、イオン化されやすい（マーセル化）ことは良く知られているが、ポリビニルアルコールはセルロースほど容易にイオン化されない。しかし、先に著者はアルカリ水溶液中でポリビニルアルコールのエステル化はつぎのように進み⁵⁾、ポリビニルアルコールの陰イオン化(1)が律速段階である機構を提案した。

エステル化⁵⁾

ポリビニルアルコールのシアノエチル化にさいしてもOH[⊖]によるイオン化が起こり、後続の反応もセルロースの場合^{8,6)}と同様であろう。

シアノエチル化

先に、エステル化反応において、NaOHとポリビニルアルコールの濃度比よりも、むしろそれらの絶対濃度のほうが反応進行に重要な因子であることを報告した⁵⁾。これは、NaOHの濃度が高くなり、さらにポリビニルアルコールの濃度が高くなると、高分子化合物が析出してきて反応が円滑に進まなくなるためである。したがって、シアノエチル化反応においてもポリビニルアルコール濃度を一定にしておき、NaOH濃度を変化させてみた。結果はかなり特徴的で、2~4 mol/lで大体満足すべき値を与えるが、1 mol/lではほとんど反応しなくなる。アルカリ濃度2~4 mol/lはポリビニルアルコール1 molに対してNaOH 0.5~1 molの比率に相当する。酸クロリドによるエステル化反応ではNaOHが消費されるという事情もあるが、ポリビニルアルコール1 molに対してNaOHの初濃度は少なくとも3 mol与えないと満足すべき結果が得られなかった。反応の進行によって最終的に失われるNaOHが1.5 mol^{*3}あったとしても、シアノエチル化の場合の0.5 molとエステル化の場合の1.5 molとはかなり違う。この事実は、エステル化の場合の律速段階が反応(1)であることに照らして、シアノエチル化の場合の律速段階がポリビニルアルコールのイオン化ではないことを暗示しているように思われる。3・2で論じたアクリロニトリル濃度についての実験結果では、シアノエチル化度を90 mol%以上にするには、ポリビニルアルコール1 molに対して少なくとも8 molのアクリロニトリルが初濃度として存在しなければならない。ところがエステル化では、ポリビニルアルコール1 molに対してわずかに1.2 molの酸ハライドが存在すれば90 mol%以上のエステル化度の生成物が得られるのである。アクリロニトリルの加水分解を考慮してもこの両者の大きな違いは、そのまま律速反応の違いをあらわすように思われる。それゆえ、シアノエチル化反応における律速段階は反

図3 水酸化ナトリウム初濃度と収率との関係

実験条件：ポリビニルアルコール 4 mol/l, 100 ml; NaOH 100 ml; アクリロニトリル 5 mol; アセトン 200 ml; 反応温度 23~26°C, 反応時間 6 hr

6) 根岸道治, “高分子実験学講座, 12, 高分子物質の精製と化学反応”, 共立出版 (1960) p.177; J. N. Grant, et al., *Text. Res. J.*, 25, 76 (1955); J. W. Frick et al., *ibid.*, 27, 92 (1957).

*3 この場合、酸クロリドはポリビニルアルコールの1.2 mol当量使用した。エステル化は通常、ポリビニルアルコールの90 mol%程度は進行するので、生成する塩酸は0.9 mol, 加水分解により生成する塩酸とカルボン酸は各0.3 mol, したがってアルカリの消費量は1.5 molとなる。

応 (3) ではないかと推察される。また、反応時間がエステル化反応では 0°C で 90 分で完結するのに、シアノエチル化反応では 30°C で 6 時間もかかることの違いも律速段階が異なることの第三の証拠である。

3.4 反応温度

エステル化の場合と異なり、かなり高い温度でないと反応速度が十分大きくならないことが観察された。一定の温度に保ったポリビニルアルコール-NaOH 水溶液に、同じ温度のアクリロニトリル-アセトン混合液を加えてかきまぜをはじめ、ある時間が経つと反応液全体が ① 白濁しはじめる。つぎに、全体が ② 粘性を帯びてどろどろになる。つぎに高分子物質が ③ 一つの大きな固まりになる。つぎに ④ 固まりが崩れはじめ、再びどろどろの液体になり、遂に溶消して再びもとのようになる。はじめ水層にあった高分子物質はこの段階で溶剤層に移行する。しかし、この段階では静置しても水層と溶剤層ははっきり分かれないう、また反応は十分進んでいない。さらに長時間反応させると水層と溶剤層は分かれやすくなり、 30°C で 6 時間反応させた場合は、かきまぜを止めるとただちに二層に分離する。

つぎに、反応温度による CN 基の加水分解について述べる。 40°C 、3 時間の反応ではアンモニア臭はなかった。 50°C ではアンモニア臭が強く、 40°C 以下の温度で反応させたときは反応終了後に水層には高分子物質が検出されないのに、 50°C になると高分子物質が存在するようになる。さらに、 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ で反応させたものはアンモニア臭が強烈で、全体が黄色で一層になり、得られる高分子物質は水に良く溶け、メタノールに溶け、アセトン、エーテルに不溶である。

赤外吸収スペクトル (IR) によりこの問題を論ずると一層ははっきりした結論が得られる (3.5 参照)、まず図 4-2 はポリビニルアルコールを $3\sim 26^{\circ}\text{C}$ で 6 時間反応させたものの IR である。これには 1685 cm^{-1} に弱い吸収がある。 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ で 3 時間反応させたものの IR を図 4-3 に示す。この図によると 1095 cm^{-1} の吸収はそれほど強くない (つまり膜が薄い) にもかかわらず、 1685 cm^{-1} は著しく増大し、別に 1580 cm^{-1} に強い吸収があらわれ、さらに $3200\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ に大きな吸収を示している。このように 1685 cm^{-1} の吸収は加水分解の初期にあらわれ、加水分解がすすむとさらに大きくなるのであるから、これは $-\text{CONH}_2$ の吸収であると考えられる。強く加水分解するとあらわれる 1580 cm^{-1} の吸収は $-\text{COO}^-$ の吸収⁷⁾で、ナトリウム塩になっているものと思われる (3.5 参照)。この吸収はポリビニルアルコールにもあり (図 4-1)、原料ポリビニルアルコールにもカルボキシル末端基がわずかに存在することを示している。 $3200\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ の吸収は $-\text{COOH}$ による分子内および分子間の多量体 OH の水素結合である⁷⁾。したがって、著しく加水分解を受けないための反応温度は 40°C 以下でなければならない。 40°C でも、反応時間が 6 時間になるとかなり加水分解を受けるので、それより低いことが必要である。 30°C で、6 時間および 8 時間反応させて得た生成物の IR の 1095 cm^{-1} の吸収強度と 1685 cm^{-1} の吸収強度の比は図 4-2 の場合とほとんど変わらない。したがって、 30°C ではかなり長時間の反応を行なっても加水分解をうけることはあ

図 4 赤外吸収スペクトル

4-1: 原料ポリビニルアルコール、4-2: ポリビニルシアノエチルエーテル、4-3: 70°C で反応させた生成物、4-4: 市販トリシアノエチルセルロース (シアノセル)

まりないと結論できる。一方、反応の進行を観察すると 10°C では反応速度が小さいため、3 時間の反応によっても高分子物質は水層から分離せず、実用的でない。したがって、好適な反応温度は $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ であると結論される。

3.5 赤外吸収スペクトル

ポリビニルアルコールをシアノエチル化すると図 4-2 に示すように 3300 cm^{-1} 付近の幅広い吸収が著しく減少し、 3550 cm^{-1} に鋭い吸収を残す。 3300 cm^{-1} の幅広い吸収は多量体 OH の分子間水素結合の吸収であり、これが大部分シアノエチル化されると残存する OH 基は孤立するので遊離 OH の鋭い吸収 (3550 cm^{-1}) に変わる。 2300 cm^{-1} の鋭い吸収は $-\text{CN}$ である。 1095 cm^{-1} の吸収は $-\text{C}-\text{O}-$ であり、シアノエチル化によりエーテル結合が生成するため増大する。 2950 cm^{-1} $-\text{CH}_2-$ の吸収を標準として比べてみると、シアノエチル化により 1095 cm^{-1} の吸収が著しく増大したことがわかる。図 4-4 は市販のシアノエチルセルロースの IR である。この製品のシアノエチル化度は $87\sim 93\text{ mol}\%$ と規定されている。CN と OH の吸収強度比は図 4-2 の方が大きく、シアノエチル化度はこの報告で得た物質のほうが大きいことを示している。また、シアノエチルセルロースでは 1125 cm^{-1} 、 1093 cm^{-1} 、 1058 cm^{-1} の三つのはっきりした吸収があり、ポリビニルシアノエチルエーテルでは 1095 cm^{-1} のほかには 1065 cm^{-1} にわずかに肩があるに過ぎないことに違いがある。加水分解反応が進んだポリビニルシアノエチルエーテル (図 4-3) の 1580 cm^{-1} の吸収はカルボン酸イオンの吸収であると思われるが、この考えを

7) A. D. Cross, 名取信策, 千原呉郎訳, “赤外線吸収スペクトル入門”, 東京化学同人 (1961) p. 73.

支持する一つの証拠として、このポリマーには Na が含まれていることが証明された*3。図 4-3 2300 cm^{-1} の CN の吸収強度と 2950 cm^{-1} の $-\text{CH}_2-$ の吸収強度比を図 4-2 のそれとくらべてみると、加水分解により CN が著しく減少していることがわかる。

3.6 反応時間

30°C で反応を行なった場合、反応時間 6 時間で最高収率を与える (図 5)。 25°C でも 6 時間で同じ程度の収率である (図 1)。8 時間では収率が低下する。これは Alexsandru ら⁴⁾のシアノエチル化度と反応時間に関する実験結果に一致する。図 5 で、2 時間に極小値があるのは、3.4 で論じたように、シアノエチル化度の違いによる高分子物質の溶解性の変化によるもので、この時間では水溶性の成分の組成が増大するためであろう。このような因子が含まれるため、図 5 から反応速度に関する知識を得ることができない。

図 5 反応時間と収率との関係

反応条件：ポリビニルアルコール 3 mol/l, 100 ml; NaOH 3 mol/l, 100 ml; アクリロニトリル 10 mol 当量; アセトン 200 ml; 反応温度 30°C

3.7 活性化エネルギー

3.4 で述べた ① 白濁, ② 粘度増大, ③ 塊状化, ④ 塊の分解の四つの現象はきわめて特徴的で、反応開始後それらの現象が観察されるまでの時間がほぼ定量的に観測できる。これらの現象は、反応温度が高くなるにつれて次第に短い反応時間で現われるようになる。これらの現象はポリビニルアルコール分子のある特定の数の OH 基がシアノエチル化された時に現われてくるものと考えられるから、一定のシアノエチル化度に達するまでの反応時間と反応温度との関係を示している。したがって、ある一定の状態 (①, ②, …… など) に達する時間を t_1, t_2 などと書けば、 $1/t_1, 1/t_2, \dots$ などとはそれぞれの状態に達する反応の速度に相当し、また、みかけの反応速度定数 $k_1, k_2, \dots$ に比例する*4。すなわち、

$$1/t = h \cdot k \quad (h \text{ は定数})$$

$$\log 1/t = A + \log k \quad (A = \log h)$$

$A + \log k$ と $1/T$ との関係を図 6 に示した。

図 6 $A + \log k$ と $1/T$ との関係

T : 反応温度 ($^\circ\text{K}$), k : 速度定数

1: 13.7 kcal/mol , 白濁 (x_1), 2: 13.2 kcal/mol , 粘度増大 (x_2), 3: 15.5 kcal/mol , 塊状化 (x_3), 4: 14.9 kcal/mol , 塊の分解 (x_4)

各点はほぼ直線にのり、その勾配は各直線とも大体等しい。得られたみかけの活性化エネルギーの値は、平均 $14.3 \pm 1.2\text{ kcal/mol}$ である。この値は、エステル化反応で得られた値 10.4 kcal/mol より 40% 程度大きい。3.3 で論じた反応式において、反応 (1) のみが等しく、後続の反応はまったく異なるタイプであるから、このようにみかけの活性化エネルギーが異なるのは当然であろう。表 1 に t と T との関係を示すデータを掲げた。

表 1 各状態に達するまでの t と反応温度との関係 (t : min)

反応温度 ($^\circ\text{C}$)	①	②	③	④
10	—	98	—	—
20	42	47	91	126
30	15	19	37	52
50	5	6	8	13

3.8 溶媒の効果

鶴田ら²⁾および Alexsandru ら⁴⁾は、ベンゼンおよび種々の炭化水素類を反応媒体とする研究を行なったが、あまり良い結果は得られなかった。本報告ではアセトンを溶媒としたが、本質的にはアセトン-アクリロニトリル混合溶媒であり、アセトンの比率が著しく大きくなるとポリビニルアルコールが析出してきて、反応が円滑に進まなくなる。3 mol/l ポリビニルアルコール水溶液 100 ml に対し、アクリロニトリル 159 g (10 mol 当量) のみでも反応は進行するが、アセトンを加えた時のほうが反応は均一に進

*3 ポリビニルアルコールと同じ方法でデンプン (デンプン 16.2 g, NaOH 12 g, アクリロニトリル 159 g) を 40°C で 6 時間シアノエチル化すると、反応中、いったん溶剤層に移ったポリマーは反応終了時には再び水層に移行する。このポリマーの IR にも図 5-3 と同様に 1580 cm^{-1} と 1685 cm^{-1} に強い吸収があらわれる。このポリマーは温湯に溶け、メタノールが沈殿剤となるので、NaOH を除去することが容易である。2 回再沈殿をくり返して得た精製ポリマーを燃焼するとかなり多量の灰を残す。この灰は水に易溶で強いアルカリ性を示す。Na であると考えられる。

*4 (2), (3), (4) の反応式が逐次起こる場合に、律速段階の原理が適用できれば、全体の速度式は、みかけ上、律速段階のみを表現した式と同じ形式になるから、 $dx/dt = k(T) \cdot f(x)$ が成立する。ここに $f(x)$ は濃度のみの関数である。積分形式に直すと、 $F(x) = k(T) \cdot t$ となり、 $F(x)$ は濃度のみによるから、初期条件が一定ならばある一定の状態 (①, ②, …… など) においては定数となる。ゆえにみかけ上、 $1/t = h k(T)$ (h は定数) が成立つ。 $k(T)$ は k が T (反応温度) の関数であることを表わす。

み、シアノエチル化度も容易に高くなる。アセトンの量はアクリロニトリル 159 g に対し 200 ml 程度が最も良い結果を与えた。このとき、25°C、6 時間の反応で 100 mol% 近くシアノエチル化されたポリビニルシアノエチルエーテルがほぼ定量的収率で得られる。このように良い結果を与える主な理由は、①アセトンとアクリロニトリルとがポリビニルシアノエチルエーテルの良溶媒であること、および ② それらを混合して得た溶媒の水層への溶解度と、溶媒層への水の溶解度とが適当であることによる。反応溶媒の持つべき性質についてはエステル化反応の場合とまったく同様であると考えられ、このことに関する詳細な考察は文献 5) で行なった。Alexsandru ら⁴⁾の試みた種々の溶媒が満足すべき結果を与えなかった理由の一つは、炭化水素類が反応に関与するポリマーに対する親和性の面で不適当であることによるものと思われる。

4 結 論

アルカリ水溶液法により、ポリビニルアルコールとアクリロニトリルから高度にシアノエチル化されたポリビニルシアノエチルエーテルを合成する方法は次のようになる。

溶液 1

2.5~4 mol/l ポリビニルアルコール水溶液	1 容
3 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液	1 容

溶液 2

アクリロニトリル(ポリビニルアルコールの OH 基に対し)

8~10 当量

アセトン

2 容

溶液 1 と溶液 2 を混合し、20~30°C で 6 時間かきまぜる。静置して下層(水層)を去り、上層を大過剰の水中に滴下すれば、白色樹脂状のポリビニルシアノエチルエーテルを得る。さらに精製する場合には、アセトン溶液となし、水で再沈殿を行なう。

ポリビニルアルコール 3 mol/l、アクリロニトリル 10 当量、反応温度 23~26°C で上記に従って反応させたとき、アセトンから再沈殿を行なった生成物の収率は 98% (重量) であった。アセトンから再沈殿したポリマーをテトラヒドロフランに再溶解し、水中に沈殿させ、真空五酸化リンデシケーター中で 10 日間乾燥した試料について元素分析を行なった。

元素分析結果 N%=14.33

この値からシアノエチル化度を算出すると 99 mol% となる。

(昭和 40 年 4 月、日本化学会第 18 年会講演)

本研究を行なうにあたり瀬戸章二氏に実験上の協力を得た。また、元素分析は杉田平助氏に依頼した。あわせて厚く感謝の意を表する。

1-ニトロフェニル-3,5- および -2,5-ジイソシアナートを原料とするニトロポリウレタンの合成^{*1,*2}

(昭和 42 年 2 月 21 日受理)

米 野 実・阿部 さつき・難波 桂芳^{*3}

近年、易燃性の燃料結合剤または爆薬原料として高分子ニトロ化合物が注目されている。著者らも、官能基 2 個をもつニトロ化合物をいくつか合成し、それらの重合反応について検討してきた。ニトロポリウレタンとしては、ジイソシアナート成分として、MDI および TDI を用い、ニトロレゾルシン類およびニトロプロパンジオール類との反応について検討してきたが、いずれもニトロ基によって反応は阻害され、有効な高分子化合物は得られなかった。今回は、ジイソシアナート側にニトロ基を導入した 1-ニトロフェニル-3,5- および -2,5-ジイソシアナートを合成し、ニトロレゾルシン類および 2-メチル-2-ニトロプロパンジオールとの反応についてしらべた。その結果、両者とも MDI や TDI と比べて著しい反応性の増大を示し、とくに 1-ニトロフェニル-3,5-ジイソシアナートと 2-メチル-2-ニトロプロパンジオールとによれば、分子量約 3500、比重 1.4 の透明なポリマーが得られ高分子ニトロ化合物の原料として有効であることがわかった。

1 緒 言

近年、易燃性の燃料結合剤または爆薬原料として高分子ニトロ化合物が注目されている。著者らは、その合成を目的として、官能基 2 個を有するニトロ化合物の合成およびそれらの重合反応について研究を行ってきた。

高分子ニトロ化合物の一部としての、ニトロ基を有するポリウレタンに関しては、ジオール成分として、2,2-ジニトロプロパン

ジオール¹⁾およびニトロレゾルシン類²⁾、ジイソシアナート成分として、1-ニトロフェニル-3,5- および 2,5-ジイソシアナート³⁾の合成を行ないすでに報告した。ニトロレゾルシン類についてはジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) およびトリレンジイソシアナート (TDI) をジイソシアナート成分として、重合反応を検討したところ²⁾、ニトロ基の数の増加にともない順次反応性が減少し、とくに 2 個の水酸基の間にあるニトロ基が最も著しい効果を示すことが判明した。一方、脂肪族ジオールとして、1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-ニトロプロパンジオール、2,2-

*1 本報を「ニトロ基を有するポリウレタンの研究 (第 2 報)」とする。

*2 文献 2) を (第 1 報) とする。

*3 Minoru YONENO, Satsuki ABE, Keiho NAMBA 東京大学工学部燃料工学科: 東京都文京区本郷。

1) 難波, 飯塚, 米野, 工化, 66, 1446 (1963).

2) 米野, 飯塚, 難波, 工化, 69, 1300 (1966).

3) 米野, 美藤, 飯塚, 難波, 工化, 69, 457 (1966).

*4 以下 1,3,5-NDI および 1,2,5-NDI と略記する。