チオ硫酸塩および亜硫酸塩によるアクロレインの重合

(昭和 43 年 6 月 4 日 受理)

松原 凱男^{*1}・住友 宏^{*2}・前嶋 俊寿^{*1}

チオ硫酸塩または亜硫酸塩単独でもアクロレインが重合することを知った。そこでアクロレインとの反応および生成物について検討した。重合は封管内水中 0~30°C において NaHSO_3 および Na_2R ($\text{R}=\text{SO}_3, \text{S}_2\text{O}_3, \text{S}_2\text{O}_4, \text{S}_2\text{O}_5$) を開始剤として行なった。その結果 NaHSO_3 による重合は開始剤濃度 10 mol%/モノマー以下では空気存在下でレドックス重合を起こし、比較的多くのビニル重合を起こしたと思われるポリアクロレインが得られ、重合速度は 4 mol%/モノマーで最高に達し、それ以上の濃度ではモノマーと NaHSO_3 との反応によって付加物が生成し重合速度は低下し、10 mol%/モノマー以上ではほとんどポリマーを生成しないことを認めた。 Na_2R による重合はモノマーと Na_2R との反応によって生じた NaOH がアニオン開始剤となり、アルデヒドの重合を優先的に起こしビニル重合との混合型のポリアクロレインが得られた。

1 緒 言

アクロレイン (以下単量体を AL, 重合体を PAL と略す) は、1 分子中にビニル基およびアルデヒド基を持ちかつ両者の二重結合が共役存在するためビニル型、アルデヒド型およびジエン型の 3 型式の重合性をもつモノマーである。この AL の重合については幾多の研究がなされているが、重合体の重合型および構造は重合条件および開始剤によって著しく異なり、ビニル型重合を優先的に起こしやすいラジカル重合と、アルデヒド型とビニル型との混合重合型が多い (ただしジエン型は得られにくい) イオン重合とがある^{1,2)}。この AL の重合において、ビニル重合を起こしやすく重合度の高い PAL が得られるレドックス系開始剤³⁻⁵⁾は Schulz らによって報告されている。著者らはレドックス系の還元剤として用いられているチオ硫酸⁶⁾または亜硫酸塩単独でも AL を容易に重合させることを知ったので、AL とチオ硫酸塩または亜硫酸塩との反応および生成物について検討を行なうことにした。

2 実 験

2.1 試 薬

AL は市販のものを塩化カルシウムで乾燥したものを蒸留して、bp 52~53°C (文献値¹⁾ 52.5°C) の留分を用いた。亜硫酸水素ナトリウム (NaHSO_3)、亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3)、チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、次亜硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) およびピロ亜硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) は市販のものをを用いた。その他実験に使用した試薬は、特に断わらないかぎり常法によって精製したものをを使用した。

2.2 重合方法

重合は、封管内水中 0~30°C において NaHSO_3 および Na_2R ($\text{R}=\text{SO}_3, \text{S}_2\text{O}_3, \text{S}_2\text{O}_4, \text{S}_2\text{O}_5$) を開始剤として振盪恒温槽中で行ない、低重合率で停止させた。 NaHSO_3 および Na_2R による PAL は不均一で得られ、水による希釈で重合を停止させた。 NaHSO_3 による PAL は、ジメチルホルムアミド (DMF) に溶解させたものを水による再沈殿で、 Na_2R による PAL はメタノールに溶解させたものを水による再沈殿でそれぞれ精製したものを試料として用いた。

3 実験結果と考察

3.1 重合結果

3.1.1 NaHSO_3 による重合 重合は 2.2 で記した方法で行なった。その結果空気存在下では重合を起こすが、脱気状態においてはまったく重合を起こさなかった。しかし不完全な脱気状態においては重合を起こした。 NaHSO_3 を開始剤として空気中で重合させた場合の重合速度におよぼす開始剤濃度の影響を図 1 に示した。

図 1 からわかるように、重合速度は開始剤濃度 0.5 mol%/モノマーまでは急激に上昇し、その後しだいに増大して同 4 mol%/モノマーで最高値に達する。さらに開始剤濃度が高いところでは逆に急速な重合速度の低下がみられ、10 mol%/モノマー以上では重合系は淡黄色に変色するとともに実際上ポリマーは得られなくなる。この重合速度の低下の理由を明らかにするにはなお詳細な検討を要するが、開始剤濃度の高いところでは AL と NaHSO_3 との反応でアクロレインヒドロキシスルホン酸ナトリウム (ALHS)

図 1 重合速度におよぼす開始剤濃度の影響

開始剤: NaHSO_3 , 温度: 30°C, モノマー濃度: 5 g/30 ml, 溶媒: 水

*1 Yoshio MATSUBARA, Toshihisa MAESHIMA 近畿大学理工学部応用化学科: 東大阪市小若江.

*2 Hiroshi SUMITOMO 名古屋大学農学部: 名古屋市千種区不老町.

1) R. C. Schulz, *Makromol. Chem.*, 17, 62 (1955).

2) W. Kern, R. C. Schulz, *Angew. Chem.*, 69, 157 (1957).

3) R. C. Schulz, H. Cherdron, W. Kern, *Makromol. Chem.*, 24, 141 (1957).

4) W. Kern, R. C. Schulz, H. Cherdron, *Ger. P.*, 1082054 (1960).

5) E. Bäder, K. H. Rink, H. Trautwein, *Makromol. Chem.*, 92, 198 (1966).

が主に生成して AL ポリマーの生成が抑制されるものと考えられる。事実このような系において重合体を取り除いた後、低温で減圧濃縮してメタノール中で沈殿させることによって白色沈殿物が得られる。このものが NaHSO_3 でなく ALHS であることを元素分析ならびに紫外- および赤外吸収スペクトルから確かめた⁶⁾。

3.1.2 Na_2R による重合 重合は 2.2 で記した方法で行なった。 Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ および $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ はいずれも同様な触媒挙動を示した。主として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を用いて行なった重合の結果を表 1 に示した。

表 1 Na_2R によるアクロレインの重合^{a)}

試料番号	開始剤	開始剤濃度 (mol%/モノマー)	時間 (min)	温度 (°C)	重合率 (%)
B 1	Na_2SO_3	10	2	30	11.8
B 2	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	"	"	"	11.7
B 3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	"	"	"	11.1
B 4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	"	"	"	11.4
B 5	"	0.5	"	"	9.7
B 6	"	0.8	"	"	10.3
B 7	"	2.0	"	"	18.4
B 8	"	3.0	"	"	27.6
B 9	"	4.0	"	"	33.0
B 10	"	5.0	"	"	43.6
B 11	"	2.0	5	20	43.0
B 12	"	2.0	"	10	25.1
B 13	"	0.5	"	0	7.0
B 14	"	1.0	"	"	9.1
B 15	"	2.0	"	"	13.5
B 16	"	3.0	"	"	22.3
B 17	"	4.0	"	"	35.4
B 18	"	5.0	"	"	51.3

a) モノマー濃度 2.3 g/20 ml, 溶媒: 水

重合速度は開始剤濃度とともに直線的に増加する。なお温度が 30°C 以上に、また開始剤濃度が 5 mol% モノマー以上になると激しく温度が上昇するとともに重合系は変色しゲル化が起こった。重合率は実験範囲内の温度および開始剤濃度で時間をかけることによって 100% 近くに達する。

3.2 PAL の性状

3.2.1 溶解性 NaHSO_3 および Na_2R による PAL の溶解性を表 2 に示した。

表 2 PAL の溶解性 (25°C)

○: 可溶, ×: 不溶

試料	水	アルコール	アセトン	ベンゼン	DMF	DMSO
NaHSO_3 による PAL	×	×	×	×	○	○
Na_2R による PAL	×	○	○	×	○	○

3.2.2 軟化点および極限粘度数 軟化点は微量融点測定器で測定し、極限粘度数 $[\eta]$ は、 NaHSO_3 による PAL については DMF を、 Na_2R による PAL についてはメタノールをそれぞれ溶媒として 25°C において求めた。その結果を表 3 に示した。

NaHSO_3 による PAL と Na_2R による PAL とを比較すると、軟化点および極限粘度数が非常に異なった値を示している。この

表 3 PAL の軟化点および極限粘度数

試料	軟化点 (°C)	極限粘度数 (dl/g)
NaHSO_3 による PAL	230~235	$[\eta]_{\text{DMF}}^{25^\circ\text{C}}$ 0.16~0.18
Na_2R による PAL	110~115	$[\eta]_{\text{メタノール}}^{25^\circ\text{C}}$ 0.03~0.08

6) H. D. Finch, *J. Org. Chem.*, **27**, 649 (1962).

ことは溶解性と合わせて両者の構造が異なっていることを暗示している。

3.3 PAL の構造

AL モノマーは、互いに共役するビニル基とカルボニル基を有するので異なった三つの構造で重合する可能性がある。

すなわちビニル基だけで重合するとすれば、図中 (I) のように側鎖としてアルデヒド基を含有する PAL の方向へ、1,4 付加だけで重合するとすれば (II) のようにビニルエーテル型 PAL の方向へ、アルデヒド基だけで重合するとすれば (III) のようにビニル基を側鎖としてもつポリエーテルの方向へそれぞれ導かれる。

3.3.1 PAL の赤外吸収スペクトル NaHSO_3 および Na_2R による PAL の赤外吸収スペクトルをそれらの KBr 上フィルムについて測定した。その結果を Schulz ら⁷⁾ によるレッドックス開始剤およびアニオン開始剤を用いた PAL の場合の結果とを図 2 に示した。

NaHSO_3 による PAL (B) の吸収は Schulz らによるレッドックス法 PAL (A) と、 Na_2R による PAL (C) の吸収はアニオン法 PAL (D) のそれとほぼ一致した。すなわち NaHSO_3 による PAL は 1724 cm^{-1} のアルデヒド基 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動が強く、ビニル結合の 1640 cm^{-1} $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動が弱いのでほぼ (I) 型のビニル重合を優先的に行なっていると思われる。また Na_2R による PAL はアルデヒド基の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮が比較的強く、特に末端ビニルの 3075 cm^{-1} の CH_2 伸縮、 1420 cm^{-1} の CH_2 変角および 990 cm^{-1} の CH , 930 cm^{-1} の CH_2 面外変角振動が、また $1150\sim 1070\text{ cm}^{-1}$ の $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ の逆対称伸縮振動が強いので (III) 型の

図 2 PAL の赤外吸収スペクトル

A: Schulz らによるレッドックス法 PAL⁷⁾, B: NaHSO_3 による PAL, C: Na_2R による PAL, D: Schulz らによるアニオン法 PAL⁷⁾

7) R. C. Schulz, W. Passman, *Makromol. Chem.*, **60**, 139 (1963).

アルデヒドの重合を優先的に行なって、アルデヒド基の C=O 伸縮振動があるところからビニル重合 (I) 型との混合 PAL だと思われる。

3.3.2 PAL のアルデヒド基および二重結合含量の定量 NaHSO_3 および Na_2R による PAL のアルデヒド基および二重結合含量の定量を行ない、PAL の構造を赤外吸収スペクトルとをあわせて比較検討した。アルデヒド含量はアルデヒド基をフェニルヒドラジンと置換させ、その試料について元素分析により窒素含量を求めアルデヒド基含量を算出し、二重結合含量は臭素法⁸⁾を用いてそれぞれ測定し、結果を表 4 に示した。

表 4 PAL のアルデヒド基および二重結合含量

試料	アルデヒド含量 ^{a)} (mol%)	二重結合含量 ^{a)} (mol%)
A 6	78.48	18.85
B 4	14.86	52.23

a) AL モノマー 100 mol% として。

NaHSO_3 による PAL のアルデヒド基含量は比較的多く、二重結合含量は少ない。このことは AL モノマーの大部分が (I) 型のビニル重合を起こし、(II) および (III) 型の重合は比較的小さいことを示しており、このことは赤外吸収スペクトルの結合量とよく一致する。また Na_2R による PAL のアルデヒド基含量は NaHSO_3 によるそれと比べると非常に少なく、二重結合含量は反対に多くなっている。 Na_2R による PAL の構造には、(II) および (III) 型が多く含まれ、(I) 型の重合によるものは比較的小さいと考えられる。なお赤外吸収スペクトルからは (II) よりも (III) 型の構造が優先的に起こっているものと思われる。

3.4 NaHSO_3 および Na_2R による AL の重合機構

3.4.1 NaHSO_3 による AL の重合機構 NaHSO_3 による AL の重合は、脱気状態では重合が起こらず空気の下で起こることから空気中の酸素が酸化剤となり NaHSO_3 が還元剤となってレドックス重合を起こしているものと思われる。このことは重合した PAL が比較的ビニル重合によるものであることから推察できる。

3.4.2 Na_2R による AL の重合機構 Na_2R による AL の重合に関してであるが、著者らは AL モノマーと Na_2R との反応において NaOH が生じることを見出した。

AL 水溶液に Na_2R を加えると急速に pH が上昇して不均一重合が起こり pH 9 位で一定となる。そこで、生じた NaOH を酸で滴定すると加えた Na_2R と NaOH は当量で反応していることがわかった。 NaOH による AL の重合については Donleavy⁹⁾, Greek¹⁰⁾ が簡単に触れているのみで詳しい報告はみあたらない。

8) H. L. Johnson et al., *Anal. Chem.*, 19, 869 (1947).

9) J. J. Donleavy, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1911 (1938).

10) W. Greek, U. S. P., 2819252 (1958).

図 3 AL に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を加えた系の pH の経時変化
AL 1 mol/l- H_2O , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 mol%/モノマー

図 4 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ および NaOH による PAL の紫外吸収スペクトル (メタノール中)
—: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による PAL, ---: NaOH による PAL

著者らは実際に水溶液中で AL を NaOH によって重合させ、得られた PAL を本研究の Na_2R によるそれと赤外および紫外吸収スペクトルで比較した結果両者いずれも一致した(図 4 参照)。また Na_2R 開始剤を用いた重合系にヒドロキノンを加えても重合挙動にその影響は認められなかった。このことから上式の反応を起こし、その際生じた NaOH によって AL がアニオン重合を起こしたものと考えられる。

4 結 論

チオ硫酸塩および亜硫酸塩単独でも AL を重合させることを見出した。 NaHSO_3 開始剤を用いると開始剤濃度 10 mol%/モノマー以下では空気の下でレドックス重合を起こし、比較的多くのビニル重合を起こしたことによるとと思われる PAL が得られる。重合速度は開始剤濃度 4 mol%/モノマーで最高に達し、それ以上ではモノマーと NaHSO_3 との反応によって ALHS が生成し開始剤効果が下がり PAL の生成量が次第に低下する。 Na_2R 開始剤を用いるとモノマーと Na_2R との反応によって生じた NaOH がアニオン開始剤となり、アルデヒド基の重合が優先的に起こったと思われる PAL が得られる。

(昭和 43 年 4 月, 日本化学会第 21 年会 (大阪) 発表)