金属アミドによるポリ塩化ビニルの脱塩化水素反応

(昭和43年6月20日受理)

土田 英俊・金子 正夫・篠原 功^{*1}

液体アンモニア中でポリ塩化ビニル (PVC) をナトリウムアミドで処理すると脱塩化水素が完全に進行して、黒色の共役ポリエン $-(CH=CH)_n$ が生成するが、この反応に及ぼす温度、時間、触媒 ($NaNH_2$) 量の影響を調べた。この反応は求核試薬が連鎖の任意の塩素原子を攻撃して、不飽和結合を生ずると、隣接位置が活性化され、ジッパー反応的に脱塩化水素が進行すると考えられる。確率計算によると、ジッパー反応でもランダム反応でも残塩素量は零になり得る。完全脱塩化水素生成物は赤外吸収スペクトルから、不飽和共役連鎖を有し、元素分析では $C/H=1$ である。常磁性共鳴吸収スペクトルは $\Delta H_{msl}=7\sim 12$ gauss のシングレットとなり、これは極度に非局在化された不対電子の存在を意味し、X線回折では非結晶性である。加圧成型試料は比抵抗 $10^5 \Omega \cdot cm$ を示す。これらから、完全脱塩化水素生成物は長鎖共役ポリエン構造を有するものと考えられる。この共役鎖長は Boyer の式に基づいて計算すると数百に達する。可視部吸収スペクトルによると脱塩化水素度の小さい PVC でも長鎖ポリエン構造を有し、これはジッパー反応の脱塩化水素機構を支持する。生成した共役連鎖は、実際には脱塩化水素後の架橋あるいは後処理過程で吸着される微量の酸素により切断され、広い鎖長分布を有するようになる。

1 緒 言

ポリ塩化ビニル (PVC) は熱、照射、求核試薬などにより脱塩化水素して共役二重結合を生じ着色する。これについては多くの研究¹⁻⁹⁾ がなされているが、完全脱塩化水素反応あるいはその生成物に関する研究は少ない。

著者らは液体アンモニア中ナトリウムアミドを用いて PVC を完全脱塩化水素し、黒色の溶媒不溶の物質を得た⁴⁻⁹⁾。ここではこの脱塩化水素反応の検討を行ない、完全脱塩化水素生成物の構造を、元素分析、スペクトル分析から考察し、さらに共役鎖長の検討を行なった。

2 実 験

2.1 原 料

2.1.1 ポリ塩化ビニル 重合度約 800 の三井 PVC 3000 SL を用いた。

2.1.2 テトラヒドロフラン 市販の1級試薬にナトリウム線を入れて予備脱水し、これを新しいナトリウム線とともに2~3時間還流した後、15 mmφ×1,000 mm ヘリックス充填カラムを用いて精留し、ナトリウム線を入れて保存した。

2.1.3 ナトリウムアミド 所定量の金属ナトリウムをガラス製耐圧反応管にとり、これに微量の硝酸第二鉄を加え、真空にしてからドライアイス-メタノール浴で冷却し、所定量のアンモニアを蒸留法で仕込むと深青色のナトリウム液安溶液の色は数分で消失し、ナトリウムアミドの白色沈殿が得られる。

2.2 脱塩化水素反応

耐圧反応管に PVC の 3% THF 溶液を所定量取り、窒素ガス置換してから上記のナトリウムアミドが入っている耐圧管と連結し、後者をドライアイス-メタノール浴で冷却し、減圧にして前者を仕込むとただちに黒色不溶物を析出する。これを窒素ガス置換したグローブボックス中で取り出し、水、ついでメタノールで洗浄して乾燥する。脱塩化水素度の異なる試料は表1に示したように $[Na]/[Cl]$ の比を変えて調整した。

表1 反応条件と生成物の分析結果 (27°C, 20 hr 反応)

試料 No.	3% PVC THF soln. (ml)	$[Na]/[Cl]^a$ (モル比)	$[Na]$ (g)	液体 NH_3 (ml)	残塩素量 [wt%]	脱塩化水素度 P [-]
1	30	3.0	0.96	50	0.14	0.999
2	"	1.0	0.35	"	0.66	0.995
3	"	0.9	0.20	"	5.79	0.958
4	"	0.45	0.12	"	35.2	0.594
5	"	0.35	0.10	"	35.5	0.590
6	"	0.20	0.07	"	47.9	0.310

a) $[NaNH_2]/[PVC \text{ 中の } Cl \text{ 原子数}]$ 。

2.3 塩素分析

試料 20~30 mg を大過剰の過酸化ナトリウムとマイクロポンプ中で加熱分解した後水溶液とし、これを Vorhard 法で滴定して塩素含量を決定した。

2.4 スペクトル分析

赤外スペクトルは日本分光 IR-S 型により試料の 0.2~2% KBr 錠剤を作り測定した。紫外可視吸収スペクトルについては溶媒不溶なので反射法 (島津自記分光光度計 MPS-50 型) によった。ESR スペクトルは日本電子 JES-P-10 型を用いた。

3 結果と考察

3.1 脱塩化水素反応とその生成物

PVC の 3% THF 溶液を 30 ml, 液体アンモニアを 50 ml 用いたときの反応条件と残塩素量の関係を図 1~3 に示した。反応温度、時間および仕込み $[NaNH_2]/[Cl]$ (モル比) と残塩素量の関係をそれぞれ示したものである。これらから明らかなように条件により完全脱塩化水素生成物が得られる。一般にこの種の高分子反応においては確率計算により極限の反応率が計算できるが、そのさいには塩化水素の脱離の仕方と単量体ユニットの結合様式を考慮する必要がある。その脱離の仕方は2種類考えられ、一つは高

* 1 Eishun TSUCHIDA, Masao KANEKO, Isao SHINOHARA
早稲田大学理工学部応用化学科：東京都新宿区西大久保。

- 1) S. Ohnishi, Y. Nakajima, I. Nitta, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 629 (1962).
- 2) 平山健三, 日化, **75**, 27, 667 (1954).
- 3) I. V. Astafév, *Vysokomolekul. Soedi.*, **2**, 1745 (1960).
- 4) 土田英俊, 篠原 功, 神原 周, 工化, **66**, 1404 (1963).
- 5) 土田英俊, 施 忠男, 篠原 功, 神原 周, *J. Polymer Sci., A*, **2**, 3347 (1964).
- 6) 土田英俊, 施 忠男, 篠原 功, *J. Polymer Sci., B*, **3**, 643 (1965).

図 1 反応温度と残塩素量
[Na]/[Cl]=1.2, 5 hr 反応

図 2 反応時間と残塩素量
[Na]/[Cl]=1.4, 16°C 反応

図 3 [Na]/[Cl] (モル比) と残塩素量
18°C, 20 hr 反応

分子鎖中の任意の位置から任意に脱離する、いわゆるランダム反応、一つは鎖中の任意の位置から脱離した場合その隣の塩素原子が活性化されて塩化水素として脱離し、このようにつぎつぎに隣の塩化水素が外れてゆくいわゆる、ジッパー反応の場合である。ユニットの結合様式には規則的な頭尾結合を有する 1,3-ポリマーと頭-尾、頭-頭結合が不規則に混合しているランダムポリマーとがある。いま、1,3-ポリマーにおいてランダムに脱塩化水素が起こるときの残塩素量は著者らの計算⁶⁾によると、脱塩化水素後に n 個の単位 $(-\text{CH}_2\text{CHX})_n$ 中に残る塩素原子数 S_n は (1) 式

$$S_n = (S_{n-1} + S_{n-2} + \dots + S_2 + S_1 + S') / 2^{n-1} \quad (1)$$

(ただし, S は $-\text{CHX}-$ を意味し, $S'=1$,

また $S_1=0$, $S_2=1/2$)

で表わされ, $n \geq 1$ では

$$S_n = [(1/2^{n-1}) + (1/2)] [(1/2^{n-2}) + 1/2] \dots (2/2) (3/2) \leq [(1/2)^2 + 1/2]^{n-2} \times 3/2 \quad (2)$$

となり, これから n が大きいときは

$$\lim S_n = 0 \quad (3)$$

となる。すなわち高分子鎖が十分長いときは極限まで反応が進行すると残塩素量は零となる。ランダムポリマーの場合も同様にして残塩素量は零となる。脱塩酸がジッパー反応的に進行する場合にはさらに残塩素量は少なくなるからいずれにせよ完全脱塩化水素反応は生じ得る。塩化水素の脱離する位置は開始においては鎖上の任意の位置から起こると考えられるが、この脱塩化水素反応が非常に速やかに進行することを考えると、開始のつぎの段階からはジッパー反応的につぎつぎに隣接塩化水素が脱離してゆくと考えられる。

以上の反応で得られた完全脱塩化水素生成物の組成は C ; 70.57 %, H ; 6.46% で $\text{H/C}=1.099$ とほぼ 1 に近く窒素含量は零である。ここで C と H の合計が 100% に達しないのは、完全脱塩酸生成物は非常に酸化され易く、反応後の処理を精製した窒素雰囲気中で行なってもいくぶんは酸化されるのを免れ難いためである。図 4 に完全脱塩化水素生成物の赤外吸収スペクトルを示したが、明らかに PVC の特性吸収は消え、1600 および 990 cm^{-1} 付近に新しい吸収がみられる。1655 および 1620 cm^{-1} は $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (共役), 990 cm^{-1} は ν_{OH} (トランス) によると考えられ、さらに 1695 cm^{-1} に $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, 1215, 1120 および 1085 cm^{-1} に $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ によると考えられる吸収がみられ、これらは先に述べたように完全脱塩化水素試料の酸化による吸収である。

ESR 吸収スペクトルを図 5 に示したが、 $\Delta H_{\text{msl}}=7\sim 12$ gauss のシングレットの吸収を与え、これは共役系により極度に非局在化された不対電子の存在を意味する。

完全脱塩化水素試料の X 線回折図を図 6 に示したが、幅広の吸

図 4 完全脱塩化水素生成物の赤外吸収スペクトル
点線は PVC

図 5 完全脱塩化水素生成物の ESR 吸収スペクトル

$\Delta H_{\text{msl}}=7\sim 12$ gauss
温度 16°C (9420 Mc/sec), Mod. 4 gauss, ゲイン 3×1, Power -5 db, 掃引速度 4~10 gauss

図 6 完全脱塩化水素生成物の X 線回折図

—: 脱塩化水素試料, ---: 結晶性ポリアセチレン

収を示し、結晶性ポリアセチレン（図6の点線）と比較すると非結晶性であることがわかる。

完全脱塩化水素生成物は溶媒に不溶性で融点が 395~405°C の黒色物質であり、圧縮成型した試料の固有抵抗は $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ で半導性を有する。これらの性質と各種分析の結果から PVC の完全脱塩化水素生成物は非結晶性の長鎖共役トランスポリエン構造 $-(\text{CH}=\text{CH})_n-$ を有すると結論できる。

3.2 共役鎖長の検討

Boyer⁷⁾ によると高分子鎖の任意の位置から任意に脱塩化水素が起こるとすると、1本の無限に長い高分子鎖を考えると共役二重結合が n 個続く確率 W_n は、脱塩化水素度を P とするとき次式で表わされ、これから共役鎖長 n が計算できる。

$$W_n = (1-P)^2 \times P^n \quad (4)$$

いま、種々の共役数を有する共役連鎖を考えると、その中で共役鎖長が n の連鎖が存在する割合 w_n は

$$w_n = W_n / \sum_{n=1}^{\infty} W_n = (1-P)^2 P^n / (1-P) P = (1-P) P^{n-1} \quad (5)$$

(ただし $0 < P < 1$)

となり、平均共役鎖長 n_{av} を

$$n_{av} = [\text{脱塩化水素量}] / [\text{共役連鎖の総数}] \quad (6)$$

とすると脱塩化水素量は次式で表わされ、

$$\sum_{n=1}^{\infty} n \cdot w_n = \sum_{n=1}^{\infty} n (1-P) P^{n-1} = 1 / (1-P) \quad (7)$$

また、共役連鎖の総数は1であるから結局平均共役鎖長は

$$n_{av} = 1 / (1-P) \quad (8)$$

となる。(8)式から明らかなように脱塩化水素度 P が1に近いときは長鎖共役ポリエンが得られることになる。以上の計算はランダムに塩化水素が脱離する場合についてであり、これが隣接の位置がつぎつぎに脱離してゆくジッパー反応であるとさらに共役鎖長は長くなる。いずれにせよ脱塩化水素度が1に近い場合はランダム反応でもジッパー反応でも長鎖共役ポリエンが得られるが、脱塩化水素度が0.9以下とかいうように1から離れている場合は反応後の共役鎖長は脱塩化水素の仕方に大きく依存する。すなわちランダム反応ではあまり長い共役連鎖は得られず、ジッパー反応の場合は開始点の数が重要となり、開始点の数が少ないほど長い共役連鎖が得られることになる。

図7に脱塩化度の異なる試料の可視部吸収スペクトルを示した。紫外領域では完全吸収となる。点線は共役単位が10のポリエン $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_{10}\text{H}$ の吸収を比較のため示したものである。脱塩化水素試料については $P=0.310$ の試料以外では吸収のピークは見られず、長波長になるにつれ、吸収強度は単調に減少し、さらに脱塩化水素度が高いほど、長波長側の吸収が大きく、共役鎖長が長い傾向がある。しかしながら $P=0.310$ の試料ではわずかに微細構造が見られ、しかも長波長側の吸収が他に比べて最も強く、共役鎖長が長いことを示している。加熱あるいは照射によるPVCの脱塩化水素生成物の紫外・可視スペクトルは微細構造を有することが多く、そのおのおのの吸収ピークはそれぞれ異なった鎖長の共役ポリエンに対応すると考察している報告が多い¹⁾。しかしながらこれを共役鎖長の狭い分布に起因させる報告もあり⁸⁾、この理由として n 個の二重結合が $n/2$ 個 (n : 偶数) または $(n-1)/2$ 個 (n : 奇数) の遷移状態を紫外・可視部に有することを

図7 脱塩化水素生成物の可視部吸収スペクトル

1: $P=0.999$, 2: $P=0.995$, 3: $P=0.958$, 4: $P=0.594$, 5: $P=0.590$, 6: $P=0.310$

点線: $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_{10}\text{H}$

挙げている。前者の理由では微細構造が現われない場合の説明ができず、また図7に点線で示したように、一定の共役鎖長のポリエンでも微細構造を有するから、後者の理由が妥当と考えられる。

このように考えると $P=0.310$ 以外の試料で微細構造の現われない理由として (i) 共役鎖長に広い分布がある、(ii) 長いポリリン鎖のため $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の数が多くなり、微細構造として分離できない、ことが挙げられる。しかしながら共役鎖長が最も長い $P=0.310$ の試料のみに微細構造が見られるから (ii) は矛盾し、(i) が妥当であろう。すなわち $P=0.310$ 以外の脱塩化水素試料は短い共役鎖も含まれ、共役系の鎖長分布は広いと考えられる。脱塩化水素度がほぼ1である以外の試料については、脱塩化水素反応時に分布が生ずると考えてもよいが、脱塩化水素度がほぼ1の試料(完全共役系)では脱塩化水素により得られた長鎖共役ポリエンが、脱塩化水素後副反応を起こし、鎖長分布を生ずると考えられる。副反応としては、ラジカル同志の再結合による架橋あるいは後処理過程で吸着される微量の酸素による架橋、酸化などに原因する共役連鎖の切断が挙げられる。 $P=0.310$ の試料では共役鎖濃度が薄いため、これらの共役連鎖切断が起こり難く、生成時のままの長い共役連鎖を有すると説明できる。このように脱塩化水素度の小さい $P=0.310$ の場合、分布の狭い長鎖共役ポリエンが生成することは、先に述べたジッパー反応的脱塩化水素機構を支持する。

つぎに先の(1)~(6)の脱塩化水素試料の ESR スペクトルをとり、シングレットの最大半値幅 ΔH_{msl} を表2に示した。一般にポリエンラジカルは不対電子の非局在化により微細構造が現われず、シングレットの吸収を示し、ラジカルの非局在化が増すほど、すなわち共役連鎖が長いほど、 ΔH_{msl} は狭まる。表2では脱塩化水素度と ΔH_{msl} の間にはあまり明瞭な関係は見られない。

表2 脱塩化水素度と ESR の最大半値幅 ΔH_{msl}

脱塩化水素度 $P(-)$	1.0	0.999	0.995	0.958	0.594	0.590	0.310
$\Delta H_{msl}(\text{gauss})$	8.4~12	14.8	15.4	15.6	15.6	—	16.7

7) F. Boyer, *J. Phys. Colloid Chem.*, 51, 80 (1947).

8) W. T. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6164 (1955).

図 8 真空中における温度変化とラジカル濃度

これはこの場合のシングレットの吸収は単にポリエンラジカルによるのみならず、非局在化され、ESR では微細構造を示すラジ

カルによる吸収も含まれているためと考えられ、この場合は共役鎖長と ΔH_{msl} の関係は論じられない。

図 8 に脱塩化水素度がほぼ 1 の試料を真空中で加熱したときのラジカル濃度変化を示した。初期にラジカルは次第に増加し、80°C で極大に達し、以後は減衰する。 ΔH_{msl} はほとんど変わらない (17 gauss)。黒色試料は次第に褪色し、200°C では黄色になる。試料ポリエン中のラジカルがポリエンラジカルのみであるなら加熱により再結合が起こり、ラジカルは減衰するはずである。反対に増加する原因は、後処理過程で吸着された微量の酸素により過酸化物が生成されており、これが加熱によって連鎖反動的にラジカルを生成することによると考えられ、逆にこれから脱塩化水素後の後処理過程の副反応で共役連鎖は幾分切断され、鎖長分布を生ずると言える。

(1966 年 12 月、ポリ塩化ビニル討論会発表)

ポリ塩化ビニル脱塩化水素生成物の酸化反応

(昭和 43 年 6 月 20 日受理)

土田 英俊・金子 正夫・篠原 功^{*1}

ポリ塩化ビニルを液安中で完全脱塩化水素して得られる黒色の長鎖共役ポリエンは、空气中で容易に酸化され褐色から黄色に退色する。この酸化反応により連鎖中には水酸基、カルボニル基、エーテル結合などが生成してくるため、共役鎖長は短くなる。共役連鎖の劣化反応は、可視スペクトルの検討によると脱塩化水素度の大きい試料ほど酸化され易く、共役鎖長は急速に短くなる。酸化反応の初期には急激にラジカルが増加する傾向が認められるが、これはいわゆる連鎖的酸化機構を意味し、長時間かけて充分酸化させた後の飽和酸素量は酸化反応時における酸素分圧に反比例する傾向がある。二重結合の数を基準単位としたときの初期酸化速度は、試料の脱塩化水素度に比例し、飽和酸素量はこれに反比例する。

1 緒 言

著者らはポリ塩化ビニル (PVC) 溶液を液体アンモニア中でナトリウムアミドと反応させることにより長鎖共役ポリエンを得ているが¹⁻⁴⁾、この物質は極めて酸化され易く、空气中に放置するだけで黒から褐、黄色にと脱色劣化してゆく。部分的に脱塩酸した PVC の酸化反応の報告はあるが⁵⁻⁷⁾、完全に脱塩化水素した PVC から得られるポリエンについて検討された例はない。著者らの計算⁸⁾では完全脱塩化水素により数百の共役ポリエンを有する長鎖が得られるが、実際には前報⁴⁾のように、脱塩化水素反応の後処理過程で吸着される微量の酸素により共役鎖の切断あるいは

架橋などが起こりポリエン鎖長は広い分布を有するようになる。ここではこのポリエンの酸化反応を検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

PVC、THF およびナトリウムアミドなどについては前報⁴⁾で述べた。

2.2 ポリエン鎖の生成反応とその分析

PVC の 3% THF 溶液とナトリウムアミドの液体アンモニア懸濁液とを室温 (19°C) で反応させる方法⁴⁾によった。分析は前報⁴⁾の方法に従った。

2.3 酸化速度の測定

酸化は酸素の付加に重点をおき、重量増加法によって酸化速度を検討した。酸素分圧の調整は分圧 0.2 については空气中で反応させ、分圧 0.1 および 0.04 については、容量約 14 l の真空デンケーターに試料を入れ、真空にした後酸素ガスを所定分圧仕込み、ついで窒素ガスを仕込んで合計 1 atm にし、反応を行なった。

3 結 果 と 考 察

3.1 酸化反応生成物のスペクトル

完全脱塩化水素 PVC の酸化生成物の赤外吸収スペクトルを測

*1 Eishun TSUCHIDA, Masao KANEKO, Isao SHINOHARA
早稲田大学理工学部応用化学科：東京都新宿区西大久保。

1) 土田英俊、篠原 功、神原 周、工化、66、1404 (1963)。

2) 土田英俊、施 忠男、篠原 功、神原 周、J. Polymer Sci., A, 2, 3347 (1964)。

3) 土田英俊、施 忠男、篠原 功、J. Polymer Sci., B, 3, 643 (1965)。

4) 土田英俊、金子正夫、篠原 功、工化、71、1729 (1968)。

5) S. Ohnishi, Y. Nakajima, I. Nitta, J. Appl. Polymer Sci., 6, 629 (1962)。

6) B. R. Loy, J. Phys. Chem., 65, 58 (1961)。

7) G. J. Atchison, J. Polymer Sci., 49, 385 (1961)。