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ー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。試料ポリエー中のラジカルがポリエー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応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ーは、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ーを得ているが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、黄色に退色劣化してゆく。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ーについて検討された例はない。著者らの計算³⁾ では完全脱塩化水素により数百の共役ポリエー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ー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ー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 ポリエー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 の真空デシ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).

図1 ポリエン酸化生成物の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

1: 黒色, 2: 褐色, 3: 黄色 の各試料

定したが、試料はKBrと混合中に酸化されるので酸化度の一定の試料のスペクトルを得るのは困難である。酸化の程度に応じた黒、褐、黄色の各試料の赤外吸収スペクトルを図1に示し、その帰属を表1にまとめた。いずれの試料も $\nu_{C=O}$ 1655, 1620 cm^{-1} , δ_{OH} (トランス) 990 cm^{-1} , ν_{O-H} 3380 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1695 cm^{-1} および ν_{C-O-O} 1215, 1120, 1085 cm^{-1} の吸収がみられる。酸化とともにカルボニルによる吸収は増加し、また 1100 cm^{-1} のエーテル結合による吸収は大きく幅広くなり、後者は酸素原子を介しての分子間架橋反応が進行するためと考えられる。酸化につれて $C=C$ による吸収は減少するが、長時間空气中に放置した試料でもかなり $C=C$ が残ることがわかる。

ポリエンを長時間空气中に放置して得られる酸化生成物は淡黄色であり、脱塩化水素度の異なる試料も外観上の色調差はあまり

表1 完全脱塩化 PVC の酸化生成物の IR スペクトル帰属

波数 (cm^{-1})	強度	帰属
3380	s	Polymeric ν_{OH}
3000	m	ν_{CH}
2924	m	ν_{CH}
1695	s	$\nu_{C=O}$
1655	s	$\nu_{C=C}$
1620	s	$\nu_{C=C}$
1360	m	δ_{CH_2}
1215	m	ν_{C-O-O}
1120	w	ν_{C-O-O}
1085	m	δ_{C-O-O}
990	m	$\delta_{=CH}$
885	w	δ_{-CH}

認められない。脱塩化水素度 P の異なる試料について酸化反応前後の可視部吸収スペクトルを検討した結果が図2である。縦軸は 340 $\text{m}\mu$ の吸光度を ϵ_{340} , $\lambda \text{m}\mu$ の吸光度を ϵ_λ としたときの $-\log(\epsilon_\lambda/\epsilon_{340})$ をとったもので、曲線が上方にあるほど長波長側の吸収は小さいことを示す。点線は酸化前の試料のスペクトルであるが、これらから明かなようにいずれの試料でも酸化後は長波長側の吸収は少なく、共役鎖長は短くなる。これは先に述べたように酸化によりカルボニル基、水酸基、エーテル結合などが生成して共役連鎖が切断されるためである。各試料について比較すると $P=0.310$ の試料は酸化前も酸化後も長波長側の吸収が強く、他の試料よりも長い共役連鎖を有することがわかる。

つぎにポリエンを室温で酸化させながらラジカル濃度変化を測定すると図3のようになるが、ラジカル濃度は初期に急激に増加

図3 ポリエンの酸化に伴うラジカル濃度変化 (室温)

し、極大を経て減衰する。このような初期のラジカル増加は連鎖中に生成する過酸化物の分解に起因し、次式のようないわゆる連鎖的酸化反応が進行することを意味する。

この酸化反応の過程で ESR スペクトルの最大半値幅 ΔH_{msl} は終始変化せず約 17 gauss を保つ。これは前報⁴⁾でも述べたように、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、局在化され、ESR では微細構造を有するラジカルによる吸収も含まれているためと考えられ、この場合には共役鎖長と ΔH_{msl} の関係は論じられない。

3.2 酸化速度と酸化機構

十分に注意して完全に脱塩化水素した PVC でも後処理過程で受ける副反応により共役鎖が切断されているため、理想的な意味での長鎖共役ポリエン $-(CH=CH)_n$ の構造物を得ることは容易ではない。これは脱塩化水素度が 1 に近い場合に生成する長鎖共役ポリエンではかなりラジカル濃度が高くなり、非常に酸化され易く、例えば酸素中では爆発的に反応するのである。

酸素分圧を変えて酸化速度を求め図4に示した。酸化速度は初期では酸素分圧に比例するが、長時間反応させた後の飽和酸素量は表2に示したように、酸素分圧に反比例する傾向があり、これについては後に考察する。このほか ESR スペクトルから連鎖的

図2 ポリエンの酸化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: $P=0.310$, 点線は酸化前の試料

図 4 ポリエンの酸化速度 (18°C)

酸素分圧 1:0.20, 2:0.10, 3:0.04

表 2 酸素分圧と飽和酸素量

酸素分圧	増量 試料重量 × 100 (%)	$\frac{[O]}{[-CH=CH-]}$ (モル比)
0.20	29	0.47
0.10	38	0.62
0.04	45	0.73

酸化機構が考えられるから、酸化生成物の赤外吸収スペクトルを考え合せると次の (5)~(20) 式の機構が推定される。ポリエンラジカルが存在するから活性化段階であるアルキルラジカル生成は必要とせず、酸素の存在下でただちに酸化が開始される。

酸化の開始反応(5)は酸素の存在下でただちに起こるが、(6)ないし(7)のように酸素のピラジカルが関与する反応は、酸素分子の結合エネルギーは 118 kcal とかなり高いため、激しい条件下でのみ起こる。それゆえ酸素分圧が低くて酸化がゆるやかに進行するときは(5)の反応が優先するが、酸素分圧が高いと連鎖的酸化反応により激しく反応が進行し、局所的発熱も大きくなり、(6)および(7)も生起することになる。(5)に続いては(9),(10),(11),(14)および(15)が起こり、結合酸素量は大きくなり、(6)および(7)に続いては(8)および(13)が起こり、この場合の結合酸素量は少なく前者の 1/2 である。したがって酸

素分圧が高いと後者の反応が相対的に増えるから結合酸素量は小さくなる。また酸素分圧が高いと局所的発熱が大きく、ポリエンラジカルが分岐反応(8)~(12)を行わずに再結合によって停止し易くなると考えられ、この場合も結合酸素量は小さくなる。このように酸素分圧と飽和酸素量が反比例する傾向があることの説明ができる。

図5には脱塩化水素度の異なる試料の、試料重量基準の酸化速度を示したが、酸化速度は脱塩化水素度すなわち試料中の二重結

図 5 脱塩化水素度と酸化速度 (試料重量基準, 25°C)

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

図 6 脱塩化水素度と飽和酸素量 (試料重量基準)

図 7 脱塩化水素度と酸化速度 (-CH=CH- 単位基準, 25°C)

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

図 8 脱塩化水素度と飽和酸素量 (-CH=CH- 単位基準)

合濃度にほぼ比例する。このときの飽和酸素量を図 6 に示したが、これも試料中の二重結合濃度に比例する。これらを二重結合数を基準として計算したときの酸化速度を図 7 に示したが、初期酸化速度は脱塩化水素度に比例する。脱塩化水素度の大きい試料ほど、後処理過程で微量の酸素により酸化を受け易く、共役連鎖は切断され、鎖長分布も広くなると報告したが⁴⁾、上述の結果はこれを支持するものである。同じく飽和酸素量を図 8 に示したが、これは脱塩化水素度に反比例する。この理由は前述したように、二重結合濃度が低いと(5)式の反応が優先して結合酸素量が多くなると考えると理解し易い。

(1966 年 12 月, ポリ塩化ビニル討論会発表)

(N-フェニル)アルキレンアミン型重合体の合成^{*1}

(昭和 43 年 6 月 24 日 受理)

金子 正夫・土田 英俊・篠原 功^{*2}

アニリンからポリ(N-フェニル)アルキレンアミン $\text{--}[\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{--}]_p$ の合成を検討した。アニリンと α, ω -ジハロアルカン(X-R-X)との反応において、R; $-(\text{CH}_2)_2-$ では、ジアニリノエタン $\text{Ph--N}(\text{CH}_2)_2\text{N--Ph}$ (1) を得るが、縮合反応の進行により鎖状重合体を生成せず、系の組成比、溶媒種に関係なく環化が優先してビペラジン $\text{Ph--N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N--Ph}$ (2) となる。(1)と R; $-(\text{CH}_2)_3-$ では 3~4 量体のオリゴマー $\text{--}[\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]_n\text{--}$ (3) が得られた。コハク酸塩化物との溶液重

縮合では $\bar{M}_n > 3000$ のポリアミド $\text{--}[\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N--C}(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})]_n\text{--}$ (4) が得られるが、ポリアミンへの還元は容易でない。(2)

の $\text{BF}_3 \cdot \text{Ph-O-Ph}$ による開環重合ではオリゴアルキレンアミン $\text{--}[\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{--}]_n\text{--}$ (5) が得られた。

1 緒 言

(N-フェニル)アルキレンアミン型重合体は、アミノ置換フェニルの効果により強い求電子置換促進作用を有すると考えられるので、これの合成を検討した。側鎖にアミノ基を有する重合体に比較して、主鎖にアミノ窒素を保有する重合鎖の生成は困難であるが、ポリ(N-フェニル)アルキレンアミンとしては(N-フェニル)エチレンイミンの開環重合体^{1,2)}が知られており、また類似構

造の重合体としてアニリンとエピクロルヒドリンの重縮合により可紡性重合体³⁾が得られている。ここではアニリン誘導体を出発物質とした検討を行なった。

2 実 験

2.1 原 料

2.1.1 アミン類

a) アニリン 市販の 1 級試薬に亜鉛末を入れて還元蒸留し、bp 184~185°C の留分を用いた。

b) ジアニリノエタン アニリン 4 mol と 1,2-ジクロルエタ

2) 鍵谷 勤, 近藤富造, 福井謙一, 日本化学会第 20 年会要旨, IV, 137 (1967)

3) A. S. Carpenter, Brit. P., 675665.

*1 本報を「オリゴマーに関する研究 (第 24 報)」とする。前報, 工化, 71, 1553 (1968)。

*2 Masao KANEKO, Eishun TSUCHIDA, 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) H. W. Heine, B. L. Kapur, C. S. Mitch, J. Am. Chem. Soc., 76, 1173 (1954)。