とは類似していると考えられる。しかしジフェニルケテン単重合の場合ポリエステルを生成する遷移状態にジフェニルケテン2分子配位したキレート中間体は安定性からも立体的な観点からも説明し難く、その詳細な機構は明らかでない。ジフェニルケテンのカチオン共重合での交互共重合性は単独重合性ベンズアルデヒド<1,3-ジオキサラン<トリオキサンと逆比例の関係にあることがわかる。これはケテンとベンズアルデヒド, 1,3-ジオキサラン, エピクロルヒドリンとのカチオン共重合の結果と一致している¹⁸⁾。

18) 山下, 内川, 工化, 71, 758 (1968)。

ケテン, ジメチルケテンの単独カチオン重合の生長末端はケテンの分極 $\text{C}=\text{C}^+-\text{O}^-$ から $\sim\text{CH}_2\text{C}^+$ 形のアシルカルボニウムイオンと考えられている。したがってケテンのカチオン共重合と同様次の重合スキムが推定される。¹⁸⁾

(1968 年 4 月, 日本化学会第 21 年会講演)

本研究の一部は, 昭和 41 年度文部省科学研究費 (各個研究 No. 59288) によったことを付記し謝意を表します。

ケイ素を主鎖に含むポリウレタンの重付加による合成^{*1,*2}

(昭和 43 年 3 月 30 日 受理)

田中 武英^{*3}・田中 隆一^{*3}・領家 英恭^{*4}

ケイ素を主鎖に含むジオールである, 1,3-ビスオキシメチルテトラメチルジシロキサン, ω, ω' -ビスオキシメチルポリシロキサンおよび側鎖メチル基を一部フェニル基に置換した ω, ω' -ビスオキシメチルポリシロキサンを合成し, 脂肪族および芳香族ジイソシアナートとの重付加により, ポリウレタンを合成し, その性質について検討した。またシロキサン結合がエーテル結合にかわっているジエチレングリコールよりポリウレタンを合成し, シリコンを含むものと熱安定性などを比較検討した。シリコンを主鎖に含むものは, 炭素系のものより融点は約 50~70°C 低く, また熱分解は両者とも 280~320°C で起こり, シリコンを含むことによる顕著な差異はみられず, まずウレタン結合が分解することがわかった。またシロキサン結合を増加させても, 熱安定性はあまり変化しなかったが, 側鎖にフェニル基を導入すると熱安定性は向上することがわかった。一般にシリコンを主鎖に含むものは, 炭素系のものより熱分解はゆるやかであった。

1 緒 言

シリコンを主鎖に含むジオールより重付加によって合成されるウレタンには次のものが考えられる。

(1) ケイ素原子に直接ウレタン基が結合しているケイ素官能性ウレタン $\equiv\text{Si}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}}-\text{H}$ と

(2) ケイ素原子とウレタン基との間に 1 個以上の炭素原子が介在する炭素官能性ウレタン

である。

著者らは, まずジメチルシランジオール, ジフェニルシランジオール, テトラメチル-1,3-ジシロキサンジオールを合成し, フェニルイソシアナート, 2,4-トルエンジイソシアナートとの重付加により, (1) のウレタン合成を, 種々の条件下で検討したが, ジオールの脱水縮合が起こり, ポリジメチルシロキサンとともに, 尿素, ビウレットが生成し, ウレタンは合成できないことを確認した¹⁾。

(2) の炭素官能性ウレタンについては, 二, 三の報告があり, Greber ら²⁾ は, ω, ω' -ビス-(γ -オキシプロピル)-ポリシロキサン, ω, ω' -ビス-(γ -オキシプロピル)-ポリシルメチレンより, また Andrianov ら³⁾ は, ω, ω' -ビス-(β -オキシエトキシメチル)-ポリシロキサンより, ポリウレタンを合成している。

本研究において, 著者らは, 上記ジオールに比較して, 主鎖中

*1 この報文を「ポリウレタン系合成ゴムに関する研究 (第 9 報)」とする。

*2 前報(第 8 報), 田中, 横山, 岩佐, 工化, 66, 158(1963)。

*3 Takehide TANAKA, Ryuichi TANAKA 九州大学工学部 応用化学教室: 福岡市箱崎。

*4 Hideyasu RYOKE 現在三菱レーヨン株式会社研究所: 大竹市御幸町。

1) 田中, 田中, 領家, 日本化学会九州大会予稿集, p. 39 (1966)。

2) G. Greber, S. Jäger, *Makromol. Chem.*, 57, 150(1962)。

3) K. A. Andrianov, L. I. Makarova, *J. Polymer Sci.*, 59, S 50 (1962)。

のケイ素含量が多くなる、 ω, ω' -ビスオキシメチルポリシロキサン(I)を合成し、各種ジイソシアナートとの重付加によるポリウ

レタンの合成を検討した。 $n=1$ の 1,3-ビスオキシメチルテトラメチルジシロキサン (HMDS) については, Speier⁴⁾, Andrianov⁵⁾ が, ポリウレタンの合成が可能であることを示唆しているが, えられたポリマーの性質については何ら報告していないので詳細に検討することにし, さらに高量体および側鎖のメチル基が一部フェニル基に置換したものについても, ポリウレタンの合成を検討した。ケイ素一特にシロキサン結合を主鎖に含ませることにより, 熱安定性, 内部回転性, 溶解性などが改良されると考えられるが, 本研究では, ジエチレングリコールよりのポリウレタンと熱安定性などについても比較検討を加えた。

2 実 験

2.1 炭素官能性シロキサンジオールの合成

2.1.1 1,3-ビスオキシメチルテトラメチルジシロキサンの合成 トリメチルクロルシランの光塩素化により, クロルメチルジメチルクロルシランを合成し, これを加水分解してえられた 1,3-ビスクロルメチルテトラメチルジシロキサンを氷酢酸還流下に酢酸カリウムと反応させ, アセトキシ化し, その後室温でコン跡の酸の存在下に加水分解して合成した⁶⁾。

HMDS は室温でも不安定で, 分子内縮合を起こすことが報告されている^{5,7)} が, 著者らはエーテル溶液としておくと長時間保存できることを見出し, 重付加反応のさいは, 減圧下にエーテルを留去し, そのまま反応に用いた。

HMDS $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Si}_2$ に対して

実測値 C 36.78, H 9.13%

計算値 C 37.00, H 9.34%

n_D^{25} 実測値 1.4360 文献値 1.4358。

2.1.2 ω, ω' -ビスオキシメチルポリシロキサンの合成 1,5-ビスクロルメチルヘキサメチルトリシロキサン (CMTS) は, Wieber⁸⁾ によって, クロルメチルジメチルシラノールとジメチルクロルシランとのトリエチルアミンの存在下における縮合

によって合成されているが, クロルメチルジメチルシラノールの縮合が併発し, 収率は著しく低い。著者らは, クロルメチルジメチルクロルシランをアニリンの存在下で, エーテル中, 0°C で直接加水分解することにより, 収率 90% 以上でクロルメチルジメチルシラノールを合成し, ピリジンを酸受容体として用い, 80% 以上の高収率で CMTS を合成した。CMTS を酢酸カリウム-氷酢酸でアセトキシ化するさい, Si-O-Si 結合の開裂, 転位, 再結合が起こることが知られており^{8,9)}, 合成した HMTS は混合物であると考えられるので, 日立-パーキンエルマー社の分子量測定装置により, 蒸気圧法で数平均分子量を決定し, 重付加反応に用いた。

アセチル化による末端基法よりの分子量は 252 である。

2.1.3 置換基が一部フェニル基である, ω, ω' -ビスオキシメチルポリシロキサンの合成 クロルメチルジメチルクロルシランとジフェニルシランジオールをエーテル中, ピリジンの存在下に反応させ, 1,5-ビスクロルメチル-3,3'-ジフェニル-1,5'-テトラメチルトリシロキサンを 90% 以上の収率で合成し, これをジオール (Ph-HMTS) とした。Ph-HMTS も HMTS と同様, 混合物と考えられる。蒸気圧法による分子量は 462 で, アセチル化による末端基法によれば 456 である。

2.2 脂肪族ジオール

ジエチレングリコール (DEG) を蒸留により精製して使用した。DEG bp $112\sim 115^\circ\text{C}/3\text{ mmHg}$ (文献値 $113^\circ\text{C}/3\text{ mmHg}$)。

2.3 イソシアナートおよび溶媒

使用したモノおよびジイソシアナートを表 1 に示した。4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートはそのまま純度を確かめて, また 1,5-ナフタリンジイソシアナートは高真空下に昇華により精製して用いたほかは, 蒸留により精製して使用した。

表 1 イソシアナート

イソシアナート	略号	沸 点 ($^\circ\text{C}/\text{mmHg}$)	融点 ($^\circ\text{C}$)	文献値
フェニルイソシアナート	PI	69~70/30		71/30
2,4-トルエンジイソシアナート (2,4/2,6=80/20)	TDI	108~110/5		118~120/10
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート	MDI		46~47	46
m-フェニレンジイソシアナート	m-PDI		52~54	51
1,5-ナフタリンジイソシアナート	NDI		130	130~132
ヘキサメチレンジイソシアナート	HMDI	106~107/3		130~132/14

溶媒として, ベンゼンは金属ナトリウムで脱水後, 蒸留した。クロルベンゼンは, 塩化カルシウムで脱水後蒸留し, $48\sim 49^\circ\text{C}/40\text{ mmHg}$ のものを, ジメチルスルホキシドおよび 4-メチルペンタノン-2 はそのまま蒸留し, それぞれ $76\sim 77^\circ\text{C}/12\text{ mmHg}$, 114°C のものを, N,N-ジメチルホルムアミドは少量の 2,4-トルエンジイソシアナートを加えて蒸留し, $46\sim 47^\circ\text{C}/12\text{ mmHg}$ のものを使用した。

2.4 ポリウレタンの合成¹⁰⁾

2.4.1 ジウレタンの合成 ポリウレタンのモデル物質として, HMDS および DEG と PI よりジウレタンを合成した。HMDS

9) P. D. George, M. Prober, J. R. Elliot, *Chem. Revs.*, 56, 1133 (1956).

10) D. J. Lyman, *J. Polymer Sci.*, 45, 49 (1960).

4) J. L. Speier, U. S. P., 2527591 (1950), *Chem. Abst.* 45, p. 2498 c.

5) K. A. Andrianov, V. I. Pakhomov, N. E. Lapteva, *Chem. Abst.* 56, 10177 f.

6) J. L. Speier, B. F. Daubelt, R. R. McGreger, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1474 (1949).

7) J. L. Speier, M. P. David, B. A. Eynon, *J. Org. Chem.*, 25, 1637 (1960).

8) M. Wieber, M. Schmidt, *Angew. Chem.*, 74, 903 (1962).

3.88 g (0.02 mol) と PI 4.71 g (0.04 mol) を 100 ml のベンゼン中で、ベンゼン還流下に 2 時間反応させる。反応終了後、減圧下に溶媒のベンゼンと未反応の PI を除去し、残留した白色固体をエタノール-水で 2 回再結晶して、白色板状のジウレタンをえた。DEG の場合も同様に白色針状のジウレタンをえた。

2.4.2 ポリウレタンの合成 ポリウレタンの合成法には溶融法と溶液法があるが、本研究では溶液法によった。合成の一例を述べる。還流冷却器、カキマゼシール (テフロン製真空カキマゼ器)、窒素ガス導入管をつけ、防湿してあるセパラブルフラスコに 20 ml の 4-メチルペンタノン-2 と 8.71 g (0.05 mol) の TDI を加え、すばやくかきまぜ分散させる。反応系内を窒素ガスで置換したのち、これに 20 ml のジメチルスルホキシド中に 9.72 g (0.05 mol) の HMDS を加えた溶液を、加熱かきまぜながら 5~10 分間で滴下し、その後 115°C で 1.5 時間加熱を続ける。反応終了後、反応溶液を数百 ml の水に注ぎ、析出したポリマーをミキサーで粉碎し、水で 2, 3 回洗浄を繰返した後、50~60°C で 12 時間減圧乾燥した。

2.5 ポリウレタンの確認

合成したポリマーは、*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒドによる呈色反応¹¹⁾、IR¹²⁾ および元素分析により、シロキサン結合を含むポリウレタンであることを確認した。

2.6 ポリウレタンの性質

熱分析装置は島津製差熱分析装置 (DT-10 B 型)、熱天秤分析装置 (TB-10 B 型) を用いた。ポリウレタンの粒度を 80~100 メッシュとし、昇温速度 10°C/分で、空気中で測定した。サンプル量は DTA で 50 mg, TGA で 100 mg とした。

3 実験結果および考察

3.1 ポリウレタンの合成

HMDS と各種イソシアナートとの重付加による、ジウレタンおよびポリウレタンの合成結果を表 2 に示した。

DEG, HMTS, Ph-HMTS と各種イソシアナートとの重付加の結果をそれぞれ表 3, 表 4, 表 5 に示した。

元素分析の計算値は、主鎖反復単位について求めた値である。

表 2 HMDS と イ ソ シ ア ナ ー ト の 重 付 加

イソシア ナート	反 応 溶 媒	温 度 (℃)	時 間 (hr)	収率 (%)	元 素 分 析 値 (％)						融 点 (℃)	対数粘 度*6	性 状
					(実 測 値)			(計 算 値)					
					C	H	N	C	H	N			
PI	ベ ン ゼ ン	80~100	2	69	55.59	6.44	6.68	55.52	6.52	6.48	91~92	—	白色 固 体
TDI	ク ロ ル ベ ン ゼ ン	115	1.5	60	48.80	6.49	7.53	48.88	6.56	7.60	75~83	0.12	〃
〃	N,N-ジメチルホルムアミド	〃	〃	84	49.59	6.69	8.50	〃	〃	〃	72~81	0.13	〃
〃	ジメチルスルホキシド	〃	〃	95	48.24	6.55	7.65	〃	〃	〃	75~86	0.21	微黄色固体
〃	ジメチルスルホキシド 4-メチルペンタノン-2	〃	〃	91	48.51	6.63	7.56	〃	〃	〃	83~87	0.21	白 色 固 体
〃	〃	〃	5	85	〃	〃	〃	〃	〃	〃	70~76	0.13	〃
MDI	ク ロ ル ベ ン ゼ ン	〃	1.5	83	56.71	6.39	6.30	56.73	6.35	6.30	111~119	0.25	〃
〃	ジメチルスルホキシド 4-メチルペンタノン-2	〃	〃	89	56.85	6.52	6.22	〃	〃	〃	83~92	0.18	〃
〃	〃	〃	〃	73	〃	〃	〃	〃	〃	〃	80~92	0.14	微黄色固体
〃	〃	〃	5	95	56.69	6.47	6.42	〃	〃	〃	80~92	0.20	白 色 固 体
HMDI	〃	〃	〃	91	45.66	8.33	7.85	46.37	8.34	7.73	—	0.11	白色粘稠体
m-PDI	〃	〃	1.5	89	47.02	6.27	7.79	47.43	6.26	7.90	66~72	0.13	微黄色固体
NDI	〃	〃	〃	91	54.39	6.05	7.06	53.46	6.00	6.93	118~130	0.03*6	〃

表 3 DEG と イ ソ シ ア ナ ー ト の 重 付 加

イソシア ナート	反 応 溶 媒	温 度 (℃)	時 間 (hr)	収 率 (%)	元 素 分 析 値 (%)						融 点 (℃)	対数粘 度*5	性 状
					(実 測 値)			(計 算 値)					
					C	H	N	C	H	N			
PI	ベ ン ゼ ン	80~100	2	80	62.65	5.97	8.21	62.78	5.85	8.13	112~114	—	白色固体
TDI	ジメチルスルホキシド 4-メチルペンタノン2	115	1.5	98	55.81	6.14	9.21	55.71	5.75	9.99	91~102	0.21	〃
〃	〃	〃	〃	94	〃	〃	〃	〃	〃	〃	133~150	0.32	〃
MDI	〃	〃	〃	90	63.35	5.72	7.71	64.04	5.66	7.86	162~175	0.47	〃
〃	クロルベンゼン	〃	〃	86	〃	〃	〃	〃	〃	〃	159~170	0.33	〃

表 4 HMTS と イ ソ シ ア ナ ー ト の 重 付 加

イソシア ナート	反 応 溶 媒	温 度 (℃)	時 間 (hr)	収 率 (%)	元 素 分 析 値 (%)						融 点 (℃)	対数粘 度*5	性 状
					(実 測 値)			(計 算 値)					
					C	H	N	C	H	N			
TDI	ジメチルスルホキシド 4-メチルペンタノン 2	115	1.5	52	47.16	6.62	7.03	46.62	7.20	6.63	59～67	0.11	微褐色固体
MDI	〃	〃	〃	84	54.77	6.63	6.07	54.18	6.55	5.64	62～72	0.11	微黄色固体
<i>m</i> -PDI	〃	〃	〃	73	46.52	6.50	8.23	45.52	6.50	6.89	60～63	0.13	黄 色 固 体
HMDI	〃	〃	2	75	44.58	8.37	7.19	44.47	8.29	6.72	—	0.04	白色粘糊体

11) M. H. Swann, G. G. Esposito, *Anal. Chem.*, 30, 107 (1958).

12) P. J. Corish, *Anal. Chem.*, 31, 1298 (1958); D. O. Hummel, "Infrared Spectra of Polymers in the Medium and Long Wavelength Regions", Interscience Pub. Inc., New York (1966), p. 66, p. 70.

*5 0.5% *N,N*-ジメチルホルムアミド溶液を 30°C で測定.

*6 *N,N*-ジメチルホルムアミドの代わりに濃硫酸を使用.

表 5 Ph-HMTS と イ ソ シ ア ナ ー ト の 重 付 加

イソシア ナート	反 応 溶 媒	温度 (℃)	時間 (hr)	収率 (%)	元素分析値 (%)		融点 (℃)	対数粘 度 ^{*5}	性 状
					N (実測値)	N (計算値)			
TDI	ジメチルスルホキシド 4-メチルペンタノン-2	115	1.5	75	4.79	4.40	50~59	0.10	黄色固体
MDI	"	"	"	63	4.37	3.94	50~58	0.07	微褐色固体
m-PDI	"	"	"	21	4.62	4.50	39~45	0.05	褐色固体
HMDI	"	"	2	60	4.50	4.45	—	0.05	白色粘稠体

Ph-HMTS の場合は、それが混合物で構造が明らかでないの、窒素についてのみ比較した。実験結果から明らかのように、計算値と実測値は良く一致している。HMDS 系と DEG 系の融点を比較すると、HMDS 系が約 50~70℃ 低い。シロキサン結合には、側鎖にメチル基が存在し、その占める空間が大きく、「軟らかい結合」であるため、分子間引力作用が妨げられて、融点を低めているものと考えられる。HMDS 系よりシロキサン結合の多い HMTS 系、Ph-HMTS 系は、HMDS 系よりさらに 20~30℃ 融点が低くなっている。合成したポリウレタンの対数粘度は DEG 系のものを除き一般に低い。

3.2 ポリウレタンの IR

重付加物は、いずれも、3300 cm⁻¹ に NH 伸縮、1700~1720 cm⁻¹ に C=O 伸縮 (アミド I 吸収帯)、1520 cm⁻¹ に NH 変角 +CN 伸縮 (アミド II 吸収帯)、1290 cm⁻¹、1220 cm⁻¹ に C-O 伸縮のウレタン結合に特徴的な吸収帯があり、-NCO 特異の 2280 cm⁻¹ 付近の吸収帯はない。またアルコールの 3300 cm⁻¹ 付近の OH 伸縮、1010 cm⁻¹ 付近の C-O 伸縮の吸収が消失している。この他に HMDS 系のものは、1260 cm⁻¹ に Si-CH₃ の CH 変角、1050 cm⁻¹ の Si-O-Si 伸縮、840 cm⁻¹、800 cm⁻¹ に Si-C 伸縮の強い吸収帯¹³⁾がみられ、シロキサン結合を主鎖に含むことが確認された。HMTS 系は HMDS 系とほとんど差異がなく、また Ph-HMTS 系はフェニル基を含むシロキサン単位 -Si(C₆H₅)₂-O- による 510 cm⁻¹ の吸収と、Si-C₆-H₅ にみられる 1430 cm⁻¹ と 1130 cm⁻¹ の吸収¹³⁾が異なっているだけである。一例として、HMDS-TDI の IR を図 1 に示した。またポリウレタンの確認のために、*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒドによる呈色反応を行ったが、これも陽性であった。

3.3 ポリウレタンの溶解性

合成したポリウレタンのうち、HMDS、DEG 系のものについて溶解性を表 6 に示した。いずれのポリウレタンも、*N,N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、濃硫酸に可溶で、ギ酸、*p*-キシレンには不溶であった。一般に HMDS 系がわずかに

表 6 ポリウレタンの溶解性

ポリウレタン	<i>N,N</i> -ジメチルホルムアミド	ジメチルスルホキシド	<i>m</i> -クレゾール	85% ギ酸	濃硫酸	クロロベンゼン	シクロヘキサン	クロホルム	<i>p</i> -キシレン
HMDS-TDI	5	5	4	3	5	5	4	5	1
" -MDI	5	5	4	1	5	5	4	5	1
" -HMDI	5	4	4	4	5	0	1	1	1
" - <i>m</i> -PDI	5	5	5	3	5	4	5	5	1
" -NDI	2	2	2	2	5	1	2	2	1
DEG-TDI	5	5	5	5	5	1	4	1	1
" -MDI	5	5	5	1	5	0	4	0	0

0: 不溶, 1: 膨潤または熱時融解, 2: 熱時一部可溶, 3: 熱時可溶しかし冷時に析出, 4: 熱時可溶しかも冷時に析出せず, 5: 冷時可溶¹⁴⁾。

図 1 HMDS-TDI ポリウレタンの赤外線吸収スペクトル (KBr 錠剤)

溶解性がよく、クロルベンゼン、クロロホルム、シクロヘキサノンに可溶なものもある。HMTS、Ph-HMTS 系は HMDS 系と同様な溶解性を示した。

3.4 ポリウレタンの熱分析

合成したポリウレタンの示差熱曲線、熱分解曲線の一例を図 2 に示した。いずれのポリウレタンも、280~323℃ 付近より急激な分解が起こり、吸熱ピークを示し、さらに 350~450℃ の間にも吸熱ピークを示す。図 2 で、ケイ素系、炭素系ポリウレタンの熱安定性を比較すると、DEG 系の方が対数粘度が大きいために、幾分高温で分解が始まっているが、示差熱曲線をみると、両者とも 280~320℃ 付近に大きな吸熱ピークを示している。一般に炭素系ポリウレタンでは、主分解のさいに、まずウレタン結合が分解することが報告されている¹⁵⁾ので、ケイ素系のものも、分解の第一段階がウレタン結合の分解であることがわかった。しかし、

図 2 ポリウレタンの示差熱、熱分解曲線
—: HMDS-TDI ---: DEG-TDI

13) 熊田, 大河原, “有機ケイ素化学”, 槇書店(1959), p. 319.

14) R. G. Beaman, F. B. Cramer, *J. Polymer Sci.*, **21**, 223 (1956).

15) 例えば J. D. Ingham, N. S. Rapp, *J. Polymer Sci.*, **A**, **2**, 4941 (1964).

図 3 HMDS-ジイソシアナートポリウレタンの熱分解曲線

—: MDI, ---: *m*-PDI, ----: NDI
- · - ·: TDI, - - - -: HMDS

DEG 系が分解が始まると急激に分解するのに比べて, HMDS 系は分解がゆるやかである。これは Si-O-Si 結合の分解がないとすると, 構造単位の大きさの相違が, あらわれたものと考えられる。図 3 に HMDS と各種ジイソシアナートからの熱分解曲線を示した。ジイソシアナートが芳香族のものは, 脂肪族のものより熱安定性がよく, MDI のものが最も熱安定性がよい。他のジオールの場合も同様の傾向を示した。図 4 に TDI と各種ジオールからのポリウレタンの熱分解曲線を示した。ジオールにフェニル基を含む Ph-HMTS 系が最も熱安定性がよい。これはフェニル基がメチル基よりも酸素の影響を受けにくく, 分解されにくいとめと考えられる。HMDS 系よりもシロキサン結合の多い HMTS

図 4 TDI-ジオールポリウレタンの熱分解曲線

—: HMDS, ---: HMTS, ----: Ph-HMTS

系は, それほど熱安定性はよくなっておらず, まず第一にウレタン結合の分解が起こっていることがわかる。このような傾向は他のジイソシアナートの場合も同様であった。

以上の結果より, 定性的ではあるが, シリコンを主鎖に含むポリウレタンは, 炭素系のものと同じく, 第一にウレタン結合の分解が起こるが, 分解はゆるやかで, シロキサン結合の側鎖にフェニル基を含むと熱安定性がよくなることがわかった。

(昭和 42 年 4 月 2 日, 日本化学会第 20 年会一部発表)

終りに, 本研究にあたり, 試料を御提供いただいた信越化学工業株式会社, 保土谷化学工業株式会社に感謝致します。

N-メチル-*N*-カルボキシメチルジチオカーバメート基を含むポリ塩化ビニルの合成と性質^{*1,*2}

(昭和 43 年 8 月 26 日 受理)

仲 川 勤^{*3}・大河原 信^{*4}

少量の水を含むジメチルホルムアミド中, 40~60°C で, ポリ塩化ビニル (PVC) に *N*-メチル-*N*-カルボキシメチルジチオカルバミン酸ナトリウム (SDC) を反応させ約 10% の -S-CS-N(CH₃)CH₂COONa 基をもつポリマー (PSDC) を得た。臭化エチルと SDC との反応では, エチルメルカプタンを発生する他, ジチオカルボキシル基, カルボキシル基ともにエステル化された化合物が単離され, PSDC の正しいモデル化合物は得られなかった。PSDC が Ag⁺, Cu²⁺ と反応し, -S-CS-N(CH₃)CH₂COONa 基 1 mol に対し, それぞれ 2 g 当量の Ag, Cu を結合した錯体を形成することを推論した。PSDC フィルムは, 光照射, 金属イオン処理により不溶化し, 水に対する濡れが向上し, また気体透過性が減少する性質を示した。

1 緒 言

さきに著者は, *N*-メチルジチオカーバメート基を含むポリ塩化ビニル (以下 PVC と略記) を合成し, その性質の一つとして SH 基を経て, 金属塩添加により, キレート架橋を生ずるこ

とを明らかにした¹⁾。もし, カルボキシル基を有するジチオカーバメートを PVC に導入できれば, 金属塩あるいはキレート形成による不溶化も期待できる。さらにこのような PVC は, ジチオカーバメート基の性質である光不溶化もおこるであろうし, 親水性基の導入により水に対する濡れが増大し, 静電気がおこりにくくならうし, またそのフィルムの気体透過度の減少も付加されよう。これらの点で, PVC の化学的改質が期待される。

カルボキシル基を有するジチオカルバミン酸ナトリウムとして次のものを計画した。

1) 仲川 勤, 谷口靖彦, 大河原 信, 工化, 70, 2382(1967).

*1 この報文を「官能性高分子化合物の合成と反応に関する研究 (第 43 報)」とする。

*2 前報 (第 42 報), 秋山雅安, 成田光章, 大河原 信, *J. Polymer Sci.*, 投稿中。

*3 Tsutomu NAKAGAWA 工業技術院産業工芸試験所: 東京都大田区下丸子。

*4 Makoto OKAWARA 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。