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, - · - ·: HMDI

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。

X が $-\text{CH}_2\text{COONa}$ はアミンとしてイミノジ酢酸から、H の場合はグリシン、 $-\text{CH}_3$ の場合はサルコシンから、二硫化炭素、カセイソーダと反応させて得た。しかし、イミノジ酢酸から合成したジチオカーバメートは水には易溶であるが、ジメチルホルムアミド（以下 DMF と略記）にまったく不溶性であり、グリシンからの誘導体は DMF にわずかに溶けるが、完全に溶かすには多量の水の共存が必要である。これは PVC との均一反応には適さず、事実ほとんど置換反応はおこらなかった。しかし、サルコシンから合成したジチオカルバミン酸ナトリウム (*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、以下 SDC と略記) は、水に易溶、DMF にも徐々に溶解する。したがってこの研究には、*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 PVC (以下 PSDC と略記) の合成と、得られた PSDC の二、三の性質について検討した結果を報告する。

2 結果と考察

2.1 PSDC およびモデル化合物の合成

2.1.1 SDC の合成 サルコシンを当量のカセイソーダを含む水溶液に溶かし、別に調製した二硫化炭素、カセイソーダの混合溶液中に滴下し反応させ、淡黄緑色の潮解性の固体を得た。この化合物の赤外吸収スペクトルを図 1 に示した。その吸収スペクトルの帰属はこれまでに明らかにされている各種のジチオカーバメート、およびカルボン酸のナトリウム塩の吸収スペクトルの帰属より次のように判定した。

3300 cm^{-1}	 ν_{OH}
1600 cm^{-1}	 $\nu_{\text{C=O}}$
1480 cm^{-1}	 $\nu_{\text{C-N}}(\text{N-C(=S)})$
1380 cm^{-1}	 $\nu_{\text{C-N}}(\text{C-N(-C=S)})$, $\nu_{\text{COO-}}$
1200 cm^{-1}	 $\nu_{\text{C=S}}$
990 cm^{-1}	 $\nu_{\text{C-S}}$

またこの固体の紫外吸収スペクトルはジチオカーバメート基に特有の S 共役、N 共役にもとづく 257 $\text{m}\mu$ 、287 $\text{m}\mu$ に吸収を示す²⁾。したがって SDC の合成は一般のジチオカーバメートの合成と同様次の (1) の反応によるものであるが、Cook ら³⁾ がアルカリ溶媒中でグリシンのアミドと二硫化炭素の反応から 2-チオ-5-チアゾリドンを得ているから、SDC のできる段階で、(2)、(3) のように、(I) または (II) の生じるおそれがある。

図 1 SDC の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

しかし、生成物が水溶性であり、潮解性が著しいこと、グリシンから誘導したジチオカーバメートは DMF に難溶性を示すことから、(2)、(3) の副反応はおこっていないと推定できる。ナトリウムカルボキシレート基を含むジチオカーバメートが有機溶媒に難溶性であることは知られている⁴⁾。

2.1.2 PSDC の合成 前報で報告した PVC と NaS-CS-NHCH_3 との反応に準じておこなった。PVC を DMF に溶解し、SDC を少量の水に溶かしたのち、DMF を加え完溶し、この両液を合わせて所定の条件で反応させた。反応後、反応液をメタノール、水、メタノール-水の混合溶媒中に滴下してもポリマーは析出せず、親水性基が導入されたことを示唆している。食塩水中に滴下してポリマーを沈殿させ、十分洗浄、乾燥後窒素含量を定量し、反応率を求めた。結果を表 1 に示した。

表 1 PSDC の合成

PVC g (M)	SDC g (M) ^{a)}	DMF (ml) ^{b)}	反応 温度 (°C)	反応 時間 (hr)	N (%)	反応 率 (%)	備 考
(1) 反応時間の影響							
2.0(0.032)	2.0(0.007)	60	50	2	1.29	6.8	
"	"	"	"	4	1.90	10.7	
"	"	"	"	5	2.05	11.8	
"	"	"	"	6	—	—	完全ゲル化
(2) 反応温度の影響							
2.0(0.032)	2.0(0.007)	60	40	5	1.33	7.0	
"	"	"	50	5	2.05	11.8	
"	"	"	60	5	—	—	完全ゲル化
(3) SDC/PVC (モル比) の影響							
2.0(0.032)	2.0(0.007)	90	50	5	1.94	11.0	液泥状
"	4.0(0.014)	"	"	"	2.58	16.0	"
"	6.0(0.021)	"	"	"	2.66	16.7	"
a) 実験の部に記したように新たに合成した SDC の S 分析より純度を計算した結果 70.1% であった。SDC のモル数 (M) はこの値から換算した実効値である。							
b) 本実験には水を用いず、長時間を要して SDC を DMF に完溶させたものを用いた。							

PSD を DMF に再溶解し、5% 塩酸中に滴下してポリマーを回収し Na 塩が酸性になったものを得た。これを PSDC-H と略記する。PSDC、PSDC-H ともに淡黄色の粉末で、代表的な試料の溶解性を表 2 に示し、赤外吸収スペクトルを図 2 に示した。

PSDC では 1480 cm^{-1} に N-C=S にもとづく $\nu_{\text{C-N}}$ の吸収、1620 cm^{-1} にカルボン酸ナトリウムに特有の $\nu_{\text{C=O}}$ の吸収があり、PSDC-H は 1740 cm^{-1} にカルボン酸の $\nu_{\text{C=O}}$ の吸収が認められ、はじめの反応によって $-\text{S-CS-N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COONa}$ の導入は明らかである。窒素分析から置換率 9.6% の PSDC について塩素分析を行なって 40.66% を得た。これより、置換率を計算すると

*5 SDC は結晶水をもっている疑いがある。

4) G. D. Thoru, R. A. Ludwig, "The Dithiocarbamates and Related Compounds", Elsevier Publishing Company (1962), p. 36.

2) 大河原 信, 中井 武, 森下紘一, 井本英二, 工化, 67, 2108 (1964).

3) A. H. Cook, I. Heibron, A. L. Lery, J. Chem. Soc., 1948, 201.