リビングオリゴ α -メチルスチレンとエピクロロヒドリンの反応^{*1}

(昭和 43 年 10 月 16 日 受理)

川 田 力・土 田 英 俊・篠 原 功^{*2}

1 緒 言

リビング鎖の活性末端と親電子試薬の反応はよく知られている。

著者らは、 α, ω -二官能性オリゴマーを得る目的で、Na 開始によるリビングオリゴ α -メチルスチレンとエピクロロヒドリンとの反応を試みた。同じ反応系

でエポキシ環が開いて結合にあずかり、側鎖に水酸基を有するブロックポリマーが生成するという報告もあるが¹⁾、条件によってはエポキシ基を開環させることなく鎖端に導入できることを見出した。

2 実 験

テトラヒドロフラン (THF)、 α -メチルスチレン (MS)、エピクロロヒドリン (EPC) はいずれも脱水に留意し、常法にしたがい精製した。

リビングオリゴ MS の生成はナトリウム鏡開始による Wenger²⁾ の方法に準じて行なった。リビング MS の四量体は MS の THF 溶液をナトリウム鏡上室温で 1 時間かきまぜ、溶液をナトリウム鏡から分離してさらに -78°C で 1 時間かきまぜて調製した。メタノールで停止させて得られた生成物は (収率 89.7%) 無色透明、室温で高粘稠な物質であり、元素分析 (C% 実測値 91.09, 計算値 91.08, H% 実測値 8.49, 計算値 8.92) および VPO 法³⁾ による分子量測定の結果 (実測値 470, 計算値 474.7) からリビング MS 四量体の生成を確認した。

-78°C でかきまぜながらリビングオリゴ MS 溶液にブレイカブルシールを破って過剰の EPC を加えると、ただちにカルボアニオンの赤色が消失し黄色透明な溶液が得られる。生成物はメタノールで 2 回再沈させ、別後ベンゼンに溶解して凍結乾燥し、続いて 70°C で 48 時間真空乾燥した。リビング MS 四量体との反応生成物は、まず THF を除去しベンゼンで溶解してそのまま凍結乾燥したあと、 70°C で 48 時間真空乾燥した。

3 結果と考察

リビングオリゴ MS と EPC との反応条件、反応生成物の分子量、溶液粘度、軟化点、グリシジル基導入率などを表 1 に示す。

表 1 リビングオリゴ MS と EPC との反応結果

試料番号	MS (g)	EPC (g)	収率 (%)	性 状	分子量 $\times 10^{-3}$	分子量増加	溶液粘度 [η] ^{30°C} トルエン	軟化点 (°C)	エポキシ基数/分子
EP 1	4.427	2.01	90.3	淡黄色ガラス状	0.611	1.04	0.0225	46~49	1.60
EP 2	{ 5.311	1.50	{ 96.1	白色粉末	3.51	{ 0.92	0.0670	157~161	1.60
H 2 ^{a)}		—		"	3.81		0.0614	142~148	—
EP 3		2.00		"	55.0		0.314	190~200	—
EP 4	4.998	1.91	95.1	"	2.80	—	0.0551	147~152	1.93
EP 5	5.121	2.11	91.5	"	3.39	—	0.0558	153~162	2.00

a) メタノールで停止。

表 1 において、EP 1 はリビング MS 四量体と EPC との反応生成物 EP 2 以下はリビングオリゴ MS との反応生成物である。

リビングオリゴ MS の末端カルボアニオンと EPC との反応は、(1) 式に示したグリシジル基導入反応以外に、(2) 式にもとづく水酸基を側鎖に有するブロックポリマーの生成も考えられる。例えば、EPC 中にリビング MS 四量体をスチリルアニオンの赤色が消失しなくなるまで滴下する方法では、(2) 式の構造を有するブロックポリマーが得られている¹⁾。

図 1 リビングオリゴ α -メチルスチレンとエピクロロヒドリンとの反応生成物の赤外吸収スペクトル
A: α -メチルスチレン四量体, B: 試料 EP 1, KBr 錠剤法で測定

図 1 に EP 1 の赤外吸収スペクトルを示したが、1255, 880, 820 cm^{-1} にエポキシドの特性吸収が認められる。塩酸でエポキシ

*1 本報を「オリゴマーに関する研究 (第 26 報)」とする。前報, 工化, 72, 765 (1969)。

*2 Tsutomu KAWATA, Eishun TSUCHIDA, Isao SHINOHARA 早稲田大学理工学部高分子化学研究室: 東京都新宿区西大久保 4 丁目。

1) 岩倉義男, 戸田不二男, 勝木敏一, 渡辺秀夫, 日本化学会第 20 年会要旨, 20, (N) 150 (1967)。

2) F. Wenger, *Makromol. Chem.*, 37, 143 (1960)。

3) 篠原 功, 土田英俊, 川田 力, 早大理工研報告, 26, 52 (1964)。

シリリングを開環させ、過剰の塩酸をナトリウムメチラートで滴定してグリシジル基を定量したが、表1に示したように1分子当たり1.6~2.0個導入されている。もし、(2)式の反応が生起すれば、生成物の分子量増加が認められなければならない。しかし、EP1の分子量測定結果は表1に示したように(1)式の構造*3と一致する。また、同一リビングオリゴマー溶液を2分し、それぞれ

EPC (S. No. EP 2) とメタノールで停止させて得た生成物 (S. No. H 2) の分子量を比較した結果、ほぼ同一の分子量である。したがって、本実験条件下でのリビングオリゴ α -メチルスチレンと EPC との反応では(1)式により連鎖の両末端にグリシジル基を有するオリゴ α -メチルスチレンが生成しているものと考えられる。

(昭和42年5月28日、高分子学会第16年会(東京)講演)

*3 α -メチルスチレン四量体の両末端にグリシジル基を有する場合の式量 586.9.

昭和44年3月5日発行 [定価 400円(送料30円)]

発行兼編集人 101 東京都千代田区神田駿河台1-5 岩城広吉
印刷人 162 東京都新宿区市ケ谷本村町27 岩永吉光
印刷所 162 東京都新宿区市ケ谷本村町27 新日本印刷株式会社

発行所 101 東京都千代田区神田駿河台1丁目5番地

社団法人 日本化学会

電話 東京 (292) 6161(代)
振替貯金口座 東京 6058番

© 1969 The Chemical Society of Japan

落丁、乱丁がありましたときはお早目にお申し出ください。お取りかえいたします。