

芳香族アルデヒドとケテンとのカチオン共重合反応

Cationic Copolymerization of Aromatic Aldehyde with Ketene

浅 原 照 三・有 田 喜 一
Teruzo ASAHARA and Yoshikazu ARITA

1. 緒 言

従来脂肪族ポリエステルは、Carothers 以来縮重合合により多数の研究が行なわれているが、一般に融点が低く、加水分解されやすいため実用化されず、主鎖に芳香核を含むポリエステルの型で発展してきた。ところが最近適当な置換基を有する α -オキシ酸¹⁾および β -オキシ酸²⁾系ポリエステルがすぐれた性質を有することが見いだされたが、これらは縮重合合の形式では合成困難なため、環状エステルの開環重合^{1),2)}やケテンとカルボニル化合物との共重合反応³⁾の形式で報告されている。

そこで、著者らは、ケテンとカルボニル化合物との共重合反応の一環として、ケテン (I) とベンズアルデヒド (II) とのカチオン共重合反応をいろいろの条件下で検討した結果、得られた重合体は (I) と (II) との 1 : 1 交互共重合体が主であると推定した。

2. 実験方法

一般に純粋なケテンは、ジケテンを熱分解⁴⁾することにより容易に得られるので、本実験では反応管に石英管を用いて減圧度 720 mmHg, 分解温度 650°C でジケテンを熱分解し、得られたケテンを直ちに反応に使用した。表 1 の No. 1 ~ 4 により明らかなように I/II のモル比は 1.7 が最適条件であることを確認したので、以下の実験においてはモル比 1.7 で反応を行なった。反応方法は図 1 の反応装置を使用し、次の (a), (b) 2 方法で行なった。

(a) : 規定量の触媒を 70 ml の溶媒に溶かし、この溶液をあらかじめ反応容器に入れておき、所定の温度に保ちながら I と II をモル比 1.7 の割合で 30 分間反応系に仕込み、反応を終了する。II は全部で 0.25 モルである。

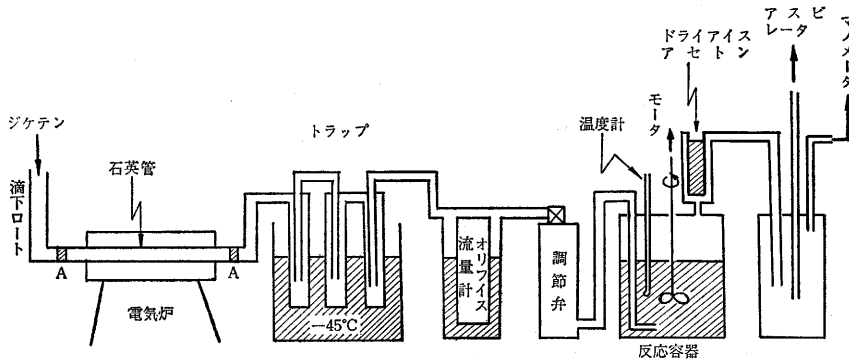
(b) : 規定量の触媒を 70 ml の溶媒と 0.25 モルの II に溶かし、この溶液をあらかじめ反応容器に入れておき、I を 30 分間で 0.425 モル吹き込み反応を終了する。各反応とも反応終了と同時に 50% NaOH 水溶液 2 ml を添加して反応を停止し、希塩酸、純水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒と未反応の II を減圧下で留去する。残渣をエーテルまたはクロロホルムに溶解し、10 倍量の石油エーテル中に注ぎ、析出した重合体を同様の操作を繰り返して精製し、室温下で減圧乾燥して試料とした。

表 1 反応条件と生成物

No.	反 応 条 件						結 果		
	方法	(I/II) モル比	溶 媒	触 媒	触媒濃度 mol %	温度 °C	重合率 %	融 点 °C	平 均 分子量 (V. P. O)
1	(b)	1.0	エーテル	ZnCl ₂	2.9	0	5.0	73~90	663
2	"	1.7	"	"	"	"	58.8	78~94	768
3	"	2.0	"	"	"	"	24.6	74~90	601
4	"	I だけの反応	"	"	"	"	微量の油状物		
5	"	1.7	アセトン	"	"	"	24.5	73~87	517
6	"	"	トルエン	"	"	"	trace	—	—
7	"	"	塩化メチレン	"	"	"	3.9	38~50	418
8	(a)	"	アセトン	"	"	"	53.1	100	1230
9	"	"	エーテル	"	"	"	32.0	90~100	702
10	"	"	塩化メチレン	"	"	"	0.5	44~49	393
11	"	"	トルエン	"	"	"	5.3	49~52	603

3. 結果と考察

1) 反応方法および溶媒効果: (a), (b) 2 方法についてアセトン、エーテル、トルエンおよび



A: シリコーンゴム栓 他の接続部は塩ビ管

図 1 反 応 装 置

研 究 速 報

表 2 反応条件と生成物

No.	反 応 条 件					結 果			
	方 法	(I/II) モル比	溶 媒	触 媒	触媒濃度 mol %	温 度 C°	重 合 率 %	融 点 C°	平 均 分 子 量 (V. P. O)
12	(b)	1.7	エーテル	ZnCl ₂	2.9	0	58.8	78~94	768
13	"	"	"	BF ₃ ·Et ₂ O	"	"	23.4	48~56	573
14	"	"	"	AlCl ₃	"	"	17.8	59~67	798
15	"	"	"	SnCl ₄	"	"	4.2	83~88	690
16	"	"	"	TiCl ₄	"	"	1.2	53~57	874
17	"	"	"	ZnCl ₂	1.5	"	31.0	76~82	698
18	"	"	"	"	5.9	"	32.4	71~76	1231
19	"	"	"	"	8.8	"	26.7	65~70	964
20	"	"	"	"	11.8	"	22.2	73~77	1088
21	"	"	"	"	2.9	-40	4.0	63~68	644
22	"	"	"	"	"	-20	2.7	50~65	439
23	"	"	"	"	"	+20	2.6	59~68	761

塩化メチレンの各溶媒を用いた結果を表1のNo.5~11に示した。重合体の性状は大差なく、いずれも淡黄色の粉末であった。(a)ではアセトン、(b)ではエーテルが溶媒としてすぐれているが、反応方法としては(a)が非常に困難な操作を伴うため以下の実験では反応方法は(b)によって行なった。

2) 触媒効果: ZnCl₂, BF₃·Et₂O, AlCl₃, SnCl₄ および TiCl₄ の5種類の触媒を濃度2.9モル%で使用した結果を表2のNo.12~16に示した。重合体はいずれも石油エーテル不溶の淡黄色ないし茶色の粉末であった。融点はかなりばらついているが、分子量は各重合体で大差はなかった。触媒としては ZnCl₂>BF₃·Et₂O>AlCl₃>SnCl₄>TiCl₄ の順に有効であった。

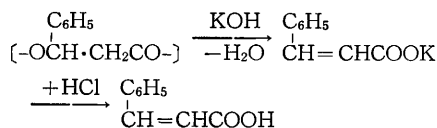
3) 触媒濃度: 触媒濃度は0.25モルのIIに対するモル%で表示しているが、触媒としてZnCl₂を1.5~11.8モル%まで変化させてその影響を検討し、結果を表2のNo.12および17~20に示した。重合体はいずれも淡黄

色の粉末であり融点は大差がなかったが、重合率は2.9モル%のとき最高であり、分子量は触媒とともに増加する傾向を示した。

4) 反応温度: 触媒としてZnCl₂2.9モル%を用い、反応温度を-40~+20°Cまで変化させてその影響を検討し、結果を表2のNo.12および21~23に示した。重合体は淡黄色の粉末であるが、反応温度0°C以外では重合率は非常に悪く、この反応が0°C以外ではあまり活発でないと考えられる。

5) 重合体の構造: 重合体の赤外吸収スペクトル(図2)を検討したところ、1740cm⁻¹のν_{C=O}および1060~1200cm⁻¹にわたるν_{CO-O}また1450~1500および690~760cm⁻¹

の芳香核の吸収から、重合体は芳香核を有するポリエステル構造であると推定した。重合体を0.5N-KOH-ベンジルアルコール溶液を用いて、130°Cで3時間ケン化分解し、溶液を塩酸性にしてケイ皮酸を得、ケン化後の滴定結果はこの重合体がIとIIとの1:1交互共重合体であるとして求めた計算値とほぼ一致したので、この重合体は主としてIとIIとの1:1交互共重合体でポリエステル構造であると推定した。



また重合体のヨウ素価はほぼ0であるので、重合体中には二重結合は存在しないと考えられる。粉末法によるX線回折の結果、この重合体は無定形であった。

6) 重合機構: 以上の結果を総合すると、この重合反応は一応途中に、たとえばβ-フェニルβ-プロピオラクトンのような、中間体を経て進むものと考えられるが、詳細は現在のところ明らかではない。

(1967年6月21日受理)

文 献

- 1) J. Kleine, H. H. Kleine, Makromol. Chem., 30, 23 (1959).
- 2) R. J. W. Reynolds, E. J. Vickers, B. P. 766, 347 (1957).
- 3) G. Natta, et al., J. Am. Chem. Soc., 82, 5511 (1960).
- 4) A. B. Boese, Jr., Ind. Eng. Chem., 32, 16 (1940).

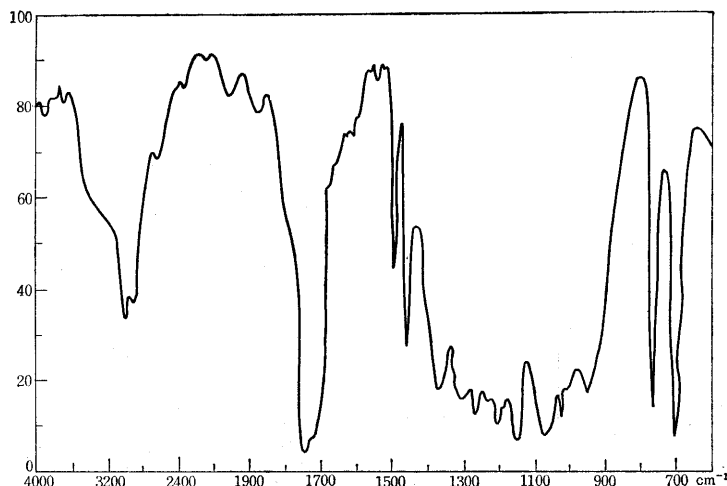


図 2 重合体の赤外吸収スペクトル (KBr 法)