

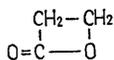
β-プロピオラクトンの重合

浅原照三・穂積志富

β-プロピオラクトンは、ケテンとホルムアルデヒドから容易に合成され、その著しい反応性を利用して、各種の物質が作られている。また、繊維などの改質や高分子への応用など、その利用は大きい。しかし、わが国では、アクリル酸の合成などに利用するほかは、ほとんどまだ未開発の状態である。β-プロピオラクトンの直接的利用として、われわれの研究室では、ポリβ-プロピオラクトンの研究を行ない、接着剤その他として、優秀な性状のものを発見した。以下に、われわれの研究も含めて、β-プロピオラクトンの高分子的問題について簡単な紹介をする。

最も簡単なβ-ラクトンであるβ-プロピオラクトンは右のような四員環構造を持っている。

この構造から容易に推定されるように、

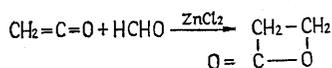


β-プロピオラクトンは著しい化学反応

性を持っており、種々の有機化合物あるいは無機化合物と容易に反応することはもちろん、それ自身単独で重合してポリマーを生成する。β-プロピオラクトンの重合に関してはいまだその歴史は新しくほとんど高分子学的な取扱いは受けていない。ここではホモポリマーを中心としてβ-プロピオラクトンの高分子に関する知見をわれわれの研究をも加えて紹介することにする。

1. はじめに

β-プロピオラクトンは1915年にJohansonによって発見され¹⁾、その著しい化学反応性が注目されたが、その合成の困難さのために、十分な研究はなされなかった。しかし、1944年にケテンとホルムアルデヒドからの製法²⁾が発見されるに至って、その多様な反応性について研究が開始された。これは次のようにフリーデルクラフツ形の適当な触媒の存在下に容易につくられる。



β-プロピオラクトンのホモポリマー（単独重合体）についてはGreshamら³⁾によって最初の研究がなされた。かれらは硫酸、塩化第二鉄などを触媒として、あるいは無触媒で反応を行なって最高融点84—86°Cのポリマーを得ている。これらはその融点が低く、機械的にもろいため実際の用途は開発されていない。ところでわれわれは適当なアルカリ触媒を使用することによって230—260°Cで液化するポリマーを得たり。これは半透明ないしは透明の弾力性のあるポリマーである。また種々の点でGreshamらのポリマーと異なった性質を示す。これは明らかにその構造の相異に基づくものであって1. 融点、2. X線回折、3. 氷点降下、元素分析、カルボキシル基の定量、4. 密度、5. 粘度、6. 赤外線吸収スペクトルなどからその違いが明らかにされた。

またβ-プロピオラクトンはその著しい化学反応性を利用してナイロン⁴⁾、木綿⁵⁾、羊毛⁶⁾、フェルトなどを、染着性、抗張力、引裂抵抗、親水性の増大、帯電性の減

少、耐候性、耐ガス褪色性の向上の目的で処理したり、デンブ⁷⁾の接着力の向上やゲル化の防止などにも応用されている。さらにアクリレート、メタアクリレート、フマレート、ビニルエステルなどのビニル系モノマーや、ポリオール、エチレン⁸⁾などとも共重合物を生成する。また多価アルコールやフェノール¹⁰⁾とも反応して樹脂をつくる。

ここでは特にホモポリマーに重点をおいて述べるが、β-プロピオラクトンの重合のメカニズムと生成物の構造はGreshamらの考えるような単純なものではなさそうである。

2. β-プロピオラクトンとそのホモポリマー

β-プロピオラクトンの物性：β-プロピオラクトンは常温で刺激臭のある無色透明な液体である。 d_{20}^{20} 1.490, n_D^{20} 1.4131, b_{P10} 51.0, b_{P60} 162.3, $m.p.$ -33.4, また双極子能率 3.8 ± 0.1 D, 液体の燃熱 349 ± 7 kcal/mole である。

β-プロピオラクトンのホモポリマー：β-プロピオラクトンの重合には1. 無触媒、2. 酸触媒、3. フリーデルクラフツ触媒、4. アルカリ触媒、5. 光化学的重合がある。1, 2 および、3はGreshamらが発表した例であり5はLinnellとNoyesらの研究¹¹⁾、そしてわれわれは4の反応に注目した。

a) 無触媒における重合 300g (4.16モル)のβ-プロピオラクトンを攪拌しながら130—150°Cで5時間加熱すると次第に粘稠になり、冷却後部分的に固まってはいるが粘稠な油状の生成物(300g)を得た。このものを100°Cに真空の下で加熱しても蒸留物は生じない。

b) 酸触媒による重合 β-プロピオラクトンを40g滴下ロートに入れ、約0.15mlの濃硫酸の入ったフラスコに45分を要して滴下する。その間攪拌を行ない浴温を50—70°Cに保つ。滴下時には白煙を生じるほどの激しい発熱反応を起こしたが、次第にその激しさはなくなって、滴下終了の頃にはまったく見かけの変化はなくなった。滴下終了後さらに75分間次第に温度を上昇させ100°Cに至る温度で反応させた。生成物はきわめて粘稠な黄色のあめ状のものであった。これに100mlのアセトンを加え、還流させながら加熱溶解し、これを600mlの水に注加して白色沈殿を生じた。水で洗

浄, ろ過, 乾燥して白色粉末を得た. この約 0.1 g をとり 10 ml のベンジルアルコールに溶解し, 同量のクロロホルムを加えて 20 ml にしたものを 0.1 N の水酸化カリウムのベンジルアルコール溶液で滴定して分子量 1200 の重合物を得た. ただし, 後述するように 1 分子中にカルボキシル基を 1 個だけ持っている構造を仮定して計算したものである. すなわち, 求める分子量を M, 水酸化カリウムの規定濃度を N, 採取ポリマー試料の重さを m (g), 滴定容量を v (ml), ブランクテストの容量を v₀ (ml) とすれば,

$$M = \frac{1000 m}{N (v - v_0)}$$

である.

融点は 73—4°C, フェノール: トリクロルフェノールの 10: 7 混合溶媒にとしたものの 30°C における極限粘度は 0.0967 である. 次にこのポリマーをさらにそのまま 5 mmHg の減圧下 100°C で 7 時間溶融反応させた. このものを蒸留したが留出物は得られなかった. 例のように精製して分子量 1240, 融点 68—73°C の白色ポリマーを得た. これによってもわかるように無触媒や硫酸触媒での反応はほとんど初期の段階で終結するものと考えられる.

酢酸も触媒作用を示すがその作用は弱く無触媒の時とそれ程相異はない. 塩化水素なども弱い触媒作用を示す.

c) フリーデルクラフツ触媒による重合 ビーカー中に 25 g の β-プロピオラクトンを取り室温で痕跡の塩化第二鉄を加えると瞬間的に激しい爆発的発熱反応を起こして反応は終了した. 冷却後固体の生成物を得た. 通常の方法で精製することによって淡橙色のポリマーが得られた. 分子量 1300, 融点は 81—84°C である.

塩化第一錫および塩化第二錫によっても同様に爆発的な発熱反応が起こる. 0°C 以下ではこれら触媒を加えても爆発的反応は起こらないが, たとえば塩化第二鉄では 5°C 前後で, 塩化第一錫では 40°C 前後で突然爆発反応をする. 一種の臨界温度と考えられる. これら生成物は精製前には触媒によって種々の芳香を持っている. たとえば塩化第二鉄によるものは強い梅のエッセンスのような香りを持っている.

d) アルカリ触媒による重合 特殊処理した水酸化ナトリウムを加え常温で反応後加熱すると半透明, 無定形のポリマーが得られる. ガラスや金属に対して強い接着力を示す. アセトンには溶解しない. トリクロルフェノール・フェノールの混合溶媒に溶解する (詳細は後日発表す).

e) 光化学的反應 Linnell と Noyes は β-プロピオラクトンに 2537 Å の光を照射するとポリマーが生成し, 同時にごく少量ではあるが CO, CO₂, C₂H₄ および CH₃CHO を発生することを認めた. ポリマーの赤外線吸

収はエステルの特性を示すカルボニルを含んでいる.

触媒の例: 一般にフリーデルクラフツ触媒や強酸は爆発的発熱反応を起こし, アルカリや弱酸などはおだやかな反応を起こす. 前者としては塩化第二鉄, 塩化第二錫, 塩化第一錫, 硫酸など, 後者は水酸化ナトリウム, 水酸化カリウム, 水酸化リチウム, 水酸化バリウム, 塩化カルシウム, 塩化バリウム, 食塩, 酢酸などがある. 水酸化カルシウム, 水酸化アルミニウム, 水酸化ニッケル, 塩化第一銅, 塩化第二銅, 塩化第二水銀, 活性アルミナなどはまったく触媒作用を持っていない.

β-プロピオラクトンの重合物の分解反応¹²⁾: β-プロピオラクトンの線型重合物は減圧下に 200°C に加熱すればアクリル酸 CH₂=CH—COOH を生成する. 水が存在するとヒドロアクリル酸 HOCH₂CH₂COOH を生ずる. 同じようにアルコールによってヒドロアクリル酸のエステル HOCH₂CH₂COOR を生じ, アルキルアミンと反応してヒドロアクリル酸アミド HOCH₂CH₂CONR₂ を生成する.

β-プロピオラクトンのポリマーの分解はつぎのようにして起こる.

- 1) R{CH₂CH₂COO}nH → CH₂=CH—COOH
- 2) R{CH₂CH₂COO}nH + H₂O → HOCH₂CH₂COOH
- 3) R{CH₂CH₂COO}nH + ROH → HOCH₂CH₂COOR
- 4) R{CH₂CH₂COO}nH + R₂NH → HOCH₂CH₂CONR₂

3. β-プロピオラクトンの重合のメカニズムと生成物の構造の推定

β-プロピオラクトンが反応する際には当然まず開環しなければならないが, その際左に示すような構造の $\begin{matrix} 3 & 4 \\ \text{C} & - & \text{C} \\ | & & | \\ \text{O} & - & \text{C} = \text{O} \\ | & & | \\ 2 & & 1 \end{matrix}$ の結合が切れれば…—CH₂—CH₂CO OH のような β-プロピオン酸誘導体が生じ, 1—2 の結合が切れれば HOCH₂CH₂CO— のヒドロアクリル酸誘導体が生ずるはずである. いずれにしても 2 の酸素の孤立電子対がアタックされ, ついで 1—2 あるいは 2—3 の結合が切れるものと考えられる.

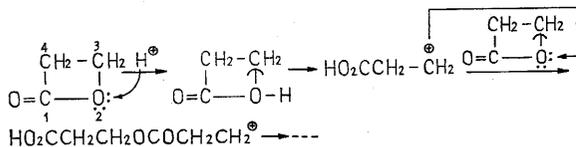
a) 無触媒・酸触媒・フリーデルクラフツ触媒の場合の反応のメカニズムと生成物の構造

この場合の生成物はその融点の低さ, X線回折図形, 結晶性, 元素分析, 末端基定量, 粘度, 外観などから線型のポリエステルであると考えてよい. すなわち

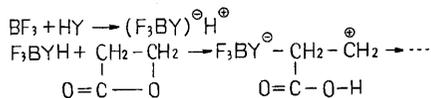
R{CH₂CH₂COO}nH の構造を持つ. ただし, R はビニル基 CH₂=CH— あるいは水酸基 HO— である.

この反応は無触媒の場合はその中に少量存在するプロトンが, また酸触媒ではもちろんそれ自身のプロトンが反応を開始させる. すなわち, プロトンが 2 の酸素の電子対を攻撃して, その結果 2—3 の結合が切れ, 3 の炭

素はカルボニウムイオンの性質を帯びる。このカルボニウムイオンはさらに別の β-プロピオラク톤の2の酸素をアタックして同じように開環して反応はくり返されてゆく。

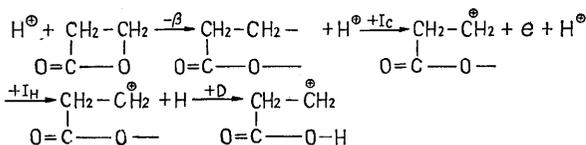


フリーデルクラフツ触媒ではたとえば次のようにしてすすむ。



以下は酸触媒の場合と同じようにして進行する。

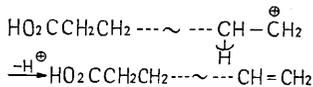
この開始反応段階は触媒の酸の強さおよびモノマーのプロトン親和力に依存するものと考えられる。モノマーのプロトン親和力Pは次のような成分にわけられよう。



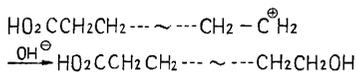
ただし、I_H は水素原子のイオン化ポテンシャル、β は開環のエネルギー、D は酸素と水素の結合力、I_c は水素のモノマーへの付加によるラジカルのイオン化ポテンシャルである。この場合 β-プロピオラク톤のプロトン親和力は一定であるから反応は種々の酸の強さにのみ依存する（ただし同じ条件の下で）と考えられる。

次にこれらの停止反応はともに次のように終結するものと考えられよう。

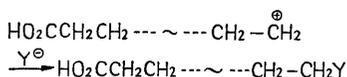
(i) 末端のビニル基生成



(ii) 水酸基末端の生成



(iii) アニオンとの反応



ただし Y[⊖] は触媒などのアニオンである。

ところで R((CH₂)_mCOO)_mH のような脂肪酸のポリエステルは融点はけって 90°C を越えることなく（ただし m=1 なるポリグリコリドのみ例外であるが、こ

れはその構造から説明される）、また必ず X線回折図形で結晶性を与える。また重合度の高いものは紡糸性を持っている。しかるにアルカリ、たとえばわれわれが水酸化ナトリウムで処理したポリマーは 230°C に至るまで融解しない半透明ないしは透明な無定形物である。繊維の形成能はない。しかし弾力性を持ち、強力な接着力を持つ。このような性質は線型ポリエステル構造ではまったくその説明をつけることができない。この反応のメカニズムと生成物の構造に関しては現在のところまったく推論の域を出ない。しかし、末端のビニル結合か、あるいは活性メチレン基が反応に関与して枝の出たポリマーを作るのではないかと考えられる。硫酸触媒によって生成したポリマーを 100°C で NaOH の存在で加熱すると沈殿を生ずる。単にポリマーのナトリウム塩ができたための沈殿とは考えられない。

われわれはこれら反応のメカニズムと生成物の構造および物性についてさらに追求を進めている。

β-プロピオラク톤の重合生成物

重合物 性質	無触媒, 酸触媒 フリーデルクラフツ触媒	アルカリ触媒
結晶性 (X線による)	結晶性 (白色不透明)	a. 無定形 (半透明 ~ 透明) b. 結晶性 (白色不透明)
融点 (あるいはそれに準ずるもの)	低い	a. 高い b. 低い
密度 (30°C)	←ほとんど同じ→	
アセトンに対する溶解性	溶	a. 不溶 b. 溶
極限粘度	小	a. 大 b. 小
弾力性	もろくてやわらかい	a. 弾力的 d. もろいがかたい

4. β-プロピオラク톤の高分子への応用例

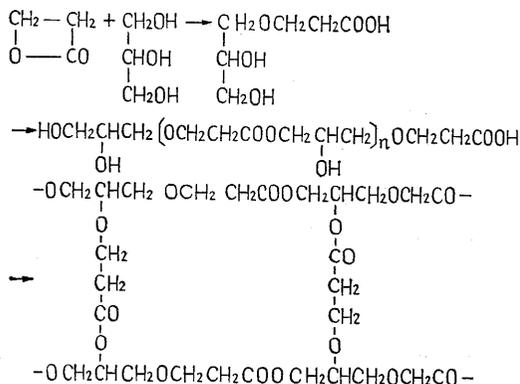
木綿、羊毛、ナイロンなどを β-プロピオラク톤で処理すると種々の物理的および化学的性質が向上する。木綿やレーヨンなどは酸性あるいは塩基性の触媒の存在下溶剤中で反応させる。ナイロンなどのポリアミド繊維は β-プロピオラク톤の溶液で処理する。澱粉などはこれをエステル化あるいはエーテル化することによって接着力の向上やゲル化の防止を行なうことができる。

Jones らの羊毛処理⁷⁾について簡単に述べよう。処理された羊毛は未処理のものにくらべて軟らかく白く、光沢を持っており、フェルティングの性質が向上している。引裂抵抗や抗張力の大きいフェルトを得ることができる。β-プロピオラク톤による羊毛処理のメカニズムをかれらは次のような観点から検討している。a. 処理した羊毛のアミノ酸の分析、b. 処理した羊毛の酸との

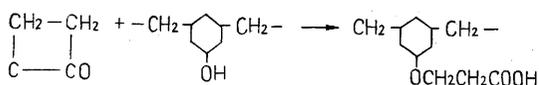
結合性, c. アセチル化およびメチル化した羊毛の処理, d. 処理した羊毛のアルカリに対する溶解性, e. 処理した羊毛のアセトンによる抽出, f. 処理した羊毛の吸湿性, g. 処理した羊毛の抗張力. 羊毛と β -プロピオラクトンとの反応は β -プロピオラクトンを有機溶媒にかした状態でも, あるいはまた蒸気の状態でも行なうことができる. 前もって羊毛を膨潤させておくことがこの処理の程度を左右する因子となる. 羊毛と β -プロピオラクトンとの反応は β -プロピオラクトンが羊毛中のヒスチジン, メチオニン, シスチン, リジンやグルタミン酸, セリン, スレオニンなどと反応することによるものと考えられる.

次に不飽和のモノマー, たとえばアクリレート, α -メタクリレート, フマレート, マリエート, ビニルエステル, アルキル・アルケニル・ケテン, α -アシロキシ・アルケニル・ニトリル, アルケニル・ニトリル, 共軛系オレフィン不飽和炭化水素なども β -プロピオラクトンと共重合物¹³⁾を生成して, フィルムや押し出し成型に適当なポリマーを与える. またエチレンとも重合してワックスや紙加工用の樹脂となる.

β -プロピオラクトンは, グリセリンと一種のアルキド樹脂を生成するが, これをポリエチレンメラミン (ジエチレンあるいはトリエチレンメラミン) と反応させて接着剤, ワニス, 織物のスティフナーなどに使用する¹³⁾. これは, アルキド樹脂中のいまだエステル化していない OH 基の反応を利用したものである.



β -プロピオラクトンでフェノールを水酸化ナトリウム溶液中でホルマリンと縮合させたものを処理すると可塑剤, イオン交換樹脂, 成型に適した樹脂などが得られる.



ここで Caldwell など¹³⁾によるポリヒドロキシ化合物と β -プロピオラクトンとの重合について述べよう.

これは保護膜や織物に染色性を与えるのに都合がよ

い. 多価アルコール (I) を β -プロピオラクトン (II) (I 中の OH あたりに 0.1—1.5 モル) と 70—100°C で, できればジアルキルあるいは環状エーテル, または塩素化した炭化水素を溶媒として反応させる. 次に第 2 段階として, 溶媒を蒸留によって取り去り, 残った生成物を重量で 0.1—0.4% の強酸, たとえば H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 などを加えて加熱すると不溶, 不融の樹脂を生成する. Bz_2O_2 や Ac_2O_2 のような重合触媒を使ってよい. 第二段階では顔料, 充填剤, 成型剤, たとえばアルキド樹脂や乾性油を混入することができるし, アクリル, メタクリル, マレイック, フマリックの各エステルやニトリル, ビニルエステルも共重合できる. I としてはたとえばグリコール $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ やグリセリンの部分的エーテル, たとえばモノメチルエーテルやまた I の部分的エステル, たとえばソルビトール・モノメチルエーテル・ジアセテートなどがある.

このほか β -プロピオラクトンは種々の用途があるがそれについては省略する. (1962 年 2 月 1 日受理)

文 献

- 1) Johanson, Lunc, Univ. Ann. New Serv. 2, Vol. 12 No. 8 (1915).
- 2) F. E. Kung, U. S. P., 2, 356, 459; C.A., 39, 88(1945) H. G. Hagemeyer, Jr., Ind. Eng. Chem., 41, 765 (1949).
- 3) T. L. Gresham et al., J. Am. Chem. Soc., 70, 988, 1004 (1948).
- 4) 浅原照三・穂積志富・伴光敏, 未発表
- 5) Brit. P. 839, 891.
- 6) Anon., Chem. Eng., 144, may 1955; G. C. Dual, R. M. Reinhardt, and J. D. Reid, Textile Research J., 24, 738-47 (1954), Ibid., 25, 3303-3 (1955); Ibid., 26, 1-9 (1956); N. Gokal and J. K. Skelly, J. Soc. Dyers and Colourists, 75, 486 (1959); C.A., 27495 (1960).
- 7) P. D. Bartlett, and P. N. Rylancler J. Am. Chem. Soc., 73, 4373-4 (1951); C.A., 46, 9512; H. W. Jones, and H. P. Lundgren, Sextile Research J., 24, 738-47(1954); Ibid., 21, 629-34(1951); C.A., 45, 10597; U. S. P. 2, 517, 573 Aug. 9, (1950); C.A., 44, 4286; Rose, W. G., and Lungken, H. P., Textile Research J., 23, 930-6(1953); C.A., 48, 1693; U. S. P. 2, 672, 397 mar. 16, 1954; C.A., 48, 7910; U. S. P. 2, 717, 194; U. S. P. 2, 715, 592.
- 8) U. S. P. 2, 654, 736 Oct. 6, (1953); C.A., 48, 1040; U. S. P. 2, 660, 577 Nov. 24, (1953);
- 9) U. S. P. 2, 856, 376 (1958); C.A., 3781 (1959)
- 10) U. S. P. 2, 582, 704 (1952); U. S. P. 2, 692, 868; U. S. P. 2, 692, 865; U. S. P. 2, 449, 991; C.A., 1053 (1949)
- 11) Robert H. Linnell and W. Albert Noyes, Jr., J. Am. Chem. Soc., 72, 3863-5 (1950); C.A., 44, 4793.
- 12) U. S. P. 2, 526, 554 Oct. 17, (1950); C.A., 45, 2500; U. S. P. 2, 623, 070 Dec. 23, (1952);
- 13) U. S. P. 2, 455, 731 Dec. 7, (1948); C.A., 43, 2032; U. S. P. 2, 582, 704 (1952); C.A., 7365 (1952); U. S. P. 2, 487, 885 Nov. 15, (1949); C.A., 44, 4286.