

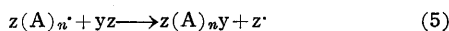
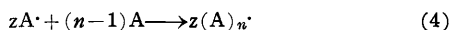
エチレンと四塩化炭素のテロメリゼーション

浅原 照三

テロメリゼーションと名付けられる新しい型の反応が1945年頃よりアメリカの du Pont 社の研究者を中心として開始された。さらに昨年度ソ連において新合成繊維 Enant (7-ナイロンに該当する) が出現するにおよんで、エチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションが世人の注目するところとなってきた。テロメリゼーションに関しては、すでに二、三の専門誌にも紹介したし、また昨年度本誌にも報告したが、記憶を新たにさせていただく意味で一応この反応の特長を概説し、つぎに筆者の研究室において実施している研究内容に触れることにする。

1. テロメリゼーション

オレフィン系の重合性モノマー A が、重合条件下において、ラジカルに分れやすい物質 yz と反応促進剤 R-R の存在下に反応すると、つぎに示されるような反応を生起する。



この反応がテロメリゼーション (telomerization) と呼ばれているもので、yz を telogen, A を taxogen, 生成物 (この場合の $z(A)_ny$) を telomer と呼んでいる。

結局この反応の特長は、反応条件を変えることによってある程度分子の長さを調節できること、および普通の重合物と異なり両末端にテロゲン yz が二分されて付いていることである。また重合度は普通 1 以上の整数と規定されているが、一般に 1~10 位で、そんなに高分子のものは生成しない。

この反応は Kharasch が詳しく研究した 1:1 付加生成反応を、高分子に関する Flory のラジカル重合反応に組合わせた内容を持っているもので、単なる二重結合に対する付加ではない。しかし 1:1 付加生成物は $n=1$ と考えられ、 $n>1$ の時と同じ機構によって形成されるから、テロメリゼーションを考察する上でも非常に重要である。

重合物に共重合物があるように、telomerization にも intertelomerization があり、また重合にラジカル重合、イオン重合があるように、この反応にもラジカル・テロメリゼーション、イオン・テロメリゼーションがある。いま問題にしているエチレンと四塩化炭素のテロメリゼ

ーションはラジカル・テロメリゼーション (一般にはテロメリゼーションと略称している) の範疇に属するものである。

さて上記の telogen (yz で表わした) としてはどのような化合物があるかを解説しよう。もちろん相手の taxogen の性質にもよるので、ここではエチレンを taxogen にした場合を考えてみる。

(1) 有機ハロゲン化合物

- a) $CCl_4, CHCl_3, CH_2Cl_2, CH_3Cl, CH_2Br_2, CH_3Br, CFCl_3, Cl_3C\cdot CCl_2$ などのような haloalkane
- b) $Cl_2C=CCl_2, CHCl=CCl_2$ のような haloalkene
- c) $ClCH_2COOH, ClCH_2COOCH_3, Cl_3C\cdot COOH, (ClCH_2CO)_2O, (Cl_3CCO)_2O$ などのような haloacid, ester およびその無水物
- d) $CCl_3\cdot COH, ClCH_2CH_2COH$ のような haloaldehyde
- e) $Cl_3CCH_2OH, BrCH_2CH_2OH$ のような haloalcohol
- f) $ClCH_2OCH_3, ClCH_2OCH_2Cl$ のような haloether
- g) $CH_3COCl, ClCH_2COCl$ のような acylhalide
- h) $C_6H_5SO_2Cl, CH_3SO_2Cl$ のような sulfonylhalide

(2) 無機ハロゲン化物

$HCl, SOCl_2, S_2Cl_2, SiCl_4$

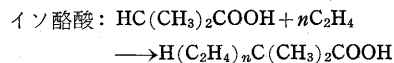
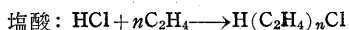
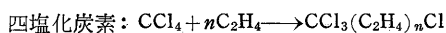
(3) 活性水素をもつ有機化合物

- a) トルエン, キシレンなどのアルキルベンゼン, ジオキソラン ($CH_2(OCH_3)_2$) のような化合物
- b) $CH_3COOH, C_3H_7COOH, HOOC(CH_2)_4COOH$ のようなカルボン酸
- c) アセトアルデヒド, ブチルアルデヒドのようなアルデヒド類
- d) エタノール, プロパノールのようなアルコール
- e) アセチレン

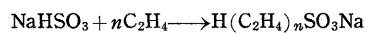
(4) 活性水素をもつ無機化合物

$NaHSO_3, NH_4HSO_3$ など。

以上 (1)~(4) に示した telogen がエチレンと反応した場合の例を紹介してみる。



亜硫酸水素ナトリウム:

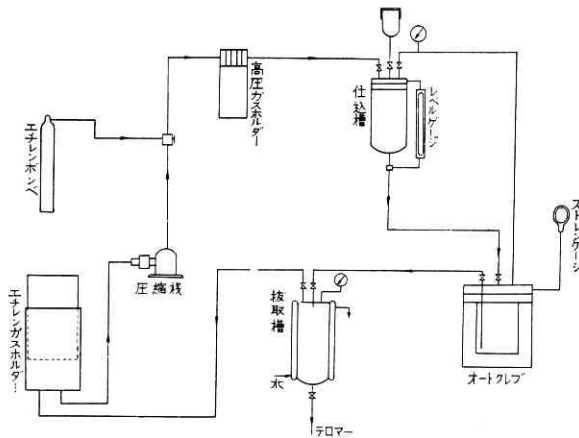


このように、エチレンを taxogen とした場合だけで

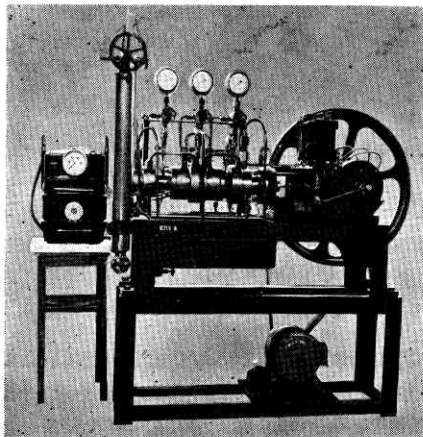
も、各種の有機中間体、合成ワックス、潤滑油、界面活性剤、殺虫剤等種々の有用な化合物が比較的簡単な工程で合成できることは興味深いことである。

ところで taxogen の方は、最初にも定義したようにオレフィン系の重合性モノマーであるから、エチレン以外にも当然多くの化合物が考えられる。塩化ビニル、酢酸ビニル、ブタジエン、スチレン、四フッ化エチレン、アクリロニトリル等、アセチレン化学、石油化学より誘導される各種の化合物が存在し、これらを上記の telogen と組み合わせると実に多くの反応が成立し、その生成物、誘導体も複雑多岐に渉ることになる。

筆者はこのうち、その telomer から誘導される化合物の重要性に着目し、エチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションおよびエチレンと一酸化炭素、四塩化炭素の反応について研究している。



第 1 図 半連続テロメリゼーションのフローシート



第 2 図 同上反应用コンプレッサー

リゼーションの反応装置を整備した。そのフローシートおよび装置の概要を第 1~4 図に示す。

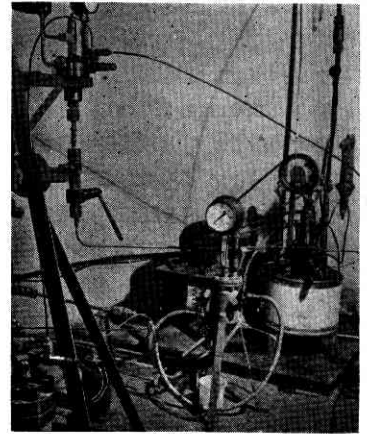
この半連続反応装置を用いてエチレンと四塩化炭素とのテロメリゼーションを行った。

2. 研究の概要

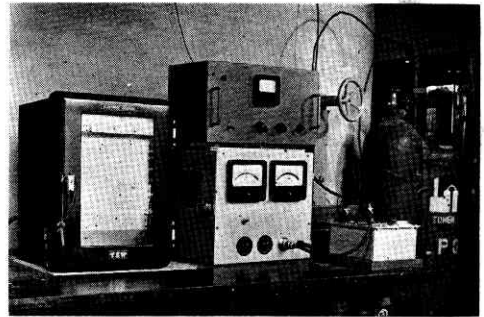
昭和31年、32年度の2ケ年にわたり当研究所の中間試験研究費の割当を受け、これにより半連続式テロメ

1) エチレンの四塩化炭素に対する溶解度の検討

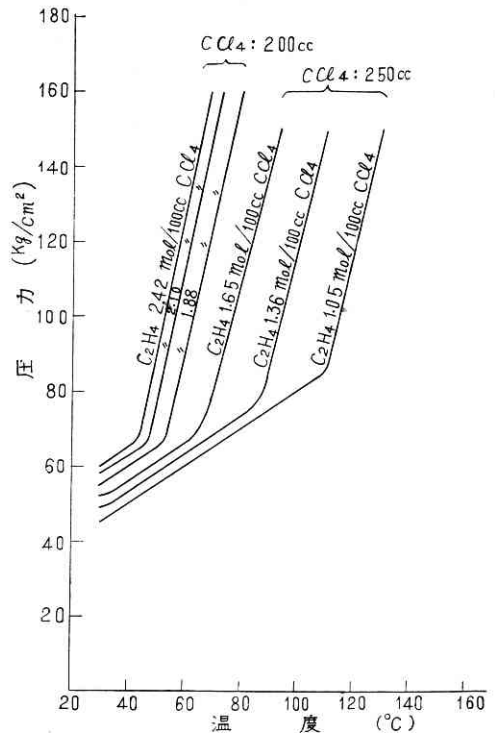
四塩化炭素中に溶解しているエチレンの濃度がまったく同一であっても、四塩化炭素の最初の仕込量によって反応容器中の液体層と空間層との容積比が異



第 3 図 同上反応装置



第 4 図 同上反応における測定装置

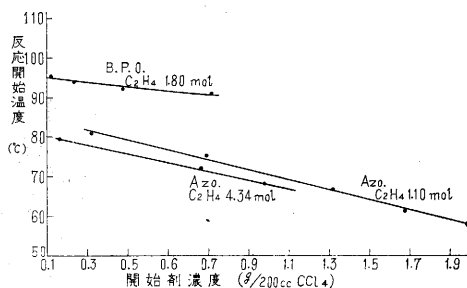


第 5 図 エチレンの四塩化炭素に対する溶解度

なるため、反応温度の上昇に伴う圧力の上昇度は当然異なってくる。第5図に示したものは、容量350 ccのオートクレーブ中に仕込んだ四塩化炭素の量を変化させ（この場合は200 ccと250 cc）、それぞれに対応したエチレン濃度、温度、圧力の関係を表わしたものである。この図から判るように特長ある変曲点を示している。

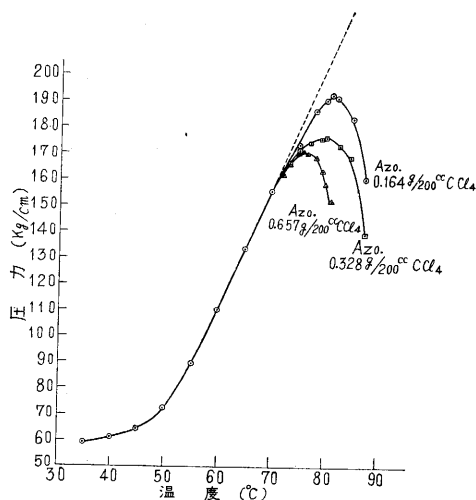
2) 反応開始剤と反応開始温度の検討

反応開始剤としては、ベンゾイル・パーオキシド (B.P.O. で示す)、ジ-*t*-ブチル・パーオキシド、アゾ・ビス・イソブチロニトリル (Azo で示す) を用いて反応条件を種々検討し、Azo が反応開始剤として最適であることを確認した。第6図には、B.P.O. および Azo を



第6図 反応開始剤濃度と反応開始温度との関係

用いた場合の開始剤濃度と反応開始温度との関係を示した。これによると、Azo の場合、開始剤濃度が大きい程、エチレン濃度が高い程、反応開始温度が低下する。B.P.O. も同じような傾向を示しているが、Azo に比べると安全使用濃度の幅がせまく、しかも濃度変化に伴う勾配が小さいことが欠点である。さらに特記しなければならないのは、これらの反応開始剤に対する酸素の影響である。Azo はほとんど酸素の影響を受けないが、B.P.O. の場合はその影響が顕著で少量の酸素の存在によってすぐ反応開始温度が上昇する。酸素量が相当量に達すると、



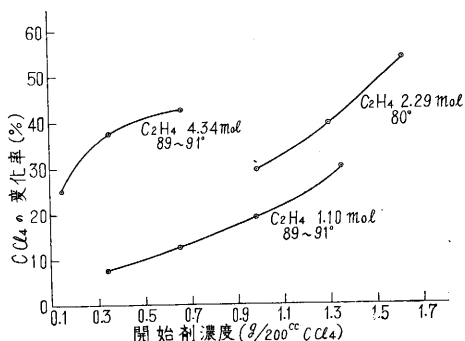
第7図 反応開始剤濃度と反応温度との関係

遂には反応は停止し、反応温度を上昇させても圧力の低下が認められなくなる。また B.P.O. を用いると、反応による発熱が大きく、これをうまく制御しないと異常高圧による爆発事故をひき起こすことがある。以上のような諸種の実験の結果、反応開始剤としては Azo が適当であることを認め、これの採用を決定した。

また、同一反応容器中に同一量の四塩化炭素を張り込み、エチレン濃度を同一にした場合、Azo の量による反応開始温度の低下および圧力-温度の関係を示して第7図に示しておいた。

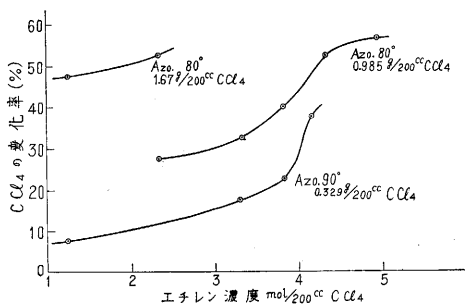
3) エチレン濃度、開始剤濃度と四塩化炭素の転化率に関する検討

第8図にはエチレンの濃度を同一にした場合、開始剤



第8図 反応開始剤濃度と四塩化炭素変化率の関係

濃度の変化による四塩化炭素の変化率を示した。当然のことではあるが、エチレンの濃度が大きくなるほど、反応開始剤の量は少量で済み、四塩化炭素の転化率も増大することを認めた。



第9図 エチレン濃度と四塩化炭素変化率との関係

第9図には反応開始剤である Azo の量を一定にした場合、エチレン濃度と四塩化炭素の変化率の関係を示した。この場合エチレンの濃度が高くなると四塩化炭素の変化率は急激に上昇した。特にエチレン濃度 4 mol/200 cc CCl₄ の付近においては、第5図における変曲点以上のテロメリゼーションを示すことになる。エチレン濃度、開始剤濃度がさらに大きくなると、当然異常な圧力の上昇を示し爆発の危険にさらされることになる。

第 1 表 エチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションの実験例

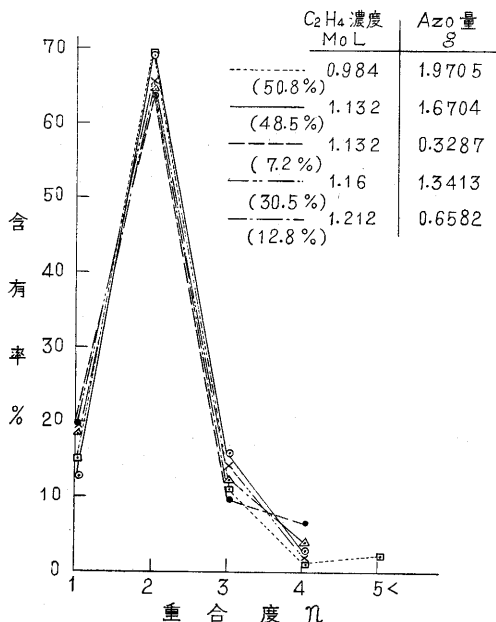
[CCl_4 , 200 cc (約 2 モル) の場合]

| 実験 No. | 開始剤 Azo | エチレン濃度 mol/200cc CCl_4 | エチレン分圧 | | 反応温度 (°C) | 反応持続時間 (分) | CCl_4 の変化率 (%) | テロマー分布 (%) | | | | |
|--------|-------------------|---------------------------------|---------|-------------|-----------|------------|-------------------------|------------|------|------|------|-----|
| | | | at 29°C | 反応時の圧力 | | | | n=1 | n=2 | n=3 | n=4 | 残渣 |
| 低 圧 | | | | | | | | | | | | |
| 101 | 0.3287g (0.001モル) | 1.132 | 33atm | 44.5~41atm. | 90 | 60 | 7.2 | 19.3 | 64.5 | 9.7 | — | 6.5 |
| 102 | 0.6582g (0.002モル) | 1.212 | 34 | 44~42.5 | 90 | 70 | 12.8 | 18.8 | 64.6 | 12.5 | — | 4.1 |
| 103 | 1.3413g (0.004モル) | 1.16 | 33.5 | 42.5~47.5 | 90 | 76 | 30.5 | 18.9 | 65.2 | 13.6 | — | 2.3 |
| 104 | 1.6704g (0.005モル) | 1.132 | 33 | 40~47.5 | 80 | 290 | 48.5 | 12.0 | 69.0 | 14.6 | 2.8 | 0.9 |
| 105 | 1.9705g (0.006モル) | 0.984 | 30 | 37.5~47 | 80 | 385 | 50.8 | 15.4 | 69.3 | 11.3 | 1.8 | 2.3 |
| 中 圧 | | | | | | | | | | | | |
| 106 | 0.9852g (0.003モル) | 2.290 | 47 | 59.5~54.5 | 80 | 225 | 28.2 | 9.0 | 80.5 | 7.3 | — | 3.2 |
| 107 | 1.3139g (0.004モル) | 2.408 | 48 | 62~53 | 90 | 約 180 | 26.8 | 15.7 | 79.1 | 3.5 | — | 1.7 |
| 108 | 1.6437g (0.005モル) | 2.290 | 47 | 57.5~54 | 80 | 260 | 51.8 | 15.0 | 66.8 | 11.1 | 5.3 | 1.8 |
| 109 | 0.9857g (0.003モル) | 3.260 | 51.8 | 74~60.5 | 80 | 120 | 32.9 | 12.5 | 69.1 | 14.9 | — | 3.5 |
| 高 圧 | | | | | | | | | | | | |
| 110 | 0.9869g (0.003モル) | 3.76 | 54.5 | 111~97 | 80 | 260 | 40.3 | 3.1 | 56.0 | 26.3 | 10.8 | 3.8 |
| 111 | 0.9863g (0.003モル) | 4.34 | 57 | 139~43 | 80 | 約 280 | 53.5 | 5.7 | 56.9 | 24.8 | 10.6 | 2.0 |
| 112 | 0.9855g (") | 4.84 | 59 | 175~40.5 | 80 | 約 280 | 56.0 | 3.9 | 56.6 | 24.4 | 12.4 | 2.7 |
| 113 | 0.3284g (0.001モル) | 4.20 | 57.5 | 175.5~60 | 90 | 160 | 38.2 | 5.7 | 54.2 | 26.5 | 8.8 | 4.8 |
| 114 | 0.1642g (0.005モル) | 4.34 | 57 | 192~72 | 90 | 140 | 25.1 | 4.4 | 53.8 | 28.1 | 9.7 | 4.0 |
| 115 | 0.6569g (0.002モル) | 4.34 | 57 | 171~57.5 | 90 | 227 | 42.5 | 5.5 | 54.7 | 26.5 | 10.6 | 2.7 |

4) テロマーの分布について

四塩化炭素とエチレンを反応させると、一般式で $\text{Cl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_4)_n \cdot \text{CCl}_3$ 表わされるようなテロマーが得られるわけであるが、当然反応条件によって n の分布の状態は異なってくる。半連続装置を用いた場合の実験結果の一例を第 1 表および第 10~12 図に示しておく。

これらの結果より明らかなように低圧、中圧、高圧の場合、エチレン濃度 (29°C における) がほぼ同一であれば、多少反応時の圧力が違ってもテロマーの分布はほ

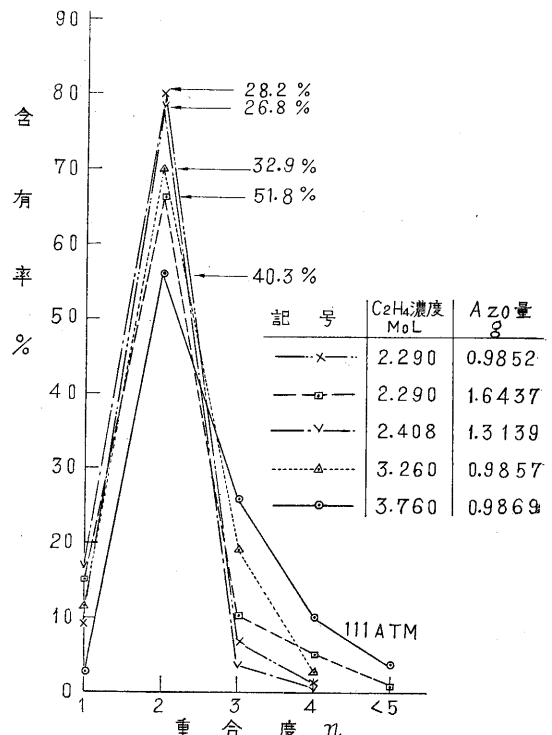


第 10 図 テロマーの重合度分布 (低圧の場合)

んど異なることが判る。

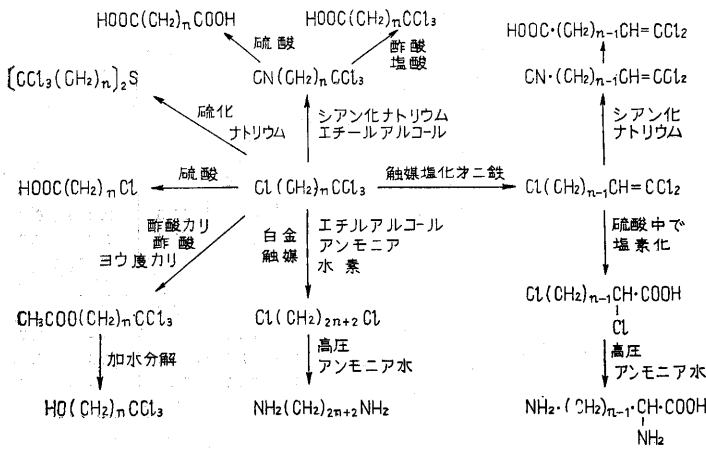
5) テロマーよりの誘導体の合成

ソ連において新合成繊維 Enant が発表されたが、その構造は、本実験におけるテロマー $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{CCl}_3$ において $n=3$ のものすなわち $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{CCl}_3$ より次のような

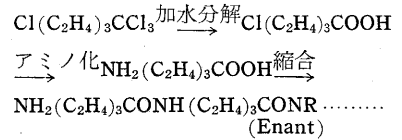


第 11 図 テロマーの重合度分布 (中圧の場合)

第 2 表



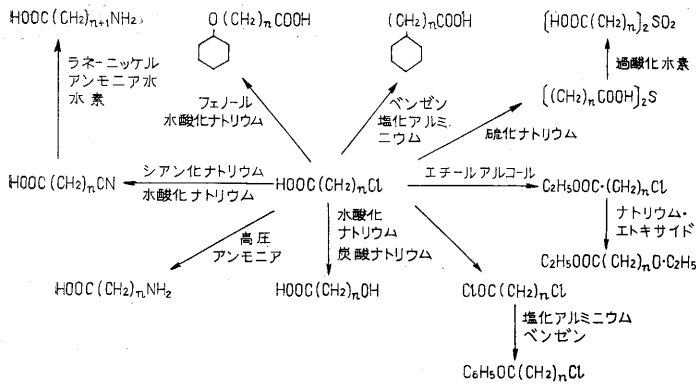
過程を経て合成されたものである。



当研究室においても上記の加水分解およびアミノ化の条件を検討し、それぞれ90%、80%程度の収率でこの反応を実施できることを確認した。

これらの反応条件および誘導体合成の経過を発表することは本誌の性格および紙面の関係上割愛することとし、当研究室における誘導体合成に関する実施内容および実験予定のものを第2表、第3表にまとめておくこととした。

第 3 表

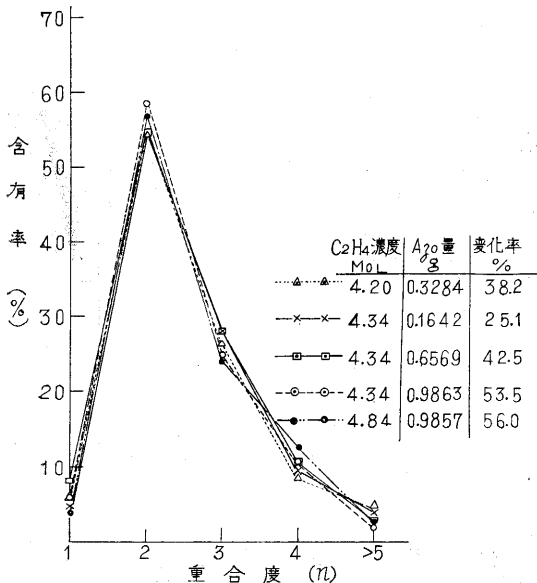


3. 結 語

以上において筆者の研究室における研究の概要を示したが、この反応に関する研究も漸く緒についたばかりという感が深く、筆者の微力を痛感する次第である。

研究の詳細は専門誌（工業化学雑誌、油化学など）をご参照願えれば幸甚である。

本研究において、測定関係の仕事にご協力を賜った第1部大井助教に深謝の意を表する。
(1958. 8. 16)



第 12 図 テロマーの重合度分布 (高圧の場合)

東京大学生産技術研究所報告
第 7 巻第 6 号予告

高木 昇・斎藤成文・黒川兼行
相沢清澄・阿部永雄・伊志重著

「模型送電線による電力線搬送の
分布結合に関する理論ならびに実験的研究」

電力線搬送用結合装置としては従来耐圧の大きい蓄電器がもっぱら用いられていたが、筆者等の考案になる分布結合方式がその安価なこと、装置の簡単なことのためにすでに実用化を見るに至った。しかし本質的に多線条線路である送電線に使用する場合幾多な問題を生じたので、東京電力との協同研究として当研究所内に実物の10分の1の大きさの模型送電線を約2kmに渉って建設し、分布結合の理論的ならびに実験的研究を行った。

その結果、従来解析困難とされていた多線条送電線との間の分布結合の問題を相当な程度解決することができた。