

4.2.2. ポリマー反応による高分子合成

大阪市立大学工学部 竹 本 喜 一

ポリマー反応によって、既存の天然および合成高分子物質が新しい高分子物質を合成する研究は最近ますます活発になってきた。ポリマー反応は一般に、高分子に存在する反応性の基に対して行なわれるものであって、大別するとつぎのように分類できる。

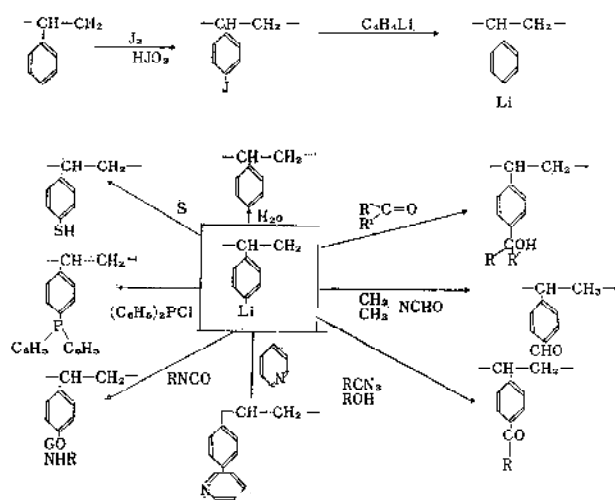
- (i) 一般的化学反応（等重合度的付加，置換，脱離など）
- (ii) 分子間反応（橋かけ反応）
- (iii) 分子内反応（環化など）
- (iv) グラフト，ブロック共重合反応

ここでは全般について最近行なわれている興味ある研究を中心として紹介する。紙面の都合で全部の仕事を網羅できないが、この分野に関しては近年くわしい総説がいろいろ出されているので³⁵⁾，これらも参照していただければ幸である。

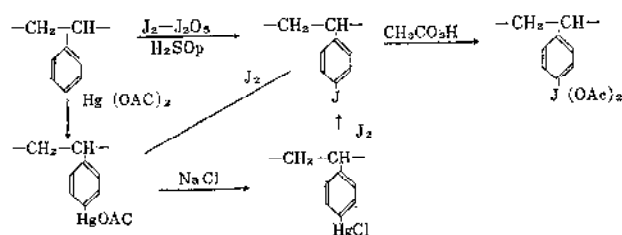
4.2.2.1 一般的化学反応

(i) ポリスチレンの反応

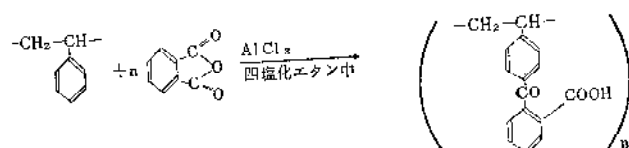
ポリスチレンのベンゼン核は、すでに総説にもまとめられているが³⁶⁾，低分子の場合と同じく実に多種多様な反応を行ない得る。たとえばニトロ化，ハロゲン化，スルホン化，アルキル化，クロルメチル化など。BraunはポリスチレンをP-ヨード化し，それにブチルリチウムを作用させて，極めて反応性の高いポリ-P-リチウムスチレンを合成した³⁷⁾，このものから誘導された高分子を表示するとつぎのようである。



一方，大河原氏はポリスチレンから (i) クロルスルホン化，還元 (ii) ニトロ化，還元，ジアゾ化，ゼンテート化，加水分解 (iii) スルフィド化，アルコール分解の3種の方法でポリビニルチオフェノールを合成したほか³⁸⁾，つぎの反応でポリビニルアセテートや水銀化合物を合成した^{39) 40)}。

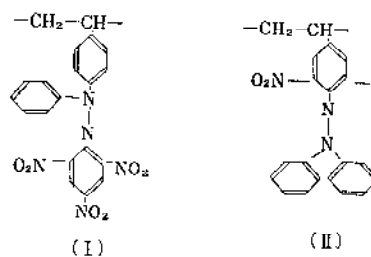


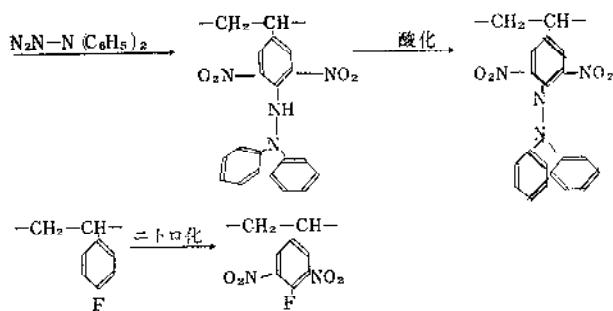
最近ポリスチレンとベンゾイル (P | O-) クロルベンゾイル，シンナモイルクロライド，および無水フタル酸との反応も行なわれている⁴¹⁾たとえば，



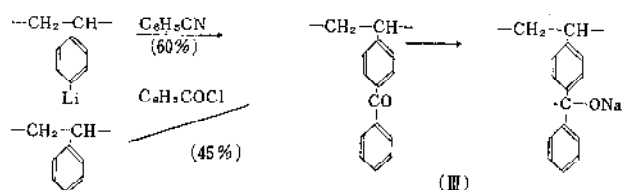
またスチレンの重合のさいにヨードを添加し，生成するポリスチレンとヨードとの反応を¹³¹I₂を用いて検討する⁴²⁾など，ポリスチレンの反応の仕事も中々活発である。

興味深い仕事として，安定な高分子ラジカルを合成する試みもなされた。左の(I)はHengleinによってすでに合成されたが，Braunはポリ-P-フルオルスチレンより出発し，つぎの諸反応を経て(II)を合成した。このものは深褐色で，ビニル重合にさいし禁止作用をはたらく。⁴³⁾

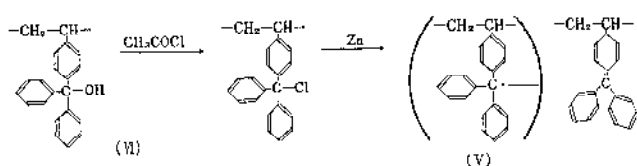




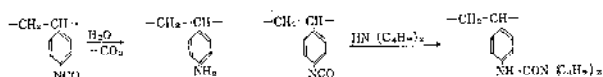
また、つぎのメタルケチル型高分子ラジカルも合成されたが、このものは先のチッ素ラジカルのもの程の安定性はなく酸素、水分に非常に鋭敏に作用する。



(III)は Braun により P—ビニルベンゾフェノンの重合によっても合成された (ABIJN 触媒, 50°C)。また、トリフェルメチル型の高分子ラジカル (V) はポリ—P—リチウムスチレンより (VI) を経て合成することが試みられたが、成功せずキノイド型高分子 (VII) 得られた。合成高分子に天然高分子を反応させる試みは、ポリ

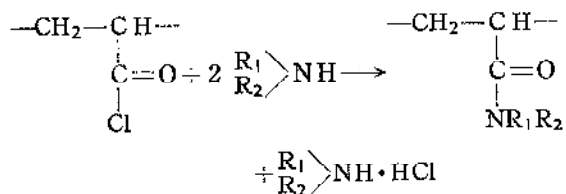


アクリレインについて Schulz らが行なっているが (44) Manecke はポリスチレンからアミノ化を経て合成したジアゾニウムクロリドや、ポリ—P—イソシアナートスチレンなどと蛋白質との反応を検討した (45)。同様の反応はセルロースからの酸アジドについても行なわれ、また同時にジブチルアミンとの付加や、アミノ化によるポリ—P—イソシアナートスチレンの定量分析法についても報告された (46)

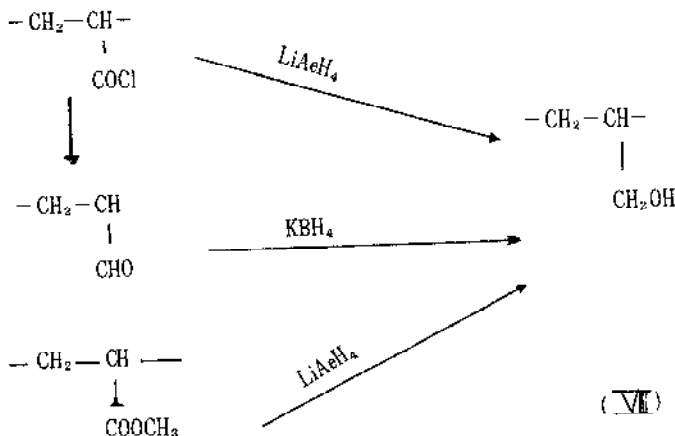


(ii) ポリアクリル酸誘導体の反応

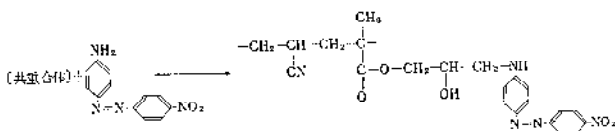
Schulz らは可溶性のポリアクリル酸クロリドを種々のアミンと反応させ、生成物の性質を検討した (46)。



また、ポリアクリル酸クロリドは LiAlH₄ で還元され、30~50モル%の CHO 基をもつものが得られる (ポリアクロレイン) このものはさらにポリアリルアルコール (VIII) にまで還元される。VIII はさらにアシル化、トシル化などを行ない得た (47)

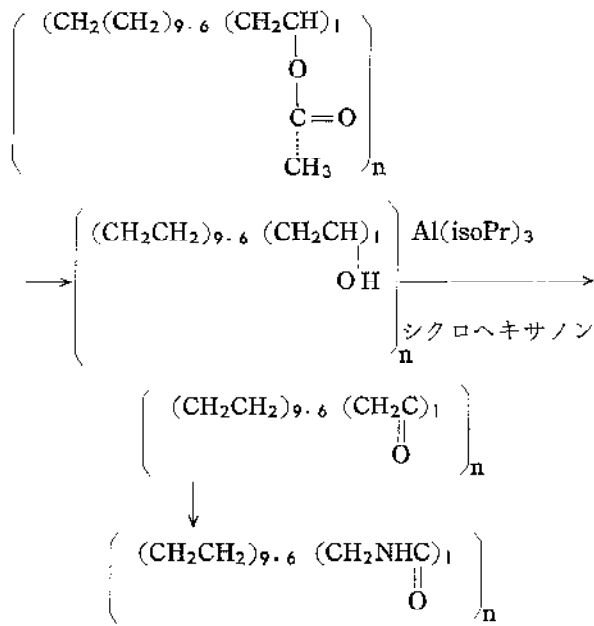


また、アクリロニトリルとグリシジルメタクリレートとからの共重合によってできるアクリリック繊維は、反応性の高いグリシジル基を含み、各種の染料と反応し得るこの分野は岩倉氏らによってひろく研究が行なわれた (48)

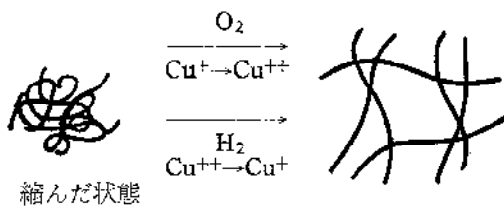


(iii) ポリビニルアルコールの反応

最近、エチレン酢酸ビニル共重合体を塩基性触媒下でポリマー・アルコールとなし、これをトルエン中で Oppe-nauer 酸化してポリケトンが合成された (49) ただしポリビニルアルコールで酸化の成功していない報告もある (50) このポリケトンにはさらにポリアミドに変化させ得るまた Schmidt 反応をも行なう (51)

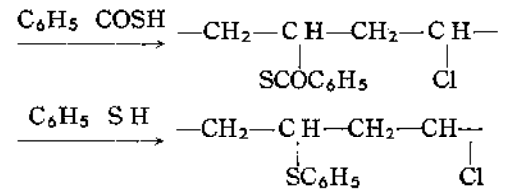
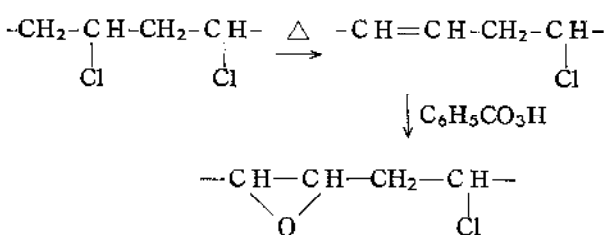


ポリビニルアルコールに関しては面白い名称がある。このものは Cu^{++} イオンによってつぎのようなコンプレックスを形成するが、このものは還元によって伸び、酸化によって再び縮まる、といった運動をくり返す。Kuhn はつまりポリビニルアルコールをモデルにえらんで筋肉の伸縮運動との関連性を検討したのであった⁶²⁾



(iv) ポリ塩化ビニルの反応

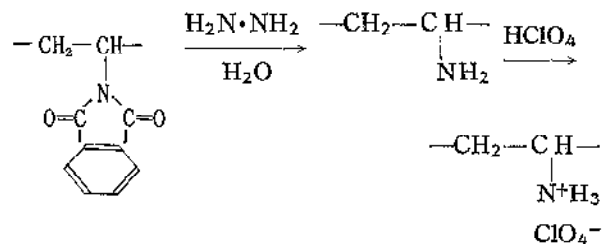
ポリ塩化ビニルは脱塩酸、還元などを除き、比較的反応性の乏しい高分子であるが、それでも塩素化、Friedel-Crofts 反応、水酸化、還元などをはじめ、Zn など金属による脱塩素、脱塩酸体の付加反応など種々の反応が行なわれている⁵²⁾ アミンとの反応も相当検討され、最近にも報告がみられた⁵³⁾ 脱塩酸体の付加反応の 1, 2 の例を式に示すとつぎのようである。



(V) ポリビニルアミンの合成

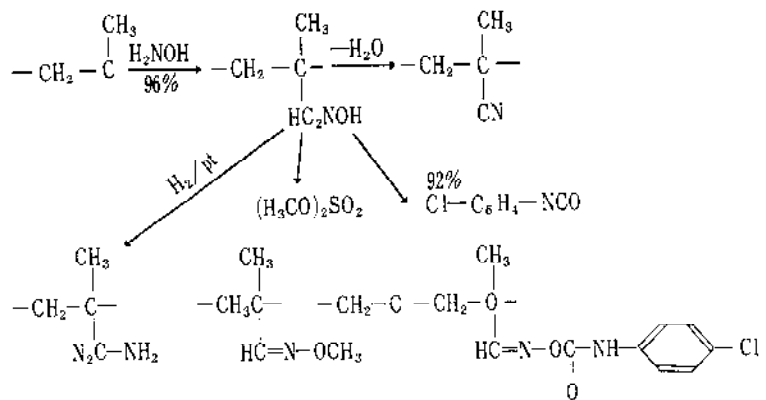
Woefrom らはN-ビニルフルイミドを重合しその重合体をヒドラジンで分解してポリビニルアミンを合成した⁵⁴⁾

このものはさらに過塩素酸と反応された。



(vi) ポリアクロレインの反応

ポリアクロレインは半アセタール結合構造をしているが、オキシム生成など、反応にさいしてはアルデヒド基としての作用を示す。Schulz らの系統的な研究があり以前にも総説された⁵⁵⁾ また、重合によって得られるポリメタアクロレインも過酸化水素によってポリメタクリル酸になり、ヒドロキシルアミンとでオキシムをつくるなど種々の化学反応を行なう⁵⁵⁾



(vii) その他の反応

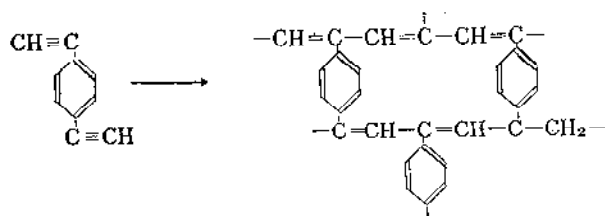
ポリエチレンの塩素化や、最近ではポリプロピレンの酸化、クロルスルホン化などの研究も数多くなってきた。もちろんビニル系高分子に限らず縮合系高分子や天然高分子に対してもあらゆる可能性のある高分子反応が検討されていて興味深いものも多いが、ここで一先づつぎのテーマに移る。

4.2.2.2 分子間反応 (橋かけ反応)

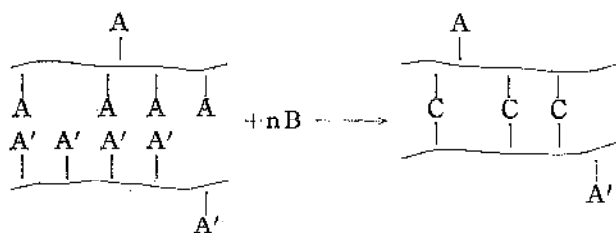
橋かけ反応は、反応性高分子をいくつもの化学結合でむすびつける反応で、これは種々な方法もあり、かつ古くからゴムの加硫などに行われてきていることは周知のところである。分類するとつぎのようになる。

- (i) 橋かけ剤による反応
- (ii) 橋かけ剤によらない反応(高分子間の直接反応)
- (iii) 橋かけ重合

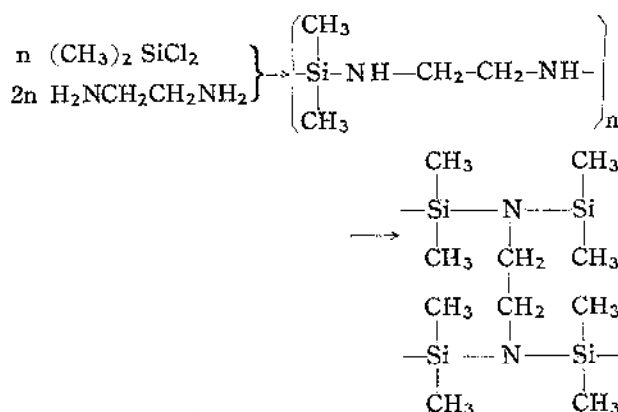
このうち (iii) はたとえばスチレン・ジビニルベンゼンの共重合によるイオン交換樹脂合成や、P—ジエチルベンゼンの重合による完全共役型三次元高分子の合成のように低分子から一挙に橋かけ高分子を得る方法である。たとえば⁵⁶⁾



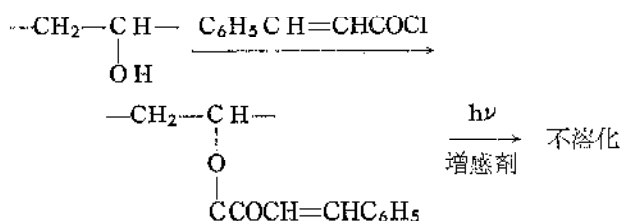
さて、(i) であるが、これはさらに不飽和高分子の橋かけと飽和高分子の橋かけに分けて概括してみよう。前者はゴムを始め、いろんな合成、天然高分子が対照とされてきたが、ゴムをジチオール酸で橋かけしたり、樹脂加硫といってフェノール・ホルマリン型(ジメチロール型)化合物で橋かけする場合のように、不飽和結合部で行なわれる橋かけと、ゴムのビスアゾカルボキシレートなどによる橋かけのように、飽和結合部で行なわれる橋かけとがある。後者は官能基による橋かけであり、つぎのモデルで示される型のもので、その行なわれている例も実に多い。



ポリマー側の官能基(A, A')としてはカルボキシル、ヒドロキシ、ハロゲン、エポキシ、イソシアナート、イミノ、アミノ、シアノなどが種々よく研究され、それぞれに応じた反応し得る二官能性の橋かけ剤がBとして用いられている。これらの他、Rochowらはジメチルジクロルシランとエチレンジアミンとから合成したSi-N結合をもつ高分子状シリルアミン(IX)を、チッ素中、Cu₂と加熱してつぎのようなはしご型の、いわゆる'Ladder Polymer'を合成した。



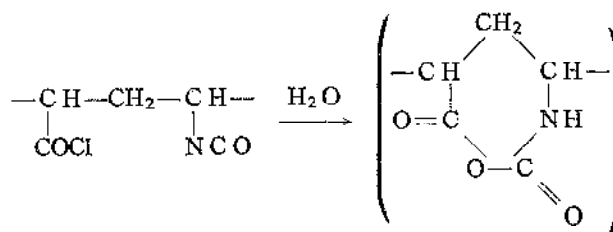
また(ii)は橋かけ剤を用いず、加熱やその他の作用で直接、高分子の官能基間で橋かけを行なう方法。ポリエチレンイミンとポリアクリル酸のように、高分子塩基と高分子酸とがごく低濃度でもたやすく塩を形成して沈殿するような簡単なものから、熱や光、触媒をはじめ高エネルギーの放射線を用いて行なうものまで多彩である。合成、天然高分子で—OH, —SH, —NH₂, NHNH₂などの官能基をもつものは一般に熱、光などで橋かけを行なうが一例として最近話題となっている感光性樹脂をあげてみよう。たとえば高分子OH—化合物(セルロース、PVAなど)はケイ酸クロリドと反応させ、側鎖に二重結合を導入することができるが、このものは光によって橋かけして不溶化を起し安定性、かつ耐薬品性のもとなるから感光性樹脂としての利用面を示す⁵⁸⁾

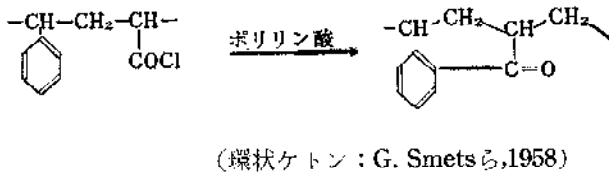
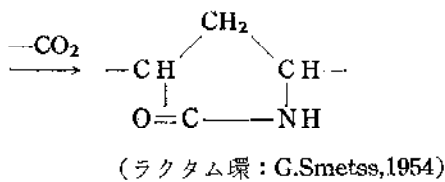


触媒による橋かけでは、ゴムのペルオキシド加硫がよく知られた例であろう。放射線による橋かけも Charlesby, Lawtonらによって始められていろいろ、研究が盛ん。

4.2.2.3 分子内反応

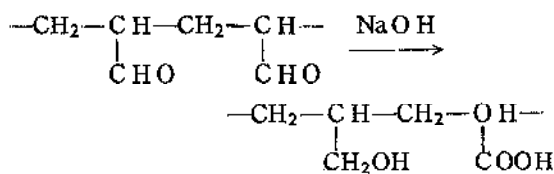
分子内反応は、高分子のとくに隣接する反応性の基同志で行われる場合で主として環化をおこす。たとえばラクトン環、ラクタム環、環状エーテル、環状ケトンなどが分子内反応によって高分子内に生成される。たとえば





また、ポリアクリロニトリルは加熱下、条件によっては芳香環を生成する。

環化しない分子内反応の例としてはポリアクロレインに対して行なわれたカンニツアロ反応が挙げられる⁵⁹⁾

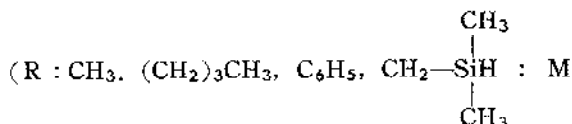
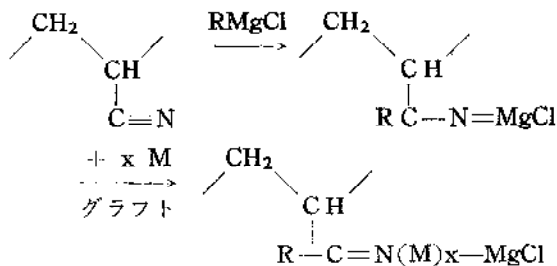


4.2.2.4. グラフト・ブロック共重合反応

グラフト、ブロック共重合体を合成する反応も、ポリマーを出発物質とする立場から、ここで取扱われるべきであろう。この方面の研究はここ十年来、非常に活発に行なわれ、また種々の方法によって多種多様の高分子が合成されてきた。まとまった文献も多く、最近には成書も出されているので⁶⁰⁾ 詳細は省略し、新らしく発表されたアニオン機構によるグラフト共重合の例を紹介する。

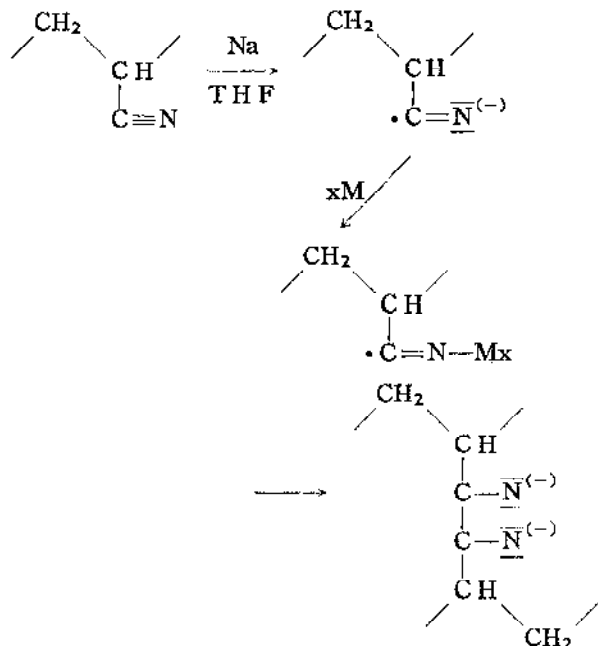
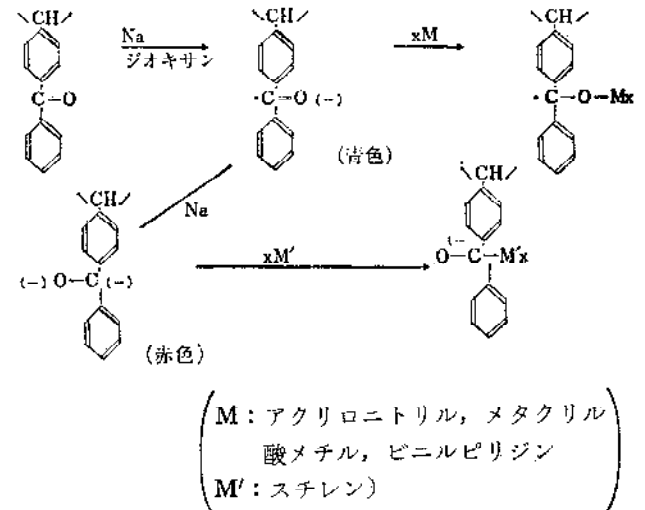
Greber はつぎの方法でビニル化合物のアニオンのグラフトを行なった⁶¹⁾。

(i) ニトリル基をふくむ高分子に有機金属化合物を応させるとN-金属結合をもつ高分子が生成する。たとえば Grignard 試薬で、これによって種々のビニル化合物のグラフト共重合が可能となる。

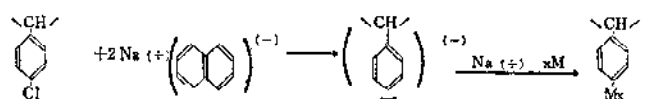


ニアクリロニトリル、ビニルピリジン、
メタクリル酸メチル

(ii) 高分子のC=O, C≡N, C=C結合への金属の電子移動を利用して高分子イオンラジカル(とくにカルベニオン)を合成(C=Oの場合はポリ・ケチル)し、これにビニル単量体をグラフトさせる



(iii) アルカリ金属芳香族コンプレックスによって含ハロゲン高分子は定量的に金属化できる。この金属をふくむ高分子は上記の各種ビニル単量体をグラフトする。



この方法で-M_x部が-M_x-M'_y-M''_z (M=スチレン, M'=ビニルピリジン, M''=アクリロニトリル)といったブロック共重合体も合成されている。

4章の文献

- 1) 古川惇二, 三枝武夫, 化学と工業15, 981(1962).
- 2) 大津隆行, 高分子投稿中.
- 3) 鶴田禎二, ほか編『高分子の合成』(化学増刊7, 1961, 化学同人)
- 4) P. Kovacic, et. al., J. polymer Sci., 47(1960); Chem. Eng. News, P.52(Sept.24 1962).
- 5) J. L. Lang, W. A. Pavelich, H. D. Clarey, J. Polymer Sci., 55, S31(1961)
- 6) J. K. Stille, et. al., J. Org. Chem. 26, 4026, (1961)
- 7) 大津隆行, 高分子, 10, 658(1961).
- 8) C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 48, 101(1961); Butler, ibid., 48, 279(1960), ほか.
- 9) 三宅, 工化, (19).
- 10) C. C. Price, etal., J. Am. Chem. Soc., 83, 4650(1961).
- 11) V. A. Kargin, etal., Doklady Akad. Nauk, S. S.S.R, 139, 605(1961)
- 12) 井本稔, 大津隆行 中林正光, Makromol. Chem., 投稿中
- 13) V.E. Shasona, etal., J.Am. Chem. Soc., 82, 866 (1960).
- 14) C. H. Bamford, etal., "The Kinetics of Vinyl Polyegrijation by Radical mechanism" (1958) P. 182, ほか.
- 15) 戸倉仁一郎, 松田実, 工化, 64, 501(1961).
- 16) 伊藤維厚, 林久明, 三枝武夫, 古川惇二, 工化65, 703 (1962).
- 17) H.G.G.Dekking, J. Polymer Sci., 55, 525 (1961).
- 18) H. Standinger, E. Dreher, Ann., 517, 73(1935)
- 19) A.V.Topchiev, etal., Doklady Akad. Nank, S. S.S.R, 111, 121 (1956): CA., 51, 8697(1957).
- 20) D. S. Breslow, etal., J. Am. Chem. Soc., 79, 3760(1957).
- 21) 井本稔, 大津隆行, 村田耕一郎, 未発表.
- 22) 井本立也, 松原勤, J. Polymer Sci.,—
- 23) M. Szwarc,
- 24) V. V.Kovshak, etal., J. Polymer Sci., 52, 213 (1961).
- 25) A. S. Hay, etal., J. Am. Chem. Soc., 81, 6635 (1959).
- 26) A. G. Nasini, etal., Makromol. Chem., 44/46, 550(1961).
- 27) T. w.Campbell, J. J.Monagle, J. Am. Chem. Soc., 84, 1493 (1962).
- 28) T. W. Campbell, etal., J. Am. Chem. Soc., 82, 4669 (1960).
- 29) Yu. V. Mitin, etal., Vysokomol. Soed., 2, 716 (1960)
- 30) C.C. Price, eteal., J. Polymr Sci., 49, 267(1961)
- 31) R. W. Lenz, etal., J.Org. Chem., 25, 813(1960)
- 32) Magat, etal., J. Am. Chem. Soc., 73, 1028 (1952).
- 33) A. A.Berlin, etal., Vysokomol. Soed., 1, 1643 (1959)
- 34) 井本英二, ほか, 工化 63,2007 (1960).
- 35) a) 大河原信『高分子の合成』P235 (1961). 化学同人
b) 竹本喜一, 化学 17, 124, 236 (1962).
c) 岩倉義男, 有機合成 協会誌, 20, 813 (1962). など.
- 36) 総説は a) D. Braun, Kunststoffe, 50, 375 (1960). b) 竹本喜一, 機加脂工, 10, 181 (1961).
- 37) D. Braun' Angew. Chem., 73, 197(1961)など
- 38) 大河原信, 大西義雄, 井本英二, 工化 64, 221 (1961).
- 39) 大河原信, 水田耕嗣, 工化, 64, 232 (1961).
- 40) 大河原信, 田中康夫, 井本英二, 工化 64, 335 (1961)
- 41) E. B. Ky^aHejob, U.N. Npoxopoba, I. a cpa^yyyuHa, Bbcokanol. Coed., 3, 15 44 (1961)
- 42) E. Perry, C. F. Feldman, J. Polymer Sci., 54, S20 (1961):
- 43) D.Braun. I. Löflund, 高分子討論会(西ドイツ), フライブルク, 1962年3月
- 44) R. C. Schwlz, I.Löflwd, Angew. Chem., 72, 7771 (1960):
- 45) G. Manecke, 総合講演『反応性高分子』, シェットツトガルト工大, 1962年2月
- 46) R. C. Schulz, P.Elzer, W. keru, Makromol. Chem., 42, 197 (1961).
- 47) R. C. Schulz, P. Elzer, makvrnoe. Chem., 42, 205(961).
- 48) Y. Iwakura, T. kurosaki, N. Nakabayashi, Makromol. Chem., 44-46,570 (1961) ほか.
- 49) R. H. Michel, W. A.Murphey, J. Polymer Sci., 60, 545 (1962)
- 50) K. A. Kun, H. G. Cassidy, J: Polymer Sci., 44, 383 (1960)
- 51) R. H. Michel, W. A. Murphy, J. Polymer Sci., 55, 741 (1961).
- 52) 総説は竹本喜一『ポリ塩化ビニル』, P.178(1961), 朝倉書店
- 53) Z. Walkober, T. Holly. g. Thurzo, J. Polymer, (以下76頁へ続く)

(82頁より続く)

- Sci., 63, 177 (1961).
- 54) M. L. Wolfrom, A. Chaney, J. Org. Chem., 26, 1319 (1961).
- 55) W. Kern, R. C. Schulz, Angew. Chem., 69, 153 (1957)
- 56) A. A. Eepluh, u. Jp., Bbicokonor. Coed., 1, 5 1361 (1959); 2, 4, 1103 (1960).
- 57) R. Minné, E. G. Rochow, J. Am' chem. Soc., 82, 5625 (1960).
- 58) L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. von Deusen, J. F. Wright, J. applied Polymer Sci., 2, 302 (1959); E. M. Robertson, W.P.vou Deusen, L. M. Minsk, ibid., 2, 308 (1959).
- 59) W. Kern, R. C. Schulz, D. Braun, Chemiker-Zeitung-Chemioche Apparatur, 84, 385 (1960)
- 60) 成書としては W. J. Burlant, A. S. Hoffman, "Block and graft Polymers...", (1960) Rheinhold Pub. Co. がある
- 61) g. grber, G. Egle, J. Tölle, 高分子討論会 (西ドイツ) フライブルク, 1962年3月
- 62) W. Kuhn, S. Toth, 高分子討論会 (西ドイツ) 同上