

# 国際高分子化学討論会

<東京・京都 1966>

大阪大学工学部応用化学科

三 川 礼

高分子化学の全分野にわたる、現時点における総決算ともいえる国際高分子化学討論会が1966年9月末から10月始めにかけて5日間、東京および京都において開かれた。わが国における高分子化学研究の水準は、周知のように、世界のトップをゆくものであって、この意味では、わが国における開催はおそすぎたともいえるかもしれない。

私は、現在は高分子有機半導体の分野の研究を主として行っているけれども、以前木材化学特にリグニンの研究にたずさわっていて、1953年から1954年にかけてストックホルムにあるスエーデン林産研究所に留学したことがある。丁度1953年の7月末から8月始めにかけては、第13回の International Congress of Pure and Applied Chemistry がストックホルムで開かれ、国際的な学会で研究報告をはじめて行ってみるという感激を味わったのである。この1953年の学会には“Macromolecules”というセクションがあったが、当時の予稿集をひっぱり出してみると、約500の講演のうち、その約1割が高分子関係の報告であった。この学会の折、これら高分子関係の報告を行った者たちが集って、日を改めて高分子関係の討論会をもったのであるが、その討論会が、今回わが国で行われた国際高分子化学討論会の第1回といるものであった。当時この討論会に私は出席しなかったので、何人位集ったか知らないけれども、恐らく100人未満で、今回の討論会の一つの会場にも満たないスケールであったと想像される。国際高分子化学討論会が完全な準備の下に開かれたのは翌1954年ミラノとトリノであって、これが第1回といるかも知れない。とにかく、爾来主としてヨーロッパ（1度カナダ）で行われていたのが今回日本で開催されたわけである。

この度の討論会に寄せられた報告は400余編にのぼると共に、10数編の総合講演も行われ、文字通りのマンモス討論会であった。これらの講演は、11 section に分類せられ、5～6会場に分れて同時に進められた訳である。数からいつても、また広範な分野にわたっていることからいつても、とうてい全容を紹介することは不可能であるが、私が出席しえた範囲や、特に興味をもった範囲について思いつくままにこころみてみることにしよう。主

として、第1 section と第2 section、即ち高分子化合物の合成をほとんど cover している。

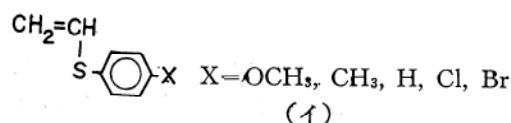
## Section 1.

### 重合機構と化学構造

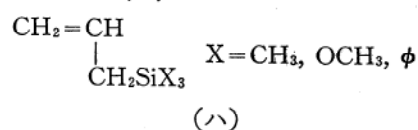
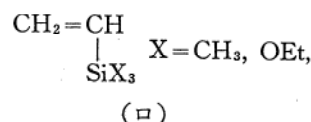
#### ラジカル重合

◎構造とラジカル重合との関連については今まで多くの報告があるが、本討論会においても、2～3の研究が報ぜられている。

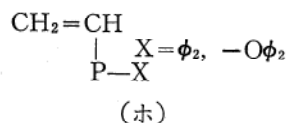
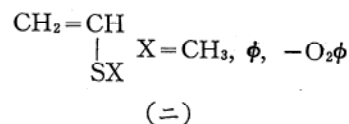
monomer の構造を置換基を変えることにより変化せしめ重合性を考察する研究としては、まず phenyl vinyl sulfide 類 (イ) の単独重合、



共重合を行い Hammett の法則から考察している研究がある。また、各種 allylsilane 類 (ロ), (ハ);  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-$ 化合物 (ニ)



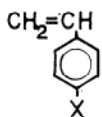
ならびに  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}-$ 化合物 (ホ) などの共重合データ



から Q, e 値を求め S の 3p 電子, Si の 3d 電子などを考慮して考察した研究がある。

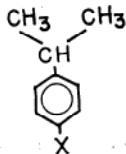
また、p-X-styrene 類 (イ) のラジカル重合を各種の

p-X-cumene (ロ)



X=OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, Cl

(イ)



X=OCH<sub>3</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,  
H, Cl, Br, CN

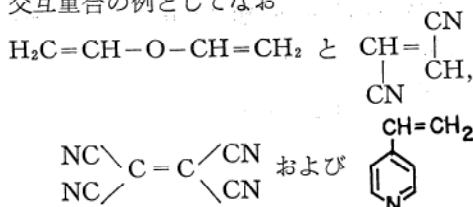
(ロ)

の存在下に行って連鎖移動定数を求め、Hammett の法則で整理した研究もある。

◎交互ラジカル共重合の問題や、共重合するモノマー同志の相互作用の問題は相当以前から注目されていることであり、両者間の電荷移動型相互作用の可能性がその有力な1つと考えられていることは周知の通りである。

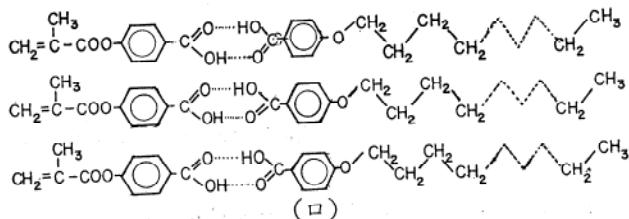
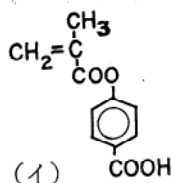
butadiene と maleic anhydride を AIBN で重合した場合が報ぜられており、得られた copolymer 中の butadiene が70%以上 cis-1,4 構造をとることを認めている。butadiene そのものは主として trans 構造をとっており、また styrene のような butadiene との相互作用が弱い物質との共重合では、共重合した butadiene は主として trans-1,4 構造であることなどを考慮し、butadiene と maleic anhydride との強い相互作用——恐らく電荷移動型の相互作用の影響を考慮する必要があると考察している。

交互重合の例としてなお



なる系も研究された。Tetracyanoethylene の重合の報告は始めてである。

◎“Organized polymerisation” という表現が使われているが、monomer が大なり小なり重合に先だてて配列していることが重合に大きな影響があることがある。この問題は Kabanov 氏の総合講演の題目でもあった。radical 重合



についても、この問題が報ぜられ p-metacryloxybenzoic acid (イ) の重合は、DMF 溶液中の場合に比べて、p-cetyloxybenzoic acid に溶解した liquid crystalline state (ロ) の方が速るかに早く、また特に分子量が格段と高くなるという興味深い報告がなされた。

### カチオン重合

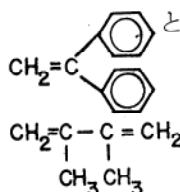
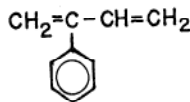
カチオン重合の開始剤のうち protonic acid による開始機構は問題ないが、Friedel Crafts 型触媒などによる開始では、たとえば trace の H<sub>2</sub>O などの共触媒の存在が必要であるとされ、それが無い系では重合が起らないということが一般にみとめられた結論となっている。カチオン重合機構の根本思想の1つであるこの共触媒の問題の再考察に関して2つの報告がなされている。

◎極く最近 AlCl<sub>3</sub> や AlBr<sub>3</sub> など単独でも或る程度重合開始能があることが認められ、AlX<sub>3</sub><sup>+</sup>·AlX<sub>4</sub><sup>-</sup> なるイオン対の生成によると考察されているが、電子受容性の強さを異にする2種の混合物、たとえば、AlBr<sub>3</sub> と TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, TiBr<sub>4</sub> との混合物を用いると重合が AlBr<sub>3</sub> 単独の場合より早くなることが認められると報ぜられた。

isobutene の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液における TiCl<sub>4</sub>(-72°) による重合では、10~30% conversion で重合が止ってしまう。この溶液を別の容器に蒸溜すると、溜出物は -72°でよく重合する。しかし、容器を傾けて移したのでは重合しない。また TiCl<sub>4</sub> の液体を追加したのでは重合は再開しないが、TiCl<sub>4</sub> を気相で加えると重合が再開する。このような結果が報ぜられ、少なくとも TiCl<sub>4</sub> の場合、H<sub>2</sub>O 共触媒がなくても重合が起りうること、ならびに、重合には“non-associated TiCl<sub>4</sub> molecule”が必要なのではなからうかと報じている。

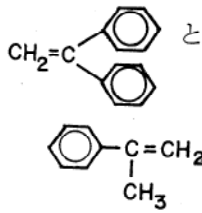
### アニオン重合

この討論会ではじめてアニオン重合が報告された物質(をあげると、radical 重合では分子量が大きくならないが Na-ナフタリンなどで主として cis-1,4-ポリマーを与える。



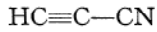
の共重合

Bu-Li で共重合。1,2-附加構造は dimethyl butadiene のホモポリマーにはあるが、この共重合物には含まれない。

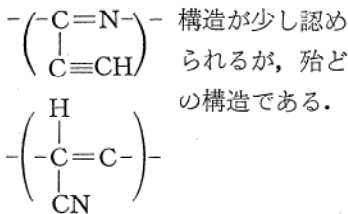


アニオンの共重合しない。

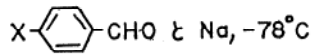
の共重合



CN<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>, BuLi, RO<sup>-</sup>, アミン類などで重合。赤外的に

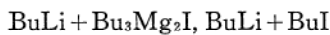


アニオン重合の開始剤として耳新しいものは、



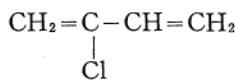
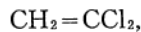
で生ずるアニオンラジカル。

X=OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, Cl, NO<sub>2</sub>, H



Styrene 重合せず, MMA, アクリルニトリル重合遅い; クロラール重合早い。

アニオン重合が普通不適な CH<sub>2</sub>=CHCl,



が相当よく重合する。

動力学的問題; イオン対, フリーイオン等の問題に関して次の 2, 3 の興味ある報告がなされた。

◎スチレン, イソプレン, プタジエンの Et-Li による均一重合において, 生長速度定数は各々 Et-Li の 1/2, 1/4, 1/4 乗に比例したという。スチレンの 1/2 乗は生長アニオン端 2 ヶが会合しているとして説明されるが, 1/4 乗というような値は会合では考え難いという。

◎生長端と対イオンからなるイオン対の状況が, 反応系に超音波をあてると変るのではないか; 若し変れば, それにつれて stereoregularity も変るのではないかという研究が報ぜられた。NMR 的に tacticity がもつとも研究容易な MMA の重合をグリニャー化合物によりアニオン重合せしめた場合, 超音波照射は syndio と hetero (特に hetero) が増し, iso が減るといふ。

また興味があるのは, テトラフェニルボロンナトリウムを添加した THF 中でイソプレンは電流を通すことによって重合可能で, 電流の大きさによって, えられるポリマー中の cis と trans 構造の比率が変化するといふ報告である。(このとき電流が大きくなると分子量も低下する) なお, この重合系の中にあるイソプレニルアニ

オンの濃度が電流の大きさにより変るので, スペクトル的にアニオン濃度を検出し, それが一定になるように電流を自動的に加減すると, 終始生長アニオンの濃度を一定に保って動力学を検討できるという興味ある示唆がなされていた。

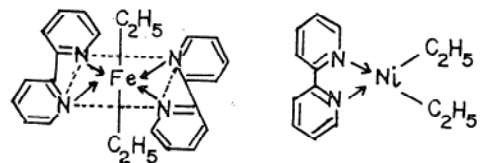
チーグラ-型触媒による重合

10報の報告があった。要約すると次表のようになる。

触 媒	モノマー
Ti(OBu) <sub>4</sub> ·AlEt <sub>3</sub>	Styrene
Et <sub>2</sub> F(Co, Ni) ジピリジル錯体	Butadiene Acetylene Acrylonitrile
Et <sub>3</sub> Al-TiCl <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> AlCl-TiCl <sub>3</sub>	Propylene
Et <sub>3</sub> Al-TiCl <sub>4</sub> Et <sub>2</sub> AlCl-TiCl <sub>4</sub> } + 各種 Base	
Et <sub>3</sub> Al (又は Al(iso Butyl) <sub>3</sub> ) + (VOCl <sub>3</sub> (又は ZrCl <sub>4</sub> , EtAlCl <sub>3</sub> ))	Styrene
Et <sub>3</sub> Al (又は Et <sub>2</sub> AlCl, EtAlCl <sub>2</sub> ) + TiCl <sub>4</sub> (又は Ti(OBu) <sub>4</sub> , [(acac) <sub>2</sub> TiO] <sub>2</sub> , (acac) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> , (acac) <sub>3</sub> Ti)	Acetylene
Et <sub>2</sub> AlCl (又は EtAlCl <sub>2</sub> ) + Ti(OBu) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (又は Ti(OBu) <sub>3</sub> Cl, Ti(OBu) <sub>4</sub> )	Vinylchloride + Propylene Vinylchloride + Ethylene
Ziegler 触媒 + 機械的振動ミル	Ethylene

チーグラ-型触媒により, 均一系で重合を行う例として, Ti(O-n Butyl)<sub>4</sub>·AlEt<sub>3</sub> によるスチレンの重合をとりあげ, この活性種は 3 価の Ti からなる Ti(O-n Butyl)<sub>2</sub>Et と考えられることが報ぜられた。

遷移金属にエチルなどの直結した, たとえばジエチル Fe, Co, Ni などは非常に不安定であるが, それらに α, α'-ジピリジルを配位させると安定な結晶として取り出すことができる。それらの構造は, 物理的ならびに化学的方法により次のように決定せられた。Fe<sup>3+</sup> などのアセチルアセトネートに,



ジピリジルの存在下に  $\text{AlEt}_2(\text{OEt})$  を作用せしめると生成する。かかる Ziegler 型触媒系から単離されるジピリジル錯体による Butadiene,  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$  の重合が報ぜられた。Butadiene は鎖状または環状の 2 量体を,  $\text{CH}\equiv\text{CH}$  はベンゼンおよび 2 重結合をもった黒色重合体を,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$  は高重合物を生ずる。

(a)  $\text{AlEt}_3-\text{TiCl}_3$  系および (b)  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_3$  系による Propylene の重合において, (a) 系では  $50^\circ\text{C}$  を境とし, それ以上では tacticity が向上し重合速度が低下する。低温でのみ安定で amorphous polymer を作る活性点があり, それが高温では破壊される。したがって高温では tacticity の高い polymer を与える活性点のみが生き残っていると考察せられた。(b) 系では重合速度, tacticity が温度により変らない。

(a)  $\text{Et}_3\text{Al}+\text{TiCl}_4$  ( $\text{TiCl}_3$ ) (b)  $\text{Et}_2\text{AlCl}+\text{TiCl}_4$  ( $\text{TiCl}_3$ ) および (c)  $\text{EtAlCl}_2+\text{TiCl}_4$  ( $\text{TiCl}_3$ ) などによる Propylene の重合を, 各種の Base を添加して ( $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_3\text{N}$ ,  $\text{NH}_2\text{NHAlEt}_2$  など約 40 種) 触媒の検討を行つた結果が報ぜられたが, 特に (c) は Base 添加で tacticity が上昇する。

変わった研究としては, Ziegler 触媒によるエチレンの重合に際し, 振動ボールミルの効果を併用すると, その振動数, 振巾を増すと重合速度が早くなることが報ぜられた。振動により monomer の吸着, 触媒表面における会合などが変わってくるためであろうと考察せられている。分子量も低下するが, これは機械的な分子の切断と考えられる。

$\text{AlEt}_3$  (又は  $\text{Al}(\text{iso-Butyl})_3$ ) +  $\text{VOCl}_3$  (又は  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_3$ ) による Styrene の重合が報ぜられている。重合速度は,  $\text{VOCl}_3$  のときは,  $\text{AlEt}_3$  では  $\infty[\text{St}]^{1.0}$  であるが  $\text{Al}(\text{iso-Butyl})_3$  では  $[\text{St}]^{2.0}$  となる。普通の Ziegler 触媒では  $[\text{St}]^{1.0}$  であって 2 乗に比例するのは, はじめてである。 $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_3$  のときは  $\text{AlEt}_3$  の場合でも  $[\text{St}]^{2.0}$  となる。なお,  $\text{VOCl}_3$  系に比し Zr 系では活性が大きい分子量は低いという。

Ziegler 型触媒によるアセチレンの重合も報告された。綿状ポリマーならびにベンゼンを生ずる。Ti-成分としては, (a)  $\text{TiCl}_4$ , (b)  $\text{Ti}(\text{O-Butyl})_4$ , (c)  $[(\text{acac})_2\text{TiO}]_2$ ,  $(\text{acac})_2\text{TiCl}_2$ ,  $(\text{acac})_2\text{TiCl}_2$ ,  $(\text{acac})_3\text{Ti}$  など; Al-成分としては  $\text{AlEt}_3$ ,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ,  $\text{AlEtCl}_2$  などが研究されたが, (a) に比べ, (b)(c) のように Cl を減らし一部 OR にしたものの方がベンゼンを減じ線状のポリマーを増加する。Olefin の重合の場合のように配位アニオン機構で重合が行われるならば末端に触媒からくるアルキル基が結合しているはずであるので, えられるポリマーの  $\text{KMnO}_4$  酸化が行われた。その結果, たとえば  $\text{AlEt}_3$

の場合  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdots$  から期待される  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  などがえられ, 配位アニオン機構と考えて矛盾しない。

Vinylchloride と Propylene 又は Ethylene の共重合についても 2 報の報告があった。かかる共重合は radical 的には行われるが, Ziegler 型触媒では困難とされていたが, 変性 Ziegler-Natta 触媒によって可能とことが示された。Ti-成分は acidity が小さい方がよく,  $\text{Ti}(\text{OEt})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OEt})_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  などで, Al-成分は  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ,  $\text{AlEtCl}_2$  の領域で共重合物がええられる。Vinylchloride と Propylene の共重合をこのような変形 Ziegler 型触媒で行う場合, ラジカル機構か配位イオン重合機構か不明であったが, この研究により, monomer reactivity ratio などの事実から矢張り配位イオン重合機構により共重合すると考えられることが述べられた。Propylene の代りに ethylene を使った場合も共重合が行われ, random copolymer がえられる。

### アルデヒドの重合

◎  $\text{CH}_2\text{O}$  の重合について 2 編の報告がなされた。その一つは, 従来  $\text{CH}_2\text{O}$  はカチオン重合的には高分子量ポリマーはえられないとされていたが, それを可能とするカチオン重合触媒である。もう一つは, 周知のように  $\text{CH}_2\text{O}$  の重合は極度に精製した  $\text{CH}_2\text{O}$  を用いることが必要とされていたが, それを必要としない重合についてである。

n-ヘプタンを溶媒とし,  $-50^\circ$  以下では,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ,  $\text{ClSO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_2\cdot\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ,  $\text{SO}_2\cdot\text{ClSO}_3\text{H}$  などで高重合度のポリオキシメチレンを生ずる。この場合トルエンとか, ハロアルカンなどの溶媒は連鎖移動を起しやすく, 重合度を低下するという。

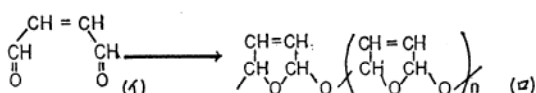
液体炭酸中に 60% 位の濃度に  $\text{CH}_2\text{O}$  を溶すと,  $20^\circ\sim 50^\circ$  で,  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$  などの触媒で  $\text{CH}_2\text{O}$  の重合体がえられるが, この場合  $\text{CH}_2\text{O}$  を特に精製しなくてもよい。

◎  $\text{CH}_3\text{CHO}$  の重合については 1 報あり, トリアルキルアルミニウムと  $\text{LiOH}$ ,  $\phi\text{NHLi}$  などの反応でえられる  $[\text{Et}_2\text{AlOLi}]\cdot[\text{AlEt}_3]$  又は  $[\text{Et}_2\text{AlN}\phi\text{Li}]\cdot[\text{AlEt}_3]$  などの複合触媒は  $\text{CH}_3\text{CHO}$  のイソタクト重合体の生成をよく説明する。生長端-Al- $\text{CH}_3\text{CHO}$  の配位結合を含む生長端構造の推定式が提出せられた。

◎  $\text{NC}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$  の重合。  $\text{AlEt}_3$ ,  $\text{AlEt}_3\cdot\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlEt}_3\cdot\text{TiCl}_3$  などで高重合物を生じ, その DMF 不溶部は結晶性であった。又末端アセチル化はポリオキシメチレンの場合と同様重合物の安定性を向上した。

◎ マレインジアルデヒド (イ) の重合, 自然重合。


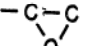



AlEt<sub>3</sub>,



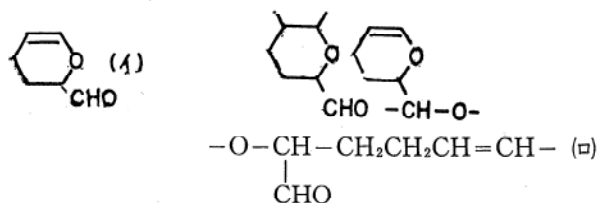
Al(iso-Bu)<sub>3</sub> などで重合すると (ロ) のような重合物を与える。ピリジンでも重合するが、この場合は基の残存する重合体を与えるという。

環状エーテルの重合

報告された環状エーテルは、次表の通りであった。

ジヒドロピラン環		1 編
エポキシド環		6 編
オキセタン環		1 編
テトラヒドロフラン環		3 編
トリオキサン環		3 編

◎アクロレインダイマー (イ) の重合は AlEt<sub>2</sub>Cl, AlEt<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O



などで可能であるが、(ロ) の構造以外に (ハ) のような構造の存在が推定せられた。

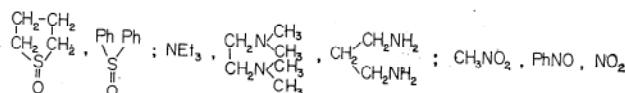
◎エポキシド類の塩基による重合は、不均一系で行われた報告が多いが、DMSO 溶媒、K-t-butoxide を使用し均一系での重合が報せられた。

◎D, L- CH<sub>3</sub>-CH<sup>\*</sup>-CH<sub>2</sub> を ZnEt<sub>2</sub>·(+) borneol で重合すると D(+) monomer の方がより多く重合する。また、optical active な CH<sub>3</sub>CH-CH<sub>2</sub> を ZnEt<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>OH で重合する場合は、optically pure な重合物がえられる。

D, L- CH<sub>3</sub>-CH<sup>\*</sup>-CH<sub>2</sub> を ZnEt<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>OH で重合した重合物は、適当な方法で D(+) の monomer の重合物と D(-) の重合物に分割が可能である。以上の次第で、propylene oxide の ZnEt<sub>2</sub>·ROH による重合に“不斉選択的”に行われるということは興味ある事実として既知であるが、この触媒の活性種が探求せられた、Zn(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の結晶したものは ZnEt<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>OH

より不活性であったが、Zn(OCH<sub>3</sub>)<sub>1.29</sub>(OEt)<sub>0.71</sub> は結晶性が悪いがよく重合を起す。活性種は“Zinc dialkoxide in disordered state”であろうと結論された。なお、Zn(OMe)<sub>2</sub>-EtZnOMe を合わせたものも活性は低かった。

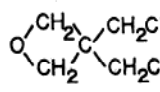
◎ethylene oxide, propylene oxide の Et<sub>2</sub>Zn による重合は DMSO で促進される。Et<sub>2</sub>Zn と DMSO 間には赤外的に強い相互作用が認められ付加化合物が単離できる。なお、Et<sub>2</sub>Zn と

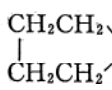


などとの組合せも重合を起すことが報せられた。

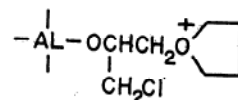
◎OV(OPr<sup>f</sup>)<sub>3</sub> と CH<sub>3</sub>COOSiMe<sub>3</sub> の反応で OV(OPr<sup>f</sup>)<sub>n</sub> ·(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>3-n</sub> n=0, 1, 2 がえられる。これらは CH<sub>3</sub>CH-CH<sub>2</sub> を重合しないが、それらと ZnCl<sub>2</sub> とを共存せしめると重合する。

◎CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> は BPO では 2 重結合が重合する。

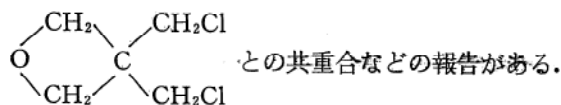
epoxy 含量は10~25% 減るだけである。この重合物の epoxy 基は BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O で更に重合する。逆にこのモノマーの 2 重結合は BF<sub>3</sub> でカチオンのには全く不活性であるが、epoxy 基は重合する。また  を共存せしめると共重合する。これらの重合物は Radical 的にその 2 重結合を重合する外醋酸ビニルなどと共重合せしめることも可能である。

◎Tetrahydrofuran  は [AlEt<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (1:1)+ClCH<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>] で重合する。

ClCH<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub> が promotor として非常に有効であって、これが AlEt<sub>3</sub> とまず反応し次のような構造で生長するため重合が促進されると考えている。

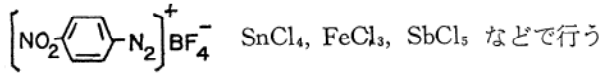
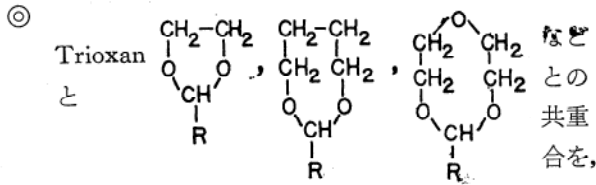


◎Tetrahydrofuran については、なお alkylene oxide との BF<sub>3</sub> による共重合の kinetics, Al(i-Bu)<sub>3</sub> による

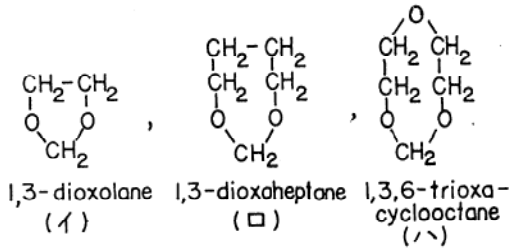


◎Trioxan に対し、Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>·SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> などは少量で、すみやかに高重合度の重合体を与えるカチオン重合触媒である。SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> などのイオンはその basicity が小さい程よい。即ち、たとえば、触媒効果は SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>>

BF<sub>4</sub><sup>-</sup> の順である。また Ph<sub>3</sub>C·SbF<sub>6</sub> と Tolyl<sub>3</sub>C·SbF<sub>6</sub> を比べると、前者の方が後者より acidity が強く重合力が強い。



と, induction period が認められる。Trioxan と, R が H になった物質との共重合体がえられる。induction period の間に CHO が遊離してきて CH<sub>2</sub>O と置き換わり, (イ), (ロ), (ハ) など



が Trioxane と共重合し, aldehyde を遊離することになる。R が -CH<sub>2</sub>Cl, -CCl<sub>3</sub> などで basicity が少いときはアルデヒドを遊離しない。

◎また, Trioxane とスチレンの共重合が報ぜられているが, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> で 1:1 組成のとき T:S=13%:87% の共重合体がえられる。

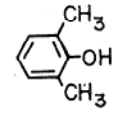
## Section 2

### 新しい重合法と新しい重合物

#### 新しい重合法

新しい重合法という分類で次に述べるような興味ある重合が報ぜられている。

oxidative cationic polymerisation    ・ FeCl<sub>3</sub> などによるフェノールの重合

CuCl, pyridine 中 O<sub>2</sub> による oxidative coupling    ・  から polyphenylene oxide の生成

いわゆる Charge transfer 重合    ・ vinylpyrrole, vinylindole の重合

・ Tetranitromethane による Vinylcarbazole の重合

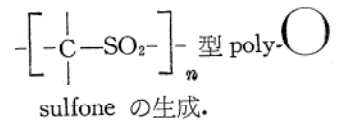
・ MMA の重合, MMA-Styrene 共重合

・ MMA, Styrene

・ Vinyl benzamide は H-transfer 重合する

・ CH<sub>2</sub>=CONH<sub>2</sub> は H-transfer 重合するが, CH<sub>2</sub>=CHCONHCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> はしない。

・ Benzylsulfonyl fluoride と phenylsulfone から



・ Zn<sup>2+</sup> 存在下での vinylpyridine などの radical 重合の量子化学的考察。

・ Complexing agent 存在下で, MMA, allyl acetate などの重合。

SO<sub>2</sub> による重合

electron donor-acceptor complex による重合

H-transfer 重合

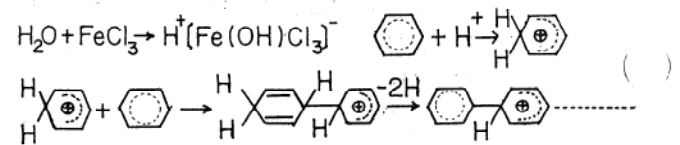
PhCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F と PhLi の重合

Metal complex の生成を伴う radical 重合

monomer の配列による重合

・ Vinylpyridinium 塩の濃厚溶液の重合。

◎ FeCl<sub>3</sub> によるフェノールの重合 “oxidative cationic polymerisation” は次のように考えられている。



catechol, resorcinol, hydroquinone, 4,4'-dihydroxydiphenylether などが重合された。

◎いわゆる charge transfer 重合は, 未だ重合機構が明かにされていない数少ない重合反応の一つとして注目されている。Vinylcarbazole については比較的深く研究されているが, Vinylpyrrole, -indole なども種々の acceptor で重合することが示された。また, それについて, tetranitromethane による Vinylcarbazole の重合の研究が報ぜられた。この研究は, acceptor として tetranitromethane を使用した一つの場合についてではあるが, charge transfer 重合機構の理解を一步進めた点において

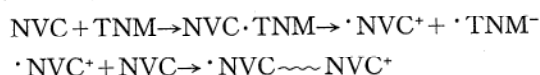
て注目に値する研究であった。問題の焦点の一つは生長端が何かということである。a) radical, b) 生長端と acceptor の complex が free monomer または free でなく acceptor と complex になっている monomer と反応する, c) cation などが考えられる。a) radical は tetranitromethane が強力な radical 禁止剤であることなどから考え難い, b) は, 重合の kinetics が

$$-\frac{d[\text{NVC}]}{dt} = k_2[\text{TNM}]_0[\text{NVC}]$$

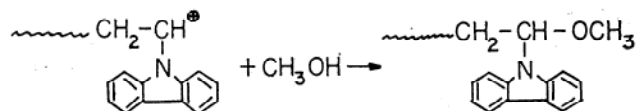
$$k_2 = 11 \pm 1 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

NVC...N-Vinylcarbazole  
TNM...tetranitromethane

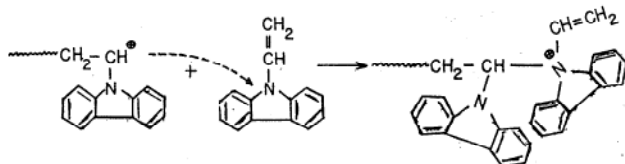
であることを説明できない(詳細省略)。c) cation と考えると, 色々な事実がよく説明せられる。特に kinetic も次のように, vinylcarbazole と tetranitromethane の complex が ion 化して vinylcarbazole の cation radical が生じ, それから cation 生長するとしてよく説明せられる。



Cation 生長端で重合が行われることは又次の事実からも支持された。相当量の CH<sub>3</sub>OH を共存させると, それが連鎖移動剤となって DP 3~10 の oligomer を生ずるが, 末端に OCH<sub>3</sub> 基を有し, cation 生長端が CH<sub>3</sub>OH で停止されると考えられた。



また, toluene 溶液中 tetranitromethane で重合すると常に重合は不完全に終り, tetranitromethane を追加するとまた重合が進行するが, この反応液から生ずる oligomer は 2 重結合をもつが, それが末端 vinyl であることから, 次のように cation 生長端が vinylcarbazole monomer で停止したと考えられた。



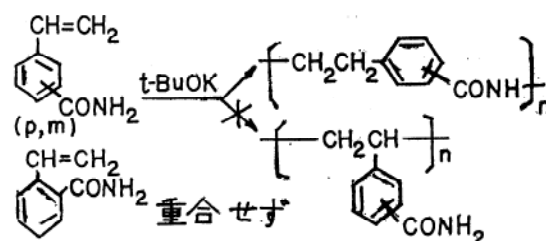
一方  $\cdot \text{NVC}^+$  又は  $\cdot \text{NVC} \sim \text{NVC}^+$  の radical 端は tetranitromethane で安定化されると考えられた。

◎MMA が SO<sub>2</sub> により重合すること, MMA, styrene が SO<sub>2</sub> により共重合することが報せられ, radical 重合とは考えられず, 著者は some complex radical mechanism による割合と述べている。

◎liq. SO<sub>2</sub>-pyridine-CCl<sub>4</sub>-DMF, liq. SO<sub>2</sub>-pyridine-

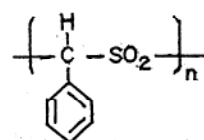
CCl<sub>4</sub> のような donor-acceptor complex により Styrene, MMA などが重合することが報告された。Styrene の重合は hydroquinone の共存で阻害されるので radical 生長と考えられた。MMA の場合は hydroquinone, DPPH などで阻害されなかったが, 一方 DMF でも阻害が見られなかった。(cation 生長なら DMF で阻害されると考えられる。たとえば Styrene の cation 重合は DMF で阻害される)。これらの事実から著者は MMA の場合も radical 生長を考えているようである。

◎いわゆる H-transfer 重合に関連して 2 編の報告があったが p, m-vinylbenzamide を, radical 重合を禁止するため phenyl-β-naphthylamine を添加して tert-BuOK で重合すると,

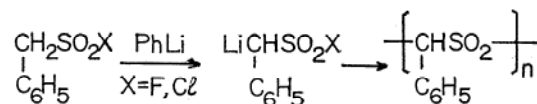


polyamide 構造の重合物を与え H-transfer 重合が起る。また, 周知のように, CH<sub>2</sub>=CHCONH<sub>2</sub> は H-transfer 重合するので, CH<sub>2</sub>=CHCONHCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> が研究されたが, H-transfer 重合せず普通の ethylenic polymerisation が行われるだけであった。

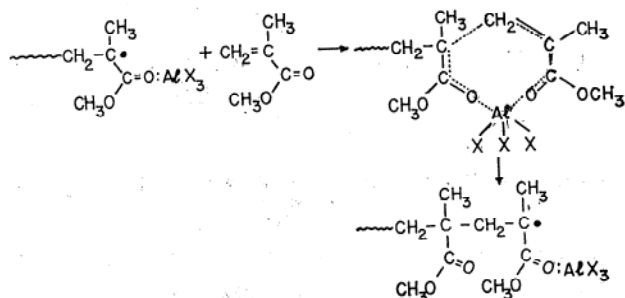
◎非常に面白い重合として, PhCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F と PhLi から



が生成することが報せられた。



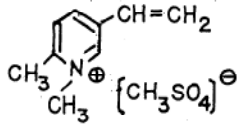
◎MMA の sensitized (BPO, AIBN など) photo-polymerisation は AlCl<sub>3</sub> などの添加により重合速度を増加する。





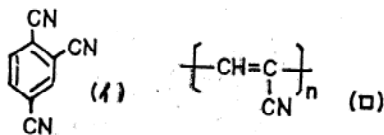
このように、 $AlX_3$  などと complex を出ることにより radical end が活性化されること以外に、なお、monomer が Complex を作って重合に都合よいような“配列”を作ることとも考えられた。

◎ monomer の配列が重合に大きな影響がある例はでも述べたが、vinylpyridinium 塩について顕著な例が報ぜられた。1,2-dimethyl-5-vinylpyridinium methylsulfate



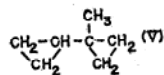
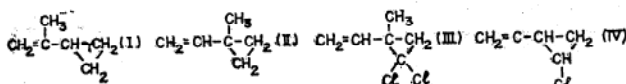
の濃厚溶液は自然に重合する。1次反応として重合するが、初濃度を1~3の mol/l 濃厚領域で増加すると速度定数が著しく増加する。普通の1次反応であれば速度定数は当然初濃度によらないはずであって、この結果は濃度の上昇とともに“organized polymerisation”が行われていると考えられた。なお、この重合は  $CO_2$ ,  $NaHCO_3$  などにより強く阻害されることからアニオンの重合であると考察された。

◎  $CH \equiv C - CN$ ,  $NaCN$  で重合することは知られていたが、 $AlEt_3$  では(イ)のような cyclic trimer, 黒色高分子,

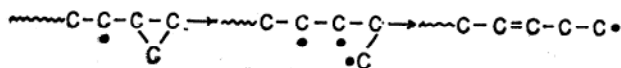


赤色 polymer を生じ、Ziegler 触媒,  $AlEt_3$ -transition metal acetylacetonate などでは黒色高分子(ロ)を生ずる。

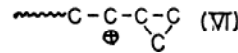
◎ (I) ~ (V) の重合。



(I) は radical, および cation 重合, (II) は少し cation 重合, (III) (IV) は radical 重合, (V) は重合しない。radical 重合では

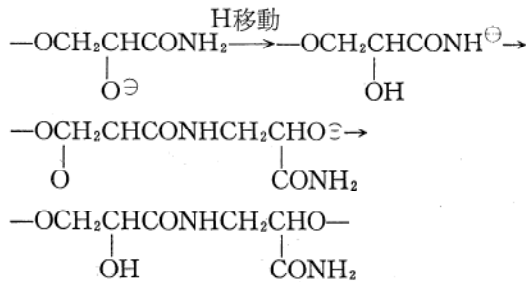


の如くなるので1,5-構造を多くもつ。一方 cation 重合では (VI) が安定であるので1,2-重合が多い。



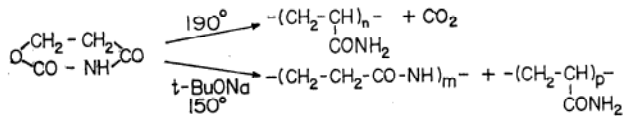
◎ C=CC(=O)N, C=CC(=O)N radical 重合では ethylenic polymerisation であるが anion 重合では IR で NH がない重合物を与える。

◎ C1OC1 Base で重合するが, epoxide ring の開環重合と, 水素移動を併う重合が平行して行われる。



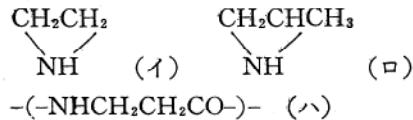
水素移動を起す割合は  $tBu-OLi > tBuONa > tBuOK$  であって面白いことに acrylamide の水素移動重合とは順序が逆である。

◎ C=CC(=O)N 190~195° に熱すると  $CO_2$  を発生して, 重合する。t-BuONa, 150° で重合すると次式のように poly-β-alanine と poly

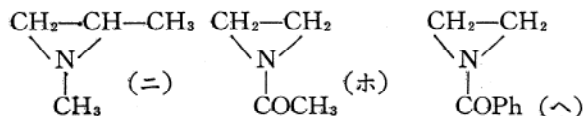


acrylamide 型構造の混合となる。

◎ Aziridine と CO. Aziridine 例えば(イ)(ロ)と CO は  $\gamma$ -線照射によるラジカル重合によって共重合し、(イ)の場合は結晶性の poly-β-alanine (ハ)を生ずる。



したがって、Aziridine と CO は交互重合を行うことになる。N置換 Aziridine, たとえば(ニ)(ホ)(ヘ)なども  $\gamma$ -線によって CO と共重合する。重合物の構造



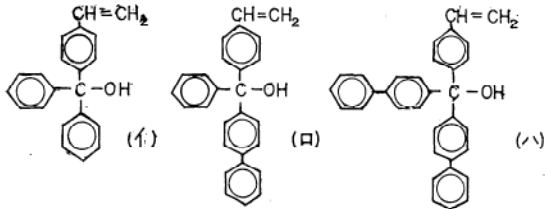
は大体N置換 poly-β-alanine と考えられる。

Aziridine と CO は AIBN などの radical initiator では共重合しないが、ethylene などの olefine を共存せしめると共重合する。 $\gamma$ -線でも共重合する。terpolymer

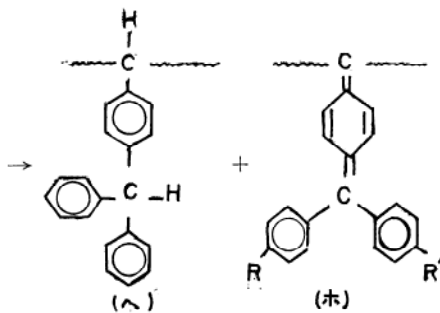
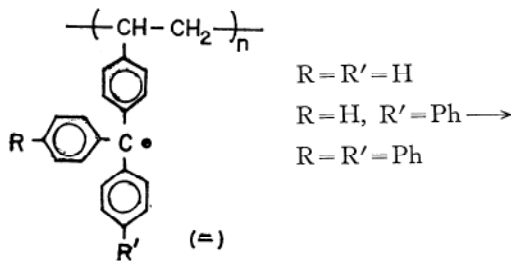


は  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO})-$ ,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO})-$ ,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO})-$  などの構造単位からなると考えられる。

◎安定な radical をもつ polymer. (イ), (ロ), (ハ) は radical 重合で styrene よりも早く重合する. 重合度は200~400である.



これらを acetyl chloride で trityl chloride にかえ, 完全な  $\text{H}_2\text{O}$  free の下で Zn 末を反応して polytrityl radical (ニ) が生成する. Zn の代わりに alkali metal,



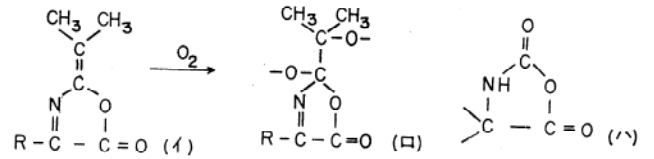
benzophenone-K などでもよい.

Polytrityl radical は低分子量の trityl radical と同じ吸収スペクトルを生ずるが, 一部 (ホ)+(ヘ) のように不均化を起すのでスペクトル的にラジカル濃度は求められない. ESR から (ハ) は3~4単位に1ヶ (イ)(ロ) はもう少し少量の対電子をもっている.

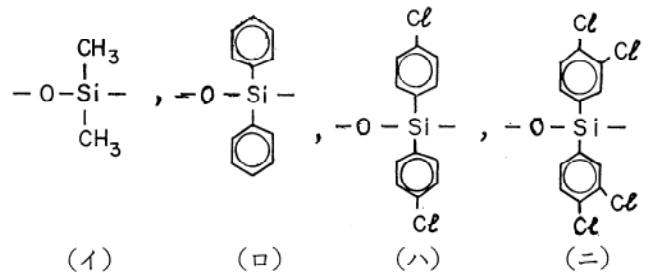
radical 間に, 分子内および分子間で hexaphenylbenzene の結合の生成が見られる. 特に濃度が高いと分子間の結合が生じゲル化を起す.

◎ Peroxide 結合をもつ polymer. peroxide 結合  $-\text{O}-\text{O}-$  を交互に持った面白い polyperoxide が報せられた. 即ち (イ) の10~50% toluene 溶液に  $\text{O}_2$  を通じると1:1量の  $\text{O}_2$  を吸収し viscous になり (ロ) を生ずる.  $[\eta]=0.4$  程度の polymer である. toluene 溶液中30°位から acetone を放って分解する. 50°C以上では爆発的

に分解し acetone を放ち, (ハ) の形の構造をもつ物質となる. この重合は DPPH などの存在で阻害されることから radical 重合と考えられた.

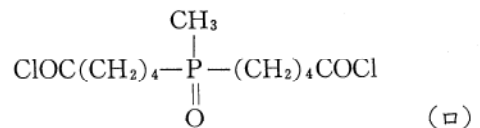
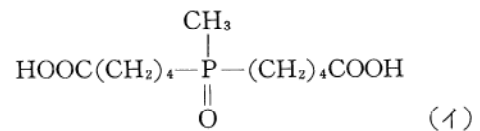


◎ Siloxane 結合と Triazin 核を有する Polymer. (イ), (ロ), (ハ), (ニ) などの polymer および copolymer を既知の方法で合成し, DP 8~10の重合物を用意する. これらを適当な溶媒中 KOH 塩化シヌールと



縮合する. 塩化シヌールの Cl が15%は未反応のまま残存している polymer がえられる. (ニ) が最も反応しやすい. この polymer は空气中300°まで重量減がない耐熱性を示す.

◎なる構造を鎖中にもつ polyamide. Hexamethylene diamine, piperazine, p-phenylene diamine, Dip-amino-phenylmethane などの diamine と (イ) 又は (ロ) とを縮合せしめて polyamide をえた. 当然

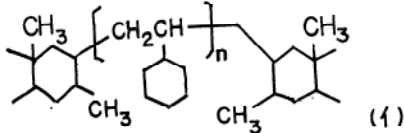


のことながら polymer の親水性が増し, またこの溶液粘度は温度低下と共に著しく増加するという.

◎ isoprene と styrene のカチオン共重合. isoprene を  $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{EtAl}_2 + \text{TiCl}_4$  などでカチオン重合すると1,4-または3,4-重合でないほとんど cyclic な構造 (イ) 参照) からなる重合物がえられる. 同じ触媒で isoprene と styrene の共重合をした場合も同様である (イ). 分子量3000~5000位. isoprene の方が styrene より反応性が大である. homopolymer はない. benzene 溶液でこの重合を行ったときは全部 benzene 可溶の重合物となるが, heptane 中で重合すると一部 benzene 不溶な gel を生ずる. 生長カチオンの親電子置換による cross-

によるとおもわれる。Block copolymer を作るには heptane 中で EtAlCl<sub>2</sub> により isoprene のみを重合し平衡に達するまで重合してから styrene を加える。

以上はカチオン重合であるがラジカル重合では (イ) のように環化を起した構造を含まない。

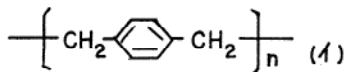


◎ CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub> の重合。EtAlCl<sub>2</sub>, Al(i-Pr)<sub>3</sub>・TiCl<sub>4</sub> (1:1, 0.2:1) などによる cation 重合では, 2 重結合が理論から期待される量の50%位しかなく cyclic な構造を相当量もっている。低温γ線照射重合では2重結合は理論の50%以上ある。cation 重合でも radiation による重合でも trans-1,4 重合体である。

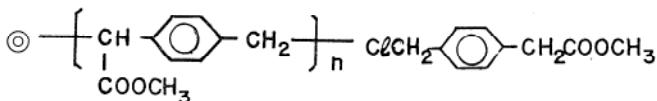
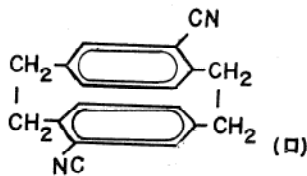
Al 成分量の多い Ziegler 触媒 (Al(i-Pr)<sub>3</sub>TiCl<sub>4</sub>(3.6:1)) または Al(i-Pr)<sub>2</sub>Cl・COCl<sub>2</sub>・pyridine では理論通りの2重結合をもち, 前者では cis-1,4 構造, 後者ではその外少量の1,2-構造もっている。

Thiourea canal complex の照射では大部分 trans-1,4 構造で, 高温における γ線照射では cis-trans 混合の構造である。

◎ 誘導体から導びかれる重合体。Di-p-xylylene は 600°C, 1 mmHg で熱分解すると poly-p-xylylene (イ) を生ずることは既知である。Di-p-xylylene の



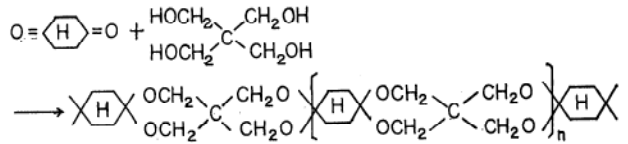
二三の誘導体を合成し重合性をしらべた。CN 誘導体 (ロ) スムースに重合物を与える。



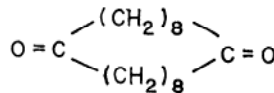
はアルカリによって瞬間的に重合し, 重合度1000程度の α-置換 poly-p-xylylene を生ずる。O<sub>2</sub> やラジカル捕捉剤の存在で重合速度が低下する。重合度とアルカリ濃度との関係は, アルカリ0.5 mol/l のところに最大がある。

この曲線は biradical, monoradical などの存在を考慮した radical 重合機構で, radical の coupling による停止, OH<sup>-</sup> の拡散速度は monomer の消費に比べてはるかに早いという仮定でよく説明される。

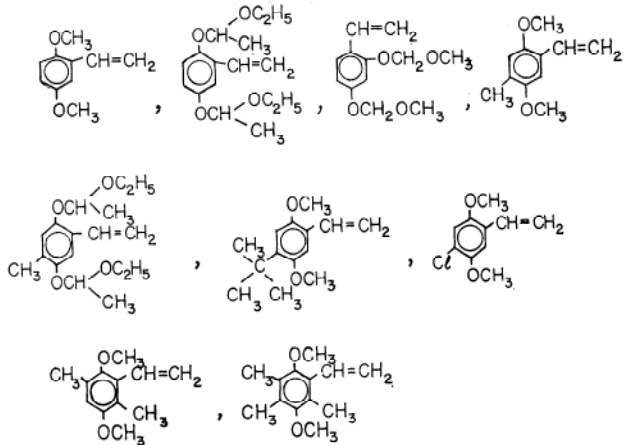
◎ Polyspiroketal 型重合体。Diketone と pentaerythritol を p-toluenesulfonic acid で縮合する。



Diketone としては, その外次のような大環状 diketone も polymer を与えた。

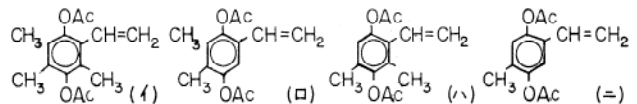


◎各種 vinylhydroquinone と styrene の共重合物。酸化還元樹脂として, 次の諸化合物と styrene との共重合が報せられた。



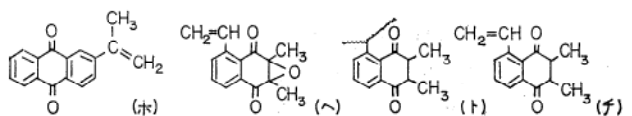
◎写真乳剤ゼラチンの代りになる親水性 Polymer. この目的のため acrylic acid, acry amide, 1-vinyl-2-methylimidazole の共重合特で水溶性で両性の polymer を合成している。imidazole 環は AgCl の結晶生長を強く抑制し COOH は促進する。

◎酸化還元樹脂 安定な樹脂を探索する目的で (イ) ~ (ニ) の radical 重合 polymer を合成した。不溶性



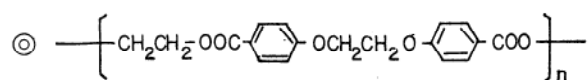
で膨潤性の polymer を得るため, styrene ならびに divinylbenzene との共重合物も合成している。

なお quinone group を導入するため (ホ) を共重合



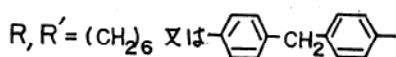
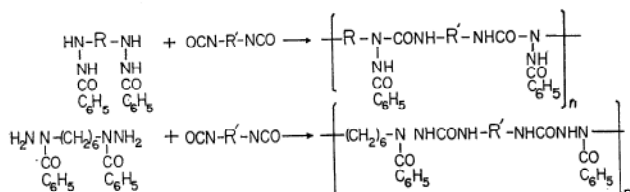
せしめた "Anthraquinone redox resin", (へ) を共重合

し epoxide ring を KI で還元して (ト) の構造をもった "naphthoquinone redox resin" など合成している。  
(チ) の化合物は直接には共重合しなかった)



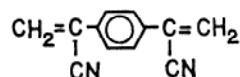
p-cresol から導びかれるこの polyester は特許でのみ知られているのでその合成が報ぜられた。

②次のような Dihydrazine 誘導体からえられる N-置換 polyurea, N-置換 polysemicarbazide 型 polymer.



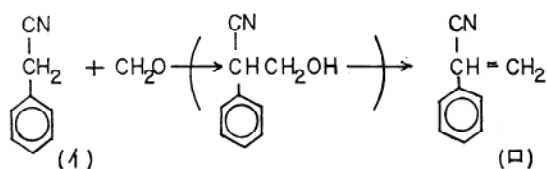
③  $\text{NCCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CN}$  と  $\text{CH}_2\text{O}$  からえられる

crosslinked polymer.  $\text{H}_2\text{O}$  中において  $\text{NaOH}$  でえられる。重合する化合物は、両者からまず生成する p-phenylenediacrylonitrile

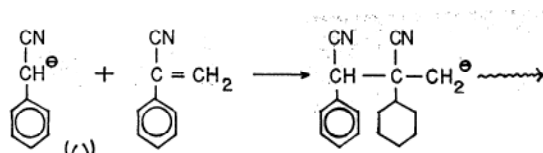


である。この重合のモデルとして

$\text{CH}_2\text{O}$  を  $\text{CH}_3\text{OH}$  中  $\text{NaOCH}_3$  で重合すると、まず (ロ) を生成し、これが (イ) のアニオン (ハ) によ



てアニオン重合を開始し、 $\text{H}^+$  で停止する。



## Section 8, から半導性高分子

高分子の電気的性質については、当初講演申込みが7編あり electrical properties という分類で1会場が割りふられた。ところが残念なことに蓋を開けてみると、取り下げが5ヶもありフランスの Buvet 氏の aniline の酸化縮合物に関する報告と、われわれの研究室の polyvinylpyrene に関する報告のみになった。

このような次第であったので、半導性高分子に関心をもっている6~7名で集って討論しようということになり、最終日午前を費した。その話の中で特に興味があったのは polyvinylaniline でフィルムを作って、そのフィルムを  $\text{H}_2\text{O}_2$  などで酸化縮合するとフィルムのまま酸化縮合し、半導性高分子膜を作ることができるという話であった。みな意見の一致したところは、高分子半導体を研究するにあたっては単なる粉末状のものでなく、フィルムなどに成型できるか、又はフィルム状の物質に半導性を与えることができるような物質を研究する必要があるということであった。

以上大変簡単な紹介になり、高分子の合成に関する報告をある程度記したに止まったが、多少とも役立てば幸甚である。今年1967年の国際高分子化学討論会は6月12日~17日ベルギーの Brussel と Louvain で開催されることになっている。テーマは Chemistry and Internal Structure of High Polymer となっており今年には物性部間は計画されていない。この学会の Preprint を入手するのをたのしみにしている。