

合成高分子Ⅲ

介稔也集
俊久編
橋本
村井谷

合成高分子 III

介稔也集
俊久編
橋本
村井谷

江苏工业学院图书馆
藏书章

朝倉書店

合成高分子Ⅲ 定価 4000 円

昭和 46 年 1 月 25 日 初版発行

編集者承認
検印省略

編集者 村 橋 俊 介
井 本 久 稔
谷 久 也

発行者 朝 倉 鑑 造
東京都新宿区新小川町 2 の 10

印刷者 林 清 市
東京都新宿区新小川町 1 の 6

発 行 所

株式 朝 倉 書 店
会社

東京都新宿区新小川町 2 の 10
郵便番号 162
電話東京 (260) 0141 (代)
振替口座東京 8673 番
自然科学書協会会員

© 1971

中央印刷・渡辺製本

<無断複写・転載を禁ず>

3343-141203-0032

＜編 集＞

大阪大学 教授 博士 村 橋 俊 介
大阪大学 教授 博士 井 本 稔
大阪大学 教授 博士 谷 久 也

＜編集幹事＞

大阪市立工業研究所 瀬 戸 正 二
所 長・工学 博士
大阪大学 教授 博士 結 城 平 明
大阪大学 教授 博士
大阪市立大学 教授 博士 箕 浦 有 二
工学 博士
大阪大学 助 教 士 野 桜 俊 一
工学 博士
大阪市立大学 教授 博士 大 津 隆 行
工学 博士
大阪大学 教授 博士 竹 本 喜 一
工学 博士

ま え が き

今から約 10 年前朝倉書店から大冊の大有機化学全 23 巻が出版された。“合成高分子化合物”はその一部(22 巻, 23 巻)として 1958 年に発刊されたが、当時としては、合成高分子化合物を大観するにはそれで十分であった。10 年以上を経たいま過去をふり返ると、科学の進歩は大きく、人類は月に到達し、大型ジェット旅客機を迎える時代になっている。

合成高分子の世界も大きく変わり発展した。化学工業は、石炭の化学工業から石油のそれに変わった。合成高分子工業も完全に原料転換を行なった。世界のエチレンの消費は 1000 万トンを超えるにいたった。技術の底知れない発展が新しい合成高分子材料を求めている。この技術の要求する条件に答える高分子材料の発明がなされた。また天然材料の部分的不足は合成高分子加工の知識の発達によって充たされようとしている。

高分子合成の方法に目をむけると、ここでも大きな躍進が見られる。1953 年 Ziegler による遷移金属を用いるポリエチレンの新合成法はそれ自体でポリエチレンの新種を加えたばかりでなく、Natta の立体規則性ポリマー発見のきっかけとなった。このためにポリマーの立体規則性と物性の関係が明らかとなり、立体規則性ポリマーの生成機構に関係して配位イオン重合、一般イオン重合の研究を隆盛にした。この発見は放射線重合を加えて高分子量を与えるモノマーの種類を著しく拡大した。グラフト重合、ブロック重合もまたポリマーの種類を拡大する方向に拍車をかけた。IR スペクトルのほかにこの 10 年、ポリマーの NMR スペクトルの研究はポリマーの微細部分構造の洞察に重要な手がかりを与え、ポリマー合成の細部過程に立入ることを可能とした。

時代の要求に応じて耐熱性、感光性、電導性など特殊な性能を具備した高分子の出現もこの間に行なわれたことである。

天然の高分子が生命現象、遺伝子のはたらき、酵素作用などを中心とした分子生物学および生化学の面で近年著しい進歩をしている。これらの進歩が合成高分子の化学と相互に無影響であることはあり得ないことである。

前回の書、大有機化学 22 巻, 23 巻“合成高分子化合物”編集の方針を踏襲して、工業的に重要となっているポリマーについて特に大量のページ数をさくことなく、成書または総説の紹介で不足を補い、工業的にまだ重要となっていない高分子についても記載の普遍性を心がけた。

この10年間に積み重ねられた合成高分子に関する情報は莫大であり、とうてい2巻に濃縮し得るものでないことはもはや明らかであった。ここに新企画として“合成高分子”全6巻としてあらたに世に問うこととなった。編集にあたり特許文献の取扱いに難渋した。多くは専門の成書や総説にゆずったが、不可の場合にはその選択に任意性のあったことを了承していただきたい。

本書の編集にあたり大有機化学の監修者小竹無二雄先生をはじめ、編集委員の諸先生の理解ある了解を得たことを深く感謝する。この厚意と理解がなければこの書は世に出なかったと思う。

昭和45年4月

編集者代表

村橋俊介

合 成 高 分 子 Ⅲ

執 筆 者

うめ はら あきら
梅 原 明 大阪大学理学部・理学博士

の さぐら しゆん いち
野 桜 俊 一 大阪大学理学部助教授・理学博士

きく かわ きよし
菊 川 清 九州大学工学部

たに ひさ や
谷 久 也 大阪大学理学部教授・理学博士

お ぐに のぶ き
小 国 信 樹 大阪大学理学部

あら き たけ お
荒 木 長 男 大阪大学理学部講師・理学博士

〔執 筆 順〕

目 次

1. <i>N</i> -ビニル化合物の重合体	[梅原 明]... 1
1.1 総 論	1
1.1.1 <i>N</i> -ビニル化合物の性質	1
1.1.2 <i>N</i> -ビニル化合物の合成	3
1.2 ビニルアミン	8
1.3 <i>N</i> -ビニルアミド	13
1.4 <i>N</i> -ビニルカルバメート, <i>N</i> -ビニル尿素	25
1.5 <i>N</i> -ビニルイミド	30
1.6 <i>N</i> -ビニル複素芳香環化合物およびその誘導体	34
1.7 その他の <i>N</i> -ビニル化合物	46
2. 酢酸ビニルおよび関連化合物の重合体	[野桜俊一・菊川 清]... 53
2.1 ポリ酢酸ビニル	53
2.1.1 酢酸ビニル単量体の合成	53
2.1.2 酢酸ビニルの性質	56
2.1.3 酢酸ビニルの重合	56
2.1.4 ポリ酢酸ビニルの性質	62
2.1.5 ポリ酢酸ビニルの構造	64
2.1.6 ポリ酢酸ビニルの応用	64
2.2 ポリビニルアルコール	66
2.2.1 ポリビニルアルコールの製法	66
2.2.2 ポリビニルアルコールの化学構造	69
2.2.3 ポリビニルアルコールの性質	73
2.2.4 ポリビニルアルコールの応用	77

2.3 酢酸ビニルの共重合	85
2.4 脂肪族カルボン酸ビニル	94
2.5 芳香族カルボン酸ビニル	101
2.6 二塩基酸ビニル	104
2.7 置換ビニルエステルおよびその他のビニルエステル	107
 3. ビニルエーテルの重合体	[谷 久也・小国信樹]...109
3.1 ビニルエーテル	109
3.1.1 アルキルビニルエーテル	110
3.1.2 アルキルビニルエーテルの重合	112
3.1.3 置換基を有するアルキルビニルエーテル	124
3.1.4 脂環式ビニルエーテルおよび芳香核を含むアルキルビニルエーテル	129
3.1.5 アリールビニルエーテル	130
3.1.6 ビニルエーテルの α -置換体	134
3.1.7 ビニルエーテルの β -置換体	135
3.1.8 環内ビニルエーテル	138
3.1.9 ジエンエーテル	142
3.1.10 ジビニルエーテル, アリルビニルエーテルおよびアリルビニルアセタール	143
3.1.11 ジビニルアセタールおよびジビニルペンザール	145
3.1.12 エキソ二重結合を有するビニルエーテル	148
3.1.13 糖のビニルエーテル	148
3.2 ケテンおよびビニリデンエーテル	158
3.2.1 ケテンおよびケテン誘導体	158
3.2.2 ビニリデンエーテル	160
3.3 イオウ-ビニル化合物	162
3.3.1 ビニルスルフィド	162
3.3.2 ビニルスルフィドの α - および β -置換体	166
3.3.3 ジビニルチオアセタール	167
3.3.4 ジビニルスルフィドおよびジアルケニルスルフィド	168
3.3.5 ビニルスルホキシドおよびビニルスルホン	168

3.3.6	ジビニルスルホキシドおよびスルホン	171
3.3.7	ビニルスルホン酸および誘導体	172
3.3.8	ビニルチオアセテート	175
4.	α, β -不飽和アルデヒドおよび α, β -不飽和ケトンの重合体 [荒木長男]	179
4.1	α, β -不飽和アルデヒド	179
4.1.1	アクロレイン	179
4.1.2	アクロレイン誘導体	179
4.1.3	メタクロレイン	185
4.1.4	メタクロレイン誘導体	188
4.1.5	その他の α -アルキル置換アクロレイン	189
4.1.6	α -クロルアクロレイン	189
4.1.7	β -置換アクロレイン	190
4.1.8	α, β -置換アクロレイン	190
4.2	α, β -不飽和ケトン	191
4.2.1	メチルビニルケトン	191
4.2.2	メチルビニルケトン誘導体	195
4.2.3	アルキルビニルケトン類	195
4.2.4	芳香族ビニルケトン	197
4.2.5	α -置換 α, β -不飽和ケトン類	197
4.2.6	β -置換 α, β -不飽和ケトン類	201
4.2.7	環状ケトン類	206
4.2.8	ジビニルケトンの誘導体	208
4.2.9	1,4-共役ジケトン類	209
4.2.10	ビスアクリロイル化合物	210
5.	アクリル酸, 酸ハロゲン化物, 塩類, エステルおよび それらの α, β 置換体の重合体 [荒木長男]	219
5.1	α, β -不飽和酸, その塩類, および酸ハロゲン化物	219

5.1.1	アクリル酸, その塩類, および酸ハロゲン化物	219
5.1.2	α -アルキル置換アクリル酸, その塩類および酸ハロゲン化物	230
5.1.3	その他の α -置換アクリル酸, その塩類および酸ハロゲン化物	240
5.1.4	β -アルキル置換アクリル酸	243
5.1.5	不飽和二塩基酸, その塩類および酸ハロゲン化物	244
5.2	α, β -不飽和酸の酸無水物	248
5.2.1	アクリル酸無水物	248
5.2.2	メタクリル酸無水物	249
5.2.3	アクリル酸プロピオン酸無水物	250
5.2.4	アクリル酸メタクリル酸無水物	250
5.2.5	イタコン酸無水物	250
5.2.6	無水マレイン酸	251
5.2.7	シトラコン酸無水物	257
5.2.8	ジメチル無水マレイン酸	257
5.3	アクリル酸のエステルおよびその α, β -置換体	258
5.3.1	アクリル酸アルキルエステル	258
5.3.2	その他のアクリル酸エステル類	281
5.3.3	メタクリル酸アルキルエステル	288
5.3.4	その他のメタクリル酸エステル類	342
5.3.5	その他の α -アルキル置換アクリル酸エステル類	356
5.3.6	その他の α -置換アクリル酸エステル類	357
5.3.7	含フッ素アクリル酸エステル類	362
5.3.8	β -置換アクリル酸エステル類	367
5.3.9	α, β -二置換アクリル酸エステル	370
5.4	不飽和多塩基酸のエステル	371
5.4.1	メチレンマロン酸ジエステル	371
5.4.2	イタコン酸ジエステル	371
5.4.3	フマル酸およびマレイン酸エステル	374
5.4.4	シトラコン酸エステル	380
5.4.5	アコニン酸エステル	380
5.5	ジオレフィン酸のエステル	381

5.5.1	ソルビン酸エステル.....	381
5.5.2	β -スチリルアクリル酸メチル.....	381
5.5.3	ムコン酸エステル.....	382
5.5.4	α, α' -ジメチレンアジピン酸エステル	382
5.5.5	α, α' -ジメチレンピメリン酸エステル	382
5.5.6	α, α' -ジメチレンセバシン酸エステル	382
5.5.7	シクロペンタ-1,3-ジエン-1-カルボン酸メチル.....	382
5.6	α, β -不飽和酸のチオエステル類	383
5.6.1	アクリル酸チオエステル.....	383
5.6.2	メタクリル酸チオエステル.....	383
5.6.3	α -クロルアクリル酸チオエステル.....	384
5.6.4	α, β -置換アクリル酸チオエステル	384
5.6.5	フマル酸チオエステル.....	384
索引		435

N-ビニル化合物の重合体

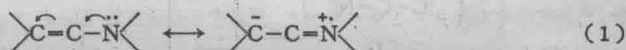
1.1 総 論

N-ビニル化合物は一般に $C=C-N$ 結合をもつエナミン (enamine) と総称される化合物群に属している。エナミンの化学は、1954年より G. Stork らによりその反応性の系統的検討が行われて以来、カルボニル基の保護基としてエナミンの選択的反応性が合成有機化学の分野において重視されるにいたっている¹⁻¹⁰⁾。

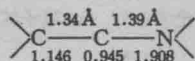
高分子化学の分野のエナミンの主体は N-ビニル化合物で、最近多種にわたり特許、報文がみられるようになった。本稿は多数の報文、資料をまとめ、系統化を行なったものである。部分的な総括や問題点の集約は総説¹¹⁻¹⁸⁾ を合わせて参照されたい。

1.1.1 N-ビニル化合物の性質

N-ビニル基の電子構造は窒素上の非共有電子対と二重結合の π 電子との相互作用によりつぎの二つの構造の間での共役が考えられる。



この結果としてビニル基の β 炭素上の電子密度は高くなり、C-N 結合は二重結合性を帯びることが予想されるが、ビニルアミンについての LCAO-MO 法による電子密度の計算¹⁹⁾ および SCF-MO 法による検討の結果、ビニルアミンの C-N 結合は塩化ビニルにおける C-Cl 結合より二重結合性が強い²⁰⁾ ことが示された。N-ビニルアミンの共役エネルギーは 1.6eV と推定されている¹⁹⁾。



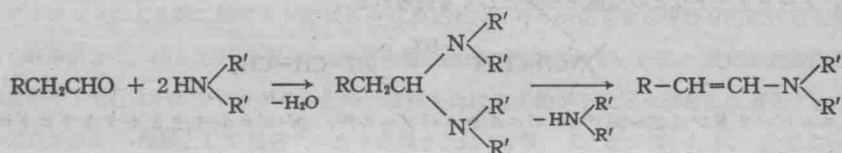
またエナミン類においては、イミン-エナミン間の互変異性平衡 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH} \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CHNH}_2$) が考えられるが、ケト-エノール平衡と同様、一般にイミド型の方が安定である³⁰⁾とされている。

N-ビニル化合物を他のコモノマーと共重合させることにより一定ラジカルに対する *N*-ビニルモノマーの相対反応性や、共重合パラメーター (*Q*, *e* 値)を知ることができる。*N*-ビニルモノマーにおいて一般にその *e* 値はいずれも負の値をとることが特徴で、これはビニル基の電子密度がエチレンなどに比べて高く、求電子試薬の攻撃を受けやすいことを示している。一方 *Q* 値は *N* 置換基が変化しても 0.1~0.4 程度でたいして変化しない。*Q* 値を共役系の広がりの目安とすると *N*-ビニル化合物はスチレンなどの共役系モノマーに比べて共役系の広がりが小さく、塩化ビニルに比べて共役系の広がりが大きいことを示し、*N*-ビニル化合物が [I] 式に示したような共役で説明できることを示している。

N-ビニルモノマーと近縁のモノマーである *S*-, *P*-, *O*-ビニル化合物との関連については、それらモノマーのポリスチリルラジカルに対する相対反応性と、これらモノマーの *Q* 値はほぼ $S > N > P \sim O$ の順序となっている。

1.1.2 *N*-ビニル化合物の合成

一般にエナミンを合成する方法としては次式に示すようにアルデヒドまたはケトンと第二級アミンよりの脱水による Mannich 法³⁰⁾、反応条件の異なる Herr-Heyl 法³¹⁾ などがよく



知られているが、このほかに Schiff 塩基を経る方法³⁾、アセタールとアミンよりの方法³²⁾、酢酸水銀によるアミンの酸化法³³⁾、カルボニル化合物とアミンと TiCl_4 の反応による方法³⁴⁾ などが用いられる。

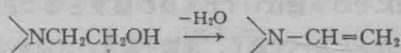
N-ビニル化合物の合成法としては β 置換 *N*-エチル誘導体よりの脱水、脱アルコール、ホフマン分解などの脱離反応を利用する方法と、ビニルエステル、エーテルとアミンとのビニル基交換反応、またアセチレンによる直接ビニル化反応があり、それぞれ原料や生成物質の性質によりこれらの方法のいずれかが利用される。

a. 脱 離 反 応

(i) 脱アミン 脂肪族ビニルアミンの合成には他の属の安定な *N*-ビニル化合物の合

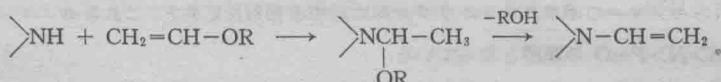
成に用いられる一般的方法是収率が極端に悪い³⁵⁾。Mannich 法で合成された *N*-ビニル化合物の一部を次に示す(以下カッコ内は収率%を示す)。 *N*-ビニルエチルブチルアミン(18)²²⁾, プロペンピロリジン (38)²³⁾, *N*-ビニルジメチルアミン (30~53)³⁶⁾ に例が見られる。

(ii) 脱水 α または β -オキシエチル誘導体よりの脱水反応による *N*-ビニル化合物の合成には一般に触媒として酸または塩基を用い、高温減圧下で行なわれる。



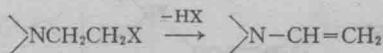
N-ビニルカルバゾール (92)³⁷⁾, *N*-ビニルフタルイミド³⁸⁾, *N*-ビニルコハク酸イミド(95)³⁹⁾, ニトロエチレン (27~49)⁴⁰⁾, *N*-ビニルナフタルイミド (20)⁴¹⁾ に例が見られる。

(iii) 脱アルコール ビニルエーテルとアミドまたはイミドとの反応により合成される α -アルコキシエチル誘導体を、硫酸、 KHSO_4 、五酸化リンなどの酸性触媒を用いるかまたは分解蒸留により脱アルコール反応をおこさせて対応する *N*-ビニル化合物が得られる。



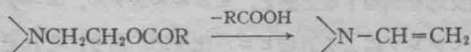
N-ビニルコハク酸イミド (55~60)⁴²⁾, *N*-ビニルフタルイミド (65)^{42, 43)}, *N*-ビニル-*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミド (74)⁴³⁾, $\text{CH}_2=\text{CHNRCOOR}'$ ⁴⁴⁾ にその例が見られる。

(iv) 脱ハロゲン化水素 α または β -ハロゲン化エチル誘導体より通常水酸化アルカリ、アルコールなどの塩基を触媒としても得られる。



ビニルピロリドン (48~56)⁴⁵⁾, ビニルカルバゾール⁴⁶⁾, *N*-ビニル-1,2,3,4-テトラヒドロカルバゾール (90)⁴⁶⁾, *N*-ビニルオキサゾリドン (76~80)^{47, 48)}, *N*-ビニル-1,2,4-トリアゾール (60~70)⁴⁹⁾, エチレンアジド⁵⁰⁾, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NHCOR}$ ⁵¹⁾, *N*-ビニルピリジニウムフルオルボレート (46)⁵²⁾ の例がある。

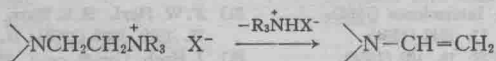
(v) 脱カルボン酸 脱カルボン酸は通常 Al_2O_3 その他の金属酸化物を触媒として高温で行なわれる。



ビニルカルバゾール (23)⁵³⁾, ビニルコハク酸イミド (85~90)³⁹⁾, 72⁵⁴⁾, ビニルフタルイミド (85~90)³⁹⁾, *N*-ビニルナフタルイミド (20)³⁹⁾, *N*-ビニルショウノウ酸イミド(43)⁵⁵⁾, *N*-ビニルスルファモイルフタルイミド (43)⁵⁵⁾, *N*-ビニル-*N*-フルオルエチルアセトアミド

(60~70)⁵⁶⁾, *N*-ビニルオキサゾリドン (71)⁵⁷⁾, *N*-ビニル-*N*-メチルアニリン (59)⁵⁸⁾, *N*-ビニル-*N*-メチルアセトアミド⁵⁹⁾ などの例がある。

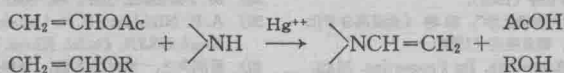
(vi) ホフマン分解 ホフマン分解による脱アミンで *N*-ビニル化合物を合成する方法では、通常 Ag_2O などが用いられる。



N,N-ジビニルアニリン (70)⁶⁰⁾, *N*-ビニルピロリドン (81)⁶¹⁾, $\text{R}(\text{NO}_2)\text{C}=\text{CH}_2$ (50)⁶¹⁾, *N*-ビニル- α -メチルインドリン⁶²⁾, *N*-ビニル-*N*-メチルアニリン⁶³⁾ などの例がある。

b. ビニル基交換反応

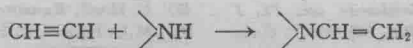
酢酸ビニルまたはビニルエーテルと第二アミンとの間のビニル基の交換反応を利用するもので、触媒としては酢酸水銀+硫酸が用いられるが、硫酸水銀も有効である。



N-ビニルスルファモイルフタルイミド (47)⁶⁴⁾, *N*-ビニルベンズイミダゾール (58)⁶⁴⁾, *N*-ビニルベンズトリアゾール (72)⁶⁴⁾, *N*-ビニルコハク酸イミド (72)⁶⁵⁾, *N*-ビニル-5-フェニルオキサゾリドン (55)⁶⁶⁾ などがこの方法で合成されている。

c. アセチレンによるビニル化反応

アセチレンによる第二級アミンのビニル化反応は *N*-ビニル化合物合成の目的には最も簡単で収率がよく、ほとんどの *N*-ビニル化合物の合成に利用されているが、反応が比較的苛酷な条件下で行なわれることが多いため、原料または生成物が不安定な場合には適用できない欠点がある。触媒として通常アルカリ金属または Zn 塩, Cd 塩が用いられ、温度 70~250°C, アセチレン圧 5~30 kg/cm² 程度で行なわれる。



この直接ビニル化に適する化合物は、芳香族第二アミン、脂肪族、芳香族アミド、NH 基をもつ複素環化合物または第三級アンモニウム塩の一部である¹⁵⁾。イミドは Zn または Cd 塩の触媒では収率がいちじるしく悪い⁶⁷⁾。芳香族スルホンアミドも Zn, Cd 塩, アルカリ金属各単独ではビニル化されないが、アルカリ金属と Cd 塩の併用によりほぼ定量的にビニル化される⁶⁸⁾。

その他、内部ビニルアミンの合成についてはアリルアミンよりの塩基触媒によるシスまたはトランスプロベニルアミンへの異性化反応が検討されている^{69,70)}。