

JAERI-M

6083

テトラオキサンの同時安定化重合, 2  
(酸無水物などの存在下での重合)

1975年3月

中瀬 吉昭・吉田 勝・伊藤 彰彦

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

テトラオキサンの同時安定化重合・2  
(酸無水物などの存在下での重合)

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

中瀬吉昭・吉田 勝・伊藤彰彦

(1975年2月18日受理)

JAERI-M 5895 に引き続き、熱安定性の良好なポリオキシメチレンを得るテトラオキサンの同時安定化重合系の探索研究を行なった。本報告では、カルボン酸無水物、環状アセタールの酸素原子の1個をイオウ原子に置換した化合物などが有効な添加物であることを見出した。前者は連鎖移動剤、後者はモノマーとして作用していると考えられる。

また、このようなモノマーを用いた場合、環状アセタール添加系とは若干異なる重合結果が得られた。すなわち、重合系に酸素が存在すると重合収率、およびポリマーの熱安定性が、酸素の存在しない場合より良好になること、また、重合速度は小さいが、一般に起らないとされているテトラオキサンの放射線液相重合が進行することを明らかにした。

その他、各種の連鎖移動剤、あるいは、モノマーとしてのヘテロ環状化合物を添加し、同時安定化重合を可能にする物質の探索を行なったが、その結果のほとんど全てを収録した。この探索でチラン類など2,3の同時安定化重合に有効な物質を見出した。

Simultaneous Stabilization-Polymerization of Tetraoxane. 2  
(Polymerization in the Presence of an Acid Anhydride)

Yoshiaki NAKASE, Masaru YOSHIDA and Akihiko ITO  
Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received February 18, 1975)

Investigation of the simultaneous stabilization polymerization of tetraoxane to obtain thermally-stable polyoxymethylene is described as a subsequent report of JAERI-M 5895. In this report, carboxylic acid anhydrides and compounds containing a sulfur atom substituted for a oxygen atom of cyclic acetal are found to be effective. It is reasonably explained that the former acts as a chain transfer agent and the later acts as a comonomer.

In polymerization of tetraoxane in the presence of the comonomer mentioned, the results differ from those in the presence of cyclic acetal reported previously; polymer yield and also thermal stability of the polymer obtained are higher in the presence of oxygen than in the absence, and radiation-induced polymerization occurs in the liqued state with low polymerization rate, since the radiation-induced polymerization possibly occurs only in the solid state.

Search for a new simultaneous stabilization-polymerization process is attempted, using several different chain transfer reagents and comonomers such as heterocyclic compounds. These results are also presented. Some substances, thiirane for example, are found to be useful for the above process.

## 目 次

1. はしがき	1
2. 実 験	1
3. 結果および考察	5
3.1 酸無水物添加系同時安定化重合	5
3.1.1 ヨウ化メチル開始固相重合	5
3.1.2 ヨウ化メチル-放射線照射併用重合	6
3.1.3 ヨウ化メチル開始液相重合	6
3.1.4 放射線固相重合	6
3.1.5 まとめ	6
3.2 OおよびS原子を同一環内に含む複素環式化合物添加系同時安定化重合	11
3.2.1 ヨウ素開始固相重合	11
3.2.2 ヨウ素開始液相重合	11
3.2.3 放射線固相重合	12
3.2.4 放射線液相重合	14
3.2.5 まとめ	14
3.3 テトラオキサンの同時安定化重合を可能にする物質の探索	23
3.3.1 連鎖移動剤の添加による同時安定化重合系の探索	23
3.3.2 二重結合を有するモノマーの添加による同時安定化重合系の探索	24
3.3.3 ヘテロ環状モノマーの添加による同時安定化重合系の探索	24
3.3.4 まとめ	26
4. あとがき	34

## 1. は し が き

テトラオキサンをヨウ素，あるいはヨウ化炭化水素を開始剤として固相重合させると，非常に高分子量のポリマーを得ることができた<sup>1</sup>。また，この重合系に連鎖移動剤として鎖状アセタール，あるいは共重合成分として環状アセタールを共存させると熱安定性の良好なポリマーが得られることを明らかにした<sup>2</sup>。上記と平行して，あるいはその後，我々はヨウ素，あるいはヨウ化メチルを重合開始剤とするテトラオキサンの重合系に酸無水物などの連鎖移動剤，1,3-オキサチオラン，1,3-チオキサンなどのモノマーを添加し，同時安定化重合を試みたが，その結果をここに報告する。

なお，上記固相重合法<sup>1,2</sup>以外に，テトラオキサンの共重合により熱安定性のよいオキシメチレンポリマーを製造する方法として，テトラオキサンを液相にして，環状エーテル，あるいは環状エステルを共存させ，三フッ化ホウ素エーテラートのような一般カチオン触媒で重合させる方法が公知である<sup>3</sup>。さらに，テトラオキサンの放射線固相重合系にイソシアネートを共存させると熱安定性の良好なポリマーが得られることも特許として知られている<sup>4</sup>。また，ホルムアルデヒドの環状オリゴマーとイオウ原子を含む環状アセタールとを一般カチオン触媒により共重合させる特許公告<sup>5</sup>はあるが，実施例に記述されているオリゴマーは全てトリオキサンであり，テトラオキサンに対する知見は示されていない。

ヨウ素，あるいはヨウ化メチル開始重合系に放射線照射を併用すると相乗効果により，重合収率が增大した<sup>1</sup>が，本重合系においても放射線照射併用効果を検討し，さらに，放射線固相重合による同時安定化重合の可能性についても検討した。

以下報告するテトラオキサンの同時安定化重合を可能にする物質の探索は，trial and error による検討であり，学術的な解明を目的としたものではない。したがって，使用した化合物の種類，重合条件などをこく明に記録することを重点とした。

## 2. 実 験

原料テトラオキサンは三井東庄(株)から供給されたものであり，シリカゲルの存在下で昇華精製をしたが，重合実験に使用したテトラオキサンの調製は前報<sup>2</sup>にのべた方法に従った。また，重合方法および重合後のポリマーの処理法についても既にのべた方法<sup>1</sup>によった。

重合開始剤を用いない場合(放射線重合)には，テトラオキサンの微粉末結晶に添加物を加えた後，単にアンプル内で攪拌した場合(機械的混合)のほか，重合系をテトラオキサンの融点以上に加熱して熔融状態で混合させた場合(熔融混合)がある。

ポリマーの分子量は $[\eta]$ calcで評価したが， $[\eta]$ calcは， $\eta_{sp}/C$ ( $C=0.3\text{ g/dl}$ )より計算で求めた<sup>6</sup>。

ポリマーの熱安定性は，222℃の電気炉で1時間窒素気流中で熱分解し<sup>2,6</sup>，その時の残存ポリマー量(B)で示した。

次表に本研究で用いた試料の物理的性質，あるいは，精製条件を示す。

## 1. は し が き

テトラオキサンをヨウ素，あるいはヨウ化炭化水素を開始剤として固相重合させると，非常に高分子量のポリマーを得ることができた<sup>1</sup>。また，この重合系に連鎖移動剤として鎖状アセタール，あるいは共重合成分として環状アセタールを共存させると熱安定性の良好なポリマーが得られることを明らかにした<sup>2</sup>。上記と平行して，あるいはその後，我々はヨウ素，あるいはヨウ化メチルを重合開始剤とするテトラオキサンの重合系に酸無水物などの連鎖移動剤，1,3-オキサチオラン，1,3-チオキサンなどのモノマーを添加し，同時安定化重合を試みたが，その結果をここに報告する。

なお，上記固相重合法<sup>1,2</sup>以外に，テトラオキサンの共重合により熱安定性のよいオキシメチレンポリマーを製造する方法として，テトラオキサンを液相にして，環状エーテル，あるいは環状エステルを共存させ，三フッ化ホウ素エーテラートのような一般カチオン触媒で重合させる方法が公知である<sup>3</sup>。さらに，テトラオキサンの放射線固相重合系にイソシアネートを共存させると熱安定性の良好なポリマーが得られることも特許として知られている<sup>4</sup>。また，ホルムアルデヒドの環状オリゴマーとイオウ原子を含む環状アセタールとを一般カチオン触媒により共重合させる特許公告<sup>5</sup>はあるが，実施例に記述されているオリゴマーは全てトリオキサンであり，テトラオキサンに対する知見は示されていない。

ヨウ素，あるいはヨウ化メチル開始重合系に放射線照射を併用すると相乗効果により，重合収率が増大した<sup>1</sup>が，本重合系においても放射線照射併用効果を検討し，さらに，放射線固相重合による同時安定化重合の可能性についても検討した。

以下報告するテトラオキサンの同時安定化重合を可能にする物質の探索は，trial and error による検討であり，学術的な解明を目的としたものではない。したがって，使用した化合物の種類，重合条件などをこく明に記録することを重点とした。

## 2. 実 験

原料テトラオキサンは三井東圧(株)から供給されたものであり，シリカゲルの存在下で昇華精製をしたが，重合実験に使用したテトラオキサンの調製は前報<sup>2</sup>にのべた方法に従った。また，重合方法および重合後のポリマーの処理法についても既にのべた方法<sup>1</sup>によった。

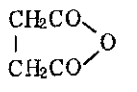
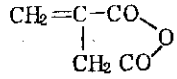
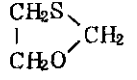
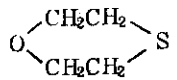
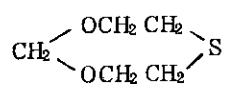
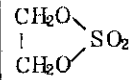
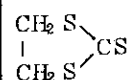
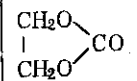
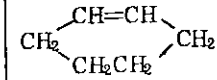
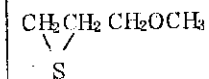
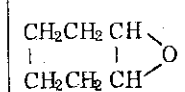
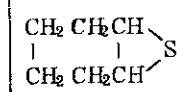
重合開始剤を用いない場合(放射線重合)には，テトラオキサンの微粉末結晶に添加物を加えた後，単にアンプル内で攪拌した場合(機械的混合)のほか，重合系をテトラオキサンの融点以上に加熱して熔融状態で混合させた場合(熔融混合)がある。

ポリマーの分子量は $[\eta]$ calcで評価したが， $[\eta]$ calcは， $\eta_{sp}/C$ ( $C=0.3\text{ g/dl}$ )より計算で求めた<sup>6</sup>。

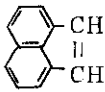
ポリマーの熱安定性は，222℃の電気炉で1時間窒素気流中で熱分解し<sup>2,6</sup>，その時の残存ポリマー量(R)で示した。

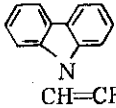
次表に本研究で用いた試料の物理的性質，あるいは，精製条件を示す。

本研究に使用した物質の物理的性質<sup>1)</sup>

物質名	化学式	分子量	融点 ℃	沸点 ℃	比重 (℃)	精製法
テトラオキサン <sup>2)</sup>	$(\text{CH}_2\text{O})_4$	120.12	113	175-180	1.43 (18)	昇華
無水酢酸	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	102.09	-73	140	1.0870 (15)	
無水プロピオン酸	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	130.14	-45	167	1.0110 (20)	
無水コハク酸		100.07	120	261	1.503	
無水イタコン酸		112.09	68.5	114.5/ 18 torr		
1,3-オキサチオラン		90.0		131	1.156 (27.5)	蒸留 30℃/ 15 torr
1,4-チオキサン		104.1		148	1.502	蒸留 62℃/ 5 torr
6-チア-1,3-ジオキソカン		134.0		190		蒸留 33℃/ 3 torr
1,2-ジメトキシエタン	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	99.012	-58	84.7	0.8665 (20)	蒸留 82- 3℃
オルト炭酸メチル	$(\text{CH}_3\text{O})_4\text{C}$	136.15				
オルト酢酸メチル	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{CCH}_3$	120.15		108	0.9428 (25)	蒸留 108℃
亜リン酸トリメチル	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$	124.08	111			
亜硫酸グリコール		108.12		69/20 torr		蒸留 46℃/ 5 torr
エチレントリチオ炭酸		136.26	35			
エチレン炭酸		88.06	39			
エチルビニルエーテル	$\text{CH}_2=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	72.11	-115.8	36	0.7531 (20)	蒸留 35.5℃
塩化アリル	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	76.53	-134.5	45.7	0.9397 (20)	
臭化アリル	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	120.98	-119.0	70.28	1.4316 (20)	
シクロヘキセン		82.15	-103.7	83.3	0.8112 (20)	蒸留 83.2℃
2,3-エピチオ プロピルメチルエーテル		104.17				
シクロヘキセン オキシド		98.15	-10	131.5	0.9663 (20)	蒸留 28.5℃/ 6 torr
シクロヘキセン スルフィド		114.21		83-7 (46 torr)		蒸留 29.5℃/ 3 torr



物質名	化学式	分子量	融点 ℃	沸点 ℃	比重 ℃	精製法
スチレンオキシド	$\phi\text{-CHCH}_2$   O	120.15		191~2	1.0523 (16)	
エピクロル ヒドリン	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$   O	92.53	-48	117	1.1801 (20)	
エチレンイミン	$\text{CH}_2\text{CH}_2$   N	43.07		56	0.8321 (24)	
オキセタン	$\text{CH}_2\text{CH}_2$     CH <sub>2</sub> O	58.08		47.8	0.8930 (25)	
$\beta$ -プロピオ ラクトン	$\text{CH}_2\text{C=O}$     CH <sub>2</sub> O	72.1	-31.2	51/10torr	1.1545 (20)	蒸留 51℃/ 10 torr
3,3-ビスクロロ メチルオキセタン	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$     O-CH <sub>2</sub>	155	18.75	83/11torr	1.2951 (25)	蒸留 76.5℃ /3 torr
トリメチレン スルフィド	$\text{CH}_2\text{CH}_2$     CH <sub>2</sub> S	74.1		94	1.0284 (23)	
テトラヒドロフラン	$\text{CH}_2\text{CH}_2$     CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	72.11	-108.5	65	0.888 (21)	
チオフェン	$\text{CHCH}$     CHCH S	84.14	-29.8	84	1.0674 (14)	蒸留 84.5℃
テトラヒドロ チオフェン	$\text{CH}_2\text{CH}_2$     CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S	88.17		118	0.9607 (18)	蒸留 108℃/ 756 torr
テトラメチレン スルホン	$\text{CH}_2\text{CH}_2$     CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	120.17		285/743 torr		
テトラメチレン スルホキシド	$\text{CH}_2\text{CH}_2$     CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO	114.17				
3-スルホレン	$\text{CHCH}_2$    CHCH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	118.16	64			
アセナフチレン		152.20	93	270		
エチレンチオ尿素	$\text{CH}_2\text{N}$     CH <sub>2</sub> N CS	102.16	199			
ジヒドロピラン	$\text{CH}_2\text{CH=CH}$     CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	84.12		86	0.922 (18)	
テトラヒドロピラン	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$     CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	86.13	-49.2	88	0.8814 (20)	

物質名	化学式	分子量	融点 ℃	沸点 ℃	比重 ℃	精製法
1,4-ジオキサン	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \\   \quad   \\ \text{O} \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$	88.11	11.8	101.40	1.0336 (20)	蒸留101℃
塩化シアヌル トリチアン	$\begin{array}{l} (\text{CNCI})_3 \\ \cdot (\text{CH}_2\text{S})_3 \end{array}$	188.41 138.27	146 218	190	1.32	昇華
ε-カプロラクタム	$(\text{CH}_2)_5\text{CONH}$	113.16	69.2	139		
N-ビニル カルバゾール		193.25	64	175		再結晶 (ベンゼン)
n-ヘキサン	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	86.18	-95.348	68.8	0.65937 (20)	蒸留69℃
ヨウ素	$\text{I}_2$	126.90	113.6	184.4	4.93 (20)	昇華
ヨウ化メチル	$\text{CH}_3\text{I}$	141.94	-63.4	42.5	2.286 (17)	蒸留42℃

1) 化学便覧 基礎編 丸善 1966

2) 三宅, 高分子 20 11 (1971)

### 3. 結果および考察

#### 3.1 酸無水物添加系同時安定化重合

##### 3.1.1 ヨウ化メチル開始固相重合

###### a) 無水酢酸濃度

ヨウ化メチルを重合開始剤とし、無水酢酸を添加した同時安定化重合を105℃で2時間行なった。無水酢酸濃度を変化した場合の重合結果を図1に示す。

重合収率は添加濃度に無関係にほぼ一定である。生成ポリマーの熱安定性は、微量の無水酢酸を添加することにより非常に向上するが、生成ポリマーの分子量は大きく低下し、無水酢酸の代わりにメチラールを添加した場合に類似している。従って、無水酢酸もメチラールと同様に連鎖移動を活発に起すことがわかった。

###### b) 無水プロピオン酸濃度

重合開始剤としてヨウ化メチルを用い、無水プロピオン酸による同時安定化重合を試みた。無水プロピオン酸濃度を変化した場合の重合結果を図2に示す。

重合収率は無水酢酸の場合とほぼ同一であり、酸無水物の種類によっては重合速度は影響されない。一方、生成ポリマーの熱安定性は無水酢酸を用いた場合ほど向上しないが、分子量の低下は無水酢酸の場合ほど大きくない。

無水プロピオン酸添加系の重合結果(図2)は図1と全く同一の傾向を示し、さらに、鎖状アセタール添加系<sup>2</sup>の重合結果とも同一の傾向であるから、連鎖移動によりポリマーの熱安定性が向上すると結論できる。

以上、a), b)を通じて酸無水物添加による分子量の低下が大きいため、 $[\eta]$ が1.0以上のポリマーを得るためには、これらの添加濃度は0.5%以下が望ましい。

###### c) 重合時間

ヨウ化メチルを重合開始剤として、105℃で重合したときの重合時間-収率、熱安定性、および分子量の関係を図3に示す。

重合速度は非常に大きく、1時間加熱した後は飽和収率に近くなる。また、生成ポリマーの分子量は重合時間30分以上では一定であるが、熱安定性は重合時間と共にやがて向上する。したがって、熱安定性の良好なポリマーを得るためには重合時間が長い方が望ましいといえる。

###### d) ヨウ化メチル濃度

ヨウ化メチル濃度を大幅に変化して重合した結果を図4に示す。ここで、低濃度( $10^{-5}$  &  $10^{-4}$ %)の場合には、ヨウ化メチルをn-ヘキサンの溶液に溶解し、それ以外の濃度ではヨウ化メチルをそのまま、テトラオキサンに添加した。

ヨウ化メチル濃度が0.1%以下の場合、重合収率は非常に小さくほぼ一定であり、生成ポリマーの熱安定性も低い。一方、濃度が0.1%以上では重合は急激に進行し熱安定性も向上する。この結果は前報<sup>2</sup>の図12(1,3-ジオキソラン添加系であるが)の結果と一致する。

低収率の場合、熱安定性の良好なポリマーが得られないのは、酸無水物の入り込んでいない領域でのみ重合が進行している可能性が考えられる。

### e) 重合温度

加熱浴温度を変化させ、各温度で2時間重合した結果を図5に示す。無水プロピオン酸0.5%を添加し封管後所定温度の加熱浴で重合した。120℃での重合の場合には、モノマーの結晶形を保ったままの形状のポリマーと微粉末ポリマーとが得られ、重合初期では固相で、その後は液相で重合が進行したことが推定できる。一方、120℃以下の温度で得られたポリマーは、ほとんど全てモノマーの形状をそのまま保っている。加熱浴温度が90℃以上では、重合速度は非常に大きくなり前報<sup>2</sup>(図14および24)と同様の傾向を示す。

一方、120℃重合で得られたポリマーの熱安定性が低下しているのは、液相重合で得られたポリマーの熱安定性が固相重合のそれより劣っているため、およびヨウ化メチルによるポリマーの劣化が原因と考えられる。<sup>2</sup>

#### 3.1.2 ヨウ化メチル-放射線照射併用重合

ヨウ化メチルと $\gamma$ 線照射を併用し、重合速度に対する相乗効果を期待した。無水プロピオン酸およびヨウ化メチルを添加後、低温で照射( $1 \times 10^6$ R,  $-78^\circ\text{C}$ )し、105℃で2時間重合した。その結果を図4に示し、照射を併用しない場合と比較して検討する。

ヨウ化メチルの低濃度領域で重合速度に対する相乗効果が認められ、生成ポリマーの熱安定性も向上する。しかし、ポリマーの分子量は変化せず照射を併用しない場合と同程度である。

照射を併用しない場合、ヨウ化メチル濃度0.1%以下では収率が低いので $[\eta]$ が低くても当然と考えられるが、濃度0.1~1%では収率が高くなっても $[\eta] \leq 2$ であり、この点はメチラール添加系の結果<sup>2</sup>(前報図2)と異なる。

この原因を明らかにするには、さらに実験が必要である。

#### 3.1.3 ヨウ化メチル開始液相重合

テトラオキサン結晶、ヨウ化メチル、酸無水物および溶媒を重合管に封入後、所定温度の加熱浴で重合系を溶解し、その後、さらに重合を進行させるために加熱を続けた。重合条件および重合結果を表1に示す。

液相重合においては、生成ポリマーの分子量が低く、また、熱安定性の向上もない。生成ポリマーの熱安定性が低いことから、液相重合では酸無水物による顕著な連鎖移動が起っているとは考えられない。

#### 3.1.4 放射線固相重合

重合系の照射に先立って、無水プロピオン酸あるいは、無水コハク酸をテトラオキサンと溶解混合した場合と、単にテトラオキサン結晶と機械的に混合した場合(溶解せず)とにつき、さらに重合系の雰囲気の影響についても合せて検討した。その結果を表2に示す。

生成ポリマーの熱安定性は、いずれの場合もブランクの値より小さいので、連鎖移動による安定化は顕著ではないと考えられる。一方、ポリマーの分子量が低いのが、空气中で重合を行なった場合、この傾向がより強く酸素に帰因する主鎖切断<sup>7</sup>が主な原因であろう。

#### 3.1.5 まとめ

ヨウ化メチルを重合開始剤としたテトラオキサンの固相重合において、カルボン酸無水物を添加すると連鎖移動が起り、熱安定性の良好なポリマーが得られる。ヨウ化メチルと放射線照射を併用すると、ヨウ化メチルの低濃度の所で相乗効果があり、ポリマーの収率、熱安定性共

に向上する。

液相重合では、固相重合に比べて低分子量ポリマーが得られ、また、良好な熱安定性のポリマーは得られなかった。

放射線固相重合の場合も、酸無水物による生成ポリマーの熱安定性の向上は認められなかった。

全般的に、鎖状アセタールを添加した場合<sup>2)</sup>とほとんど同一傾向の結果であり、反応機構も同一と考えられる。

表1 テトラオキサンの液相同時安定化重合<sup>1)</sup>

溶 媒	テトラオキサン濃度 g/ml	酸無水物 <sup>2)</sup>	収率 %	R %	$[\eta]_{calc}$
塩化メチレン	1	無水プロピオン酸 0.5v/w%	72	24	0.5
1,4-ジオキサン	2	無水コハク酸	42	10	0.1
	1	0.5wt%	18	10	0.1
	1	無水イタコン酸 0.5wt%	30	10	0.3

1) ヨウ化メチル濃度: 2.0v/w% (テトラオキサンに対し), 重合: 105°C, 2h

2) テトラオキサンに対する濃度

3) 重合: 100°C, 2h

表2 放射線固相後効果による同時安定化重合<sup>1)</sup>

酸無水物	添加方法	雰囲気 torr	収率 %	R %	$[\eta]_{calc}$
無水プロピオン酸 0.5v/w%	熔融混合	$\leq 10^{-5}$	52	55	1.4
		$\approx 760$	69	31	0.5
無水コハク 酸	機械的混合	$\leq 10^{-5}$	30	40	2.7
	0.5wt% 熔融混合	$\leq 10^{-5}$	34	55	1.2
		$\leq 10^{-5}$	33	42	2.2
2wt% 熔融混合	$\approx 760$	52	10	0.5	
(ブランク)	機械的混合	$\leq 10^{-5}$	41	55	3.7
	溶解	$\leq 10^{-5}$	30	61	1.7
溶解せず	44		60	3.5	

1) 照射:  $1 \times 10^6$  R, -78°C, 重合: 105°C, 2h

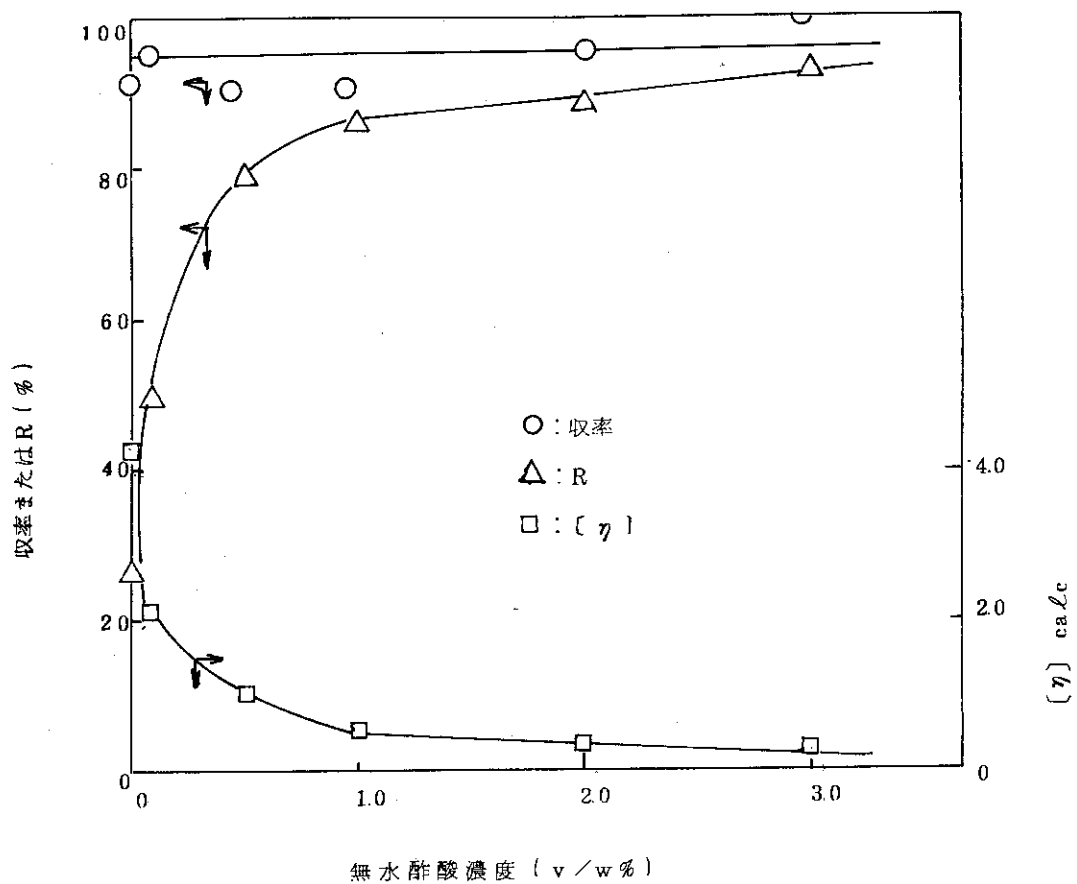


図1 無水酢酸濃度の影響 (ヨウ化メチル: 2.0 v/w%, 重合: 105°C, 2h)

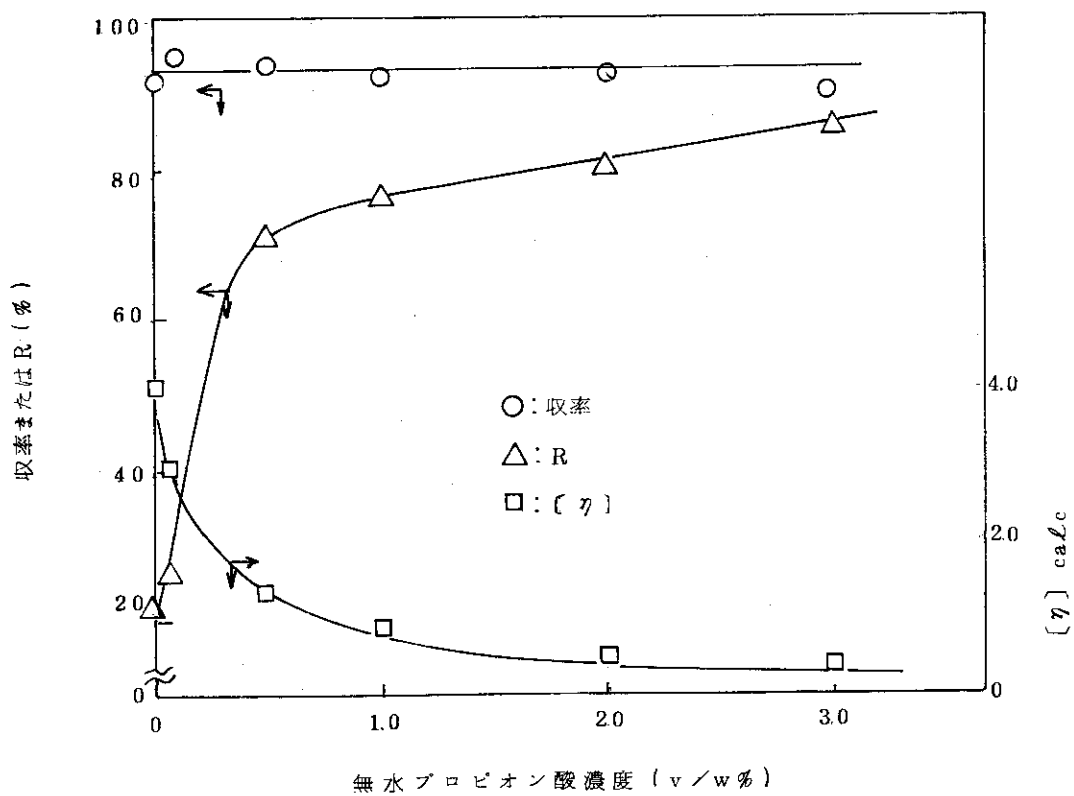


図2 無水プロピオン酸濃度の影響 (ヨウ化メチル: 2.0 v/w%, 重合: 105°C, 2h)

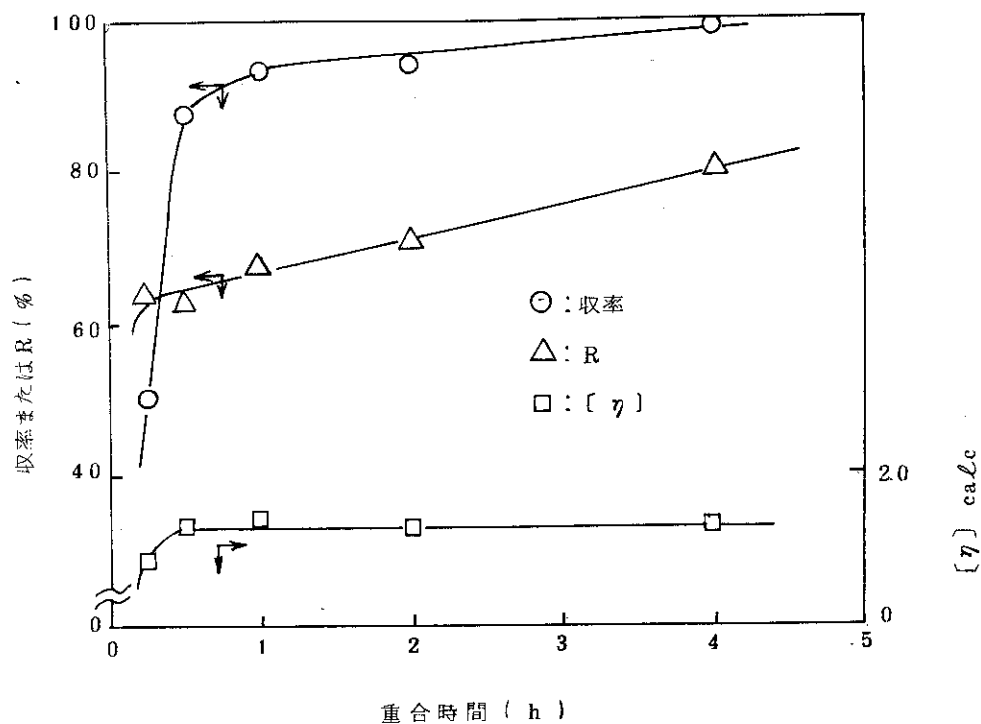


図3 重合時間の影響 (ヨウ化メチル: 2.0 v/w%, 無水プロピオン酸: 0.5 v/w%, 重合温度: 105°C)

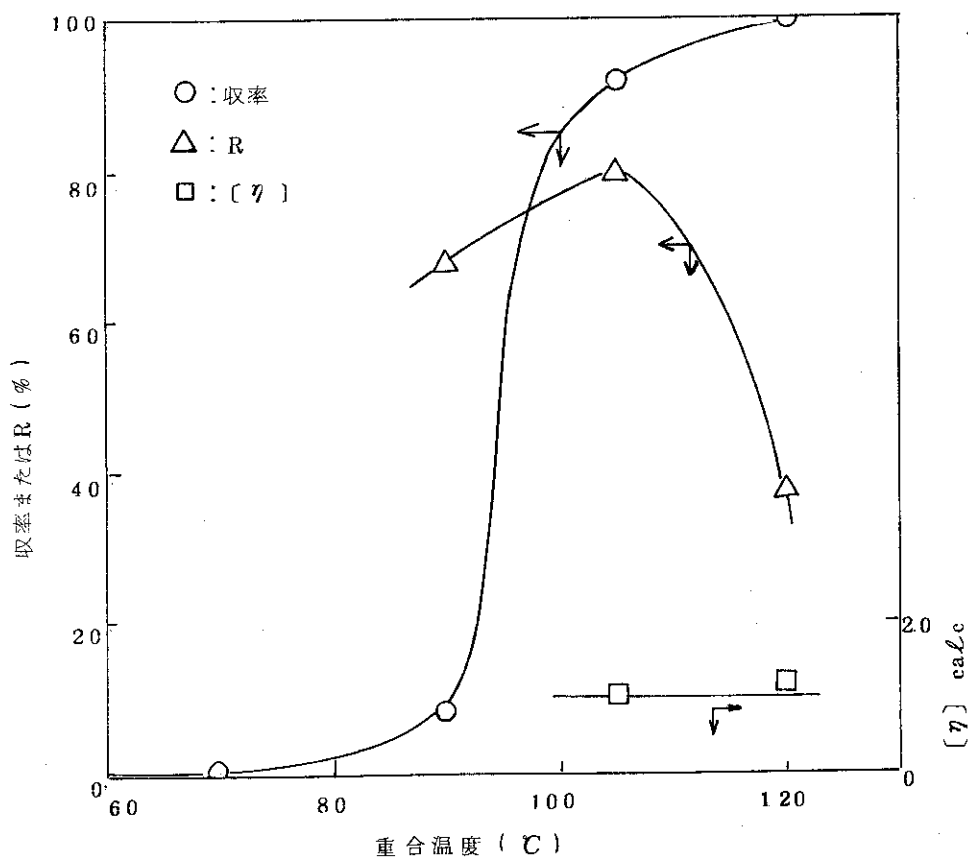


図5 重合温度の影響 (ヨウ化メチル: 2.0 v/w, 無水プロピオン酸 0.5 v/w%, 重合: 2 h)

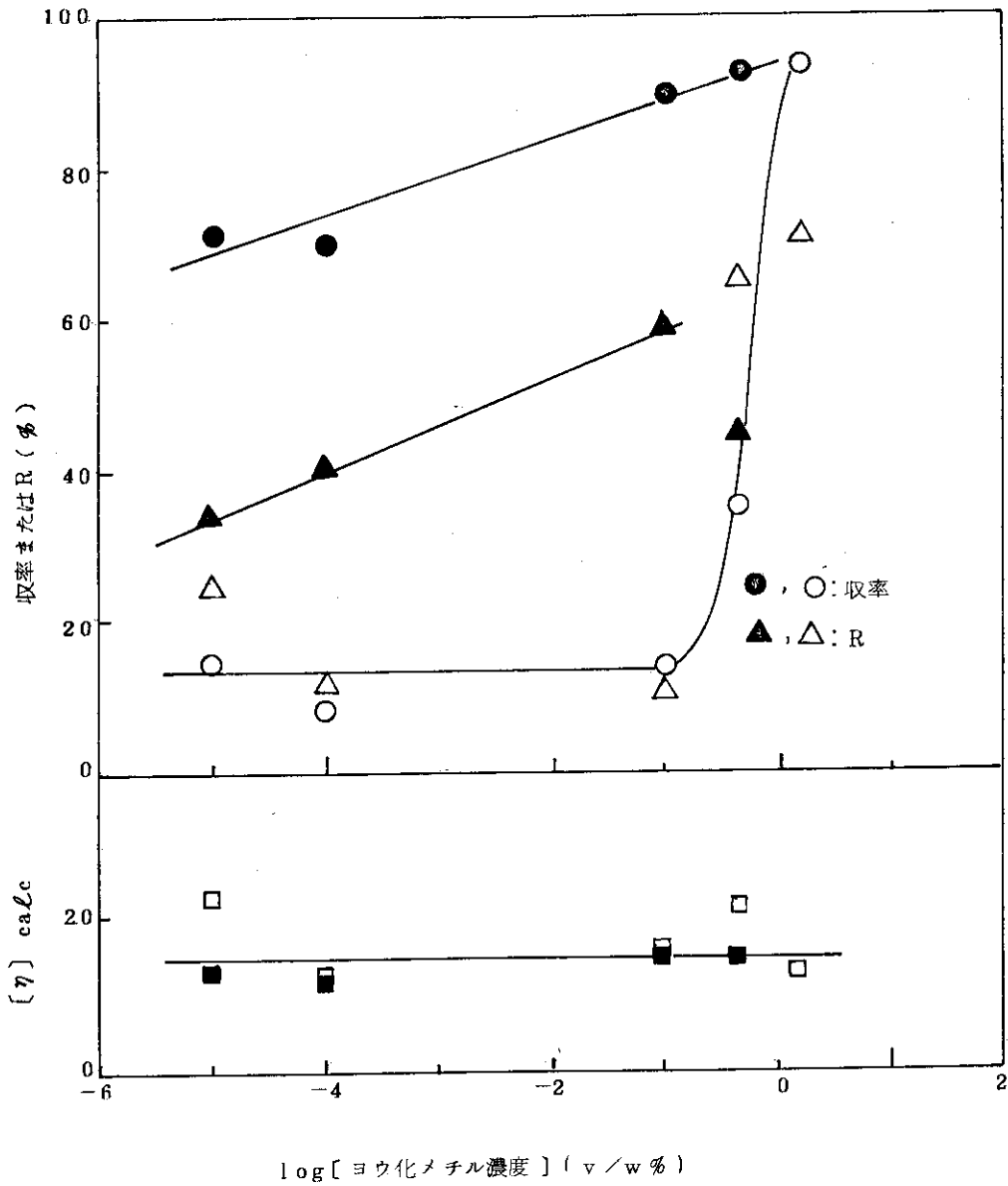


図4 ヨウ化メチル濃度の影響 (無水プロピオン酸: 0.5 v/w%, 重合: 105°C, 2h)  
 (○): 非照射, (●):  $1 \times 10^6$  R, -78°C



## 3.2 OおよびS原子を同一環内に含む複素環式化合物添加系同時安定化重合

### 3.2.1 ヨウ素開始固相重合

#### a) 1,3-オキサチオラン濃度

重合開始剤としてヨウ素のn-ヘキササン溶液をテトラオキササンに添加し、さらに1,3-オキサチオランを添加した。1,3-オキサチオラン濃度を变化させた場合の重合結果を図6に示す。1,3-オキサチオランは1,3-ジオキササンのO原子の1個がS原子に置換された構造を持ち、1,3-ジオキソランと同様にテトラオキササンとの共重合によるポリマーの安定化が期待できる。

1,3-オキサチオランを微量添加することにより重合収率はやゝ低くする。しかし、添加濃度を増加しても重合収率は変化しない。生成ポリマーの熱安定性は濃度の増加とともに向上するが、3%以上添加すると逆に低下する可能性がある。これは前報<sup>2</sup>でも示したように、加熱時間が長く、添加物が多いとポリマーが劣化するためと考えられる。生成ポリマーの分子量については、1,3-オキサチオラン濃度に無関係に一定と見なせる。前報<sup>2</sup>で示したヨウ化メチル-1,3-ジオキソラン系より高い分子量のポリマーが得られたが、この主原因は開始剤の違いにあると考えられる。すなわち、前報<sup>2</sup>表15を見ると、ヨウ素50ppm、1,3-ジオキソラン5%、重合105℃、1時間の場合 $[\eta] = 3.9$ のポリマーが得られている、この値は図6の1,3-オキサチオラン5%の場合と同一である。ただし、1,3-ジオキソラン濃度が増加した場合、 $[\eta]$ が大きく低下する現象が認められた(前報<sup>2</sup>図11)が、1,3-オキサチオランの添加の場合に認められないが、これはモノマーとしての性質の違い、あるいは開始剤の違いによるものかどうか明らかではない。

なお、イオウ含有有機化合物にはテトラオキササンの重合を開始する能力のあるものが多い(3.3.3参照)が、1,3-オキサチオラン添加系では、ヨウ素を添加しないと重合が全く起らず、重合開始剤としての作用はないことがわかった。

#### b) 6-チア-1,3-ジオキソカン濃度

1,3,6-トリオキソカンの6の位置のO原子をS原子で置換した化合物である。

重合開始剤としてヨウ素を用い、6-チア-1,3-ジオキソカン濃度を变化させた場合の重合結果を図7に示す。

微量の6-チア-1,3-ジオキソカンを添加すると重合収率は低下するが、その後は濃度を増加してもほぼ一定値を示す。これは1,3-オキサチオラン添加の場合(図6)と同様の傾向である。生成ポリマーの熱安定性は3%の添加濃度までは増加する。また、分子量は非常に高い。1,3,6-トリオキソカン添加の場合<sup>2</sup>と比較すると、重合収率、ポリマーの熱安定性では大差がないが、分子量は本重合系の場合非常に高くなっている。

### 3.2.2 ヨウ素開始液相重合

ヨウ素開始によるテトラオキササンの液相重合を1,3-オキサチオランあるいは6-チア-1,3-ジオキソカンの添加系で行なった。重合結果を表3に示す。

生成ポリマーの熱安定性の向上はほとんどない、また、重合収率も固相重合の場合より小さい。

液相重合では共重合による安定化が効率よく起り得ないと考えられる。この点は1,3-ジオキソラン添加の場合(前報<sup>2</sup>表24)と同様であるが、生成ポリマーの分子量が表24の結果

に比べて顕著に高い。重合時間、開始剤の種類が異なるので表24と直接比較できないが、注目すべき結果である。

### 3.2.3 放射線固相重合

#### 1) 1,3-オキサチオラン添加系重合

##### a) 添加濃度

1,3-オキサチオラン濃度を変化させた後効果重合の結果を図8に示す。

濃度の増加とともに重合収率および生成ポリマーの熱安定性は向上する。しかし、ポリマーの分子量は濃度に関係なく一定である。

テトラオキサンの1,3-オキサチオラン添加系放射線重合においては、1,3-ジオキソラン添加の場合<sup>2</sup>と大きく異なり、添加による重合収率の低下がなく、生成ポリマーの熱安定性の向上も大きくなる特徴をもつ。

##### b) 重合時間

1,3-オキサチオラン3%添加系で後効果重合における重合時間を変化させて得た結果を図9に示す。

重合収率は重合時間(加熱時間)8時間以降ほぼ一定であるが、生成ポリマーの熱安定性は24時間後であっても若干向上している。したがって、共重合に起因する安定化以外に、たとえば、不溶性のイオウ化合物が生成し、安定剤として作用している可能性もあるが、ここでは詳しい検討の余地がなかった。

一方、ポリマーの分子量は重合時間に関係せず一定である。

##### c) 前照射線量

1,3-オキサチオラン3%を添加し、各種の線量を照射した後、105℃で16時間重合した結果を図10に示す。前照射線量が高くなるほど重合収率および生成ポリマーの熱安定性は向上する。特に、 $1 \times 10^6$  R以上の照射の場合には、重合収率の急激な増加が認められる。しかし、分子量は逆にやや低下する。この理由として、照射による重合活性点の増加と同時に1,3-オキサチオランの照射生成物が重合反応を促進する(続報で示す)ためと考えられる。

##### d) 重合温度

1,3-オキサチオラン濃度および前照射線量を一定にし、各種の温度の加熱浴で16時間重合した結果を図11に示す。

テトラオキサンの融点は113℃であるから、130℃はその融点以上である。しかし、生成ポリマーの形状がモノマー結晶のままであることから判断して、重合はテトラオキサンの融解前、すなわち、昇温過程で進行したと考えられる。このような重合挙動はハロゲン、あるいは、ハロゲン化炭化水素開始重合においても認められた<sup>1</sup>が、放射線固相後効果重合における1,3-ジオキソラン添加系<sup>2</sup>では認められなかった。

加熱浴温度が融点以下の範囲では、重合温度が高いと収率の向上および生成ポリマーの熱安定性の向上は非常に大きく、融点直下の温度でそれぞれについて最大値が得られるものと図11から推定できる。

一方、ポリマーの分子量は重合温度が高くなると、やや高くなるが、融点直下の温度では、やや低下する。

この原因を明らかにするためにはさらに実験を必要とするため、その探究は行なわなかった。

#### e) 重合系雰囲気

後効果重合における雰囲気の影響について検討した結果を表4に示す。

大気圧下、すなわち、酸素が存在する場合には、重合収率および生成ポリマーの熱安定性も共に高い。真空系では、重合収率、熱安定性が低い、ポリマーの分子量は空気系に比べて若干高くなる。しかし、1,3-オキサチオランを添加しない場合(ブランク)よりは低い(表2)。重合速度およびポリマーの熱安定性の向上に対し、酸素が重要な役割をしていると思われる。

#### 2) 1,4-チオキサン添加系重合

1,4-ジオキサンのO原子の1個がS原子と置換した1,4-チオキサンを添加して同時安定化重合を行なった。添加濃度を変化して重合した結果を図12に示す。

微量の添加で重合収率およびポリマーの分子量は高くなるが、濃度がさらに高くなると、両者は低下する。しかし、ポリマーの熱安定性は濃度の増加とともに増加する。一方、1,4-ジオキサンの後効果重合では、生成ポリマーの熱安定性の向上は全くない(表20にデータあり)。

重合時間を変化して得た結果を図13に示す。比較のために、1,4-チオキサンを添加しない場合の結果も示してある。重合時間を長く取ると、収率は徐々に増加すること、また、生成ポリマーの熱安定性は重合初期では増加するが、重合時間4時間以降ではほぼ一定値になることがわかる。一方、ポリマーの分子量は重合時間に無関係に一定値を示す。

1,4-チオキサンを添加しない場合は、重合時間の増加とともに、生成ポリマーの分子量は低下するが、これはすでに示した報告<sup>7)</sup>と同一である。

1,4-チオキサンが重合系に存在すると、ポリマーの分子量低下が抑制されていること、換言すれば、重合系中に酸素が存在しても、ポリマー主鎖の切断が起らないように1,4-チオキサンが作用していると考えられる。

これはチオエーテルがラジカルスカベンジャーであることから、十分理解し得ることである(ヨウ素も同様の作用がある<sup>2)</sup>)。

#### 3) 6-チア-1,3-ジオキソカン添加系重合

##### a) 添加濃度

濃度を変化させて後効果重合を行なった結果を図14に示す。得られた傾向は1,3-オキサチオランを使用した場合(図8)と一致している。すなわち、6-チア-1,3-ジオキソカンの微量の添加により重合速度および生成ポリマーの熱安定性の向上は著しい。ポリマーの分子量も微量の添加で非常に高くなるが、その後濃度を高くしてもほぼ一定になる。

##### b) 重合時間

後効果重合における重合時間の影響を図15に示す。重合開始後8時間までは急速に重合が進行するが、その後はゆっくりと進行する。生成ポリマーの熱安定性についても同様の傾向がある。重合開始後24時間後でも重合は進行しており、熱安定性も向上している。

一方、ポリマーの分子量は重合時間の増加につれてやゝ増加する。これは真空系放射線重合の結果と類似している。

また、全体のカーブの形は、それぞれの数値に若干の違いがあるが、1,3-オキサチオランの結果(図13)と似ている。

## c) 前照射線量

線量を変えて照射し、105℃で4時間および24時間重合した結果を図16に示す。前照射線量が高くなるほど重合収率およびポリマーの熱安定性は向上するが、分子量は線量に無関係に一定値を示す。

図15で示したように、重合時間24時間後にはほぼ飽和収率に達しているが、4時間では重合速度はまだかなり大きい。したがって、比較は困難であるが、 $1 \times 10^6$ R以上の線量では生成ポリマーの分子量は低下することが考えられる。

## d) 重合温度

後効果重合における加熱浴温度を変化させて24時間重合した結果を図17に示す。

加熱浴温度がテトラオキサンの融点(113℃)近くになると重合速度は非常に大きくなる。また、生成ポリマーの熱安定性および分子量も温度の上昇とともに高くなるが、融点に非常に近くなるとわずかに低下する傾向を示す。一方、130℃はテトラオキサンの融点以上であるが、生成ポリマーの形状が、モノマーの形を保っていることから、主としてモノマーの融解するまでに重合が進行したものと考えられる。これらの傾向は1,3-オキサチオラン添加系の結果(図11)と類似している。

## 3.2.4 放射線液相重合

1,3-オキサチオランあるいは6-チア-1,3-ジオキソカンをテトラオキサンの1,4-ジオキサン溶液に添加し、105℃で1時間 $\gamma$ -線( $1 \times 10^6$ R/h)を照射した(インソース重合)が、この時点ではポリマーの析出が認められなかった。そこで、さらに、同温度で24時間加熱して(後効果重合)得た結果を表5に示す。

液相においても後効果重合が進行することがわかった。また、長時間照射すればインソース重合も起るものと推定する。

一般に、テトラオキサンの放射線液相重合が起らないことが知られている<sup>8</sup>が、本重合系で使用するようなイオウ含有化合物が存在すると液相においても、テトラオキサンの放射線重合が起ることが明らかとなった。

すなわち、放射線照射により、イオウ含有化合物から重合活性種が生じたこと(別報)、あるいは、重合活性点がイオウ化合物の存在により安定化(長寿命になる)されたことが考えられる。

液相では重合速度が非常に小さいために、1時間照射では、照射中にポリマーが析出しなかったのであろう。この液相重合系についてさらに検討すれば、重合機構上興味ある結果が得られると思われる。

## 3.2.5 まとめ

1,3-オキサチオラン、1,4-チオキサン、あるいは、6-チア-1,3-ジオキソカンを用いて、テトラオキサンの同時安定化重合が可能であることを明らかにしたが、その結果をまとめると次のようである。

1. ヨウ素開始重合系および放射線重合系に上記物質が存在すると、生成ポリマーの熱安定性が向上し、共重合体が得られたと考えられる。
2. 上記物質のみでは、テトラオキサンの重合開始剤とならない。しかし、放射線後効果重

合においては重合反応を促進する。

3. 放射線液相重合が可能である。

4. 重合系中の酸素は重合収率およびポリマーの熱安定性を向上させる。

5. 環状アセタール添加系重合の結果と比較すると、開始剤による重合の場合には、重合速度、ポリマーの熱安定性は劣る。しかし、ポリマーの分子量は非常に高い。放射線重合の場合、重合はより促進され生成ポリマーの熱安定性も向上する、ポリマーの分子量はイオウ化合物の濃度、重合時間、あるいは、照射線量に無関係にほぼ一定値になる。

環状アセタールの酸素原子の1個がイオウ原子により置換された化合物を用いると、上記のような環状アセタール添加系重合と異なる結果が得られた。

テトラオキサンの放射線固相重合において、重合系に酸素が存在すると重合収率は、酸素不存在下の場合より高くなるが、生成ポリマーの分子量が低下することが知られている<sup>7</sup>。本重合系で示したように、イオウ化合物を添加すると、酸素存在下において重合収率はさらに高くなり、生成ポリマーの分子量低下も起らない。分子量低下が抑えられる理由は、イオウ化合物がラジカルスカベンジャーとして作用するため、また、重合系中の酸素と結合し(錯体作成など)て酸素をトラップするため、ポリマーの主鎖切断が起り難くなったためとも考えられる。

表3 液相同時安定化重合<sup>1)</sup>

添加物 <sup>2)</sup>	収率 %	R %	$[\eta]$ calc
1,3-オキサチオラン	65	40	2.4
6-チア-1,3-ジオキソカン	73	41	3.0

1) テトラオキサン濃度：1g/ml (1,4-ジオキサン)

ヨウ素：40ppm, 重合：105°C, 4h

2) 濃度：3.0v/w%

表4 放射線固相後効果による同時安定化重合<sup>1)</sup>

雰囲気 torr	収率 %	R %	$[\eta]$ calc
$\approx 760$	97	87	1.2
$\leq 10^{-3}$	20	27	1.8

1) 1,3-オキサチオラン：3.0v/w%, 前照射： $2 \times 10^6$  R, -78°C

重合：105°C, 6h

表5 放射線液相同時安定化重合<sup>1)</sup>

添加物 <sup>2)</sup>	収率 %	R %	$[\eta]$ calc
1,3-オキサチオラン	38	40	1.0
6-チア-1,3-ジオキソカン	45	44	0.9

1) テトラオキサン濃度：1g/ml (1,4-ジオキサン)

照射： $1 \times 10^6$  R/h  $\times$  1h, 105°C

後効果重合：105°C, 24h

2) 濃度：3.0v/w%

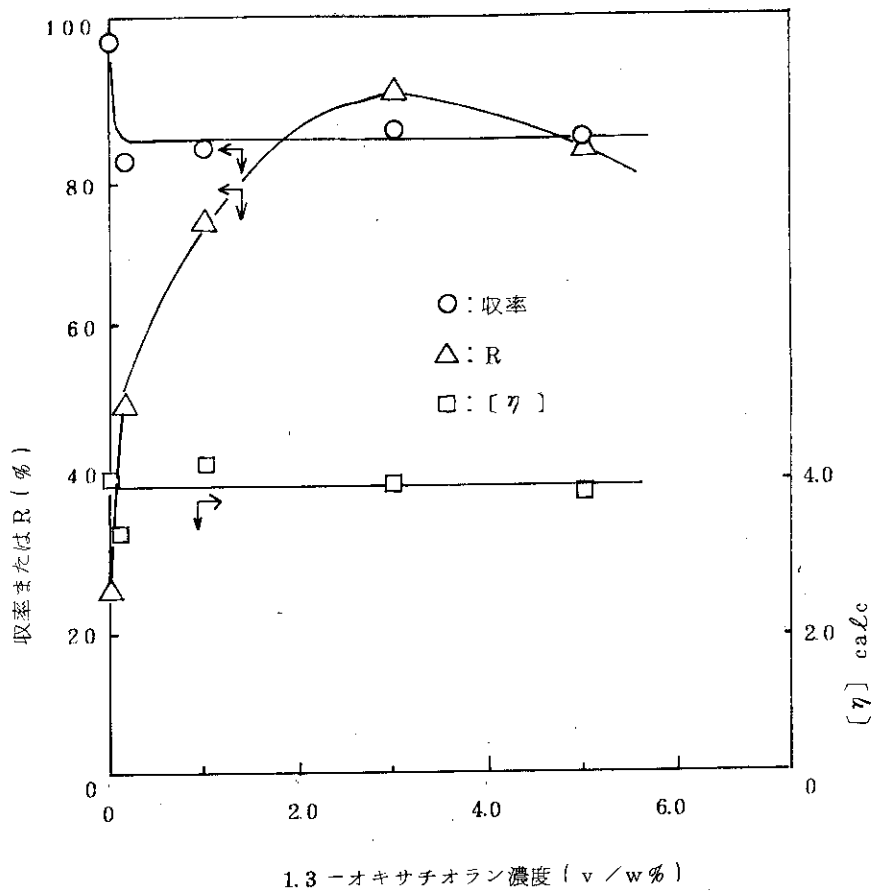


図6 1,3-オキサチオラン濃度の影響 (ヨウ素 (n-ヘキサン溶液) : 40 ppm, 重合 : 105°C, 4h)

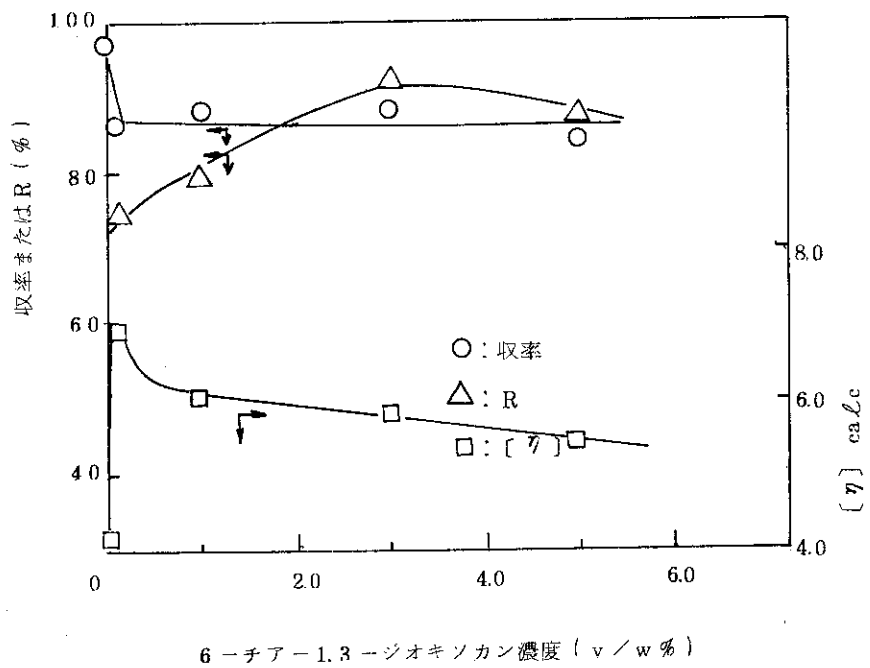


図7 6-チア-1,3-ジオキソカン濃度の影響 (ヨウ素 (n-ヘキサン溶液) : 40 ppm, 重合 : 105°C, 4h)

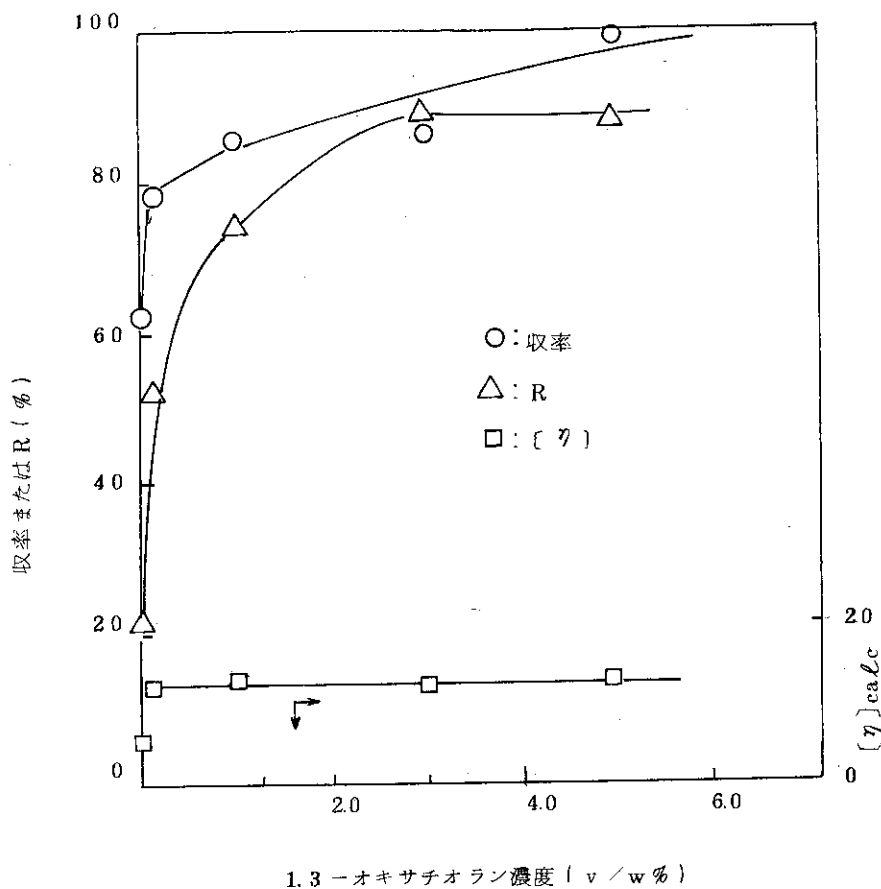


図8 1,3-オキサチオラン濃度の影響 (照射:  $1 \times 10^6$  R,  $-78^\circ\text{C}$ , 重合:  $105^\circ\text{C}$ , 24 h)

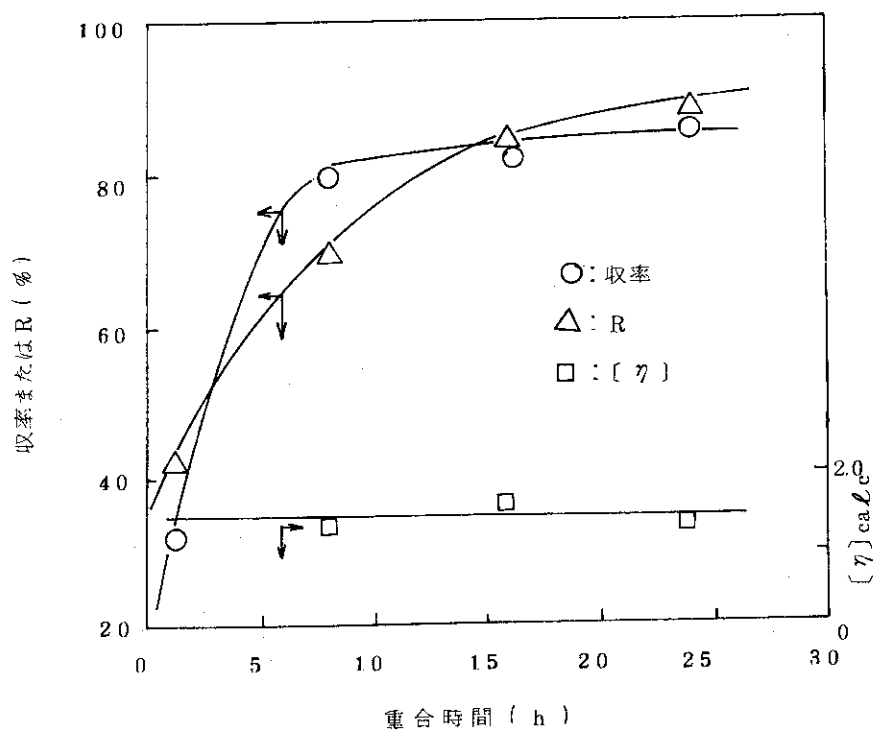


図9 重合時間の影響 (1,3-オキサチオラン: 3.0 v/w%, 照射:  $1 \times 10^6$  R,  $-78^\circ\text{C}$ , 重合:  $105^\circ\text{C}$ )



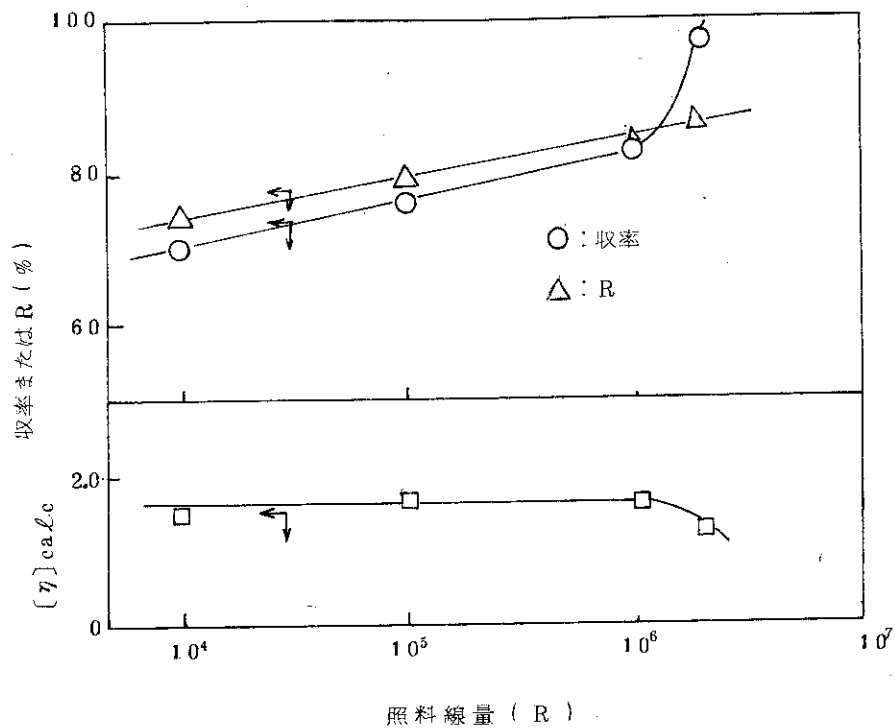


図 10 照射線量の影響 (1,3-オキサチオラン: 3.0 v/w%, 前照射:  $-78^{\circ}\text{C}$ , 重合:  $105^{\circ}\text{C}$ , 16 h)

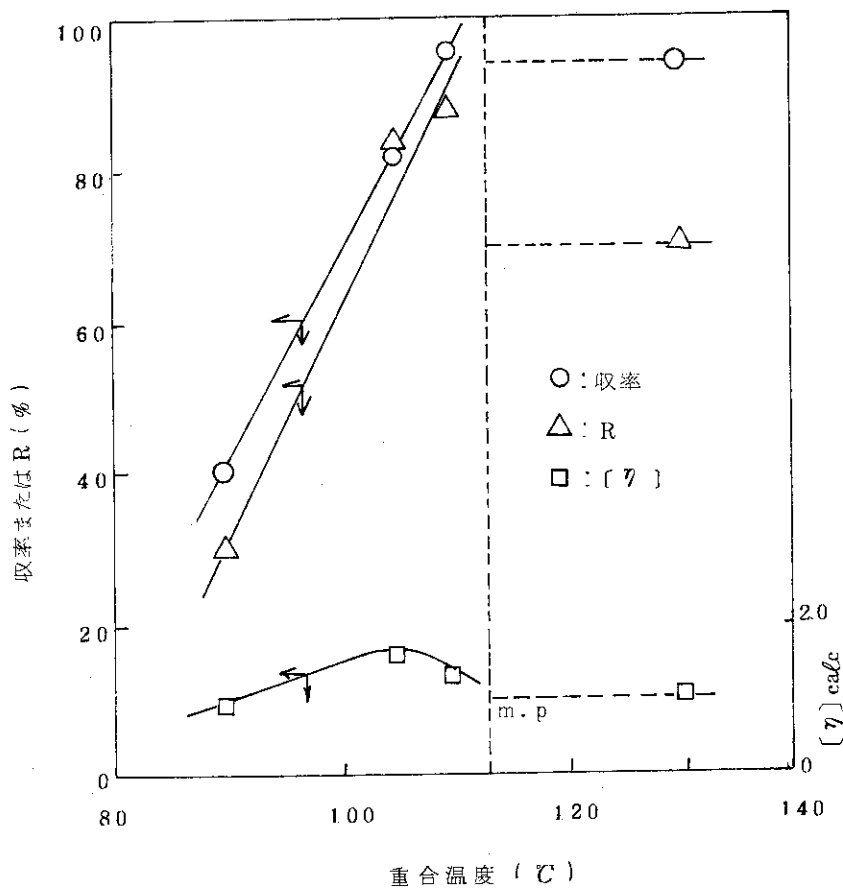


図 11 重合温度の影響 (1,3-オキサチオラン: 3.0 v/w%, 照射:  $1 \times 10^6$  R,  $-78^{\circ}\text{C}$ , 重合: 16 h)

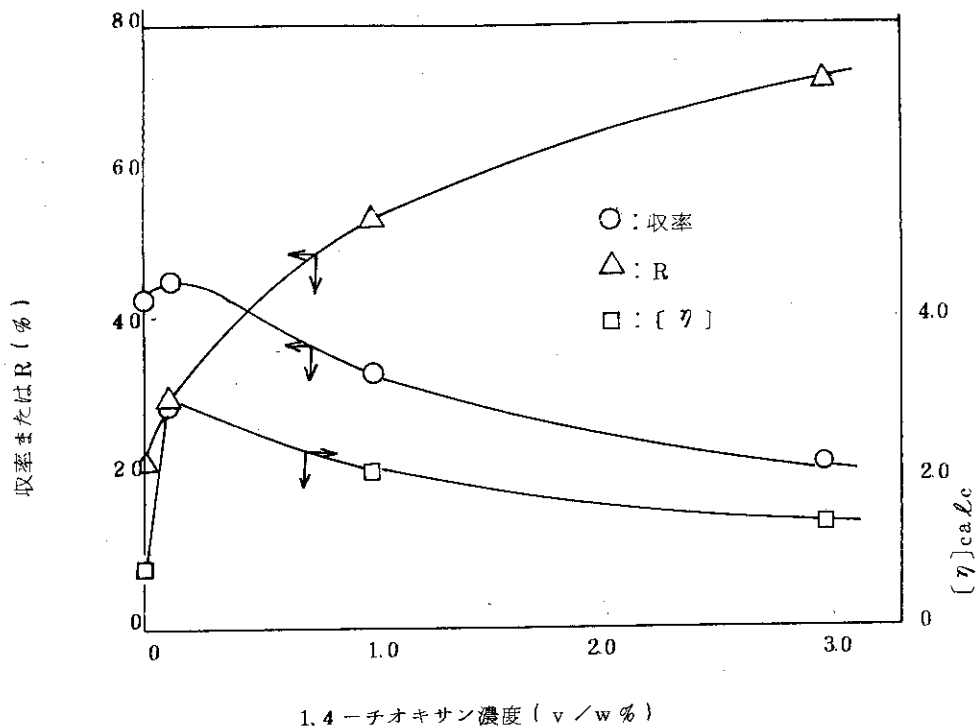


図 12 1,4-チオキサン濃度の影響 (前照射:  $1 \times 10^6$  R,  $-78^\circ\text{C}$ , 重合:  $105^\circ\text{C}$ , 4 h)

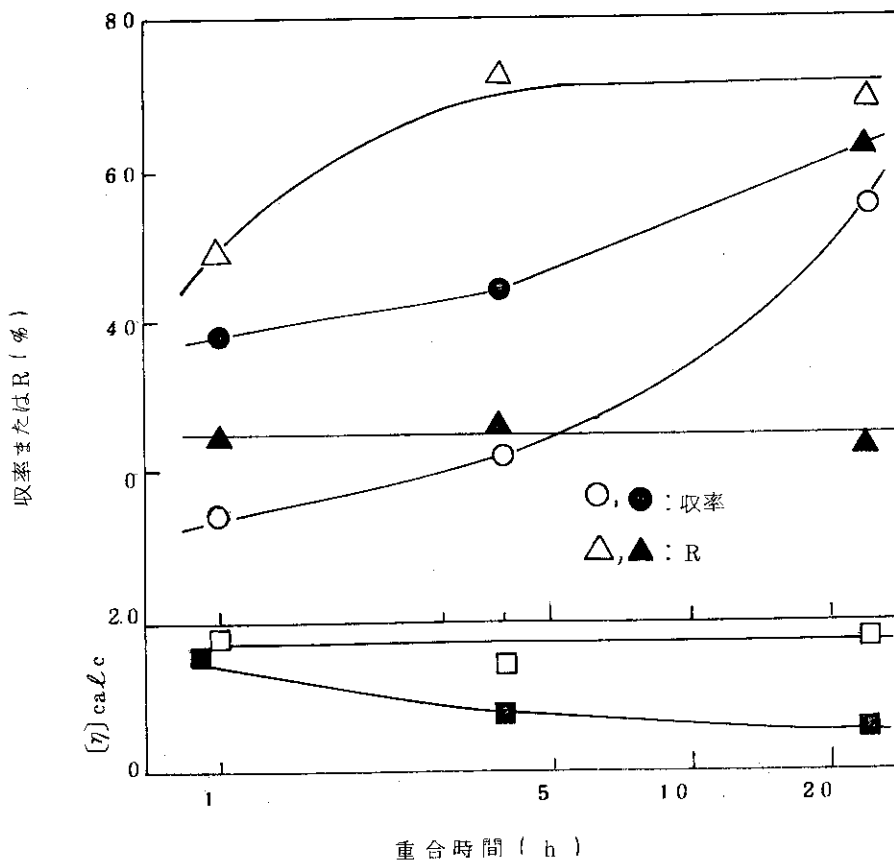


図 13 重合時間の影響 (前照射:  $1 \times 10^6$  R,  $-78^\circ\text{C}$ , 重合:  $105^\circ\text{C}$ )  
 (○): 無添加, (●): 1,4-チオキサン 3.0 v/w%

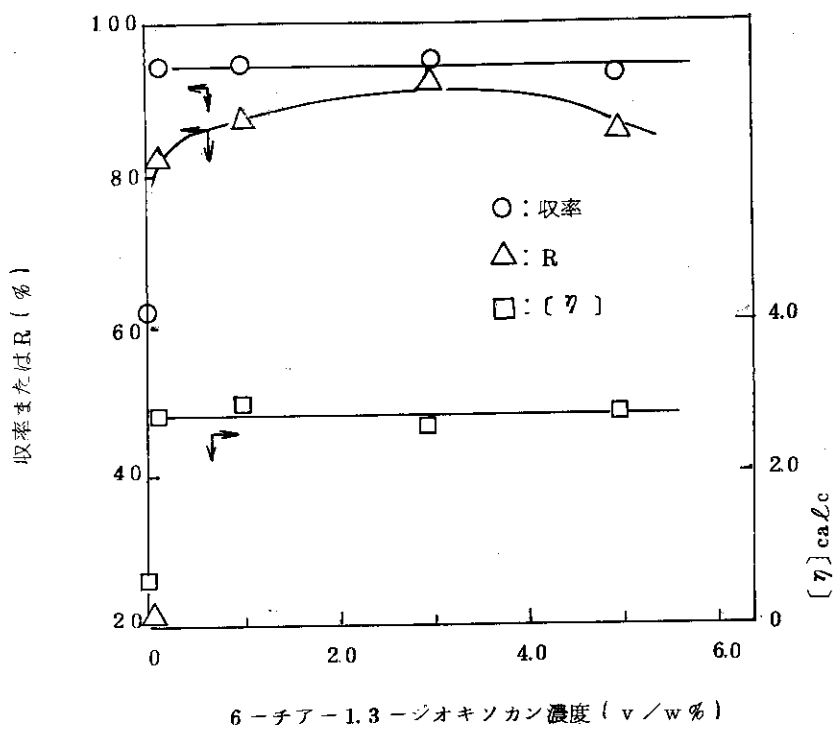


図14 6-チア-1,3-ジオキソカン濃度の影響 (前照射:  $1 \times 10^6$  R,  $-78^\circ\text{C}$ , 重合:  $105^\circ\text{C}$ , 24h)

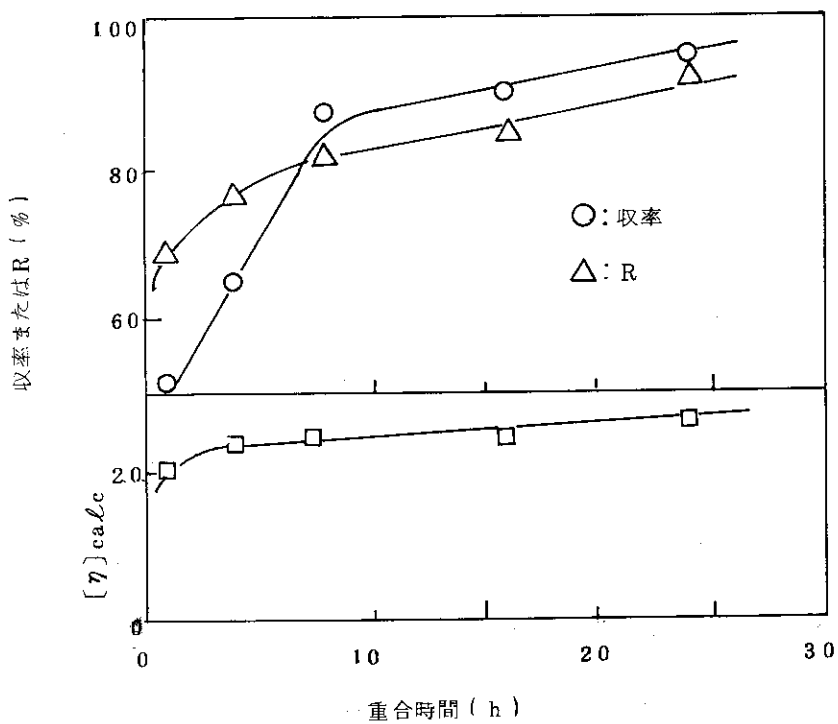


図15 重合時間の影響 (6-チア-1,3-ジオキソカン: 3.0 v/w%, 前照射:  $1 \times 10^6$  R,  $-78^\circ\text{C}$ , 重合:  $105^\circ\text{C}$ )

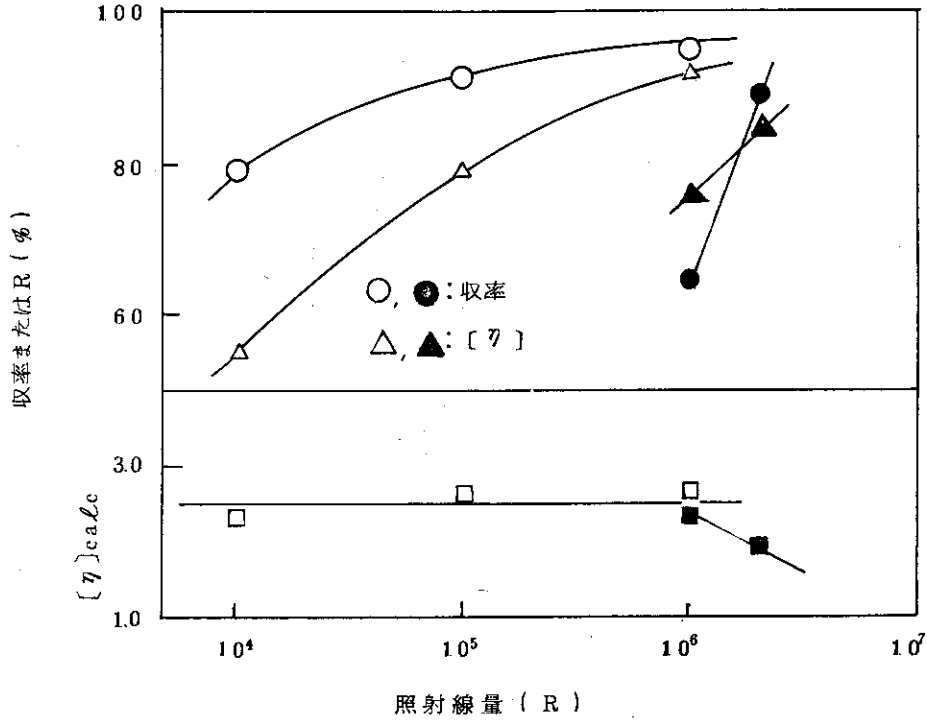


図 16 照射線量の影響 (6-チア-1,3-ジオキソカン: 3.0 v/w%, 前照射:  $-78^{\circ}\text{C}$ , 重合:  $105^{\circ}\text{C}$ , (●): 4 h, (○): 24 h)

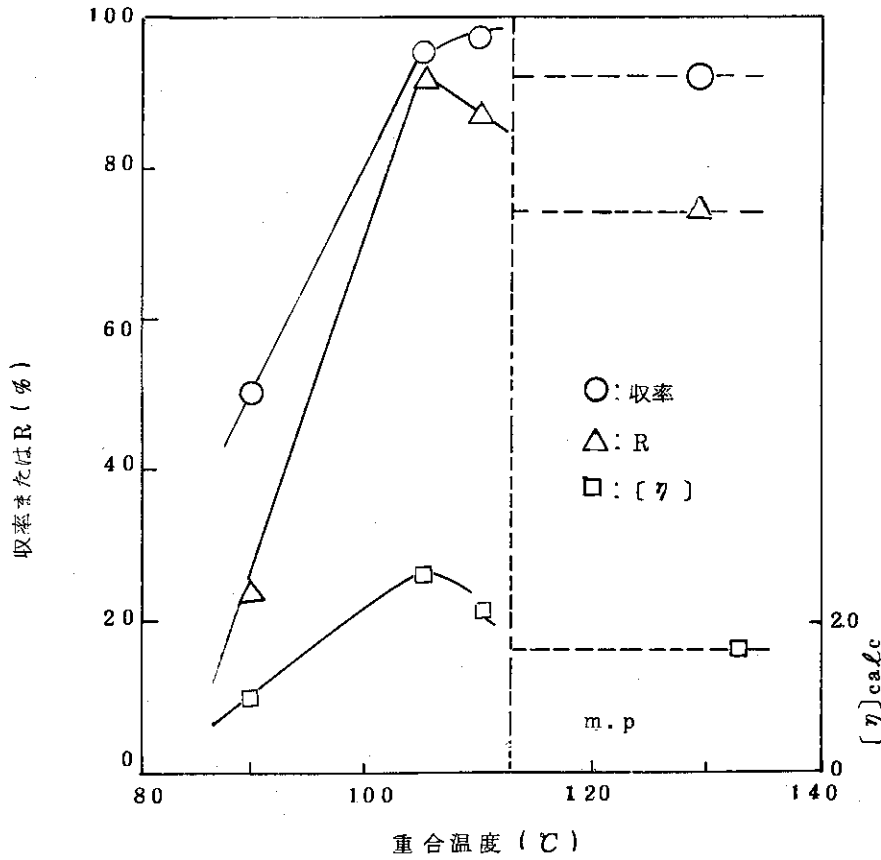


図 17 重合温度の影響 (6-チア-1,3-ジオキソカン: 3.0 v/w%, 前照射:  $1 \times 10^6$  R,  $-78^{\circ}\text{C}$ , 重合: 24 h)

### 3.3 テトラオキサンの同時安定化重合を可能にする物質の探索

テトラオキサンの重合の際、連鎖移動によりポリマー末端を安定化する可能性のある物質（既に報告した鎖状アセタール、酸無水物以外）、および共重合によりポリマー主鎖中に導入され、解重合がそのモノマー単位の所で止る可能性のある若干の物質（環状アセタール以外）について、それらの存在下でのテトラオキサンの重合を検討した。

ここでは、連鎖移動物質として、オルソ炭酸エステル、オルソ酢酸エステル、亜リン酸エステル、および1,2-ジメトキシエタンを選び、共重合物質として、環状エーテル、環状チオエーテル、カチオン重合可能なビニル化合物、 $\epsilon$ -カプロラクタム、塩化シアヌルなどを選んだ。重合開始手段としては、ヨウ素、ヨウ化メチル、あるいは放射線照射を用い、場合によっては、ヨウ素と放射線照射を併用した。

同時安定化重合系の探索が目的であるため、主として生成ポリマーの熱安定性（R値）に注目して実験を進めた。この実験で良好な結果が得られた物質については、さらに検討を行なったので、別報として報告するが、それぞれの項で明記した。

#### 3.3.1 連鎖移動剤の添加による同時安定化重合系の探索

##### a) ヨウ素開始固相重合

1,2-ジメトキシエタンの添加濃度を変えて重合した結果を図18に示す。

1,2-ジメトキシエタンの添加により生成ポリマーの熱安定性は若干向上し、微量（0.1%）添加の場合、極大を示す。添加濃度の増加にともない重合収率はやゝ大きくなるが、ポリマーの分子量は低下する。

##### b) ヨウ化メチル開始、またはヨウ化メチルと放射線照射併用による固相重合

オルト炭酸メチルを用いた場合の重合結果を表6に示す。

ヨウ化メチル開始系では、ポリマーは得られない。ヨウ化メチルと放射線照射を併用すると重合収率は低い、ポリマーの熱安定性は向上する。比較のために放射線固相重合の結果も示す。オルト炭酸メチルの濃度の増加とともに重合収率は低下するが、ポリマーの熱安定性は向上する。

強力な連鎖移動作用を期待したが、メチラール添加の場合<sup>2</sup>ほど熱安定性のよいポリマーが得られなかった。

次に、オルト酢酸メチルを用いた場合の重合結果を表7に示す。

この場合も、ヨウ化メチルのみでは重合はほとんど進行しない。ヨウ化メチルと放射線照射併用の場合、生成ポリマーの熱安定性は若干向上する。重合開始手段として放射線照射のみの場合は、オルト酢酸メチルの濃度の増加とともに、ポリマーの熱安定性はやゝ増加するにすぎない。

さらに、亜リン酸トリメチルを用いた場合の重合結果を表8に示す。

この場合も、ヨウ化メチルのみでは重合収率は小さい。放射線照射のみによる重合では、重合収率に高くなるが、ポリマーの熱安定性はそれほど向上しない。

上記、4種の連鎖移動剤の添加によるポリマーの熱安定性の向上は大きくないので、これ以上の検討は行なわなかった。

### 3.3.2 二重結合を有するモノマーの添加による同時安定化重合系の探索

カチオン重合を容易に起すエチルビニルエーテルを添加して得た重合結果を図19に示す。

ヨウ化メチル開始の場合、ヨウ化メチルと放射線照射併用の場合（エチルビニルエーテル濃度0.1%のみ）について実験した。

ヨウ化メチルと放射線照射を併用した場合、エチルビニルエーテル濃度が0.1%であるが、重合収率、およびポリマーの熱安定性は非常に向上し、重合開始手段併用の相乗効果が認められる。また、ヨウ化メチルのみの開始の場合、エチルビニルエーテル濃度が1%以上のときポリマーの熱安定性が若干向上していることから、エチルビニルエーテルが共重合している可能性がある。しかし、生成ポリマーの熱安定性（R値）が60%程度にとどまっているので、これ以上の探究は行なわなかった。

次に、塩化、および臭化アリルを添加して重合した結果を表9に示す。

いづれの添加物を用いても、また、いづれの重合条件においても、重合収率は非常に大きく、他のハロゲン化炭化水素<sup>1</sup>と同様、テトラオキサンの重合開始剤となることは明らかである。しかし、生成ポリマーの熱安定性の向上は全くない。

さらに、シクロヘキセンを添加して得た重合結果を表10に示す。

ヨウ化メチル開始の場合、重合収率はほぼ100%になる。ポリマーの熱安定性はほとんど向上しないことから、テトラオキサンの重合には全く関与しないと考えられる。放射線後効果重合の場合、重合収率も小さく、ポリマーの熱安定性の向上も認められない。

### 3.3.3 ヘテロ環状モノマーの添加による同時安定化重合系の探索

#### a) ヨウ素開始による重合

五員環化合物の開環による共重合を期待し、まず、亜硫酸グリコールを用いた場合の重合結果を表11に示す。

ヨウ素のみ、ヨウ素と放射線照射併用、あるいは放射線照射のみによる重合系で収率は常に100%近くになるが、ポリマーの熱安定性の向上はない。

一方、亜硫酸グリコールのみの添加（3%）系でポリマーが得られることから、亜硫酸グリコールはテトラオキサンの重合を開始し得ると考えられる。

次に、エチレントリチオ炭酸を用いて得た重合結果を表12に示す。添加物が室温で固体であるため、テトラオキサンと熔融混合した場合と、両者を乳鉢で機械的に混合した場合とについて検討した。

エチレントリチオ炭酸の添加方法に関係せず、また、重合の開始手段に関係せず、生成ポリマーの熱安定性の向上は全くない。

エチレントリチオ炭酸のみの添加系で重合が起っていることから、重合開始剤となることが考えられる。したがって、ブランク系で熔融混合した場合、機械的混合の場合より両者が反応しやすくなり重合収率も大になったと考えられる。

その他、三員環の2,3-エピチオプロピルメチルエーテル、あるいは、五員環のエチレン炭酸を添加した系で表10、あるいは、表11と同様の条件で実験したが、ポリマーは得られなかった。この二種の化合物が、テトラオキサンの重合を禁止するとは考え難いので、その原因については、重合開始手段との関係において更に検討が必要である。

## b) ヨウ化メチル開始による固相重合

環状エーテル、あるいは、環状チオエーテルを添加して同時安定化重合を試みた。

① 三員環として、シクロヘキセンオキシド、シクロヘキセンスルフィド、あるいはスチレンオキシドを用いて重合した結果を表13に示す。

いづれの重合系においても熱安定性の良好なポリマーを得ることができなかつた。シクロヘキセンオキシド、あるいは、スチレンオキシドを用いた場合、重合はかなり禁止されている。

② 四員環として、オキセタン、3,3-ビスクロロメチルオキセタン(BCMO)、あるいは、トリメチレンスルフィドを用いて重合した結果を表14に示す。

いづれの重合系においても、熱安定性の良好なポリマーは得られなかつた。オキセタン、トリメチレンスルフィドはテトラオキサンの重合を強く禁止している。また開始剤としてのヨウ化メチルを添加しない場合、ポリマーは得られなかつた。

③ 五員環として、テトラヒドロフラン、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、テトラメチレンスルホン、あるいは、テトラメチレンスルホキシドを添加して重合した結果を表15に示す。

いづれの重合系においても、熱安定性の良好なポリマーは得られなかつた。

④ 六員環として、ジヒドロピラン、あるいは、テトラヒドロピランを添加して重合した結果を表16に示す。

テトラヒドロピランを用いた場合、熱安定性の若干良好なポリマーが得られた。ジヒドロピランはテトラオキサンの重合を禁止している。

## c) 放射線固相重合

次の各種の物質を添加し、放射線照射(インソース、あるいは後効果)による同時安定化重合を試みた。

① 三員環化合物を添加して得られた重合結果を表17に示す。

シクロヘキセンスルフィド、およびエチレンイミンを添加した場合、熱安定性の良好なポリマーが得られた。

エチレンイミン添加系で生成したポリマーは茶色であり、222°Cにおける熱安定性の測定時も粉末の形状を保っているため、大部分がエチレンイミン単位よりなるポリマーと考えられる。したがって、これ以上の追求は行なわなかつた。

シクロヘキセンスルフィド添加系後効果重合では、熱安定性が良好なポリマーを100%の収率で得ることができた。この重合系については詳細な検討を行なったので別に報告する。

② 四員環化合物を添加して得られた重合結果を表18に示す。

いづれの化合物を用いた場合でも、熱安定性の良好なポリマーは得られなかつた。

③ 五員環化合物を添加して重合した結果を表19に示す。

エチレン尿素添加系で得られたポリマーの熱安定性は非常によい。また、分子量も高いが、重合収率は小さい。

この系についても詳細に検討したので別に報告する。

3-スルホレン添加系で、後効果重合における空気(酸素)存在下と不存在下の重合結果を示したが、空気存在下で重合収率は大になつた。しかし、生成ポリマーの熱安定性に大差はみ

とめられなかった。

④ 六員環化合物を添加して重合した結果を表 20 に示す。

いづれの重合系においても、ポリマーの熱安定性の向上は認められない。ただ、塩化シアヌル添加系のインソース重合、およびトリチアン添加系の後効果重合で重合収率が非常に大きくなり注目すべきであろう。

⑤ その他の化合物を添加した場合の重合結果を表 21 に示す。

いづれの重合系においても熱安定性の良好なポリマーは得られなかった。

### 3.3.4 まとめ

メチラール、酸無水物以外の連鎖移動剤を添加し、テトラオキサンを重合したが、ヨウ素、あるいは、ヨウ化メチルと放射線照射併用による重合で若干熱安定性の良いポリマーを得ることができた。しかし、さらに詳細に検討するほど注目すべき結果は得られなかった。

二重結合を有する化合物を用いた場合も、エチルビニルエーテル添加系で熱安定性の若干良いポリマーを得られにすぎず、詳細に検討すべき重合系は見出せなかった。

ヘテロ環状化合物の中では、シクロヘキサンスルフィド、およびエチレンチオ尿素添加系で放射線同時安定化重合が可能と考えられる。この2種の化合物の添加系重合については詳細に検討することにした。

エチレンイミン添加系の放射線重合で得られたポリマーの熱安定性は良好であるが、オキシメチレンポリマーではなく、エチレンイミンを主成分とするポリマーと考えられるので、詳細な検討は行なわなかった。

生成ポリマーの熱安定性の向上には役立たないが、テトラオキサンの重合開始剤としての作用を持つ化合物、あるいは、放射線重合を促進するような添加物が、イオウ含有化合物、ハロゲン化合物の中に見出された。これらの重合開始作用などの詳細な検討結果については別に報告することにした。ただし、ハロゲン化合物についてはすでに発表した<sup>1</sup>。



表6 オルト炭酸メチル添加系重合<sup>1)</sup>

濃度 v/w%	ヨウ化メチル v/w%	照射線量 R, -78°C	重合時間 h	収率 %	R %	$[\eta]_{calc}$
2.0	2.0	-	1	<1	-	-
0.5	2.0	$1 \times 10^6$	4	30	72	1.3
1.0				28	79	-
0.1	-	$1 \times 10^6$	16	37	43	-
2.0				29	46	-
4.0				23	64	-
-	2.0	-	1	91	12	4.0

1) 重合温度: 105°C

表7 オルト酢酸メチル添加系重合<sup>1)</sup>

濃度 v/w%	ヨウ化メチル v/w%	照射線量 R, -78°C	重合時間 h	収率 %	R %	$[\eta]_{calc}$
0.5	2.0	-	1	<1	-	-
2.0				17	18	-
0.1	2.0	$1 \times 10^6$	4	99	59	-
1.0				63	76	1.4
0.1	-	$1 \times 10^6$	16	31	42	-
2.0				15	55	-
4.0				9	52	-

1) 重合温度: 105°C

表8 亜リン酸トリメチル添加系重合<sup>1)</sup>

濃度 v/w%	ヨウ化メチル v/w%	照射線量 R, -78°C	重合時間 h	収率 %	R %	$[\eta]_{calc}$
2.0	2.0	-	1	6	-	-
1.0	-	$1 \times 10^6$	4	97	65	1.7
3.0				89	61	-
2.0	-	-	1	1	-	-

1) 重合温度: 105°C

表 9 塩化あるいは臭化アリル添加系重合

添加物 <sup>1)</sup>	ヨウ化メチル v/w%	照射線量 R	重合 h°C	収率 %	R %
塩化アリル	20	—	1, 105	94	10
	—	$1 \times 10^5$ , -78°C	20, 105	95 <sup>2)</sup>	—
		$5 \times 10^3$ R/h × 20, 100	—	92 <sup>3)</sup>	10
		—	1, 105	98	10
臭化アリル	2.0	—	1, 105	100	10
	—	$1 \times 10^5$ , -78°C	20, 105	100 <sup>2)</sup>	10
		$5 \times 10^3$ R/h × 20, 100	—	94 <sup>3)</sup>	9
		—	1, 105	99	10

1) 濃度: 3.0 v/w%    2) 後効果重合    3) インソース重合

表 10 シクロヘキセン添加系重合

濃度 v/w%	ヨウ化メチル v/w%	照射線量 R, -78°C	収率 %	R %
1.0	2.0	—	99 <sup>1)</sup>	10
	—	$1 \times 10^5$	30 <sup>2)</sup>	33
2.0	2.0	—	98 <sup>1)</sup>	18
	—	$1 \times 10^5$	22 <sup>2)</sup>	18
	—	—	2 <sup>1)</sup>	—

1) 重合: 105°C, 2h.    2) 重合: 105°C, 24h

表 11 亜硫酸グリコール添加系重合<sup>1)</sup>

濃度 v/w%	ヨウ素 <sup>2)</sup> ppm	照射線量 R, -78°C	収率 %	R %
0.1	20	—	93	10
	—	$1 \times 10^5$	100	23
1.0	20	$1 \times 10^5$	100	22
3.0	20	—	98	18
	—	$1 \times 10^5$	100	10
	—	—	100	10

1) 重合: 105°C, 2h

2) n-ヘキサン溶液として: 10 μl/g テトラオキサン

3) 重合: 105°C, 24h

表 1 2 エチレントリチオ炭酸添加系重合<sup>1)</sup>

混合方法 <sup>2)</sup>	ヨウ素 <sup>3)</sup> ppm	照射線量 R, -78℃	収率 %	R %
A	20	—	61 <sup>4)</sup>	20
A	20	1×10 <sup>5</sup>	98	21
B			85	19
A	—	1×10 <sup>5</sup>	25	20
B			53	21
A — (ブランク)	—	—	73	19
B*			33	20

1) 添加濃度 3.0 v/w%, 重合: 105℃, 24h

2) A: 熔融混合 (140℃, 10min), 急冷固化

B: 機械的混合, B\*: 粉末のまま

3) n-ヘキサン溶液として: 10 μl/g テトラオキサン

4) 重合: 105℃, 2h

表 1 3 三員環化合物添加系重合<sup>1)</sup>

添加物濃度 v/w%	重合時間 h	収率 %	R %
シクロヘキセン 1.0	2	5	—
オキシド 2.0		3	—
スチレンオキシド 3.0	1	14	8
シクロヘキセン スルフィド 3.0		100	10
—		91	12

1) 重合: 105℃, ヨウ化メチル: 2.0 v/w%

表 1 4 四員環化合物添加系重合<sup>1)</sup>

添加物 <sup>2)</sup>	収率 %	R %
オキセタン	5	18
トリメチレンスルフィド	< 1	—
BCMO	70	5

1) 重合: 105℃, 1h, ヨウ化メチル: 2.0 v/w%

2) 濃度: 3.0 v/w%

表 1 5 五員環化合物添加系重合<sup>1)</sup>

添加物濃度 v/w%	重合時間 h	収率 %	R %
テトラヒドロフラン 3.0	1	64	8
チオフェン 3.0		64	6
テトラヒドロチオフェン 3.0		<1	—
テトラメチレン 1.0	2	100	8
スルホン 2.0		92	7
テトラメチレン 1.0		2	—
スルホキンド 2.0		2	—

1) 重合: 105°C, ヨウ化メチル: 2.0 v/w%

表 1 6 六員環化合物添加系重合<sup>1)</sup>

添加物濃度 v/w%	収率 %	R %
ジヒドロピラン 3.0	1	—
テトラヒドロピラン 3.0	97	52

1) 重合: 105°C, 1h, ヨウ化メチル: 2.0 v/w%

表 1 7 三員環化合物添加系重合

添加物濃度 v/w%	照射線量 R	h 重合 °C	収率 %	R %
スチレンオキシド 3.0	$1 \times 10^5$ , -78°C	20, 105	11	—
	$5 \times 10^3$ R/h $\times 20$	100	55	20
エピクロルヒドリン 3.0	$1 \times 10^6$ , -78°C	4, 105	14	21
シクロヘキセン オキシド	$1 \times 10^5$ , -78°C	24, 105	13	31
			10	41
シクロヘキセン スルフィド 3.0	$1 \times 10^5$ , -78°C	20, 105	100	70
	$5 \times 10^3$ R/h $\times 20$	100	100	11
エチレンイミン 3.0	$1 \times 10^6$ , -196°C	4, 105	4	63
—— ブランク	$1 \times 10^5$ , -78°C	20, 105	61	18
	$5 \times 10^3$ R/h $\times 20$	100	70	19

表 18 四員環化合物添加系重合

添加物濃度 v/w%	照射線量 R	h 重合 °C	収率 %	R %
BCMO 3.0	$1 \times 10^5$ , -7°C	20, 105	54	8
$\beta$ -プロピオラクトン 3.0	$1 \times 10^6$ , -196°C	4, 105	28	6
トリメチレン	$1 \times 10^5$ , -78°C	20, 100	4	8
スルフィド 3.0	$5 \times 10^3$ R/h $\times 20$ h	100	4	8

表 19 五員環化合物添加系重合

添加物濃度 v/w%	照射線量 R	h 重合 °C	収率 %	R %	
テトラヒドロフラン 3.0	$1 \times 10^5$ , -78°C	20, 105	6	10	
チオフェン 3.0	$1 \times 10^5$ , -78°C	20, 105	95	8	
	$5 \times 10^3$ R/h $\times 20$	100	100	7	
テトラヒドロチオフェン 3.0	$1 \times 10^5$ , -78°C	20, 105	36	7	
	$5 \times 10^3$ R/h $\times 20$ h	100	78	8	
テトラメチレン 1.0	$1 \times 10^5$ , -78°C	24, 105	99	7	
スルホン 2.0			95	9	
テトラメチレン 1.0	$1 \times 10^5$ , -78°C	24, 105	33	11	
スルホキシド 2.0			25	9	
$\beta$ -スルホレン <sup>1)</sup> 3.0wt	$1 \times 10^5$ , -78°C	24, 105	95	10	
			55	18	
アセナフチレン <sup>1)</sup> 3.0wt	$1 \times 10^6$ , 20°C	24, 105	13	36	
	$1 \times 10^6$ R/h $\times 1$ h	100	91	34	$[\eta]_{calc}$
エチレンチオ尿素 <sup>1)</sup> wt%	$1 \times 10^5$ , -78°C	24, 105	15	89	3.1
			20	94	3.6
	$1 \times 10^6$ , -78°C	24, 105	19	92	29
			25	94	24

1) 溶融混合 (140°C, 10min)

2) 真空系 ( $\leq 10^{-3}$  torr)

表 20 六員環化合物添加系重合

添加物 濃度 %	照射線量 R	h 重合 °C	収率 %	R %
ジヒドロピラン 3.0v/w	$1 \times 10^5$ , -78°C	20, 105	9	10
	$5 \times 10^3$ R/h $\times 20$	100	45	11
テトラヒドロピラン 3.0v/w	$1 \times 10^5$ , -78°C	20, 105	15	8
	$5 \times 10^3$ R/h $\times 20$	100	51	10
1,4-ジオキサン 3.0v/w	$1 \times 10^6$ , 20°C	4, 105	16	21
塩化シアヌル <sup>1)</sup> 3.0wt	$1 \times 10^6$ , 20°C	4, 105	21	34
	$1 \times 10^6$ R/h $\times 1$	100	86	36
トリチアン <sup>1)</sup> 3.0wt	$1 \times 10^6$ , 20°C	4, 105	94	26

1) 機械的混合

表 21 七員環化合物などの添加系重合

添加物 <sup>1)</sup> wt %	照射線量 R	h 重合 °C	収率 %	R %
$\epsilon$ -カプロラクタム 3.0	$1 \times 10^6$ , 20°C	4, 105	1	-
	$1 \times 10^6$ R/h $\times 1$	100	57	16
N-ビニル カルバゾール 3.0	$1 \times 10^6$ , 20°C	4, 100	27	25
	$1 \times 10^6$ R/h $\times 1$	100	89	42

1) 溶融混合

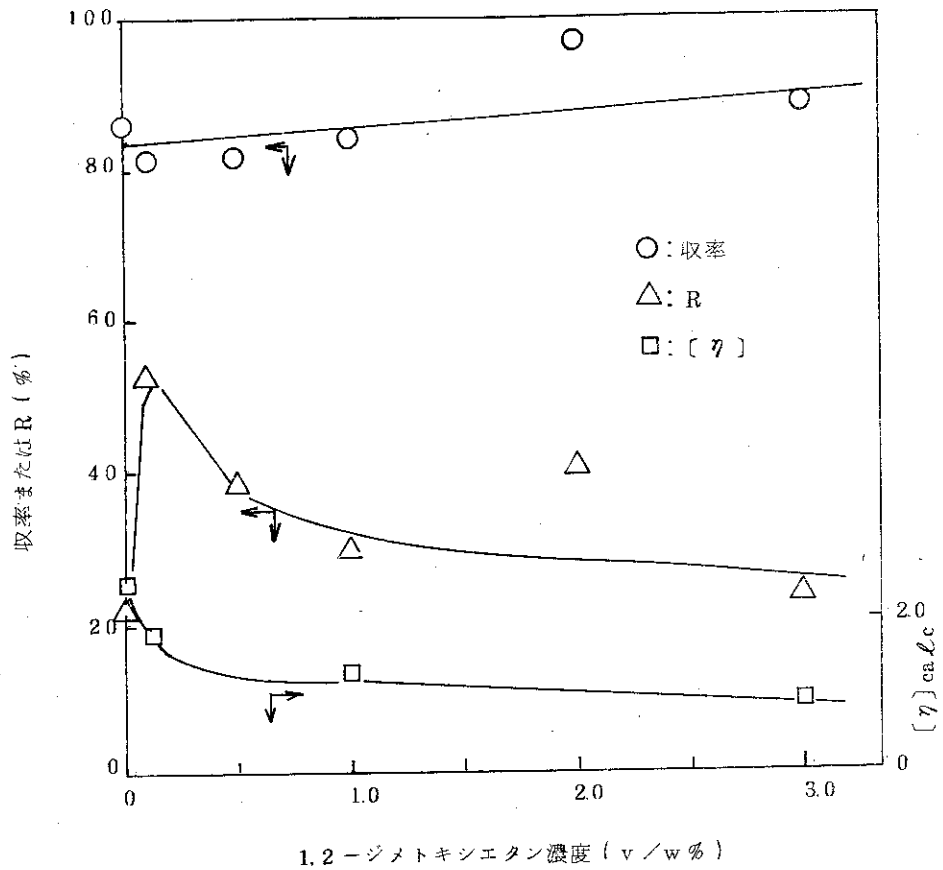


図 18 1,2-ジメトキシエタン濃度の影響 (ヨウ素 (n-ヘキサン溶液) : 20 ppm  
重合 : 105°C, 2h)

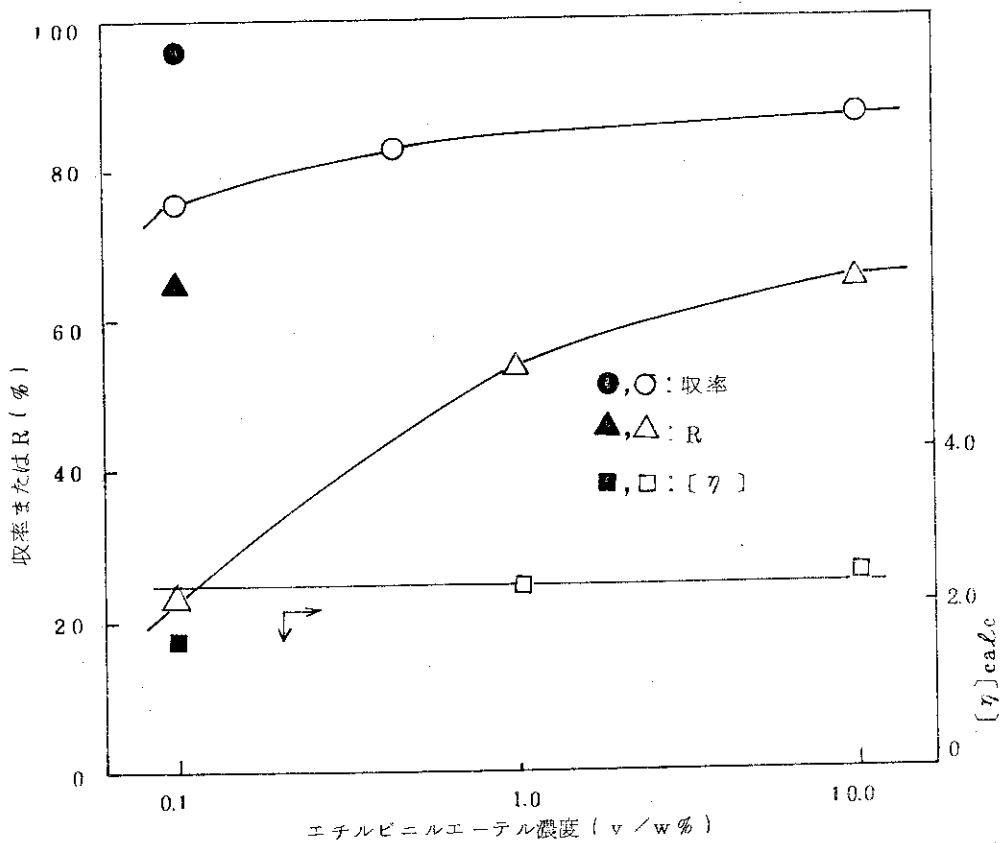


図 19 エチルビニルエーテル濃度の影響 (重合 : 105°C, 2h)  
( $\circ$ ) : ヨウ化メチル 2.0 v/w%, ( $\bullet$ ) : ヨウ化メチル 2.0 v/w% +  $\gamma$ 線  $1 \times 10^6$  R

## 4. あとがき

本研究で得られた成果で特許になるものは特許出願をした。それを表22にまとめて示す。同時安定化重合を可能とする物質の探索で見出された有望な重合系については、さらに詳細な検討を行ない、それぞれについて特許出願をした。これは、それぞれの報告中で明記する。

また一方、放射線を照射したイオウ化合物が、テトラオキサンの重合を開始することも明らかにしたが、これをさらに詳細に検討し別報として報告することにした。

表22 研究成果

本報告での記述箇所	特許出願番号	公告番号	登録番号
3.1	日本 昭44-64331	特公昭47-18861	668611
	US 発144,636		US-3,719,637
3.2	日本 昭45-89341	特公昭48-878	700381

本報告書の作成にあたって、いろいろと御援助いただいた技術開発課長 栗山将博士に感謝いたします。

1. 中瀬ら, JAERI-M 5601
2. 中瀬ら, JAERI-M 5895
3. 特公昭42-953
4. 特公昭40-21356
5. 特公昭39-24725
6. 伊藤, 中瀬編 私信(1969)
7. Nakase, y., et al, J. Polym. Sci., A-1 9 465 (1971)
8. Hayashi, k., et al, J. Polym. Sci., B 1 427 (1963)