## 〔58〕 ビニルイソシアナートの合成と共重合反応について

(1956 年 5 月 18 日受理)

岩倉義男\*・佐藤正雄\*・民門 隆\*・溝口 毅\*

要 旨 アクリル酸と塩化ベンゾイルとから塩化アクリリルを経てアクリル酸アジドを合成し、Curtius 転位によって好収率でビニルイソシアナートを合成した。さらにラジカル型重合開始剤を用いてスチレン、メタクリル酸メチル、塩化ビニリデン、アクリル酸メチル、アクリロニトリルと共重合させ、monomer reactivity ratio  $r_1$ ,  $r_2$  を決定し、これから Q-e 値を算出した。この結果、ビニルイソシアナートの-NCO 基は electron repulsive に作用することを推論した。

### 本 論

われわれはさきにイソプロペニルイソシアナートの合成と共重合性について報告したが1,今 回はそれと関連してビニルイソシアナートの合成と共重合について検討した。ビニルイソシアナ ートについては数種の文献 $^{2}$ ( $^{3}$ ), $^{4}$ ( $^{5}$ ), $^{6}$ ) があるが、合成の収率は非常に低く、重合に関しては、特許 のみで詳細な記載はなく、定量的な考察はなんらなされていない。ビニルイソシアナートはアク リル酸から酸塩化物,酸アジドを経て Curtius 転位によって合成する。一般に酸塩化物と活性ア ジ化ナトリウムとから酸アジドを合成し,これを Curtius 転位してイソシアナートにする方法は 数多くの研究者によって報告されている。また使用するアジ化ナトリウムの活性化についての研 究も多数報告されている。われわれの経験によると一旦活性化されたアジ化ナトリウムも時間の 経過とともに活性を失い,原料または溶剤中の不純物も活性アジ化ナトリウムの活性低下の原因 となることが認められた。またビニルイソシアナートは非常に反応性に富む物質であるから,用 いる酸塩化物,溶剤は特に精製する必要がある。本実験においては,すでに報告した方法1)によっ て活性化したアジ化ナトリウムを使用した。アクリル酸塩化物はアクリル酸と塩化チオニルアウ, 三塩 化燐<sup>8)</sup> の各々と反応させて合成する方法があるが,塩化チオニル(b. p. 78.8°C),三塩 化燐 (b. p. 76.6°C)と生成する酸塩化物(b. p. 75°C)とが沸点差僅少で, 両者の分離が 困難であるため に、アクリル酸と塩化ベンゾイルとの交換反応を利用する方法<sup>9)</sup> によって合成した。溶剤として はアニソールを用い、アクリル酸アジドの生成と分解を同時に行わないで、低温でまず、アクリル 酸アジドを生成させ,ついで生ずる塩化ナトリウムと未反応アジ化ナトリウムとを沪別し,アクリ ル酸アジド溶液を減圧のもとで徐々に加熱し、Curtius 転位を起させながら、生成するビニルイ

<sup>\*</sup> 東京工業大学資源化学研究所(東京都目黑区大岡山)

ソシアナートを溜出させた。この反応でのビニルイソシアナートの収率は73%であった。

ビニルイソシアナートと他のビニル化合物との共重合性を調べるために、スチレン、メタクリル 酸メチル, 塩化ビニリデン,アクリル酸メチル,アクリロニトリルの5種の単量体を用いて, α,α'-アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として 60℃ の無溶剤共重合反応を行った。一般に 2 成分共重合系で、単量体初濃度  $M_1$ ,  $M_2$ , 生成初期重合体の各成分単位の濃度を  $m_1$ ,  $m_2$  とし、 monomer reactivity ratio をそれぞれ  $r_1$ ,  $r_2$  とおけば, 低重合率で次の近似式が成立する。

$$\frac{m_1}{m_2} = \left(\frac{M_1}{M_2}\right) \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \tag{1}^{10}$$

Fineman と Ross<sup>11)</sup> は  $M_1/M_2 = F$ ,  $m_2/m_1 = f$  とおいて上式を次のように変形した。

$$F(1-f) = r_1 F^2 f - r_2 \tag{2}$$

さらに F(1-f) = y,  $F^2 f = x$  とおけば(2)式は x, y に関する一次式となる。

$$y = r_1 x - r_2 \tag{3}$$

1回の仕込みでx,y 図表上に1点が得られるから,数回初期濃度を変えて共重合を行い,生成 ポリマーの組成を決定すると x,y 図表上に一直線が得られる。したがって(3) 式から明らかな ようにその勾配から n を, y 切片から n を定めることができる。この方法によってビニルイソ シアナートと先にあげた5種の単量体の各々との間の ケュ、 ケュ を決定するために行った共重合の 実験結果を第1表に示す。

第1表 ビニルイソシアナート-各種ビニル化合物共重合実験結果

$M_1 =$	ス	チ	レ	ン
---------	---	---	---	---

3

4

44.94

31.34

55.06

68.66

2.0

2.5

	单量体初濃度 mol %		重合時間	<b>乖合率</b>	共重合体	共重合体組成 mol %	
-	$M_1$	$M_2$	hrs.	wt. %	N%	$m_1$	$m_2$
1	71.39	28.61	3.3	3	0.708, 0.703	94.9	5.1
2	53.23	46.77	4.2	3	1.24, 1.23, 1.43	90.6	9.4
3	45.46	54.54	6.0	3	1.78, 1.74	87.5	12.5
4	29.88	70.12	6.2	2	2.96, 3.03	79.3	20.7
$M_1$	=メタクリル	酸メチル		·			
1	69.91	30.09	1.0	5	0.99, 1.01	93.0	7.0
2	55.03	44.97	1.0	7	1.95, 1.94	86.7	13.3

7

7

2.62, 2.62

4.14, 3.76, 3.88

82.3

74.2

17.7

25.8

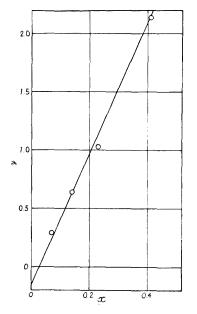
$M_1$	=	썹	14	۲×	=	1)	デ	ン

1	61.34	38.66	20.0	4	4.03, 4.19	73.7	26.3
2	49.61	50.39	20.0	5	5.84, 6.11	63.0	37.0
3	41.03	58.97	20.0	5	6.62, 6.78	59.1	40.9
$M_1$	=アクリル酸	ジメチル	<u> </u>				
1	52.67	47.33	0.6	3	5.36, 5.12	69.7	30.3
2	42.69	57.31	0.6	3	6.82, 6.70	61.6	38.4
3	33.28	66.72	0.3	3	7.47, 7.38	58.1	41.9
$M_1$	ニアクリロニ	トリル					
1	64.11	35.89	2.8	1	23.39, 23.14	55.44	44.56
2	52.08	47.92	3.5	1	23.06, 22.88	50.56	49.44
3	41.54	58.46	4.2	2	22.97, 22.82, 22.84	49.06	50.94

ポリマーの組成決定はマクロケルダールのN分析によった。また重合率は(1)の近似式が十分成立するよう,寒剤で重合を停止させて 5% 以下におさえた。第1表から x, y を算出し,最小二乗法によって(3)式の直線の勾配とy切片を計算し, $r_1$ ,  $r_2$  を定めた一例を第1図に示した。以下同様にして5対の共重合系から得られた  $r_1$ ,  $r_2$  値をまとめたものが第2表である。

第2表 ビニルイソシアナート-各種ビニル 化合物共重合 r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub> 値

相手の単位体	<b>r</b> <sub>1</sub>	<b>r</b> <sub>2</sub>	$r_1 \cdot r_2$
スチレン	$8.13 \pm 0.35$	$0.08 \pm 0.04$	0.63
メタクリル酸メチル	$5.57 \pm 0.33$	$0.16 \pm 0.08$	0.87
塩化ビニリデン	$1.46 \pm 0.28$	$0.33 \pm 0.18$	0.48
アクリル酸メチル	$1.38 \pm 0.27$	$0.14 \pm 0.10$	0.19
アクリロニトリル	$0.19 \pm 0.03$	$0.16 \pm 0.06$	0.03



第1図 メタクリル酸メチルビニルイ ソシアナート共重合 x-y 線図

われわれは、先にイソプロペニルイソシアナートの共重合性を論じ、イソプロペニルイソシアナートは electron-attractive な置換基をもつアクリロニトリル などの単量体と共重合を行いやすく、electron-repulsive な置換基をもつスチレンなどとは共重合しがたいことから、イソプロ

ペニルイソシアナートのメチル基とイソシアナート基は複合効果として二重結合を負に帯電させていることを結論した。ビニルイソシアナートにおいても、その共重合性はイソプロペニルイソシアナートの場合と同様な傾向を有し、その二重結合は負に帯電していることが  $r_1 \times r_2$  値から一応推察される。この点を明らかにするために Lewis, Mayo らのいわゆる  $Q-e^{12}$  値を Price の補正 Q-e 表 $^{13}$  と $^{13}$  と $^{13}$  と $^{14}$  (5)式を用いて各単量体対について算出した。 次に得られた 5 対の値の平均値を示した。

$$r_{1} = (Q_{1}/Q_{2}) \exp \left\{-e_{1}(e_{1}-e_{2})\right\}$$

$$r_{2} = (Q_{2}/Q_{1}) \exp \left\{-e_{2}(e_{2}-e_{1})\right\}$$

$$(5)$$

$$A \lor \mathcal{T} = \mathcal{L} A \lor \mathcal{L} \Rightarrow \mathcal{T} + \mathcal{L}$$

$$Q = 0.16 \pm 0.05 \qquad e = -0.8 \pm 0.2$$

$$E = \mathcal{L} A \lor \mathcal{L} \Rightarrow \mathcal{T} + \mathcal{L}$$

$$Q = 0.14 \pm 0.07 \qquad e = -0.4 \pm 0.3$$

ここで ± で示したのは自由度 4 の標準偏差である。この平均値を t-検定にかけたところ、イソプロペニルイソシアナートとビニルイソシアナートの Q には有意差を認めず、e の値には 10% の危険率で有意差を認めた。ここに得られた Q-e 値は相手の単量体がかわると相当変動する。その原因については、Q-e 理論の不備によるものか、実験の精度によるものか、この程度の実験では速断できない。以上のことから一般に行われている解釈に従うと、一応次の結論が得られる。すなわち、ビニル基に直結する -N=C=O 基は electron-repulsive にはたらき、その結果ビニルイソシアナート、イソプロペニルイソシアナートは electron-attractive な置換基をもつアクリロニトリルなどの単量体と交互に共重合しやすく、したがって均一な共重合体を生成する傾向を有するが、一方スチレンなどの electron-repulsive な置換基をもつ単量体とは均一に共重合しにくい。またイソプロペニルイソシアナートはビニルイソシアナートに比較して、二重結合はより大きく負に帯電している結果になるが、これはメチル基の -I 効果によるものとして説明できる。このような実験事実はすでに、アクリロニトリル・メタクリロニトリル、アクリル酸メチル、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレンについて報告されている $^{(5)}$ 。 われわれはさらに、イソプロペニルイソシアナートの Q の値がメチル基の hyperconjugation によってビニルイソシアナートよりも大きな値を示すことを期待したが、上述のように有意差は認められなかった。

#### 実験の部

塩化アクリリルの合成: 1l の枝付フラスコ中に精製アクリル酸  $140 \, \mathrm{g}$  (2 mol),塩化ベンゾイル  $420 \, \mathrm{g}$  (3 mol) および  $2{\sim}3 \, \mathrm{g}$  のハイドロキノン(重合防止剤)を加え、油浴上徐々に加熱すると反応は急速に進行し、生成した塩化アクリリルは直ちに溜出してくる。 $2{\sim}3$  時間加熱して

150°C 以下の溜分を集め, すり合せ精溜器で精溜する。b. p. 75°C,  $n_D^{so}$  1.4328, 収量は 128 g (73%) である。

ビニルイソシアナートの合成: 温度計,滴下ロート,塩化カルシウム管,水銀シールを付し た 11 の四つ口すり合せフラスコを用い、400 cc の乾燥 アニソール中に 100 g (1.54 mol) の活 性アジ化ナトリウムをかきまぜながら懸濁し、外部から氷で 5~10℃ に冷却する。この温度で、 あらたに蒸溜した塩化アクリリル 120 g (1.33 mol) を滴下する (滴下時間 1.0~2.0 時間)。滴下 終了後 24 時間 5~15°C でかきまぜる。その後さらに活性アジ化ナトリウム 29g (0.45 mol) を 追加して, 24 時間かきまぜる。ついで生成した食塩,未反応アジ化ナトリウムを沪別し, 沈澱を 30~40 cc のアニソールで 4~5 回洗滌し、洗液を沪液と合する。このとき液はやや 黄色を呈す る。これを 1.5 cm×25 cm のスパイラル精溜塔を付した 11 のすり合せフラスコに入れ,減圧 下 (500~600 mmHg) 加熱し, Curtius 転位を行わせる。発生窒素ガス中のビニルイソシアナー トは受器のあとにつけたドライアイス-アセトン寒剤中のトラップで十分捕集する。液温 50℃付 近から発泡を開始し, $60\sim\!80\,^\circ\!\mathrm{C}$  で盛んに分解する。この間  $3\sim\!4$  時間を要する。窒素ガスの発 生が衰えて後,減圧度を高め 400~500 mmHg とし,ビニルイソシアナートを溜出させ溜出が 弱まるまで続ける。 受器とトラップ中に凝縮した分を合し,すり合せ精溜器を用いて 精溜する。 収量 67.2 g (73%), b. p. 39°C,  $n_D^{20}$  1.4188,  $D_4^{20}$  0.9458, 分子屈折: 実測値 18.43, 計算値 18.60 無色透明,非常な刺激臭をもつ液体で微少の水分と瞬時に反応し,白色の沈澱を生成し,常温に 放置すると重合して、微黄色のポリマーを生ずる。ビニルイソシアナートはイソプロペニルイソ シアナートに比較して,反応性,重合性はより大きく,刺激臭もより強烈なので,取扱に十分注 意を要する。なお、アニソール溶液中でアジドを分解して Curtius 転位を行うとき液中に微黄色 の沈澱  $5 \sim 10 \, \mathrm{g}$  を生成するが、このものは、ほとんどすべての有機溶媒に 不溶で、N% からし てポリビニルイソシアナートであろうと推測される。

ビニルイソシアナートの共重合: 重合はすべて無溶剤で封管中で行った。重合用封管としては外径 24 mm, 長さ 150 mm の管に,溶封に便利なように外径 11 mm, 長さ 100 mm の管を付した厚さ 1 mm のものを硬質ガラスでつくらせて用いた。この封管は溶封部を長くとっておけば数回使用することができる。単量体は総量が約 20 g になるように秤量びんに秤取し,これに  $\alpha,\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル  $0.01\sim0.05$  g を溶解させ,十分かきまぜた後,封管に移し,直ちに -40 C の寒剤中に漬け,液面上約 1 cm に保った毛細管を通して乾燥窒素ガスを送入して空間の空気を置換してから,窒素ガスを送りながら管を溶封する。次に流水中にひたして常温に復させた後,60 ± 0.1 C の恒温槽中で重合を開始させる。反応系の粘度に注意して適当な重合率に達した封管はひきあげて直ちに -40 C の寒剤中に挿入し,重合を停止させ開管してビーカー内の無水ベンゼン中に流し出し,なお,少量のベンゼンで封管を洗滌し,洗液はビーカー

に移す。ポリマーは1度ベンゼンに十分溶解させ、ついでその溶液に非溶剤を加えてポリマーを再沈澱させる。再沈澱を最少3回くりかえしてから真空デシケーター中で水流ポンプを用いて大部分の低沸点物を除去し、さらに  $30^{\circ}$ C、2 mmHg の真空乾燥器中に1昼夜放置し、後  $60^{\circ}$ C、2 mmHg で恒量になるまで乾燥し、N分析に供する。N分析はこれら一連の実験のために設計したマクロケルダールの窒素分析装置を使用した。使用サンプルは  $0.1\sim0.5$ g 程度で、分解接触剤として硫酸銅1、硫酸カリウム4の割合で粉末とし混和したものを1サンプルにつき 5g と 95% 硫酸 10 cc を用いた。一般には分解剤として逆の組成に近いものが用いられているようであるが、本実験においては上の組成の方が分解時間が短くてすむようである。過酸化水素は全く用いなかった。滴定用の規定液は N/10 の硫酸と苛性ソーダを用いた。

付 記: 本研究の一部は昭和31年4月,日本化学会年会において発表した。

#### 文 献

- 1) 岩倉, 佐藤, 民門, 三増: 高化, 13, 125(1956)
- 2) D.D. Coffman: U.S.P. 2334476
- 3) G.D. Jones, J. Zomlefer and K. Hawkins: J. Org. Chem., 9, 501 (1944)
- 4) 岩倉, 鈴木: 日化誌, 77, 64(1956)
- 5) D.D. Coffman: U.S.P. 2326287
- 6) G.D. Jones: U.S.P. 2514328
- 7) L.M. Minsk and W.O. Kenyon: U.S.P. 2469696
- 8) C.E. Rehberg, M.B. Dixon and C.H. Fisher: J. Am. Chem. Soc., 67, 208(1945)
- 9) G.H. Stempel, R.P. Cross and R.P. Mariella: J. Am. Chem. Soc., 72, 2299 (1950)
- 10) F.R. Mayo and F.M. Lewis: J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944)
- 11) M. Fineman and S. Ross: J. Polym. Sci., 5, 259 (1950)
- 12) T. Alfrey, J. J. Bohler and H. Mark: "Copolymerization" Interscience Publishers, New York 79 (1951)
- 13) 同上91
- 14) " 47
- 15) " 84

# The Preparation of Vinyl Isocyanate and its Copolymerization Reactions

By Yoshio Iwakura, Masao Satō, Takashi Tamikado and Takeshi Mizoguchi

Vinyl isocyanate has been prepared in good yield from acrylyl chloride, and its properties have been characterized. The copolymerization data at  $60^{\circ}$ C with  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -azobisisobutyronitrile as an initiater have been given for the systems of vinyl isocyanate with styren (I), methyl

methacrylate (II), vinylidene chloride (III), methyl acrylate (IV) and acrylonitrile (V). Their monomer reactivity ratios and Q-e value have been calculated; and they are:

The results have been compared with those for isopropenyl isocyanate, thus giving the following conclusion: (1) It has been shown that the double bond in vinyl isocyanate is electron-rich, thus the substituent -N=C=O is electron-repulsive. (2) The double bond in isopropenyl isocyanate is more negative than that in vinyl isocyanate because of the electron repulsive character of the methyl group attached directry to the double bond.