

〔21〕 イソプロペニルイソシアナートの合成と重合性について

(1955年10月26日受理)

岩倉義男^{*}・佐藤正雄^{*}・民門 隆^{*}・三増節雄^{*}

要 旨 メタクリル酸から酸塩化物を経て、イソプロペニルイソシアナートを合成する反応を検討し、高収率でイソシアナートを合成することができた。イソプロペニルイソシアナートについて、その物理常数を測定し、その単独重合および共重合を、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル型重合開始剤を用いて実験し、共重合における Monomer reactivity ratio r_1 , r_2 を求めた。イソプロペニルイソシアナート-メタクリル酸メチル共重合体はヘキサメチレンジアミンと反応して架橋し、不溶不融の三次元ポリマーになることを認めた。

本 論

ビニルイソシアナート、イソプロペニルイソシアナートなどの不飽和イソシアナートの合成^{1),2)} および重合^{3),4)} に関しては 2, 3 の報告および特許があるが、それらの合成の収率は低く、重合に関するものは特許のみで詳細な記載がなく、なお共重合の定量的考察などは何らなされていない。著者らの 1 人は、先にイソプロペニルイソシアナートの合成とその反応性について報告したが⁵⁾、その後さらに合成条件を検討改良した結果、高収率でイソプロペニルイソシアナートを合成できるようになった。その合成法はメタクリル酸メチルから出発してメタクリル酸、酸塩化物、酸アジドを経て行うものである。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、イソシアナートを合成する方法は数多くの研究者によって報告されている⁶⁾。イソシアナートは非常に反応性に富み、少量の水分、遊離酸、アミンなど活性水素原子をもつ化合物と容易に反応するので原料の酸塩化物、溶剤は特に精製する必要がある。本実験で使用したアジ化ナトリウムは水から再結晶したものを J. Nelles⁷⁾ の方法によって氷冷下 0~5°C で活性化した。またメタクリル酸塩化物を純粹に得るために、メタクリル酸と塩化チオニルのモル比を 1:1 として行い、さらにあとの反応には、すりあわせガラス器で再蒸溜したものを用いた。イソプロペニルイソシアナートの沸点が 62°C/762 mmHg であるから、Curtius 転位の場合の溶剤としてはベンゼン、ジオキサンよりも、さらに分離性のよいアニソールを用い、メタクリル酸アジドの生成と分解を同時に行なわないで、低温でまずメタクリル酸アジドを合成し、ついで塩化ナトリウムと未反応アジ化ナトリウムを汙過分離し、汙液を徐々に加熱してイソプロペニルイソシアナートを生成させる方法を採用し、収率をあげることができた。

* 東京工業大学資源化学研究所(東京都目黒区大岡山)

イソプロペニルイソシアナートの単独重合性を調べる目的で (1) 過酸化ベンゾイル, (2) α, α' -アゾビスイソブチロニトリル, (3) 弗化硼素, (4) 塩化アルミニウムの4種の重合開始剤を, それぞれ 0.4 mol % 用いて, ベンゼンを溶剤とし, 20% 溶液を調製し, 封管中 48 時間 60°C に保ったところ, (1), (2) の場合には約 20% の収率で白色のポリマーが得られた。得られた重合物は普通の溶剤に不溶である。(3), (4) の場合にはほとんどポリマーは得られなかった。同様のことをイソプロペニルイソシアナート-メタクリル酸メチル共重合系について試してみたが, 単独重合の場合とほとんど同じ結果が得られた。以上の実験から, イソプロペニルイソシアナートは弗化硼素, 塩化アルミニウムなどのフリーデル・クラフト型重合開始剤よりは, ラジカル型重合開始剤を用いた方が, 容易に重合, 共重合反応を起すことがわかった。

次にイソプロペ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検討するために, メタクリル酸メチル, スチレン, アクリロニトリル, アクリル酸メチル, アクリル酸エチル, 塩化ビニリデンまたは酢酸ビニルとイソプロペニルイソシアナートとを, それぞれ過酸化ベンゾイルまたは α, α' -アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として, 無溶剤またはベンゼン溶液で共重合反応を行って見た。一般に2成分共重合系では, 単量体初濃度をそれぞれ M_1, M_2 とし, 生成した初期重合体中の各成分単位の濃度を m_1, m_2 とし, monomer reactivity ratio を r_1, r_2 とすれば, 重合率が低い(5~10% 以下)ときは近似的に次式が成立する。

$$\frac{m_1}{m_2} = \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \quad (1)^{(8), (9)}$$

m_1, m_2, M_1, M_2 を実験によって決定すれば (1) 式は r_1, r_2 に関して1次式となる。この関係式を使用し初濃度をかえた共重合実験を行い, 図表上, 相当する単量体対の r_1, r_2 を求めることにした。イソプロペニルイソシアナートとメタクリル酸メチル, スチレン, アクリロニトリル, アクリル酸メチル, アクリル酸エチル, 塩化ビニリデンの6種のビニル化合物とについて各々3~4回の無溶剤共重合を行って得られた結果を第1表に示す。なおポリマー中の成分単位の mol % の決定はマクロケルダール法によった。またこの実験の重合率は(1)の近似式が十分成立する5%

第1表 イソプロペニルイソシアナート(M_2)—各種ビニル化合物(M_1)共重合実験結果
メタクリル酸メチル 非溶剤エーテル, 溶剤はアクリロニトリルを除きすべてベンゼンを用いた。

	単量体初濃度 mol %		重合時間 時間	重 合 率 %	共重合体 窒素%	共重合体組成 mol %	
	M_1	M_2				m_1	m_2
1	35.94	64.06	1.0	2.5	4.37	70.3	29.7
2	47.80	52.20	0.9	3.5	3.40, 3.42	76.6	23.4
3	54.64	45.36	0.9	4.0	2.55, 2.71	81.3	18.7
4	75.40	24.60	0.7	4.0	1.21, 1.26	91.2	8.8

スチレン 非溶剤石油エーテル

1	25.62	74.38	10	2.5	3.77, 3.77	73.5	26.5
2	43.82	56.18	9	3.5	1.82, 1.89	86.3	13.7
3	65.13	34.87	8	3.5	0.80, 0.84	93.81	6.19
4 ^{*)}	81.63	18.37	4	3.0	0.39, 0.44	96.75	3.25

アクリロニトリル 非溶剤メタノール

1 ^{*)}	36.95	63.05	3.0	1.4	21.0, 21.2	56.7	43.3
2	50.89	49.11	3.0	1.1	20.9, 21.0	54.7	45.3
3	70.06	29.94	2.3	1.9	21.4, 21.5	59.7	40.3
4	78.16	21.84	2.3	1.1	21.96	64.7	35.3

アクリル酸メチル 非溶剤石油エーテル

1	39.17	60.83	1.0	2.7	7.50	54.7	45.3
2	59.15	40.85	1.0	4.9	4.61, 5.75	65.2	34.8
3	78.42	21.58	1.0	4.4	3.69, 3.82	76.8	23.2

アクリル酸エチル 非溶剤石油エーテル

1	35.59	64.14	1.0	4.2	4.58, 4.75	54.1	45.9
2	47.84	52.16	0.5	2.7	6.12, 5.80	59.3	40.7
3	62.68	37.37	0.3	4.2	6.96, 6.85	69.0	31.0

塩化ビニリデン 非溶剤石油エーテル

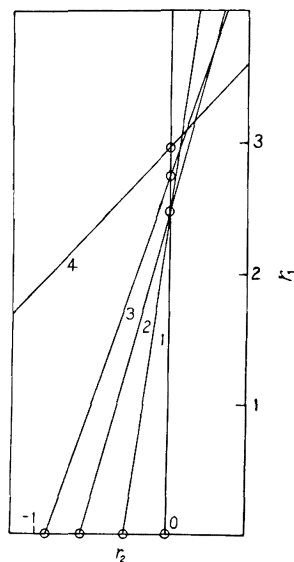
1	35.09	64.91	4.0	5.5	7.91	48.4	51.6
2	46.31	53.69	4.0	1.9	6.86	55.5	44.5
3	66.62	33.38	3.0	0.79	4.93	67.4	32.6

* この行の値は偏差が大きいため r_1, r_2 の計算には棄却した。

以下におさえた。第1表からイソプロペニルイソシアナート-メタクリル酸メチルについて r_1 - r_2 線図(第1図)をつくり、これより r_1, r_2 を求めた。この方法によって他の場合も同様に r_1, r_2 を求め第2表に示した。第2表は $r_1 \cdot r_2$ 列がその値の一番小さいアクリロニトリル(0.02)から一番大きいスチレン(0.57)まで、大きさの順にならぶように配列してある。同じ表の5, 6列には Price のいわゆる $Q', e'^{10)}$ 値を付記した。 e' の値と $r_1 \cdot r_2$ の値を較べると、 e' が小さくなるに従って $r_1 \cdot r_2$ は大きくなっている。特にスチレンの負の e' 値に対して $r_1 \cdot r_2$ は最大値を示している。一般に $r_1 \cdot r_2 = \exp \{-(e_1' - e_2')^2\}^{11)}$ の式が成立するから、上の考察と考えあわせて次のことがいえる。イソプロペニルイソシアナートはアクリロニトリル、アクリル酸エステルなどの

一般に二重結合に電子求引性置換基をもつ相手とは交互に共重合に入る傾向が大きく、したがって均一な共重合体をつくる傾向をもつが、スチレンのように二重結合が負に帯電している相手とは不均一に共重合する。結局イソプロペニルイソシアナートの二重結合はメチル基とイソシアナート基との複合効果として負または絶対値の小さい正に帯電していると考えられる。応用の見地からいえば、ある種のポリマーにイソシアナート基を導入してポリマーの性質を改善したり、架橋したりする場合には、ごく少数のイソシアナート基が導入されていれば十分であることが多いので $r_1 \cdot r_2$ が小で、かつ、 r_1 の大きい方が応用の価値があると考えられる。イソシアナート基の多く入った共重合体は耐水性が低下する。

イソプロペニルイソシアナート-酢酸ビニルの無溶剤重合は、きわめて重合速度が遅く、しかもその初期重合体は白黄色のさ



第 1 図 メタクリル酸メチル-イソプロペニルイソシアナート共重合

第 2 表 イソプロペニルイソシアナート-各種ビニル化合物共重合 r_1, r_2 値

	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	Q'	e'
アクリロニトリル	0.24 ± 0.02	0.10 ± 0.11	0.02	0.44	1.2
アクリル酸メチル	0.69 ± 0.03	0.11 ± 0.04	0.08	0.42	0.6
アクリル酸エチル	0.79 ± 0.11	0.15 ± 0.07	0.12	—	—
塩化ビニリデン	0.85 ± 0.04	0.31 ± 0.02	0.26	0.2	0.6
メタクリル酸メチル	3.10 ± 0.29	0.14 ± 0.10	0.43	0.74	0.4
スチレン	8.12 ± 0.00	0.07 ± 0.00	0.57	1.0	-0.8

±は平均偏差を示す。

らさらした沈澱で、普通の溶剤に不溶である。また空素分析の結果はイソプロペニルイソシアナートのそれと非常に近似した値を示したので、このものはおそらくイソプロペニルイソシアナートの単独重合体で共重合は起りにくいものと考えられる。ほぼ同様の結果はそのベンゼン溶液共重合においても見られた。なお先の無溶剤共重合反応系をベンゼンを溶剤とした溶液共重合反応系について試みてみた結果を第 3 表に示す。

以上の実験によって筆者らは、連鎖中に遊離のイソシアナート基をもつ共重合体を得たのであるが、このものの応用の 1 例として、連鎖中のイソシアナート基を利用した架橋反応が考えられる。イソプロペニルイソシアナート共重合体をベンゼンに溶解し、これに活性水素をもつ 2 官能

第 3 表 イソプロペニルイソシアナート-各種ビニル化合物溶液共重合実験結果

相手のビニル化合物	共重合体 収量	収率 %	共重合体 窒素 %	共重合体 イソシアナート 単位 mol %	共重合体のベンゼンに 対する溶解性および外 観
メタクリル酸メチル	4.00	80.0	1.59	11.3	可溶, 無色透明
アクリル酸エチル	4.57	91.4	2.77	19.3	"
アクリロニトリル	2.08	40.2	23.16	24.6	不溶, 白黄色沈
スチレン	1.64	32.8	0.50	3.5	可溶, 無色透明
塩化ビニリデン	1.78	35.6	3.20	21.4	可溶, 橙赤色を帯ぶ
酢酸ビニル	0.42	8.4	8.47	51.1	不溶, 淡黄色沈

実験条件ベンゼン 20 g, 単量体全量 5 g, イソプロペニルイソシアナート 20 mol %, 過酸化ベンゾイル 0.25 mol %, 温度 60°C, 重合時間 48 時間

性化合物, たとえば, ジアミンまたはグリコールを加えて反応させれば, イソシアナート基とアミノ基あるいは水酸基とは付加反応をおこして, 尿素結合あるいはウレタン結合を生じ, しかも, これらの付加反応がポリマー分子の間に起れば架橋され, ついには不溶性となると考えられる。この考えの下にイソプロペニルイソシアナート-メタクリル酸メチル共重合体とヘキサメチレンジアミンとをベンゼン中で反応させたところ, 直ちに不溶性の沈澱を生成することを認めた。

実 験 の 部

1. イソプロペニルイソシアナートの合成 出発物質のメタクリル酸は, そのエステルからハイドロキノンを加えアルカリ加水分解で合成した(収率 94~96%)。

塩化メタクリルの合成 メタクリル酸 172 g (2 mol) と塩化チオニル 238 g (2 mol) を還流冷却器付 1 l フラスコに入れ, 室温に一夜放置し, その後, 徐々に温度を上げ 4~6 時間後 65~70°C とし, 約 0.5~1 時間この温度に保つ。反応完結後すりあわせ精溜器で精溜する。収量 158 g (76%) 沸点 50~51°C/138 mm Hg, n_D^{20} 1.4436

アジ化ナトリウムの活性化 水から再結晶したアジ化ナトリウム 20 g を氷冷した乳鉢に入れ冷却し, 85% ヒドラジンヒドラート 1 ml. を加えながらすりつぶし, 氷冷したまま 12 時間放置する。その後できるだけ少量の水に溶解し, 1~1.5 l のアセトン中に加えて沈澱させ 1 時間放置後濾過し, アセトンで洗滌, 真空乾燥器で十分乾燥し, 細粉としてすみやかに用いる。

イソプロペ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 1 l の四ツ口フラスコを用い, 400 ml. の乾燥アニソール中に 78 g (1.2 mol) の活性アジ化ナトリウムを攪拌下懸濁し, 外部から水で 5~10°C に冷却する。この温度であらたに蒸溜した塩化メタクリル 104 g (1 mol) を滴下する。(滴下時間 0.5~1 時間) 滴下終了後 24 時間

5~15°C で攪拌する。その後、さらに活性アジ化ナトリウム 19.5 g (0.3 mol) を加えて 24 時間攪拌する。生成する食塩、未反応アジ化ナトリウムを汙別し、沈澱をさらに 30 ml. のアニソールで5回洗滌し、洗液を汙液と合する。このとき液はほとんど無色である。これを精溜塔を付した 1 l の減圧蒸溜フラスコに入れ、やや減圧 (670~700 mm Hg) とし、徐々に加熱し、Curtius 転位を行わせる。発生窒素ガスは、受器に直結した寒剤中のトラップを経て放散させ、加熱がはやすぎると分解が急激に起るので注意を要する。60~65°C まで加熱するのに 3~5 時間を要する。液温 65~70°C となり窒素ガスの発生がほとんど完了したとき、減圧度を高め 330 mm Hg とし、イソプロペニルイソシアナートを受器に溜出させる。このときの溜分 30~42°C 330 mmHg 受器とトラップ中に凝縮したものの合計 78.5 g。さらにそれを、すりあわせ精溜器を用いて精溜する。収量 76.6 g (92.3%) 沸点 40~41°C/330 mm Hg, n_D^{25} 1.4160, D_4^{25} 0.8987, 分子屈折: 計算値 23.216 ((C)–N=(C) 4.10 を用いて計算した)¹²⁾。実験値 23.20

無色透明、非常な刺激臭を有する液体で、常温で徐々に淡黄色のポリマーを生成するが、ドライアイス中では数カ月間変化しない。

2. イソプロペニルイソシアナートの共重合 直径 30 mm, 長さ 200 mm の硬質ガラス製封管中に 2 種の単量体を全量が約 20 g になるように秤量し, α, α' -アゾビスイソブチロニトリル 0.02~0.05 g をこれに溶解させる。つぎに封管を -40°C に冷却した寒剤中につけて十分冷却した後、開口から細管を挿入し、窒素ガスで封管内の空気を置換して後、口を溶封する。放置して室温にしてから 60 \pm 0.1°C に調節した恒温槽中につけて重合を開始させる。適当な重合率を判定する方法としては、もっぱら予備的実験によった。適当な重合率に達した封管は、あらかじめ用意した -40°C の寒剤中に沈めて重合を停止させて開管し、ビーカー中に注ぎ出して、なお少量の溶剤で洗い出し、ついで約 300 ml. の非溶剤を加えてポリマーを沈澱させる。以後3回溶剤+非溶剤による再沈澱を繰返した後、30°C, 5 mm Hg の真空乾燥器中に1晝夜乾燥後、さらに60°C, 5 mm Hg で恒量になるまで乾燥し分析に供した。溶液共重合も大体上に準じて行ったが、ポリマーの精製には氷結ベンゼン法¹³⁾を用いた。すなわちポリマーをベンゼンに溶解して(不溶のときは懸濁して)0°C に保ち氷結させた後、その温度のまま 1 mm Hg 減圧でベンゼンを昇華させて後ポリマーは真空乾燥器で恒量になるまで乾燥した。

3. イソシアナート基を用いた架橋反応 イソプロペニルイソシアナート-メタクリル酸メチル共重合体(窒素 1.59%, 共重合体中のイソシアナート成分 11.3 mol %) 3.43 g を 125 ml. のベンゼンに溶解し、別にヘキサメチレンジアミン 0.39 g (完全に架橋するものとして求めた計算量) を 200 ml. のベンゼンに溶かしておく。両溶液を合して振盪すると直ちに、ゼリー状の沈澱を生ずる。さらに 30 分間湯浴上で加熱還流した後、沈澱した共重合体をソックスレー抽出器中でベンゼンにより約5時間洗滌する。不溶部分を真空乾燥して 1.49 g を得た。窒素分析の結果

は 3.16% であって、完全に架橋したとして計算した値 2.93% より大きい。この事実はジアミンのアミノ基の一方のみ反応して他は遊離のまま残っている部分があると考えれば説明できる。収量が少ない点についてはさらに検討中である。

付 記： 本研究は昭和 30 年 6 月 4 日高分子学会年次大会研究発表会で講演した。

文 献

- 1) D.D. Coffman: *U.S.P.*, 2, 334, 476
- 2) G.D. Jones, Jack Zomlefer and Kenneth Hawkins: *J. Org. Chem.*, 9, 501(1944)
- 3) D.D. Coffman: *U.S.P.*, 2, 326, 287
- 4) G.D. Jones: *U.S.P.*, 2, 514, 328
- 5) 岩倉, 鈴木: 日化誌, 77, 64(1956)
- 6) P.A.S. Smith " *Org. Reactions* ", 3, 337(1946)
- 7) J. Nelles: *Ber.* 65, 1345(1932)
- 8) T. Alfrey, J.J. Bohrer and H. Mark: " *Copolymerization* " 10(1951)
- 9) F.R. Mayre and F.M. Lewis: *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1594(1944)
- 10) T. Alfrey, J.J. Bohrer and H. Mark: " *Copolymerization* " 91(1951)
- 11) 同 上 80(1951)
- 12) 日化化学会編 化学便覧
- 13) F.M. Lewis and F.R. Mayo: *Ind. Eng. Chem.*, 17, 134(1945)

The Preparation of Isopropenylisocyanate and its Copolymerization

By Yoshio Iwakura, Masao Satō, Takashi Tamikado
and Setsuo Mimashi

Isopropenyl isocyanate has been synthesized with 92% yield by the modified procedure of Curtius' rearrangement from methacrylyl chloride and characterized. Monomer reactivity ratios have been determined for six systems of isopropenyl isocyanate with acrylonitrile (I), methyl acrylate (II), ethyl acrylate (III), vinylidene chloride (IV), methyl metha-acrylate (V), and styrene (VI), for mass method of copolymerization.

(I)	$r_1 = 0.24 \pm 0.02,$	$r_2 = 0.10 \pm 0.11$
(II)	$r_1 = 0.69 \pm 0.03,$	$r_2 = 0.11 \pm 0.04$
(III)	$r_1 = 0.79 \pm 0.11,$	$r_2 = 0.15 \pm 0.07$
(IV)	$r_1 = 0.85 \pm 0.04,$	$r_2 = 0.31 \pm 0.02$
(V)	$r_1 = 3.10 \pm 0.29,$	$r_2 = 0.14 \pm 0.10$
(VI)	$r_1 = 8.12 \pm 0.00,$	$r_2 = 0.07 \pm 0.00$

A comparison of the r_1, r_2 products shows that isopropenyl isocyanate alternates with the electron acceptive monomers (acrylonitrile etc.) better than with electron donative monomers (styrene etc.).