

# ニトロオレフィンの重合

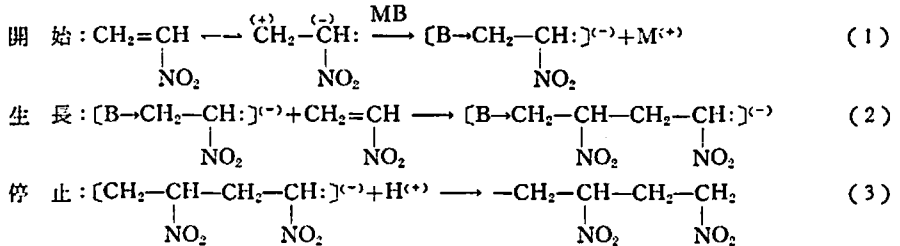
山下 忠孝\*・難波 桂考\*\*

前報で報告したニトロオレフィン中特に 1-及び 2-ニトロプロペンの中及びメタノール溶液中に於ける、アルカリ触媒による重合を沈澱法により追跡した。重合率は何れもモノマ濃度及びアルカリ濃度にいちじるしく影響され  $[\text{アルカリ}]/[\text{N.O.}] = 0.1 \sim 0.2$  辺に重合率の極大がある事が見出された。最高転化率は 1-ニトロプロペンの場合 67%, 2-ニトロプロペンの場合 83~93% であった。尚ニトロエチレンでは重合速度が極めて大でアルカリ濃度による影響は殆んど認められず、重合率は 95% 以上であった。一方ニトロプロペン以下のオレフィンでは殆んど重合を起さなかつたがこれらはアルカリ触媒による水添又はアルコール添加反応が支配的になる事による事が判明した。

## 1. 緒言

低級ニトロオレフィンがアルカリ触媒(重炭酸カリ)の存在下に重合して可燃性の重合物を与える事は古くから知られているが、理論的ないし定量的研究報告は少ない。僅かに Blomquist ら<sup>1)</sup> のビニルアミンポリマー中間体としての 2-ニトロプロペンの重合、Vofsi ら<sup>2)</sup> のニトロエチレン重合の速度論的研究及び最近に於けるソ連の報告<sup>3)</sup> を数える位である。

二重結合にあずかる炭素原子に極性基が存在するとイオン重合の可能性が増加する。電子吸引性の大きいニトロ基を有するニトロエチレンなどはビニル基の電荷が(+) になり塩基触媒により次の如くカルボアニオンを作る。このアニオンが carrier となり重合が進行すると考えられている。



イオン重合の活生エネルギーはきわめて小さい事が知られているが、重合機構に関しては明らかにされていない。

## 2. 実験方法および結果

### 2.1 塊状重合

精製したニトロオレフィンに触媒を少量添加し、室温或は冷却下に放置し生成物を検討した。

ニトロエチレンにピリジン触媒の時は室温及び冷却下でも重合中発火した。ニトロプロペンにピリジンの場合、室温放置中約 10 分で発熱重合し黒色の粘稠物になった。冷却下では約 2 日後黒褐色樹脂になりこのものは熱軟化性を示し、アセトン溶液の粘度は  $\eta_{\text{sp}}/c = 0.055$  (0.431g/100cc アセトン) であった。

ニトロエチレンにトリエタノールアミンを触媒として加え冷却下に放置したが 2 日後赤褐色の樹脂をえ

た。これは通常の有機溶媒に不溶で熱軟化性も示さず、250° 以下で分解した。1-ニトロプロペンに同触媒の場合は室温に於て流動性の黒色粘稠物がえられた。

ニトロエチレン及び 2-ニトロプロペンとも苛性カリ触媒では冷却下に於ても重合中発火した。

次にアンモニア塩基性水溶液から再結晶した硝安共存下に、1-ニトロプロペン-ピリジン、ニトロエチレン-トリエタノールアミン系の重合を試みたが、固化は起らなかった。

### 2.2 懸濁および溶液重合

ニトロオレフィンの水懸濁液に触媒として NaOHaq を滴下し振盪下に 2 時間反応させる。その後塩酸又は硫酸により触媒を中和し、生じた沈澱を濾過し、減圧下に室温で恒量になる迄乾燥させる。乾燥後沈澱量を測定し転化率を求めた。乾燥の際加温すると重合物の性質が変化する傾向を示す。

#### 2.2.1 アルカリ濃度の影響

昭和 37 年 9 月 26 日受理

\* 廣洋大学工学部応用化学科 川越市

\*\* 東京大学工学部燃料工学科 東京都文京区

25°C に於て 1- 及び 2-ニトロプロペンの濃度を夫々一定に保ち NaOH 濃度を变化させた時の転化率曲線を図 1 及び 2 に示した。(但し、モノマー濃度は  $1.5 \sim 6.0 \times 10^{-1}$  M/L、アルカリ濃度は  $5.0 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-1}$  M/L である)。横軸にモル比をとると 1- 及び 2-ニトロプロペン共モル比 = 0.1 ~ 0.2 の辺で転化率が最大になる傾向がある。最高転化率は前者で 67%、後者では 93% に至る。転化率は触媒濃度の小さい方で急激に減少しており、ニトロオレフィン濃度の小さい時も低下する傾向を示す。

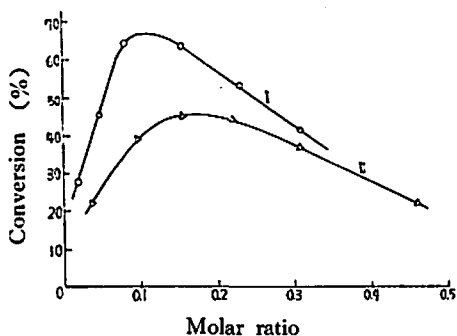


Fig. 1 Relations between the conversion and the molar ratio in the polymerization of 1-nitropropene.

curve I. 1-nitropropene  $3.0 \times 10^{-1}$  M/L  
" II. "  $1.5 \times 10^{-1}$  M/L

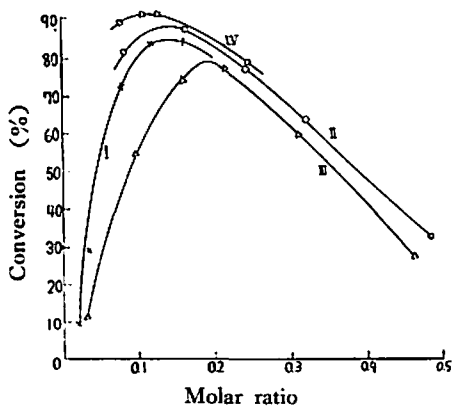


Fig. 2 Relations between the conversion and the molar ratio in the polymerization of 2-nitropropene.

Concns. of 2-nitropropene  
Curve I.  $6.0 \times 10^{-1}$  M/L  
II.  $3.0 \times 10^{-1}$  M/L  
III.  $1.5 \times 10^{-1}$  M/L  
IV.  $3.85 \times 10^{-1}$  M/L

## 2.2.2 オレフィン温度の影響

温度 25° および 35° においてアルカリ濃度を一定に保ちニトロプロペン濃度を变化させて転化率への影響を調べたのが図 3 及び 4 である。横軸にモル比をとった図 3 及び 4 は図 1 及び 2 の右側部分と同傾向を示した。

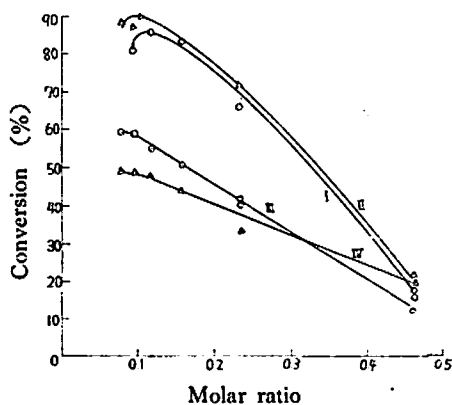


Fig. 3 Relations between the conversion and the molar ratio in the polymerization of 1- and 2-nitropropene. ([NaOH]:  $2.8 \times 10^{-2}$  M/L)

curve I. 2-nitropropene 25°  
II. " 35°  
III. 1-nitropropene 25°  
IV. " 35°

## 2.2.3 反応温度の影響

[1-ニトロプロペン]:  $1.5 \times 10^{-1}$  M/L, [NaOH]:  $6.9 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-3}$  N. 反応時間 2 時間で温度を 25°, 35° 及び 60° に保った場合の転化率曲線を図 4 に示した。図 4 に於て転化率は反応温度の高い程低下しており、一方曲線の形及び maximum の位置には殆んど変化が認められなかった。

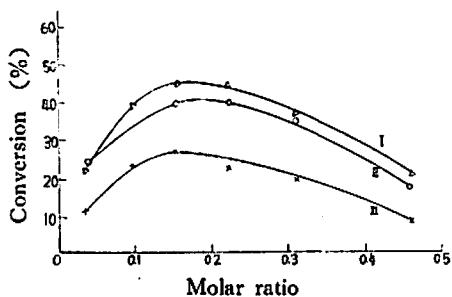


Fig. 4 Relations between the conversion and the reaction temperature in the polymerization of 1-nitropropene. Curve I. 25°, II. 35°, III. 60°

一方 Fig. 3 の曲線 I, II. は 2-ニトロプロペンの 25° および 35° における重合であるがこの場合には温度の高い方が転化率が幾分高くなっている。

1-ニトロプロペンの場合反応温度の上昇により転化率が低下するのは副反応の存在を示すと考えられる。

#### 2.2.4 メタノール中における重合

水中重合においてはニトロプロペンに水にあまり溶解せず懸濁している。ニトロプロペンはメタノールにとけるので、メタノール溶液とし KOH のメタノール溶液を触媒として 1- 及び 2-ニトロプロペンの重合を行なった。重合条件は次の通りである。オレフィン濃度 0.2~1 M/L, 触媒濃度  $2.5 \times 10^{-2} \sim 7.5 \times 10^{-2}$  M/L, 反応温度 25°C, 反応時間 2 時間, 重合後の処理は前と全く同様である。その結果を図 5 に示した。

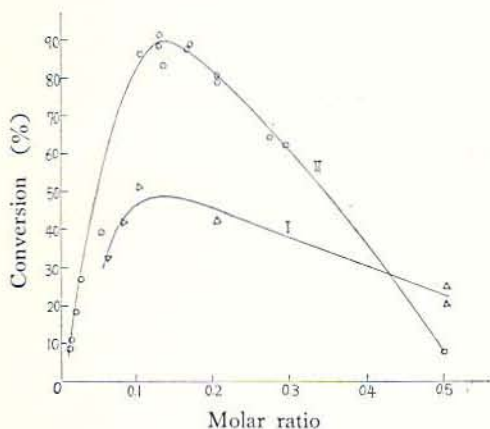


Fig. 5 The polymerization of 1-and 2-nitropropene in the  $\text{CH}_3\text{OH-KOH}$  solution.  
Curve I. 1-nitropropene  
II. 2-nitropropene

図 5 にみる如く転化率曲線は水中重合に於けるものと略同一であり maximum もモル比 0.1~0.2 間にある。最高転化率は 1-ニトロプロペンで 50%, ニトロプロペンで 90% である。但しメタノール-KOH 溶液中の重合においては後に述べるが末端基の一方がメトキシ基になっているので重合物は  $\text{H-(NP)}_n\text{-OCH}_3$  の形になり,  $n$  が小なる時は  $\text{OCH}_3$  の寄与が大で転化率は重合率と一致しなくなる。

#### 2.2.5 その他のニトロオレフィンの重合

ニトロエチレンの重合は水中に於てもメタノール中においても重合速度が極めて大で、アルカリ濃度等の影響は殆んど認められず、転化率は何れも 95% 以上であった。

ニトロブテン以下のオレフィンの場合は加熱下においても水中及びメタノール中においては殆んど重合を

起さなかつた。これらの非重合性および 1-ニトロプロペン重合の転化率が 2-ニトロプロペンに比べて低いこと、重合においてアルカリ濃度が転化率に大きく影響することなどから、ニトロオレフィンのアルカリによる重合には副反応が存在することが予期できる。

次にニトロオレフィンの Co 60 放射線照射による重合を祖父江研究室に依頼して行なつたが、ニトロプロペンは全く重合せず、ニトロエチレンのみ僅かに重合した。然し後者は空気中においても微量の水分により容易に重合するので放射線によるためか否かは不明である。

#### 2.3 ニトロオレフィン重合の副反応

Lambert<sup>6)</sup> は 1- および 2-ニトロプロペンならびに 2-ニトロ-2-ブテンが  $\text{CH}_3\text{OH}$  中の  $\text{CH}_3\text{ONa}$  により夫々相当するニトロエーテルに変る事を見出しており、また Seagers と Elving<sup>7)8)</sup> は 2-ニトロ-1-ブテンの水添およびメトキシ化をポーラログラフ法で追跡している。これらを参考にして考慮すると前記副反応は水添またはメトキシ化と推定できる。これら副反応生成物を確認するために以下の実験を行なつた。

##### 2.3.1 1-ニトロプロペンと苛性ソーダの等モル反応

$\text{NaOH}$  4.1g (0.1 モル) を 100cc の水にとかし、これに 1-ニトロプロペン 9.0g (0.1 モル) を冷却攪拌下に滴下する。温度は 30° 以下に保ち更に一時間 30° で反応を続ける、5N.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  21cc で中和後エーテル抽出し抽出物を減圧蒸留して 80°C/10mmHg の留分 1.2g を与えた。この留分の赤外吸収スペクトルは Fig. 6 に示すごとくで 1-ニトロプロパノールのスペクトルと一致した。従つてこの抽出蒸留分は 1-ニトロプロパノールと決定できる。

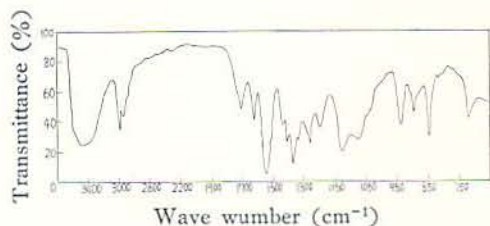
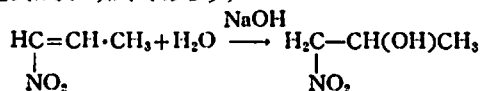


Fig. 6 Infrared spectra of ether extract from the reaction products of 1-nitropropene with sodium hydroxide.

図 1 において Maximum の右側即ちアルカリ濃度の高い場合においてはニトロプロペンの水添が起つていると考えられる。Seagers らが 2-ニトロブテンについて示した如くこの反応も塩基接触反応である。反

応式は次の如くであろう。



反応速度はモノマー及び NaOH の濃度に比例するであろう。水添速度に対する温度効果及び触媒効果が重合速度に対するものより大であると考えたと図1, 2などの右側における転化率の低下は説明できる。触媒濃度が増加すれば1式のアニオン生成反応を定量的と考えて、モノマー濃度は減少したがって重合確率は減少しよう。

### 2.3.2 アルカト濃度小なる時の 1-ニトロプロペンと水との反応

0.1N NaOH 100cc (NaOH 9.25×10<sup>-3</sup> モル) に水 400cc を加え氷冷下に 1-ニトロプロペン 20g (2.3×10<sup>-1</sup> モル) (モル比 0.04) を滴下する。1時間 20~25° で反応させて後 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で中和し、生じた沈澱を濾過する。沈澱量は 15g (75%) であった。濾液を抽出後減圧蒸溜し、83°/10mmHg 溜分少量と115°/8mm の高沸点分少量をえた。前者は 1-ニトロプロパシールなることが認められた。

### 3. 結論及び考察

i) 1-及び 2-ニトロプロペンの NaOH による重合は、水中に於てもメタノール中に於ても、モル比 0.1~0.2 辺に転化率の極大がある。しかもこの極大の両側に於て転化率の急激な減少が認められる。これらは(1)式の重合開始反応にみる如く触媒の反応系への附加を意味する。従つてアルカリは厳密には重合開始剤である。

ii) ニトロエチレンの重合転化率は95%、1-ニトロプロペンでは50%、2-ニトロプロペンでは90%、それ以下のニトロオレフィンでは重合を認める事が出来なかつた。又1-ニトロプロペンの重合の転化は25°~60°

の範囲内では反応温度の上昇に伴つて減少する傾向を示した。これらはニトロオレフィン重合と併行してモノマー消費の副反応が起る事を意味しており、副反応は1-ニトロプロペンの場合に水添又はメトキシ化(メタノール溶液中)である事が認められた。これらの反応も重合と同じくアルカリ接触反応である。従つてアルカリ濃度の高い所、反応温度の高い所では反応速度が大になり、重合反応よりも反応を支配すると考えられる。水添又はメトキシ化の反応速度はニトロエチレン、2-ニトロプロペン、1-ニトロプロペン、ニトロブテンと進むにつれて大となるのであろう。この順は前報のニトロアルコールの脱水しやすさと丁度逆になっていることが判る。即ちニトロエチレン < 2-ニトロプロペン < 1-ニトロプロペン < 2-ニトロ-1-ブテン < 2-ニトロ-2-ブテンの順に水添速度は大となる。重合はニトロエチレンの場合でほぼ定量的であり、1-ニトロプロペンの場合には約 50% になり、2-ニトロ-1-ブテン以下では殆ど起らなくなる。

### 文 献

- 1) A. T. Blomquist, W. J. Topp, J. R. Johnson; J. Am. Chem. Soc. 67, 1519~24 (1945)
- 2) D. Vofsi, A. Katchalsky; Ricerca sci, 25, Suppe., Simposiv intern. Chim. Macromol. 1954, 166~77, CA 54, 12755g.
- 3) D. Vofsi, A. Katchalsky; J. Poly. Sci. 26, 127~139 (1957)
- 4) C. Szántay, J. Giber, L. Kiss; Magyar Kém. Folyoirat 64, 468~70 (1958)
- 5) A. V. Jopchiev, Y. P. Alania, Z. A. Makarova; Dochlady Akad. Nauk SSSR. 131, 1359~61 (1960); C. A. 54, 20839a
- 6) A. Lambert; Brit. 584,792 (1947)
- 7) W. J. Seagers, P. J. Elving; J. Am. Chem. Soc. 72, 5183~8 (1950)
- 8) ibid. 73, 947 (1951)

## Polymerization of Nitroolefins

by Tadataka Yamashita and Keiho Namba

Precipitation polymerization of 1-and 2-nitropropene, among nitroolefins stated in the previous report, has been studied in the aqueous or methanol solution under alkali-catalyser. It was observed that the rate of polymerization were, in any case, exquisitely affected by monomer and alkali-concentration, and the maximum rate of polymerization was fixed at about 0.1~0.2 of alkali-to-monomer ratio. The maximum yield of conversion was 67% in nitropropene, and 88~93% in 2-

nitropropene. And in the case of nitroethylene, its speed of polymerization was very high and not affected by alkali-concentration at all. Its rate of polymerization was more than 95%. In the case of nitroolefins which have less carbon than nitrobutene, on the other hand, polymerization didn't occur at all. Therefore, it was because addition reaction of alcohols became predominant in alkali-catalyser.