

## エチレンスルフィドの重合

小 原 百 門  
藤 田 宜 宏

## Polymerization of Ethylene Sulfide

Momoto Obara  
Yoshihiro Fujita

Polymerization of ethylene sulfide was studied at 0~85°C with various metallic chlorides, alkoxides, and mercaptides as catalyst.

Metallic chlorides such as  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ , or  $\text{CdCl}_2$  and mercaptides of Na, Cu, Fe, Ni, or Cd were found to give polymer in high yield respectively, but alkoxides were found ineffective. The rate of polymerization increased with dielectric constant of solvent and temperature, but molecular weight of polymer produced in each case was similar.

Generally, the polymer obtained was powdery and insoluble in ordinary organic solvents, but exceptionally soluble in DMSO above 160°C. The polyethylene sulfide thus obtained was proved to be crystalline when examined by the X-ray diffraction spectrum.

## 1. ま え が き

1ケのヘテロ原子を含む三員環化合物の開環重合に関する研究は、エポキシドについてはかなり多いが、イミンさらにスルフィドに関する研究は比較的少ない。

エチレンスルフィドはかなり不安定なことが古くから知られており、塩酸、硫酸、酢酸、三フッ化ホウ素などの酸、水酸化ナトリウム、アンモニア、ピリジン、第三級アミンなどの塩基、および銀、白金、水銀などの重金属の塩などで容易に重合することが知られている。<sup>1~5)</sup> 太田らはアンモニア、エチレンジアミンなどの含窒素化合物を用いて重合を行ない、分子量1000以下の重合体を得ている。<sup>6)</sup>

著者らは種々の金属塩化物、アルコキシド、メルカプチドなどを用いてエチレンスルフィドの重合性を調べ、得られた重合体について若干の検討を行った。

## 2. 試薬および実験方法

## (1) モノマー

DRP 636708 の方法に準じてエチレンオキシドと

ロダンカリの反応により調製した。無水塩化カルシウムおよび水素化カルシウムで脱水したのち、分留し bp 54.4~55.0°C の留分を用いた。

## (2) 溶 剤

ベンゼン、*n*-ヘキサンは試薬一級品を金属ナトリウムで、メタノールは金属マグネシウムで、それぞれ脱水したのち、分留して用いた。

## (3) 触 媒

*n*-BuSNa はベンゼン中で *n*-BuSH と金属ナトリウムとの反応で得た。*n*-BuSCu は *n*-BuSH と Cu (AcO)<sub>2</sub> から Duncan らの方法<sup>7)</sup>, (*n*-BuS)<sub>2</sub>Zn も同法に準じて調製した。鉄、コバルト、ニッケルのメルカプチドは Classone の方法<sup>8)</sup> に準じて、各金属の塩化物または酢酸塩をメルカプタンと反応させて得た。金属塩化物は試薬一級または特級品を脱水乾燥して用いた。

## (4) 重合方法およびポリマーの単離と精製

乾燥窒素ガスにて置換したガラス製封管中に、-40°C で触媒、溶媒、モノマーを仕込み、所定温度の定温槽中で所定時間ふりまぜて重合を行わせた。重合体は多くの場合粉末状(時には塊状)で得られるので、開封後

## エチレンスルフィドの重合

重合体を口過分離し、ベンゼン、メタノール、水、メタノールの順で重合体を洗浄したのち、50°Cで減圧乾燥した。重合体を希塩酸で処理して重合体を精製した。

## (5). X線スペクトル

粉末試料についてノレルコX線回折装置を使用し、銅対陰極、ニッケルフィルターによる単色K $\alpha$ 線を用い、発生条件 30kV, 25mA, 自記速度毎分 1°(=2 $\theta$ )とした。

## (6) 粘度測定

重合体をジメチルスルホキシドに溶かし、O-ジグロルベンゼンの蒸気浴中(178°C)でオストワルド粘度計を用いて溶液粘度を測定し、濃度と比粘度から還元粘度を求めた。固有粘度は外挿法によった。ポリマー濃度は0.2~1.0g/dlである。

## 3. 結果と考察

## (1) 金属塩化物による重合

種々の金属塩化物を用いて行った実験の結果を表1に示した。これらの結果から活性の触媒としてアルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、カドミウムなどの塩化物があげられる。岡崎はプロピレンオキシドの重合において、種々の金属塩化物のうち、鉄、コバルトが最も有効なことを見出している。<sup>9)</sup>

## (2) アルコキシドおよびメルカプチドによる重合

エチレンオキシド、プロピレンオキシド等の重合に種々のアルコキシドおよびその部分的加水分解物が有効なことが知られている。エチレンスルフィドの重合触媒に種々のアルコキシドを用いた実験結果を表2に示した。これらの結果より、アルコキシドはエチレンスルフィドの重合触媒として望ましい活性を示さないことがわかる。

表 1 各種金属塩化物による重合実験\*

金属塩化物	金属の原子番号	収率 % 20°C 10日	収率 % 85°C 1時間	融点 °C	性状
NaCl	11	trace	0.2	—	白粉
AlCl <sub>3</sub>	13	12.2	100	194~196	〃
CaCl <sub>2</sub>	20	trace	—	—	—
CrCl <sub>3</sub>	24	2.0	10	~140	淡緑粉
MnCl <sub>2</sub>	25	2.0	15	178~190	白粉
FeCl <sub>3</sub>	25	86.7	100	180~195	淡褐粉
CoCl <sub>2</sub>	27	2.8	74	190~194	〃
NiCl <sub>2</sub>	28	5.0	100	~180	〃
CuCl <sub>2</sub>	29	50.0	100	197~202	白粉
ZnCl <sub>2</sub>	30	67.0	100	196~202	〃
SrCl <sub>2</sub>	38	trace	0.2	—	〃
CdCl <sub>2</sub>	48	43.0	100	204~209	〃
BaCl <sub>2</sub>	56	trace	2.3	—	〃

\* モノマー 0.167mole, ベンゼン 10ml, 触媒はモノマーに対し 1mol%

表 2 各種アルコキシドによる重合実験\*

No.	触媒	収率 (%)	融点 (°C)	性状
145	NaOEt	trace	—	—
146	Mg(OEt) <sub>2</sub>	5.4	198~205	白粉
147	Al(OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub>	0.6	196~205	〃
148	Al(OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O**	1.3	197~205	〃
175	Mg(OPr <sup>i</sup> ) <sub>2</sub>	trace	—	—
176	Ti(OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub>	〃	—	—

\* モノマー 0.167mole, ベンゼン 10ml, 触媒はモノマーに対し 1mol%, 重合温度 85°C, 重合時間 10時間

\*\* Al(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub> 1モルに対し H<sub>2</sub>O 1モルをイソプロピルアルコール中で加えて得た部分的加水分解物

## エチレンスルフィドの重合

エポキシドの重合触媒として種々のアルコキシドが有効なことから、スルフィドに対してはメルカプチドの有効性が予想されるので種々のメルカプチドを調製して、その重合活性を検討した。その結果を表3に示した。

表3よりナトリウム、亜鉛、銅、鉄、コバルト、ニッケルなどいずれのメルカプチドも大きな触媒活性を有することがわかる。また、重合温度が高いほど重合速度は増大するが、生成物の分子量はほとんど一定である。

n-BuSNa を触媒とした場合の各種溶媒の重合に及ぼす影響を表4に示した。エチレンスルフィドはBPOのごときラジカル開始剤で重合しないこと、<sup>6)</sup>重合速度が一般に溶媒の誘電率の増加に伴って増大すること、さらに二塩化エタンおよびニトロベンゼン中では他の溶媒に比較して小さい重合速度を与えることなどから、重合はアニオンの進行しているものと考えられる。重合生成物に及ぼす溶媒の著しい影響は見られない。

表 3 各種メルカプチドによる重合実験\*

触 媒	条 件 **	収率 (%)	融点 (°C)	[ $\eta$ ]	性 状
n-BuSNa	I	4	200~204	0.1	白 粉
//	II	98	200~204	0.1	//
//	III	90	201~202	0.1	//
(n-BuS) <sub>2</sub> Zn	I	14	199~201	0.1	//
//	II	85	200~202	0.1	//
//	III	100	197~200	0.1	//
n-BuSCu	I	8	~195	0.06	淡 黄 粉
//	II	33	~195	0.07	//
//	III	98	195~197	0.1	//
n-BuSCdCl	I	35	199~202	0.1	白 粉
//	II	96	200~202	0.1	//
//	III	98	200~202	0.1	//
(n-BuS) <sub>2</sub> Fe	III	100	197~199		淡 褐 粉
(n-BuS) <sub>2</sub> Co	III	7			褐 粉
(n-BuS) <sub>2</sub> Ni	III	56	~197		淡 褐 粉

\* モノマー 0.167mole, ベンゼン 10ml, 触媒はモノマーに対し 1mol%

\*\* I : 0°C 3日, II : 25°C 3日, III : 85°C 1時間

表 4 種々の溶媒中での重合実験

溶 媒	$\epsilon$	時 間	収率 %	融 点 °C	$\eta_{sp}/c$	比 重
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1.85	5日	27	197~200	0.13	1.33
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.28	//	37	200~203	0.14	1.33
Et <sub>2</sub> O	4.33	//	50	198~207	0.16	1.34
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	10.1	//	11	195~199	0.16	1.34
n-BuOH	19.2	1日	86	190~194	0.12	1.34
EtOH	25.8	//	100	195~197	0.10	1.33
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	35.7	5日	38	196~200	0.14	1.33
DMF	37.6	5分*	100	~202	0.11	1.32
DMSO	45	// *	100	195~207	0.13	1.34

重合条件 触媒 n-BuSNa, モノマー 0.083mole,  
触媒濃度 1mol%, ES/solv=1/1 (容積)  
温度 18°C (\* 氷冷)

## エチレンスルフィドの重合

## (3) ポリマーの性状

ポリマーの溶解性を検討するために、各種有機溶媒について0.3~1.0g/dlの割合で65~70°Cにて24時間加熱した結果、メタノール、ベンゼン、無水酢酸、二臭化エタン、二塩化エタン、ジオキサン、二硫化炭素、アセトン、フェノール、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの溶媒に対してほとんど不溶であった。DMSOに対してはポリマーの融点近くの温度(≒160°C以上)で溶解する。

ポリマーの熱安定性に関する実験結果を表5に示した。

一般にポリマーの融点以下の温度ではかなり安定である。

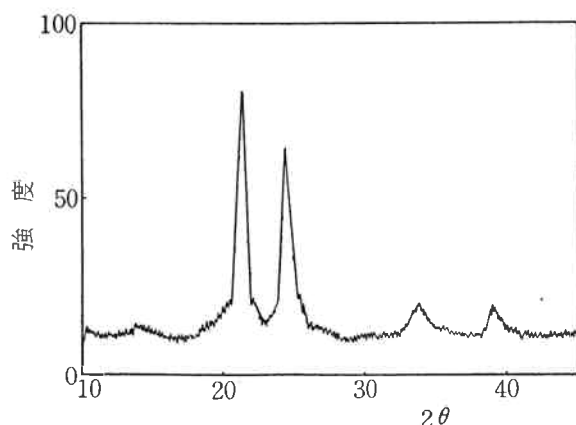
表5 ポリマーの熱分解実験\*

No.	加熱前		加熱後		
	融点 °C	$\eta_{sp}/c$	加熱温度 139 °C	加熱温度 170 °C	
			重量減%	重量減%	$\eta_{sp}/c$
17	150	0.025	0.2	5.9	0.024
24	190	0.045	0.0	0.2	0.045
29	192	0.067	0.3	1.0	0.061
36	197	0.068	0.4	1.3	0.062

\* 空気の存在下、5時間

n-BuSNa を触媒として得たポリマーの X線回折図を図1に示した。結晶性を示すと思われるピークが現れている。他の触媒で得たポリマーの X線回折図もほぼ同様であった。

図1 ポリマーのX線回折図



ラスト法によるポリマーの分子量測定結果を表6に示した。 $[\eta] \approx 0.1$ のポリマーは、ポリマーの融点以上の温度においてもショウノウと完全に溶けあわないために、分子量を測定できなかった。

表6 ラスト法による分子量測定実験

No.	ポリマーの融点 °C	$[\eta]$	分子量
16	125	$\approx 0.02$	719
17	138	$\approx 0.02$	930

表7 ポリマーの元素分析結果

No.	C %	H %	S %
28	39.61	6.65	52.84
28	39.58	6.68	53.30
30	39.72	6.63	52.38
理論値*	39.99	6.66	53.35

\*  $(C_2H_4S)_n$  としての計算値

ポリマーの元素分析結果を表7に示した。

(昭和37年4月3日、日化第15年会で講演)

本研究は名古屋大学工学部応用化学科工業有機化学教室で行ったものである。研究を御指導下さいました石井義郎、山下雄也両教授に厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) M. Delépine; Bull. soc. chim., vol 27 p-740 (1920); Comptes rend., vol 171 P-36 (1920) C. A. vol 15 P-53 (1921)
- 2) M. Delépine and P. Jaffeux; Comptes rend., vol 172 P-158 (1921) C.A. vol 15 P-1283 (1921)
- 3) M. Delépine; Bull. soc. chim., vol 33 P-703 (1923) C. A. 17 P-3161 (1923)
- 4) 小田, 野村; 京大化研報告 vol 28 P-74 (1954)
- 5) P.B. 121796, June 1956
- 6) 太田, 大井; 日化誌 vol 75 P-985 (1954)
- 7) W.E. Duncan et al; Ind. Eng. Chem. vol 23 P-381 (1931)
- 8) P. Classone; J. prakt. chem. vol 15 P-193 (1877)
- 9) 岡崎; 工化誌 vol 64 P-342 (1961)