- 16) 滋野, 小森, 安井, 工化, **59**, 186 (1956)
 17) 田辺, 橋本, 東工試, **59** (5), 234 (1964)
 18) 小森, 榊原, 藤原, 工化, **60**, 907 (1957)
 19) JIS-K-3361
 20) H. Plimmer, *J. Oil & Colour Chemists' Assocn.*,
32, 99 (1949)
 21) 滋野, 田所, 長尾, 小森, 工化, **60**, 720 (1957)
 22) E.E. Dreger *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **36**., 610
 (1944)

過酸化ベンゾイルによるアクロレインの重合

御園生晃・内田安三・大勝靖一

東京大学工学部工業化学科 (東京都文京区本郷 7-3)

The Polymerization of Acrolein with Benzoyl Peroxide

Akira MISONO, Yasuzō UCHIDA and Yasukazu OHKATSU

The Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo,
 (Hongō, Tokyo)

A polymerization of acrolein was carried out with benzoyl peroxide as a catalyst in the presence or the absence of a solvent. The methods, which measured chemical properties of the white polyacrolein obtained, were established before the investigation of the polymerization. Thus residual double bonds and the residual aldehyde group in the polymer could be measured by means of a Wijs method and a sodium bisulfite method, respectively; these measurements taking 120 and 48 hrs for the quantitative analyses, respectively.

Polyacrolein grew abruptly with increase in the reaction temperature and the acrolein concentration, but the kind of solvents (benzene and *n*-hexane) did little effect on the formation. The polymer was found to have more residual double bonds under lower reaction temperature and a lower acrolein concentration, whereas the residual aldehyde group became less when reaction temperature was lowered. The sum of both residual groups, to cite instance of the bulk polymerization, was 90~95% at 90°C, 60~70% at 70°C and 45~50% at 50°C. Thus, the consumption of functional groups, especially aldehyde group, increased with lowering of the reaction temperature. Furthermore, these two functional groups decreased with lapse of the reaction time. In order to explain these findings, polyacrolein was separated into its pyridine-soluble and -insoluble parts, and the ratio of both parts and their respective residual functional groups were measured. Consequently, by the use of benzoyl peroxide, acrolein was polymerized mainly through its cleavage of the carbon-carbon double bond. The polymers thus formed as a result of the cleavage were subjected to react secondarily by themselves; intermolecular cross-linkings by mutual aldehyde groups especially in the case of lower temperature and acrolein concentration, and intermolecular cross-linkings through double bonds and aldehyde group in the case of higher temperature and acrolein concentration.

1 緒 言

Redtenbacher が 1843 年にアクロレインの重合を報告¹⁾して以来、これに関する研究は多い²⁾。R.C. Schulzらは、ポリアクロレインに関して一連の系統的な研究を行ない³⁾、その生成条件および構造などを半定量的に明らかにしている。しかし、かれらの報告は広範囲にわたっているために、ポリアクロレインの概念を与えていないにすぎない。

本研究では過酸化ベンゾイルを触媒とするアクロレ

インの重合反応を行ない、それに対する反応温度および溶媒効果の影響を詳細に検討した。さらに、ポリアクロレインをピリジン可溶部と不溶部とに分けることによって、ポリアクロレインの生成機構を一部明らかにした。なお、これらに先だち、アクロレインの重合研究を行なう場合に必要なる基礎的実験方法も確立した。

2 実 験

2.1 原料および溶媒

アクロレインは Shell Chemical Co. 製のものを精

製して使用した。おもな不純物(アセトアルデヒド:0.7%, プロピオンアルデヒド:3.5%)を除くために理論段数約30段の精留塔で分留し、沸点52.4~52.9°Cのアクロレイン留分(純度, 約97%)を集め、ヒドロキノン0.02%添加して貯蔵し、反応直前に単蒸留した。

溶媒のベンゼンおよび*n*-ヘキサンは市販特級品をボウ硝で脱水したのち、単蒸留して使用した。

2.2 反応装置

生成重合体が反応器壁に付着して熱不導体となるのを防ぎ、またアクロレインの沸点以上の温度においても反応できるように、電磁かくはん式のガラス製オートクレープを使用した。

2.3 反応条件と反応方法

重合触媒は過酸化ベンゾイルを反応溶液に対して0.24 wt%使用した。反応温度は50°, 70° および 90°Cを選び、バルク重合と溶液重合を行なった。バルク重合ではアクロレインを100 ml 使用し、溶液重合におけるアクロレインと溶媒の体積比は2:1(全量, 150 ml) および1:3(全量, 200 ml)とした。得られたポリマーは、以下それぞれバルクポリマー、〈2/1〉溶媒ポリマーおよび〈1/3〉溶媒ポリマーと呼ぶことにする。

重合反応は、適宜反応試薬および溶媒をオートクレープ中に入れ、外部から加熱かくはんすることによって行なった。ついで任意の時間に反応系を急冷して反応を停止し、未反応モノマーと溶媒とを水流ポンプで減圧留去した。生成した白色のポリマーをヒヨウ量し、重合率を求めた。また得られたポリマー中に残存する二重結合、アルデヒド基量、およびその分子量を測定した。また一部のポリマーについては、それをピリジン可溶部と不溶部とに分離し、それぞれの化学性を測定した。

3 結 果

3.1 基礎的検討

3.1.1 二重結合の定量

炭素-炭素二重結合の定量には、臭素化法、接触水添法、ヨウ素化法などがあり、ポリマー中の二重結合の定量に関する報告も多い。著者らは種々の方法を検討し、迅速法であるKemp-Petersの方法⁴⁾(*p*-ジクロルベンゼン中、165~172°C下における塩化ヨウ素の付加)が高温下での反応のためポリアクロレインの熱架橋を誘発し、正確な定量結果が得られないことを見いだした。またポリアクロレインは活性水素を多く含んでいるために、臭素化法で得た値はバラツキが多かった。そこで本研究では、室温で反応が進行し、また操作の簡単なWijs法⁵⁾を採用することにした。Cheyney-KelleyはWijs試薬がポリブタジエンの二重結合と反応するのに48 hr しかかると報告⁶⁾しているため、本研究においても測定時

Fig.-1 Time required for the determination of double bond by a Wijs Method.

間の検討を行なった (Fig.-1)。

この結果、Wijs法によりポリアクロレインの二重結合を定量するには120 hr 要することが判明した。なお120 hr 後の測定試料は、赤外線吸収スペクトルに基づき二重結合を有していなかった。

3.1.2 アルデヒド基の定量

Schnlzらはポリアクロレイン中に残存するアルデヒド基を定量するのにオキシム化法を採用し、ポリアクロレインが可溶性でも、不溶性でも正確な定量値を得ることができると報告⁷⁾している。しかし、この試薬はカルボニル基とも反応する難点を有するので、本研究では重亜硫酸塩法を採用した。使用した方法は、付加の逆反応が著しいため正確な値が得られないという重亜硫酸塩法の欠点を改良したものである(Siggia-Maxcy法⁸⁾)。この方法によってポリアクロレインの残存アルデヒド基を定量した結果をFig.-2に示す。この結果から測定時間は48 hrとした。

3.1.3 ポリアクロレインの溶解性

イオン重合およびラジカル重合によって調製した3種類のポリアクロレインについて、10種類の溶媒への溶

Fig.-2 Time required for the determination of aldehyde group by sodium bisulfite.

Table-1 Solubilities of polyacrolein in various solvents.

Solvent	1*	2*	3*
Acetone	+	+	0
Methyl ethyl ketone	0	0	0
Diethyl ether	0	0	0
Monochlorobenzene	+	+	0
Dimethyl formamide	++	++	++
Pyridine	++	++	++
Chloroform	0	0	0
Cyclohexane	0	0	0
Acetic acid	+	+	+
Carbon disulfide	0	0	0

++ : Soluble, + : Less soluble, 0 : Insoluble

* Polyacrolein prepared with catalysts: 1) AlCl_3 (1 g)-diethyl ether (20 ml) at 20°C , 2) BPO (0.24 g) at 40°C , and 3) AgNO_3 (0.52 g)- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.91 g) at 20°C .

Table-2 Solubilities of polyacrolein.

	Acetic acid	Dimethyl formamide	Pyridine
Polyacrolein* (g)	4.0	4.0	4.0
Solvent (g)	200	200	200
Temperature (°C)	20	20	20
Time (hr)	7	7	7
Solubility (g)	0.418	0.812	0.788
(%)	10.5	20.3	19.7

* Prepared with a catalyst, $\text{AgNO}_3\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

解性を検討した (Table-1)。

これらの溶媒のうちポリアクロレインの溶解性が大きいと考えられるジメチルホルムアミド、ピリジンおよび酢酸を選び、試料番号 3 のポリアクロレインの溶解度を測定した。この結果を **Table-2** に示す。この結果、ジメチルホルムアミドとピリジンが好ましい溶媒であることが判明するが、本研究では後者を選び反応の解析に使用した (4・1 参照)。なお <2/1> ベンゼンポリマーとそのピリジン可溶および不溶部の赤外線吸収スペクトルを **Fig-3** に示す。

3.1.4 分子量の測定

3・1・3 で述べたようにポリアクロレインは各種溶媒に対して十分な溶解度を有していない。しかし、Schulz ら⁷⁾は、これをアセタール化することによってベンゼン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、アセトン、およびピリジンに溶解させることができることを発見した。本研究においても Schulz らの方法に基づき、 p -トルエンスルホン酸を触媒としてポリアクロレインをアセタール化することによってベンゼンに可溶化させ、ニトロセルロース膜を用いる浸透圧法によりポリアクロレインの分子量を測定した。ただし、3・2の重合結果で述べる分子量はポリアクロレインアセタールの分子量をポリアクロレインのそれに換算したものである。なお本研究のポリアクロレインをアセタール化するのに要する時間は、Schulz らの報告と異なり、Table-3 のようであった。

Table-3 Formation of acetals of polyacrolein.

Polym. temp. (°C) Polymer	50	70	90
Bulk	C	B	A
$\langle 2/1 \rangle$ Benzene	B	B	A
$\langle 1/3 \rangle$ Benzene	A	A	A
$\langle 2/1 \rangle$ <i>n</i> -Hexane	C	B	A
$\langle 1/3 \rangle$ <i>n</i> -Hexane	A	A	A

Time for the formation of polyacrolein acetal: A) ~20 min, B) 20~30 min, and C) 30~50 min.

Fig.-3 Infrared spectra of polyacrolein and its pyridine-soluble and insoluble polymers.

Fig.-3 におけるスペクトルの大きな吸収の帰属はつぎのとおりである。

$3,400\text{ cm}^{-1} \sim$: -OH
 $3,100 \sim 3,000\text{ cm}^{-1}$: =CH-
 $3,000 \sim 2,700\text{ cm}^{-1}$: -CH₃, -CH₂-
 $1,800 \sim 1,750\text{ cm}^{-1}$: ラクトン
 $1,700\text{ cm}^{-1}$: C=O
 $1,630\text{ cm}^{-1}$: 孤立 C=C
 $1,590 \sim 1,610\text{ cm}^{-1}$: 共役 C=C
 $1,500 \sim 1,450\text{ cm}^{-1}$: -CH₂-

$1,450\sim 1,400\text{ cm}^{-1}$: $=\text{CH}$
 $1,380\text{ cm}^{-1}$: $-\text{CH}_3$
 $1,240\text{ cm}^{-1}$: $-\text{C}=\text{C}-\text{O}-$
 $1,110\sim 1,040\text{ cm}^{-1}$: $\text{C}-\text{O}-$
 $1,180\sim 1,000\text{ cm}^{-1}$:
 $990, 910\text{ cm}^{-1}$: $-\text{CH}=\text{CH}-$

3.2 重 合

種々の反応条件下にアクロレインを重合させた結果を Table-4 に示す。

生成したポリマーは、バルク重合のときには粘着性のある白色ポリマーであり、低アクロレイン濃度の溶液重合のときには流動性を示す白色ポリマーであった。重合率は、反応温度の増加とともに、またアクロレイン濃度が高くなるにつれて急激に増加した。なお重合率の溶

るはずである。したがって 100% に満たないものは、二次的反応、すなわち橋カケに消費されたものと考えられ、反応温度が低いほど橋カケが多いと推定できる。時間に対する官能基の減少量はアルデヒド基の方が二重結合より大きいので、この二次的反応はアルデヒド基で多く起こっていると考えられる。またアルデヒド基の時間に対する減少の傾向 (Table-4) は、重合溶液のクロレインが低濃度になるにつれて著しい。この事実は、アルデヒド基の二次的消費が分子間橋カケよりも分子内橋カケに基づいていることを示唆する。

さらに二次的橋カケに関する知見を得るために、〈2/1〉ベンゼンポリマーをピリジン溶媒で処理し、その可溶部と不溶部とに分けた。ポリマー中に含まれるピリジン可溶部の割合とその残存官能基量を Table-5 に示す。この結果から明らかなように、低温ほど、また反応時間が短いほどピリジン可溶ポリマーが多い。ピリジン可溶ポリマーの両残存基和は原ポリマーより小さく、温度によらず約 50% であり、かなり橋カケしていることが理解できる。これは、橋カケ (とくに分子間橋カケ)

Table-5 Pyridine-soluble polymers*.

〈2/1〉Benzene polymer obtained at		Pyridine-soluble polymer			
Temp. (°C)	Reaction time (hr)	Solubility (%)	C=C	C=O	C=C + C=O
50	12	48.5	29.3	21.1	50.4
	24	25.2	29.1	20.3	49.4
	36	23.1	29.0	19.7	48.7
70	2	38.1	23.7	26.6	50.3
	4	21.7	23.6	25.7	49.3
	6	17.5	23.3	25.1	48.4
90	1/3	16.9	22.1	28.3	50.4
	2/3	6.1	22.0	27.8	49.8
	1	5.5	22.0	27.4	49.4

* Separation conditions: 〈2/1〉 benzene polymer, 10 g; pyridine, 200 g; time, 24 hr.

Fig.-4 Sum of residual groups for temperatures.

がポリマーの溶解度を低下させるという事実に反しているようである。しかし、ポリマーの溶解度がポリマーが線状であるほど大きくなるという一般的概念も合わせ考えれば、ピリジンに溶解したポリマーは、線状であることがわかり、上記考察における分子内橋カケの存在を支持する。なお 50°C における ポリアクロレイン は他の温度のものに比べて分子量が大きいにもかかわらずピリジン可溶ポリマーを多く含んでいるということは、低温ほど分子内橋カケが優先し、高温になるにつれて、分子間橋カケが増加することを示している。

反応温度に対する 〈2/1〉ベンゼンポリマー、そのピリジン可溶ポリマーおよび不溶ポリマーの両残存基和を Fig.-4 に示す。〈2/1〉ベンゼンポリマーの両残存基和は、反応温度によって大きく変化しているのに反し、ピリジン可溶ポリマーおよび不溶ポリマーのそれはあまり変化していない。これは生成したポリマーが 2 種類のポリマー (ピリジン可溶の分子内橋カケポリマーとピリジン不溶の分子間橋カケポリマー) の適当な混合物であることを示し、また反応温度の上昇とともに、分子内橋カケしたポリマーの存在割合が小さくなることを示している。これは前述の考察と良く一致している。

以上の結果から二次的橋カケについてつぎのように結論される。橋カケには、分子内橋カケと分子間橋カケとが存在し、前者は低温において多く、かつポリマーを可溶化する。一方後者は高温になるにつれて増加し、ポリマーを不溶にする。なお分子間橋カケは少量であってもポリマーを不溶にしているようである (Fig.-4)。

4.2 溶媒の影響

クロレインの濃度が同一であると、溶媒種によらず重合速度はほぼ一定であった。溶媒がラジカル連鎖移動に影響することはよく知られている。Table-4 の分子量の測定結果からベンゼンおよび *n*-ヘキサン溶媒のラジカル連鎖移動定数 (C_s) を求めるとつぎのとおりであった。

$$C_s \text{ ベンゼン} \times 10^{-2} \quad C_s \text{ } n\text{-ヘキサン} \times 10^2$$

50°C	1.1	2.1
70°C	2.8	3.6
90°C	7.0	5.6

この結果から、溶媒へのラジカル連鎖は、*n*-ヘキサン中では 50° および 70°C において、ベンゼン中では 90°C において多いことが理解できる。

ベンゼン溶媒中での結果を例にとると、Table-4 に示すように、クロレインの濃度が減少するにつれて残存二重結合量が増加し、残存アルデヒド基量は減少した。これは低クロレイン濃度ほど、(II) および (III) による重合が起こりやすくなることを示している。また低クロレイン濃度ほど残存アルデヒド基量の時間に対する減少が大きくなっており、分子内橋カケの機会が多いことを示している。

Fig.-5 Infrared spectra of double bonds in polyacrolein.

4.3 重合物の構造と生成機構

過酸化ベンゾイルによって生成したポリアクロレインは、Fig.-3 を参考にすれば、(I)、(II) および (III) の形が混在したものである。ただし、ポリマー中最も多く存在する形は (I) である。

このように生成したポリマーは二次的反応を受ける。低温においては、

のようなアルデヒド基による分子内橋カケが多く、高温になるに従って、

などによる分子間橋カケが多くなって来る。

また Fig.-5 に示すように、生成ポリマー中の二重結合は、反応温度が上昇するとともに、かつ反応時間が長くなるにつれてその位置を変え、共役系に移っていくこ

とが観察された。この場合、末端ビニルの減少とメチル基の増加が観察されるので、側鎖にある二重結合が主鎖内に移動するものと思われる。

なお $1,740 \sim 1,780 \text{ cm}^{-1}$ に認められる吸収は Schulz らが得たポリマーの赤外線吸収スペクトルには存在しないものであり、つぎのように生成したカルボキシル基および分子内ラクトン結合であると考えられる。

これは過酸化ベンゾイルがホルムアルデヒドの重合中にギ酸を生成するという事実から理解されるかも知れない。また Fig.-3 に示すように、可溶性ポリマー中にはこのラクトン形が多いことが推定される。

(昭和43年2月17日受理)

文 献

- 1) J. Redtenbacher, *Angew. Chem.*, **47**, 113 (1843)
- 2) E.E. Gilbert, J.J. Donleavy, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1911 (1938)
- 3) R.C. Schulz *et al.*, *Makromol. Chem.*, **17**, 62 (1955); *ibid.*, **24**, 141 (1957)
- 4) A.R. Kemp, H. Petero, *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 453 (1943)
- 5) 日本油化学協会編“油脂化学便覧” p. 341 (1958), 丸善, 東京
- 6) V.E. Cheyney, E.J. Kelley, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1323 (1942)
- 7) R.C. Schulz *et al.*, *Makromol. Chem.*, **21**, 227 (1956)
- 8) S. Siggia, Maxcy, *Ind. Eng. Chem., Anal., Ed.*, **19**, 1023 (1947)