- 58, 244(1962)
- 7) M. Morton, A. Rembaum, E. E. Bostick: *J. Polymer Sci.*, **22**, 189(1956)
- 8) D. H. Richards, M. Szwarc: *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1644(1959)
- 9) 三田 達, 神戸博太郎, 大橋 隆: 高分子学会年次大会(1963年5月, 東京)
- 10) 滝田 博, 野呂 健: **21**, 445(1964)
- 11) R. A. Friedel, M. Orchin: "Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, John Wiley and Sons. Inc. (1951)
- 12) 滝田 博, 野呂 健: 高化, **20**, 705(1963)
- 13) 滝田 博, 野呂 健: 高化, **21**, 23(1964)
- 14) N. D. Scott, J. F. Walker, V. L. Hansley: *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2442(1936)
- 15) 野呂 健, 川面博司, 吉岡節夫: ゴムおよび高分子の研究発表会(1963年11月, 名古屋)
- 16) K. S. Das, M. Feld, M. Szwarc: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1506(1960)
- 17) 広田鋼蔵, 桑田敬治, 戸川晴雄, 石田慎一: 日化, **79**, 602(1958)

Anionic Polymerization of Aldehydes

II. Polymerization of Acetaldehyde with Alkali Metal-Aromatic Hydrocarbon Complexes

By Hiroshi Takida* and Ken Noro*

Polymerization of acetaldehyde with alkali metal-aromatic hydrocarbon complexes as catalyst was studied. Lithium, sodium and potassium were used as alkali metals and naphthalene and anthracene were used as aromatic hydrocarbons. Low polymer yield and low crystallinity of polymer were obtained when polymerization was carried out at -78°C with any of these complex catalyst. However, both yield and crystallinity of polymer increased when polymerization temperature was reduced to -100°C . Polymerization depended upon the sort of alkali metal, but was independent of the sort of aromatic hydrocarbon. Generally, high polymer yield was obtained when polar solvent was used and crystallinity of polymer was the lowest when tetrahydrofuran was used as solvent. High crystalline polymer was obtained in relatively high yield when ethylether or toluene was used as solvent.

Referring with the solubility in acetone and chloroform with infrared spectrum of the polymer, it was observed that the ratio of optical density at 8.4μ and 9.6μ could semi-quantitatively represent the crystallinity of the polymer.

第3報 リビングポリマーによるアセトアルデヒドのブロック共重合

(1964年3月2日受理)

滝田 博**・野呂 健**

要 旨 アルカリ金属-芳香族炭化水素錯合体, および *n*-ブチルリチウムのようなアルカリ金属を含む触媒を用いて, スチレン, α -メチルスチレン, 2-メチル-5-ビニルピリジン, メタクリル酸メチル, イソプレン, およびブタジエンのリビングポリマーをつくり, これにアセトアルデヒドを加えて低温で重合を行ない, 両者のブロック共重合を試みた。いずれのリビングポリマーを用いても, トルエン中 -100°C においてアセトアルデヒドの重合が可能であり, 結晶性ポリアセトアルデヒドを主成分とするポリマーが得られ, 赤外吸収スペクトルによる知見から, 両者のブロック共重合体がつくられているものと考えられる。これらのブロック共重合体は, アセトアルデヒドのホモポリマーに比較して熱安定性が良好である。

1. 緒 言

前報^{1),2)}において, アルカリ金属を含む解媒を用いた

場合においても適当な条件の下では, これらがアセトアルデヒドの有効な重合触媒となり, 結晶性のすぐれたポリマーの得られることが明らかにされた。

* Central Research Laboratory, The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. (156 Kamikema, Amagasaki, Hyogo)

** 日本合成化学工業株式会社中央研究所(兵庫県尼崎市上食満 156)

これらの触媒は、従来、リビングポリマー合成の触媒としてよく知られたものであり、リビングポリマーは、これに適当なモノマーを加えることによって容易にブロック共重合体をつくることが可能であって、種々の研究が行なわれている⁹⁾。しかしながら、任意の組合せのリビングポリマーとモノマーの間で、必ずしもブロック共重合が起こるものではなく、たとえば、リビングポリスチレンは、メタクリル酸メチル、アクリロニトリルの重合を開始させるが、ポリメタクリル酸メチルのアニオン、あるいは、ポリアクリロニトリルのアニオンではスチレンの重合は起こらない^{4),5)}。

アセトアルデヒドのブロック共重合に関しては、二段重合によるプロピレンオキシドとのブロック共重合が試みられ、ポリマーの熱安定性の向上に著しい効果が認められている⁹⁾。リビングポリマーを用いれば、ブロック共重合ははるかに容易であろうと考えられ、種々のモノマーとのブロック形成、さらには、両者の組成比を広範囲に変えることも、理論的には可能であろう。

本報告では、前報^{1),2)}で得られた知見をもとにして、種々のリビングポリマーによるアセトアルデヒドのブロック共重合を試み、ポリマーの熱安定性の向上に主眼をおいて検討を行なった。

2. 実 験

2.1 試 薬

スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチル-5-ビニルピリジン：市販品を減圧蒸留後、金属ナトリウムであらかじめ脱水し、高真空下 (10^{-4} mmHg) ナトリウム蒸着膜をつけた U 字管にモノマー蒸気を通して十分に脱水、精製した。

メタクリル酸メチル (MMA)：市販品を減圧蒸留後、モレキュラーシーブであらかじめ脱水し、上と同様の方法により脱水、精製した。

ブタジェン、イソプレン：市販品を高真空下、金属ナトリウムを蒸着させた U 字管を通して脱水、精製した。

アセトアルデヒド、溶媒：前報¹⁾同様の方法により精製した。

2.2 触媒の調製

前報^{1),2)}記載に準ずる。

2.3 重 合

前報¹⁾で述べた重合装置を用いた。触媒、および溶媒を重合容器に仕込んだ後、これにモノマーを加え、あらかじめ所定温度でリビングポリマーをつくっておき、これを所定温度に冷却してアセトアルデヒドを蒸留仕込み、重合を行なわせる。リビングポリマーの生成は、重合系の色の变化で容易に判定される。他の操作は前報¹⁾どおりである。

2.4 ポリマーの分別および種々の測定

前報¹⁾同様である。分別はアセトンおよびクロロホルムを溶媒とし 30°C において行なった。

3. 結 果

3.1 重 合

リビングポリマーの作製条件を Table 1 に、また、アセトアルデヒドの重合結果を Table 2 に示す。

リビングポリマーの溶液に、アセトアルデヒドを蒸留仕込みしてゆくと、重合系は直ちに退色して無色となり、アルデヒドの重合が起こってかきまぜは逐次困難となる。アセトアルデヒドの重合を低温で行なう関係上、特

Table 1. Preparation of various "living" polymers.

Monomer	Catalyst	Solvent	Polymerization temp. (°C)	Polymerization time (hr)	Color of product
Styrene	Li, Na, K-naphthalene	Toluene	-78	20	Red
	<i>n</i> -Butyl lithium	Toluene	40	2	
MVP	Li, Na, K-naphthalene	Toluene	Room temp.	20	Red~
	<i>n</i> -Butyl lithium	Toluene	40	2	Orange
α -Methyl-styrene	Na-naphthalene	Toluene	-78	20	Red
	<i>n</i> -Butyl lithium	Toluene	-78	2	
MMA	Na-naphthalene	Toluene	-78	20	Yellow~
	<i>n</i> -Butyl lithium	Toluene	40	2	Colorless
Isoprene	Na-naphthalene	Toluene	0	20	Yellow
	<i>n</i> -Butyl lithium	Toluene	40	2	
Butadiene	Na-naphthalene	Toluene	-78	20	Yellow
	<i>n</i> -Butyl lithium	Toluene	40	2	

Table 2. Block copolymerization of acetaldehyde with various comonomers.
(Acetaldehyde: 10 ml, Polymerization of acetaldehyde: -100°C , 3 hr)

Exp. No.	Catalyst (10^{-4} mol)	Comonomer (ml)	Solvent (ml)	Polymer yield (%)		$D_{8.4}/D_{9.8}$
				Insoluble ^{a)}	Soluble ^{b)}	
1056	Na-Naphthalene 1.4	Styrene 1.0	Toluene 20	13.8	6.0	1.27
1064	Na-Naphthalene 5.7	Styrene 1.0	Toluene 20	44.8	8.6	1.37
1065	Na-Naphthalene 5.7	Styrene 0.5	Toluene 20	37.6	4.5	1.19
1057	Na-Naphthalene 1.4	MVP 0.5	Toluene 20	10.2	6.1	1.28
1058	Na-Naphthalene 5.7	MVP 0.5	Toluene 20	38.5	6.5	1.19
1059	Na-Naphthalene 5.7	MVP 1.0	Toluene 20	50.6	6.9	1.09
1060	Na-Naphthalene 5.7	α -Methyl-styrene 0.5	Toluene 20	20.3	3.4	1.45
1062	Na-Naphthalene 5.7	MMA 1.0	Toluene 20	10.3	12.5	1.38
1063	Na-Naphthalene 5.7	MMA 0.5	Toluene 20	50.0	7.7	0.89
1067	Na-Naphthalene 5.7	Isoprene 0.5	Toluene 20	31.0	2.8	1.29
1068	Na-Naphthalene 5.7	Butadiene 1.0	Toluene 20	50.2	16.5	1.05
1069	Na-Naphthalene 5.7	Butadiene 0.5	Toluene 20	47.8	6.1	0.96
1070	Li-Naphthalene 5.9	Styrene 1.0	Toluene 20	48.0	8.0	1.10
1071	Li-Naphthalene 5.9	MVP 1.0	Toluene 20	41.4	9.4	1.11
1073	K-Naphthalene 4.4	Styrene 1.0	Toluene 20	5.7	11.0	1.50
1072	K-Naphthalene 4.4	MVP 1.0	Toluene 20	3.1	8.0	1.54
L-151	BuLi 5.3	Styrene 1.0	Toluene 20	29.7	5.0	1.35
L-152	BuLi 10.6	MMA 2.0	Toluene 20	24.5	23.0	1.43
L-154	BuLi 10.6	MMA 0.5	Toluene 20	46.5	0.7	1.39
L-153	BuLi 10.6	Butadiene 1.0	Toluene 20	30.2	1.7	1.59
L-155	BuLi 10.6	Isoprene 1.0	Toluene 20	37.2	2.5	—
L-157	BuLi 10.6	MVP 1.0	Toluene 20	45.1	15.0	0.99
L-159	BuLi 10.6	α -Methyl-styrene 1.0	Toluene 20	24.6	0.8	1.07

a), b): Insoluble or soluble part after polymerization mixture was washed with cold acetone, respectively.

にかきまぜの状態は、リビングポリマー溶液の粘度で大きく左右され、全収率、したがって、触媒効率も系の粘度に大きく依存する。主として、かきまぜの不十分なことから、ポリマーのブロック効率はあまり良好といえず、赤外吸収スペクトルによれば、重合混合物を冷アセトンで洗浄後のロ液残渣は、リビングポリマーに由来するポリマーの割合が多く、この部分は、たとえ、アセトアルデヒドがブロックしているとしても、その量は少ないと考えられる。

得られたポリマーの X 線回折曲線、および赤外吸収スペクトルの一例を示せば、Fig. 1 および Fig. 2 のごとくであり、結晶性ポリアセトアルデヒドを主成分とするポリマーであることがうかがわれる。

3.2 ポリマーの組成

リビングポリマーを用いて得られるアセトアルデヒドポリマーの組成を知ることは、ブロック共重合の効率、ポリマーの安定性向上への効果などの点から重要である。

このポリマーは、いわゆるブロック共重合体であるから、ランダム共重合体と異なり、赤外吸収スペクトルは成分ポリマーの混合物に近い吸収を示すと考えられる。

したがって、いろいろの既知割合で混合した二種ポリマーの混合物について、あらかじめ赤外吸収スペクトルを測定し、両者の特性吸収から検量線を求めておけば、比較的簡単に、その組成を知りうるものと考えられる。そこで、ポリマーの組成決定は、赤外吸収スペクトルによることにした。

既述のごとく^{1),2)}、この種の触媒によるポリアセトアルデヒドは、結晶性であるため、これを完全に溶解する溶媒がない。ポリマーの混合を固体状で行なうことは、試料均一性の点から問題の多いことは明らかである。一方、非晶性のポリマーは、広範囲の溶媒に可溶である。この可溶性ポリアセトアルデヒドは、ブロック成分の、いま一つのポリマーとともに、共通の溶媒(たとえば、クロロホルム)に溶解混合して均一な赤外吸収スペクトル

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of polyacetaldehyde.

用皮膜をつくるのに好都合である。この際、ポリアセトアルデヒドの基準吸収としては、ポリマーの結晶性に無関係なものを選ばねばならない。ポリアセトアルデヒドの赤外吸収スペクトルにみられる強い吸収の中、二つを選んで、その吸光度比を求めると、 1347 cm^{-1} ($7.5\text{ }\mu$) 付近の吸収と、 1443 cm^{-1} ($6.7\text{ }\mu$) の吸収の吸光度比は、ポリマーの結晶性 ($D_{8.4}/D_{9.6}$) に無関係に、ほとんど一定であった。

$7.5\text{ }\mu$ の吸収は、他のポリマーの吸収と重なることもなく、ブロック共重合体の組成の決定には好適と思われるので、これを用いることにした。なお、検量線作製の非晶性ポリアセトアルデヒドは、硫酸マグネシウム-硫酸錯合体を触媒として重合したものである¹²⁾。

また、各ポリマーについては、それらの特性吸収の中、ポリアセトアルデヒドの吸収と重ならないものを選んだ。組成決定に用いた各吸収は次のようである。

ポリスチレン	$14.4\text{ }\mu$ (696 cm^{-1})
ポリ α -メチルスチレン	$14.4\text{ }\mu$ (696 cm^{-1})
ポリ 2-メチル-5-ビニル ピリジン	$13.6\text{ }\mu$ (737 cm^{-1})
ポリメタクリル酸メチル	$5.8\text{ }\mu$ (1735 cm^{-1})
ポリイソプレン	$3.2\text{ }\mu$ (3095 cm^{-1})

ポリブタジエン $3.2\text{ }\mu$ (3095 cm^{-1})

イソプレン、およびブタジエンのポリマーは、 $6.1\text{ }\mu$ (1650 cm^{-1}) 付近に、強い吸収が存在するが、KBr 錠剤法で測定を行なうときには、KBr 中に含まれる水の吸収と重なるため、定量に用いることができない。そこでこれらのブロック共重合体の組成決定は困難であり、精度が低い。

組成決定の結果は、次節 3.3 のポリマーの分別結果とともに Table 3 に示す。

3.3 ポリマーの分別

3.1 で得られたポリマーを、アセトン、およびクロロホルムで分別した。結果を Table 3 に示す。このポリマーでは、コモノマー成分の共存により、吸収の重なりが起こることがあるため、 $D_{8.4}/D_{9.6}$ の値は、やや、正確を欠く場合があるが、Table 3 の結果より、結晶性、および組成の両面で分別が同時に行なわれていることがわかる。すなわち、溶媒可溶部は、不溶部に比してコモノマー成分に富み、また、 $D_{8.4}/D_{9.6}$ の値が小さい。

クロロホルム不溶部中に、コモノマー成分の存在する

Fig. 2. IR spectra of acetaldehyde block copolymers.

ことは、明らかにブロック共重合の一つの証拠と考えることができる。ただ、この実験では、ホモポリマー量を確実に定めることができなかったため、正確なブロック効率の算出はできなかった。

3.4 ポリマーの安定性

種々のリビングポリマーを用いて得られたアセトアルデヒドブロック共重合体の、 100°C 、空気中における安定性を検討した。結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

これらの図には、比較のため、それぞれ、Na-ナフタ

レン, および *n*-ブチルリチウムを触媒として得られたアセトアルデヒドホモポリマーの分解曲線も併示した。

Na-ナフタレン, *n*-ブチルリチウムのいずれを触媒としてリビングポリマーをつくった場合でも, 得られたブロック共重合体の安定性は, ホモポリマーより良好である。

これらのポリマー 1 部を, ピリジン 40 部に浸漬し, これにピリジン-無水酢酸の等量混合物 20 部を加え, 窒素気流中, 50°C で 2 時間反応させた後, 氷水洗浄, ついでエチルエーテル洗浄を行ない, 室温で減圧乾燥する。

このようにしてアセチル化したポリマーの安定性を示すと, Fig. 5 のようであり, 特に, 初期における熱分解の著しい低下が認められる。

これに関連して, 別のアセチル化法によるアセトアルデヒドホモポリマーの安定性をみると, Fig. 6 のような結果が得られる。図中, A-1 および A-2 は, Table 4 のような条件で重合後, 直ちに真空中で重合系に過剰の無水酢酸を加えて所定条件でアセチル化を行なったものである。アセチル化後の試料は, グラスフィルターを用いてポリマーをろ別し, メタノールで数回洗浄後, 氷水で 2 回, さらにエチルエーテルで 2 回洗浄して, 室温で減圧乾燥した。ピリジンを用いたアセチル化においてみられる以上の著しい安定性の向上が, この無触媒直接アセチル化法で到達可能であり, ブロック共重合体にこの方法を適用すれば, さらに安定性の向上を期待することができる。

4. 考 察

アルカリ金属-芳香族炭化水素錯合体による重合では, 電子移動によりラジカルアニオンが形成され, ラジカル端どうしが再結合してジアニオンを形成し, 生長を続けてリビングポリマーが得られると, 一般に考えられている⁹⁾。この場合, ポリマー中には最初の触媒切片を含まない。

一方, *n*-ブチルリチウムのような有機金属化合物を用いると,

のような開始反応が起こり, これにモノマーが付加して生長を続け, 一端に触媒切片をもったモノアニオンによる生長機構となる。

このような状態で, 重合系にアセトアルデヒドを加え

ると, 前者の場合には, ジアニオンの分子の両端で生長が起こり, 後者の場合には, 一方向にのみアルデヒドが付加することになる。その結果, 前者では, 分子中にモノマーブロックをもったブロック共重合体 that 得られ, 後者では, 分子の一端に異種ブロックをもったポリマーが得られるであろう。

重合系に不可避の微量不純物が存在すれば, アセトアルデヒドの添加以前にジアニオンの一端が失活して, モノアニオンとして生長することも起こりうるし, また, リビングポリマーのラジカル端が溶媒からの水素引き抜きなどによって失活する場合にも, アルデヒドの重合ではモノアニオンとして働くであろう。それゆえ, *n*-ブチルリチウムを触媒とする場合のブロック共重合体は, 分子端にのみ異種ブロックをもつが, アルカリ金属-芳香族炭化水素錯合体を触媒とする場合には, 実際上, 分子中と分子端に異種ブロックを含むものの混合物であろうと考えられる。

このほか, たとえば, ポリメタクリル酸メチルアニオンなどではモノマーへの連鎖移動の起こることが知られており^{9), 7)-10)}, また, スチレンのアニオン重合において芳香族炭化水素溶媒への移動の起こることが認められているから¹¹⁾, 微量不純物による停止反応とともに, 活性を失ったホモポリマー生成の可能性もある。

アルカリ金属-芳香族炭化水素錯合体を用いる場合, 開始反応が遅く, 生長反応のはやい条件下では, 触媒の残存する可能性があり, また, *n*-ブチルリチウムを用いるときにも, その会合性のために, 上と同じ可能性がある。この残存触媒によるアセトアルデヒドのホモ重合の生

Table 3. Fractionation of acetaldehyde

Exp. No.	Comonomer	$D_{8.4}/D_{9.6}$	$m_2^{a)}$	Acetone			
				Soluble			
				(%)	η_{sp}/c	$D_{8.4}/D_{9.6}$	$m_2^{a)}$
1056	Styrene	1.27	2.2	6.1	0.226	—	—
1064		1.37	2.1	12.0	0.205	0.98	21.0
1065		1.19	0.8	29.9	0.370	0.83	8.3
1057	MVP	1.33	<2	14.6	0.251	—	—
1058		1.40	—	11.7	0.247	—	—
1059		0.92	<2	34.4	0.427	0.94	—
1060	α -Methyl-styrene	1.45	0.6	9.2	0.207	1.02	6.0
1062	MMA	1.38	2.4	8.3	0.290	—	—
1063		0.89	0.5	38.0	0.466	0.82	1.5
1067	Isoprene	1.29	4~8	34.8	0.503	0.76	—
1068	Butadiene	1.05	<3	45.8	0.458	0.74	S ^{b)}
1069		0.96	<3	54.5	0.478	—	S ^{b)}
1070	Styrene	1.10	—	53.7	0.846	1.08	—
1071	MVP	1.11	—	57.2	1.128	0.95	—
1073	Styrene	1.54	—	—	—	—	—
1072	MVP	1.50	—	—	—	—	—
L-151	Styrene	1.35	5.5	26.1	0.255	0.95	26.5
L-152	MMA	1.43	3.0	13.4	0.326	—	—
L-154		1.39	0.7	5.9	0.147	—	—
L-153	Butadiene	1.59	—	20.3	0.222	1.04	—
L-155	Isoprene	—	—	10.7	0.202	0.71	—
L-157	MVP	0.99	S ^{b)}	32.0	0.530	0.90	S ^{b)}
L-159	α -Methyl-styrene	1.07	S ^{b)}	24.2	0.248	1.03	S ^{b)}

a) Composition of block copolymer (mol% of comonomer)

Comonomer: ● Styrene, ○ MVP, ○ MMA, ● α -Methyl styrene, ● Butadiene, ○ Without comonomer
Catalyst: Sodium-naphthalene

Fig. 3. Thermal degradation of acetaldehyde block copolymers at 100°C under air.

Comonomer: ● Styrene, ○ MVP, ○ MMA, ● α -Methyl styrene, ● Butadiene, ○ Without comonomer
Catalyst: *n*-Butyl lithium

Fig. 4. Thermal degradation of acetaldehyde block copolymers at 100°C under air.

block copolymers (30°C).

			Chloroform						
Insoluble			Soluble				Insoluble		
(%)	$D_{8.4}/D_{9.6}$	$m_2^{a)}$	(%)	η_{sp}/c	$D_{8.4}/D_{9.6}$	$m_2^{a)}$	(%)	$D_{8.4}/D_{9.6}$	$m_2^{a)}$
93.9	—	—	26.7	1.182	—	—	73.3	—	—
88.0	1.54	0.7	54.6	0.816	1.19	5.3	45.4	1.73	0.7
70.1	1.42	0.2	58.7	0.964	1.12	2.2	41.3	1.62	0.2
85.4	—	—	67.0	0.874	—	—	33.0	—	—
88.3	—	—	61.2	1.165	—	—	38.8	—	—
65.6	1.28	—	63.7	1.295	1.15	—	36.3	1.44	—
90.8	1.52	0.2	51.7	0.963	1.32	0.5	48.3	1.71	0.2
91.7	1.49	0.6	33.6	1.284	1.40	6.0	66.4	1.57	0.4
62.0	1.38	0.3	63.5	0.973	1.12	2.5	36.5	1.78	0.7
65.2	1.49	—	54.5	1.257	1.00	—	45.5	1.83	—
54.2	1.29	S ^{b)}	57.4	0.987	0.82	S ^{b)}	42.6	1.38	S ^{b)}
45.5	—	S ^{b)}	71.6	1.047	—	S ^{b)}	28.4	—	S ^{b)}
46.3	1.21	—	86.3	2.187	1.11	—	13.7	—	—
42.8	1.13	—	84.7	2.065	1.08	—	15.3	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
73.9	1.46	1.0	57.3	0.471	1.09	12.9	42.7	1.57	1.5
86.6	1.62	1.6	32.4	2.157	—	—	67.6	1.63	1.2
94.1	1.67	0.5	32.7	0.508	—	—	67.3	1.61	S ^{b)}
79.7	1.61	—	63.7	0.541	1.21	—	36.3	1.64	—
89.3	1.76	—	33.3	0.623	1.27	—	66.7	1.85	—
68.0	1.21	S ^{b)}	79.8	2.148	0.92	S ^{b)}	20.2	1.33	S ^{b)}
75.8	1.28	S ^{b)}	52.0	0.750	—	S ^{b)}	48.0	1.62	S ^{b)}

b) Comonomer component was contained slightly.

Comonomer: ● Styrene, ● MVP, ● MMA, ● α -Methyl styrene, ● Butadiene, ○ Without comonomer
Catalyst: Sodium-naphthalene

Fig. 5. Thermal degradation of acetylated acetaldehyde block copolymers at 100°C under air.

○: 1026, ●: 1026 (acetylated), ●: A-1 (acetylated), ●: A-2 (acetylated)

Fig. 6. Thermal degradation of polyacetaldehyde at 100°C under air.

Table 4. Preparation of samples A-1 and A-2.

a) Polymerization

Exp. No.	Catalyst (10^{-4} mol)	Acetaldehyde (ml)	Solvent (ml)	Polymerization temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Polymerization time (hr)
A-1	Na-Naphthalene 4.7	10	Toluene 20	-100	3
A-2	Na-Naphthalene 4.7	10	Toluene 20	-100	3

b) Acetylation

Exp. No.	Acetic-anhydride (ml)	Reaction temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Reaction time (hr)	Polymer yield (g)
A-1	10	-78	15	2.12
A-2	10	Room temp.	15	2.00

起,あるいは,アニオン移動に基くアセトアルデヒドホモポリマーの生成も考えられる。このように考えると,本研究で得られたポリマーは,明らかに種々のポリマーの混合物であるが,その中,重合溶媒に可溶な失活リビングポリマー,非晶性ポリアセトアルデヒド,およびそれらに近いポリマーは除かれていると思われる。

なお,本実験で得られたポリマーが,単なる混合物のみでないことは,Table 3 に示したごとく,リビングポリマーから生ずるホモポリマーの共通溶媒であるクロロホルムに不溶の部分の赤外吸収スペクトルに,これらの成分の認められることから推定される。

ポリマーの安定性を支配する因子として,1) ポリマーの分子量,2) ポリマーの結晶性,3) ポリマーの組成およびブロック効率,4) 触媒残渣量,5) アセチル化を施した場合の末端固定度などが考えられる。本研究で得られた一連のブロック共重合体の安定性が,アセトアルデヒドホモポリマーのそれよりすぐれていることは,古川ら⁹⁾の結果と一致するところであるが,各ブロック共重合体間の安定性に差異のみられるのは,上の諸因子が交絡して現われているためと考えられる。

リビングポリマーにアセトアルデヒドを添加して第一段のブロック形成後,さらに他のモノマーを添加すればポリアセトアルデヒドの両端固定が行なわれ,安定性の向上が期待されるが,スチレンおよびアクリロニトリルを用いて検討したところでは否定的な結果に止まった。このことは,ポリマー生長端のアルコラートアニオンが,本研究の重合条件下において,これらのモノマーの重合開始に必要な塩基性を欠くことと,生長端が不均一相にあって,有効に作用しないことなどによるものと考えられる。

ピリジン-無水酢酸系によるアセチル化によって,ポリマーの安定性の向上が認められるが,真空中重合系に直接無水酢酸を加えてアセチル化する方法は特に有効であり,かなりの低温で反応を行なってもポリマーの安定性

は著しく向上する。

無水酢酸によるアセチル化の機構は,次のように示される。

このイオン機構においてポリマーアニオンの形成が律速段階であるが,ピリジン-無水酢酸系ではポリマーが結晶性のためピリジンに不溶であり,反応系は不均一系となってこの段階が有効に起こりにくいのに対して,重合系中には,すでに前報^{1),2)}でふれたように潜伏状態で残存するポリマーアニオンがあるため,比較的低温においても容易にアセチル化が起こるものと考えられる。

付 記: 有益なご討論をいただいた京都大学工学部,古川淳二教授,発表の機会を与えられた会社当局,および実験に協力された徳永昭夫君に感謝します。なお,本研究はゴムおよび高分子の研究発表会(1963年11月,名古屋)において報告した。

文 献

- 1) 滝田 博, 野呂 健: 高化, 21, 445(1964)
- 2) 滝田 博, 野呂 健: 高化, 21, 452(1964)
- 3) たとえば, 桑田敬治: 「高分子の合成」, (化学増刊7), 73 (1961) 化学同人
- 4) R. K. Graham, D. L. Dunkelberger, W. E. Goode: *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 400 (1960)
- 5) P. Claes, G. Smets: *Makromol. Chem.*, 44/46, 212 (1961)
- 6) H. Fujii, T. Fujii, T. Saegusa, J. Furukawa: *Makromol. Chem.*, 63, 147 (1963)

- 7) R. K. Graham, D. L. Dunkelberger, E. S. Cohen: *J. Polymer Sci.*, **42**, 501(1960)
8) R. K. Graham, J. R. Panchak, M. T. Kampf: *J. Polymer Sci.*, **44**, 411(1960)
9) M. Szwarc, A. Rembaum: *J. Polymer Sci.*, **22**, 189(1956)
10) M. Szwarc, M. Litt: *J. Phys. Chem.*, **62**, 568 (1958)
11) F. M. Brower, H. W. McCormick: *J. Polymer Sci.*, **A-1**, 1749(1963)
12) 滝田 博, 野呂 健: 高化, **20**, 705(1963)

Anionic Polymerization of Aldehydes

III. Block Copolymerization of Acetaldehyde with Living Polymers

By Hiroshi Takida* and Ken Noro*

Block copolymerization of acetaldehyde was attempted by addition of acetaldehyde into the solution of living polymers at low temperature. Living polymers of styrene, α -methyl styrene, 2-methyl-5-vinylpyridine, methylmethacrylate, isoprene and butadiene were prepared with catalyst containing alkali metal such as alkali metal-aromatic complexes and *n*-butyl lithium.

Acetaldehyde could be polymerized by any of living polymers in toluene at -100°C and polymer, which principal ingredient was crystalline polyacetaldehyde, was obtained. It was confirmed from the measurement of infrared spectrum of the polymer that block copolymer of both components has been prepared. These block copolymer were thermally more stable than homopolymer of acetaldehyde.

第4報 ナトリウム-ナフタレン錯合体によるアルデド類の重合

(1964年3月2日受理)

滝田 博**・野呂 健**

要 旨 ナトリウム-ナフタレン錯合体を触媒として, *n*-, *iso*-ブチルアルデヒド, およびクロラルの重合を -78°C で行ない, 比較的高重合率でポリマーが得られることを認めた。*n*-ブチルアルデヒドの重合では, 溶媒の極性が高くなると重合率低下の傾向がみられるが, *iso*-ブチルアルデヒド, およびクロラルでは, エチルエーテルを溶媒に用いたときに重合率が最も高い。*n*-, および *iso*-ブチルアルデヒドのポリマーは重合溶媒の種類によらず結晶性である。スチレン, および 2-メチル-5-ビニルピリジンのリビングポリマーを用いてこれらのアルデヒドの重合を試み, ブロック共重合体の得られることを赤外吸収スペクトルから認めた。これらのポリマーは, いずれもクロロホルムに一部可溶であり, それらの安定性は, アルデヒドの種類により異なる。

1. 緒 言

塩基性触媒の存在下におけるアルデヒド類の反応は, 触媒, 溶媒の種類, アルデヒド濃度, および反応温度などによって影響を受けるが, アルデヒド自体の種類の違いによる影響も大きい。ホルムアルデヒドの重合に関しては, 別報¹⁾で詳細に研究を行なっているので, 本報では, アセトアルデヒドの立体規則性重合に有効なことを認めた Na-ナフタレン錯合体²⁾を触媒として, アセトアルデ

ヒドより側鎖の電子供給性の大きい *n*-, および *iso*-ブチルアルデヒド, 電子吸引性の大きい3個の塩素原子をもつクロラルの重合について検討し, また, リビングポリマーによるこれらのアルデヒドのブロック共重合体の合成を二三試みた。

2. 実 験

n-, および *iso*-ブチルアルデヒド: 市販品を精留後, モレキュラーシーブで脱水し, 真空系に接続して高

* Central Research Laboratory, The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd (156, Kamikema, Amagasaki, Hyogo)

** 日本合成化学工業株式会社中央研究所(兵庫県尼崎市上食満 156)