熱したが、少量のゲルが残存し、極限粘度は測定出来なかった。溶解性のテスト結果を表6に示す。

また、St-VA ブロック共重合体を Nujol 法および KBr 錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定した結果を図2に示す。図2より明らかなごとく St-VAc ブロック共重合体にみとめられた 5.8μ , 8.2μ のカルボニル基の吸収は完全に消失し、 3.0μ 付近に OH 基の吸収がみとめられた。しかも、この OH の吸収は水素結合の結果多少長波長側にずれている。

3.3 St-VA ブロック共重合体の反応

St-VA ブロック共重合体をピリジンに分散させ、無水酢酸を加えて 100°C に加熱すると徐々に溶解し、アセチル化される。アセチル化されたものの溶解性は元の St-VAc ブロック共重合体と同じである。しかし、PVA のアセチル化にくらべて反応が初め不均一系で進むため、一般に困難である。St-VA-1 の試料について 100°C で2時間加熱アセチル化したものはベンゼン中で $[\eta]=1.30$ となり、元の試料（ケン化前の St-VAc-1 試料）の

0.64 に比べて大きい。この再アセチル化物は $C\%=73.02$ （元の試料は 73.86% ）でいまだ OH 基を含んでいるためにこのように高い値が得られたものと考えられる。そこで、更に10時間無水酢酸を追加して反応を続けたところ、 $[\eta]$ は 0.70 となり、ケン化前の試料とほぼ等しい値が得られた。この再アセチル化物についてフィルム法で赤外吸収スペクトルを測定すると図2のごとくなり、アセチル化前に消失していた 5.8μ , 8.2μ のカルボニル基の吸収が再生し、最初の St-VAc ブロック共重合体のスペクトルと同様である。

つぎに、ホルマリンおよびブチルアルデヒドによるアセタール化を行なった。St-VA ブロック共重合体のホルマール化物の溶解性は元の試料とほとんど変わらないが、フェノールおよびクレゾール中での膨潤の度合は弱い。また、ブチラール化したものはベンゼン、メチルエチルケトン中で膨潤し、ピリジン、テトラヒドロフランには可溶であった。

メタクリル酸無水物の重合†

(昭和34年10月23日受理)

麻 生 忠 二*

本報においては、ジメタクリレートの環化重合の実験にひきつづき、そのモデルとしてメタクリル酸無水物の重合を検討した。まず 40°C では重合率十数%までは、ゲル効果に基づくと考えられる重合の加速は、ほとんど認められなかった。ポリマーの不飽和基含量が少ないことから重合中の分子内環化が考えられる。ベンゼン中での重合物の赤外吸収スペクトルや、二、三の性質よりポリマー中の環は予測どおり6員環構造が主体と考えられる。ポリマーは加水分解後にジアゾメタンでエステル化して、ポリメチルメタクリレートとなすことが出来たので、この二、三の性質を検討した。なおアクリロニトリルとの共重合速度定数比も求めたが、ジメタクリレートより大きな反応性を示した。

1 緒 言

ジビニルの生長ラジカルが分子内環化重合を起すには、前報¹⁾にもふれたように、5~6員環の形成が最も容易とみられるが、メタクリル酸無水物が頭尾結合で分子内環化を起せば、次の6員環構造 [I] をとることが予測される。われわれが先に行なった

メタクリル酸ジエステル類の分子内環化重合の検討では^{1,2)} 環が最小環でも9員環以上であって、Stuart モデルを組むことは出来るが環の構造を直接実験的に確かめることは容易ではない。6員環構造であれば安定と考えられ、また比較的確かめ易いはずであるから、ジメタクリレート類の環化現象に一つの支持を与える目的で、メタクリル酸無水物を“両不飽和基間の連鎖が最も短

かいジメタクリレートのモデル”と考えて重合を試みた。

最近、ジビニルの5~6員環の環化重合には数種の報告がなされており³⁾, Butler らや⁴⁾ Marvel ら⁵⁾ はジアリル化合物で6員環を重合中に形成する例を報告した。更にわれわれが本実験の前半を講演後に Jones⁶⁾ や, Grawshaw ら⁷⁾ は、ジアクリル酸無水物の重合物が、6員環の環化重合をなすことを報告している。

メタクリル酸無水物については、従来架橋剤としての特許などはあるが、重合に関する報告はみないようである。そこでまずその反応性を重合速度および共重合より吟味してのち、塊状および溶剤重合物について、二、三の性質を検討したが、予想どおり6員環構造が主体と考えられる。

2 重合速度および共重合

図1 (I) はジラトメーターを用い、 40°C で測定した重合初速

- 3) 紹介：麻生，高分子 8, 519 (1959),
- 4) G. B. Butler, R. J. Angelo, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3128 (1957).
- 5) C. S. Marvel, R. D. Vest, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5771 (1957).
- 6) J. F. Jones, *J. Polymer Sci.* 33, 15 (1958).
- 7) A. Grawshaw, G. B. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 5464 (1958).

† 本報を「アクリル系合成高分子に関する研究 (第5報)」とする。

* 九州大学工学部合成化学教室：福岡市箱崎町。

1) 麻生，貞方，工化 63, 188 (1960).

2) C. Aso, *J. Polymer Sci.* 39, 475 (1959).

度と触媒濃度 (触媒はアゾビスイソブチロニトリル) との関係で、初速度が触媒濃度のほぼ 0.75 乗に比例するから、一部一分子停止の寄与も考えられる。ここで重合速度は、酸無水物の各不飽和基 1 mol が連鎖すると、メチルメタクリレート類と同じく、ほぼ 23.5 cc の容積収縮を生じるものと仮定して求め、また重合率はメタクリル酸無水物にお

いては、片方の不飽和基のみが反応に与ったとして計算して求めた。図 1 (II) は室内散光下に恒温槽中で行なったもので、重合速度もまし、また触媒濃度のほぼ 1 乗に比例してくる。その実測結果は図 2 に示した。このさい重合中止後直ちにヘキサン中に投じて重合物を回収したところ、ジラト

図 1 触媒濃度と重合速度

メーターのよみが、それぞれ 15.9%, 13.1%, 11.9%, 3.4% のみかけの重合率を示すのに、秤量値は 12.1%, 11.0%, 9.1%, 2.4% であった。前者が大きいのはポリマー中に吊り下った二重結合がかなり反応しているためとみられる。

図 2 重合速度の実測 (図 1 II の場合)

A: アゾビスイソブチロニトリル濃度 1.69×10^{-2} mol/l
B: 9.54×10^{-3} mol/l C: 5.12×10^{-3} mol/l
D: 2.58×10^{-3} mol/l

Cordon ら⁸⁾ はエチレンジメタクリレートの存在下にメチルメタクリレートの重合を行ない、Trommsdorff 効果に起因するゲル化後の加速を認めているが、図 2 の場合は重合中の加速はほとんどみられない。これは重合物中に吊り下った二重結合の消費が、主として分子内環化に由来するもので、橋かけがたいして起っていないためであろう。

次にアクリロニトリルとの共重合結果を表 1 に示し、Fineman らの方法⁹⁾ で M. R. R. を求めた。これは今までわれわれが取扱ってきたやり方と同じく、酸無水物の両不飽和基を独立と考え、不飽和基のみに着目して求めた M. R. R. である。ここで r_1 , r_2 は共重合に際して、メタクリル酸無水物は一方の不飽和基のみが連鎖して線状共重合体を形成したと仮定せる場合であり、また、 r_1' , r_2' は両不飽和基がともに連鎖していて、共重合体中には不飽和基が存在しないと仮定せる場合である。表 1 より図 3 の直線

表 1 アクリロニトリルとメタクリル酸無水物の共重合 (50°C)

No.	初 濃 度			重合 ^{a)} 時間 (min)	重合率 (wt%)	コポリマー組成		
	アクリロ ニトリル (M_1) $\times 10^{-2}$ mol	酸無 水物 (M_2) $\times 10^{-2}$ mol	不飽和基 についての モル比 $F = \frac{M_1}{2M_2}$			N 含量 (%)	アクリロ ニトリル と酸無水 物のモル 比 f	$f'^b)$
1	1.77 ₇	2.54 ₀	0.349	7	6.3	1.46	0.170	0.085
2	1.88 ₀	1.77 ₀	0.533	11	3.0	1.94	0.230	0.115
3	3.75 ₀	1.64 ₈	1.13 ₈	11	3.6	3.61	0.460	0.230
4	4.00 ₁	1.18 ₁	1.69 ₄	25	5.1	5.02	0.682	0.341
5	6.49 ₈	0.80 ₄	4.04 ₁	8	5.8	7.84	1.227	0.614

a) みかけの誘導期 (13~35 分) 後の重合時間、触媒はアゾビスを不飽和基に対し 0.12~0.2 mol % 使用。

b) 共重合体中に不飽和基が残存しない場合の、重合せるアクリロニトリルと酸無水物の二重結合のモル比で $f' = f/2$ とする。

を求め、その傾斜と切片より ($r_1 = 0.21$, $r_2 = 1.94$), ($r_1' = 0.08$, $r_2' = 3.96$) が得られる。メ

タクリル酸無水物の不飽和基に着目してみれば、その M. R. R. はこれらの中にあるものと思われるが共重合体中の二重結合含量が比較的に少ないことは既報¹⁰⁾ から予想されるので、実際の反応性は、 r_1' , r_2' に近いであろう。これは酸無水物が既報のエステル類より反応性にまさることを示している。なお、共重合体は、ジメチルスルホキシド

図 3 Fineman の式⁹⁾による r_1 と r_2 の算出

A: 表 1 の F と f より計算

B: f のかわりに f' を用いた場合

DMSO) などに溶解するので橋かけは少ないものと考えられる。

3 重合物の性状

3.1 不飽和基含量および Chain の長さ

表 2 にはアンプル中で単独重合を行なった例を示した。塊状重合では重合率数 % で、みかけ上全面的に白くなるが、このときはモノマーに不溶のポリマー粉末を生じており、重合が進むにつれ固化してブロック状となり砕き難い。ベンゼンで重合系を稀釈すると二重結合含量が減少するので、前報でのべたような分子内環化が起っていることを暗示している。

さらに溶剤中での重合反応では連鎖移動による重合度の低下を

表 2 アンプル重合の条件と重合物の性状

No.	モノ 量 (g)	a) 溶媒 量 (g)	モノマ ーに対 する溶 媒量 (重量 比)	触媒 ^{b)} 量 (g)	重合 温度 (°C)	全重合 時間 (min)	重合 率 (%)	c) ポリマ ー中の 二重結 合含量 (%)	DMSO を溶剤と するポリ マーの [η] (dl/g)
6	3.22	0	0	A 0.0054	60	8	5.7	—	—
7	4.03	1.74	0.4	A 0.031	40	100	11	—	0.58
8	4.28	2.14	0.5	A 0.014	60	16	9	66	0.79
9	5.15	4.05	0.79	A 0.054	"	30	34	68	1.04
10	6.02	7.01	1.2	A 0.050	"	540	87	48	0.69
11	6.3	14.9	2.4	B 0.050	"	1060	74	—	0.61
12	4.62	12.5	2.7	A 0.099	"	240	31	49	—
13	5.5	34.9	6.3	A 0.110	"	780	98	36	0.33
14	5.9	ヘキサン 12.5	2.1	B 0.050	"	1060	40	—	0.25

a) No. 7~13 は溶媒にベンゼン使用、No. 14 はヘキサン使用

b) A はアゾビスイソブチロニトリル、B は過酸化ベンゾイル

c) ポリマーを加水分解後にブロマイドプロメイト法で滴定して求めた。

d) 爆発的に重合

10) 麻生、貞方、工化 62, 1610 (1959).

8) M. Gordon, R.-J. Roe, *J. Polymer Sci.* 21, 27 (1956).

9) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polymer Sci.* 5, 259 (1950).

考慮する必要もあり、あるいは予測できぬ反応によりポリマーの chain が異常に小さくはないか一応確かめておく必要がある。そこでベンゼン中での重合物を加水分解後ポリメチルメタクリレートに転換して粘度を測定し、またメタクリル酸無水物の重合とほぼ同じ条件下にメチルメタクリレートを重

合させて、重合物の粘度より重合度を換算して表3に比較した※1。メチルメタクリレートの重合では重合の進行に伴ない粘度を増すが、なお均一層で重合するのにくらべ、ポリメタクリル酸無水物は、やや膨潤気味ではあるが相分離を起す。その上メタクリル酸無水物の各不飽和基は厳密には独立とみなし難いので、重合の経過は幾分異なるであろう。しかし chain の長さがほぼ同じオーダーであることからみると、重合中の連鎖移動その他の挙動はかなり類似しているものと思われる。

3.2 赤外吸収スペクトルおよび溶剤に対する挙動

図4に表3 No. 17 で得たポリメタクリル酸無水物の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) を示した。1760, 1805 cm^{-1} の吸収は、6 員環の酸無水物構造を示すものと考えられる。さらにほとんど No. 17 と同条件で得たポリメタクリル酸無水物を示したが、極めて類似しており、両者の構造の類似性が考えられる。ベンゼン中での重合物はやや膨潤気味で得られ、ベンゼンを低温減圧留去するか、あるいはヘキサン中に投じると、粉末状で得られ

図4 KBr 錠剤法による赤外吸収スペクトル

A: ポリメタクリル酸無水物
B: ポリアクリル酸無水物

る。これは数種の溶剤 (テトラヒドロフラン、クロロベンゼン、ジメチルホルムアミドなど) には膨潤するが通常の溶剤には不溶である。したがって最初は環状構造の外になお橋かけが一部起っているものと考えた。しかるにその後 Grawshaw らはポリメタクリル酸無水物の良溶媒として DMSO を報告した⁷⁾。この DMSO を用いるとポリメタクリル酸無水物もかなりよく溶解することがわかった。たとえば、ベンゼン中で得た重合物はジメチルホルムアミドでは室温で約1ヶ月経過後始めて溶解するものもあるが、DMSO では易溶なものは室温で数日、難溶なもの (たとえば表2 No. 14) では 80°C で十数時間加熱すると溶解する。これらの溶剤に対する挙動より判断しても、幾分架橋があるとしても※2、ポリマーの状態はおおむね環状構造を含む線状体と考えてよさう。表2には DMSO を用いた極限粘度を最後の欄に示した。重合系がベンゼンで稀釈されるに伴ない、極限粘度が低下する傾向を示すので重合度の減少が考えられる。

※1 粘度測定は、クロロホルム溶媒で行なった。これより B. Baysal, A. Tobolsky, *J. Polymer Sci.* 9, 171 (1952) の式により重合度を推算した。

※2 実験中の吸湿を極力避けるよう注意した。しかし酸無水物構造のため、微量の吸湿が橋かけの切断に役立つおそれがないとはいきれぬが、おおむね線状であろう。

表3 ベンゼン中での重合物 (60°C)

No.	モノマー (g)	ベンゼン (g)	ベンゼン ^{a)} 濃度 (mol/l)	過酸化ベンゾイル ^{a)} 濃度 (mol/l)	時間 (hr)	重合率 (%)	ポリメタクリル酸無水物の DMSO を用いた $[\eta]$	ポリメチルメタクリレートの重合度	
15	メタクリル酸無水物	10.43	9.55	0.91	1.83	17.5	81	1.10	1380
16	メチルメタクリレート	6.62	4.83	0.92	1.88	5.5	24	—	1950
17	メタクリル酸無水物	9.50	90.0	9.35	3.34	25	83	0.46	760
18	メチルメタクリレート	4.19	30.8	9.41	3.36	15	30	—	830

a) 不飽和基初濃度 1 mol に対するモル量である。したがって酸無水物の 1 mol は不飽和基に関しては 2 mol としている。

3.3 ポリマーのケン化とメチルエステル化物

Grawshaw ら⁷⁾は、ポリメタクリル酸無水物の加水分解により得たポリメタクリル酸が、通常のポリメタクリル酸よりも鋭い X 線回折図を示すので、環化重合の際、立体規則性が現われるという極めて興味深い発表を行なっている。われわれはこのポリメタクリル酸無水物を加水分解後に、ジアゾメタンでエステル化してポリメチルメタクリレートに転換し得ることを見出したので、このポリメチルメタクリレートの物性の検討により、環化重合の際の立体規則性の出現を吟味せんと試みた。

ポリメタクリル酸無水物の吸湿は、ポリメタクリル酸無水物ほど著しくはない。濃アンモニア水には発熱しつつ溶解する※3。メタノール-カセイカリの加水分解では、まずほぼ半量に近い COOH 基を生じるから次次のアルコリスが起ったものと考えられる。これ以上のケン化は容易ではなく、これは (II) の隣接するメチル基と COOH 基の障害によるものであろう。最近 Glavis は、ポリメチルメタクリレートの加水分解は、その立体配置により左右され、アイソタクチック構造では速く、その他では遅く加水分解されることを速報している¹¹⁾、このポリメタクリル酸無水物の加水分解の挙動は注目を要する。

(II) の構造は既に半量がメチルエステルであるから、これをポリメチルメタクリレートに転換するには都合がよい。ジアゾメタンでエステル化して得たポリメチルメタクリレートは、分別や特別な結晶化処理を行なわずに、粉末をそのままノレコ X 線で回折図を求めた結果、市販品の粉末にくらべて No. 15 で得たポリメチルメタクリレートは類似しているが、No. 17 で得たものはかなり鋭い回折図が得られ、結晶性の増大が期待できる。これは後者の方が稀薄な溶液重合を行なったものであるから、得られたポリメタクリル酸無水物中の二重結合含量が減少し、環状構造が多く含まれているため、その影響が上述の相違となって現われたとも考えられる。いずれもクロロホルムなどに易溶であり、定性的には溶剤に対する挙動での差異は認められない。更にフィルムとなし赤外吸収スペクトルを比較した。最近 Fox らは種々の立体配置のポリメチルメタクリレートが、非晶状態でも 750 や 1065 cm^{-1} において赤外吸収が異なることを述べており¹²⁾、本邦でも赤外吸収がかなり相違した立体規則性をとるとみられるポリメチルメタクリレートが合成されている¹³⁾。しかし本実験で得た

※3 予備実験によると、加熱により完全に溶解後、更に 180°C で減圧加熱すると、溶剤可溶のものが得られる。

11) F. J. Glavis, *J. Polymer Sci.* 36, 547 (1959).

12) T. G. Fox, et. al, *J. Polymer Sci.* 31, 173 (1958).

13) 古川, et al, 日化第 12 年会講演, 16010 (1959).

ものは、 750 cm^{-1} の吸収の強度に僅かに差がみられる程度で、No. 18 のフィルムとほとんど同一に近いものが得られた。

以上の実験結果からは、本報で得たポリメチルメタクリレートがどのような立体配置をとるのかについて結論をのべる段階ではないが、最近 Fox らの研究¹⁴⁾ を始めとして種々の立体配置をとるポリメチルメタクリレートの物性が明らかにされてきたので、本実験で得たポリマーの物性を更に検討の上更めて報告したい。

4 実験操作

メタクリル酸無水物は酸クロリドとカリ塩をそれぞれ合成し、これらを反応させてつくった。重合に用いたジラトメーターは、内容約 2~2.5 cc 毛細管径 0.9~1.8 mm のものである。ポリマーのアルコリスとエステル化の一例は、表 3 No. 17 のポリメタクリル酸無水物 4 g とメタノール 100 cc をアンプルに入れ、15 時間 60°C に熱するとポリマーは下部に粘稠状となって存在する。ついで上澄メタノール 17 cc を除き、10% のカセイカリ水溶液 20 cc を加え一夜おくとほぼ均一に溶解しているので、 60°C で 7 時間加熱する。更に 5% カセイカリ水溶液を 10 cc 追加し、9.5 時間加熱する。これを 2% の塩酸水溶液で処理して沈殿を落し、塩酸を含む水で十分洗い、最後には水洗する（ポリマーは水に不

14) T. G. Fox, et. al, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1768(1958).

溶)。減圧乾燥物の COOH 基は滴定によると 43%, これをさらに 5% カセイソーダ溶液に溶解し 6 時間湯煎上で加熱しても COOH 基は 53% でケン化が困難である。

このようにして得た部分ケン化物の粉末を、クロロホルムに懸濁しておき、これに計算量よりやや過剰になるようにジアゾメタンのエーテル溶液を室温にて徐々に加えた。最初はかなりの発泡がみられる。過剰エーテルがポリマーの溶解を妨げるので、場合によるとジアゾメタンの黄色が消失後軽くあたためて反応液中のエーテル含量を減少させる。更に添加するとポリマーは次第に溶解してしまう。最後に微かに黄色を示す程度ジアゾメタン溶液を加え、一夜放置する。溶液を口過後ヘキサンで沈殿を落す。得られたポリマーの分析値は C : 60.26, H : 8.16% (理論値 59.98, 8.06) である。

(本報の前半は日化 11 年会 (1958), 一部は 12 年会 (1959) 講演)

なおわれわれとは別個に、三宅氏 (高分子年次大会 1959 年 5 月) もメタクリル酸無水物の重合中の環化について講演を行なっていることを付記する。

終始御懇篤な御指導を賜った九州大学工学部秋吉三郎教授、ならびに X 線回折の測定を行なって戴いた清山研究室、隈部博秀元助手に深謝致します。

— ノ — ト —

グリニャール反応によるスチレニルシラン類の合成

(昭和 34 年 9 月 9 日 受理)

馬 波 久・西崎 俊一郎*

さきに著者は研究速報¹⁾にて *p*-ビニルフェニルマグネシウムクロリド²⁾ とクロルシラン類とを、テトラヒドロフラン中で反応させて、 $(p\text{-CH}_2=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $(p\text{-CH}_2=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)\text{SiCl}_3$, $(p\text{-CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4)\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$, $(p\text{-CH}_2=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 等を合成し得ることを報告したが、さらにその後同様に *p*-ビニルフェニルマグネシウムクロリドとクロルシランまたはアルコキシシランとを反応させて、つぎのような一連のスチレニルシラン類を合成し得たので追加報告する。

bp $92\sim 93^\circ\text{C}/0.2\text{ mmHg}$ (未補正)

bp $80\sim 81^\circ\text{C}/0.2\text{ mmHg}$ (未補正)

bp $72\sim 73^\circ\text{C}/0.2\text{ mmHg}$ (未補正)

bp $80\sim 81^\circ\text{C}/0.2\text{ mmHg}$ (未補正)

bp $85\sim 86^\circ\text{C}/0.2\text{ mmHg}$ (未補正)

bp $77^\circ\text{C}/0.15\text{ mmHg}$ (未補正)

1 実験の部

1.1 (*p*-ビニルフェニル)トリエトキシシラン (I)

p-クロルスチレン 28 g より調製した *p*-ビニルフェニルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液を 10°C 以下にて 60 g のトリエトキシシランと 50 cc のエーテルとの混合液に滴下する。滴下後、その温度で 1 時間、還流下に 20 分間かきまぜる。冷後、生成塩を口過し、少量のジ-*tert*-ブチルヒドロキノン添加後、溶剤および未反応シランを留去し、減圧分留する。収量 12 g, 収率 23%, bp $92\sim 93^\circ\text{C}/0.2\text{ mmHg}$ (未補正)。

分析 計算値 Si 10.55%, 実測値 Si 10.58%

1.2 (*p*-ビニルフェニル)メチルジエトキシシラン (II)

p-クロルスチレン 28 g より調製した *p*-ビニルフェニルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液を 10°C 以下にて、54 g のメチルトリエトキシシランとエーテル 50 cc の混合液に滴下し、その温度で 1 時間、還流下に 20 分間かきまぜる。冷後

* 三菱電機株式会社研究所：尼崎市南清水字中野。

1) 馬波, 西崎, 工化 62, 1264 (1959).

2) J. R. Leebrick, H. E. Ramsden, *J. Org. Chem.* 23, 935 (1958).