れるが、本報の系については未だその確証はない。もし (Ia), (Ib) のような極限構造が寄与していると考えれば, Xの極性効果, Yの極性および共鳴効果を解釈するのに便利である¹⁹⁾。これはスチレンのように大きな共役系を持つものに限られるが, Yangら²¹⁾によると, トリニトロスチレンとジメチルアミノスチレンの共重合体においても励起状態で電荷移動吸収帯の存在が認められている。メタクリル酸メチルを, コモノマーとして用いる場合に

は, (Ib) の構造しか考え難いが, 更に多くの共重合例を検討してみなくてはならない。

- 19) 井本, 木下, 西垣, *Makromol. Chem.* 投稿中.
- 20) 井本, 二見訳, バグダサリヤン, “ラジカル重合の理論”, (1959) p. 250.
- 21) N. C. Yang, Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5022 (1964).

グルタルアルデヒドの重合様式におよぼす重合温度の影響

(昭和 40 年 5 月 25 日 受理)

横田 健二・鈴木 康史・石井 義郎*

トルエン中 5 mol % のアルミニウム第三ブトキシドを触媒とするグルタルアルデヒドの重合において, 得られるポリマーの単位構造 I, II, III を -60°C ないし $+40^{\circ}\text{C}$ の重合温度範囲について調べた。

ポリマーはこの重合温度範囲でいつも良収率で得られる。ポリマーの各単位構造はグルタルアルデヒドの自然重合体, ポリ-ε-カプロラクトンおよびイソブチルアルデヒドの赤外特性吸収を標準として定量した。 -60°C ないし 0°C では I がおよそ 80% を占めるが, 0°C 以上で I は急激に減少し, その代りに II が増加して主成分となる。III はいつも少ない。ケン化価の測定および 2 N 塩酸による加水分解 (I および III が切断される) もこれと平行した結果を与える。加水分解したポリマーの分別と熱分解の結果は, I と II の構造が同一鎖中にあることを示唆する。

1 緒 言

グルタルアルデヒドはホルミル基を官能基とする二官能性モノマーとしていくつかの重合様式を考えることができる。

環化重合については近年多くの研究者¹⁻⁴⁾ によってほとんど一致した結果が報告された。とくに麻生ら²⁾, Kern ら³⁾ は数多くの類似構造化合物と赤外吸収スペクトル (以下 IR と略す) を比較することによって化学的に構造決定することが難かしいこのポ

リマーの主構造がポリシクロアセタール (I) であることを確立した。

一方, 二つのホルミル基はアルミニウムアルコキシドを触媒とするいわゆる Tischenko 反応によって一つのエステル基に縮合する。ジアルデヒドの Tischenko 重合も近年いくつかの報告がある⁵⁻⁹⁾。グルタルアルデヒドの Tischenko 重合は先に報告したが⁶⁾, このときポリエステル (II) のほかに I が混在することを述べた。

本研究ではアルミニウム第三ブトキシドを触媒とするグルタルアルデヒドの重合において環化重合と Tischenko 重合の起こる

* Kenji YOKOTA, Yasushi SUZUKI, Yoshio ISHII 名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋市千種区不老町。

- 1) C. G. Overberger, S. Ishida, H. Ringsdorf, *J. Polymer Sci.* 62, S 1 (1962).
- 2) C. Aso, Y. Aito, *Makromol. Chem.* 58, 195 (1962).
- 3) K. Meyersen, R. C. Schulz, W. Kern, *ibid.* 58, 204 (1962).
- 4) W. W. Moyer, Jr., D. A. Grev, *Polymer Letters* 1, 29 (1963).

- 5) Y. V. Mitin, Y. N. Sazanov, G. P. Vlasov, M. M. Koton, *Vysokomol. Soedin.* 2, 716 (1960).
- 6) 横田, 伊藤, 石井, 工化 66, 98 (1963).
- 7) W. Sweeny, *J. Applied Polymer Sci.* 1, 1983 (1963).
- 8) J. N. Koral, E. M. Smolin, *J. Polymer Sci. A-1*, 2931 (1963).
- 9) 横田, 中村, 石井, 工化 68, 690 (1965).

割合が重合温度によっていかに変わるかを定量的に検討した。

グルタルアルデヒドの重合様式には、その他片方のホルミル基のみがカルボニル開環重合してペンダントポリマー (III) をつくる場合²⁾、アルドール縮合によってポリマーをつくる場合³⁾、ペンダントポリマーの遊離のホルミル基がさらに反応して架橋する場合などが考えられるが、ここでは I, II, III の単位構造のみより成るとして扱った。

2 実験

2.1 モノマー

モノマーのグルタルアルデヒドは UCC 社製 25% 水溶液から単離した。すなわち窒素気流下に減圧精留して大部分の水を除いたのち、トルエンを加え共沸によって水分を除き、そして精留して単離した。bp 60~63°C/3 mmHg。単離したモノマーはトルエン溶液として水素化カルシウムを加えて保存し、使用直前に再び減圧精留して用いた。かように注意して精製してもモノマーは数日放置すると固化し、IR に 3400 cm⁻¹ の吸収が残り水分の影響が考えられる。さらに長期の保存によりこの 3400 cm⁻¹ の吸収強度は増大する。3 に述べるようにモノマーの 3400 cm⁻¹ の吸収が強いほどポリマーの I は増加するので重合温度の影響を調べる一連の実験は同一のバッチのモノマーを短時間で使用した。

2.2 重合

2.1 にて単離した精製モノマーを窒素気流下に直接重合フラスコまたはアンブリに減圧蒸留して仕込み、溶媒のトルエンを加え重合温度に予冷し、同じく予冷したアルミニウム第三ブトキシドのトルエン溶液を加え、重合浴中でよくふりまぜて反応させた。内容物は約 15 分で固化するが 2 時間を重合時間とした。反応熱による多少の温度上昇を測定し重合温度とした。±4°C。このうち内容物をベンゼンで洗いだし 5 倍容の石油エーテルでポリマーを沈殿させ、減圧乾燥した。かようにして得たポリマーはベンゼン、クロロホルムなどに、一部不溶で膨潤する白色粉末であり、IR は自然重合体 ((I) と少量の (III) よりなる²⁾) とポリ-ε-カプロラクトン※1 ((II) 型) を重ね合わせた形である。

2.3 ポリマー組成の定量

IR によってポリマーの単位構造 I, II, III を定量した。すなわち、I は遊離のホルミル基含量を補正した自然重合体の 860 cm⁻¹ のテトラヒドロピラン環の吸収^{2,3)} により、II はポリ-ε-カプロラクトンの 1730 cm⁻¹ のエステルカルボニルの ν_{C=O} により、III は、イソブチルアルデヒドの 2720 cm⁻¹ のホルミル基の

ν_{C-H} によってあらかじめ検量線を作成し、Beer-Lambert 則の十分成立する条件で測定した試料ポリマーの各吸収を比較し定量した。IR については 2.2 のポリマーは不溶性なので臭化カリウム錠剤法で、2.4 の加水分解ポリマーはクロロホルム溶液法で測定した。1730 cm⁻¹ の吸収ではエステル基とホルミル基の両方が定量されるので、臭化カリウム錠剤法による加水分解前のポリマーでは II は III を補正して表わすことができない。もっとも 3 で述べるように III は II に比べてずっと少ない。

ポリマーをルツボで恒量となるまで強熱し、灰分(アルミナ)を求め、元の触媒アルミニウム第三ブトキシドに換算して表わした。

このようにポリマー組成の定量にはいくつかの仮定があり、また臭化カリウム錠剤法は多少のばらつきがあって各成分の和は必ずしも 100% とならないが相対的な今の比較には十分であろう。

2.4 ポリマーの加水分解

2.2 による不溶性ポリマーからアルミニウム分を除いて可溶性のポリマーを得るため、またアセタールである I を分解し、I または II の量の尺度とするため加水分解を行なった。すなわちポリマー 1 g をベンゼン 30 ml および 2 N 塩酸 30 ml と 5 時間連続してふりまぜた。これを遠心分離するとベンゼン層と水層に分れ、その間に少量の白色粘性性固体が残る。ベンゼン層から石油エーテルによってポリマーを沈殿させ、これを加水分解ポリマーと名づけた。別に *n*-酪酸-*n*-ブチルをこの条件で処理しガスクロマトグラフで調べるとその量は全く変化しないので、エステル結合が加水分解されることはない。

2.5 ポリマーのケン化価

常法によってポリマーのケン化価を測定し II の理論値で除し百分率で表わした (SV (%))。アセタール結合およびホルミル基が存在するとケン化液は強く褐色に着色し、中和滴定の終点は見わけ難いが IR による II の量と平行した結果を与えた。自然重合体の SV は 50~60% であるので、アセタール結合およびホルミル基はおおむね Cannizzaro 反応をうけるのであろう。

2.6 加水分解ポリマーの分別

加水分解ポリマーのベンゼン溶液に石油エーテルを少量ずつ加え、5 個のフラクションに分別し、各フラクションの II の含量および還元粘度を測定しポリマーの共重合性を検討した。

2.7 ポリマーの熱分解

ポリマーを試験管にとり 110~120°C の油浴に浸して真空ポンプで減圧を保ち、一定時間ごとに重量変化を求めた。

3 結果

重合温度を -60 ないし +40°C に変化させたときのポリマー

※1 名古屋大学工学部合成化学科、山下研究室にて調製したものの (三フッ化ホウ素・エーテル錯合体, 30°C による)。

の収率, SV および組成を表1と図1に示す。無触媒では各温度にて石油エーテルで沈殿するものはないから、各ポリマーは触媒のアルミニウム第三ブトキシドの作用で、生成したものとみられる。収率は80~90%前後で重合温度によって大差ないが、組成は大きな影響を受ける。-60°C ないし 0°C までは、I はおよそ80% であるが 0°C 以上で急激に減少し、その代りにIIが増加する。IIIは定量できないので不明であるが、普通の濃度の IR で 2720 cm^{-1} の吸収は認め難いので、あってもごく僅かでII+IIIはほとんどIIを表わすものと考えられる。SV はIおよびIIIが50%のSV値を示すことを考慮すれば、IRによるIIと平行した結果を与えた。原料モノマーがIRで 3400 cm^{-1} の吸収が強いときは図2のように図1に比べIが多少増加しIIが減少する。アルミ分はほぼ6%で重合温度の影響はない。

ポリマーの収率とIまたはIIの組成の積の対数を重合温度の逆

表1 重合温度の影響*1

重合温度 (°C)	ポリマーの		ポリマー組成 (wt%)			
	収率 (%)	SV (%)	I	II (+III)	$\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	計
40	78.5	90.7	12.4	92.5	6.2	111.1
20	69.6	86.0	27.2	78.3	6.5	112.0
0	83.2	72.0	68.4	19.9	6.2	94.5
-20	88.9	64.0	87.3	15.8	6.8	109.9
-40	93.4	63.0	76.5	17.6	6.2	100.3
-60	92.8	65.5	70.7	16.0	6.8	93.5

*1 モノマー 10 ml, トルエン 90 ml, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 5 mol% (12.6 wt%)。

図1 重合温度の影響

記号は図1から図6まで同じ x: 収率, □: SV, ●: I
○: II, ●: III, △: アルミニウム第三ブトキシド, ■: η_{sp}/c

図2 モノマーの 3400 cm^{-1} の吸収が強いときの結果

数に対してプロットすると図3のようになる。環化重合と Tischenko 重合はモノマー次数が多異なるからこのプロットの勾配はそのまま活性化エネルギーを表わすものでないが、0°C 付近にはっきりした屈曲点を示し主な重合機構がこの温度で急に変化することが明らかである。

表1のポリマーから得た加水分解ポリマーの収率, 還元粘度, SV および組成を表2, 図4, 5に示す。加水分解ポリマーはやはり白色粉末であるが、ベンゼン, クロロホルムなどに可溶であ

図3 重合温度の逆数とポリマーの収率×組成の関係

図4 加水分解ポリマーの収率と還元粘度

図5 加水分解ポリマーの SV と組成

表 2 加水分解結果

重合温度 (°C)	加水分解 収率 (%)	ポリマーの		ポリマー組成 (wt%)					計
		η_{sp}/c^{*1}	SV (%)	I	II	III	Al(OC ₄ H ₉) ₃		
40	68.9	0.080	94.7	3.4	96.1	2.6	0.0		100.8
20	58.8	0.078	94.6	9.3	83.5	5.1	"		97.9
0	28.9	0.081	90.7	17.0	72.7	7.3	"		97.0
-20	17.1	0.081	91.0	22.3	71.0	6.7	"		100.0
-40	16.3	0.085	91.9	13.3	54.0	6.5	"		73.8
-60	16.4	0.085	93.7	9.9	72.9	2.6	"		85.4

*1 30°C, ベンゼン中 0.4 g/100 ml (dl/g)

る。収率は元のポリマー中の II と同様、0°C 以上で急増するが還元粘度はほぼ一定で 0.08 と小さい。組成は総体に I が減少し II が増加しており、期待のように加水分解によってアセタール結合が切断されたことを示す。III の重合温度による差は小さく 2~7% である。アルミ分は天秤の誤差内で 0 である。

表 3 加水分解ポリマー*1の分別

フラクション 番号	フラクション 重量率 (%)	(II) (wt%)	η_{sp}/c (dl/g)
1	8.6	71.9	0.30
2	36.7	84.7	0.23
3	23.7	87.7	0.19
4	16.6	88.6	0.15
5	14.4	82.8	0.11

*1 元のポリマーは -78°C で調製, 2 時間加水分解したもの。

図 6 加水分解ポリマーの分別

図 7 ポリマーの熱分解*

* 110~120°C, 3 mmHg

◎: 自然重合体 ○: 表 2 の 0°C の加水分解ポリマー

○: ◎のポリマー中の (I)+(III) に換算した値

加水分解ポリマーの分別結果を表 3, 図 6 に示す。フラクションによる II の割合の変化は小さいが、還元粘度は 3 倍変化していることはこのポリマーが I と II のホモポリマー混合物でなく両構造が同一鎖中に存在することを示唆する。熱分解の実験 (図 7) も共重合性を支持する。

4 考 察

これまでの Tischenko 重合の研究^{9,10)} によって次のことがわかった。(1) ジアルデヒド (テレフタルアルデヒド) モノマーの二つのホルミル基は Tischenko 反応において独立に酸化または還元を受け、エステル結合のカルボキシル成分またはオキシメチル基になる。(2) アルミニウムアルコキシド以外にリチウムのアルコキシドやグリニャール試薬も触媒活性を有する。(3) 触媒アルミニウムアルコキシドのアルコール成分がポリマー鎖中 (おそらく末端エステル基) に入る。(4) 末端基に水酸基が存在し (3) のアルコール成分とともにポリマーの主なる末端基を構成する。(5) (テレフタルアルデヒド) とエチレンオキシドは共重合する。以上は Tischenko 重合にアルコキシド型活性末端ないし配位アニオン機構を仮定すると都合がよい。

アルミニウムアルコキシドによるポリアセタールの生成は配位アニオン機構によって説明されている¹⁰⁾。したがってつぎのような重合機構を今のグルタルアルデヒドの多様性重合に対して仮定したい。つまり (I) の生成は分子内分子間のアルコキシド移動の繰り返し (2) であり, (II) の生成はアルコキシド移動とハイドライド移動の交互繰り返し (3) である。(2) 式の分子内分子間の代りに, 分子間分子間のアルコキシド移動がおけると (III) が生成する (4)。もっとも (III) は遊離のホルミル基として定量したから (I) が部分的加水分解をうけた (5) もはいる。

しかし加水分解前後のポリマーの普通の濃度 (臭化カリウム錠剤法) での IR では同じ程度に 2720 cm⁻¹ のホルミル基の吸収

10) 三枝, “新しい高分子合成化学”, 化学増刊 13, 化学同人 (1964) p. 145.

を認め難いから、加水分解前の (Ⅲ) が加水分解後に定量された 2~7% より多いことはないであろう。すなわち重合の主様式は I と II である。

加水分解ポリマーの分別と熱分解の結果から I と II が同一鎖中にあると考えるとそのつなぎ目が問題となる。これは (6), (7) のように書くことができる。(6) のエステル活性末端は触媒と同じアルコキシド型であるから理解できるが (7) ではヘミアセタールアルコキシドが Tischenko 反応に対して活性であると仮

定しなければならない。もっとも山下ら¹¹⁾は酸化ホウ素によるポリプロピレンオキシドの末端エステル基の生成に、山崎ら¹²⁾はアルデヒド共存重合におけるポリオキシメチレンの末端保護化に同様な活性種を仮定した。

グルタルアルデヒドがまず分子内 Tischenko 反応によって δ -バレロラクトンとなり、このものの開環重合によって II を与える機構も考えられる。事実 δ -バレロラクトンは本実験の重合条件でポリマーを与えた (40°C にて 62%, -60°C にて 16% の収率)。この機構と (3) の区別にはポリマーのアルカリ性加水分解生成物の検討が必要であるが (δ -バレロラクトンの開環重合によるときは δ -オキシカプロン酸が得られる)。テレフタルアルデヒドポリマー⁹⁾の場合と違ってグルタルアルデヒドポリマーの場合には加水分解生成物がすべて易溶性なので定量的検討は困難であった。

(1965 年 4 月, 第 18 回, 日本化学会 18 年会講演)

11) 山下, 宮川, 第 11 回高分子討論会 (1962)。

12) 山崎, 高橋, 第 12 回高分子討論会 (1963)。

1, 2-ジメトキシエチレンのラジカル共重合性†

(昭和 40 年 6 月 5 日 受理)

岩月 章治・井口 昌次・山下 雄也*

1, 2-ジメトキシエチレン (DME) を Baganz の方法でグリオキザールから合成した。DME は単独ラジカル重合しないが無水マレイン酸、アクリル酸メチル (MA) およびアクリロニトリル (AN) などの Acceptor 型のモノマーとラジカル共重合する。

DME-MA および DME-AN のラジカル共重合の共重合反応性はつぎの通りである。

$$\begin{array}{ll}
 \text{DME-MA} & r_1(\text{MA}) = 4.8 \pm 0.4 \quad r_2(\text{DME}) = 0.02 \pm 0.02 \\
 \text{DME-AN} & r_1(\text{AN}) = 0.65 \pm 0.05 \quad r_2(\text{DME}) = 0.01 \pm 0.01
 \end{array}$$

これらの値から DME の Q, e 値はそれぞれ 0.04, -1.1 が大体妥当な値として計算された。また DME-MMA 共重合では MMA の単独重合体のみが得られた。

1 緒 言

ラジカル交互共重合が Donor 型モノマーと Acceptor 型モノマーの組合せで起きていることはよく知られている。Donor 型モノマーとして著者らはすでに κ -ジオキセン (PD) に注目し、そのラジカル共重合性²⁾ および無水マレイン酸 (MAnh) とのラジカル交互共重合^{3,4,5)} について検討してきた。PD と構造が類似し

ている 1, 2-ジメトキシエチレン (DME) の重合性およびラジカル共重合については二, 三の特許^{6,7)} に記載されているのみでまだ定量的な取扱いはなされていない。また DME は環状であるが単に鎖状になっている PD との反応性の比較も興味深い。したがって本研究においては DME とアクリル酸メチル (MA), アクリロニトリル (AN) およびメタクリル酸メチル (MMA) と 3 種の組合わせのラジカル共重合を行なってそれぞれの共重合反応性を求め、かつそれらの値から DME の Alfrey, Price の Q, e 値を算出したので報告する。

なお, DME と MAnh はラジカル交互共重合し, かつモノマー状態で電荷移動錯合体を形成するが, これについては統報にて報告する。

† 本研究を「電荷移動型分子錯合体と重合に関する研究 (第 7 報)」とする。

* Shouji IWATSUKI, Shouji IGUCHI, Yuya YAMASHITA
名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋市千種区不老町。

1) 岩月, 山下, 工化 68, 1967 (1965)。

2) 岩月, 井口, 山下, 工化 67, 1464 (1964)。

3) 岩月, 田中, 山下, 工化 67, 1467 (1964)。

4) 岩月, 山下, 工化 68, 1138 (1965)。

5) 岩月, 山下, 工化 68, 1963 (1965)。

6) W. F. Gresham, U. S. P. 2, 479, 068 (Aug. 16, 1949) および U. S. P. 2, 526, 743 (Oct. 24, 1950)。

7) M. A. Naylor, U. S. P. 2, 760, 954 (Aug. 28, 1956)。