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).

2 実 験

2.1 DME の合成

DME は Baganz の方法^{8,9)}にしたがってつぎの2段階にて合成した。

第1段階は 1,2-ジクロール-1,2-ジメトキシエタン (I) の合成である。原料のグリオキザールとしては市販の 40% 水溶液を蒸留および減圧乾燥によってできるだけ水分を除いた粉末状にしたポリグリオキザールを使用した。この場合乾燥の条件によってメタノール不溶物が多量に生成するため減圧乾燥時の加熱は 40°C 以下で行なった。還流冷却器, カキマゼ器, 滴下漏斗および温度計を付けた 1 l の四つ口フラスコに, 上述のポリグリオキザール 120 g と精製したメタノール 128 g を加えて溶解させる。ついでクロロホルム 300 ml を加える。氷浴で冷却し内部温度を 10°C 以下に保って, 滴下漏斗から塩化チオニル 100 g を滴下する。ここで浴温を上げ内部温度を 30°C 前後にして, さらに塩化チオニル 400 g を滴下する。滴下後2時間そのまま反応を続けた。クロロホルム, および未反応の塩化チオニルを留去後, 減圧蒸留にて bp 75.5°C/36 mmHg の留分 (I) を収率 50% で得た (Cl 分析値 43.1%, 計算値 44.6%)。

第2段階は I の脱塩素による DME (II) の合成である。還流冷却器, カキマゼ器, 滴下漏斗および温度計を付けた 1 l の四つ口フラスコにマグネシウム 21 g と脱水精製したテトラヒドロフラン (THF) 200 ml を入れる。さらに Mg の反応促進剤として 1,2-ジブromエタン 0.1 ml を添加した。滴下漏斗に I の 136 g を THF 400 ml に溶解して入れる。内部温度が 40°C に保持されるように浴温を調節しながら滴下漏斗から I を滴下する。全量滴下後さらに1時間反応を続けた。つぎに 200 ml のエーテルで希釈した後, 塩化アンモニウム 150 g を水 600 ml に溶かした溶液を加えて加水分解させた。反応物が二層に分離するのでエーテル相を取り, これを無水ボウ硝にて一夜脱水した。得られた黄緑色のエーテル溶液はさらに減圧蒸留すると無色の溶液となる (浴温 50°C 以下で蒸留し, ドライアイスメタノールトラップで留出物を捕捉した)。この無色の溶液を固型のカセイカリで脱水した後精留した (30 cm 長のウィドマー精留塔を使用)。90~95°C の留分 (II) を収率 46% で得た。この留分をさらに水素化カルシウム存在下で8時間還流した後, bp 90~95°C の留分 (II_a) と bp 95~100°C の留分 (II_b) に分けた。この留分についてビニルエーテルの二重結合量の測定法による二重結合量の分析¹⁰⁾と四塩化炭素溶液で NMR の吸収^{※1}から *cis* および *trans* の幾何異性体の含有量の測定を行なった。

II_a^{※2} 二重結合 88.3% *cis* 23%, *trans* 77%

II_b 二重結合 91.4% *cis* 61%, *trans* 39%

なおガスクロマトグラフ分析から DME 以外の成分は THF であることがわかった。分留することが困難なため一応つぎの共重合実験にはこのまま使用した。

2.2 その他のビニルモノマーおよび試薬

MA (bp 80~81°C), AN (bp 77°C), MMA (bp 44°C/108 mmHg) は市販品を精留し, 上記の留分をとってただちに使用した。アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は市販品をメタノールで再結晶したものを使用した。

2.3 共重合方法

モノマーの比重から計算される所要量のモノマーをメスピベットでアンプルにとり, 秤量してモノマー量を求めた。第一, 第二のモノマーを正確に秤取後, ドライアイス-メタノール浴で冷却して AIBN を 0.1 wt% 入れてから窒素置換後アンプルを溶封した。

重合は 60°C の油浴中で静置して行なった。重合率が 10% 以下になるように重合時間に注意した。アンプルを取り出して開封後ただちに 0.1% ヒドロキノン-メタノール溶液を少量加えて重合を停止させ, ついで大量の石油エーテル中に投入して共重合体を沈殿させた。沈殿は石油エーテルでくり返し洗浄した後, 恒量になるまで減圧乾燥した。

2.4 共重合体の組成の測定

DME-MA および DME-MMA の共重合体は赤外吸収スペクトル法¹¹⁾により組成を測定した。

MA および MMA の単独重合体をそれぞれ種々の所要濃度になるようにクロロホルムに溶解し, IR にかける 1720 cm⁻¹ の吸収を求め, 重合体中のカルボキシル基の濃度と吸光度との関係を示す検量曲線を求めた。図1に MA の重合体で求めた検量曲線を

図1 ポリアクリル酸メチルのカルボキシル基の検量曲線 (IR)
溶媒: クロロホルム 1720 cm⁻¹ の吸収 0.1 mm KCl セル使用

※2 本研究に使用したモノマーはこの留分である。

11) 久保内, “高分子実験学講座 10 巻, 重合と解重合反応”, 共立出版 (1958) p. 128.

8) H. Baganz, L. Domaschke, *Chem. Ber.* 91, 2405 (1958).

9) H. Baganz, K. Praefcke, J. Rost, *ibid.* 96, 2657 (1963).

10) 長沢, “高分子実験学講座 9 巻, 単量体合成法” 共立出版 (1958) p. 88.

※1 メチン水素の τ 値 *cis* 4.8, *trans* 3.7 より求めた。

示す。つぎに共重合体 15 mg をクロロホルム 1 ml に溶解し、 1720 cm^{-1} の吸光度から、カルボキシル基の量を求め、それより MA および MMA の含有量を求めた。

DME-AN 共重合体は窒素含有量をセミマイクロケルダール法¹²⁾によって求め、AN の組成比を算出した。

3 実験結果

3.1 DME と MA の共重合

共重合結果を表 1 に、また共重合組成曲線を図 2 に示す。つぎに示す共重合反応性比は直線交差法により求めた。

表 1 DME-MA ラジカル共重合の結果

実験 番号	仕 込 量			重合 時間 (min)	重合 率 (%)	共重合体組成 ^{*1} MA (mol%)	η_{sp}/c^{*2}
	MA (g)	DME (g)	MA (mol%)				
MD-2	0.542	1.246	40.0	15	2.8	79.9	1.00
-3	0.298	1.214	19.7	21	5.4	65.7	0.78
-4	0.299	1.650	15.6	23	3.6	62.3	0.78
-5	0.184	1.647	10.2	30	3.8	55.6	0.64

*1 $>\text{C}=\text{O}$ 基の 1720 cm^{-1} の吸収より測定

*2 オストワルド粘度計 30℃, 溶媒 DMF, 濃度 0.1 g/100 ml

図 2 DME-MA ラジカル共重合組成曲線

実数は $r_1(\text{MA})=4.8$ $r_2(\text{DME})=0.02$ の理論曲線

$$r_1(\text{MA})=4.8 \pm 0.4 \quad r_2(\text{DME})=0.02 \pm 0.02$$

MA の Q, e 値¹³⁾をそれぞれ 0.42, 0.60 として DME の Q, e 値を計算すると $Q=0.08$, $e=-1.1$ となる。

3.2 DME と AN の共重合

共重合結果を表 2 に、また共重合組成曲線を図 3 に示す。曲線合致法と直線交差法により、共重合反応性比を求めた値をつぎに示す。

表 2 DME-AN ラジカル共重合の結果

実験 番号	仕 込 量			重合 時間 (hr)	重合 率 (%)	共重合体組成 [*] AN (mol%)
	AN (g)	DME (g)	AN (mol%)			
AD-1	1.044	0.424	80.4	0.94	3.5	77.1
-2	0.799	1.186	52.8	1.5	2.2	62.1
-3	0.504	1.256	40.0	1.6	4.1	61.7
-4	0.510	2.095	28.8	1.7	3.3	59.2
-5	0.340	2.060	21.6	1.8	3.2	55.4
-6	0.201	1.600	17.6	1.8	3.6	53.0

* セミマイクロケルダール法による窒素分析より求めた。

図 3 DME-AN ラジカル共重合組成曲線

実数は $r_1(\text{AN})=0.65$ $r_2(\text{DME})=0.01$ の理論曲線

$$r_1(\text{AN})=0.65 \pm 0.05 \quad r_2(\text{DME})=0.01 \pm 0.01$$

AN の Q, e 値¹³⁾をそれぞれ 0.60, 1.20 として DME の Q, e 値を計算すると $Q=0.06$, $e=-1.1$ となる。

3.3 DME と MMA の共重合

共重合結果を表 3 に示す。表 3 の結果は DME と MMA がほとんどラジカル共重合しないことを示している。さらに表 3' に再実験の結果を示す。IR の吸光度で比較されるが、得られた重合体はいずれもポリメタクリル酸メチルであることがわかった。

表 3 DME-MMA ラジカル共重合の結果

実験番号	仕 込 量			重合 時間 (min)	重合 率 (%)	共重合体組成 [*] MMA (mol%)
	MMA (g)	DME (g)	MMA (mol%)			
MMD-1	0.954	0.828	50.4	12	1.7	100
-2	0.612	1.219	30.9	20	1.3	100
-3	0.371	1.222	21.2	26	1.2	97
-4	0.350	1.600	16.5	30	1.2	86
-5	0.224	1.670	10.6	40	0.87	97
-6	0.115	1.652	5.78	50	0.53	94

* $>\text{C}=\text{O}$ 基の 1720 cm^{-1} の吸収より測定。

表 3' DME-MMA ラジカル共重合再実験の結果

実験番号	仕 込 量			重合 時間 (min)	重合 率 (%)	共重合体 1 mg 当りの 吸光度*
	MMA (g)	DME (g)	MMA (mol%)			
MMD-7	1.154	0.418	75.5	14	1.6	4.0×10^{-2}
-8	0.944	0.801	50.9	20	1.9	4.3 "
-9	0.645	1.221	31.8	70	4.1	4.1 "
-10	0.337	1.232	19.4	72	2.4	4.1 "
-11	0.338	1.619	15.5	120	3.2	4.1 "
-12	0.233	1.634	11.2	122	2.2	4.1 "

* $>\text{C}=\text{O}$ の 1720 cm^{-1} の吸光度, ポリメタクリル酸メチルの吸光度は 4.1×10^{-2} である。

4 考 察

DME と MA, AN および MMA の共重合実験から、MA と AN は共重合体を与えるが、MMA は共重合体を与えないで、MMA の単独重合体のみを与えることがわかった。この MMA 単独重合体の立体規則性を NMR により測定すると MMA の通常のラジカル開始剤によって得られる重合体の立体規則性とほとんど同一である。したがって DME は単なる溶媒として関与していると考えられる。ラジカル共重合において MA 等では共重合体を与えるが MMA とでは共重合体を与えず MMA の単独重合

12) 落合, 津田, 阪本, “有機定量分析法 (微量篇)” 南山堂 (1956) p. 108.

13) L.J. Young, *J. Polymer Sci.* 54, 411 (1961).

体のみが生成するモノマーとして、1,1-ジフェニルエチレン¹⁴⁾がある。この場合も DME の場合と同様、得られる MMA の単独重合体の立体規則性の特異性は認められない¹⁵⁾。このジフェニルエチレンと MMA の共重合性の欠けている原因として MMA が MA 等に比して

1,1 二置換体で立体障害の大きいことで説明されている¹⁴⁾。DME の場合も同様な原因と考えられる。さらにこの場合にはほとんど構造が類似している PD が MMA と共重合体を与えていることから MMA のモノマーにも原因が考えられる。その原因として主に立体障害が考えられる。厳密には DME の *cis* 体、*trans* 体と分離してその個々についての反応性で比較する必要があるが定性的に考えると、鎖状と環状の差が大きい原因とみられる。

DME のメトキシ基のメチル基とエーテル酸素の結合はかなりの自由回転が考えられることから、メチル基が PD のメチレン基に比べて立体的に生長末端ラジカルとエチレンの π 電子軌道の重なりを妨害すると考えられる。さらにビニルエーテルと MMA は共重合することからして 2 の位置のメトキシ基、または 2 個存在するメトキシ基が大きい障害となっていると考えられる。PD では環状になっているためメチレン基は固定されていて自由な運動が禁止されているため障害が小さいとみられる。

14) 鶴田, 近西, 工化 67, 1638 (1964)。

15) 伊藤, 山下, 未発表データ。

表 4 DME および PD の共重合パラメーター

M ₂	M ₁	DME		PD			
		MA	AN	EA	MA	MMA	AN
r_1		4.8±0.4	0.65±0.05	38.0±2	23±2	15.9±1.3	5.7±0.5
r_2		0.02±0.02	0.01±0.01	0.004±0.006	0.001±0.05	0.018±0.005	0±0.3
M ₁ の Q		0.42	0.60	0.52	0.42	0.74	0.60
" e		0.60	1.20	0.22	0.6	0.4	0.12
M ₂ の Q		0.02	0.06	0.0096	0.0062	0.031	0.0046
" e		-1.1	-1.1	-1.4	-1.4	-0.80	-1.4

DME および PD の現在までに求めたラジカル共重合パラメーターを一括して表 4 に示す。DME の Q, e 値は MA, AN との共重合から算出されるが r_2 (DME) がいずれの場合もほぼ 0 に近い値のためかなりの誤差を持っていると考えられるが、e 値は MA, AN との共重合の場合から PD とほぼ等しい -1.1 の値を与えることからこの値が妥当な値と考えられる。Q 値は相手モノマーで少し異なる値を与えるが PD に比してほぼ 1 桁ほど大きい値 (0.04 平均) となっている。このことは DME の鎖状構造と PD と環状構造の差にあるものとみられる。したがって DME が PD に比して MA, AN との共重合性がよくなっている原因は Q 値の大きいこと、すなわち共鳴安定性の大きいことからきていると考えられる。いずれにしても DME のような Donor 型モノマーに対して共重合性の良いモノマーは Acceptor としての能力の大きいモノマーであることは表 4 から明瞭である。

ここで使用した DME が, *trans* 体, *cis* 体の混合物であるため全体としての反応性を求めたに過ぎないが、個々の異性体については今後検討する予定である。

(第 14 回高分子年次大会 (1965 年 5 月, 東京) 講演)

環状ホルマールのカチオン共重合

(昭和 40 年 5 月 4 日 受理)

岡田 鉦彦・岩月 章治・山下 雄也*

環状ホルマール類のカチオン共重合反応性を調べる目的で、4-クロルメチル-1,3-ジオキサランを M₁ モノマーとし、4-メチル-1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキサラン、テトラメチレンホルマールおよび 1,3,6-トリオキサセンを M₂ モノマーとするカチオン共重合を、三フッ化ホウ素エチルエーテル錯合体を触媒として 0°C で行なった。それぞれの共重合反応で得られたモノマー反応性比の逆数 $1/r_1$ と、環状ホルマールの塩基性度の間にはかなりよい相関関係が認められ、環状ホルマールの塩基性度が、そのカチオン共重合反応性を大きく支配していることが確かめられた。さらに、4-メチル-1,3-ジオキサランや 4-クロルメチル-1,3-ジオキサランのように、熱力学的に環状物質として安定で比較的単独重合しにくいモノマーでは、その共重合反応性は塩基性度から予想されるよりも小さくなることが認められた。

1 緒 言

近年エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどの 3 員環エーテルをはじめ、3,3-ビスクロルメチルオキシセタン、テトラヒドロフランなどの環状エーテルの重合が、かなり詳しく検討されて、数多くの有益な知見が蓄積されてきている。またこれら環状エーテルのカチオン共重合も多くの系で調べられ、いくつかの興味ある事実が見出されている。著者らはこれら環状エーテルのカチオ

ン共重合の支配的因子が何であるかを知るために、種々の環状エーテルの塩基性度を測定し、これまでに報告された環状エーテルのカチオン共重合におけるモノマー反応性比との関係を調べた結果、環状エーテルの塩基性度が環状エーテルのカチオン共重合反応性を支配する重要な因子になっていることを明らかにした¹⁾。

本研究は、いままでほとんど研究例のないいくつかの環状ホルマールについて、そのカチオン共重合性を調べ、モノマーの塩基性度および開環の容易さとの関係について検討した。すなわち、環状ホルマールとして、4-クロルメチル-1,3-ジオキサラン (4

* Masahiko OKADA, Shouji IWATSUKI, 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, 滝川, 岡田, 山下, 石井, 工化 67, 1236 (1964)。