ポリ(塩化ビニリデン-塩化ビニル)共重合フィルムと二、三のアミンとの反応^{*1,2}

(昭和 43 年 2 月 5 日 受理)

仲 川 勤^{*3}

光しゃへい性透明カッ色フィルムを得るため、またアンモニア水に対してやや活性な重合体であるポリ(塩化ビニリデン-塩化ビニル)共重合フィルムの着色についての知見を得るため、(A)アニリン、*N*-メチルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン ($pK_a = 4.2 \sim 4.3$)、(B)シクロヘキシルアミン、*n*-ブチルアミン ($pK_a = 10.6 \sim 10.7$) と不均一反応を行なった。*n*-ブチルアミン、シクロヘキシルアミンとの反応でカッ色に着色したフィルムは橋かけを生じたが、重合体に結合した窒素含有基はほとんど認められなかった。しかし、アニリン、*N*-メチルアミンとの反応で着色したフィルムには重合体に結合している窒素含有基があるが、橋かけ、分子切断は生じなかった。反応後のフィルムの着色は、 β -カロチンの溶液のカッ色と類似しているが、赤外・可視吸収スペクトルはいちじるしく異なった。さらに、アニリン、*N*-メチルアニリンとの反応物の紫外吸収スペクトルは $317 m\mu$ に極大吸収を示し、この吸収が可視域にかけて徐々に低下しているだけで、他に特性吸収を持たないことから、着色の原因は、 β -カロチンのような長鎖の共役二重結合にもとづくものではないことを推論した。

1 緒 言

さきに著者はポリ(塩化ビニリデン-塩化ビニル)共重合体(以下 $PVCl_2$ と略記)はアンモニアに対してかなり反応性のある重合体で、ポリ塩化ビニル(以下 PVC と略記)がまったく反応を示さない反応条件で、容易に反応し、フィルム状態で反応を行なった場合、透明性、光沢をそこなわないまま、カッ色に着色したフィルムを得ることができ¹⁾、この反応は紫外線前照射により促進されることを報告した²⁾。そこで、さらに塩基度を異にする二、三のアミンを用い、不均一系における反応を検討することにした。これまで、ハロゲン含有高分子とアミン、塩基との反応については、PVC とベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド ($150^\circ C$)³⁾、 γ 線照射下におけるアンモニア⁴⁾、ナトリウムアミド(液体アンモニア中)⁵⁾、芳香族アミン類 ($75 \sim 175^\circ C$)⁶⁾、モルホリン ($100^\circ C$)⁷⁾、塩素化 PVC とアニリン⁸⁾、塩素化ポリプロピレンとピリジン ($60 \sim 180^\circ C$)⁹⁾、クロルスルホン化ポリプロピレンとピリジン、アニリン、*n*-ブチルアミン[テトラヒドロフラン(以下 THF と略記)、アセトフェノン中、 $60^\circ C$]¹⁰⁾、クロルスルホン化ポリエチレンとジメチルアミン¹¹⁾、フッ素含有高分子とア

ミン¹²⁻¹⁴⁾、ポリ 3,3'-ビス(クロルメチル)オキサブテンとアミン¹⁵⁾との反応などが報告されている。さらに $PVCl_2$ については Boyer¹⁶⁾の報告の中にモルホリンとの反応が簡単に述べられているが、詳細な報告はないようである。著者は高分子フィルムの化学的改質の一環として、紫外線および可視部短波長領域の光をしゃ断する安定な高分子フィルムを得るために、 $PVCl_2$ フィルムとアミンとの反応を研究し、新しい知見を得ることができたので以下報告する。

2 実 験

2.1 $PVCl_2$ フィルム

前報¹⁾と同じものを用いた。

2.2 アミンとの反応

2.2.1 アニリンおよびその誘導体との反応 アニリン(bp $182 \sim 184^\circ C$)、*N*-メチルアニリン(bp $192 \sim 194^\circ C$)、*N,N*-ジメチルアニリン(bp $190 \sim 192^\circ C$) 20 ml と試料約 0.4 g をガラス管に入れ、上部を窒素置換して後、封管し、 $60^\circ C$ の恒温油槽に入れた。所定の時間反応させた後、フィルムをとりだし、ただちにエーテルで洗浄後、ソックスレーの抽出器で、未反応のアミンを除くために1昼夜抽出した後で、 $65^\circ C$ 約1昼夜真空乾燥した。以下、これらのアミンと反応したフィルムを、それぞれ、 $PVCl_2(A)$ 、 $PVCl_2(NM)$ 、 $PVCl_2(NN)$ と略記する。

2.2.2 *n*-ブチルアミン、シクロヘキシルアミンとの反応 *n*-ブチルアミン(bp $77 \sim 79^\circ C$)、シクロヘキシルアミン(bp $133 \sim 135^\circ C$) を、*n*-ヘキサンの 2.7 モル濃度の溶液とし、この 20 ml と試料約 0.4 g をガラス管に入れ、ドライアイス-メタノールで冷却し、上部を窒素置換して封管し、 $30^\circ C$ の恒温水槽に入れた。所定の時間反応させた後、ただちにドライアイス-メタノールで冷却して反応を停止させ、開封し、石油エーテルで洗浄、さらに3日間石油エーテルで抽出後、真空乾燥した。さらに反応で生じたアミンの塩酸塩を除くため、 $50^\circ C$ の水に1昼夜浸セキした後、

- 12) M. I. Bro, *J. Appl. Polymer Sci.*, 1, 310 (1959).
- 13) K. L. Paciorek, L. C. Mitchell, C. T. Lenk, *J. Polymer Sci.*, 45, 405 (1960).
- 14) J. F. Smith, G. T. Perkins, *J. Appl. Polymer Sci.*, 5, 460 (1961).
- 15) 秋吉三郎, 麻生忠二, 田中 勲, 工化, 63, 541 (1960).
- 16) L. A. Matheson, R. F. Boyer, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 867 (1952).

*1 この報文を「高分子フィルムの化学的改質に関する研究(第3報)」とする。

*2 前報(第2報)、仲川 勤, 工化, 69, 755 (1966).

*3 Tsutomu NAKAGAWA 工業技術院産業工芸試験所: 東京都大田区下丸子4丁目。

1) 仲川 勤, 工化, 69, 750 (1966).

2) 仲川 勤, 工化, 69, 755 (1966).

3) J. E. Campbell, W. H. Rauscher, *J. Polymer Sci.*, 18, 461 (1955).

4) H. Ueda, Z. Kuri, S. Shida, *J. Appl. Polymer Sci.*, 5, 478 (1961); 九里善一郎, 上田 寿, 志田正二, 篠原健一, 工化, 63, 350 (1960).

5) E. Tsuchida, C. Shin, I. Shinohara, S. Kambara, *J. Polymer Sci.*, A, 2, 3347 (1964).

6) Z. Walbober, T. Holly, C. Thurzo, *J. Polymer Sci.*, 53, 177 (1961).

7) 中村義郎, 斉藤 実, 高分子化学, 20, 241 (1963).

8) W. Fuchs, D. Louis, *Makromol. Chem.*, 22, 1 (1957).

9) 大鹿隆男, 工化, 63, 1270 (1960).

10) 竹本喜一, 平井公治, 中尾歳通, 井本 稔, 工化, 66, 1926 (1966).

11) A. Nersasian, D. E. Andersen, *J. Appl. Polymer Sci.*, 4, 74 (1960).

真空乾燥した。以下、これらのアミンと反応させたフィルムをそれぞれ、 $\text{PVC}_2(\text{NB})$ 、 $\text{PVC}_2(\text{CHA})$ と略記する。

2.3 可視、紫外、赤外吸収スペクトル

可視、紫外吸収スペクトルは日立製ベックマン型光電分光光度計、および日立製自記分光光度計 EPS-3 型、赤外吸収スペクトルは、パーキン・エルマー 13 型赤外分光光度計および日立製回折格子赤外分光光度計 EPI-G 2 型を用いた。

2.4 不溶解分含有率、溶液粘度の測定

不溶解分含有率は前報²⁾と同様の方法で行なった。溶液粘度は試料を 60°C のシクロヘキサノンに溶解したのち、 30°C 以下に冷却後、ウペロード懸垂型粘度計を用いて $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$ で測定した。

2.5 元素分析

塩素分析はセミクロカリウス法、窒素分析は島津万能有機元素微量定量分析装置 UM-3 型を用いた。

2.6 β -カロチン

第一化学薬品株式会社製をそのまま用いた。

3 結果と考察

3.1 PVC_2 フィルムのアミンによる着色

PVC_2 フィルムとアミンとの反応は、アミンの塩基度の強さによって著しく異なり、予備実験において、 n -ブチルアミンは室温ではげしく発熱反応し、フィルムの表面は黒カッ色化していく。反応を停止させると、この黒カッ色部分は容易にハク離し、反応速度がアミンのフィルム中への拡散速度より速いことがわかる。シクロヘキシルアミンも類似の反応性を示した。このようなげしい不均一な反応は高分子フィルムの化学的処理の目的には好ましくないため、 $\text{p}K_a$ が $10.6 \sim 10.7$ であるこれらのアミンに対しては n -ヘキサンで希釈して 2.7 モル濃度の溶液として反応させ、反応のはげしさを抑制したが、反応の進行にしたがって、フィルムの光沢が失われることが認められた。一方、 $\text{p}K_a$ が 4.3 付近にあるアニリンおよび N -アルキルアニリンは室温における反応速度が、アミンをそのまま用いてもきわめて遅いので、 60°C で反応させた。反応によって着色したフィルムの可視吸収スペク

図 1 可視吸収スペクトル (I)

0: 反応前, 1: $\text{PVC}_2(\text{A})$ 24 hr, 2: $\text{PVC}_2(\text{A})$ 48 hr, 3: $\text{PVC}_2(\text{NN})$ 48 hr, 4: $\text{PVC}_2(\text{A})$ 72 hr, 5: $\text{PVC}_2(\text{A})$ 96 hr, 6: $\text{PVC}_2(\text{A})$ 120 hr, 7: $\text{PVC}_2(\text{NM})$ 72 hr, 8: β -カロチン, 7.84×10^{-6} mol/l, 9: β -カロチン, 1.57×10^{-6} mol/l.

図 2 可視吸収スペクトル (II)

0: 反応前, 1: $\text{PVC}_2(\text{NB})$ 40 min, 2: $\text{PVC}_2(\text{NB})$ 50 min, 3: $\text{PVC}_2(\text{CHA})$ 180 min, 4: $\text{PVC}_2(\text{NB})$ 70 min
フィルム厚さ: $32 \sim 35 \mu$, 2.7 モル濃度のヘキサン溶液中で反応

図 3 着色速度

—○—: $\text{PVC}_2(\text{NM})$ —×—: $\text{PVC}_2(\text{A})$
—△—: $\text{PVC}_2(\text{NN})$ フィルム厚さ: 32μ

図 4 着色速度と不溶解分含有率

—○—: $\text{PVC}_2(\text{NB})$ 吸光度 —●—: $\text{PVC}_2(\text{NB})$ ゲル含有率
—△—: $\text{PVC}_2(\text{CHA})$ 吸光度 —▲—: $\text{PVC}_2(\text{CHA})$ ゲル含有率
フィルム厚さ: 32μ , 2.7 モル濃度のヘキサン溶液中で反応

トルを図 1, 図 2 に示す。これらの図からこの反応によって生じた PVCl_2 フィルムのカッ色は同型の発色構造による着色といえよう。長い共役二重結果をもったモデル化合物として β -カロチンを用い、この吸収スペクトルを示した。前報^{1,2)}と同様、着色度を表わす尺度として $580 \text{ m}\mu$ の吸光度を用い、その時間的変化を図 3, 図 4 に示した。 $\text{PVCl}_2(\text{A})$, $\text{PVCl}_2(\text{NM})$, $\text{PVCl}_2(\text{NN})$ では反応によってフィルムの厚さが増加したので、反応前の 32μ の厚さに換算した。これらの図から明らかなように、着色の速度は次の順に大きい。

また β -カロチンの吸収スペクトルと比較すると、 β -カロチンでは、THF 溶液中では、 435 , 460 , $486 \text{ m}\mu$ に吸収があるが、着色した PVCl_2 には、前報¹⁾で報告したアンモニア水との反応によって着色した PVCl_2 と同様、特性吸収がない。したがってその発色団は、 β -カロチンのように、一定の共役数の長い $\text{C}=\text{C}$ によるものとは考えられない。

3.2 赤外吸収スペクトル

反応に用いたアミンは、 N,N -ジメチルアニリンの他は、すべて $3300 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 領域に ν_{NH} の顕著な吸収を有する。しかし、これらのアミンと反応後の PVCl_2 は、少量の窒素を含有するがこの領域に吸収がない。着色した PVCl_2 の赤外吸収スペクトルは $1400 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 領域に新しい吸収を示し、その波数および強度はアミンの種類により異なる (図 5, 6)。 $\text{PVCl}_2(\text{NN})$, $\text{PVCl}_2(\text{A})$, $\text{PVCl}_2(\text{NM})$ は 1638 , 1597 , 1550 , 1500 cm^{-1} に鋭い 4 本の吸収を示し、これらの吸収の強さは反応時間とともに増大する。 $\text{PVCl}_2(\text{NB})$, $\text{PVCl}_2(\text{CHA})$ は 1605 , 1595 cm^{-1} にそれ

図 5 $\text{PVCl}_2(\text{NN})$, $\text{PVCl}_2(\text{A})$, $\text{PVCl}_2(\text{NM})$ の赤外吸収スペクトル
0: PVCl_2 , 1: $\text{PVCl}_2(\text{NN})$, 2: $\text{PVCl}_2(\text{A})$, 3: $\text{PVCl}_2(\text{NM})$
反応時間: 72 hr
フィルムの厚さ: $\text{PVCl}_2(\text{NN})$ 57μ , $\text{PVCl}_2(\text{A})$ 40μ , $\text{PVCl}_2(\text{NM})$ 50μ , PVCl_2 32μ

図 6 $\text{PVCl}_2(\text{NB})$, $\text{PVCl}_2(\text{CHA})$ の赤外吸収スペクトル
反応時間 0: 反応前, 1: $\text{PVCl}_2(\text{NB})$ 40 min, 2: $\text{PVCl}_2(\text{CHA})$ 3 hr
3: $\text{PVCl}_2(\text{NB})$ 70 min
フィルム厚さ: $33 \sim 35 \mu$, 2.7 モル濃度のヘキサン溶液中で反応

図 7 β -カロチンの赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤)

ぞれ反応時間とともに増大する吸収を生ずる。長い共役二重結合を有するモデル化合物として用いた、共役二重結合数 11 個の β -カロチンの赤外吸収スペクトル (図 7) は、この領域では、 1620 , 1560 , 1443 cm^{-1} に吸収を示す。また芳香族アミンには芳香族環の共役二重結合の吸収が 1500 , 1600 cm^{-1} 付近にあり、ベンズアルデヒドの赤外吸収スペクトルには $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ に帰属される吸収が 1620 cm^{-1} *⁴にあることを確認しているから、これらを参照すれば、 $\text{PVCl}_2(\text{NN})$, $\text{PVCl}_2(\text{NB})$, $\text{PVCl}_2(\text{CHA})$ と異なり、 $\text{PVCl}_2(\text{A})$, $\text{PVCl}_2(\text{NM})$ には、共役二重結合生成の他に、重合体に結合した芳香族環の存在を推定することができる*^{5,6}。図 5

*⁴ Bellamy¹⁷⁾によれば $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ による吸収は $1660 \sim 1480 \text{ cm}^{-1}$ の領域に生ずる。

*⁵ 低分子にみられる吸収の波数と厳密に一致していないが、二重結合の共役数によって、吸収の波数がシフトすることは知られている。

17) L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules" John Wiley & Sons, Inc., New York (1958) p. 263.

から明らかなように、 1638 cm^{-1} の吸収を除いては、他の吸収の強さは、可視域における着色度と同様に次の順に大きい。

3.3 不溶解分含有率、粘度変化

PVCl₂(NM), PVCl₂(A), PVCl₂(NN) はいずれも THF, シクロヘキサノンに容易に溶解するが, PVCl₂(NB), PVCl₂(CHA) は反応時間とともに不溶解が進行した。前者の場合には, シクロヘキサノン溶液として $[\eta]$ を求めた結果, 反応前の $0.043(\text{l/g})$ に対し, 72 時間反応させた PVCl₂(NM), PVCl₂(A), PVCl₂(NN) の $[\eta]$ はそれぞれ $0.038, 0.037, 0.042(\text{l/g})$ とほとんど変化が認められなかった。後者の場合 THF に溶解しなかった重量百分率を, 不溶解含有率として, 図 3 に着色度変化とともに示した。この不溶解分はいちじるしいカッ色を呈しており, 着色反応とともに橋かけが進んでいることがわかる。PVCl₂(CHA) の不溶解分含有率は一定値に達することが推定されるが, これはこのアミンの置換基が大きいことから, 反応の初期に比較的表面に近い層に生じた橋かけ構造のために, アミンの浸透が妨げられる結果と考えられる。PVCl₂(CHA) の THF に対する不溶解分の赤外吸収スペクトルは, 1546 cm^{-1} に $\nu(\text{C}=\text{O})_n$ に帰属される吸収が残るほか, 1721 cm^{-1} に顕著な吸収が生じたが, これは不溶解分測定の過程に, 酸化によって生じたカルボニルによるものであろう。

3.4 元素分析

表 1 に反応前の PVCl₂, およびアミンと反応後の PVCl₂ フィルムの塩素分析値, 窒素分析値を, 着色度とともに示した。

3.5 アミンの塩基度と反応生成物

以上の結果を総合すると, アミンの塩基度によって, 次の 2 種類の型の反応が, 重合体中に生じていると考えられる。また, アミンの塩基度とは無関係に第一, 第二アミンともに PVCl₂ との反応生成物である着色フィルムに ν_{NH} にもとづく吸収が認められなかった点は, アンモニアとの反応の場合と著しく異なる。

(1) の型の反応はアニリンおよびその誘導体のように $\text{p}K_a$ が $4\sim5$ である塩基度の小さいアミンの場合におこるものであり,

*6 Staudinger⁹⁾ は PVC の塩素化合物としてポリ塩化ビニリデンの構造を推定し, アニリンとの反応で (I) の構造が生じると報告している。

表 1 アミン処理 PVCl₂ フィルムの塩素, 窒素分析値および着色度

反応に用いた アミン	アミンの $\text{p}K_a^{18)}$	反応条件		着色度 ^{b)} $\log I_0/I$ (580 mμ)	元素分析値	
		時間 (hr)	温度 (°C)		Cl% ^{a)}	N%
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$	4.26	96	60	0.38	69.50	0.3%以下
"	"	216	60	—	66.22	0.59
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NHCH}_3$	4.29	72	60	0.55	68.05	0.3%以下
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	4.30	72	60	0.15	70.52	"
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	10.61	0.7 ^{c)}	30	0.30	69.43	"
"	"	0.85 ^{c)}	30	0.32	68.73	"
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$	10.64	3.0 ^{c)}	30	0.38	69.50	"

a) 反応前の Cl% : 71.21%.

b) フィルム厚さ : 32μ に換算.

c) 2.7 モル濃度のヘキサン溶液中で反応.

(2) の型の反応は, 前報で報告したアンモニアをも含めて, $\text{p}K_a$ が $9\sim10$ のアミンの場合におこるものと推定される。塩基度の大きいアミンが二重結合に付加する例としてメタクリル酸メチルに対するジエチルアミン¹⁹⁾およびフッ素樹脂のジアミンによる橋かけ^{18,14)}が報告されている。PVCl₂(NB), PVCl₂(CHA) に

図 8 β -カロチンおよび PVCl₂(A), PVCl₂(NM) の紫外可視吸収スペクトル

1: β -カロチン $7.8 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$, 2~5: PVCl₂(A, NM) 740 mg/l
2: PVCl₂(A) 24 hr 反応, 3: PVCl₂(A) 48 hr 反応
4: PVCl₂(A) 72 hr 反応, 5: PVCl₂(NM) 72 hr 反応

18) 日本化学会編, “実験化学講座, 続 (第 5 巻) 有機化合物の定性確認法 (下)”, 丸善 (1966) p. 1023.

19) P. Bieber, *Compt. Rend.*, 231, 291 (1950).

不溶化がおこることから (Ⅳ) の構造を経てさらに (Ⅴ), (Ⅵ) に進むと考えられる。(Ⅵ) の構造は PVC とベンジルトリメチルヒドロキンドとの反応²¹⁾ で報告されているものと同型の構造である。

これらアミンと反応した着色 PVCl_2 フィルムはみかけ上、 β -カロチンの溶液の色と類似しているが、これまで述べてきたように可視、赤外吸収スペクトルの結果は、いずれも β -カロチンのそれらとは異なり、 β -カロチンのように長い共役数の共役二重結合を有していないように思われる。そこで $\text{PVCl}_2(\text{A})$, $\text{PVCl}_2(\text{NM})$ の THF 溶液の紫外吸収スペクトルを調べた (図 8)。 $\text{PVCl}_2(\text{A})$ では、 λ_{max} が $306 \text{ m}\mu$ から反応時間とともに長波長に少しシフトし、 $316 \text{ m}\mu$ に吸収が生ずる。かなり着色している $\text{PVCl}_2(\text{NM})$ でも $317 \text{ m}\mu$ に吸収があるにすぎない。しかし、この吸収は照射ポリエチレンなどに見い出されているポリエン構造にもとづく吸収のように鋭いものではない²⁰⁾。また、アミンと反応した PVCl_2 に生じた $-(\text{CCl}=\text{CH})_n$ の n が β -カロチンの共役二重結合の数のように大きくなり得ないことは、次の理由によるものであろう。すなわち一種のブロック共重合体と考えられている²¹⁾ PVCl_2 の塩化ビニリデン構造が PVC よりはるかに反応性が大きいから、共役二重結合の成長はポリ塩化ビニリデン部分でおこり、塩化ビニル構造の位置で停止するものと推察できる。 $317 \text{ m}\mu$ の帰

属については、この位置に吸収を有し、その吸収が可視域にまで徐々におちていくような単一の化合物は知られていないので、ただ単に、共役数が小さい $\text{C}=\text{C}$ の吸収によるものとは考えられない^{*7)}。

これら着色した $\text{PVCl}_2(\text{A})$, $\text{PVCl}_2(\text{NM})$ は硝酸による酸化に対して安定であり、 $\text{PVCl}_2(\text{NB})$, $\text{PVCl}_2(\text{CH})$ は、わずかに脱色されるにすぎない。またジイミドによる還元脱色を容易にうけない安定な着色重合体²²⁾で、この点、PVC の着色物や β -カロチンとも異なっている。さらに、この反応後の PVCl_2 フィルムの機械的強度、気体透過性などの性質も、反応前のフィルムと比較して、いちじるしく低下しないことから、これらの着色フィルムは紫外線しゃへい性のある有効な包装材料としての可能性があるといえる。

終りに窒素分析の一部を行なっていただいた三共株式会社品川工場に御礼申し上げます。

*7 Oster ら²²⁾は PVCl_2 に紫外線を照射して得たカッ色フィルムの紫外吸収スペクトルには、 $285 \text{ m}\mu$ の吸収があらわれることを報告し、塩素化された共役二重結合と遊離ラジカルの相互作用で生じたカルボニウムイオンの生成によるものと推論している。

22) G. Oster, G. K. Oster, M. Kryszewski, *J. Polymer Sci.*, 57, 937 (1962).

23) T. Nakagawa, M. Okawara, *J. Polymer Sci.*, Part A. In press.

20) D. M. Bodily, M. Dole, *J. Chem. Phys.*, 45, 1428 (1966).

21) K. Okuda, *J. Polymer Sci.*, A, 2, 1749 (1964).

スルホニウムイリドからポリキシリリデンの合成および関連する二、三の反応^{*1,2)}

(昭和 43 年 4 月 16 日 受理)

神戸 勝^{*3)}・大河原 信^{*4)}

高分子反応により核に $\text{CH}_2^+\text{SMe}_2\text{X}^-$ 基をもつポリスチレンを合成し、その塩基およびベンズアルデヒドとの反応によりスチレンオキシドを合成することを試みたが成功しなかった。低分子モデル化合物の反応を検討することによりその原因を考察した。その途中で、 p -キシリレン-ビス(ジメチルスルホニウム)テトラフロボレートの水酸化ナトリウムの水溶液で加熱すると好収率でポリ(p -キシリリデン)を主成することを見出した。また o -キシリレン-ビス(ジメチルスルホニウム)塩の場合は、対応するポリ(o -キシリリデン)を生成すること、また中間に o -キノンジメタン構造を経ることをアクリロニトリルとの反応生成物から推定した。

1 緒 言

先に著者らは¹⁾ Feely のアルデヒド合成法²⁾を高分子化して式 (I) の反応が好収率で進行することを明らかにし、高分子を支

台とする有機合成法の意義を論じた。

最近谷本ら³⁾は類似の形の反応として、Franzen のエポキシド合成法⁴⁾を高分子し、式 (II) のようにアルデヒドからエポキシドの生成を報告している。これは (1) と塩基の反応で S -イリド (2) をへる反応であり、エポキシドのほか多くの合成法に適用できる可能性を含むものである。しかしこのポリマー (I) の

*1 この報文を「官能性高分子の合成と反応に関する研究 (第 38 報)」とする。

*2 前報 (37 報), 栗栖安彦, 中島紘平, 大河原 信, 工化, 71, 934 (1968).

*3 Masau KANBE 小西六写真工業株式会社: 東京都日野市日野.

*4 Makoto OKAWARA 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山.

1) 大河原 信, 生地由昌, 井本英二, 工化, 65, 1658 (1962).

2) W. Feely, W. L. Lekn, V. Boeckelheide, *J. Org. Chem.*, 22, 1135 (1957).

3) 谷本重夫, 堀川二朗, 小田良平, 工化, 70, 1269 (1967).

4) V. Franzen, H. E. Driesen, *Chem. Ber.*, 96, 1881 (1963).