くなりかつ見掛けの重合活性化エネルギーが低下しているが、それは次のような電子効果^{*3}に起因すると考えられる。

電子供与性置換基の効果により、スズ原子の電子密度が増加し、OR' の酸素原子の電子密度が増し、 $\ominus$ OR' がより EO の C⁺ を攻撃しやすくなるためと考えられ、一方電子吸引性置換基の効果によりスズ原子密度が低下し、スズ原子に配位した EO の炭素原子の電子密度が低下し、 $\ominus$ OR' の攻撃を受けやすくなるためと考えられる (図 11)。

ところで (*p*-ClC₆H₄SnOOH)_n 触媒系の場合には他の触媒系に比して多量のジオキサンの副生が認められたが、これは電子吸引性置換基効果により、スズ原子に配位した EO の炭素原子がよりカチオン性 (電子密度が低下したため) になったため、周囲に介在する EO の酸素原子が、カチオン性炭素原子を攻撃して開環し、生長末端カチオンを生成するカチオン重合機構をよりとりや

すいためと考えられ、四塩化スズ¹⁶⁾、有機アルミニウム触媒系¹⁶⁾に類似した機構が考えられる。

(*o*-CH₃C₆H₄SnOOH)_n 触媒の重合速度定数は、同程度の見掛けの重合活性化エネルギーを持つ (*p*-CH₃C₆H₄SnOOH)_n 触媒に比較して小さいのは、CH₃ 基がオルト位にあるため立体障害となり、EO のスズ原子への配位を妨げ、触媒活性点が減少している (触媒効率が小さい) ためと考えられる。

置換アリール亜スズ酸を加熱処理して得られた化合物を触媒として EO の重合を行なったところ、重合体収率および重合体の分子量の増加が認められたが、本実験の範囲内では、熱処理効果の原因については不明であり、現在さらに詳細に検討を加えている。

終りに、本実験に協力された小波津隆市氏に感謝致します。

β -クロルプロピオンアルデヒドの重合および β -シアノプロピオンアルデヒドとの共重合

(昭和 45 年 5 月 21 日 受理)

住 友 宏^{*1}・東 貴 四 郎^{*2}

β -クロルプロピオンアルデヒド (CIPA) を有機アルミニウム化合物を開始剤として低温で重合させて、ポリクロルエチルオキシメチレンを得た。重合速度は塩化メチレン中でもっとも大きく、トルエン>テトラヒドロフランの順に低下した。ポリマー収量は -90°C 付近で最大で、-45°C 以上の温度では高重合体はほとんど得られなかった。AlEt₃、AlEt₂Cl、AlEtCl₂、AlCl₃ およびそれらの組合せにつき、開始剤の酸強度の影響をしらべた。AlEt₃ と TiCl₄ または TiCl₃ との複合開始剤における Ti/Al 比のポリマー収量およびポリマー構造におよぼす効果も検討した。CIPA と β -シアノプロピオンアルデヒドとの共重合を AlEt₃ を開始剤として行ない、生成物が共重合体であることを確認した。共重合させることによって両ホモポリマーのいずれよりも溶解性に富む共重合体を得ることができる。共重合体組成はつねにモノマー仕込組成にほぼ一致し、ランダムなアゼオトロップ共重合である。また共モノマーを少量添加した組成における共重合が、飽和ポリマー収量または重合速度の最大値を与えるという興味ある現象をみいだした。

1 緒 言

塩素化アルデヒドの線状高重合についてはクロラール¹⁾をはじめとする塩素化アセトアルデヒド²⁾の重合が知られている。著者らの研究室では極性置換基を有するポリオキシメチレンの合成に関する研究を行なっているが、その一つとしてさきに α , β -ジクロルプロピオンアルデヒド (DCPA) の重合を報告した³⁾。今回は DCPA と同じくアクロレインからつくられる β -クロルプロピオンアルデヒド (CIPA) を重合させることにより、新たにポリ β -クロルエチルオキシメチレンを得た。CIPA の合成は古く 1859 年になされているがその重合については環状三量体を与えるという程度しか知られていない⁴⁾。本報では主として有機アルミニウ

ム化合物を開始剤とする CIPA の重合および β -シアノプロピオンアルデヒド (CPA) との共重合を行なった結果について述べる。

2 実 験

2.1 試 薬

β -クロルプロピオンアルデヒド (CIPA) : アクロレイン中に -15~0°C において乾燥塩化水素を通じて理論量の 90 mol % を吸収反応させたのち減圧下で精留し、bp 45.5~46.0°C/26 mmHg の留分 (収率 47%) をとって重合に用いた。

β -シアノプロピオンアルデヒド (CPA) : その調製、精製および重合については既報^{5,6)}のとおりである。

α , β -ジクロルプロピオンアルデヒド (DCPA)³⁾ : アクロレインの四塩化炭素溶液中に乾燥塩素を 0°C において理論量の 1.4 倍モル量通じたのち減圧下で精留し、bp 62°C/31 mmHg の留分をとって重合に用いた。

開始剤 : トリエチルアルミニウム (AlEt₃)、ジエチルアルミニウムクロリド (AlEt₂Cl) およびエチルアルミニウムジクロリド

*1 Hiroshi SUMITOMO 名古屋大学農学部：名古屋市千種区不老町。

*2 Kishiro AZUMA 東亜合成化学工業 (株) 研究所：名古屋市港区船見町。

1) A. Novak, E. Whalley, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1490 (1959).

2) 例えば T. Iwata, G. Wasai, T. Saegusa, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, **77**, 229 (1964).

3) H. Sumitomo, T. Nakagawa, *J. Polym. Sci., Part B*, **7**, 739 (1969).

4) E. H. Huntress, "Organic Chlorine Compounds", John Wiley, N. Y. (1948), p. 725.

5) H. Sumitomo, K. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **4**, 907 (1966).

6) H. Sumitomo, K. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **5**, 2247 (1967).

(AlEtCl₂) は Ethyl Corp. 製品を、三塩化チタン (TiCl₃, α 型) は市販品をそのまま用いた。四塩化チタン (TiCl₄) は 1% 銅粉とともに 4 時間還流してから蒸留した。塩化アルミニウム (AlCl₃) は減圧昇華させて精製した。三フッ化ホウ素エーテレート (BF₃·OEt₂) は窒素気流中で蒸留して用いた。

溶媒：塩化メチレン、トルエンおよびテトラヒドロフラン (THF) はいずれも常法により精製した。

2.2 重合⁵⁻⁷⁾

重合用試験管に所定量の開始剤溶液をいれ、液体窒素で凍結させ、これに冷却したモノマー溶液を加えたのちふたたび凍結させる。この仕込操作は窒素置換された乾燥箱内で行なう。脱気溶封後所定温度に静置し重合させた。最初均一であった反応系は、重合開始とともに不透明なゲル状になる。一定時間後内容物を冷メタノールまたは塩酸酸性冷メタノール中に投入してポリマーを沈殿させ、ろ過、減圧乾燥した。

2.3 ジメチルホルムアミド (DMF) による溶出分別

試料ポリマー 1g に対して DMF 20~50 ml を加え、室温でかきまぜたのち遠心分離する操作を、上澄液にメタノールを加えても白濁を生じなくなるまでくり返したのちろ過し、メタノールで洗って減圧乾燥して DMF 不溶分を、また上澄液を集めて減圧濃縮したものからメタノールで沈殿させて DMF 可溶分を得る。

3 結果および考察

3.1 CIPA の重合

AlEt₃ を開始剤として塩化メチレン中 -78°C において CIPA を重合させて白色粉末として得られるポリマーの IR スペクトルを図 1 に示す。モノマーのスペクトルにみられた波数 1725cm⁻¹ のカルボニル基吸収が消失し、新たにエーテル結合による吸収が 900~1200 cm⁻¹ の領域にあらわれており、730 cm⁻¹ には C-Cl にもとづく吸収があり、この生成物がポリ β-クロルエチルオキシシメチレン構造を有することを支持する。表 1 にこのポリマーの元素分析結果を掲げた。

図 1 ポリクロルエチルオキシシメチレンの赤外吸収スペクトル (KBr 法)

表 1 生成ポリマーの元素分析結果

	C (%)	H (%)	Cl (%)
実測値	39.26	5.54	37.71
計算値 (C ₃ H ₅ OCl)	38.94	5.45	38.32

7) K. Kobayashi, H. Sumitomo, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 7, 925 (1969).

図 2 AlEt₃ による CIPA の重合

AlEt₃ 2 mol %/モノマー、塩化メチレン 2:モノマー 1 (wt)

このポリマーの各種溶剤に対する溶解性は低く、これを溶かす溶媒はみつからない。X線回折スペクトルにより結晶性をしらべたところ、2θ=10°に結晶性にもとづくと思われるピークがみられるが、2θ=18~23°には非晶性にもとづくブロードなハローがあり、結晶性はあまり高くはない。

表 2 は AlEt₃ を開始剤とする CIPA の重合における溶媒の影響をしらべた結果で、ポリマー収量は塩化メチレン>トルエン>THF の順に低下することがわかる。表 3 は重合温度の影響をしらべた結果の一例で、-45°C 以上の温度ではポリマーはほとんど得られず、-90°C 付近に収量の最大がある。-78°C および -90°C における収量の時間変化を追ったのが図 2 で、これらの条件下では反応開始後数時間で実際に飽和収量に達している。

表 4 は開始剤としての一連のアルミニウム化合物の酸強度の影響をみたもので、高いポリマー収率を得るためには適当な酸強度をもった触媒種が必要で、AlCl₃ や後に述べる TiCl₃ および TiCl₄ のようなつよいルイス酸による重合ではポリマーはほとんど得られない。

有機アルミニウム化合物とチタン塩化物との複合開始剤による CIPA の重合を試みた。二、三の結果を表示すると表 5~7 になる。

表 4 ポリマー収量におよぼすアルミニウム化合物の酸強度の影響^{a)}

開始剤 (mol %/モノマー)	時間 (day)	ポリマー収量 (%)
AlEt ₃	2	33.4
AlEt ₃ -AlEt ₂ Cl	0.5-0.5	37.9
AlEt ₂ Cl	1.0	10.5
AlEt ₃ -AlEtCl ₂	0.5-0.5	7.6
AlEt ₂ Cl-AlEtCl ₂	"	5.0
AlCl ₃	5.0	0.2

a) 塩化メチレン 2:モノマー 1 (wt), -78°C.

表 5 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ 系開始剤による CIPA の重合^{a)}

重合方法 ^{b)}	Ti/Al (モル比)	開始剤熟成時間 (min)	重合時間 (day)	ポリマー収量 (%)
I	4.0	15	4	1.2
	1.0	"	"	1.7
	0.25	"	"	2.3
	4.0	30	"	0.4
	1.0	"	"	2.0
	0.25	"	"	3.6
	c)	90	"	<0.1
	8.0	"	"	<0.1
	4.0	"	"	1.0
	1.0	"	"	2.7
	0.25	"	"	5.3
	0.125	"	"	7.0
	0	"	"	25.2
	c)	"	5	1.2
II	8.0	"	"	<0.1
	4.0	"	"	0.3
	1.0	"	"	2.2
	0.125	"	"	3.9
	0	"	"	28.6
	c)	"	"	28.6

a) AlEt_3 1 mol %/モノマー。塩化メチレン 2:モノマー 1 (wt)。-78°C。

b) I: 溶媒で希釈した有機アルミニウムとチタン化合物とを試験管中で窒素気流下に室温で混合熟成したのち、-78°C に冷却しながら冷モノマー溶液を加える。II: モノマーとチタン化合物とを溶媒中で混合し、窒素気流下室温において、ときどき振りまぜながら熟成し、-78°C に冷却して冷有機アルミニウム溶液を添加して重合を開始させる。

c) TiCl_4 単独。

表 5 に示したように開始剤とモノマーの仕込順序（重合方法 I および II）や熟成時間を変えてもポリマー収量には目立った変化はない。CIPA はチタン塩化物によってはほとんど重合を起こさず、有機アルミニウムに少量のチタン塩化物を添加した複合系によっても重合はあまり進まない。また $\text{AlEt}_2\text{Cl-TiCl}_4$ 系では Ti/Al モル比のポリマー収量におよぼす効果もはっきり認められない。

図 3 種々の $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ モル比で得たポリクロロエチルオキシメチレンの赤外吸収の比較重合条件: AlEt_3 1 mol %/モノマー, 塩化メチレン 2:モノマー 1 (wt), -78°C, 4 day.

められない。 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ 系および $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_3$ 系による重合では Ti/Al モル比の影響がポリマー収量にみられるほか、生成ポリマーの IR スペクトルに

表 6 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_3$ 系開始剤による CIPA の重合^{a)}

Ti/Al (モル比)	ポリマー収量 (%)
b)	<0.1
7.0	0.5
6.3	2.5
1.4	1.0
0.85	3.1
0.125	6.0

a) AlEt_3 1 mol %/モノマー。塩化メチレン 2:モノマー 1 (wt)。開始剤熟成: 窒素中室温 90 min。重合時間: 5 day。b) TiCl_3 単独。3 mol %/モノマー。表 7 $\text{AlEt}_2\text{Cl-TiCl}_4$ 系開始剤による CIPA の重合^{a)}

Ti/Al (モル比)	ポリマー収量 (%)
b)	<0.1
4.0	<0.1
1.0	5.5
0.25	4.9
0.125	4.8

a) AlEt_2Cl 1 mol %/モノマー。塩化メチレン 2:モノマー 1 (wt)。開始剤熟成: 窒素中室温 90 min。重合時間: 4 day。b) TiCl_4 単独。1 mol %/モノマー。

も現われた。図 3 に $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ 系複合開始剤による生成ポリマーの IR スペクトルを種々の Ti/Al 比について比較した。Ti/Al モル比の増加とともに 2975 cm^{-1} の吸収は弱くなり、逆に 2925 および 2850 cm^{-1} の吸収は強くなる。このことは $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_3$ 系によるポリマーでもまったく同様に観測された。この現象のポリマー構造との関連性については現在のところ明確ではない。

前にも触れたが TiCl_4 や TiCl_3 では實際上 CIPA の高重合体は生成し難い。塩酸のような強酸では線状重合体はまったく生成せずともばら環状三量体である 2,4,6-トリス(β -クロロエチル)-s-トリオキサンが容易に生成する。また BF_3OEt_2 を開始剤に用いると、たとえばモノマー 1 部に対し 2 部の塩化メチレン中、開始剤濃度 1 mol %/モノマー、-78°C において 3 日間の重合で、11.8% の収率でゴム状弾性体が得られる。これを溶かす溶媒がみあたらなかったので分子量を測定してはいないが、有機アルミニウム系開始剤によって生成するものにくらべて低い分子量をもった非晶性ポリマーであると考えられる。

表 8 は比較のために行なった DCPA の $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ 系複合開始剤による重合の結果である。

この場合は明らかにポリマー収量の最大が Ti/Al モル比=1 のところに存在する。そして CIPA の場合とは異なって、モノマーと開始剤の仕込順序や Ti/Al 配合比によるポリマーの IR スペクトル上の変化は認められなかった。CIPA と DCPA とのこれらの挙動のちがいについては今後の研究にまつところが多いが興味あることである。

3.2 CIPA と CPA との共重合

AlEt_3 を開始剤として塩化メチレン中 -78°C において CIPA と CPA とを共重合させ、生成ポリマーを DMF 不溶分と可溶分とに溶出分別し、それぞれについて元素分析結果から組成を求めた結果を表 9 に例示する。

表 9 CIPA と CPA との共重合生成物の組成^{a)}

モノマー仕込組成、CIPAモル分率	重合率 (%)	共重合生成物中の CIPA モル分率				DMF 可溶分の分子重量 ^{b)}
		DMF 不溶分		DMF 可溶分		
		C 含量	N 含量	C 含量	N 含量	
		か	ら	か	ら	
0.8	54.7	0.79	0.81	0.78	0.77	4500
0.5	52.9	0.49	0.51	0.53	0.49	—
0.2	68.6	0.20	0.17	0.18	0.21	4700

a) 共重合条件はつぎのとおり。 AlEt_3 2 mol %/モノマー。モノマー 1: 塩化メチレン 2 (wt)。-78°C, 2 day。

b) VPO 法。DMF 中 37°C で測定。

比較的高い重合率で得た試料であるがいずれも、モノマー仕込組成と重合体組成、DMF 不溶分と可溶分との組成、および炭素含量から求めた値と窒素含量から求めた値とはたがいにほぼ一致している。つぎに同じ組成になるように両ホモポリマーを混合したものと溶解性を比較してみると表 10 のとおりになる。

共重合生成物の方が明らかに溶解性が大きく、かつ共重合によって両ホモポリマーのいずれよりも溶解性に富むポリマーを得ることができることを示している。表 9 および表 10 に示した事実からここに得られたポリマーは共重合体であるといえる。図 4 に

表 10 DMF に対する共重合生成物とホモポリマー混合物との溶解性の比較

試料 ^{a)}	組成, CIPA モル分率	DMF による溶出分別結果 ^{b)}	
		DMF 不溶分 (%)	DMF 可溶分 (%)
CIPA ホモポリマー	1.0	94.6	5.4
共重合生成物	0.8	64.0	36.0
混合物	"	84.6(82.1)	15.4(17.9)
共重合生成物	0.5	51.9	48.1
混合物	"	64.4(63.3)	35.6(36.7)
共重合生成物	0.2	14.2	85.8
混合物	"	48.7(44.5)	51.3(55.5)
CPA ホモポリマー	0	32.0	68.0

a) 共重合生成物各試料は表 9 のそれぞれの試料と同一のものである。

b) カッコ内の数値は両単独ポリマーの溶出分別結果から推算したものの。

表 11 CIPA-CPA 共重合における共重合体の組成と溶解性の経時変化^{a)}

時 間 (hr)	重 合 率 (%)	共重合体組成, CIPA モル分率	DMF による溶出分別結果	
			DMF 不溶分 (%)	DMF 可溶分 (%)
0.25	4.5	0.51	—	—
0.5	13.3	—	56.0	44.0
1.0	16.2	0.47	51.4	48.6
2.0	28.5	0.52	48.3	51.7
4.0	39.7	0.52	49.9	50.1
18.0	58.9	0.47	45.5	54.5
48.0	52.9	0.50	51.9	48.1

a) モノマー仕込組成 1:1 (mol), モノマー 1: 塩化メチレン 2 (wt), AlEt₃ 2 mol %/モノマー, -78°C.

図 4 CIPA-CPA 共重合体の赤外吸収スペクトル (フィルム)

図中の数値は CIPA のモル分率であらわした組成を示す。

これら共重合体からつくったフィルムについて測定した IR スペクトルを掲げた。

CIPA と CPA とを等モル混合して, AlEt₃ を開始剤として塩化メチレン中 -78°C において共重合させる場合について, 重合経過に伴う共重合体の組成および DMF 溶解性の変化を追った結果が表 11 である。重合の初期から後期まで生成共重合体の組

図 5 CIPA と CPA との共重合におけるモノマー仕込組成と初期共重合体組成との関係

モノマー: 塩化メチレン 1:2 (wt), AlEt₃ 2 mol %/モノマー, -78°C.

図 6 CIPA と CPA との共重合における飽和ポリマー収率および共重合速度のモノマー仕込組成依存性

モノマー: 塩化メチレン 1:2 (wt), AlEt₃ 2 mol %/モノマー, -78°C.
○: 重合時間 2 day において求めた飽和収率, ●: 同 1.5 hr における共重合速度 (%/hr)

成も溶解性も変わらない。このことはモノマー仕込組成を変えても同様で, モノマー仕込組成と初期共重合体組成との関係をみると図 5 に示すようにほぼ対角線上にのり, この共重合がランダムなアゼオトロップ共重合 ($r_1=1, r_2=1$) であることがわかる。

種々のモノマー仕込組成において 2 日間共重合させて得られる飽和収率および重合時間 1.5 hr における単位時間あたりのポリマー収率であらわした重合速度を図示すると図 6 のようになり, 共モノマーの少量添加によって最大の共重合速度または飽和収率が達せられるという興味ある事実がみいだされた。

(1969 年 10 月 14 日, 化学関係学会連合秋季大会 (名古屋) および 1970 年 4 月 3 日, 日本化学会第 23 年会 (東京) 講演)