表 2 *N*-置換マレイミドポリマーの面間隔

ポリマーの置換基	面 間 隔 (Å)	
メ チ ル-	10.1	5.0
エ チ ル- ^{a)}	10.65	5.0
フ ェ ニ ル-	13.0	5.1
<i>p</i> -メトキシフェニル ^{c)}	18.8	5.1
ラ ウ リ ル-	28.5	4.6

c) 50°C, THF 溶液中で 7 線重合。

による液相重合を行ない、得られたポリマーの X 線回折写真より求めた面間隔と置換基の大きさの関係より、一連のポリマーは一定の立体規則性の構造を持つと報告している。図 6 の結果を見ると、置換基の大きさにより $2\theta=8.75^\circ$ から 3.1° まで (面間隔 10.1~28.5 Å) 変化するピークと、置換基によりほとんど変化しない $2\theta=17.2\sim19.3^\circ$ (面間隔 5.1~4.6 Å) のピークが存在するが、これは Cubbon の得た傾向と同じである。表 2 のうちエチ

ルとフェニルマレイミドの値は Cubbon の結果とほぼ等しく、他のポリマーについては彼の結果から予想される値にほぼ一致した。したがって、本研究で得られたポリマーは Cubbon が液相重合によって得たポリマーと同様に立体規則性の構造を持つと推定される。このような立体規則性重合が起こる理由としては、マレイミド類の C=C の位置にカサの高い基がついていて付加重合し得る立体配置が極めて限定されることの寄与が大きいと考えられる。したがってマレイミド類の立体規則性重合のためには、結晶格子が重合を規制することを必ずしも必要としないであろう。しかしマレイミド類の固相重合においては、モノマー分子の配列が重合性を左右する可能性があるので、重合機構について明確な知見を得るためには、より詳細な結晶学的な研究を必要とすると思われる。

(昭和 43 年 5 月, 第 17 回高分子学会年次大会一部講演)

ジメタアリリデンペンタエリトリットおよびジクロチリデンペンタエリトリットの共重合^{*1}

(昭和 44 年 9 月 11 日 受理)

大内 辰郎・龍野 昇三・中山 利治・大岩 正芳^{*2}

ジメタアリリデンペンタエリトリット (DMAPE) およびジクロチリデンペンタエリトリット (DCPE) とモノビニル化合物との共重合を過酸化ベンゾイルを開始剤として種々の条件下で検討し、単量体中の DMAPE あるいは DCPE のモル分率が増加するにしたがって、重合速度、重合度ともに急激に低下することを見出した。またこれら共重合における各単量体の反応性比は 80°C において、次のように求められた。

St(M_1)-DMAPE(M_2) : $r_1=8.78$, $r_2=0.10$; AN(M_1)-DMAPE(M_2) : $r_1=0.89$, $r_2=0.04$; VAc(M_1)-DMAPE(M_2) : $r_1=0.33$, $r_2=3.00$; MMA(M_1)-DMAPE(M_2) : $r_1=2.88$, $r_2=0.16$

St(M_1)-DCPE(M_2) : $r_1=26.0$, $r_2=0.03$; AN(M_1)-DCPE(M_2) : $r_1=4.00$, $r_2=0.04$; VAc(M_1)-DCPE(M_2) : $r_1=1.25$, $r_2=0.74$

これらの値を用いて DMAPE および DCPE の官能基の Q , e 値を求めると、それぞれ DMAPE : $Q'=0.05$, $e'=-0.48$; DCPE : $Q'=0.01$, $e'=-0.32$ と算出された。

1 緒 言

著者らは先にジメタアリリデンペンタエリトリット (DMAPE) およびジクロチリデンペンタエリトリット (DCPE) の単独重合を行ない、メタアリリデン基およびクロチリデン基によるアリリデン性の退化性連鎖移動について報告し¹⁾、またジアリリデンペンタエリトリット (DAPE) と数種のモノビニルモノマーとの共重合についても述べたが²⁾、本報では DAPE の α, α' および β, β' 位の CH_3 置換体である DMAPE, DCPE の共重合を行ない、単量体の反応性比、重合速度および共重合度におよぼす CH_3 基の影響について検討した結果について述べることにする。

2 実 験

2.1 試 料

モノマーの DMAPE および DCPE は前報¹⁾と同様に精製して使用した。DMAPE : mp 115~116°C (文献値³⁾ : 115~116°C), DCPE : mp 57.5~58.0°C (文献値⁴⁾ : 58°C)。

コモノマーのスチレン (St), アクリロニトリル (AN), 酢酸ビニル (VAc), メタクリル酸メチル (MMA) および開始剤として用いた過酸化ベンゾイル (BPO) は既報³⁾と同様に精製して使用した。またベンゼンをはじめ、用いた溶媒はいずれも常法にしたがって精製した。

2.2 共 重 合

容量約 40 ml の重合管中に所定の開始剤、モノマー および溶媒を仕込み、ドライアイス-メタノール浴で冷却、脱ガス、窒素置換を繰り返した後、減圧下に溶封し、所定温度の恒温槽中で静置重合を行なった。一定時間後、反応混合物をヒドロキノンを含む非溶媒中に注ぎ込み、反応を停止させた。仕込みモノマー中の DMPE, DCPE 含量の高いところでは沈殿液が白濁したの

*1 本報を「ジアリリデンペンタエリトリットの重合に関する研究 (第 4 報)」とする。

*2 Tatsuro OUCHI, Shozo TATSUNO, Toshiharu NAKA-YAMA, Masayoshi OIWA 関西大学工学部応用化学科：吹田市千里山。

1) T. Ouchi, S. Tatsuno, T. Nakayama, M. Oiwa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 投稿中。

2) 大内辰郎, 山本清香, 赤尾義輝, 中岡義男, 大岩正芳, 工化, 71, 1078 (1968)。

3) 阿河利夫, 石川 毅, 宮田信義, 小森三郎, 色材, 37, 338 (1964)。

4) U. S. P., 2739121 (1956)。

で、ポリマーの分離を完全に行なうため遠心分離を行なった。得られた共重合体は既報²⁾と同様の非溶媒を用いることにより再沈殿して、分析用の試料とした。

2.3 共重合体の分析

DMAPE-AN および DCPE-AN 共重合体の組成は元素分析により窒素含量を定量して求めた。また他の共重合体の組成は既報²⁾の DAPE とモノビニルモノマーの共重合体の場合と同様にして決定した。共重合体の極限粘度は Ubbelohde 粘度計を用いて、 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ に調節した恒温槽中で測定した。なお溶媒として DMAPE-AN, DCPE-AN 共重合体ではジメチルホルムアミド (DMF) を、また他の共重合体の場合にはベンゼンをそれぞれ使用した。IR スペクトルは島津製作所製 IR-27 型の装置を用い、KBr 錠剤法で測定した。

3 結果および考察

3.1 単量体組成と共重合体組成の関係

BPO の存在下で, DMAPE と St, VAc および MMA との共重合ではベンゼンを、また DMAPE と AN の共重合では DMF をそれぞれ溶媒として用い、各単量体のモル比を種々変化させ、全容を 10 ml として溶液重合を行ない、また DCPE の共重合では塊状重合を 80°C で行なった。DMAPE の共重合の結果を表 1~4 に、また DCPE の共重合の結果を表 5~7 にそれぞれ示した。また単量体と共重合体組成曲線を図 1 および図 2 にまとめて示した。DMAPE の共重合では共重合体中への DMAPE の導入は

表 1 DMAPE (M_2) と St (M_1) の共重合

80°C , ベンゼン中, $[M_1 + M_2] = 2.62 \text{ mol/l}$, $[BPO] = 2.62 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

$F = \frac{[M_1]^a}{[M_2]}$	重合時間 (hr)	重合率 (%)	R_p^b ($\times 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$)	共重合体中の窒素含量 (%)	$f = \frac{d[M_1]^c}{d[M_2]}$	$[\eta]^d$
0.202	12	2.73	0.17	13.17	2.33	0.066
0.332	9	6.58	0.53	11.50	3.00	0.078
0.497	6	9.55	1.16	8.69	3.57	0.081
0.714	4	9.79	1.78	6.39	7.40	0.088
1.00	2	7.81	2.84	4.45	12.0	0.101
2.01	1	6.27	4.56	2.44	24.0	0.119

a) 仕込みモノマー中の $[M_1]$, $[M_2]$ のモル比。

b) $d([M_1] + [M_2])/dt$ を示す。

c) 生成共重合体中の $[M_1]$, $[M_2]$ のモル比。

d) ベンゼン中 25°C で測定した共重合体の極限粘度。

表 2 DMAPE (M_2) と AN (M_1) の共重合

80°C , DMF 中, $[M_1 + M_2] = 3.04 \text{ mol/l}$, $[BPO] = 3.04 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

$F = \frac{[M_1]^a}{[M_2]}$	重合時間 (hr)	重合率 (%)	R_p^b ($\times 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$)	共重合体中の窒素含量 (%)	$f = \frac{d[M_1]^c}{d[M_2]}$	$[\eta]^d$
0.333	8.0	7.94	0.84	5.71	1.26	0.119
0.600	6.0	7.54	1.06	6.14	1.39	0.164
1.00	2.0	9.91	4.18	8.32	2.09	0.175
1.67	1.0	7.89	6.66	9.28	2.44	0.228
3.00	0.5	9.15	15.38	12.34	3.93	0.261
7.00	0.5	13.35	22.54	16.15	7.00	0.306

e) DMF 中 25°C で測定した共重合体の極限粘度。

表 3 DMAPE (M_2) と VAc (M_1) の共重合

80°C , ベンゼン中, $[M_1 + M_2] = 1.62 \text{ mol/l}$, $[BPO] = 3.25 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

$F = \frac{[M_1]^a}{[M_2]}$	重合時間 (hr)	重合率 (%)	R_p^b ($\times 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$)	共重合体中の窒素含量 (%)	$f = \frac{d[M_1]^c}{d[M_2]}$	$[\eta]^d$
0.200	30	1.10	0.17	17	0.067	0.014
0.336	26	2.15	0.37	25	0.110	0.019
0.500	22	3.15	0.65	37	0.170	0.028
0.716	10	2.44	1.10	51	0.236	0.035
1.00	8	3.58	2.02	69	0.330	0.041
2.00	5	4.48	4.04	125	0.664	0.055

VAc > AN > MMA > St の順に低下しており、また DCPE の共重合における共重合体中への DCPE の導入の容易さは VAc > AN > St の順に下っており、いずれも St との共重合性が最も悪く DAPE と同様の傾向が見られた。

3.2 単量体組成と重合速度および共重合体粘度との関係

DMAPE あるいは DCPE とそれぞれのモノマーの系で両単量体の組成を種々変化させて、BPO を開始剤として 80°C で共重合を行ない、それぞれの場合の重合速度および生成共重合体の

表 4 DMAPE (M_2) と MMA (M_1) の共重合

80°C , ベンゼン中, $[M_1 + M_2] = 2.80 \text{ mol/l}$, $[BPO] = 2.80 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

$F = \frac{[M_1]^a}{[M_2]}$	重合時間 (hr)	重合率 (%)	R_p^b ($\times 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$)	未反応 [DMAPE] (mol/l)	未反応 [MMA] (mol/l)	$f = \frac{d[M_1]^c}{d[M_2]}$	$[\eta]^d$
0.201	6.0	6.51	0.85	2.21	0.35	0.92	0.082
0.333	4.0	11.31	2.20	1.91	0.45	1.32	0.142
0.497	2.0	13.43	5.23	1.69	0.59	1.89	0.181
0.713	1.0	11.23	8.73	1.52	0.86	2.58	0.193
1.00	0.5	6.97	10.84	1.34	1.20	3.33	0.232
2.01	0.3	8.16	19.23	0.89	1.62	6.25	0.413

表 5 DCPE (M_2) と St (M_1) の共重合^{f)}

$F = \frac{[M_1]^a}{[M_2]}$	重合時間 (hr)	重合率 (%)	R_p (%/hr)	共重合体中の窒素含量 (%)	$f = \frac{d[M_1]^c}{d[M_2]}$	$[\eta]^d$
0.136	6.0	1.52	0.25	10.04	3.81	0.019
0.191	3.5	3.59	1.03	8.33	5.06	0.023
0.250	3.0	6.55	2.18	6.62	7.00	0.035
0.389	3.0	11.71	3.90	4.72	10.8	0.074
0.667	1.0	15.51	15.15	3.20	16.9	0.138

f) 塊状重合, 80°C , BPO : 5.0 wt%

表 6 DCPE (M_2) と AN (M_1) の共重合^{f)}

$F = \frac{[M_1]^a}{[M_2]}$	重合時間 (hr)	重合率 (%)	R_p (%/hr)	共重合体中の窒素含量 (%)	$f = \frac{d[M_1]^c}{d[M_2]}$	$[\eta]^d$
0.111	20.0	11.30	0.57	5.03	1.07	0.009
0.154	18.0	14.22	0.79	5.79	1.27	0.015
0.250	7.0	13.37	1.91	7.26	1.72	0.030
0.500	2.0	12.56	6.28	10.34	2.92	0.069
0.873	1.0	11.90	11.90	12.97	4.38	0.140
2.00	0.4	6.86	17.13	17.52	8.90	0.327

表 7 DCPE (M_2) と VAc (M_1) の共重合^{f)}

$F = \frac{[M_1]^a}{[M_2]}$	重合時間 (hr)	重合率 (%)	R_p (%/hr)	共重合体中の窒素含量 (%)	$f = \frac{d[M_1]^c}{d[M_2]}$	$[\eta]^d$
0.191	15.0	3.72	0.25	55	0.259	0.003
0.250	10.0	4.27	0.43	71	0.339	0.005
0.668	3.0	7.95	2.65	156	0.876	0.008
0.924	1.5	5.40	3.60	196	1.20	0.014
2.13	0.5	3.78	7.56	322	2.73	0.028

図 1 単量体組成と共重合体組成の関係 (DMAPE)

○: DMAPE-St, ●: DMAPE-AN, ◐: DMAPE-VAc, ●: DMAPE-MMA, —: 計算値

図 2 単量体組成と共重合体組成の関係 (DCPE)

○: DCPE-St, ●: DCPE-AN, ◐: DCPE-VAc, —: 計算値

図 3 単量体組成と重合速度の関係 (DMAPE の溶液共重合)

○: DMAPA-St, ◐: DMAPA-AN, ●: DMAPA-VAc, ●: DMAPA-MMA

極限粘度値を求め、結果を図 3~6 にまとめて示した。DMAPE の共重合においてはモノマー中の DMAPA の混合割合の増加とともに、いずれの系においても重合速度、共重合体粘度ともに急激に低下することが認められ、その傾向は VAc<St<AN<MMA の順に著しくなることがわかった。また DCPE の共重合においても DCPE の仕込みモル比の増加にともない、重合速度、共重合体粘度ともに急速に低下しており、VAc<AN<St の順にその傾向が強くなることが知られた。これらのことは DMAPA, DCPE 両モノマー中に含有するメタアリリデンおよびクロチリデン基によるアリリデン性の退化性連鎖移動および環状アセタール基の立体障害を考慮すれば理解される。なお β, β' -置換体である DCPE の共重合においては、このような傾向が一層大となって現われるものと思われる。

3.3 単量体反応性比の決定

表 1~7 の結果に基づき Fineman-Ross 法によって各単量体の反応性比の値を求めた。すなわち、その例として DMAPA(M_2)-AN(M_1) および DCPE(M_2)-AN(M_1) 共重合における Fineman-Ross プロットを図 7, 8 に示す。同様にして得られる直線の勾

図 4 単量体組成と重合速度の関係 (DCPE の塊状共重合)

○: DCPE-St, ●: DCPE-AN, ◐: DCPE-VAc

図 5 単量体組成と極限粘度値の関係 (DMAPE の溶液共重合)

○: DMAPA-St, ◐: DMAPA-AN, ●: DMAPA-VAc, ●: DMAPA-MMA

配および切片から求めた各単量体の反応性比を表 8, 9 にまとめて示した。これらの値を用いて、単量体の組成比から共重合体の組成比を計算し、その結果を図 1, 2 に示した。実験値とかなりのよい一致がみられる。

前報¹⁾で述べたように、DMAPE, DCPE の初期反応においてはいずれも環化反応および橋かけ反応はほとんど起こっておらず、また IR スペクトルおよび臭素価の測定の結果によっても

図 6 単量体組成と極限粘度値の関係
(DCPE の塊状共重合)

○: DCPE-St, ●: DCPE-AN, ◐: DCPE-VAc

図 7 DMAPE-AN 共重合における Fineman-Ross プロット

F : 単量体中の $[AN]/[DMAPE]$ のモル比
 f : 共重合体中の $[AN]/[DMAPE]$ のモル比

図 8 DCPE-AN 共重合における Fineman-Ross プロット

F : 単量体中の $[AN]/[DCPE]$ のモル比
 f : 共重合体中の $[AN]/[DCPE]$ のモル比

DMAPE および DCPE 共重合体中の二重結合はほとんど未反応のままで残存していることが考えられる。そこで本報でも既報²⁾と同様、Gibbs の理論にしたがって DMAPE および DCPE の官能基とモノマーの共重合における反応性比 r_1' , r_2' を求めた。すなわち、二つのビニル基の反応性が等しいジビニルモノマーと

表 8 DMAPE (M_2) とモノビニルモノマー (M_1) との反応性比 (80°C)

M_1	M_2	モノマー		官能基		Q_1	e_1	Q_2'	e_2'
		r_1	r_2	$r_1'^{(a)}$	$r_2'^{(a)}$				
St	DMAPE	8.78	0.10	17.56	0.05	1.00	-0.80	0.04	-0.46
AN	"	0.89	0.04	1.79	0.02	0.60	1.20	0.04	-0.63
VAc	"	0.33	3.00	0.66	1.50	0.026	-0.22	0.04	-0.32
MMA	"	2.88	0.16	5.76	0.08	0.74	4.00	0.09	-0.49
St, AN, MA, VAc, MMA	DAPE							0.03 ^{b)}	0.0 ^{b)}

a) $r_1' = 2r_1$, $r_2' = r_2/2$ と考える。

b) 重合温度: 60°C。

表 9 DCPE (M_2) とモノビニルモノマー (M_1) との反応性比 (80°C)

M_1	M_2	モノマー		官能基		Q_2'	e_2'
		r_1	r_2	$r_1'^{(a)}$	$r_2'^{(a)}$		
St	DCPE	26.0	0.03	52.0	0.01 ₅	0.01	-0.30
AN	"	4.00	0.04	8.00	0.02	0.01	-0.15
VAc	"	1.25	0.74	2.50	0.37	0.01	-0.50

モノビニルモノマーの共重合においては $r_1' = 2r_1$, $r_2' = r_2/2$ とおくことができる。そこで、この方法により DMAPE および DCPE の官能基の Q , e 値を求めると平均値として

DMAPE $Q_2' = 0.05$, $e_2' = -0.48$

DCPE $Q_2' = 0.01$, $e_2' = -0.32$

となり、60°C, 80°C と温度の違いはあるが、DAPE の $Q_2' = 0.03$, $e_2' = 0.0$ という値と比較して、 Q_2' の値は DCPE < DAPE < DMAPE の順に大きくなり、環状アセタール化物のアリリデン基では α , α' の CH_3 置換により超共役を起こして共鳴項が若干増加するが、 β , β' - CH_3 置換体では共鳴安定化の項は逆に減少することがわかった。これは他の α あるいは β -置換ビニルモノマーの共重合に見られるのと同様の傾向である。また e_2' 値は DMAPE < DCPE < DAPE の順に大きくなっており、メタアリリデン基およびクロチリデン基の CH_3 基が電子供与性であることから当然

図 9 赤外吸収スペクトル (DMAPE)

A: DMAPE モノマー, B: DMAPE と St の共重合体, C: DMAPE と AN の共重合体, D: DMAPE と VAc の共重合体, E: DMAPE と MMA の共重合体

図 10 赤外吸収スペクトル (DCPE)

A: DCPE モノマー, B: DCPE と St の共重合体, C: DCPE と AN の共重合体, D: DCPE と VAc の共重合体

考えられることである。

3・4 共重合体の IR 吸収スペクトル

DMAPE, DCPE 両モノマーおよびそれらの共重合体の IR 吸収スペクトルを図 9, 10 に示した。重合体スペクトルにはそれぞれ、モノビニルモノマーの吸収のほかに 1200~1400 cm⁻¹ に環状アセタール化物特有の四つの吸収がみられる。また、未反応二重結合のものと思われる吸収が 1645, 990, 901 cm⁻¹ にみられる。このように生成共重合体中の DMAPE および DCPE 中には相当量のペンダントな二重結合が残存していることがわかる。

また DMAPE の共重合系においては重合率が高くなると、ゲル化が起こるが、これら DMAPE の共重合における橋かけ反応については後日まとめて示す予定である。なお、DCPE の共重合系では、その重合性が悪いためにゲル化は認められなかった。

(昭和 44 年 5 月, 第 18 回高分子年次大会一部講演)

なお, 本研究にあたり, 試料を御供与賜りました日本瓦斯化学工業株式会社ならびにダイセル株式会社に深く感謝致します。

モノおよびジメチロールアセトグアナミンの生成と加水分解^{*1,*2}

(昭和 44 年 8 月 4 日 受理)

浦上 忠・大岩 正芳^{*3}

モノメチロールアセトグアナミン (AGF) とジメチロールアセトグアナミン (AG2F) の生成および加水分解速度を pH 3~11 の範囲で検討した。AGF, AG2F を与えるそれぞれの反応は, 酸性, 中性, アルカリ性水溶液中で可逆反応であった。反応速度式は全 pH 域にわたり, 正反応は二次式で表わされ, 逆反応は一次式で与えられ, 正逆反応ともに速度は水素イオン, 水酸イオン濃度に著しく関係していた。平衡定数は実測値と計算値とにかなりの一致が見られ, 一定温度ではほぼ一定値をとることが見いだされた。また正逆反応の活性化エネルギーとして, 次表のような結果が得られた。

pH	活 性 化 エ ネ ル ギ ー (kcal/mol)			
	AG+F → AGF	AGF → AG+F	AGF+F → AG2F	AG2F → AGF+F
3~4	17.7~17.9	—	—	22.8~23.0
5~7	15.5~15.8	20.4 (pH 7)	15.7 (pH 7)	20.3~20.9
8~11	13.6~13.9	18.3~18.9	13.9~14.2	18.2~18.9

1 緒 言

メラミンや尿素とホルムアルデヒドの反応については, 従来数多くの研究がなされ, 樹脂生成反応の機構が明らかにされてきていることは周知である^{1,2)}。しかし, メチロール化反応の各段階の

速度定数を別々に求めた研究は少なく, メラミン³⁾, 尿素⁴⁾ およびチオ尿素⁵⁾ について, この種の報告が若干見られる程度である。

著者らは, すでにアセトグアナミン (AG) とホルムアルデヒド (F) との反応初期に生成するモノメチロールアセトグアナミン (AGF) の生成の動力学について報告⁶⁾ し, また前報⁷⁾ において AG の 4 種のメチロール化合物 (モノ~テトラメチロールアセトグアナミン) を容易に単離し得ることを報告した。そこで段階反

*1 本報を「ホルムアルデヒド系縮合樹脂に関する研究 (第 8 報)」とする。

*2 前報 (第 7 報), T. Uragami, M. Oiwa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 2426 (1969)。

*3 Tadashi URAGAMI, Masayoshi OIWA 関西大学工学部 応用化学科: 吹田市千里山。

1) 垣内 弘, “尿素樹脂”, 高分子文庫 19, 高分子刊行会 (1965)。

2) 岩井信次, 高橋 彰, “熱硬化性樹脂とその加工”, 高分子工学講座 8, 地人書館 (1964)。

3) R. Květoň, F. Harousek, *Chem. Abstr.*, 49, 6970 (1955)。

4) J. I. de Jong, J. de Jonge, *Rec. Trav. Chim.*, 71, 643, 661 (1952); 72, 88 (1953)。

5) K. Dusêk, *J. Polym. Sci.*, 30, 431 (1961)。

6) 浦上 忠, 大岩正芳, 工化, 71, 591 (1968)。

7) T. Uragami, M. Oiwa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 2426 (1969)。