

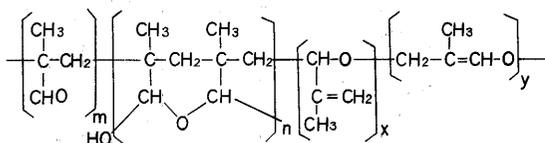
ポリメタクロレインの臭素付加反応

Bromine Addition of Polymethacrolein

中 島 利 誠・永 井 芳 男

緒 言

イオン触媒により得られたポリメタクロレインは一般に第1図のような構造を持ち¹⁾、ポリマー中に不飽和結合を持つ。そのため、このポリマーは臭素が付加されるはずであり、実際に他のポリマーにおいても、この臭素付加量よりポリマー中の不飽和基の定量の行なわれている例が多い²⁾。

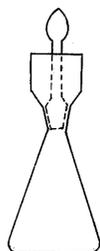


第1図 ポリメタクロレインの構造

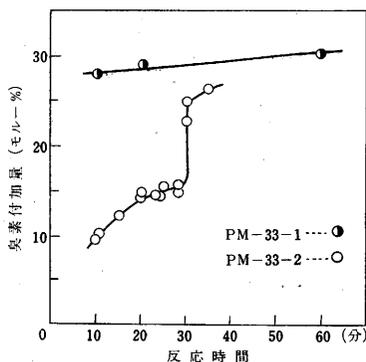
筆者らは、上記ポリメタクロレインの臭素付加反応を行ない、従来、考慮されていない臭素の僅かな過剰量が敏感に影響し、反応時間の影響を上回る結果を得たので、その概要を報告する。

実 験 の 部

まず、臭素 8g を氷酢酸 20ml に加えたものを、ピリジン 8g、濃硫酸 8g の氷酢酸 20ml 溶液に加え、さらに氷酢酸を加えて 1l とし、臭素-ピリジン-硫酸溶液を調製した。



第2図 ヨウ素測定用フラスコ



第3図 ポリメタクロレインの臭素付加反応

ポリメタクロレイン約 20mg を精秤し、第2図のようなヨウ素測定用フラスコにとり、クロロホルムその他の溶媒に溶かし、臭素-ピリジン-硫酸溶液 10ml を加え、よく振とうし室温に静置する。この時、10% ヨウ化カリウム水溶液 3.5ml を活栓の上部に入れておく。一定時間後、この活栓を持ち上げてヨウ化カリウム液を

第1表 ポリメタクロレインの臭素付加反応

実験番号	試料番号	溶 媒	反応時間 (分)	臭素付加量 (モル-%)
Br-1	PM-33-1	C ₂ H ₂ Cl ₄	10	27.8
Br-2	"	"	20	28.9
Br-3	"	"	60	30.0
Br-4	PM-33-2	CCl ₄	10	9.2
Br-5	"	"	10	10.1
Br-6	"	"	15	11.9
Br-7	"	"	20	14.9
Br-8	"	"	20	14.7
Br-9	"	"	23	14.2
Br-10	"	"	24	15.0
Br-11	"	"	25	15.3
Br-12	"	"	28	15.5
Br-13	"	"	28	15.0
Br-14	"	"	30	22.5
Br-15	"	"	30	24.8
Br-16	"	"	35	26.3
Br-17	PM-34-2	CHCl ₃	10	14.7
Br-18	"	"	20	14.6
Br-19	"	"	30	14.7
Br-20	"	"	60	17.7
Br-21	"	"	60	16.5
Br-22	PM-36-1	C ₂ H ₂ Cl ₄	10	13.6
Br-23	"	"	10	14.7
Br-24	"	"	20	16.9
Br-25	"	"	20	16.8
Br-26	"	"	45	16.8
Br-27	"	"	60	19.4
Br-28	"	"	90	17.3
Br-29	"	"	120	26.8
Br-30	"	"	180	28.6
Br-31	PM-36-1	CCl ₄	10	15.4
Br-32	"	"	10	14.9
Br-33	"	"	1020	36.5
Br-34	PM-36-2	CCl ₄	10	11.1
Br-35	"	"	20	18.4
Br-36	"	"	30	18.4
Br-37	"	"	60	24.6
Br-38	"	"	1020	38.1

反応液に落とし、蒸留水でよく洗浄した後、暗所に 30 分間放置する。遊離したヨウ素をチオ硫酸ソーダ規定液で定量する。

実験結果を第1表および第2表に示し、第3図にその1部を図示した。

従来よりポリメタクロレインの臭素付加反応は、その置換反応も考慮し、時間の異なる数点を求め図より時間を零に外挿して求める方法が用いられてきた。ところが第

