

## メタクロレインの選択的オレフィン重合

Olefinic Polymerization of Methacrolein

中島利誠・永井芳男

## 緒言

著者らは先にカチオン系開始剤を用いたメタクロレインの重合について報告<sup>1)</sup>したが、メタクロレインの撰択的重合物を高収率で得るまでには到らなかった。

今回、アニオン系開始剤を用いた場合についても、同一開始剤を用いた場合には重合温度の低いほど、重合時間の長いほど生成ポリマー中のアルデヒド含量が少なくなること、およびシアン化ソーダを開始剤とするとアル

デヒド基 80 モル % 以上を含むポリメタクロレインが高収率で得られることを見出したので報告する。

## 実験および考察

原料メタクロレインは前報と同じ方法で合成し、脱水分留後 68.4°C の留分を用いた。

触媒および溶媒はいずれも市販品を、常法に従って精製して用いた。重合操作は前報と同じ装置を用い、空気中の酸素、水分を除くため、窒素気流下、減圧でアンプルを作り、所定温度で所定時間反応させた。

液体窒素で冷却しつつ作ったアンプルの内容物は白色固体になっているが、これをドライアイス-アセトン浴につけると、モノマーが融けるに従って全体が緑色になる。この色は次第に黄色を経て無色透明な粘稠液に変わるが、この変化は重合温度が高いほど早く起こる。所定時間反応させた後アンプルを開き 2N-塩酸に注ぎ白色固体ポリマーを得る。重合結果を第 1 表に示した。

トリエチルアルミニウム、弗化硼素エーテル錯化合物を開始剤に用いた場合は、低温では反応速度が非常に遅いのに対して、シアン化ソーダを用いると、-54°C においても 3 時間の反応で固体ポリマーが 65% 収率で得られる。

溶媒効果については、なお、検討中であるが、ジメチルホルムアミドを用いた場合とメタノールを用いた場合とでは非常な違いが見られ、ジメチルホルムアミド溶媒では -21.5°C、3 時間の反応で白色固体ポリマーが定量的に得られるのに対して、メタノール溶媒では -21.5°C、22 時間の反応でも油状物質が僅かに得られたに過ぎない。

トリエチルアルミニウムを開始剤とした重合結果を第 2 表に示した。この場合、反応混合物は重合時に赤色を呈していた。無溶媒、ヘキサン溶媒の場合にはポリマー収率は非常に低かったが、ピリ

第 1 表  $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CHO}$  の NaCN 触媒による重合

実験番号	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CHO}$ (cc)	NaCN (mg)	溶媒 (cc)	重合温度 (°C)	重合時間 (hrs)	ポリマー収率 (%)
PM-57	5.0	12.9	DMF 5	-21.5	20	100
PM-58	5.0	12.9	DMF 5	25	2.5	36.2
PM-59	5.0	12.9	DMF 5	-21.5	24	100
PM-60	5.0	12.9	DMF 5	30	0.25	2.5
PM-61	5.0	12.9	DMF 5	-21.5	1	4.6
PM-62	5.0	12.3	DMF 5	-21.5	14.5	90.3
PM-63	5.0	11.7	$\text{CH}_3\text{OH}$ 5	-21.5	22	油状物質
PM-75	5.0	11.8	DMF 5	30	14.5	93.5
PM-76	5.0	11.8	DMF 5	30	45	99.5
PM-77	5.0	11.8	DMF 5	30	3	100
PM-79	5.0	11.8	DMF 5	-54	3	65.0
PM-80	5.0	11.8	DMF 5	-21.5	3	100

註 PM-75, PM-76 は装置内で 16 日間放置した  $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CHO}$  を用いた。

第 2 表  $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CHO}$  の  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  触媒による重合

実験番号	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CHO}$ (cc)	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (cc)	溶媒 (cc)	重合温度 (°C)	重合時間 (hrs)	ポリマー収率 (%)
PM-46	10.0	0.01	ヘキサン 0.09	-78	46	0
PM-47	5.0	0.1	—	-78	300	0
PM-50	5.0	0.1	—	30	24	1.9
PM-51	5.0	0.1	—	-20	24	0.7
PM-52	5.0	0.1	ヘキサン 10	30	220	4.3
PM-53	10.0	0.2	—	30	220	4.2
PM-54	5.0	0.2	ピリジン 10	30	290	24.2
PM-55	3.0	0.2	ピリジン 12	30	288 $\frac{1}{2}$	21.3

註 ヘキサンの誘電率 1.890 20°C  
ピリジン " 12.3 25°C

$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CHO}$  5.0 cc = 0.0592 モル  
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  0.1 cc = 0.00073 モル

第 3 表 重合条件とアルデヒド含量の関係

実験番号	重合温度 (°C)	重合時間 (hrs)	アルデヒド含量 (モル%)
PM-50	30	24	100
PM-51	-21.5	24	78
PM-53	30	220	1.3

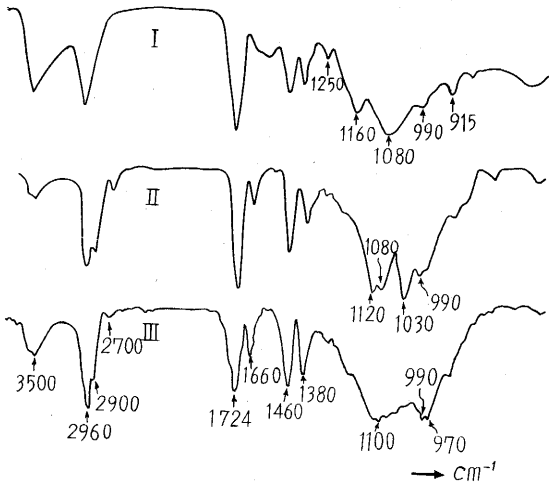
第 4 表 NaCN 開始剤より得たポリメタクロレインのアルデヒド含量

実験番号	アルデヒド含量 (モル%)	実験番号	アルデヒド含量 (モル%)
PM-57	85	PM-60	100
PM-58	94	PM-61	89
PM-59	77		

ジン溶媒を用いることにより、収率を若干高めることができた。

生成ポリマー中のアルデヒド含量はポリマーの 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンを作り、その窒素分析値より求めた。

第 3 表にトリエチルアルミニウムを開始剤とした場合の重合条件と、ポリマー中のアルデヒド含量を示した。表よりカチオン開始剤の時と同様に反応温度が低いほど反



第 1 図 ポリメタクロレインの赤外線吸収スペクトル

応時間が長いほどアルデヒド含量の減ることが判る。

第 4 表にシアン化ソーダを開始剤として得たポリメタクロレインのアルデヒド含量を示した。いずれもアルデヒド含量の多いことが判る。

第 1 図にポリメタクロレインの赤外線吸収スペクトルを示した。I はトリエチルアルミニウム開始剤の場合、II はシアン化ソーダ開始剤の場合である。比較のため、弗化硼素エーテル錯化合物を開始剤として得たポリマーを III に示した。図中 3,500 cm<sup>-1</sup> の吸収は OH 伸縮, 2,960 cm<sup>-1</sup> の吸収は CH<sub>3</sub> 逆対称伸縮, 2,900 cm<sup>-1</sup> 付近は CH 伸縮, CH<sub>3</sub> 対称伸縮, CH<sub>2</sub> 対称伸縮などの重なったもの, 1,724 cm<sup>-1</sup> はアルデヒド基の C=O 伸縮, 1,660 cm<sup>-1</sup> は C=C 伸縮, 1,460 cm<sup>-1</sup> は CH<sub>2</sub> はさみ, CH<sub>3</sub> 縮重変角, 1,380 cm<sup>-1</sup> は対称変角, 1,250 cm<sup>-1</sup> はビニルエーテル形の C-O-C 逆対称伸縮, 1,100 cm<sup>-1</sup> 付近は脂肪族エーテルの C-O-C 逆対称伸縮とアセタール骨格伸縮, 1,030 cm<sup>-1</sup> 付近は C-O-C 対称伸縮とアセタール骨格伸縮, 990 cm<sup>-1</sup> は C=C-H の面外変角の各振動に帰属されようが、これより前報の推定構造を裏付けることができる。

シアン化ソーダ開始剤で得たポリマー PM-57 につき粘度測定を行なった。30°C ± 0.01°C の下でピリジン、ジオキサンを溶媒とし、異なる濃度 5 点より極限粘度を求めたところ、いずれの溶媒でも  $[\eta] = 0.12$  であった。またこのポリマーの融点は 218~222°C である。

この他ナトリウムエチレート、リチウムアルミニウムハイドライド単独、リチウムアルミニウムハイドライド、四塩化チタン混合触媒、アルミニウムイソプロポキシド、ブチルリチウム等を開始剤とした重合も行なったが、いずれも -78°C では高重合物は得られなかった。

終わりに有力なるご助言をいただいた後藤信行助教授をはじめ原料メタクロレインの合成に協力した山崎勝宏君、ポリメタクロレインヒドラゾンの窒素分析を担当した馬詰正幸君に感謝する。(1963 年 5 月 31 日受理)

文 献

- 1) 中島・永井 生産研究 15, 366 (1963)

正 誤 表 (8 月号)

ページ	段	行	種 別	正	誤
14	左	2	本 文	第 11 図 (b)	第 11 図 (a)
"	"	6	"	第 11 図 (a)	第 11 図 (b)
25	"	12	"	iii) の場合	ii) の場合