

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

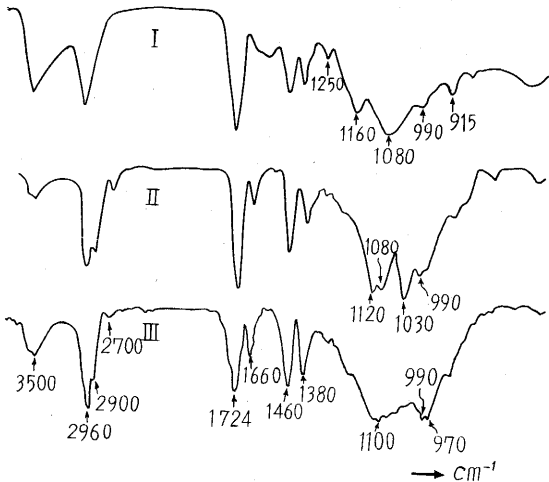
第 4 表 NaCN 開始剤より得たポリメタクロレインのアルデヒド含量

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^{-1} の吸収は OH 伸縮, 2,960 cm^{-1} の吸収は CH_3 逆対称伸縮, 2,900 cm^{-1} 付近は CH 伸縮, CH_3 対称伸縮, CH_2 対称伸縮などの重なったもの, 1,724 cm^{-1} はアルデヒド基の C=O 伸縮, 1,660 cm^{-1} は C=C 伸縮, 1,460 cm^{-1} は CH_2 はさみ, CH_3 縮重変角, 1,380 cm^{-1} は対称変角, 1,250 cm^{-1} はビニルエーテル形の C-O-C 逆対称伸縮, 1,100 cm^{-1} 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^{-1} 付近は C-O-C 対称伸縮とアセタール骨格伸縮, 990 cm^{-1} 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。

この他にナトリウムエチラート、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