

## メタクロレインの重合について

Polymerization of Methacrolein

中島利誠・永井芳男

## 緒言

メタクロレインはオレフィン二重結合と、アルデヒド基の二種類の官能基が共役した構造を持つため、その重合に当たってはオレフィン重合(3,4-付加), カルボニル重合(1,2-付加), およびオレフィン二重結合とアルデヒド基が反応している1,4-付加重合の, 三種類の重合が起こると考えられる。しかし実際にメタクロレインを重合させると, 以上の一次的重合について残存せる官能基のために, 二次的の反応が起こり不融不溶のポリマーが得られることが多く, メタクロレインを空气中に数時間放置するのみで, 不融不溶のポリメタクロレインの生成が見られる。

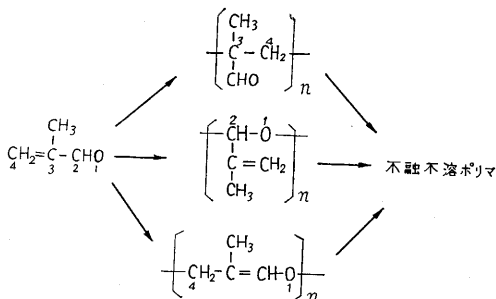
メタクロレインの重合に関する報文<sup>1)</sup>は若干あり, ことにその特許<sup>2)</sup>は最近急に増えつつあるが, 今までこれら各種の重合形式を撰択的に行なわせえた例はほとんどない。

著者らはこれら官能基の撰択的な重合を行なわせることを目的として本研究を行なってきたが, カチオン系触媒を用いたメタクロレインの重合結果の一部を報告する。

塊重合ではポリマー収率が低かったが, これは, アルデヒドの重合によく見られるように, モノマー自身が連鎖移動剤として作用したためと考えられる。

溶液重合では塊重合にくらべて, 重合速度・ポリマー収率がともに大となった。また重合温度は高いほど反応は速く進んだ。

白色粉末として得られた生成ポリマーはエチレンジクロリド, ピリジンに可溶で, メタノール不溶の $[\eta]=0.06 \sim 0.09$ の高分子部とメタノール可溶の $[\eta]=0.03$ の低分子部とに分けられ, 前者は220°C付近で融け, 後者は100°C付近で融けた。またいずれも水・希酸・希アルカ



第1図 メタクロレインの重合型式

リには不溶であった。

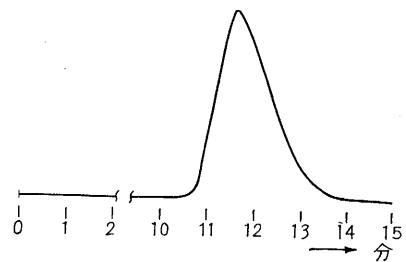
生成ポリマーの2,4-ジニトロフェルヒドラゾンを作り, その窒素分析値より, 生成ポリマー中のアルデヒド含量を求めた結果, 重合温度の高いものほど, アルデヒド含量が多く, 重合時間の長いものほど, アルデヒド含量が少なかった。これは重合温度の低いものほど, アルデヒドの重合が起こりやすいため, また重合時間が長いものほど二次的なアルデヒドの反応が起こりやすいためである。

四塩化錫・四塩化チタン・アルミナを開始剤として行なった重合では, いずれも-78°Cで反応せず, 20°Cでは反応したが, フッ化ホウ素エーテル錯化合物に比べて触媒活性が劣っていた。

## 実験の部

原料メタクロレインは *n*-プロピルアルコールを酸化して得たプロピオンアルデヒドとホルマリンをホウフッ化水素酸触媒下に反応させて得た粗生成物を分留し, 塩化カルシウム・無水芒硝で脱水し, 最後に水素化カルシウムで脱水した後, 蒸留し68.4°Cの留分のものを用いた。この留分のメタクロレインのガスクロマトグラムを第2図に示した。

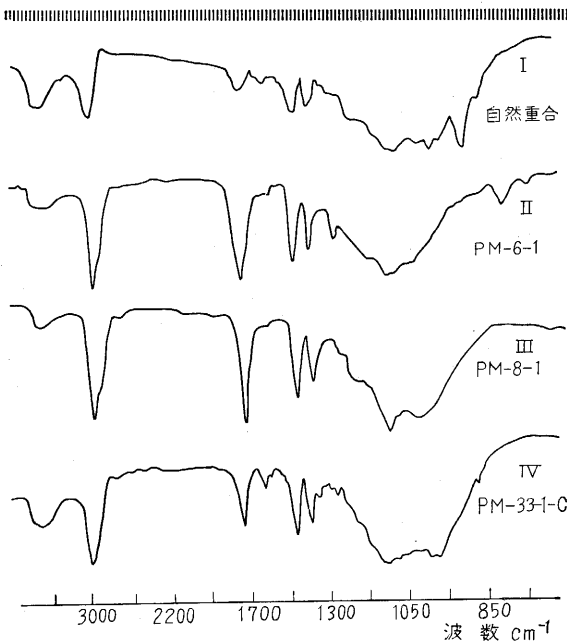
用いた触媒および溶媒は, いずれも市販品を常法に従って精製した。



カラム : ジノニル フタレート 75×3 cm  
 キャリアー・ガス: N<sub>2</sub>(流速: 50ml/min, 圧: 0.2kg/cm<sup>2</sup>gu)  
 ブリッジ電流 : 130 mA  
 チャート速度 : 10 mm/min  
 カラム温度 : 72°C  
 スパン : 32 mV

第2図 メタクロレインのガスクロマトグラム

まず, われわれは空气中の酸素および水分がどの程度の影響を与えるかを, あらかじめ知る目的で二三の実験を行ない, その結果を赤外線吸収スペクトルによって比較した。第3図にそのスペクトルを示す。図中上から I



第 3 図 ポリメタクロレインの赤外吸収スペクトル

は空気中の酸素のため自然重合した不融不溶性ポリメタクロレイン。II はポンベから直接濃硫酸をくぐらせたガラスの窒素を用いて、常圧下に反応系の空気と置換し、そ

のまま重合させたもの。III、IV はいずれも減圧仕込法により窒素置換後、アンプルを作り重合させたもので、III はポンベの窒素をアルカリ性ピロガロール溶液を通した後、濃硫酸で脱水して使用。IV はこれをさらに 2 本の塩化カルシウム管を通して乾燥させて用いたものである。この結果からも判るように、明らかに酸素・水分の影響が見られ、脱酸素・脱水に極力注意して、初めて生成ポリマーの構造にも再現性が出てくるようになった。

反応装置の概要を第 4 図に示した。重合管 C の枝 A を溶封し、メタクロレイン、ヒドロキノン、水素化カルシウムを B へ入れ、系を窒素置換した後、一夜放置する。B を液体窒素で冷却し、系を  $10^{-3}$  mmHg にした後、窒素を充満させる。この操作を 3 回繰り返した後、A を切り窒素ガスを流しつつ、A より注射筒で開始剤を入れる。A を再び溶封し、BC を液体窒素で冷却し、系の減圧・窒素充満を再び 3 回繰り返した後、 $10^{-5}$  mmHg 下に E のコックを閉じ、B のデューワー瓶を除去と、メタクロレインが C に移る。ここで D を溶封しアンプルとした後所定温度で重合させる。

以上の操作により、所定時間重合させたアンプルを開き、ヒドロキノンを含むメタノールに注ぎ生じた沈殿を汙別・洗滌した後、減圧乾燥して、生成物 I とする。

第 1 表  $BF_3(C_2H_5)_2O$  によるメタクロレインの重合

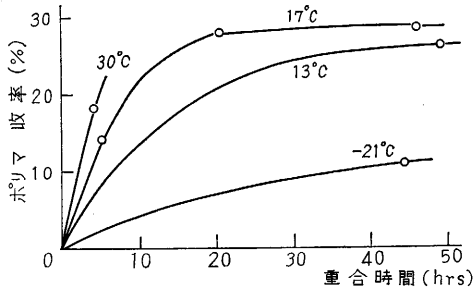
実験番号	$CH_2=C-CHO$ (cc)	$BF_3(C_2H_5)_2O$ (cc)	溶媒 or 添加物 (cc)	重合温度 (°C)	重合時間 (hrs)	ポリマ収率 (%)	生成物 I の含有率 (%)
PM-22	4.0	0.08	エーテル 0.92	20	91.75	28.7	31.6
PM-23	4.0	0.10	—	-21	49	10.6	14.3
PM-24	4.0	0.10	—	17	45.75	28.7	15.8
PM-29	10.0	0.20	—	17	70.5	59.1	不融不溶
PM-30	15.0	0.20	—	-78	311	0	—
PM-31	10.0	0.30	—	-21	49	17.3	66.4
PM-32	10.0	0.20	—	17	5	14.2	19.5
PM-33	10.0	0.20	—	13	49	26.5	56.8
PM-34	10.0	0.10	—	13	49	15.7	15.4
PM-35	10.0	0.20	—	17	20	28.1	67.0
PM-36	10.0	0.20	—	30	4	18.3	36.8
PM-38	10.0	0.20	$H_2SO_4$ 0.02	30	22	38.6	81.3
PM-39	10.0	0.20	ヒドロキノン 0.1 g	10	313	29.0	100
PM-40	10.0	0.20	—	10	13	22.9	78.9
PM-69	5.0	0.10	クロロホルム 4.9	30	24	44.9	73.2
PM-70	5.0	0.10	エチレンジクロリド 4.9	30	24	38.4	61.8
PM-71	5.0	0.10	ニトロメタン 4.9	30	24	23.5	86.0

註 1)  $CH_2=C-CHO$  10 cc = 0.1184 モル  
 $BF_3(C_2H_5)_2O$  0.2 cc = 0.0015 モル  
 2) PM-39, PM-40 は減圧仕込後、窒素を入れて常圧した後アンプルとし重合させたもの。  
 3) 生成物 I の含有率は生成ポリマー中に含まれるメタノール不溶分の比率である。

研究報 究

メタノール溶液は 10 倍量の水に注ぎ生じた沈殿を分別、洗滌後減圧乾燥して生成物 II とする。生成物 I と生成物 II を合わせてポリマー収量とした。フッ化ホウ素エーテル錯化合物を用いた重合の結果を第 1 表に示した。

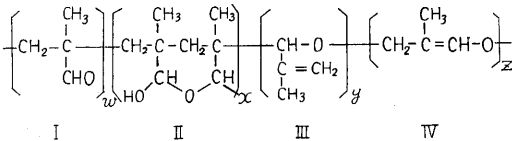
塊重合を行なった場合の時間とポリマー収率の関係を第 5 図に示したが、塊重合ではポリマー収率は 29% どまりであった。しかし不測の理由で不融不溶性のポリマーが生じた PM-29 ではポリマー収率は 59% であった。



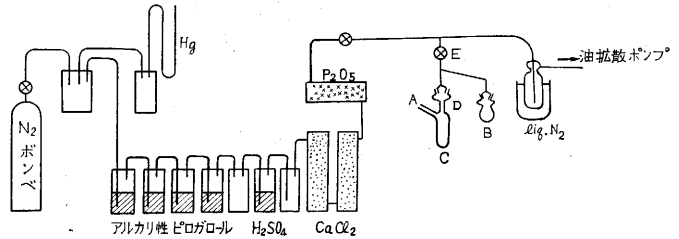
第 5 図 重合時間とポリマー収率の関係

アンブルに窒素を入れて常圧にして行なった重合で、重合速度が大きかったため、同じ条件でヒドロキノンを添加して重合させたところ、反応は遅くなり、313 時間反応させてポリマー収率は 29% であった。

助触媒として濃硫酸を用いるとポリマー収率は 38.6% と増大した。アルミナを用いた重合では、285 時間で全体が固化した不融不溶性のポリマーが得られた。



第 6 図 生成ポリマーの推定構造



第 4 図 反応装置の概要

第 6 図に生成ポリマーの推定構造を示した。図中の  $w, x, y, z$  の値は重合条件により異なるが、13°C, 49 時間の反応で得られた PM-33-1 を例に挙げると、 $w, x$  の和が約 58,  $y, z$  の和が約 42 である。このうち、構造単位 II は構造単位 I が連続的に結合している場合に起こり得るものである。また赤外吸収スペクトルよりの知見からは、構造単位 IV は構造単位 III に比してかなり少なかった。

終わりに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三木昭三、宮下明久両君に感謝する。 (1963 年 5 月 31 日受理)

- E. E. Gilbert, J. J. Donleavy J. Am. Chem. Soc., **60** 1737 (1938)  
W. Kern, R. C. Schulz Angew. Chem., **69**, 162 (1957)  
R. C. Schulz, S. Suzuki, H. Cherdron, W. Kern Makromol. Chem., **53**, 145 (1962)
- ラジカル系触媒 BP 596, 620(1948)  
BP 829, 601(1960)  
DP 1,081, 670(1960)  
アニオン系触媒 USP 2,212, 894(1940)  
DP 889, 227(1953)  
USP 2,809, 185(1957)  
DP 1,081, 231(1960)  
FP 1,296, 464(1962)

正 誤 表 (7 月 号)

ページ	段	行	種 別	正	誤
27	右	19	本文	1962 年 10 月	1962 年 2 月
67	左	14	(3)式	..... $ \eta(t) ^2$	..... $ \eta(t) ^2$
"	"	17	(4)式	..... $\left[\frac{S_i}{N_i}\right]$	..... $\left[\frac{S_i}{N_i}\right]$
"	"	21	(5)式	..... $= \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \eta(t) / \sqrt{2}$	..... $= \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \eta(t) \sqrt{2}$
71	右	9	本文	第 6 図	第 5 図
124	"		第 4 図の説明中	max,	mex,
125	"		第 2 表の中	$2.71 \times 10^{-3}$	$2.71 \times 10^{-2}$
126	右	2	本文	r 線の	r の線
167	左	34	筆者紹介	専攻 電子演算工学	専攻 応用数学
"	"	35	"	" "	" "
"	"	50	"	技 官 (市川 満)	技 術 員
"	"	51	"	" (関口 豊)	"