

【 281 】

氏 名	滝 田 博 たき だ ひろし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 127 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	アルデヒド類の重合および共重合に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 小 田 良 平 教 授 三 枝 武 夫

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はアルデヒド類の重合および共重合と題して、7編の部分からなっている。

第1編は緒言であり、アルデヒドとくにアセトアルデヒドの触媒重合は我国で主として始められたものであるが、重合触媒としてなお新しい研究分野があることを指摘している。

第2編は固体触媒によるアセトアルデヒドの重合をまとめている。すなわち、金属硫酸塩—硫酸錯合体が新しくアセトアルデヒドの結晶性ポリマーを与えることを見出した。元来、アセトアルデヒドの重合触媒としては有機金属化合物が見出されており、また酸性触媒としてルイス酸や酸化アルミニウムが報告されている。一方、金属硫酸塩—硫酸錯合体はビニルエーテル類のカチオン重合触媒であるが、これが新たにアセトアルデヒドの良好な触媒であることが見出された。多くの金属塩が研究され、亜鉛、銅、アルミニウムの硫酸塩が高重合物を良い収率で与えること、触媒組成、溶媒、重合温度、触媒の分散状態が触媒能力に大きい影響をもつことが明らかにされた。また、アミン類の添加により活性を失い、これらの事実よりカチオン重合であることを結論された。次に *n*-ブチルアルデヒド、メトキシブチルアルデヒドより可溶性ポリマー、イソブチルアルデヒドより不溶性ポリマーを得た。クロラールはこの触媒では重合しない。触媒の活性と触媒の構造との関係も詳しく調べ、硫酸アルミニウムをあらかじめ焼成しておくといいが、これは焼成により触媒の酸性度が変化することと関係がある。すなわちブチルアミンで酸性度をはかると、それと生成ポリマーのモル数とが直線関係にあることを見出した。また、アルミニウム、マグネシウムの硫酸塩では触媒の酸性度は結合した硫酸により大きくなり、活性も大になるが、硫酸銅のごとくそれ自体酸性の大きいものは結合硫酸がなくとも高活性である。硫酸ニッケルは結合硫酸量が少なく活性も低い。さらにこれをプロピレンの水和反応と比較して類似性のあることを指摘している。ただ、アルデヒドの重合では酸度関数が3.3以下が有効であること、未焼成金属塩では $\text{Cr} > \text{Fe}^{\text{III}} > \text{Fe}^{\text{II}} > \text{Al} > \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Na}$ の順に活性度が下がるが、焼成するとこの関係が変わり、 $\text{Cu}, \text{Fe}^{\text{II}}$ が有効となることを見出した。

第3編はアルデヒドのアニオン重合に関するもので、ブチルリチウムによる重合およびナフタレン、アントラセンのナトリウム、リチウム、カリウム付加物による重合を新しく研究したものである。これらの場合も重合温度を -100°C くらいの低温にすると充分重合度の高い結晶性ポリマーが得られることを見出した。 -78°C ではかなりアルドール縮合が起る。これに反して金属ケチルではアルドール縮合が少なく、 -78°C でも高重合物が得られる。さらに四塩化チタン、フッ化ホウ素、アルミニウムイソプロポキシドなどを添加する実験を行い、適当な添加量で重合物収率および重合物の結晶化度が極大となる事実を新しく発見した。これらの添加物の作用機構は充分には明らかでないが、添加剤を加えた触媒の紫外スペクトルの極大吸収が短波長側に移動したり、新しい吸収を生ずることより新しい錯合体が生成したものと考えている。

第4編ではアルデヒド類のブロックおよびグラフト共重合について述べている。すなわち前編でアルキルリチウムやナフタレンナトリウムが充分アセトアルデヒドの重合触媒となることを見出したので、スチレン、メチルビニルケトン、 α -メチルスチレン、メチルメタクリレート、イソプレン、ブタジエンとアセトアルデヒドとのブロック重合を試みたものである。なぜなら、これらのビニルモノマーは上記触媒でリビングポリマーを与えるので、二段重合できるからである。かくしてこれらのブロックポリマーをつくり、分別沈殿と沈殿物の組成より、これがブロックポリマーであることを証明した。また、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、ビニルベンゾフェノンとスチレンとのコポリマーにナトリウム・ナフタレンなどを加えてナトリウム付加物としておき、これにアセトアルデヒドを反応させ、グラフトポリマーを得た。かくしてポリマーの熱安定性をかなり向上させることに成功した。

第5編はアルデヒド類の共重合に関するものである。まず、ビニルモノマー、ケテン、ケテンダイマー、ギ酸メチル、不飽和アルデヒド、ベンズアルデヒド、クロラールとアセトアルデヒドとの共重合を試みたが、一般にホモポリマーしか得られなかった。しかしアクリロニトリル、クロラールでは共重合に成功した。また、イソシアナートとアセトアルデヒドでも共重合していることを明らかにした。アセトアルデヒドとグリオキザールとから共重合物を得、熱安定性を高めることに成功している。

第6編はポリアセトアルデヒドの熱安定化の研究である。まず通常の末端アセチル化を研究したが安定性は不充分であった。安定剤を多数研究し、有効なものとしてアルデヒド・アニリン縮合物、低重合度のポリエチレンオキシドを見出し、末端アセチル化と安定剤との併用により相当程度、熱安定性を高めることに成功した。

第7編は総括である。

論文審査の結果の要旨

アセトアルデヒドの触媒重合は最近の発見によるものであるが、ポリマーの熱安定性が不充分である。著者は新しい重合触媒を研究し、またブロックおよびグラフト共重合および熱安定剤を詳細に研究し、かなりの進歩を得たものである。元来、重合触媒としてはトリアルキルアルミニウムなどの有機金属化合物が利用されていたが、著者は新たに金属硫酸塩などのカチオン重合触媒やナフタレン・ナトリウムなどのアニオン重合触媒でも高重合度のポリアセトアルデヒドが得られることを見出し、詳細な研究を行っ

た。金属硫酸塩はそれ自体弱いLewis酸であり、その重合能力は $\text{Cr} > \text{Fe}^{\text{III}} > \text{Fe}^{\text{II}} > \text{Al} > \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Na}$ の順であり、これはプロピレンの水和反応における硫酸塩の活性と平行している。しかしこれを焼成し、また硫酸を加えると酸性度が変わり、 $\text{Cu}, \text{Fe}^{\text{II}}$ の重合活性が大きくなる。また、アミンの添加により失活することより、カチオン重合触媒であることを指摘している。この触媒で *n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドも重合するが、クロラールは重合しなかった。一方、アニオン重合触媒としてアルキルリチウムは低重合物しか与えないが、これはアルドール縮合を起すためであり、 -100°C の低温にするとアルドール縮合が防止され、高重合物を与えることを見出した。また、ナフタレン、アントラセンのナトリウムやリチウム付加物やベンゾフェノンケチルでも高重合物が得られ、ことにケチルではアルドール縮合がなく、高温でも高重合物を与えることが見出された。またこれらのアルカリ性触媒に四塩化チタン、フッ化ホウ素、アルミニウムイソプロピラートを加えたものも適当なモル比でさらに高い活性を示すことを見出された。その作用機構は不明であるが、新しいコンプレックスが形成されていることを紫外データーから推定している。

アルキルリチウムやナフタレン・アルカリ金属付加物は他のモノマーのアニオン重合触媒でもあるので、これら触媒を用いてアセトアルデヒドと他のモノマーとのブロック共重合を試み成功している。すなわち、スチレン、メチルメタクリレート、イソブレン、ブタジエンのリビングポリマーをつくり、これにアセトアルデヒドをブロック重合させるもので、分別沈殿物の分析よりブロックポリマーであることを明らかにした。また、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、ビニルベンゾフェノンとスチレンとのコポリマーにナトリウム付加物を加え、さらにアセトアルデヒドをグラフト重合させることにも成功した。一般の共重合も試みたが、アクリロニトリル、クロラールとアセトアルデヒドの共重合物を得た。このようにして、ポリアセトアルデヒドの熱安定性をかなり高めることに成功した。また、ポリアセトアルデヒドの熱安定化剤を多数研究し、そのなかでアセトアルデヒド・アニリン縮合物と低重合度のポリエチレンオキシドがとくにすぐれていることを発見した。

以上のごとく、アセトアルデヒドの新しい触媒を研究し、また、この新しい触媒を利用してブロックおよびグラフトポリマーを得、さらに新しい安定剤を研究して、ポリアセトアルデヒドの化学に多くの知見を加えた。これは学術的にも工学的にも寄与するところが少なくなく、よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認められる。