

氏 名	紙 尾 康 作 かみ お こう さく
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 15 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 38 年 6 月 25 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	アルデヒドおよびオレフィンオキシドの重合に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教授 武上善信 教授 新宮春男 教授 多羅間公雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はアルデヒドおよびオレフィンオキシドの重合触媒について基礎的な研究を行なった結果をまとめたものであって、3編13章からなっている。

第1編はアルデヒドの重合について研究した結果を述べたものである。

第1章ではアルデヒドの重合に関する従来の研究を要約し、本編の研究の目的を明らかにしている。

第2章はγ-アルミナを触媒とするアセトアルデヒドの重合について、重合条件に関する2, 3の検討を行ない、さらに得られた非結晶性ポリアセトアルデヒドの熱安定性について、各種安定剤の効果を比較検討したものであって、次章以下の研究の基本をなすものである。

第3章は本編の研究の中心をなすものであって、金属アルコキシド、金属アミド、有機金属化合物などを触媒に用いて、 -70°C 程度の低温においてアセトアルデヒドを重合させて結晶性ポリアセトアルデヒドが合成されうことを明らかにし、この重合では見掛けの天井温度が -40°C 附近にあること、重合温度を上昇させるとともにエステルなどの副反応生成物の生成も著しくなることを示し、重合機構について考察を加えている。また、重合物の赤外線吸収スペクトル、X線回折についても研究し、さらに熱安定性については末端基のエステル化、安定剤の添加、重合原料の精製などの安定性向上のための方法について検討している。

第4章では前章の成果を基として、ジエチル亜鉛を触媒に用いて、プロピオンアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドおよびクロラルからの結晶性ポリアルデヒド合成を行ない、見掛けの天井温度がそれぞれ 0°C 、 -30°C 、 15°C および 40°C 附近にあることを明らかにし、さらに重合物の赤外線吸収スペクトルの検討から、重合温度の上昇とともにアルドール縮合またはチンチエンコ反応によって生じたと考えられる生成物が増加することを示し、これら両反応と重合反応との関係を論じている。

第5章は、アセトアルデヒドとホルムアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド

との共重合について研究し、X線回折の結果などから生成物が共重合物と考えられるものであることを示し、さらに共重合物の熱安定性についても検討したものである。

第2編はオレフィンオキシドの重合について研究した結果をまとめたものであり、第1章でオレフィンオキシドの重合に関する従来の研究の概要を述べている。

第2章はジエチル亜鉛を触媒とするプロピレンオキシドの重合において、ニトロベンゼン、シクロヘキシルアミン、アセトンなどが助触媒として有効であり、さらにこのような触媒系を用いることによって結晶性の高いポリプロピレンオキシドを合成しうることを明らかにし、重合条件について詳細に検討している。

第3章はエピクロロヒドリンの重合について研究した結果を述べたものであって、塩化第2鉄—プロピレンオキシド系触媒を用いたときの重合条件を検討して、結晶性重合物の収率を著しく向上させることに成功し、さらにトリエチルアルミニウムにリン酸などを助触媒として使用したときにも高重合度の重合物が得られるが、この場合の重合物の結晶性は塩化第2鉄—プロピレンオキシド系触媒を用いたときのそれに比較して劣るものであることを示している。

また、結晶性ポリエピクロロヒドリンはポリ塩化ビニルの加工時における熱流動性の改良剤として有効であることを述べている。

第4章ではトリエチルアルミニウム—リン酸系触媒およびアルミニウムイソプロポキシド—リン酸系触媒がプロピレンオキシドの重合触媒として有効であることを示し、この両触媒におけるリン酸の助触媒作用機構を論じている。

第5章はアリルグリンジルエーテルとプロピレンオキシドの共重合が、ジエチル亜鉛またはトリエチルアルミニウムと助触媒とを用いた触媒系を使用することによって可能であることを示し、ついでアリルグリンジルエーテルとエピクロロヒドリンの共重合についても研究し、さらにこのような共重合物の加硫による橋かけについても基礎的な検討を加えている。

第3編は第1、2編で扱った金属アルキル、金属アルコキシド、金属アミドなどの重合触媒の作用について考察し、重合触媒の分類、触媒活性の表示について新しい提案を行なっているものである。

第1章で著者は金属化合物触媒をその反応型式によってラジカル型、カチオン型、アニオン型に分類し、さらにアニオン型を炭素における置換反応の型式からの類推によって SN_1 型および SN_2 型に分類することを提案し、第2章において SN_1 型アニオン重合では触媒となる金属の電気陰性度(X_M)、 SN_2 型アニオン重合においては触媒中で分極している金属($M^{\delta+}$)の電子親和力($AM^{\delta+}$)が触媒活性の尺度となることを示し、第1、2編で扱った触媒の活性の傾向は SN_2 型アニオン重合活性の尺度である $AM^{\delta+}$ の傾向と一致するものであることを示している。

第3章では金属アルキル、金属アルコキシド、金属アミドの $X_M-AM^{\delta+}$ 図を示し、これらの図に基づいてアルデヒド、オレフィンオキシドおよびビニル化合物のアニオン重合触媒活性を重合機構との関連において論じ、これらの図が触媒活性の表示に有用であることを述べている。

論文審査の結果の要旨

アルデヒドおよびオレフィンオキシドからの結晶性重合物の合成は多数の研究者の注目するところであるが、著者はこの問題について触媒作用の面から一貫した詳細な研究を行ない、アニオン重合触媒として知られている有機金属化合物および金属アルコキシドの触媒作用を検討して種々の新しい重合触媒を見出し、重合条件その他の触媒活性を支配する諸因子を検討して触媒の作用機構を明らかにし、さらに得られた重合物の性質ならびに利用についても基本的な検討を加えいくつかの新知見を得ている。また、重合触媒の作用ならびに活性について考察し、触媒中の金属の電気陰性度および電子親和力を指標に用いた新しい重合触媒活性の表示法を提案し、これによって従来の研究結果を説明しうることを示している。これらの研究の成果は高分子合成の新しい触媒の分野において学術上、實際上寄与するところが少なくない。したがってこの論文は工学博士の学位論文としての価値を有するものと認める。