

【231】

氏 名	松 井 裕 まつ い ゆたか
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 245 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 44 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	アルキレンオキシドの重合およびビニルエーテルの合成に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 古川 淳二 教授 三枝 武夫 教授 熊田 誠

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はアルキレンオキシドの重合（第1編）ならびにビニルエーテルの合成（第2編）に関する研究をまとめたもので、合計9章からなっている。

第1編は、アルキレンオキシドの高分子固体ポリマーを製造するための重合触媒の検索とその作用機構の解明ならびにポリマーの安定化に関する研究である。第1章では粉末状のアルミニウムイソプロポキシドを窒素ガスで稀釈した水蒸気で徐々に加水分解したのち焼成して非晶性のアルミナを調整し、それがエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの重合に高い触媒活性を示すことを明らかにした。結晶化度のことなる、他の数種のアルミナと、同一の表面積基準で触媒活性を比較した結果、本研究のアルミナは特に高活性であった。これは、アルミナが非晶性であるため、単位表面積あたりの活性点が多く、且モノマーの配位が容易になるためと考察された。

第2章では、前章で調製したアルミナならびに他の数種のアルミナにジエチル亜鉛、エチル亜鉛アルコキシドおよびジエチル亜鉛—アルコール反応物を加えた触媒系の活性を比較した。これらの触媒系がエチル—亜鉛結合を含む場合、触媒活性はアルミナ単独の場合よりも高く、且高分子量のアルキレンオキシドポリマーをあたえる。また、このアルミナ—有機亜鉛化合物系触媒の活性度はアルミナ成分の結晶化度によってかわり、その順序はアルミナ単独触媒の活性度の順序と同じとなった。本章のアルミナを含む触媒系の特長は、長時間の加熱処理によっても活性を失わないことであって、この点有機亜鉛系触媒、たとえば、ジエチル亜鉛—水（1:1）やジエチル亜鉛—アルコール系よりもすぐれている。この触媒系の活性点は非晶形のアルミナの—O—Al—O—結合とEt—Zn結合の共存によって形成されるものと推論された。

第3章ではエチル亜鉛第三ブトキシドの単結晶の構造をX線法でしらべている。アルキレンオキシド重合触媒成分を検討する過程で、エチル亜鉛第三ブトキシドが単結晶として比較的安定に単離されることを見出し、その結晶構造をしらべたものである。その結果、この結晶は、4配位の亜鉛と酸素から成る立方体が不規則に混合した構造であることがあきらかになった。この知見は、有機亜鉛化合物の構造や作用に

対して、有用な示唆を与えるものである。

第4章ではジエチル亜鉛—有機ハロゲン化合物系の触媒作用を検討し、ジエチル亜鉛を四塩化炭素、四臭化炭素またはヨードホルムと組み合わせた系がかなりの触媒活性を示すことを見出した。この系の活性種の検討が行われ、次の知見がえられた。すなわち、この触媒系には、 $X-Zn$ (X はハロゲン) が存在し、 $X-Zn/Zn$ 比が0.5~1.5の時に触媒活性があらわれる。 $X-Zn/Zn > 2.0$ 、つまり、 ZnX_2 になると活性は低下する。この系の赤外吸収スペクトル、NMR および系の調製時に発生するガス成分の分析 (ガスクロマトグラフィ) から、触媒活性種は $ZnEt_2 \cdot ZnX_2$ 、あるいは、 $(EtZnX)_n (n=2)$ で示される錯体であると推定した。また、低分子量ポリエチレンオキシドを特に調製し、その末端基をNMRで分析し、例えばジエチル亜鉛とヨードホルム系触媒で得られるポリマーは $H-(OCH_2CH_2)_nEt$ と $H-(OCH_2CH_2)_nI$ の混合物であることをしらべた。別に、重合時にジオキサンが副生することを検知し、カチオン重合機構が推論された。

第5章では、ジエチル亜鉛と多価アルコール系の触媒活性がしらべられた。いろいろな多価アルコールのうち、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ショ糖パルミテートなどをジエチル亜鉛と組みあわせると、一価のアルコールの場合よりも、はるかに活性な触媒が得られた。その活性は $Et-Zn/OH$ 基の比が約1/1のときに、活性は最大になる。今まで、この重合に最も活性な触媒として知られているジエチル亜鉛—水 (1/1) 系にほぼ匹敵するものである。さらに、本研究の触媒系は炭化水素溶媒中で長時間加熱しても、活性を失わない。これは工業的に見て大きな特長である。次に触媒活性種の解析のため、各種のモデル化合物をつくり、赤外吸収スペクトル、酸分解物の同定、定量、および亜鉛のキレート分析等における比較を行い、この触媒系の活性種は、 $Et-(ZnORO)-nH$ ($n > 2$) を母体とするものであろうと推定している。本章のジエチル亜鉛—多価アルコール系の活性種が、 $Et-Zn$ 結合と、別の亜鉛原子による $-O-Zn-O-$ 結合の両者がともに存在する時に形成されることは、第2章の系の活性種に類似しており、興味深い。

第6章は、高分子量のポリプロピレンオキシドの耐熱、耐紫外線安定剤に関するものである。固有粘度の変化 (減少)、熱天秤ならびに示差熱分析によって安定剤の検索が行なわれている。その結果、耐熱安定剤としては、チオ尿素、2-イミダゾリジンチオン、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ヨウ化アンモニウム、テトラメチルチウラムジスルフィド、没食子酸プロピル、N-フェニル- β -ナフチルアミンなどが、また、耐紫外線安定剤としてはP-フェニレンジアミン、N-フェニル- β -ナフチルアミンなどが有効であった。また、このポリマー、およびそのモデル化合物としてジプロピレングリコールに $77^\circ K$ で紫外線照射したものの ESR 分析で、生成するラジカル種をしらべている。

第2編は、アルカリ触媒存在下、アルコールとアセチレンの反応によるビニルエーテル生成反応を速度論的にしらべたものである。第1章は、第三ブタノールを溶媒、アルカリ金属のアルコラートを触媒としたときのイソブチルアルコールおよびn-オクチルアルコールの加圧アセチレンとの反応の速度論的研究である。Michaelis—Menten の手法に従い、アルコラート、アセチレンおよびアルコールの3者から成る錯合体を仮定し、反応はこれを経て進行するものとして整理、説明されている。

第2章では、ベンジルアルコール、イソブチルアルコール、 β -ジエチルアミノエタノール、および β -エトキシエタノールのビニル化反応速度をしらべている。アルコールの初濃度に対する速度の依存性は

アルコールの種類によってことなるが、前章で想定した中間錯合体の平衡濃度の変化に対応しているものとして合理的に説明されている。

第3章では、前2章で仮定した中間錯合体の考え方を確かめる目的で、カチオンや溶媒の種類の変化および阻害物質の添加の効果をしらべている。その結果、塩基強度や溶媒の誘電率と反応速度との間に一義的な関係がないこと、またアルカリ金属イオンと錯体を形成し難い窒素塩基の添加は反応速度に影響を及ぼさないが、アルカリ金属イオンに配位しやすい含酸素化合物、たとえば水、ケトン等の添加は明瞭な阻害作用を示した。これらの実験事実は、さきのビニル化反応機構を支持するものである。

論文審査の結果の要旨

本論文はアルキレンオキシドの重合（第1編）とビニルエーテルの合成（第2編）との2編、合計9章から成っている。

第1編は、さらに、アルキレンオキシドの重合に対する新しい触媒系の検索とその作用機構の解明に関するものと、高分子量ポリプロピレンオキシドの安定化に関するものにわかれている。

本研究であらたに見出された重合触媒系は

1. 非晶性アルミナ
2. 非晶性アルミナと有機亜鉛化合物の系
3. ジエチル亜鉛と有機ハロゲン化合物の系
4. ジエチル亜鉛と多価アルコールの系

である。

1. 非晶性アルミナ

本研究でアルキレンオキシドの重合触媒に試用された非晶性アルミナは、粉末状のアルミニウムイソプロポキシドを窒素流中に混合された水蒸気で加水分解したのち焼成して調製されたものである。今迄につくられたアルミナにくらべると、その結晶化度が著しく低く、一方、アルキレンオキシドの重合触媒としての活性が高い。アルミナ触媒が非晶性である程、単位表面積あたりの活性点が多く、且モノマーの配位が容易になるためと考察された。

2. 非晶性アルミナと有機亜鉛化合物の系

ジエチル亜鉛、エチル亜鉛アルコキシドおよびジエチル亜鉛—アルコール系を非晶性アルミナに加えた触媒系であって、これらの触媒系がエチル—亜鉛結合を含む場合に高い触媒活性を示す。アルミナ単独触媒とした場合に比べて、生成するアルキレンオキシドのポリマーの重合度が著しく高い（極限粘度が5 dl/g以上にも達する）のが特長である。また、結晶化度のことなる数種のアルミナ試料と前記有機亜鉛化合物とを組みあわせた触媒系の活性を比較した結果、これら2元系触媒の活性度はアルミナ成分の結晶化度によってかわり、その順序は、アルミナ単独触媒の活性度の順序と同じとなった。これらのことから、この2元系触媒の活性種はアルミナの -O-Al-O- 結合と Et-Zn 結合の両者の共存によって形成されるものと推論された。この触媒系は、長時間の加熱によっても活性を失うことがなく、この特長は工業的に見て重要である。

3. ジエチル亜鉛と有機ハロゲン化合物の系

四塩化炭素、四臭化炭素またはヨードホルムをジエチル亜鉛と反応させたものもアルキレンオキシドの重合触媒の一つとして見出された。触媒成分比の影響、触媒調製時の発生ガスの分析、触媒系の NMR スペクトル分析の結果から、 $\text{ZnEt}_2 \cdot \text{ZnX}_2$ (Xはハロゲン) あるいは、 $(\text{EtZnX})_n$ ($n > 2$) で示される錯体が活性種の母体になっているものと結論された。また、この系でつくられたポリエチレンオキシドで重合度のとくに低いものの末端基を NMR スペクトルで分析し、さらに、エチレンオキシドの重合時にジオキサンが多量に副生することから、カチオン重合機構を提案している。

4. ジエチル亜鉛と多価アルコールの系

1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ショ糖パルミテートなどをジエチル亜鉛と、 Et-Zn/OH 比約 1/1 の割合いで組みあわせた系は高い触媒活性を示し高重合度のポリマーを生成する。今迄にこの重合に最も活性な触媒として知られているジエチル亜鉛-水 (モル比 1/1) の系にはほぼ匹敵するものである。さらに、この触媒系は炭化水素溶媒中で長時間加熱しても活性を失わない。この特長は工業的にみて重要である。さらに、触媒活性種の解析のため、各種モデル化合物をつくり、赤外吸収スペクトル、酸分解物の同定定量および亜鉛のキレート分析等を行ない、この触媒系の活性種は $\text{Et}-(\text{ZnORO})-n\text{H}$ ($n > 2$) を母体とするものであろうと推定している。ここで、 Et-Zn 結合と $-\text{O-Zn-O}-$ 結合の両者が共に存在するときに、触媒活性種が形成されることは、前記のアルミナと有機亜鉛化合物の系と類似しており、極めて興味深い。

以上の触媒系の検索、解明に関連し、エチル亜鉛第三ブトキシドの結晶の単離と結晶構造の解析が行なわれている。

つぎに、ポリプロピレンオキシドの耐熱、耐紫外線安定剤の検索がなされ、数種の安定剤が見出されている。また、このポリマーおよびそのモデル化合物として、ジプロピレングリコールに 77°K で紫外線照射したものの ESR 分析で生成するラジカル種をしらべている。これらはポリアルキレンオキシドの工業的生産において極めて重要な知見である。

第2編はアルカリ触媒存在下、アルコールとアセチレンの反応でビニルエーテルを合成する反応の機構を速度論的にしらべたものである。解析にあたって、Michaelis-Mentenの手法を採用し、アルコール、アセチレンおよびアルコールの3者から成る錯合体を仮定し、反応はこれを経て進行するものとして、多くの実験事実を整理し合理的に説明している。

これを要するに、本論文はアルキレンオキシドの重合に対する新触媒系の検索と作用機構の解明、ポリプロピレンオキシドの安定化ならびにビニルエーテル合成反応の機構の解析において、種々の有用な知見をあきらかしたものであって、学術上も、また工業上にも貢献するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。