

Title	アクロレインおよびその誘導体の重合に関する研究
Author(s)	戸井, 祥夫
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/28629">https://hdl.handle.net/11094/28629</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 4 】

氏名・(本籍)	戸 井 祥 夫 と い よし お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 469 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 1 月 27 日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	アクロレインおよびその誘導体の重合に関する研究 (主 査)
論文審査委員	教授 八 浜 義 和 (副 査) 教授 石 野 俊 夫 教授 小 森 三 郎 教授 松 田 住 雄 教授 大 河 原 六 郎 教授 堤 繁 教授 大 竹 伝 雄 教授 三 川 礼 教授 新 良 宏 一 郎 教 授 桜 井 洸 教授 守 谷 一 郎 教 授 坪 村 宏

論 文 内 容 の 要 旨

アクロレインは、最近その工業的製造法が確立されて以来、新しい原料物質として注目され、多くの研究がなされてきた。しかしその多くは低分子分野での有機合成化学を対象とするものであり、高分子化学分野における研究は非常に少ない。本論文は、アクロレインの利用に対する一つの新しい分野として、アクロレインを高分子原料として取りあげ、その基礎的な研究の成果を述べたものである。

本文第1編ではアクロレインの重合、第2編ではアクロレイン誘導体の重合に関する研究成果が述べられている。

第1編では、アクロレインの各種重合条件下における挙動ならびに生成ポリマーの構造について検討が加えられ、その結果、アクロレインはビニル基とカルボニル基の二つの官能基をもち、かつ両者の二重結合が共役に存在するため、重合条件の相異により重合機構ならびに生成ポリマーの構造が著しく異なることが指摘された。重合法としては、ラジカル重合としてガンマ線照射塊状重合およびアゾビスイソプロピロニトリルを触媒とする溶液重合、カチオン重合として三フッ化ホウ素エーテレート触媒とする塊状および溶液重合、アニオン重合として炭酸カリウムおよびトリフェニルホスフィンらを触媒とする塊状および溶液重合が行なわれた。ラジカル重合では、重合反応がモノマー中のビニル基により行なわれ、主構造として側鎖にアルデヒド基をもつ高分子量のポリマーが得られ、それらは融点をもたず高温で分解し、一般に有機溶媒に不溶性を示す。重合反応中副反応として、生成ポリマー中の相隣接したアルデヒド基間の反応と考えられる分子内での環化反応（ジヒドロピラン環の生成）および分子間での架橋反応（エーテル結合の生成）が同時に起り、特に後者はポリマーの有機溶媒に対する不溶化の原因をなしていると考えられる。しかしこれら副反応は重合温度を低くすることにより阻止することが可能で、このことは低温におけるガンマ線照射塊状重合で、アルデヒド含有量の高いかつ高分子量の可溶性ポリマーが得られたことから実証された。以上の様にビニル基が重合反応に関与するラジカル重合に対し、カチオンおよびアニオン重

合では、ビニル基とともにカルボニル基が重合に大きく関与し、その傾向は重合温度が低いほど顕著となる。すなわち低温における重合反応は主としてカルボニル基により行なわれ、主構造として側鎖にビニル基をもつポリマーが得られ、そのアルデヒド含有量は著しく低い。しかし重合温度が高くなるにつれてビニル基の含有量は減少し、アルデヒド含有量が増大することが認められた。また比較的高温で得られる一部のポリマーにはその主鎖にビニルエーテル結合の存在が見られ、これはモノマー中のビニル基とカルボニル基の両二重結合が共役しているため、ブタジエンの重合に見られる様な1,4-附加重合によるものと考えられた。一般にイオン重合で得られるポリマーは、有機溶媒に可溶性で、融点をもち、分子量はラジカル重合ポリマーのそれに比較して著しく低い。

第2編では、アクロレインから容易に合成される代表的な誘導体であるアリリデンジアセテートおよびアクロレインオキシムの重合ならびに生成ポリマーの反応性に関する研究成果が述べられている。アリリデンジアセテートの重合ではガンマ線照射塊状重合が行なわれ、その重合過程において、ラジカル触媒重合の場合と同様、共鳴安定化したアリルラジカルの生成による degradative chain transfer が起ることが見出された。さらにここで得られたポリアリリデンジアセテートからアルデヒド基をもつポリマーを得る目的で、各種反応条件下でケン化反応を行なった結果、イオン交換樹脂によるケン化が最も有効でありアルデヒド含有量の高い、可溶性ポリマーを得ることが出来た。アクロレインオキシムの重合では、室温重合、熱重合、ラジカル重合としてガンマ線照射重合、アゾビスイソブチロニトリルおよび過酸化ベンゾイルらによる触媒重合、三フッ化ホウ素エーテレートによるカチオン重合らが行なわれ、その結果アクロレインオキシムは重合性の高いビニルモノマーであることが認められた。さらに得られたポリマーを種々の還元法により還元しポリアミンの合成を行なった結果、ラネーニッケルを触媒とする高圧水素添加法が最も有効でアミノ基含有量の高いポリマーを得ることが出来た。

以上、本論文は、従来不明確であったアクロレインの重合機構ならびにそのポリマーの構造について定量的な説明を与え、さらにアクロレインから簡単に誘導されるアリリデンジアセテートおよびアクロレインオキシムの重合性を明らかにし、またそれらのポリマーから反応性ポリマーとしてアルデヒド基をもつポリマー、および従来簡単な合成法の少ないポリアミンの合成に対し検討を加え、将来アクロレインの高分子原料としての有効利用に対する基礎的な資料を提供した。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は「アクロレインおよびその誘導体の重合に関する研究」と題し、緒論、本文2編および結論からなっている。

緒論においては本研究の意義と重要性が述べられている。アクロレインは最も簡単な不飽和アルデヒドとして豊富な反応性をもち、従来多くの学術的研究ならびにその工業的開発がなされて来た。しかしそれらの多くは主として、低分子化学分野における有機合成化学を対象とするもので、高分子化学に関する系統的かつ定量的な研究は非常に乏しい。最近の石油化学工業の進展に伴ないアクロレインは安価に合成しうる工業的製造法が確立され、新しい利用面の開拓が望まれている現在、著者はアクロレインを高分子原料として取りあげ、その基礎的研究を行なった。

第1編ではアクロレインの重合に関する研究成果が述べられている。アクロレインは反応性に富むアルデヒド基を側鎖にもつ反応性ポリマーを与え得るビニルモノマーとして興味を持たれてきた。しかしその重合機構ならびにそのポリマーの構造については、一般に得られるポリマーが不溶性を示すため充分に解明され得なかった。著者はアクロレインが重合反応を行なう場合、その反応に関与する官能基としてビニル基の他にカルボニル基を重視し、それらの官能基の各種重合条件下における挙動ならびに生成ポリマーの構造について検討を加えた。ラジカル重合としてはガンマ線照射重合およびラジカル触媒重合、イオン重合としてはカチオンおよびアニオン触媒による重合を行なった。その結果重合条件の相異により重合機構および生成ポリマーの構造が著しく相異なることを認め、重合条件の選択によりビニル基およびカルボニル基による重合反応が選択的に行ない得ることを見出した。またポリマーの分子量および溶解性などの諸性質が重合条件により相異なることを指摘した。ラジカル重合では重合反応がモノマー中のビニル基により行なわれ、側鎖にアルデヒド基をもつポリマーが得られるが、一般の重合条件下では側鎖のアルデヒド基の二次的な副反応である環化および架橋反応が生じ、特に後者はポリマーの有機溶媒に対する不溶化の原因をなしている。しかしこれらの副反応は重合温度に大きく依存し、低温度で重合反応を行なうことにより阻止することが可能であることを明らかにした。低温におけるガンマ線照射重合では、可溶性でアルデヒド含有量の高いかつ高分子量のポリマーの合成に成功した。一方カチオンおよびアニオン触媒を使用したイオン重合では、ビニル基とともにカルボニル基が重合に関与し、重合温度が低いほどその傾向は増大している。すなわち低温における重合では主にカルボニル基により重合し側鎖にビニル基をもつポリマーの生成が見られた。また比較的高温で得られる一部のポリマーには、その主鎖にビニルエーテル型の結合が存在することから、モノマー中に共役存在するビニル基とカルボニル基の両二重結合が関与した重合機構、すなわちブタジエンの重合に見られる1,4附加重合の可能性をも見出した。

第2編ではアクロレインの誘導体の重合に関する研究成果が述べられている。本研究ではアクロレインから容易に合成される誘導体としてアリリデンジアセテートおよびアクロレインオキシムをとりあげ、それらの重合性ならびに生成ポリマーの性質および反応性に対し検討が加えられている。アリリデンジアセテートの重合に関する研究は、得られたポリマーをケン化することにより反応性の高いアルデヒド基を多量にもつポリマーの合成を目的とし、またガンマ線照射下での重合反応を、従来のラジカル触媒による重合反応と比較検討する目的で行なった。またポリマーのケン化反応では各種の反応条件中イオン交換樹脂を使用したケン化が最も有効であることを認め、アルデヒド基含有量の高い可溶性ポリマーの合成に成功した。アクロレインオキシムの重合に関する研究では、熱重合、ラジカル触媒重合、ガンマ線照射重合およびカチオン重合など各種の重合法によりその重合性の検討を行なった結果、アクロレインオキシムは重合性の高いビニルモノマーであることを認めた。

また、ポリマーを種々の還元法で還元しポリアミンの合成を行なった結果、ラネーニッケル触媒の存在下で高圧水素添加法が有効で、高収率でアミノ基を側鎖にもつポリマーを合成し得た。

結論では上記の結果が総括されている。

以上要するに、本論文は従来充分に解明されていなかったアクロレインの重合機構ならびにポリマーの構造を定量的に追求することにより、モノマーが重合反応に対し一定の選択性を有することを見出し、その重合性およびポリマーの構造に対し系統的な説明を与えた。またアクロレインの代表的な誘導体である

アリリデンジアセテートおよびアクロレインオキシムの重合性を明らかにし、それらのポリマーからアルデヒド基を含有するポリマー、および従来簡単な合成法の少ないアミノ基を含有するポリマーの合成に成功した。近年の石油化学工業の発展に伴ないその新しい製品のひとつであるアクロレインの多方面への利用開拓が望まれている現在、本論文は新しい分野の基礎を開拓したものであり、この方面の学術上および工業上の今後の進歩に有力な指針を与え得たものと考えられる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。