

Title	$\beta$ -シアノプロピオンアルデヒドからの新しい高分子化合物
Author(s)	小林, 一清
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/29771">http://hdl.handle.net/11094/29771</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

【 8 】

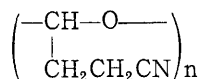
氏名・(本籍)	小 林 一 清 こ ばやし かず きよ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 6 8 6 号
学位授与の日付	昭 和 4 4 年 3 月 2 8 日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	$\beta$ -シアノプロピオンアルデヒドからの新しい高分子化合物
論文審査委員	(主査) 教授 三川 礼 (副査) 教授 大河原六郎 教授 田中 敏夫 教授 戸倉仁一郎 教授 松田 住雄

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は新しい石油化学製品である  $\beta$ -シアノプロピオンアルデヒド ( $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{-CHO}$ , CPA) から直接に高分子量ポリマーを合成し, 得られたポリマーの特性および重合機構を明らかにすることを目的として行なったものである。

(1) CPA から 3 種類の互いに異なった新しい型のポリマーを合成した。

a イオン触媒を用いて  $-78^\circ\text{C}$  で CPA を重合させて新しい型のポリアセタール樹脂である安定性に富んだ高分子量の結晶性ポリシアノエチルオキシメチレン



を得た。ポリマーの IR スペクトルから結晶性一および非晶性バンドを帰属し, 強い赤外二色性が顕われることを見出した。配向ポリマーフィルムによる X 線回折実験から結晶性ポリシアノエチルオキシメチレンは  $4.95\text{Å}$  の繊維周期をもち三斜晶系に属することを明らかにし, アイソタクチック  $4_1$  らせん模型を提出した。

b CPA は 2 当量の  $\text{AlEt}_3$  と  $130^\circ\text{C}$  で反応して, アルデヒド基およびニトリル基とアルミニウムとの 2 種類のブリッジ構造を通じて直鎖状に伸びたと思われる新しい配位型ポリマーを生成した。

c CPA を少量の  $\text{AlEt}_3$  と  $150^\circ\text{C}$  で反応させると上述のポリマーとはまったく異なったポリマーが得られ, このものの構造を推定した。

(2) 結晶性ポリシアノエチルオキシメチレンの生成機構を明らかにし, ふつう脂肪族および塩素化アルデヒド類にはみられない特徴的な重合挙動を見出した。

a 有機アルミニウム—チタン化合物を用いて CPA を重合させたときには, CPA のニトリル基と

チタンとの配位結合が重合の立体規制に寄与している。AlEt<sub>3</sub> に対して TiCl<sub>3</sub> のモル比を増大させ、かつ重合に先だって CPA と TiCl<sub>3</sub> を熟成させておいたときに立体規則性の最も高いポリシアノエチルオキシメチレンが得られた。

- b CPA-AlEt<sub>3</sub> 付加物 (X, Y および Z) を調製し、それらを開始剤に用いて CPA の重合を行ない、その結果を配位アニオン機構によって説明した。CPA の極性なアルデヒド基とニトリル基によって溶媒和された中で開始反応がおこっているものと推定した。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、現在味の素の合成中間体として既に工業的に生産されている β-シアノプロピオンアルデヒドを材料として、新しい高分子化合物を合成することと、その重合反応の機構を解明することを目的としている。

得られた高分子化合物であるポリシアノエチルオキシメチレンは、既に工業的に相当広く使用されているポリオキシメチレンに置換基を導入した型の物質であって頗る興味ある高分子である。本論文においては、この高分子の物性に関する研究には立入っていないが、その構造については結晶性であることならびに結晶構造を提出している。かかる高分子の合成に成功したことは、今後物性面の研究の進展と共に増々工学的意味を増大するかもしれない。

重合はトリエチルアルミニウムなどを用いて行なわれ、配位アニオン機構によるアルデヒド基の重合で説明されているが、分子中に共存するニトリル基が立体規則性の向上に重要な役割を演じていることを推定している。したがって本研究は、一般にアルデヒドの重合機構に対しても重要な貢献をしている。

このように本論文は工業上ならびに学術上貢献するところが大きく、博士論文として価値あるものと認める。