

学会発表要旨

(昭和39年度)

(1) 3月31日～4月4日 日本化学会第17年会

(東京大学)

電解法による 1,2-dichlorethane のフッ素化

○真淵俊介・木佐木尚
迫村寿男

1. 安価な原料からフロン類を製造する目的で 1,2-dichlorethane (EDC) を無水フッ酸浴中で電解した。EDCの電解フッ素化に関する報告はまだなされていないが、一般に電解フッ素化時の電流効率や単一の化合物に対する収率は低い。まず総括電流効率の上昇を第一の目的とした。

2. 無水フッ酸中に EDC を溶解またはけん濁せしめ、ニッケル極(両極とも総面積 5 dm²) を用いて電解した。電ソウは一室型および隔膜を有する二室型を用い、一部の試験では循環によるかく拌を行った。主として電流密度、温度、EDC濃度、無機添加剤(6種)の影響をしらべた。成分はガスクロマトグラフ(シリカゲル)法にて分離し、赤外吸収スペクトルによって同定した。

3. 通常条件(電流密度 0.5~5A/dm², 温度 -10°~+10°C)における生成物は C₂F₆, C₂F₅Cl, C₂F₅H, C₂F₄Cl₂, C₂F₄HCl (異性体) などであった。浴電圧の高い場合ほどフッ素置換がよく行われ、添加剤その他によって浴電圧を下げた場合は不完全なフッ素化段階の生成物が増加した。

総括電流効率は低温、無かく拌状態の電解では約30%であったが、浴温を高め、多量の EDC 存在下では90%以上に達した。遊離した塩素は Cl₂ としてえられ、HCl は存在しなかった。

(2) 同上

ビスアクリロニトリルニッケルによる
ブタジエンの環化重合

小野 勲 ○木原啓一・西田清人

1. ビスアクリロニトリルニッケルによって、ブタジエンが環化重合し、シクロドデカトリエン-1,5,9が選択的に生成することを知ったので、その反応条件などについて詳しく調べた。

2. 触媒のビスアクリロニトリルニッケルは Schrauzer の方法 (J. Am. Chem. Soc. 81, 5310 (1959)) に

よって合成した。ブタジエンの重合は内容積 300cc のオートクレーブを用いて回分式で行ない、生成物はガスクロマトグラフによって分析した。なお触媒の合成およびブタジエンの重合はチッ素中で行なった。

3. 生成物はシクロドデカトリエン -1, 5, 9 (全トランス体) が主で、その他に二量体(ビニルシクロヘキセンとシクロオクタジエン) およびゴム状物質が得られる。この反応は溶媒の選択が重要で、一般に炭化水素化合物中では反応するが含酸素と含チッ素化合物中では反応率は低い。反応温度 70°C 以下では反応率は低く 80°C 以上で反応は容易に進行する。しかし 100°C 以上では目的物の選択率が低下する。反応時間 4 時間までは反応率はほぼ直線的に増加し 4 時間以上では一定になる。そして目的物の選択率は 4 時間を越えると低下する。触媒濃度と反応率との間にはほぼ比例関係がみられる。重合禁止剤の添加はわずかに良い結果を示す。また触媒が溶媒に不溶のためかきまぜ速度の影響も大である。

(3) 同上

ブテン異性体の重合

○清水明彦*1・大津隆行*2・井本 稔*2

1. 置換基の立体効果を明らかにするために、ブテン-1 (B), *cis*-および *trans*-ブテン-2 (CB, TB), *iso*-ブテン (IB) のラジカルおよびイオン重合性について比較研究を行なった。

2. ラジカル開始剤として AIBN を用い、60°C, 30ml 封管中で重合を行なった。重合は、単独重合および酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸との共重合により行なった。イオン重合性についても検討した。

3. ブテン異性体のラジカル単独重合性はほとんどないが、酢酸ビニル、アクリロニトリルとの共重合性は大きく、その結果よりこれらポリマーラジカルに対するブテン異性体の相対的反応性は、IB>B>TB>CB の順であった。また、これら共重合系における重合速度はブテン異性体濃度の増大と共に低下すること、および IB, B が無水マレイン酸と比較的高分子量の交互重合体を生成することより、上記相対反応性のちがいは、CB, TB の場合は置換基の立体効果が B, IB の場合は破かい的モノマー連鎖移動が支配因子となっているとして説明された。これらの結果を既報* のプロベニルクロリド三異性体の結果と比較考察する (*38年度「ゴムおよび高分子研究発表会」にて発表)。

(4) 7月11日 第10回高分子研究発表会(神戸大学)

ブテン異性体のイオン重合性

○清水明彦*1・大津隆行*2・井本 稔*2

1. さきにブテン異性体の重合性について検討し、第17回日化年会で発表したか、今回はイオン重合性を中心に、さらにくわしく検討した。なお岩本ら（第13回高分子年次大会）はブテン-2の転位重合について発表されているが、われわれも独立にこれについて検討したので、その結果も併わせ発表する。

2. ブテン異性体としては、イソブテン (IB), ブテン-1 (NB), トランスブテン-2 (TB) シスブテン-2 (CB) を使用した。重合はすべて封管中でBF₃・Et₂O, BuLi, AlEt_nCl₃ (n=1~3)-TiCl₃ 系触媒により行なった。重合終了後、異性化をしらべるために反応ガス組成をガスクロマトグラフにより分析した。

3. いずれのブテン異性体も BuLi によるアニオン重合性を示さないが、BF₃・Et₂O によるカチオン重合性は IB >> NB > TB ~ CB であった。AlEt₃-TiCl₃ 系では、NB > CB > TB > IB, AlEt₂Cl-TiCl₃ 系および AlEtCl₂-TiCl₃ 系では IB > NB > TB ~ CB であった。また、重合終了後の未反応ガス組成をしらべたところ、AlEt₂Cl-TiCl₃ 系および AlEtCl₂-TiCl₃ 系ではブテンの異性化は認められないが、AlEt₃-TiCl₃ 系では、シスおよびトランスブテン-2が一部ブテン-1に異性化していることが認められた。AlEt₃-TiCl₃-ブテン-2系で得られたポリマーは IR スペクトルおよび X線解析よりポリブテン-1であることが確認された。ポリブテン-1のエーテル不溶部は、NB, TB, CB から得られたポリマーについてそれぞれ 60, 59, 27% で [η] (135°C テトラリン中) は、それぞれ 0.87, 0.82, 0.50 であった。ブテン-2のブテン-1への異性化は AlEt₃-TiCl₃ 系では Al/Ti 比の増加につれて増加した。また、この触媒系にピリジンを添加すると異性化は減少し、 $\frac{[Ti]}{[P]} = 1$ では異性化は起らなかった。なお、この条件下でブテン-1の重合を行なったところ、すみやかに重合した。

(5) 11月13日 第13回高分子討論会 (東京)

ブテン四異性体の重合性

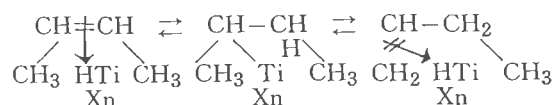
○清水明彦*1・大津隆行*2・井本 稔*2

1. シスおよびトランスブテン-2 (CB および TB) の Ziegler-Natta 触媒による異性化重合を主として検討した。

2. 重合は (C₂H₅)_{3-x}AlCl_x-TiCl₃ (x = 0~3) について行ない、重合終了後の未反応ブテンのガスクロマトグラフによる分析および生成ポリマーの IR スペクトルおよび X線解析図から異性化重合の有無を検討した。

3. 異性化重合は (C₂H₅)₃Al-TiCl₃ 系においての

み観察され、異性化には TiCl₃ が関与した。重合終了時の未反応モノマー組成は、出発モノマー組成には無関係にはほぼ一定であり、熱力学的平衡値に近づく。ブテン-2 ⇌ ブテン-1 (NB), CB ⇌ TB の異性化が同時に起こり、また同時に抑制されることから、NB, CB, TB の間に平衡関係があり、異性化に水素が関与していると考え、つぎの異性化機構を考えた。



重合終了時の回収モノマー組成中に NB が存在すること、および第三成分として触媒系にピリジンを添加すると重合は促進され、異性化は抑制されることから、重合と異性化は別々の活性点で行なわれていると推定した。

(6) 10月15日 第11回腐食防食討論会防食学会

(東北大学)

有機酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食に関する研究 (第2報)

マレイン酸水溶液中の Fe-Ni 合金について

○崎山和孝・林 茂太郎

Fe-Cr 合金に引きつづきマレイン酸水溶液中における Fe-Ni 合金の腐食について実験を行なった。すなわち Fe に加えた Ni 添加量の変化によって分極曲線、自然電極電位がどのように変わるか、さらに浸漬腐食試験を行ない、マレイン酸水溶液中の Fe-Ni 合金の耐食性を調べた。また硫酸並びに濃厚アルカリ溶液の結果とも比較対照して考察したのでその結果を述べる。

(7) 同 上

濃厚カセイソーダ水溶液中における各種金属材料の腐食に及ぼす ClO₃⁻ イオンの影響

○崎山和孝・藤本正美

濃厚カセイソーダ水溶液中に塩素酸ソーダが存在すると、軟鋼及び鋳鉄はその酸化作用によって影響をうけることは先の研究で認めている。ClO₃⁻ イオンの影響をさらに詳しく知る目的で、ClO₃⁻ イオンの添加量の範囲を増し、また試料にはクロム系、オーステナイト系ステンレス鋼並びに金属 Ni, Mo, Zr, 及び Ti などに加えて実験を行なった。その結果、濃厚カセイソーダ液中の金属材料は ClO₃⁻ イオンが含まれると著しく影響を受けることが明らかになった。

*1 当社, 大阪市立大学派遣研究員

*2 大阪市立大学