

## アルデヒド類の高分子化学への最近の応用

齋藤 篤二・高橋 章 一

最近アルデヒドの高分子化学への応用が盛んになり、ポリホルムアルデヒドやポリアセトアルデヒドが興味をひき種々の材料への応用が行なわれている。

しかし本文においては、これらの普通のアルデヒドを除き不飽和アルデヒド、ジアルデヒドのような特殊なアルデヒドおよびこれらを原料とする高分子について述べる。

特にジアルデヒドは、ペンタエリスリトールと反応して、ポリシクロスピロアセタールを作り、これらはその耐溶剤性、耐アルカリ性から合成繊維、表面塗装剤としての用途が期待されている。

### まえがき

アルデヒドは非常に活性な化合物であり、その種類も多種多様である。これらの高分子への応用も種々考えられ、最も普通なものとしては尿素樹脂その他一連のアミノフォルマリン系およびフェノール、クレゾール、キシレン樹脂等に使用されるフォルムアルデヒド、またビニロン等のポリヴィニールアセタール系に使用されるモノアルデヒド、さらには現在話題に上っているポリフォルムアルデヒド (Derlin) や京大古川教授のポリアセトアルデヒド等があるが、本文ではこのような一般的なアルデヒドには全然触れずに、不飽和アルデヒドたとえばアクロレイン、クロトンアルデヒドおよびジアルデヒド、たとえばグリオキサール、グルタルアルデヒド、2-ヒドロキシアジポアルデヒド等を原料とする高分子について述べたいと思う。現在当社においてはアクロレインの工業化に成功し、次いでグリオキサールも工業生産に入りつつある。またグルタルアルデヒド、2-ヒドロキシアジポアルデヒドのような長鎖のジアルデヒドも研究室的には合成に成功している。以下一つずつ述べてゆきたい。

### 1. アクロレイン系ポリマー

アクロレイン ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ ) は無色透明な刺戟臭ある非常に活性な不飽和アルデヒドで、ヒドロキノンのような重合防止剤なしでは直ちに重合して不溶不融のいわゆる Disacryl<sup>1)</sup>を生ずる。

アクロレインの物理的性質は次の通りである。

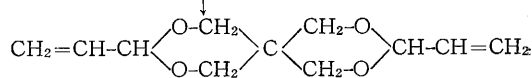
分子式	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$
分子量	56.06
沸点	52.5°C/760 mmHg
融点	-87.7°C
引火点	-17.8°C
比重 ( $d_4^{20}$ )	0.841
膨張係数 ( $4Sb \cdot gr/dt$ )	0.00116
粘度 (0°C)	0.43 C.P.S.
屈折率 ( $n_D^{20}$ )	1.39975

このポリマーについての記述は戸井<sup>2)</sup>、西川<sup>3)</sup>、古川<sup>4)</sup>、Schulz<sup>5)</sup>~<sup>10)</sup>等のものがあり U.C.C. のパンフレット等もある。

アクロレインは官能基として1, 2間の炭素-炭素二重結合, 3, 4間の炭素-酸素二重結合等があるので非常に活性であり、重合した場合の重合物の構造は種々考えられる。たとえば1, 2重合, 3, 4重合, 1, 4重合, 1, 2-3, 4重合等があり、重合方法により相当異なった赤外線吸収スペクトルが得られる。

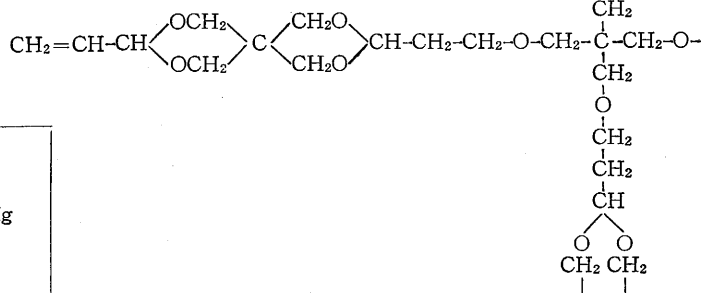
いずれにしても相当複雑な反応が起こり、生じたものは特殊な溶剤以外には不溶である。

その他アクロレインとペンタエリスリトールとより一種のプレポリマーを作り、これの加熱または酸性物質の添加により三次元的な固い耐衝撃性のよいポリマーを得るが、これは成型材料として非常に応用価値があるものである。反応の1例を掲げると、



ジアリリデンペンタエリスリトール<sup>10)</sup>

ジアリリデンペンタエリスリトール  
↓ + 未反応ペンタエリスリトール



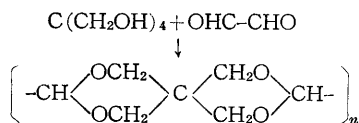
またアクロレインをモノマーとする共重合体<sup>11)</sup>~<sup>13)</sup>アクロレインと無水酢酸との反応物のアリリデンジアセテート<sup>14)</sup>~<sup>20)</sup> [ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$ ]を他のビニールモノマーと共重合させ<sup>21)</sup>~<sup>24)</sup>後に加水分解してアルデ



①, ②をそれぞれフォルムアルデヒドと反応させてN, N' ジメチロール化物, N, N', N'', N''' テトラメチロール化物を作りこれを繊維処理剤として使用する。

その他重縮合系合成樹脂: フェノール, 尿素, メラミン等とフォルムアルデヒドとの重縮合系合成樹脂にフォルムアルデヒドの代わりにグリオキサールを使用すると耐久性および吸湿性を増すといわれている<sup>35), 36)</sup>。

一方繊維処理液の中にグリオキサールとペンタエリスリトールを加え適当な酸性物質の添加後繊維を処理し, 後熱処理により次の反応を繊維中または繊維上で行なわせたものは防黴性や耐塩素性に富むが耐洗濯性が悪く洗濯により加工前の性質に戻るといわれている<sup>32)</sup>。



(2) マロンアルデヒド ( $n=1$ ) 単体としては知られてなく, 水溶液だけが知られている。



繊維処理剤としてペンタエリスリトールと繊維上で反応させたものは防黴性がほとんどない。

(3) コハク酸アルデヒド(サクシンアルデヒド  $n=2$ )

分子式	OHC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHO
沸点	170°C/760mmHg, 56.9°C/9 mmHg
比重 ( $d_4^{18}$ )	1.069
屈折率 ( $n_D^{18}$ )	1.4262

繊維処理剤としてペンタエリスリトールと繊維上で反応させたものは防黴性, 耐洗濯性, 耐塩素性ともに良好である。

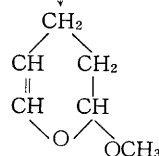
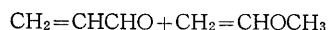
またこれのテトラメチルアセタールとペンタエリスリトールを反応させて生じた高分子は, 軟化点 235°C で冷延伸可能な合成繊維を生ずる<sup>33)</sup>。

(4) グルタルアルデヒド ( $n=3$ ) グルタルアルデヒドはアクロレインから誘導される反応性にとむジアルデヒドであり, 工業製品は水を加えて 25% 水溶液としてある。

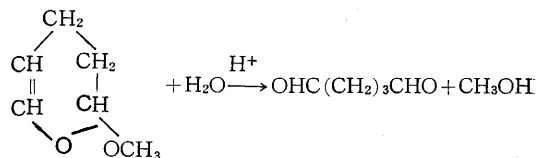
一般的な性質は次の通りである。

分子式	OHC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CHO
分子量	100.11
沸点	72°C/10 mmHg
以下は 25% 水溶液の性質	
比重 ( $d_{20}^{20}$ )	1.05~1.06
沸点	101°C/760 mmHg
蒸気圧 (20°C)	17 mmHg
融点	-5.8°C
屈折率 ( $n_D^{20}$ )	1.3772

この合成反応は二段階に分かれる。すなわちアクロレインとメチルヴィニールエーテルより一種のディールスアルダー反応により 2-メトキシ, 3, 4 ジヒドロ 2Hピランを作る反応と<sup>37)~39)</sup>



この加水分解<sup>40)</sup>によるグルタルアルデヒドの生成である。



グルタルアルデヒドは無水の状態では特異臭をもった無色透明な液体であり空気中では直ちに重合して無色透明な樹脂状物を作るので普通は 25% 水溶液として市販されている。普通のアルデヒドの反応を行ない, 酸化されてグルタル酸, 還元されて 1.5 ペンタンジオールとなるのでポリエステル, ポリウレタン等の原料ともなるがここでは詳しく述べない。

繊維加工剤としてはその長鎖の構造を利用して単独でも使用されるが, ホルムアルデヒドとアルカリ性下で反応して<sup>41)</sup>メチロール化グルタルアルデヒドを作る。

これは従来の加工品に比して繊維の強力低下が少なく防縮, 防縮の目的が達成されかつ耐塩素性は良好であるといわれている。

ペンタエリスリトールとの繊維上縮合物は防黴性, 耐洗濯性, 耐塩素性に富み良好な繊維加工剤として研究されている<sup>32)</sup>。

以下例を述べると次のような水溶液を作る。百分率は重量百分率である。

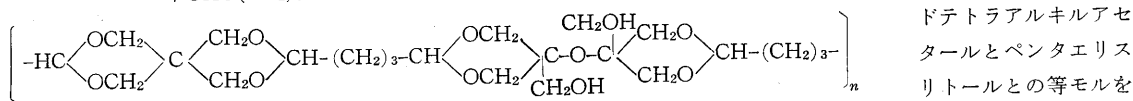
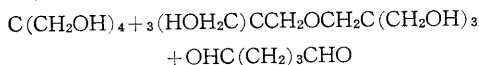
ジアルデヒド%	ペンタエリスリトール(%)	触媒% 酢酸	防黴度Monsanto ※			塩素 残留性
			処理後	手洗い 1回	2回	
グリオキサール 2.0	4.5	1.5	246	186	—	なし
マロンアルデヒド 2.3	4.5	1.5	197	181	—	〃
サクシンアルデヒド 2.6	4.5	1.5	260	250	242	〃
グルタルアルデヒド 3.0	4.5	1.5	252	246	238	〃
ヒドロキシアジポアルデヒド 4.0	4.5	1.5	228	—	224	〃
メチルグルタルアルデヒド 3.5	4.5	1.5	231	230	—	〃
水処理 —	—	—	191	186	—	〃

※ 回復角の縦, 横の合計

以上の処理液にレーヨンギャバジンを浸け、2回絞る wet pick-up は 100% である。後 180°F で乾燥し 315°F で 5 分間熱処理する。

洗濯試験は AATCC 1953 standard test method 14-52 法 (212°F)、塩素残留性は AATCC tentation test 69-52 法による。

また近着の報文によると<sup>42)</sup>米国シャーウインガン社は工業用ペンタエリスリトール (10%前後のジペンタエリスリトールを含む) とグルタルアルデヒドより次の構造のポリシクロスピロアセタールを作り、D-430-B と命名して現在パイロットプラントで製造中である。



この樹脂の使用目的は電気絶縁用と表面塗装用であり高度に配列された鎖状分子とジペンタエリスリトールによる架橋基としての水酸基とにより非常に良好な安定性と耐溶剤性を示す。

軟化点は約 220°C 分子量 1000 であり、エナメル熱安定性は非常に高く絶縁剤としては A 種に属する。

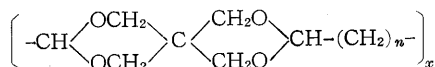
また表面塗料としては耐摩擦性と耐溶剤性にすぐれ、この耐溶剤性のゆえに (普通の溶剤にとけないので) いくぶん用途が限られる。

常温で使用できる溶剤としてはクレゾール、フェノール等があり高温ではフルフリルアルコール、ジメチルスルホオキサイド、ピロリドン等にとける。

反応の詳細は判っていないが<sup>43)</sup>ジペンタエリスリトールの混合割合が重要な役割を果たしているのではなからうか。いずれにしても開発途上のものであり今後いろいろな分野で応用されるものと思われる。現在の値段はポンド当たり 1.15 ドルであるが将来はポンド当たり 80~90 セントまで下がる見込みである。

一方ケムストランド社は合成繊維としてこのポリシクロスピロアセタールを研究している<sup>33)</sup>。

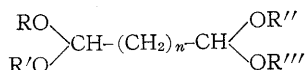
生じた重合物は次の構造を持つ。



n は 1~6

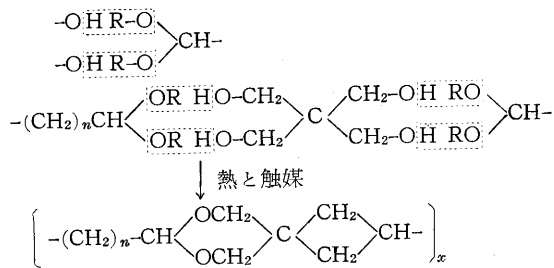
x は少なくとも 20 以上

これはジアルデヒドテトラアルキルアセタールと



R, R', R'', R''' はそれぞれ 1~4 の炭素原子を含むアルキル基であり n は 1~6 である。

ペンタエリスリトールより次の反応で生ずる。



このようにして作られたポリマーは高い結晶化度を持ち、軟化点が 250°C (n=1)~200°C (n=6) で耐溶剤性、耐アルカリ性が良好でフェノール、メタクレゾール混合溶液より湿式、乾式のどちらでも紡糸できて冷延伸可能な合成繊維を与える。重縮合法は一般的にはジアルデヒ

ドテトラアルキルアセタールとペンタエリスリトールとの等モルを

この反応を促進するために O-フェニルアニソール、ジフェニルエーテル、ニトロベンゼン、p-ジメトキシベンゼン、p-フェニルアニソールのような溶剤に一部溶解し不活性ガス中で熱し触媒として硫酸、塩酸、塩化アルミニウム、三フッ化硼素、パラトルエンスルホン酸のような酸性物質あるいはフリーデルクラフト型触媒を加え、アルコール交換により生成した低沸点アルコールを反応系外に取り出して高分子を生成させる。

これはフィルム、繊維、剛毛、塗料として物理的、化学的に秀れた性質を持つ。

テトラアルキルアセタールを使う理由は酸化を避けフリーアルデヒドによる自己重合を防ぐためである。詳細としては 3.4 g のペンタエリスリトールと 6.21 g のグルタルアルデヒドテトラエチルアセタールの等モルを取り、10 ml の精製した o-フェニルアニソール中に加える。

これらの混合物を窒素ガス中で 125°C で 140 分間熱しその間に 0.8 ml のガス状 HCl を 5 回にわたって加える。

その後温度を上げ 197°C に 40 分間保ち 0.1 ml の HCl をさらに加える。

生成物を冷却しアセトン中に投じて粉末とし濾過する。アセトン洗滌を 3 回以上繰り返し、さらに水で洗い最後にアセトンで洗うと白い微粉末のポリシクロスピロアセタールが 4.5 g 得られ、この物質の軟化点は 245°C である。

このポリマーの 0.25 g を 50 ml のフェノールとトリクロロフェノール、水の混合溶液 (400部のフェノール、200部のトリクロロフェノール、1部の水の混合液) に 25°C で溶かした時の比粘度は 0.325 である。

さらに 0.5 g を 2 ml の前記混合溶剤にとかしたいわゆる "dope" から紡糸しフィラメントとする。

