Polymerization of Aldehyde with Solid Catalyst

I. Polymerization of Acetaldehyde with Metal Sulfate-Sulfuric Acid Complexes

By Hiroshi Takida* and Ken Noro*

Polymerization of acetaldehyde was carried out by using metal sulfate-sulfuric acid complexes as catalyst. Effect of catalyst concentration on the polymerization was not remarkable in the range of 0.05~1.0%. The rate of polymerization was relatively rapid and the critical temperature above which high polymer could not be obtained was observed between -30 and -50°C .

It was possible to polymerize acetaldehyde in the presence of solvents or vinyl monomers, but copolymers of acetaldehyde, with vinyl monomers were not detected by measurement of infrared spectra. By dispersing the solid catalyst, degree of polymerization of polyacetaldehyde was increased remarkably, e.g., polymer having degree of polymerization above 30000 was obtained in high conversion.

Polymerization was retarded by basic compounds. It was suggested that the polymerization proceeds by cationic mechanism in liquid state. From the results of infrared spectra and X-ray diffraction pattern, the polymer was confirmed to be amorphous.

第2報 金属硫酸塩-硫酸錯合体によるアルデヒド類の重合

(1963年3月7日受理)

滝田 博**・野呂 健**

要 旨 硫酸マグネシウム-硫酸錯合体を触媒として、*n*-ブチルアルデヒド、*iso*-ブチルアルデヒド、およびメトキシブチルアルデヒドの重合を $-30 \sim -78^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にわたって検討した。 -30°C における重合では、*iso*-ブチルアルデヒドが少量のポリマーを与えるのみで、他のアルデヒドではポリマーが得られなかった。 -78°C の重合では *n*- および *iso*-ブチルアルデヒドは比較的高重合率でポリマーを与えるが、メトキシブチルアルデヒドでは、低重合率に止まる。触媒量 0.1~1.0% の範囲では、一般に重合に著しい影響はみられず、重合速度はかなり早い。また、触媒の分散によりポリマーの粘度はやや上昇するが、アセトアルデヒドの重合にみられるほど顕著ではない。メトキシブチルアルデヒドのポリマーは、比較的広範な溶媒に可溶な粘性弾性体であり、非晶性であると考えられるが、*n*-および *iso*-ブチルアルデヒドのポリマーは溶解性に乏しく、X 線回折の結果からもこれら両者は結晶性であるとみられる。なお、クロラル、アクロレイン、およびクロトンアルデヒドは、この触媒により重合が認められなかった。

1. 緒 言

高級アルデヒド類の重合に関しては、高圧重合^{1)~6)}、ルイス酸触媒による重合⁷⁾、ポリリン酸-アミン系触媒による重合⁸⁾、有機金属化合物を触媒とする重合^{9),10)}、および金属アルコキシドによる重合⁷⁾ などが知られている。

われわれは、さきに、金属硫酸塩-硫酸錯合体を触媒に用いると、比較的早い重合速度で、高重合率に、アセトアルデヒドポリマーの得られることを認め、また、触媒

を分散せしめることにより、重合度 30000 以上のポリマーの得られることも認めた。この触媒は、比較的少量で有効に重合可能であり、諸実験事実を総合して、液状カチオン重合であろうと推察した¹¹⁾。

本研究において、われわれは主としてブチルアルデヒド類を中心に、金属硫酸塩-硫酸錯合体による重合を行ない、その重合能を検討した。なお、ブチルアルデヒド類以外にも、二三のアルデヒドについて重合実験を試み、あわせて得られたポリマーについて若干の知見を求めた。

* Central Research Laboratory, The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. (156, Kamikema, Amagasaki, Iyogo)

** 日本合成化学工業株式会社中央研究所(兵庫県尼崎市上食満 156)

2. 実 験

2.1 試 薬

***n*- および iso-ブチルアルデヒド, クロトンアルデヒド** 市販品を無水ボウ硝で脱水後精留した。

メトキシブチルアルデヒド クロトンアルデヒド/メタノール=1/3 (モル) の混合物に, 触媒として *N*/10 NaOH 水溶液を滴下し, 微アルカリ性において, 冷却下, 5~10°C において合成した。反応中は, 絶えず反応系をチェックし, 常に微アルカリ性に保った。4 時間反応後, まず 30°C で減圧フラッシュを行ない, さらに 10~20°C で, 減圧下脱メタノールを行なった後, 減圧精留 (50~52°C/50 mm-Hg) して使用に供した。

クロラル 市販品を無水ボウ硝で脱水後減圧精留した。

アクロレイン 市販品の減圧精留を 2 回くり返した。

溶媒およびビニルモノマー 前報¹¹⁾記載の方法により精製した。

2.2 重合装置と重合操作

アルデヒド, 溶媒とも前報¹¹⁾の溶媒仕込装置を用いて, 真空下に仕込んだ。

重合操作も前報¹¹⁾同様である。重合終了後, *n*-ブチルアルデヒドポリマーは, 冷却下 1% の β -ナフチルアミンを含むクロロホルムに溶解, 微量のアンモニアを含む蒸留水で沈殿し, メトキシブチルアルデヒドポリマーは 1% の β -ナフチルアミンを溶かしたアンモニア性メタノールに冷却下溶解し, 上と同様に沈殿せしめた。沈

殿後のポリマーは蒸留水で数回洗浄後, 室温で真空乾燥した。

2.3 触媒の調製

前報¹¹⁾記載の方法により, 硫酸マグネシウム-硫酸錯合体を作製した。

2.4 粘度測定

n-ブチルアルデヒドポリマーは, 2% の β -ナフチルアミンを含むクロロホルムに溶解し, 濃度 0.5 g/100 ml における η_{sp}/c 値を 20°C において求めた。メトキシブチルアルデヒドポリマーはメチルエチルケトン溶液とし, 27.6°C において粘度測定を行ない, 図式外挿法により $[\eta]$ を求めた。

2.5 ポリマーの構造の検討

赤外吸収スペクトルおよび X 線回折の測定によった。赤外吸収スペクトルの測定は, メトキシブチルアルデヒドポリマーについては, NaCl 上にフィルム状として測定を行ない, *n*- および iso-ブチルアルデヒドのポリマーは KBr 錠剤法によった。X 線回折は計数管により回折強度曲線を求めた。

3. 結 果

3.1 重 合

すでに前報¹¹⁾において種々の金属硫酸塩-硫酸錯合体による重合をアセトアルデヒドについて検討したので, 本研究ではこれを省略し, 硫酸マグネシウム-硫酸錯合体を触媒として種々の検討を行なった。

3.1.1 触媒量の影響

結果を Table 1 に示す。iso-ブチルアルデヒドの重

Table 1. Effect of catalyst concentration on the polymerization of various aldehydes.
(Polymerization: -78°C, 20 hr)

Exp. No.	Aldehyde	Solvent	Catalyst (%)	Conversion (%)	$[\eta]^*$
PN-14	<i>n</i> -Butyraldehyde	—	0.05	67.7	0.209
PN-9		—	0.1	73.7	0.204
PN-1		—	0.5	79.2	0.216
PI-15	iso-Butyraldehyde	<i>n</i> -Hexane 50%	0.05	29.5	—
PI-14		"	0.1	87.3	—
PI-5		"	0.5	79.3	—
PI-16		"	1.0	67.8	—
PM-1	Methoxybutyraldehyde	—	0.1	26.9	0.078
PM-2		—	0.5	21.3	0.063
PM-3		—	1.0	23.0	0.102

* For poly(*n*-butyraldehyde), the values of this column mean η_{ps}/c at $c=0.5$ g/100 ml in chloroform containing 2% of β -naphthyl amine (at 20°C), and for poly(methoxy butyraldehyde), the values are $[\eta]$ in methyl ethyl ketone (at 27.6°C). Poly(iso-butyraldehyde) was completely insoluble in any solvent, so the viscosity was not measured.

合では、重合後のポリマーの取扱の容易さの点から、溶液重合によった。*n*- および *iso*-ブチルアルデヒドでは重合によりかたいポリマーが得られ、特に後者において著しいが、メトキシブチルアルデヒドの重合では粘着性の弾性体が得られる。

PI-15 の例を除いては、一般に触媒量が重合率および生成ポリマーの粘度に及ぼす影響はほとんど見られない。メトキシブチルアルデヒドの重合率の低いことは特徴的であり、側鎖にある電子吸引性基の影響が考えられる。

Table 2. Effect of polymerization time on the polymerization of various aldehydes.

(Catalyst: 0.5%, Polymerization: -78°C)

Exp. No.	Aldehyde	Solvent	Polymerization time (hr)	Conversion (%)	$[\eta]^*$
PN-18	<i>n</i> -Butyraldehyde	—	2	74.4	0.213
PN-19		—	4	64.2	0.266
PN-14		—	20	67.7	0.209
PI-12	<i>iso</i> -Butyraldehyde	<i>n</i> -Hexane 50%	2	37.6	—
PI-13		"	4	79.8	—
PI-5		"	20	79.3	—
PM-13	Methoxybutyraldehyde	—	2	16.5	0.135
PM-12		—	4	11.6	0.072
PM-2		—	20	21.3	0.063

* Refer to the foot-notes of Table 1

Table 3. Effect of solvent on the polymerization of various aldehydes.

(Catalyst: 0.5%, Polymerization: -78°C , 20 hr)

Exp. No.	Aldehyde	Solvent	Conversion (%)	$[\eta]^*$
PN-4	<i>n</i> -Butyraldehyde	<i>n</i> -Hexane 20%	81.4	0.214
PN-2		" 50%	79.5	—
PN-3		" 80%	42.3	0.261
PN-6		Toluene 20%	45.5	0.252
PN-7		" 50%	37.7	—
PN-8		" 80%	20.1	0.218
PI-4	<i>iso</i> -Butyraldehyde	<i>n</i> -Hexane 20%	67.2	—
PI-5		" 50%	79.3	—
PI-6		" 80%	27.0	—
PI-7		Toluene 20%	17.9	—
PI-8		" 50%	5.8	—
PI-81**		" 50%	56.2	—
PI-9		" 80%	69.8	—
PM-4	Methoxybutyraldehyde	<i>n</i> -Hexane 20%	57.4	0.126
PM-5		" 50%	15.4	0.069
PM-6		" 80%	36.2	0.127
PM-7		Toluene 20%	26.2	0.094
PM-8		" 50%	5.4	0.074
PM-9		" 80%	7.0	0.050

* Refer to the foot-notes of Table 1

** Polymerization trap was shakened during distillation of *iso*-butyraldehyde under vacuum

3.1.2 重合速度

この触媒によるアセトアルデヒドの重合においては、重合速度がかなり早く、 -78°C 、4時間の重合でほぼ一定の重合率に達することを認めた¹¹⁾。アルデヒドの種類に対応して重合速度がどのように変わるかを調べた結果が Table 2 である。いずれの場合にも重合速度は大であり、アセトアルデヒドの重合と同様な傾向が見られる。

3.1.3 溶媒の影響

低誘電率の溶媒を用いた実験結果を Table 3 に示す。一般に、溶媒量の増加に応じて重合率低下の傾向が認められ、また、*n*-ヘキサンを用いた場合はトルエンを溶媒とした場合より収率よくポリマーが得られる。

ビニルモノマーの共存下では、Table 4 に示すような結果が得られる。アセトアルデヒドの重合¹¹⁾におけると同様に、カチオン試薬に対する両ビニルモノマーの挙動の差異の影響が見られ、また赤外吸収スペクトルは、ビニルモノマー不存時に得られるポリマーのそれと同じであり、共重合は起こっていないものと考えられる。

3.1.4 重合温度の影響

アルデヒドの種類が異なれば、重合反応以外の副反応の起こる割合や重合可能な上限温度が変化し、重合温度の影響はアルデヒドの種類によって異なる。ブチルアルデヒド類について、一定重合条件下で重合温度の影響を調べた結果を示すと Table 5 のようである。 -30°C における重合では、iso-ブチルアルデヒドの場合に少量のポリマーが得られるが、他のアルデヒドではポリマーが得られない。また、 -50°C で重合して得られたポリマーの粘度は -78°C におけるそれと比べて低下しており、特に *n*-ブチルアルデヒドの場合に著しい。

3.1.6 触媒分散の影響

本研究における重合は、すべて静置重合法であり、したがって、固体触媒は常に重合容器の低部に固まって存在する。アセトアルデヒドの重合では、固体触媒を分散させると得られるポリマーの重合度が著しく増大することを認めた¹¹⁾。ここでも前報¹¹⁾同様の方法によりガラス管を充てん物として触媒分散の影響を調べた。結果を

Table 4. Polymerization of various aldehydes in the presence of vinyl monomers.
(Catalyst: 0.5%, Polymerization: -78°C , 20 hr)

Exp. No.	Aldehyde	Vinyl monomer		Conversion (%)	$[\eta]^*$
PN-11	<i>n</i> -Butyraldehyde	VAc**	20%	59.7	0.127
PN-12		<i>n</i> -BVE***	20%	69.0	0.164
PI-17	iso-Butyraldehyde	VAc	50%	26.1	—
PI-18		<i>n</i> -BVE	50%	65.9	—
PM-15	Methoxybutyraldehyde	VAc	20%	28.5	0.115
PM-16		<i>n</i> -BVE	50%	54.9	0.116

* Refer to the foot-notes of Table 1, ** VAc: Vinyl acetate, *** *n*-BVE: *n*-Butyl vinyl ether

Table 5. Effect of polymerization temperature on the polymerization of various aldehydes.
(Catalyst: 0.5%, Polymerization: 5 hr)

Exp. No.	Aldehyde	Solvent	Polymerization temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Conversion (%)	$[\eta]^*$
PN-1	<i>n</i> -Butyraldehyde	—	-78	79.2	0.216
PN-22		—	-50	48.2	0.037
PN-5		—	-30	—**	—**
PI-5	iso-Butyraldehyde	<i>n</i> -Hexane 50%	-78	79.3	—
PI-10		"	-50	10.6	—
PI-11		"	-30	2.5	—
PM-2	Methoxybutyraldehyde	—	-78	21.3	0.063
PM-10		—	-50	23.4	0.050
PM-11		—	-30	—**	—**

* Refer to the foot-notes of Table 1, ** High polymer was not obtained.

Table 6. Effect of dispersing solid catalyst on the polymerization of various aldehydes.

Filler: Glass tube, Catalyst: 0.5%,
Bulk polymerization: -78°C , 20 hr

Exp. No.	Aldehyde	Conversion (%)	$[\eta]^*$
PN-13	<i>n</i> -Butyraldehyde	66.6	0.240
PM-14	Methoxybutyraldehyde	35.4	0.177

* Refer to the foot-notes of Table 1

Table 6 に示す。いずれの場合にも生成ポリマーの粘度が若干増大することが認められるが、アセトアルデヒドの重合の場合におけるほど著しくない。

3.1.7 その他のアルデヒドの重合

クロラル、アクロレインおよびクロトンアルデヒドについて、触媒として硫酸マグネシウム-硫酸錯合体 1.0% を用い、 -78 、 -50 、 0°C および 30°C において塊状重合を試みたが、いずれの場合も 5 日後においても

Fig. 1-a. **Fig. 1-b.** **Fig. 1-c.****Fig. 1.** Infrared spectra of polyaldehydes. **Fig. 2.** X-ray diffraction diagram of polyaldehydes.

ポリマーの生成はみられなかった。

3.2 ポリマーの構造、性質

3.2.1 ポリマーの構造

本研究で得られた各アルデヒドポリマーの赤外吸収スペクトルをFig. 1 に示す。*n*- および *iso*-ブチルアルデヒドポリマーの赤外吸収スペクトルは Novak ら⁴⁾ によって示されたものとほぼ一致する。またメトキシブチルアルデヒドのポリマーでは、 2820 cm^{-1} にメトキシのメチル基の伸縮に基づくと思われる強い吸収がみられる。

n- および *iso*-ブチルアルデヒドポリマーの X 線回折強度曲線は Fig. 2 のようである。これらの測定試料は乾燥後のポリマーをそのまま用いており、溶媒抽出などの処理は行っていない。*n*-ブチルアルデヒドのポリマーは、必ずしも高結晶性とはいえないが、トリエチルアルミニウムを触媒として重合して得られた結晶性ポリマーの X 線回折強度曲線¹⁸⁾ との比較から一応結晶性であると考えられる。*iso*-ブチルアルデヒドのポリマーは、トリエチルアルミニウムを触媒として得られた結晶性ポリマー¹⁸⁾ と類似的、きわめて鋭い回折強度曲線を示す。

3.2.2 ポリマーの性質

種々の有機溶媒に対するポリマーの室温における溶解性を検討した結果は次のようである。

メトキシブチルアルデヒドのポリマーは、アセトン、メタノール、クロロ

ホルム、トルエンおよび酢酸エステルなど広範囲の溶媒に可溶であるが、*n*-ブチルアルデヒドのポリマーはクロロホルムに溶解するのみであり、また、*iso*-ブチルアルデヒドのポリマーはクロロホルムで膨潤するにすぎず、可溶な溶媒は見あたらない。

n-および *iso*-ブチルアルデヒドのポリマーはかなり不安定であり、室温放置によっても著しい分解を示す。また、*n*-ブチルアルデヒドのポリマーはクロロホルム溶液として 20°C で粘度測定中にも著しい粘度低下を起こす。その状態は Fig. 3 に示すごとくであり、これは β -ナフチルアミンの 2% クロロホルム溶液を溶媒として測定を行なうことによりかなり防止できるが、なお、若

Solvent: ○ Chloroform, ◐ Chloroform containing 1% of β -naphthylamine, ● Chloroform containing 2% β -naphthylamine

Fig. 3. Decrease of viscosity of poly(*n*-butylaldehyde) solution.

干の粘度低下は免がれない。メトキシブチルアルデヒドのポリマーでは、粘度測定中の分解挙動はほとんど認められず、側鎖に存在する電子吸引性基のために安定性が向上すると考えられる。

4. 考 察

本研究で取り扱ったアルデヒド類の中、*n*-および *iso*-ブチルアルデヒド、メトキシブチルアルデヒドにおいては、アセトアルデヒドの重合においてみられたと同一傾向の実験結果が得られた。このことから、これらのアルデヒドの重合はアセトアルデヒドの重合において述べたと同様な機構¹¹⁾によって起こる液状カチオン重合であろうと考えられる。

なお、これらのアルデヒドの重合において、重合溶媒の種類が大きな効果をもつことが、3.1.3 でみられた。すなわち、どのアルデヒドの重合でも *n*-ヘキサンを溶媒に用いた場合には、トルエンを溶媒に用いた場合よりも収率よくポリマーが得られる。両溶媒はともに代表的な低誘電率の溶媒であり、誘電率はわずかにトルエンの方が大きいにもかかわらず、このような著しい差の現われ

るのは、ベンゼン核を有する芳香族炭化水素と脂肪族飽和炭化水素のカルボニウムイオンに対する保護効果の差異に基くものであるが、特にその差異の著しい *iso*-ブチルアルデヒドでは、その密度がトルエンのそれより小さく(密度はトルエン>*iso*-ブチルアルデヒド>*n*-ヘキサンの順に低下する)、かつ本実験のごとく、溶媒(トルエン)をさきに蒸留仕込む静置重合法では、両者が重合温度において互に混和せず、重合は両者の界面、または壁面(壁面への少量の付着触媒などによる)より始まって、かたい膜面を形成し、存在する固体不均一触媒が有効に利用されずに、それ以上の重合の進まないことも一因である。このことはモノマー仕込中、真空中で重合系を振とうしてモノマーを分散させると重合は容易に進行し、Table 3 の PI-8 と PI-81 の比較にみられるごとく、顕著に重合率の増加することから確かめられる。

カルボニル基の炭素原子につく側鎖がアルデヒド類のカチオン重合に著しい影響をもつことは本実験の結果から明らかである。

まず、アルデヒドのカチオン重合性は *n*-、*iso*-ブチルアルデヒド>メトキシブチルアルデヒド>アクロレイン、クロトンアルデヒド、クロラールの順に低下し、特にアクロレイン以下では、金属硫酸塩-硫酸錯合体により重合が起こらない。すなわち、電子供給性の側鎖をもつアルデヒドではカチオン重合が容易であり、逆に、電子吸引性の側鎖のものではカチオン重合が困難となる。電子供給性の側鎖があれば、荷電の内部分散の効果が現われ、そのためカルボニウムイオンが安定化されるが、電子吸引性の側鎖ではこれと逆の傾向をもたらす。それゆえ、カルボニウムイオン生成の難易がこれらのアルデヒドのカチオン重合性に大きな差異をもたらすものと考えられる。

文献に現われた例をみても、アクロレインはラジカル、カチオンおよびアニオンのいずれの機構によっても重合が可能であり、カチオン重合の触媒としては、たとえば、 $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ 、硫酸・エーテラートなどが有効であるが AlBr_3 では重合せず、また、 $\text{BF}_3 \cdot$ 、あるいは硫酸・エーテラートを触媒に用いる場合でもその使用量は比較的多量(前者で 5%，後者で 2 vol%)であって、重合温度も 0°C 以上で行なっている¹²⁾。クロラールもカチオン、アニオン重合ともに可能であり¹³⁾、有機金属化合物を触媒として結晶性のポリマーも得られているが¹⁰⁾、たとえばカチオン触媒である硫酸では、クロラールに対して 4 倍量が用いられ、室温、4 日間の重合条件である。それゆえ、これらのアルデヒドのカチオン重合条件は、本研究の重合条件よりはるかに激しいものといえよう。また、クロトンアルデヒドの高圧重合¹⁴⁾。カチオン¹⁵⁾およびアニオン重合^{16), 17)}も知られているが、 $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ を用いるカチオン重合では、主として重合が炭素-

炭素の二重結合で起こり、しかも -30°C 以下ではポリマーの生成しないことが認められている。

次に側鎖の影響が現われるのはポリマーの構造である。金属硫酸塩-硫酸錯合体によるアセトアルデヒドの重合では、非晶性のポリマーが得られたが¹¹⁾、*n*- および iso-ブチルアルデヒドの重合では結晶性ポリマーが得られる。これは主として bulky な側鎖の存在によるものであり、Vogl がルイス酸を触媒に用いて得た結果⁷⁾と一致する。

構造に関連してポリマーの溶解性も著しい影響を受ける。非晶性のアセトアルデヒドおよびメトキシブチルアルデヒドのポリマーはいずれも広範囲な溶媒に可溶であるが、結晶性の *n*- および iso-ブチルアルデヒドのポリマーの溶解性は極端に悪い。

ポリマーの安定性も側鎖によって大きな影響を受ける。特に *n*- および iso-ブチルアルデヒドポリマーでは安定性が悪い。これらのアルデヒドポリマーではイオンの分解反応が起こりやすいが、側鎖の電子供給性はこれに対して大きな効果をもつ。すなわち、電子供給性の大きい側鎖をもつものほどアセタール結合における酸素の電子密度が高くなり、イオンの分解反応を起こしやすくなる。アセトアルデヒド、メトキシブチルアルデヒドのポリマーに比して、*n*- および iso-ブチルアルデヒドポリマーの安定性が低下する結果は、これとよく対応している。

付 記： 有益なご討論をいただいた京都大学工学部古川淳二教授、発表の機会を与えられた会社当局および実験に協力され

た徳永昭夫君に感謝します。なお、本研究は高分子研究発表会(1962年7月, 神戸)において発表した。

文 献

- 1) P. W. Bridgman, J. B. Conant: *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **15**, 680(1929)
- 2) J. B. Conant, C. O. Tonberg: *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1659(1930)
- 3) J. B. Conant, W. R. Peterson: *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 628(1932)
- 4) A. Novak, E. Whalley: *Can. J. Chem.*, **37**, 1710, 1718(1959)
- 5) V. M. Zhulin, M. G. Gonikberg: *Vyskomol. Soed.*, **3**, 262(1961)
- 6) V. M. Zhulin, M. G. Gonikberg: *Vyskomol. Soed.*, **3**, 268(1961)
- 7) O. Vogl: *J. Polymer Sci.*, **46**, 261(1960)
- 8) 宮川高明, 山本 襄: 高分子学会第 11 回年次大会(1962. 5. 名古屋)
- 9) G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, I. W. Bassi: *Makromol. Chem.*, **37**, 156(1960)
- 10) J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujii: *Makromol. Chem.*, **44~46**, 398(1960)
- 11) 滝田 博, 野呂 健: 高化, **20**, 705(1963)
- 12) R. C. Schulz: *Makromol. Chem.*, **17**, 62(1956)
- 13) A. Novak, E. Whalley: *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1490(1959)
- 14) 井本立也, 太田忠甫, 神原次郎: 日化, **82**, 492(1961)
- 15) 祖父江寛, 斎藤吉民: 工化, **65**, 1630(1962)
- 16) J. N. Koral: *J. Polymer Sci.*, **61**, S-38(1962)
- 17) 太田忠甫, 高橋 功: 日本化学会中国四国大会(1962. 8. 徳島)
- 18) H. Sobue, H. Kubota: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 883(1961)

Polymerization of Aldehyde with Solid Catalyst

II. Polymerization of Various Aldehydes with Metal Sulfate-Sulfuric Acid Complex

By Hiroshi Takida* and Ken Noro*

Polymerization of *n*-butyraldehyde, iso-butyraldehyde and methoxybutyraldehyde were carried out by using magnesium sulfate-sulfuric acid complex as catalyst in the temperature range between -30 and -78°C .

At -30°C , only iso-butyraldehyde polymerized slightly, and at -78°C , *n*-butyraldehyde and iso-butyraldehyde polymerized to relatively high conversion, but the polymerization of methoxybutyraldehyde was restricted in low conversion. Generally, effect of catalyst concentration on the polymerization of aldehydes was not remarkable in the range of 0.1~1.0%. The rate of polymerization was rapid considerably. Viscosities of polymers were increased some what by dispersing solid catalyst but the increase of viscosities was not so remarkable as in the polymerization of acetaldehyde. Poly(methoxybutyraldehyde), soluble in various solvents, was sticky elastomer, so it is considered to be amorphous. Poly(*n*-butyraldehyde) was soluble only in chloroform but poly(iso-butyraldehyde) was insoluble in various solvents. They were confirmed to be crystalline from the results of X-ray diffraction patterns. Chloral, acrolein and croton aldehyde could not be polymerized with metal sulfate-sulfuric acid complex.

* Central Research Laboratory, The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. (156, Kamikema, Amagasaki, Hyogo)