

【 43 】

氏 名	水 上 哲 夫 みず かみ てつ お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 157 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 9 月 27 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Physico-Chemical Studies on Acetaldehyde Polymerization at High Pressure and Low Temperature (アセトアルデヒドの高圧低温重合に関する物理化学的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 杉 治 郎 教 授 後 藤 良 造 教 授 波 多 野 博 行

論 文 内 容 の 要 旨

触媒を用いるアセトアルデヒドの重合に関する研究は、多数発表されている。この物質が凍結することによって重合することは、Letcrt および Travers によって、1936年に発見され、興味深いものである。これは触媒を用いないで、常圧において、 -123.5°C の低温で凝固させることによって重合反応を起こさせるのである。

本論文は、8,000気圧までの高圧、 -78°C までの低温における凝固と重合反応との関係を物理化学的方法によって研究し、重合反応の機構を解明したものである。

主論文第一部ではこの重合反応の生起の条件が決定し、この条件と重合反応を抑制した場合の固液相転移条件とを比較している。すなわち、無触媒で低温高圧で重合反応が起こるには、あるきまった限界条件があることを見出した。その条件は -78° 、 -70° 、 -60° および -50°C においてそれぞれ4780,5525, 7000 および 8100 kg/cm^2 であると実験的に決定した。アセトアルデヒドの重合は微量のパラアルデヒドの存在によって著しく抑制されることを利用して重合を伴わないアセトアルデヒドの固液相転移点すなわち、高圧における凝固点の測定を行なってこれが重合の限界圧力および温度と全く一致することを見出している。そして固液相転移に伴う体積変化を実測し、この相転移の熱力学的吟味を行なっている。また、重合を伴う場合の実験を行なって重合反応による体積変化を求め、これが赤外線吸収スペクトルにより決定したポリエーテル型ポリマーとしての体積の計算値とよく一致することを指摘している。

主論文第二部では、第一部で決定した重合限界圧力以上の圧力において重合反応の実験を行ない、速度論的な検討を行なっている。種々な反応条件における重合率と時間との関係はある時間後完全に凝固すれば一定値となるが、それまでの初速度は条件によって異なる。この初速度より定めた速度定数は、温度は低く圧力が高いほど大になる。速度定数と温度との関係より求めた活性化エネルギーは、 $5625\sim 8440\text{ kg/cm}^2$ において、 $-4.51\sim 3.17\text{ Kcal}$ の負の値となり、圧力が高くなると絶対値は減少する。活性化エントロピーは、同じ圧力範囲において、 $-97.2\sim -88.6\text{ Cal/deg. mole}$ と大きな負の値となり、圧力が増すと

絶対値は減少する。そして速度定数の圧力による増加は主として活性化エントロピーの寄与によるものであることを解明している。また、速度定数と圧力の関係より求めた活性化体積は、 $-78^{\circ}\sim-60^{\circ}\text{C}$ において、 $-6.2\sim-11.1\text{ ml/mole}$ の値となり、温度の上昇とともに絶対値が大きくなる。この重合反応の重合率は、実験範囲において、 $20.0\sim27.4\%$ であって、圧力が高く温度が低い方が重合率は大であるが、重合度は $32000\sim13000$ の範囲にあって、重合率とは逆に温度は高く圧力は低い方が大である。

これらの事実に基づいて、申請者は重合機構を次のように論じている。重合限界条件と固液相転移点との一致は、重合反応に固液界面の存在が必要なことを示し、限界条件をはなれるほど収率は大きくなるが重合度は逆に小さくなることは、固液相転移における結晶核の析出と関係があり、この結晶核の触媒作用によって反応が進行するものであることを明らかにしている。このように考えると、上記の速度論的ならびに平衡論的に得られた実験事実が合理的に説明できる。また、同時に溶媒、不純物の効果を吟味してこれも同様な立場で解明している。

参考論文は赤外線吸収スペクトルによるケト-エノール平衡の研究、主論文の補足となっているアセトアルデヒドの融解による重合、一酸化炭素と塩化メチルとの反応、ならびにナフタリン製造に関する研究の4編よりなっている。

論文審査の結果の要旨

アセトアルデヒドは無触媒で凍結によって重合することが知られている珍しい例であるが、それが如何なる機構によって起こるかということは知られていない。申請者は主論文の前半において $8,000$ 気圧までの高圧下で、高圧による凝固点の変化と重合との関係をまず吟味している。 -80°C の低温における $8,000$ 気圧の発生は困難を伴うものであるが、申請者は実験技術を巧みに開拓してこれを克服し成果を収めている。

まず、この重合反応には限界条件のあることを見出し、これが固液相転移の温度-圧力条件と全く一致することを実験的に決定している。すなわち、重合は固液相の界面でおこるのであることを実証し、この相平衡の熱力学的吟味によって相平衡ならびに重合反応に関する知見を得ている。

主論文の後半においては、限界条件以上において起こる重合反応を速度論的に研究している。圧力・温度の条件と重合収率、重合度および反応初期の速度との関係をもとにして速度論的諸量を決定し、この反応は主として活性化エントロピーの寄与によって進行するものであることを論証している。

上記の事実をもとにして、この重合反応の機構として重合は固液相転移における結晶核の触媒作用に依存し、単量体分子のある規則的配向が重合反応の進行に本質的に重要であることを決論している。

また、溶媒と不純物との影響を検討して、これも規則的な配向の乱れと関連づけて合理的に理解できることを立証している。

参考論文4編のうち3編はいずれも物理化学的な研究に関するものであるが、中でもケト-エノール平衡に関する赤外線吸収スペクトルによる研究は、未知の領域を探究した興味深い研究である。

以上主論文は新しい領域における重合反応の物理化学的研究を行なってその現象を解明し、この分野の研究の進歩に寄与するところが大きく、参考論文とあわせて物理化学のこの領域の学問の発展に貢献する

ところが少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。