

## 【271】

氏名	野 呂 健 の ろ けん
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 184 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 1 月 23 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	酢酸ビニルの重合並びに共重合反応に関する研究

(主 査)  
論文調査委員 教授 古川淳二 教授 岡村誠三 教授 小田良平

## 論 文 内 容 の 要 旨

本研究は酢酸ビニルの低温溶液重合、その共重合、共重合物のケン化、ビニルまたはジエンモノマーとホルムアルデヒドとのブロック共重合について述べられてあり、緒言、総括を加えて6編よりなっている。

酢酸ビニルポリマーは合成繊維ビニロンの原料であるポリビニルアルコール用として工業的にも重要である。酢酸ビニルの低温重合は分枝のない、1・2-グリコール結合の少ないポリビニルアルコールを得る目的で興味を持たれている。問題は低温で効果的な重合開始剤の開発にあり、第1編でこれを取り扱っている。著者はこの意味から既知のトリアルキルホウ素一酸素系を再検討したところ、トリアルキルホウ素とアンモニアとの付加物がより安定でかつ強力な低温重合触媒となることを発見した。この重合性能を調べ、重合速度が開始剤濃度の1/2乗に比例することよりラジカル重合であること、またポリマーラジカルとモノマーとの連鎖移動を定量的に調べた。また重合度—重合温度関係もラジカル重合と一致した。さらにこの開始剤により作られた重合物からポリビニルアルコールを作って、密度測定、X線解析よりポリマーの結晶化度を調べ、それが重合温度を低温とするほど増大することを明らかにした。また低温重合のポリマーは280 m $\mu$ 及び320 m $\mu$ の紫外吸収スペクトルをもつことを特徴として見出し、これが導入されたカルボニル基であるとしたがその導入理由は明らかにするには至らなかった。

次に低温重合触媒としてエチレンの重合に用いられているジイソプロピルパーオキシカーボネートと還元剤との組み合わせによるレドックス系を酢酸ビニルの重合に応用した。その結果還元剤としてジメチルアニリンを組み合わせたものが非常に優れ、従来用いられている過酸化ベンゾイル—ジメチルアニリン系よりも重合速度が大きく、かつ酢酸エチル、ベンゼン中でも白色のポリマーを与えることを見出した。

次に第三ブチルパーベンゾエート—鉄塩—l-アスコルビン酸系を用いた低温重合について述べている。l-アスコルビン酸を含むレドックス系は多く報告されているが酢酸ビニルの溶液重合ではあまり成功した例が見当たらなかった。著者は前記のレドックス系によりメタノール中で酢酸ビニルを0°Cで重合する

ことに成功した。

次にクミルヒドロパーオキシド-1-アスコルビン酸-鉄塩系を詳細に調べ、重合速度がクミルヒドロパーオキシド及び鉄塩のそれぞれ1/2乗に比例する通常のレドックス系ラジカル重合であることを見出した。また鉄塩を多くすると重合が止まるが、この時ヨードメトリーにより調べるとクミルヒドロパーオキシドが残存していることより、鉄塩によってアルコキシルラジカルがアルコラートアニオンにまで還元されてしまうためであると結論した。ゆえに鉄塩が多いと触媒の効率が小さくなるが、クミルヒドロパーオキシド：1-アスコルビン酸：鉄塩のモル比を 2：1：0.001~0.05 にすると開始剤効率が最大となり到達重合率も最大になることを見出した。ついでメタノール、1-アスコルビン酸及びクミルヒドロパーオキシドへの連鎖移動を求め、クミルヒドロパーオキシドと1-アスコルビン酸への連鎖移動がモノマーやメタノールへのその4倍から500倍に達していることが分かった。このことはこのレドックス系の欠点であるが、一方重合開始の活性化エネルギーは 9.1 Kcal で非常に小さく低温活性の大きいことを定量的に明らかにした。低温重合によるポリ酢酸ビニルは鹼化しても重合度の低下がおこらず、逆に重合度が上がることもある。また 230, 270 及び 320  $m\mu$  の紫外吸収があり、これが不飽和カルボニルによるものであることを水素添加による変化より確めた。これらより重合時水素移動によるカルボニル基の生成や不飽和結合の発生が起こり、着色、ポリビニルアルコールの粘度上昇の原因となることを推定した。

第2編では酢酸ビニルと他のモノマーとの共重合を研究している。すなわち、この種の共重合体は珍しくはないが新しい組み合わせとして、ジケテン、2-メチル-5-ビニルピリジン、メチルビニルフタレート、*n*-ブチルビニルフタレート及びマレイン酸ブチル等と酢酸ビニルとの共重合を詳細に研究し、それぞれの場合のモノマー反応性比を定めている。また無水マレイン酸との共重合ではその工業的の重合データも詳細に集められている。溶剤として酢酸エチルを用い、組成比 1：1 のモノマー組成より比粘度の高い共重合体を得ている。

第3編は酢酸ビニルとクロトン酸との共重合物の鹼化に関する研究である。特異な性質を持つポリビニルアルコールを作る目的で酢酸ビニルとクロトン酸との共重合物を作り、これをアルカリで鹼化した。この鹼化は酢酸ビニルの単独ポリマーより鹼化しにくく、鹼化反応の活性化エネルギーも 20 kcal/mole で大きい。この原因として導入されたカルボキシル基が隣接のアセチル基への攻撃に対し保護するものと考えている。

ついでカルボキシル基と水酸基の両方を持つ新しい型のポリビニルアルコールについて粘度と浸透圧法重合度との関係を実験的に求めた。アセトン及びピリジンを溶媒とした二つの場合を比較したところあまり変わらず、ポリマーの会合現象はあまり強くはないことを明らかにした。

次にクロトン酸と共重合したポリビニルアルコールを調べた。この共重合物はカルボキシル基を含み、そのカルボキシル基の解離定数は  $6.9 \times 10^{-6}$  で電解質ポリマーの性質を示す。希薄溶液は高粘度となるが、苛性ソーダ溶液を加えると通常のポリビニルアルコールと同様になる。濃厚溶液では粘度の経時変化は小さく、またポリマーの溶解速度が大きい等の利点があることを明らかにした。

第4編はビニルモノマーまたはジェンとホルムアルデヒドとのブロック共重合に関するものである。この種の共重合はすでに知られているが、ナトリウムナフタレンを開始剤とする新しい共重合法を見出し

た。スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチル-5-ビニルピリジン、ブタジエン、イソプレンをまずナトリウムナフタレンで重合させ、ついでホルムアルデヒドを重合させた。ブロック重合であることを赤外スペクトルより確認した。またナトリウムナフタレンを用いてホルムアルデヒドを重合させ、その末端に塩化アセチル、ヨウ化メチル、臭化エチル、ジメチル硫酸、フェニルイソシアナート、トルイレンジイソシアナート、ジケテン、エチレンオキシド、グリオキザール、無水酢酸をトルエン中で反応させ、ポリマーの安定化に成功した。

なお、ナトリウムナフタレンによる重合開始機構をその初期生成物の赤外、及び紫外吸収スペクトルより調べ、ナフタレンにホルムアルデヒドが付加したものを開始反応の中間体とするアニオン重合であることを明らかにした。

### 論文審査の結果の要旨

ビニロン用のポリビニルアルコールは耐水性、着色性等、まだ改良を必要とする点があり、これらのために酢酸ビニルの低温重合や、共重合が研究の対象となる。著者はまず酢酸ビニルの低温重合を可能にするため、低温開始剤を研究し、トリアルキルホウ素—アンモニア系開始剤と1-アスコルビン酸を含むレドックス系開始剤を見出し、これを詳細に研究した。すなわちトリアルキルホウ素—アンモニア系開始剤は従来見出されているトリアルキルホウ素開始剤よりも空気に対して安定であるにもかかわらず十分な重合開始能力を持つことを明らかにした。重合はラジカル重合として進むことを重合動力学より明らかにした。この方法により得られたポリ酢酸ビニルからポリビニルアルコールを作り、X線的に結晶性がすぐれていることを明らかにした。しかし紫外吸収スペクトルよりかなりのカルボニル基が導入されており、着色の点では好ましくない。他のレドックス系開始剤としてジイソプロピルパーオキシカーボネート—ジメチルアニリン系、ヒドロパーオキシド—1-アスコルビン酸—鉄塩系が優れていることを見出した。原理的にはこれらと類似のレドックス系はすでに知られているが酢酸ビニルの低温重合に適用できるものが少なく、前記の二つが特に適当なレドックス系であることを見出したものである。これらの重合を重合動学的に調べラジカル重合であること、ヒドロパーオキシド：1-アスコルビン酸：鉄塩の比を2：1：0.05にすると開始剤の効率が最大となることを述べている。これより鉄塩を多くするとヒドロパーオキシドより生じたアルコキシルラジカルがアルコラートアニオンにまで還元されて無効となると述べている。また、このレドックス系ではヒドロパーオキシドや1-アスコルビン酸への連鎖移動がモノマーや溶剤への連鎖移動の500倍以上も大きいのが欠点であるが、活性化エネルギーが9.1 kcalで他のレドックス系より小さく重合速度が大きいことを明らかにした。

酢酸ビニルと他のモノマーとの共重合の研究では新しい共重合としてジケテン、2-メチル-5-ビニルピリジン、フタル酸ビニル、マレイン酸ブチル等をモノマーとして選び、これらの共重合におけるモノマー反応性比を決定した。また無水マレイン酸と酢酸ビニルとの共重合から重合度の高いポリマーを得たのも工業的に興味深い。

酢酸ビニルとクロトン酸との共重合物はその鹼化物がカルボキシル基を含むポリビニルアルコールとなるため工業的に興味あるものである。この鹼化反応は普通のポリ酢酸ビニルよりも困難で隣接カルボキシ

ル基が酢酸エステルアルカリ加水分解を困難にしていることを見出した。カルボキシル基を含むポリビニルアルコールは電解質ポリマーとしての性質を示し、希薄水溶液では異常な高粘度を示すがアルカリ塩にしておくとも異常性がなく、一方ポリマーの溶解速度が大きく、高濃度でも粘度の経時変化が小さい等の特長を持つことを見出した。

ホルムアルデヒドがナトリウムナフタレン等でアニオン重合することにより、この系のブロック共重合を研究した。この方法でスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチル-5-ビニルピリジン、ブタジエン、イソプレンとホルムアルデヒドとの共重合物を作ったり、またポリホルムアルデヒドの末端にアセチル基やアルキル基等を導入することに成功した。この重合ではナフタレンがジヒドロナフタレンとなり、それが末端に結合したアニオン重合であることを推定している。

以上のように本論文は工業的見地から性質の優れたポリビニルアルコールやそのコポリマーを新しく研究し、かなりの成果を収めたもので、学術的にも工業的にも得るところ少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。