

【 169 】

氏 名	横 田 久 雄 よこ た ひさ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 290 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 7 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	ホルムアルデヒドの高重合反応に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 鍵 谷 勤 教 授 福 井 謙 一 教 授 多 羅 間 公 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は「ホルムアルデヒドの高重合反応に関する研究」と題し、不純物を含んだモノマーから高重合度のポリホルムアルデヒドを合成する新しい方法を確立することを目的として行なった系統的な研究で、2編11章より成っている。

ホルムアルデヒドは最も安価な重合用モノマーの一つであって、微量の不純物によって容易に重合することは古くから知られている。しかし、その重合度は低く、かつ加熱によって解重合するため、実用的な高分子材料にはなり得なかった。最近、極度に脱水精製したモノマーを用いた場合には、アニオン重合によって高重合体が生成することが明らかになり、この高重合体は、その優れた熱的および機械的性質のため、工業用プラスチックとして重要な地位を占めつつある。

本論文は、ホルムアルデヒドの低重合体生成反応を抑制する方法を開発し、液体二酸化炭素を溶媒とする新しい重合法を確立することを目的とした系統的な研究である。

第1編は、ホルムアルデヒドに第三物質を添加して低重合反応を抑制する方法を確立するための基礎的な研究を述べたものである。

第1章では、ホルムアルデヒドの低重合体の熱分解によって得たモノマー中に含まれる微量の不純物と触媒を添加しない場合のモノマー重合性の関係を調べ、微量の二酸化炭素が重合性を著しく抑制することを認めている。

第2章では、二酸化炭素の影響を定量的に研究し、触媒を添加しないモノマーの重合速度は二酸化炭素濃度の $\frac{1}{2}$ 次に逆比例することを明らかにしている。さらに、各種の添加物の影響を検討し、弱酸性の化合物はすべてホルムアルデヒドの重合を抑制する作用を有することを明らかにした。この結果に基づき、触媒を添加しない場合のホルムアルデヒドの重合はモノマー中に含有される微量塩基性不純物により開始されるアニオン重合であると結論している。

第3章では、微量の不純物による低重合を抑制する効果を有する二酸化炭素をホルムアルデヒドのトル

エン溶液に添加し、 γ 線を照射して重合を行なわせた結果について述べている。そして、 0°C 付近の温度において高重合体を生成することを明らかにし、従来の γ 線重合温度よりも高い、経済的な条件で実施しうることを結論している。また、この重合反応の詳細な速度論的研究を行ない、重合速度はモノマー濃度の二次に、線量率の一次に、また、二酸化炭素濃度の $1/2$ 次に比例することを明らかにした。さらに、これらの研究結果に基づいて本重合反応の機構論的考察を行ない、本重合反応がカチオン機構によって進むと推論し、モノマーのイオン化によって生成したカチオンと電子の再結合を抑制することによる二酸化炭素の重合開始効率の増加について論じている。

第2編においては、前編で得られた結果を発展させ、液体二酸化炭素溶液中におけるホルムアルデヒドの触媒重合反応および環状酸無水物との共重合反応の定量的な研究を行なっている。

第4章では、 α -ポリオキシメチレンの熱分解によって得られたモノマーの分析化学的研究を行ない、約1%の水およびメタノールが含有されていることを明らかにした。また、ホルムアルデヒドの二酸化炭素溶液の物理化学的性質を研究し、蒸気圧および組成と比重の関係を明らかにしたと述べている。

第5章では、不純物含有量の多いモノマーの液体二酸化炭素溶液を $20\sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度に保つことによって高重合体が生成することを明らかにしている。さらに、各種反応条件による重合速度および分子量の変化を定量的に研究して、本重合反応は迅速開始形であり、かつ失活および連鎖移動の反応がほとんど起こっていない逐次重合反応であると結論している。さらにイオン解離定数の異なる各種カルボン酸触媒による重合を研究し、ホルムアルデヒドの液体二酸化炭素溶液重合はカチオン機構で進行すると述べている。

第6章では、液体二酸化炭素溶液中におけるホルムアルデヒドの重合反応を速度論的に検討し、総括重合速度はモノマー濃度の一次に比例することを明らかにしている。さらに、重合反応を組み立てている素反応の速度を解析している。

第7章では、生成重合体の末端基のアセチル化を行なうために、少量の無水酢酸を重合系に添加した場合について述べている。この結果、酢酸より酸性の強いカルボン酸により開始される重合反応は無水酢酸の影響を受けず、酢酸触媒による重合反応においては失活反応が現われると結論している。

第8章では、無水酢酸を添加した液体二酸化炭素溶液重合反応の速度論的研究を行ない、酢酸触媒による重合反応においては、活性生長鎖濃度の二次に比例する失活反応が起こることを認めている。

第9章では、液体二酸化炭素溶液中におけるホルムアルデヒド重合反応の開始機構を解明するための反応論的研究を行ない、酢酸触媒による重合反応の開始種を、酢酸とモノマーの反応生成物であるメチレングリゴールモノアセテートであると推論し、類似の構造を有するメチレングリゴールメチルエーテルアセテートの触媒活性の定量的研究結果から、この機構が支持されたと結論している。また、系中に含有される不純物と添加物の相互作用に関する研究結果から、酢酸メチルが失活剤として作用することを推論し、重合反応におよぼす酢酸メチルの影響を調べ、さらに重水素で標識した酢酸メチルを用いたトレーサ法による検討を行ない、上記の推論を実験的に確かめたと述べている。これらの研究結果から、開始、生長、移動および失活反応の機構を提出している。

第10章では、重合系に添加された無水酢酸による重合体末端基のアセチル化反応について述べている。すなわち、モノマーに対して5モル%の無水酢酸を添加し、重合反応の終了後、未反応モノマーおよび二

酸化炭素を放出して得たポリマーを加熱すると、末端基が完全にアセチル化されたポリオキシメチレンが生成することについて述べている。

第11章では、ホルムアルデヒドと環状酸無水物、特に無水コハク酸との共重合反応を液体二酸化炭素溶液中で行なった結果を記している。重合速度およびポリマー組成におよぼす各種反応条件の影響を調べた結果から、ホルムアルデヒドの共重合反応性比が無水コハク酸のそれに較べて極めて大きいことを明らかにし、ホルムアルデヒドの低重合体と環状酸無水物を加熱することによって、直接反応が起こることを確かめ、この共重合体の構造および物性を詳しく解明している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、粗製のホルムアルデヒドから高重合体を合成する新規な重合法を確立することを目的とした系統的な研究の総報であって、ホルムアルデヒドモノマーの不安定な原因の究明、新規重合触媒による液体二酸化炭素溶液重合法の確立、特徴的な熱安定化反応の開発とその機構の究明、さらに新しい共重合反応の発見など、基礎的および応用的な多くの諸事実を明らかにしている。

まず、著者は、液体ホルムアルデヒドを放置すると起こる自然重合が、微量の塩基性物質によって開始されるアニオン重合であること、および弱酸性物質を添加することによりこの重合を抑制しうることを明らかにし、モノマーに二酸化炭素を添加して自然重合を抑制することによって、従来は -50°C 以下の低温で行なわれていたトルエン溶液中の γ 線重合を 0°C 付近の温度で実施しうることを確かめている。また、 γ 線重合の速度論的研究を行ない、速度はモノマー濃度の二次、線量率の一次、および二酸化炭素濃度の $1/2$ 次に比例することを明らかにし、これらの定量的研究の結果に基づいて、二酸化炭素の作用が、 γ 線照射によって生成したカチオン性活性種の重合開始効率を増加せしめることにあると結論している。

次いで、 α -ポリオキシメチレンを二酸化炭素気流中で熱分解して得た混合気体を -78°C に冷却して、水およびメタノールをそれぞれ1.2および0.76重量%含有したホルムアルデヒドの60重量%二酸化炭素溶液を得ることに成功し、この溶液の蒸気圧その他の物性を明らかにしている。また、この二酸化炭素溶液を 20 から 50°C に保つと、触媒の添加または放射線の照射を行なうことなく、高分子量ポリオキシメチレンが生成することを見出し、カルボン酸が重合触媒となることも明らかにしている。著者は、無触媒または、カルボン酸触媒による液体二酸化炭素溶液重合反応の速度論的研究を行ない、本重合反応が迅速開始形であり、失活および連鎖移動がほとんど起こっていない重合系に属することを明らかにしている。また、添加したカルボン酸の酸性の増加すなわち pKa の減少とともに生長速度が増加することから、カチオン機構による重合が起こると結論している。この研究によって、粗製モノマーから高重合体を取得する具体的方法が確立されたといえることができる。さらに、著者は、生成重合体末端基をアセチル化してその熱安定性を向上させる目的で、重合系に少量の無水酢酸を添加する方法について研究し、酢酸触媒重合においては、活性生長濃度の二次に比例する失活反応が起こることを確かめ、モノマー濃度、開始種初濃度および生長と失活の速度定数の関数として重合速度式を与えている。これらの研究結果に基づいて、液体二酸化炭素溶液重合の反応機構について研究を行ない、ホルムアルデヒドと酢酸の付加化合物であるメチレングリコールモノアセテートと類似の構造を有するメチレングリコールメチルエーテルアセテートが

酢酸と同程度の触媒活性を示すことから、本重合反応における開始種はメチレンジグリコールモノカルボキシレートであると結論している。このことは本重合反応の開始機構を解明したということだけでなく、ホルムアルデヒド重合の新しい一連の触媒を開発したものと注目される。

他方、メタノールと酢酸の反応による酢酸メチルの生成速度が無水酢酸の存在によって特に著しく増加すること、および酢酸触媒重合系に酢酸メチルを添加すると失活反応が起こり、生成重合体にメチル基が存在することなどから、無水酢酸存在の酢酸触媒重合において起こる失活反応は副生した酢酸メチルとの反応によるものとする機構を示し、本重合反応における移動反応速度が小さいのは、液体二酸化炭素中では、連鎖移動剤として作用する水およびメタノールの活動度が減少するためであると結論づけ、本重合反応の全機構を解明している。これらの基礎研究結果の応用として、5モル%の無水酢酸の存在下で、酢酸触媒による液体二酸化炭素溶液重合を行なうことによって得られた粉状高重合体を150°Cに加熱すると、無水酢酸によるアセチル化が起こり、熱安定性の優れた高重合体を得られることを明らかにしている。この発見は、単なる加熱によって容易にアセチル化するという点で、従来法に較べて極めて優れた方法であるということができる。

最後に、酸無水物として環状酸無水物、特に無水コハク酸の存在下でホルムアルデヒドの二酸化炭素溶液重合を行なうと、共重合反応が起こることが明らかにされている。この反応の応用として、ポリオキシメチレンジグリコールと環状酸無水物を二酸化炭素存在の下で、180°Cの温度で反応させると、共重合体が直接合成されることを確かめている。この研究によって、優れた熱安定性を有し、しかも機械的強度の良好な新しい共重合体を製造する方法が提供されたということができる。

これを要するに、本研究は、ホルムアルデヒドの重合反応機構をほぼ完全に解明し、液体二酸化炭素を溶媒とする新しい重合法を開発し、粗製ホルムアルデヒドあるいはホルムアルデヒドの低重合体から高重合体を合成する方法を開発し、その機構を解明したものであって、学術的にもまた工業的にも貢献するところが少なくない。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。