

氏名	岡本政実 おかもとまさみ
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第500号
学位授与の日付	昭和50年11月25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	Studies on the Bulk Polymerization of Aliphatic Aldehydes under High Pressure (高圧下における脂肪族アルデヒドの塊状重合に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 大杉治郎 教授 加治有恒 教授 波多野博行

論文内容の要旨

脂肪族アルデヒドは高圧力によって重合し、ポリアセタール構造の高分子になり、常圧でもとのモノマーに解重合することは、1929年に Bridgman らによって見出された。これに関する研究は主として反応機構あるいは重合物の構造などの観点から進められていて、モノマーとポリマーとの平衡に関連した天井温度 (ceiling temperature) に関しては僅かな研究報告が見出されるのみである。

申請者の研究課題の重点は、天井温度に対する圧力効果ならびにその熱力学的状態量の吟味を行なったことにある。

実験は 10,000 kg/cm² に耐える高圧容器を用い、圧力は補正されたマンガニン圧力計で測定をしている。温度は ±0.1℃ の恒温槽で一定に保持しているが、反応による温度変化は、自分で工夫した指差熱計を用いて 0.005° の感度で測定している。重合反応の研究では再現性を得ることに十分な注意を要するが、この点に関して試料の精製法を改良し、触媒として新しく見出したジフェニルピクリルヒドラジル (DPPH) を使用して、良好な結果を得ている。

重合生成物は無色の弾性的な固体で、無定形のポリアセタール構造を有する。

天井温度 T_c ならびに重合圧力 P_c は、重合収率と温度あるいは圧力との関係より収率が zero となる点まで外挿して求められている。さらに申請者は、新しい方法として重合反応に伴う温度変化を測定し、反応熱が zero となる条件を決定することにより、 T_c および P_c を求める方法を開発している。

このようにして得られた天井温度—圧力の関係は 5000—7000 kg/cm² の範囲で直線になり、収率による方法と熱的方法とは 3℃ 以内で一致し、また直線関係の傾斜はよく一致している。

さらに申請者は、実験的に体積変化の測定を行なっている。この結果と上記の天井温度—圧力関係とを基にして、モノマーとポリマーとの平衡に関する熱力学的な状態量を求めることが出来る。

この方法によりプロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドにつき、標準状態における重合に伴うエントロピーならびにエンタルピーの変化量を決定している。そしてこれらの熱力学的

諸量をビニル化合物についての数値と対比して、圧力効果、置換基効果について論じている。

さらに、塊状重合の天井温度に対する圧力効果は重合能の乏しいモノマー程大きく、このようなモノマーの重合においては圧力の上昇によって重合領域が拡大することがあることを指摘している。

参考論文は2編あり、いずれも主論文の前駆となった研究である。

論文審査の結果の要旨

高圧下の重合反応の研究はその圧力効果より考えて興味ある課題である。

アルデヒドの高圧重合の歴史はかなり古く1929年に重合することが発見され、重合反応の圧力効果の研究の端緒にもなった。その後反応機構、生成ポリマーの構造など種々な点より検討されてきたが、本論文で申請者の問題としているのは、重合領域に関連したモノマーとポリマーとの平衡についてである。これを天井温度に対する圧力効果として探究したのである。この課題について少しの報告はあるが、実験上の再現性の困難さなどのため定量的研究は行なわれていなかった。

申請者の天井温度の圧力効果の研究は、まず重合反応の再現性の確保から検討され、試料のモノマーの精製法の吟味、重合触媒の探求が行なわれた。前者については分別蒸溜、真空蒸溜法の改善、後者についてはラジカル捕捉剤である DPPH (ジフェニルピクリルヒドラジル) が良好な再現性のある触媒であることを新しく見出している。これらの方法を用いることによって研究を発展させることが出来たのである。

天井温度を決定するには一定条件で重合を進行させ、モノマーを分離して重合率を求め、それが zero になる条件より決定する方法と、重合反応に伴う反応熱を測定して反応熱が zero となる条件を決定して求める方法と、2つの方法を比較吟味したのである。

これらの実験方法を3種類のアルデヒドすなわちプロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドに適用して、それぞれについて天井温度を圧力の関数として決定することに成功し、はじめて定量的な論議が出来るようにした。

この2つの決定方法を比較すると、後者の新しく工夫された指差熱法による反応熱の測定は、高圧下における精度の高い測定法であって、天井温度の決定にもすぐれた実験法であることを立証した。

得られた両者の結果はわずかな差異で一致し天井温度と圧力との直線関係の傾斜はよく合致している。

さらに申請者は、相転移との類似性より天井温度—圧力の関係に Clapeyron の関係式を適用して、モノマー・ポリマーの平衡に関する熱力学的諸量—— ΔS , ΔH ——を容積変化の実測をもとにしてはじめて決定したのである。

さらに得られた熱力学諸量の意味を他のポリマーと比較することによって検討した重合領域に対する圧力効果を吟味している。そして圧力効果の意義づけを行なっているのである。

このように申請者は、再現性の困難な実験に対して細心の注意と創意とによって困難を克服し、重合反応の最も基礎的な分野に新知識を導入したと云うことが出来る。

参考論文は2編あり、いずれも主論文の前駆となった同様な研究である。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。