

氏 名	まつ 松 ざき 崎 かず 一 ひこ 彦
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3394 号
学位授与の日付	平 成 10 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Studies on Advanced Process for Manufacturing Polyacetal Resins (ポリアセタール樹脂の新製造法に関する研究)

(主査)

論文調査委員 教授 増田俊夫 教授 山岡仁史 教授 小林四郎

論 文 内 容 の 要 旨

ポリアセタール樹脂(ホモポリマーおよびコポリマー)は、エンジニアリング樹脂として広範に用いられている。しかし従来のポリアセタール樹脂の製法は、モノマープロセスでの多大なエネルギー消費およびポリマープロセスでのポリマーの分解という重大な問題点を有していた。本論文は、これらの問題点を解決したポリアセタール樹脂の革新的製法、並びに高性能を有する新規ポリアセタール樹脂の製造方法について検討したもので、緒論および3編8章から成っている。

緒論では、ポリアセタール樹脂の革新的製造方法、新規ポリアセタール樹脂の合成の目的と意義などについて考察し、本研究の概要を述べている。

第1編は、ポリアセタール樹脂の原料であるホルマリンのメチラールを経由する新規合成法とホルムアルデヒドの蒸留精製法について検討したものである。

第1章では、従来のメタノール酸化法に替わるメチラール酸化法の開発を目的として、メチラール合成の基礎的な検討を行った。反応蒸留によるメチラルの高効率合成プロセスを、この検討結果に基づいて開発した。メチラルの酸化により70%という高濃度のホルマリン(従来のメタノール酸化では55%)が得られた。70%ホルマリンを用いることにより、大幅な省エネルギー化を達成した。

第2章では、ホルムアルデヒド-水混合物(2成分系)の気液平衡について検討した。気相におけるホルムアルデヒド分圧は液相における非会合のホルムアルデヒド濃度によって決定されること、および気相における水分圧は液相における非会合の水のモル分率によって決定されることを明らかにした。

第3章では、第2章での検討結果に基づいてホルムアルデヒド-水-希釈剤(3成分系)の気液平衡について検討した。希釈剤濃度の高い特定の条件に限り、ホルムアルデヒドの揮発性は常に水より高いことを明らかにした。この検討結果は実験データと良く一致した。この結果に基づいて希釈剤を用いた抽出蒸留法によるホルムアルデヒドの精製プロセスを開発した。

第2編は、ホルムアルデヒドの重合によるポリアセタールホモポリマーの新規合成法について検討したものである。

第4章では、4価有機錫化合物等を開始剤とするホルムアルデヒドの重合について検討した。ポリマー末端の解析により、メタノール等の連鎖移動剤は重合中に定量的に消費されることを見いだした。またジアルキル錫ジメトキシドは分子量分布の比較的狭いポリマーを与えること、およびホルムアルデヒドの工業用重合触媒として最適であることを見いだした。

第5章では、高純度ホルムアルデヒドの重合時の末端封鎖について検討した。無水酢酸は重合時に連鎖移動剤としてはたらく、ポリマーの分子量を調整すると同時にポリマーの両末端を封鎖することを見いだした。無水酢酸を用いる新規プロセスの開発により、アセチル化プロセスにおけるポリマー分解はほとんど無視できるレベルにまで低下した。

第3編は、ポリアセタールコポリマー(ランダム、分岐、グラフト、ブロック)の新規合成法について検討したものである。

第6章では、高純度トリオキサンの共重合時の末端封鎖の検討を行った。メチラールは共重合時に連鎖移動剤としてはたき、コポリマーの分子量を調整すると同時にコポリマーの両末端を封鎖することを見いだした。メチラールを用いる新規プロセスの開発により、安定化プロセスにおけるコポリマー分解はほとんど無視できるレベルとなった。

第7章では、トリオキサンの共重合時に観察される新現象（溶媒不溶成分の生成）の解析を行った。溶媒不溶成分は、他成分より高い融点・高い結晶化度および高度に成長したラメラ構造よりなる大きな球晶構造を有することを明らかにした。

第8章では、特定の連鎖移動剤の存在下でホルムアルデヒドを重合することによる新規ポリアセタールコポリマー（分岐、グラフト、ブロック）の合成方法について検討した。本研究に基づく潤滑性能に優れたポリアセタールブロックコポリマーは商業生産され広範に使用されている。本コンセプト・方法は第3世代新規ポリアセタールへの道を拓くものである。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ポリアセタール樹脂の原料モノマーの省エネルギー合成方法、ポリアセタールホモポリマーの新規製造法、および高性能を有する種々の新しいポリアセタールコポリマーの製造方法について検討した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. ポリアセタール樹脂の原料であるホルマリンのメチラールを経由する新規合成法と、ホルムアルデヒドの蒸留精製法について検討し、まず、従来のメタノール酸化法に代わって、メチラールの高効率合成法およびその酸化による高濃度ホルマリンの合成方法を開発した。さらに、ホルムアルデヒド-水-希釈剤系の気液平衡を検討し、希釈剤を用いた抽出蒸留法によるホルムアルデヒドの精製プロセスを開発した。
2. ホルムアルデヒドの重合によるポリアセタールホモポリマーの新規合成法について検討し、ジアルキル錫ジメトキシドが分子量分布の比較的狭いポリマーを与え、ホルムアルデヒドの工業用重合触媒として適切であることを見いだした。続いて、無水酢酸が連鎖移動剤としてはたき、ポリマーの両末端を高効率で封鎖するため、安定化プロセスにおいて生成ポリマーがほとんど重量損失を示さないことを明らかにした。
3. 新規ポリアセタールコポリマーの合成方法に関して検討した結果、トリオキサンの共重合においてメチラールが優れた移動剤かつ末端封鎖剤となることを見いだした。さらに、様々な構造を有する移動剤の存在下でホルムアルデヒドを重合することにより種々の新規ポリアセタールコポリマー（分岐、グラフト、ブロック）の合成方法を開発した。

以上要するに本論文は、ポリアセタール樹脂の新規製造法を開発し、従来の製法が有していた、モノマープロセスでの高エネルギー消費、ポリマープロセスでのポリマー分解などの諸問題を解決したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成10年10月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。