

【215】

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 氏 名         | 岡 谷 卓 司<br>お か や た く し  |
| 学 位 の 種 類   | 工 学 博 士                 |
| 学 位 記 番 号   | 論 工 博 第 336 号           |
| 学位授与の日付     | 昭 和 45 年 3 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 | ポリオキシメチレンの化学反応に関する研究    |

論文調査委員 (主 査)  
教 授 岡 村 誠 三 教 授 西 島 安 則 教 授 三 枝 武 夫

論 文 内 容 の 要 旨

ポリオキシメチレンの合成に関する研究が既に1920年代に開始されているにもかかわらず30年以上もその工業化がおくれた理由の1つは、熱に対する安定性の欠除にあった。1956年に至って工業化が成功したのは重合後のポリマーの末端水酸基を無水酢酸でアセチル化することによって熱安定性が高められたことによっている。ところがこの末端基はヘミアセタール性であるために反応が難しく、その上にポリマーの適当な膨潤剤がないために末端基の安定化反応は容易には進行しない。とくに末端安定化に関する詳細な研究結果の発表されたものは少く、またポリマーの熱分解に関しても定量的な研究はすくない。

本論文はポリオキシメチレンの末端基の安定化、塩基による解重合反応および放射線グラフト重合について行った研究結果を取りまとめたもので3編より成っている。

第1編ではポリオキシメチレンの末端エーテル化反応をまず色々のオルソエステルと酸触媒との組み合わせで行なわせ、ついでパラトルエンスルホン酸エステルとオルソエステルとの新規な系で反応させた結果を論じている。

すなわち、まず第1章では、三ふっ化ほう素系触媒存在下の低級オルソギ酸エステルおよび低級オルソ安息香酸エステルによるエーテル化反応について調べた。この際末端水酸基のエーテル化と主鎖切断後におこるエーテル化とが共存し両者の温度依存性が異なることや触媒の種類によって両者の比が異なることを明らかにしている。なおオルソギ酸エステルの場合もオルソ安息香酸エステルの場合にもメチルエステルはエチルエステルより反応性が大であり、ルイス酸に対する安定性と逆の関係にあることを知った。

つぎに第2章では高級オルソエステルによるエーテル化反応について研究した結果を述べている。

脂肪族高級アルコキシル基を有つ、ジメチルアルコキシルオルソギ酸エステルは極めて反応性に富むことを見出した。たとえばオルソギ酸ジメチルイソアルミルは100°Cでも高収率でエーテル化ポリオキシメチレンを与えるが極限粘度の低下は著しかった。なおオルソギ酸イソアルミルの反応ではジメチルホルムアミドを共存させると反応は著しく加速される。オルソギ酸イソアルミルはルイス酸でここに行なった反応条

件下では接触分解を受けないので、エーテル化反応中にはオルソエステルを消費する副反応例えば反応中に副成するホルムアルデヒドとのホルマール生成反応を調べることができた。

第3章ではエーテル化反応の機構について考察した結果を述べている。三ふっ化ほう素エーテル錯合体(I)とオルソエステルとの反応で生成すると考えられるトリエチルオキシニウムフロロボレート(II)およびジアルコキシカルボニウムフロロボレート(III)を触媒としてオルソ安息香酸メチルおよびオルソギ酸イソアミル、ジメチルホルムアミドでのエーテル化反応を調べた。その結果、触媒の(I)→(II)→(III)のような変化とエーテル化反応とが競争しておこっているものと推定した。

第4章はブレンステッド酸・オルソギ酸イソアミルによるエーテル化反応を取扱ったものである。主としてポリマー収率および重合度低下に着目して実験を行い、触媒として硫酸およびパラトルエンスルホン酸がポリマー収率も高く重合度低下も許容範囲内にあることを見出した。なおパラトルエンスルホン酸とオルソエステルから生成すると考えられるパラトルエンスルホン酸エステルもすぐれた触媒能のあることがわかった。

第5章ではパラトルエンスルホン酸エステル・オルソエステル系のエーテル化反応を詳しく調べ、まずパラトルエンスルホン酸エステルがポリマーのエーテル化を行ない、生成するパラトルエンスルホン酸がポリマーの主鎖切断をおこなうことが推定された。なお切断されたポリマー活性末端からのホルムアルデヒドの脱離や末エーテル化ポリマーの分子末端からの熱によるホルムアルデヒド生成のための解重合などの共存することが認められた。

最後に第6章ではオルソエステルでエーテル化されたポリマーの成型物についてその機械的性質を測定した結果が述べられている。この研究で得られたものは何れも衝撃強度が比較的低かったがその主な原因はエーテル化の反応中に主鎖切断によって生成した低重合度物の混在によるものと推定した。

次いで第2編ではポリオキシメチレンの末端エーテル化反応後に残在する末エーテル化部分の除去方法としての塩基による解重合について研究した結果をまとめている。

すなわち第1章ではアミンなどによる解重合について実験した結果が述べられている。例えば、トリブチルアミンによる分解反応をベンジルアルコールとジメチルホルムアミドの2つの溶媒で比較すると分解速度に顕著な相異があり、また一種の平衡反応であることが認められた。

次に第2章では、アンモニア水による解重合を調べポリマーから生成するホルムアルデヒドとアンモニアの反応でヘキサメチレンテトラミンが生成しホルムアルデヒドよりのギ酸生成がおさえられるのでそれだけポリマーの主鎖切断も減少することがわかった。

第3章ではアンモニアガスによる解重合について研究し、この反応が初期と後期の2段に分けられることを知った。初期にはアンモニアガスの吸着と脱着の平衡が含まれていることを知った。またこの場合には反応中に副生するヘキサメチレンテトラミンはその90%以上が回収可能であった。

最後に第3編ではポリオキシメチレンの放射線によるメタクリル酸エステルのグラフト重合に関して研究した結果をまとめている。

すなわち第1章では $-196^{\circ}\text{C}$ で空気中照射のあとで加温することにより $-78^{\circ}\text{C}$ 附近で過酸化ラジカルのESRパターンが見出されることを述べ、さらに生成する種々のラジカルの同定も行なっている。

第2章はポリオキシメチレンの単独ポリマーおよびコポリマーへの電子線照射効果の比較を行った部分である。単独重合物では、照射後に熱安定性が著しく劣化するが共重合物ではあまり熱安定性の低下がなかった。コポリマーの場合熱分解の途中で生成するホルムアルデヒドにある解重合が高分子の途中にあるエチレン基で停止するためであると推定した。

第3章ではメタクリル酸メチルのグラフト重合について研究しグラフト反応速度、グラフトの枝の長さ、グラフト反応の開始点およびグラフト物の熱安定性などについて研究した結果を記載している。

第4章ではグリシジルメタクリレートによるグラフト重合を研究して結果が述べられている。とくにポリマーが粉末状の場合によくグラフト反応が進行することや反応後にエポキシ基が水酸基に変化することを見出している。

最後に第5章でグリシジルメタクリレートによるグラフト重合物の紡糸について実験し、グラフト率の上昇と共に紡糸性は低下するが耐熱性は向上することを認めた。

### 論文審査の結果の要旨

本論文はポリオキシメチレンの末端基安定化、塩基による解重合反応および放射線グラフト重合についての研究結果を取りまとめたもので3編よりなっている。

第1編ではポリオキシメチレンの末端エーテル化反応を種々のオルソエステルと酸触媒の組み合わせについて実験し、ついでパラトルエンスルホン酸エステルとオルソエステルとの新規な系で反応させた結果を論じて反応機構の推定にまで及んでいる。この際末端水酸基のエーテル化と主鎖切断後のエーテル化とが共存し両者の温度依存性が異なることや触媒の種類によっても両者の比が異なることを明らかにしている。またオルソエステルでエーテル化されたポリマーの成型物の機械的性質を測定した結果衝撃強度が比較的低いことを認めた。

第2編ではポリオキシメチレンの末端エーテル化反応後に残存する末エーテル部分の除去方法としての塩基による解重合反応について研究した結果がまとめられている。この際使用する溶媒によって分解速度に顕著な相異があり、またこの分解反応が一種の平衡反応であることも認められている。すなわち、アンモニア水による解重合ではポリマーから生成するホルムアルデヒドがアンモニアと反応してヘキサメチレンテトラミンを生成しそのため酸の生成がおさえられ主鎖切断の減少することがわかった。なおアンモニアガスによる分解反応では初期と後期の2段に分けられ初期反応にはガスの吸着と脱着の平衡が含まれていることがわかった。

第3編でポリオキシメチレンの放射線によるメタクリル酸エステルのグラフト重合に関して研究した結果がまとめられている。単独ポリマーでは照射後に熱安定性が著しく劣化することが確かめられたが共重合物ではあまり熱安定性の低下がなかった。共重合物の場合には熱分解の途中に生成するホルムアルデヒドによる解重合反応が重合物分子の途中にあるエチレン基によって停止するためであると推定している。なおグリシジルメタクリル酸エステルによるグラフト重合物については紡糸実験が行なわれ、紡糸性と耐熱性について調べられた。

これを要するに本論文はポリオキシメチレンの化学反応を、主としてその熱安定性と関連付けて研究し

たもので、幾多の新しい事実を見出しており、工業上はもとより学术上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。