

氏 名	立 上 義 治 たつ かみ よし はる
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1350 号
学位授与の日付	昭 和 55 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	エチレン高圧重合および共重合に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 三 枝 武 夫 教 授 東 村 敏 延 教 授 田 伏 岩 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は高圧下におけるエチレンの単独重合およびビニルモノマーとの共重合に関する研究をまとめたもので3編8章からなっている。

第1編は高圧下におけるエチレンの単独重合および共重合の速度論的研究の結果をのべている。第1章では、圧力 1372~2220kbar, 60~250°C でオートクレープ中のパッチ式重合法によって、エチレンの酸素開始単独重合を速度論的にしらべている。190°C以上では重合の誘導期が存在しないことを見出し、その条件下における実験結果にもとづいて、酸素による重合生長の抑制を考慮した重合速度式および酸素消費の速度式を導いた。

第2章ではエチレンとビニルモノマーとの高圧共重合における共重合組成の計算法を案出した。即ち、重合反応器中の両モノマーの移動に対して、「押し出し流れモデル」と「完全混合モデル」の2つを仮定し、モノマーのQ, e値から計算される反応性比を用い、Alfrey-Mayoの式にしたがって共重合組成を計算するものである。2, 3の共重合に対し、上記のモデルに対する計算値の相加平均が実験値とよく一致することを示した。

第2編はエチレンとヘキサフルオロプロペン (HFP) およびメタクリル酸の2-(ジメチルアミノ) エチルエステル (DAM) との共重合と共重合体の特性をのべている。第1章では、まず、HFP との共重合を行ない、モノマー仕込み組成と共重合体組成との関係から、両モノマーの1:1錯体が共重合に関与することを推論した。ついで、連続法によって共重合体を合成し、耐熱性ゴムとしてのすぐれた特性を明らかにした。

第2章では、ポリプロピレン繊維の新しい染色性改良剤をつくる目的で、種々の含窒素モノマーとの共重合を行なった。その結果、DAM との共重合体がポリプロピレンと相溶性があり、また、染色改良剤としてすぐれていることを見出し、実用化に成功した。

第3編は接着性能をもつエチレンの共重合体の合成をのべている。ホットメルト型接着剤の開発を目的とするもので、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、または、アルデヒド基をもつ共重合体を

合成した。第1章では、エチレン-メタクリル酸グリシジル-酢酸ビニルの三元共重合体が金属面と強く接着することを見出し、エポキシ基と酢酸エステル基との相乗効果の発現機構を解明した。この三元共重合体はポリエチレンとも接着性のあることから、アルミニウムラミネートシースケープル用接着剤として実用化されている。

第2章はヒドロキシル基を側鎖にもつ共重合体についてのべている。エチレンと酢酸ビニルの共重合体を粉体状に保ったまゝ行う2段階懸濁アルカリけん化法を考案し、そのけん化物が繊維に対するホットメルト接着剤としてすぐれていることを見出し、芯地用ホットメルト接着剤として実用化に成功した。

第3章はカルボキシル基を有する共重合体についてのべている。この共重合体はエチレンとメタクリル酸のtert-ブチルエステルを共重合したのち加熱処理して合成した。そして、その接着剤としての特性を検討した。

第4章はエチレンとアリリデンジアセテートとの共重合体の加水分解でアルデヒド基を有する共重合体の合成と特性をのべている。このものはガラス面と強く接着する。その接着機構がしらべられ、また、ガラス繊維と高密度ポリエチレンとの接着剤として実用化の可能性が示された。

論文審査の結果の要旨

エチレンの高圧重合は工業化されているが、その重合機構に関する研究は少なく、いまだに不明な点が多い。また、その共重合についても、速度論的研究はもとより、共重合体の特性について研究すべき余地が多く残されている。この論文は、高圧下におけるエチレンの単独重合およびビニルモノマーとの共重合について、反応機構の解明と多くの共重合体の特性解析を行い、かつ、数件の実用化に成功したものであって、主な成果は次の通りである。

(1) 酸素を開始剤とするエチレンの高圧重合の速度論的研究を行い、その結果にもとづいて、重合速度式および酸素消費の速度式を提出した。

(2) エチレンとビニルモノマーとの高圧共重合で、モノマー仕込み組成から共重合組成を予測する方法を案出した。反応器中の両モノマーの移動に対し、「押し出し流れモデル」と「完全混合モデル」の2つのモデルを仮定し、それと、モノマーのQ, e値を使って計算するものである。三種のビニルモノマーとの共重合を行い、上記の2つのモデルに対する計算値の相加平均値が実験値と一致することを示した。

(3) エチレンとヘキサフルオロプロペンとの高圧共重合の機構を解明し、また、共重合体の耐熱性弾性体としての特性を検討した。

(4) エチレンとメタクリル酸の2-(ジメチルアミノ)エチルエステルとの共重合体がイソタクトポリプロピレンと相溶性であることを見出し、ポリプロピレン繊維に対する染色性改良剤としてすぐれていることをあきらかにしてこれを実用化した。

(5) エチレン-メタクリル酸グリシジル-酢酸ビニルの三元共重合体が金属に対するホットメルト型接着剤としてすぐれていることを見出し、接着機構を提案した。そして、アルミニウムラミネートシースケープル用接着剤として実用化した。

(6) エチレンと酢酸ビニルとの共重合体を粉体状のままアルカリけん化する方法を考案し、また、共

重合体のけん化物が繊維に対するホットメルト接着剤としてすぐれていることを見出し、実用化した。

(7) カルボキシル基やアルデヒド基を側鎖にもつエチレンの共重合体の新しい合成法を見出し、また、共重合体の接着剤としての特性をあきらかにした。

以上要するにこの論文は高圧下におけるエチレンの単独重合ならびに共重合の機構の解明と新しい共重合体の合成、特性解析を行い、いくつかの実用化に成功したもので、学術上、工業上寄与するところが少ない。

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。