

JAERI-M

5895

テトラオキサンの同時安定化重合, 1
(アセタール在存下における重合)

1974年11月

中瀬 吉昭・吉田 勝・坂本 昌弘・伊藤 彰彦

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

テトラオキサンの同時安定化重合 . 1
(アセタール存在下における重合)

日本原子力研究所高崎研究所 開発試験場

中瀬吉昭, 吉田 勝, 坂本昌弘, 伊藤彰彦

(1974年10月17日受理)

テトラオキサンを鎖状アセタール, 環状アセタール, あるいは鎖状および環状アセタール両者の存在下で, ハロゲンあるいはハロゲン化炭化水素を重合開始剤として重合することにより, 重合と同時に(別個の安定化工程を経ないで)安定化が進行し, 熱安定性の良好なポリオキソメチレンが得られることを明らかにした。すなわち, テトラオキサンの同時安定化重合法を見出した。生成ポリマーの熱安定性ならびに分子量に着目すると, 重合開始剤として, ヨウ素あるいはヨウ化炭化水素を用いることが好ましく, また, テトラオキサンを液相より固相で重合する方が良好な結果が得られた。アセタールとして鎖状アセタール(主としてメチラール)のみを用いると, 連鎖移動剤として作用してポリマーの熱安定性が向上するが, 分子量は低下する。一方, 環状アセタール(主として1,3-ジオキソラン)のみを用いると, コモノマーと作用してポリマーの熱安定性は向上し, 分子量はかなり高くほぼ一定値を保つ。これらの知見に基づき, 鎖状および環状アセタール両者の存在下, ヨウ素あるいはヨウ化メチルを重合開始剤とし, 105~110°C でテトラオキサンを重合したところ非常に熱安定性が良好で適度の分子量を有する実用的なポリマーを得ることができた。本重合系においても, アセタールを添加しない系(前報)と同様に, 放射線照射を併用すると重合が促進され, 特に開始剤濃度が低い場合に, 重合速度に関し開始剤と放射線照射の相乗効果が認められた。本重合系における不純物の効果についても検討し, ギ酸, ホルムアルデヒドなどは生成ポリマーの熱安定性に悪影響をおよぼすことを見出した。

Simultaneous Stabilization-Polymerization of Tetraoxane

Yoshiaki NAKASE, Masaru YOSHIDA,

Masahiro SAKAMOTO, and Akihiko ITO

Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received October 17, 1974)

The simultaneous stabilization-polymerization, without any additional stabilization process to obtain thermally-stable polyoxymethylene, is described. Tetraoxane is thus polymerized in the presence of acyclic acetal and/or cyclic acetal with molecular halogen or hydrocarbon halide as the polymerization initiator.

In thermal stability and molecular weight of the polymer, polymerization in the solid state gives better result than in the liquid state, initiated by iodine or hydrocarbon halide.

When acyclic acetal alone is used, the molecular weight decreases while its thermal stability is improved, since the acetal acts as a chain transfer agent. When cyclic acetal alone is used thermal stability of the polymer is improved with its molecular weight kept constant at high value, because the cyclic acetal acts as a comonomer.

From these results, the method for producing the polymer with good thermal stability and suitable molecular weight is established, i.e., when tetraoxane is polymerized in the presence of both methylal and 1,3-dioxolane at 105 - 110°C with iodone or methyl iodide as the initiator; the product is practically useful polyoxymethylene.

The acceleration of polymerization by irradiation is significant, similarly to the case when no acetal is existent in the system. Where concentration of the initiator is low, the synergistic effect of initiator and ionizing radiation in the polymerization is observed.

Formic acid, formaldehyde, etc., which often exist in the system, lower the rate of polymerization and thermal stability of the polymer.

目 次

1. まえがき	1
2. 実 験	2
3. 結果および考察	4
3.1 鎖状アセタール添加系固相同時安定化重合	4
3.1.1 ヨウ化炭化水素による各種鎖状アセタール添加系重合	4
3.1.2 ヨウ化メチルによる重合	4
3.1.3 ハロゲン分子による重合	6
3.1.4 ハロゲンおよびハロゲン化炭化水素併用系重合	7
3.1.5 放射線照射併用系重合	7
3.1.6 放射線固相重合	8
3.2 鎖状アセタール添加系液相同時安定化重合	18
3.3 鎖状アセタール添加系重合のまとめ	19
3.4 環状アセタール添加系固相同時安定化重合	20
3.4.1 ハロゲン化炭化水素による重合	20
3.4.2 ヨウ化メチルによる重合	20
3.4.3 二種のハロゲン化炭化水素併用系重合	22
3.4.4 ハロゲン分子による重合	22
3.4.5 ハロゲンおよびハロゲン化炭化水素併用系重合	22
3.4.6 放射線照射併用系重合	23
3.4.7 放射線固相重合	25
3.5 環状アセタール添加系液相同時安定化重合	35
3.6 環状アセタール添加系重合のまとめ	35
3.7 鎖状アセタールおよび環状アセタール併用添加系固相同時安定化重合	37
3.7.1 1,3-ジオキソラン濃度および添加方法の影響	37
3.7.2 メチラールおよび1,3-ジオキソラン併用添加重合	37
3.7.3 ヨウ化メチルによる重合	38
3.7.4 放射線照射併用系重合	40
3.8 鎖状および環状アセタール併用添加系重合のまとめ	40
3.9 ポリマーの熱的性質	46
3.9.1 融解挙動	46
3.9.2 熱分解挙動	46
4. ま と め	50
5. データの再現性についての検討	52
5.1 テトラオキサンの精製法の検討	52
5.2 メチラルールの保存期間の影響	52

5.3	1.3-ジオキソランの精製法および保存方法の影響	53
5.4	同時安定化重合における不純物の添加効果	53
6.	あとがき	59

1. ま え が き

テトラオキサンはホルムアルデヒドの環状四量体であり、放射線照射¹⁾あるいはカチオン触媒²⁾により容易に重合しポリオキシメチレンとなる。しかし、このポリマーは重合したままでは熱に対し不安定で分解しやすい。一方、トリオキサンの重合によってもポリオキシメチレンが得られるが、トリオキサンの重合の際にメチラールを連鎖移動剤として使用したとき、熱安定性の改良されたポリマーの得られることが、カチオン触媒による溶液重合³⁾および放射線後効果固相重合⁴⁾の場合に報告されている。また、生成ポリマーの熱安定性をよくする目的でカチオン触媒によるトリオキサンと環状アセタールとの共重合⁵⁾放射線固相共重合⁶⁾が報告されている。さらに、テトラオキサンと環状エーテルとのカチオン触媒による共重合⁷⁾も報告されている。これらの報告^{2,4,6)}において、欠点として熱安定性の改良されたポリマーの分子量の低いことがあげられる。

一方、前報⁸⁾で示したように、われわれは、ヨウ素、あるいはヨウ化炭化水素を重合開始剤とした場合、あるいは、これらと放射線照射を併用してテトラオキサンを重合すると非常に高分子量のポリオキシメチレンが得られることを明らかにした。そこで、メチラールを連鎖移動剤として、テトラオキサンの重合系に添加し、生成ポリマーの分子量を成形加工に適するよう適度に下げると同時に、ポリマーの末端をメトキシ基にして安定化することが可能であると考へた。さらに、1,3-ジオキソランなどの環状アセタールとの共重合による安定化も可能と考へられる。そこで、われわれは、ヨウ素、あるいは、ヨウ化炭化水素、またはこれらと放射線照射併用によるテトラオキサンの重合系に連鎖移動剤として鎖状アセタール、あるいはモノマーとして環状アセタール、さらに鎖状、および環状アセタールの両者を添加し、重合と同時に熱安定性の良好なポリマーを得る方法(同時安定化重合法)について、別個の安定化工程を必要としない熱安定性の良い(R値^{*} $\geq 95\%$)ポリマーを得る条件の詳細な探索を行った。また、ヨウ素以外、臭素、さらにヨウ化炭化水素以外のハロゲン化炭化水素によるテトラオキサン同時安定化重合についても検討した。なお、本報告で明らかにされた知見は、テトラオキサンを原料とし、固相同時安定化重合によって市販品を上まわる性能を有するポリオキシメチレン(タカフェスト)の製造技術確立の基礎となった。

本報は学術的な検討ではなく、Trial and errorによる同時安定化重合法の各種条件の探索であるので、得られたデータはできるだけもれなく収録することを重点的にし、反応機構についての検討は十分なされていないが、得られたデータで可能なかぎり反応機構についても考へた。

*) ポリマーの熱安定性の尺度…… 2実験を参照のこと。

2. 実 験

三井東圧化学廠から供給された粗製テトラオキサンをシリカゲルの存在下で昇華精製し、これを乳鉢で粉末にして結晶の大きさをそろえて使用した。それ以外の方法で精製した場合は、その精製法を明記した。重合開始剤などを添加する場合に用いた溶剤は常法により蒸留し、必要な場合には、ガスクロマトグラフで不純物の存在をチェックした⁹⁾。

鎖状および環状アセタールは、金属ナトリウムを添加した状態で蒸留を2回行ってから使用した。また、それを保存する場合、活栓付三角フラスコ（透明または褐色）内に入れ、活栓部をパラフィンなどでシールして室温で保存した。実験結果において、鎖状、環状アセタールについてただし書きのないものは、上記の方法で、精製保存したものである。しかし、本研究の途中でアセタールの保存方法が重合結果に大きな影響を与えることがわかったので、この詳細な検討については巻末5に述べる。

重合方法は前報⁸⁾にくわしく示したのでここでは省略する。

開始剤、および鎖状あるいは環状アセタール濃度は、便宜上、テトラオキサン1gに対する容量分率（通常、V/W%、非常に濃度の低い場合、ppm）で示した。しかし、ヨウ素使用の場合のみ重量分率（W/W%）で示した。

生成ポリマーの熱安定性はポリマーを窒素気流中（200ml/min）222°Cで1時間保ったのちの残存重量分布をR（%）として示した。本研究の初期ではサルチル酸メチルの蒸気で加熱し、熱分解曲線、あるいはR値を求めたが¹⁰⁾、後期においては、多量の試料の熱安定性を求める必要にせまられ、熱安定性測定用電気炉を製作し、これを用いてR値を求めた。

この電気炉によるポリマーの熱安定性測定は、「測定分析標準書」¹⁰⁾の編集後に確立されたものであり、この標準書を補足する意味で次にややくわしくその測定法¹¹⁾をのべる。本測定原理などは標準書に示した装置と同一である。

棒型の電気炉にパイロックスガラス管（内径40mm、長さ1,000mm）を設置し、その中心部約15cm間を $222 \pm 1^\circ\text{C}$ になるよう熱電対（クロメル-アルメル-千野製作所製）で制御する。

試料（ $100 \pm 0.1\text{mg}$ ）をのせたアルミ箔製試料皿（最高1.2コ）をアルミ製のポートにのせ、上記の温度に保たれたガラス管の中心部に鎖で引っ掛けて、このポートを移動させ窒素気流中（200ml/min）で1時間加熱する。その後、試料をのせたポートを鎖で引っ張りガラス管の末端にまで移動し室温にまで冷却後、ガラス管から取り出しポリマー残量を秤量して熱安定性R（%）を求めた。

また、生成ポリマーの融解挙動は示差熱分析装置（ARC-2D-アグネ技術センター製）を用いて微量で測定した。本測定法の詳細については別報にのべられている¹²⁾。

前報、および本報で使用した物質の物理的性質などを表1にまとめて示した。

表1 本報告で使用した物質の物理的性質¹⁾

物質名	分子量 Mw	融点 °C	沸点 °C	比重 (温度°C)	備考
テトラオキサン ²⁾	120.12	113	175~180	1.43	1g: 8.3mmol
塩化メチレン	84.93	-96.8	40	1.327 (20)	10 μ l: 0.16mmol
ヨウ化メチル	141.94	-63.8	42.5	2.286 (17)	10 μ l: 0.16mmol
ヨウ化メチル	155.97	-110	72.3	1.947 (15)	10 μ l: 0.12mmol
ヨウ素	126.90	113.6	184.4	4.93 (25)	1mg: 8×10^{-3} mmol
臭素	79.90	-74	58.8	3.10 (25)	1mg: 12.5×10^{-3} mmol
ブロモホルム	252.73	8.05	149.6	2.8905 (20)	10 μ l: 0.11mmol
三フッ化ホウ素エーテラート	141.93	-60.4	125.7	1.125 (25)	10 μ l: 0.08mmol
メチラール	76.10	-104.8	42.3	0.8666 (15)	10 μ l: 0.11mmol
エチラール	104.15	-66.5	87.9	0.8319 (20)	
1.1-ジメトキシエタン	90.12	-113.2	64.3	0.8516 (20)	
1.1-ジエトキシエタン	118.18	-	104.2	0.8264 (25)	
1.3-ジオキソラン	74.08	-	78	1.0600 (20)	10 μ l: 0.14mmol
1.3-ジオキサン	88.11	-42	106	1.0342 (20)	10 μ l: 0.12mmol
ベンゼン	78.12	5.49	80.13	0.87865 (20)	10 μ l: 0.11mmol
シクロヘキサン	84.16	6.5	80.8	0.7786 (20)	10 μ l: 0.09mmol
n-ヘキサン	86.18	-95.348	68.8	0.6537 (20)	10 μ l: 76×10^{-3} mmol
ニトロベンゼン	123.11	5.7	210.9	1.2037 (20)	10 μ l: 0.10mmol

1) 化学便覧 基礎編 丸善 1966

2) 三宅, 高分子 20, 11(1971)

3. 結果および考察

3.1 鎖状アセタール添加系固相同時安定化重合

鎖状アセタールを連鎖移動剤として、ヨウ素，ヨウ化メチル，および他のハロゲン，ハロゲン化炭化水素を重合開始剤として用い，テトラオキサンの同時安定化重合条件の探索を行った。

3.1.1 ヨウ化炭化水素による各種鎖状アセタール添加系重合

各種鎖状アセタールを用い，ヨウ化メチルを開始剤としてテトラオキサンの同時安定化重合を行った。ここでは，開始剤濃度を高くして重合時間を短かくとった。

重合結果を表2に示す。アセタールのテトラオキサンに対する添加量は常に一定(3V/W%)にしたが，参考のためにそれらのテトラオキサンに対するモル分率をも示した。

アセタール濃度が高かったため，生成ポリマーの分子量は低くなりすぎた($[\eta] \geq 1.0$ が目標である)が，いづれの鎖状アセタールを用いても生成ポリマーの熱安定性は向上する。

ジエトキシエタンを使用した場合，熱安定性の向上はやや小さいが，これは重合条件が最適でないための可能性がある。

次に，鎖状アセタールの代表としてメチラールを，重合開始剤としてヨウ化メチル，あるいはヨウ化エチルを用い，さらに，比較のために一般的なカチオン重合触媒(三フッ化ホウ素エーテラート)を用いた場合の重合結果を表3に示す。テトラオキサンに対する重合開始剤の添加容量は同一であるが，参考のためにモル分率でも示した。表3で，メチラール濃度が低いときヨウ化メチルを重合開始剤とした場合，ヨウ化エチルを用いた場合より重合速度が大きいが，メチラール濃度が高い場合には逆にヨウ化エチルを用いた場合の方が，重合速度が大きくなった。しかし，この実験は予備的な性格なので，この差についての議論をここで行うのは不適当である。

また，三フッ化ホウ素エーテラートを重合開始剤とした場合，生成ポリマーの熱安定性の向上がヨウ化炭化水素を用いた場合に比べて小さいが，この理由として，生成ポリマーから重合触媒の除去が，ヨウ化炭化水素を用いた場合より困難であり，残存触媒が熱安定性の測定時にポリマーの分解を促進したと考えられる(ここでは，重合後アンモニア水を加えたアセトンで十分洗滌し中和している)。また，他の可能性として重合開始剤の種類が異なると(対イオンの違い)，メチラールによる連鎖移動速度が異なるとも考えられる(ヨウ化メチル開始の場合にメチラール存在下で得られたポリマーの分子量は三フッ化ホウ素エーテラートのようなカチオン触媒開始の場合に得られたポリマーの分子量より非常に低いことから推定できる)。

3.1.2 ヨウ化メチルによる重合

次に，ヨウ化炭化水素として入手しやすいヨウ化メチルを開始剤として用い，連鎖移動剤としてメチラールを使用した同時安定化重合について詳細に検討した結果を示す。

a) メチラール濃度

メチラールを連鎖移動剤として添加し，熱安定性の良好なポリマーを得る場合，メチラール濃度が高いと生成ポリマーの熱安定性は向上するが，ポリマーの分子量は非常に低くなる。そこでメチラール濃度を変化させて重合実験を行い，メチラルールの最適濃度を求めた。重合結果

を図1に示す。重合時間を十分にとっているので、重合収率はメチラール濃度に無関係に一定であるが、生成ポリマーの分子量はメチラール濃度の増加とともに急激に低下する。また、生成ポリマーの熱安定性が向上するにつれて、ポリマーの分子量は低下し、しだいに一定値に接近するが、このとき熱安定性Rも一定値になる。

この結果はメチラルの連鎖移動反応により生成ポリマーの熱安定性が向上することを明確に示している。

生成ポリマーの分子量が実用に供し得る大きさであると同時に、熱安定性も良好であるためには、メチラール濃度は0.5～1.0%がよいと考えられる。

b) ヨウ化メチル濃度

生成ポリマーの分子量がやや高目になるようにメチラールを少量(0.2%)添加し、ヨウ化メチル濃度を変化させた場合の重合結果を図2に示す。

ヨウ化メチル濃度が高くなると重合速度は増大し、濃度2%以上の系では1時間加熱すると飽和収率に達する。一方、生成ポリマーの熱安定性は重合収率の増加につれて向上し、収率が約60%以上に達すると熱安定性の向上も止る。

次に加熱浴温度をテトラオキサンの融点のこく近く(110°C)に取り、ヨウ化メチル濃度の影響を検討した。その結果を図3に示す。

加熱浴温度110°Cでは、ヨウ化メチル濃度が1%以下であっても、図2と異なり重合速度は大きい。また、メチラール濃度が高いため生成ポリマーの熱安定性は非常に高くなるが、分子量は極端に低くなった。ヨウ化メチル濃度が低いとポリマーの分子量が高くなる傾向が図2にも見られたが、ここでも、ヨウ化メチル1%以下で、やや高い分子量のポリマーが得られた。

図2および3において、ヨウ化メチル濃度が高くなると生成ポリマーの熱安定性が低下している。これはヨウ化メチルがポリマーを分解する可能性があることを示している⁸⁾。

次に、ヨウ化メチル濃度を1%にし、さらに重合温度を高くした場合の重合結果を表4に示す。表4の温度は重合用油浴の温度であり、115°Cおよび125°Cはテトラオキサンの融点以上であるが、得られたポリマーはモノマーと同じ形状である。これは、このような高温においては、重合速度が非常に大きいため、テトラオキサンが融解する前にポリマーが生成したことによると考えられる。

c) 重合時間

重合時間を長くした場合について検討した結果を図4に示す。重合温度は105°C、メチラールとヨウ化メチルについてはそれぞれ2種類の濃度の組合せで重合した。いずれの組合せの場合も、重合時間が長くなると生成ポリマーの熱安定性、および分子量は低下することがわかった。重合収率が飽和に達した後でも加熱を続けると分子量低下が起っているので、ヨウ化メチルが生成ポリマー分子の切断を起し、したがって熱安定性も低下すると考えられる。

d) 分散溶媒の使用効果

メチラール、あるいはヨウ化メチルをテトラオキサン結晶によく分散させるために分散溶媒としてシクロヘキサン、あるいはベンゼンの添加を試みた。シクロヘキサン使用の場合には、まずメチラールをテトラオキサンに添加し、つぎにヨウ化メチルをシクロヘキサンとともに添加した。ベンゼン使用の場合には、メチラール、ヨウ化メチル、およびベンゼンの混合溶液を

作り、それを添加した。それぞれの濃度および重合結果を表5に示す。シクロヘキサン、あるいはベンゼンを使用した効果はほとんど認められなかった(図1, および2と比較)。

これは、ヨウ化メチル開始剤の場合、ヨウ化メチル濃度目体(テトラオキサンに対する)が、分散溶媒の濃度とほぼ等しいほどに高かったため、ねらった溶媒の分散効果にも差が現われなかったと考えられる(1.3-ジオキソラン濃度および添加方法の影響(3.7.1), では1.3-ジオキソラン濃度が低いと、溶媒が重合速度を増大させている。ただし、この場合重合開始剤はヨウ素であって、溶媒濃度はヨウ素濃度と比べてはるかに高い。また、1.3-ジオキソランの濃度が高いと重合速度は増大しているが、1.3-ジオキソランもこの場合、溶媒と同じ作用があると考えられる)。

e) メチラールの添加時期

テトラオキサンの重合において、メチラールの連鎖移動反応により重合生長末端にメトキシ基が結合し、生成ポリマーの熱安定性が向上すると考えられるから、ある期間テトラオキサンを重合させた後に、メチラールを添加すれば熱安定性の良好な高分子量ポリマーを得る可能性が考えられる。

全重合時間を一定(1時間)にし、重合途中の適宜の時間にメチラールをブレイクシールを破って添加して、生成ポリマーの熱安定性と分子量について検討した。重合結果を図5に示す。

図5において、メチラールの添加時期0分はテトラオキサンの重合開始時にメチラールを添加し、105°Cで6.0分間重合したことを示し、10分は重合開始10分後にメチラールを添加し、さらに5.0分間加熱したことを示す。また、6.0分は重合終了時間であるから実際上は、メチラールを添加しなかった。

メチラールの添加が、重合開始後に行われると、その時期が比較的早くても重合開始時にメチラールを加えた場合に比べ、ポリマーの熱安定性は非連続的に非常に低くなる。しかし、生成ポリマーの分子量は単調に変化している。一方、重合収率はメチラールの添加時期に関係せず一定であるから、ヨウ化メチルは比較的均一にテトラオキサンに分散すると推定できる。

メチラールの添加時期が5分の場合でも、生成ポリマーの熱安定性の向上があまりない理由として、生成ポリマーの熱安定性が良好であるためには、メチラールの連鎖移動で新たに生成したメトキシ基、または、アルコキシ基が重合開始点となりポリマー分子の末端に結合している必要があると考えられる。したがって、重合開始時にメチラールを添加した場合、ポリマー分子の両末端にメトキシ基を有するポリマーの割合が他の場合に比べ、ずっと多く生成したと推定できる。さらに、重合開始剤がメチラールを攻撃し、それから重合開始が起るようなメチラールの重合への寄与の可能性も考えられる。他の原因として、重合途中で添加したメチラールが均一に重合系に分散しなかったか、メチラール添加時にはすでにかなりの停止反応が起っていたためと考えられるが、これらだけではR値の不連続的な変化は説明できない。

3.1.3 ハロゲン分子による重合

ハロゲンの中、ヨウ素を重合開始剤としてテトラオキサンを重合した場合、高分子量ポリオキシメチレンが得られること、また、臭素を開始剤としたとき、重合速度が非常に大きいことを前報⁸⁾で示した。本報では、まず、ヨウ素を開始剤としたメチラール添加系の同時安定化重合を検討し、その結果を表6に示す。

重合系中のメチラール濃度は一定(3%)でヨウ素濃度を変化させた。ここでヨウ素はシクロヘキサン溶液とし、その溶液のヨウ素濃度を変化させて添加量が常に1V/W%となるようにした。ヨウ素濃度が低くても、重合収率は非常に高いが、生成ポリマーの熱安定性はいつれのヨウ素濃度でもそれほど良好でない。これはメチラルルの精製が不十分で、不純物か若干存在したためと考えられ(この原因について、5で詳細に議論する)。他のデータを勘案して十分精製したメチラールを使用した場合、テトラオキサンの同時安定化重合による熱安定性の向上は可能であるが、メチラール濃度3%では、生成ポリマーの分子量が低くなりすぎると判断できる。

つきに、臭素による重合で、十分精製したメチラールを用い、まず臭素濃度の影響を検討した。結果を図6に示す。ここで臭素はシクロヘキサン溶液とし、ヨウ素の場合と同様の方法で、溶液を1V/W%添加した。

臭素濃度が1ppmであっても、重合速度は十分大きく、生成ポリマーの熱安定性は良好であるが、10ppm以上では、生成ポリマーの熱安定性は非常に低下する。この低下の原因としては、3.1.2の図4について述べたと同じように開始剤によるポリマーの劣化が、極端に現われたものと考えられる(臭素がポリマーから十分除去できず、R値測定時にポリマーを劣化させた可能性が強い)。つきに、臭素濃度1ppmにおける重合時間と収率の関係を求め、結果を図7に示す。重合時間2時間で、飽和収率に達するが、開始剤濃度が高ければより短時間で飽和収率に達すると考えられる。

前報⁸⁾において、臭素濃度が1ppmおよび10ppmのときの重合収率が図6又は図7の結果より低くなっているが、これは開始剤濃度が低い場合、重合収率に対するメチラールと開始剤の相乗効果が本系で現われたと考えられる。

3.1.4 ハロゲンおよびハロゲン化炭化水素併用系重合

ハロゲンおよびハロゲン化炭化水素を併用すると相乗効果により、それぞれの濃度が非常に低くても、かなり大きな重合速度が得られた⁸⁾。メチラール添加による同時安定化重合系においても上記開始剤の相乗効果について検討した。

ハロゲンとしてヨウ素および臭素を、ハロゲン化炭化水素として塩化メチレン、ブromホルム、およびヨウ化メチルを用い、ハロゲンはハロゲン化炭化水素に溶解してテトラオキサンに添加した。重合は105°Cで1時間行った。実験結果を表7に示す。

ハロゲンおよびハロゲン化炭化水素併用の相乗効果はメチラール添加系においても重合速度に対し大きく現われ、また生成ポリマーの分子量の低下抑制にも若干効果がある(しかし、熱安定性の向上には両者併用の効果は認められない。また、ヨウ素、あるいはヨウ化メチルを併用系開始剤の一部として用いると高分子量ポリマーが得られる傾向が認められる。この理由については3.4.3において触れる。

3.1.5 放射線照射併用系重合

メチラール濃度を0.2%とし、重合開始剤としてのヨウ化メチル濃度を変化させ、やゝ低線量(5×10^4)照射した後、105°Cで1時間重合した。実験結果を図8に示す。

放射線照射併用効果を見るために図2と比較すると、ヨウ化メチル濃度が2%以下のとき、照射併用系では重合速度は非常に大きく、相乗効果がみとめられる。

しかし、2%以上では、ヨウ化メチルのみによる重合速度が非常に大きくなるため、照射併用効果は顕著ではない。一方、生成ポリマーの熱安定性の向上は、ヨウ化メチル濃度が0.5%以下のとき顕著であり、生成ポリマーの分子量も比較的低くなる。これはヨウ化メチル濃度が低い場合でも、照射により重合活性点の数が、照射しない場合に比べて大きくなるためと考えられる。ヨウ化メチル濃度が高い場合、図2の結果に比べて、R値が小さいのは、開始剤（ヨウ化メチルおよびその放射線分解生成物）によるポリマーの劣化が起るためであろう。

次に、照射線量の影響を検討したが、この重合系でもメチラール濃度を0.2%とした。メチラールおよびヨウ化メチルを添加したテトラオキサンを -78°C で種々の線量（それぞれの照射時間は1時間である。）を照射し、その後 105°C で1時間重合した。実験結果を表8に示す。線量が $1 \times 10^5 \text{ R}$ 以上では、重合収率は大になるが、生成ポリマーの熱安定性、および分子量は若干低くなる傾向が認められた。

3.1.6 放射線固相重合

ハロゲンあるいはハロゲン化炭化水素などの開始剤を用いなくて、放射線後効果によるテトラオキサンの重合系にメチラールを添加し、連鎖移動によるポリマーの安定化を検討し、つきにインソース重合系についても若干検討した。

a) メチラール濃度

メチラルルの最適温度を決定する目的で、メチラール濃度を変化させ、特に生成ポリマーの熱安定性におよぼす影響について検討した結果を図9に示す。

放射線後効果重合を空气中（酸素存在下）で行う場合、重合時間が長くなると、生成ポリマーの分子量が低下する¹³⁾。ここでは、重合アンブルを大気圧、空气中で封管したのでポリマーの分子量低下が起らないうちに重合を終了するため重合時間を30分とした。

メチラール濃度が高くなると、重合収率は顕著に低下するが、生成ポリマーの熱安定性および分子量は極大を経て低下する。熱安定性低下の原因は、重合時間が短かく、しかもメチラルルの添加により重合速度が低下するためポリマーの分子量が極めて低くなり、その影響でR値も低くなったと思われる。

b) 重合時間

図9の実験で、重合収率および生成ポリマーの熱安定性の低い原因として重合時間が短いこと、また前照射線量が小さいことが考えられるので、線量を $1 \times 10^5 \text{ R}$ にし、重合時間を変化させた場合について検討した実験結果を図10に示す。

重合収率は重合時間が長くなると増加する。また、生成ポリマーの熱安定性は重合初期において急激に向上し、その後は一定値になる。しかし、ポリマーの分子量は重合時間の増加とともに直線的に低下する。これはメチラールによる連鎖移動が次第に活発になるためなのか、酸素が重合系に存在するために起るポリマーの主鎖切断によるのか、どちらの原因かは区別し難い。

ただし、酸素によるポリマーの主鎖切断が原因である場合は、切断されたために新たに生じたポリマー末端とメチラールが反応して安定化が起ることを予想しなければならない。

図10においては、メチラルルの存在しない系の重合収率（重合時間2時間）はメチラルルの存在する系と大差はない。しかし、図9においては、メチラルルを添加した場合に重合収率

はかなり低下している。その理由として、図9の場合は、照射線量が小さいことにもよるが、主として重合時間が短かいためであり、メチラールが重合系に存在する場合、重合速度は小さいが、重合時間が長くなると、メチラールが存在する場合としない場合のそれぞれの収率は次第に接近することが予想される。

c) 各種鎖状アセタール

メチラール以外の鎖状アセタールを用い、後効果同時安定化重合を検討した。各種アセタール濃度を3%とした場合の重合結果を表9に示す。

1.1-ジエトキシエタンの場合以外は、生成ポリマーの熱安定性の向上効果は認められるが、ハロゲンあるいはハロゲン化炭化水素による重合(3.1.1表2)の場合ほど熱安定性は向上しない。いいかえれば、テトラオキサンの放射線固相後効果重合においては、鎖状アセタールによる連鎖移動反応はあまり活発でないと思われる。

d) インソース重合

後効果重合では重合収率が比較的 low、また生成ポリマーの熱安定性も余り良好ではなかった。重合収率が向上すれば、熱安定性も向上すると考えられる。

インソース重合においては、比較的容易に重合収率を高くすることができる¹³⁾。そこでインソース重合系へのメチラール添加を試みた。重合結果を表10に示す。

インソース重合では、後効果重合に比べて、重合速度は大きく、また生成ポリマーの熱安定性も良好であるが、ヨウ化メチルを開始剤とした場合に得られたポリマーほどではない。

結論として、テトラオキサンの放射線固相重合系に連鎖移動剤として、鎖状アセタールを添加した場合、生成ポリマーの熱安定性は若干向上するが、ハロゲンあるいはハロゲン化炭化水素を開始剤とした重合系の場合ほど大きく向上しない。

表2 各種鎖状アセタール添加系同時安定化重合¹⁾

鎖状アセタール ²⁾	mole %	重 合 結 果		
		収 率 %	R %	$[\eta]$ calc
メチラール	4.1	88	82	0.4
エチラール	3.0	54	95	0.2
1.1-ジメトキシエタン	3.5	73	90	0.2
1.1-ジエトキシエタン	2.6	55	52	0.2
		60	30	4

1) ヨウ化メチル: 3V/W%, 重合: 105°C, 20min

2) アセタール: 3V/W%

表3 各種重合開始剤による同時安定化重合¹⁾

メチラール V/W %	開始剤濃度 V/W % (mole %)	重 合 結 果		
		収 率 %	R %	$[\eta]$
0.5	ヨウ化メチル 1(2)	64	86	2.7
	ヨウ化エチル 1(1.5)	15	71	3.0
3.0	ヨウ化メチル 1	43	95	0.5
	ヨウ化エチル 1	80	97	0.3
	ヨウ化エチル 2(3)	80	97	0.2
	三フッ化ホウ素エーテラート 2(1.9)	83	80	0.8

1) 重合: 105°C 1h

表4 重合温度の影響¹⁾

加熱浴温度 °C	重 合 結 果		
	収 率 %	R %	η_{sp}/C
110	89	96	0.2
115	89	95	0.3
125	90	90	0.4

1) メチラール: 3V/W%, ヨウ化メチル 1v/w%, 重合: 1h

表5 同時安定化重合¹⁾における分散溶媒の影響

溶 媒 v/w %	メチラール 濃度 v/w %	ヨウ化メチル 濃度 v/w %	重 合 結 果			
			収 率 %	R %	η_{sp}/C	
3	3	3	78	95	0.2	
シクロヘキ サン	2	4	2	76	96	0.2
2	3	2	78	95	0.2	
1	3	1	77	95	0.2	
ベンゼン	0.8	0.8	72	73	2.0	
	1.2	1.2	93	88	1.4	

1) 重合: 105°C, 1h

表6 ヨウ素による同時安定化重合¹⁾

ヨウ素濃度 ppm	重 合 結 果		
	収 率 %	R %	$[\eta]$ calc
5	9.9	7.5	0.3
10	9.7	7.6	0.3
50	9.7	7.3	0.3
100	9.7	6.8	0.3

1) メチラール 3%, 重合: 105°C, 1h

表7 ハロゲン及びハロゲン化炭化水素系による同時安定化重合¹⁾

ハロゲン化 炭化水素 %	ハロゲン ppm	メチラール 濃度 v/w %	重 合 結 果		
			収 率 %	R %	$[\eta]$ calc
塩化メチレン 0.05	ヨウ素 0.5	1	2.5	9.0	0.4
	臭素 1		2.2	8.4	0.3
ブromホルム 0.05	ヨウ素 0.5	1	7.2	8.6	3.5
	臭素 1		9.7	4.1	—
	—		2.6	—	0.5
ヨウ化メチル 0.05	ヨウ素 0.5	1	5.2	8.9	1.0
	臭素 1		6.7	8.3	1.5
	—		3.3	8.9	0.6
ヨウ化メチル 0.1	ヨウ素 10	1	7.4	8.6	1.4
	—		6.9	8.6	0.4
—	ヨウ素 0.5	1	1.6	8.3	0.3
	ヨウ素 10		2.7	8.6	0.4
	臭素 1		3.7	5.9	0.9
ヨウ化メチル 0.1	ヨウ素 10	5	9.0	9.6	0.2
	—		9.0	9.6	0.1
	ヨウ素 10		7.9	9.6	0.3

1) 重合: 105°C, 1h

表8 前照射線量の影響¹⁾

線量 R	重合結果		
	収率 %	R %	η_{sp}/C
5×10^4	7.0	6.8	2.5
1×10^5	8.9	6.9	2.6
1×10^6	9.4	6.6	2.2

1) メチラール：0.2 v/w%，ヨウ化メチル：0.5 v/w%
重合：105°C, 1h

表9 各種アセタール添加系同時安定化重合¹⁾

アセタール ²⁾	重合結果		
	収率 %	R %	η_{sp}/C
メチラール	1.7	3.8	3.4
エチラール	1.4	2.9	2.6
1.1-ジメトキシエタン	8	4.0	3.7
1.1-ジエトキシエタン	1.3	1.5	1.7
—————	1.4	1.5	4.5

1) 照射： 1×10^5 R, -78°C, 重合：105°C, 20 min.

2) アセタール：3 v/w%

表10 インソース同時安定化重合¹⁾

メチラール 濃度 v/w%	照射条件 線量率 R/h, 時間 h	重合収率		
		収率 %	R %	η_{sp}/C
3	1×10^5 1	7.7	5.5	1.0
	1×10^6 1	9.8	6.0	0.3
0	1×10^5 1	8.4	3.0	1.5
	1×10^6 1	9.9	3.5	0.5

1) 照射, 重合温度 95°C,

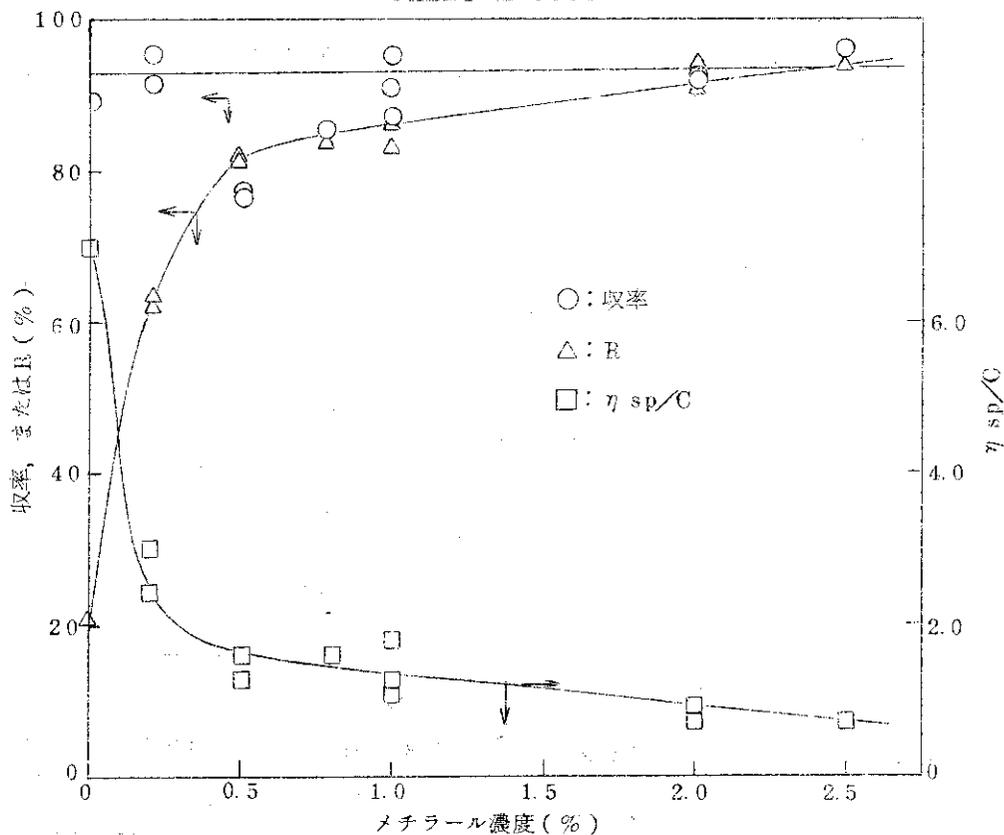


図1 メチラール濃度の影響 (ヨウ化メチル: 2%, 重合: 105°C, 1h)

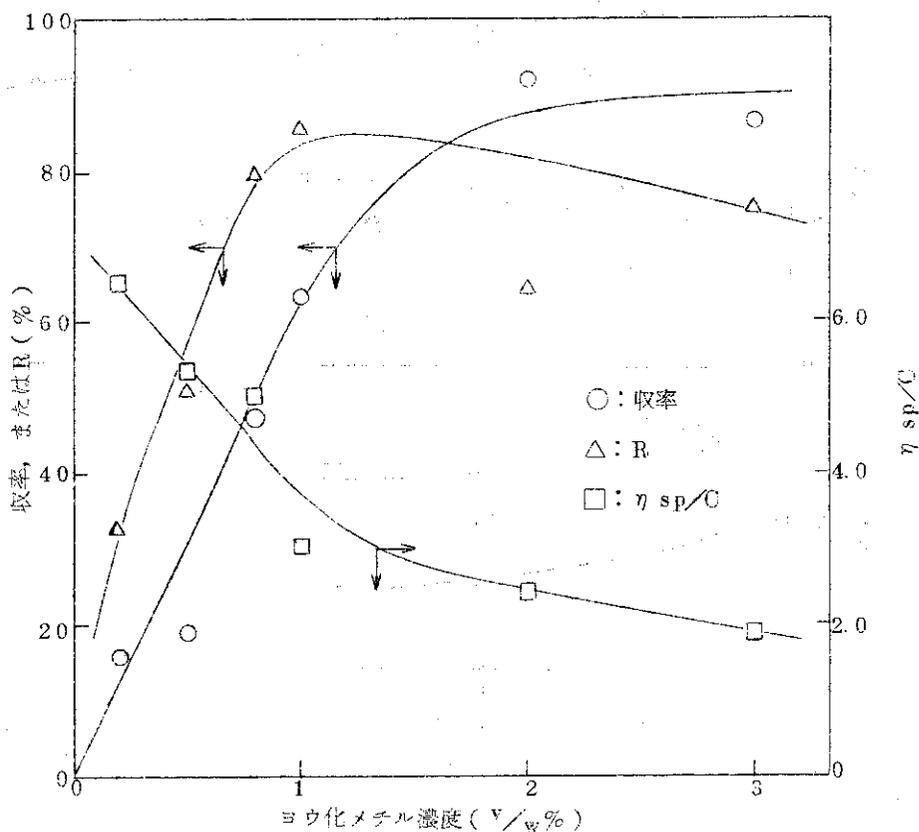


図2 開始剤濃度の影響 (メチラール: 0.2 v/w %, 重合: 105°C, 1h)

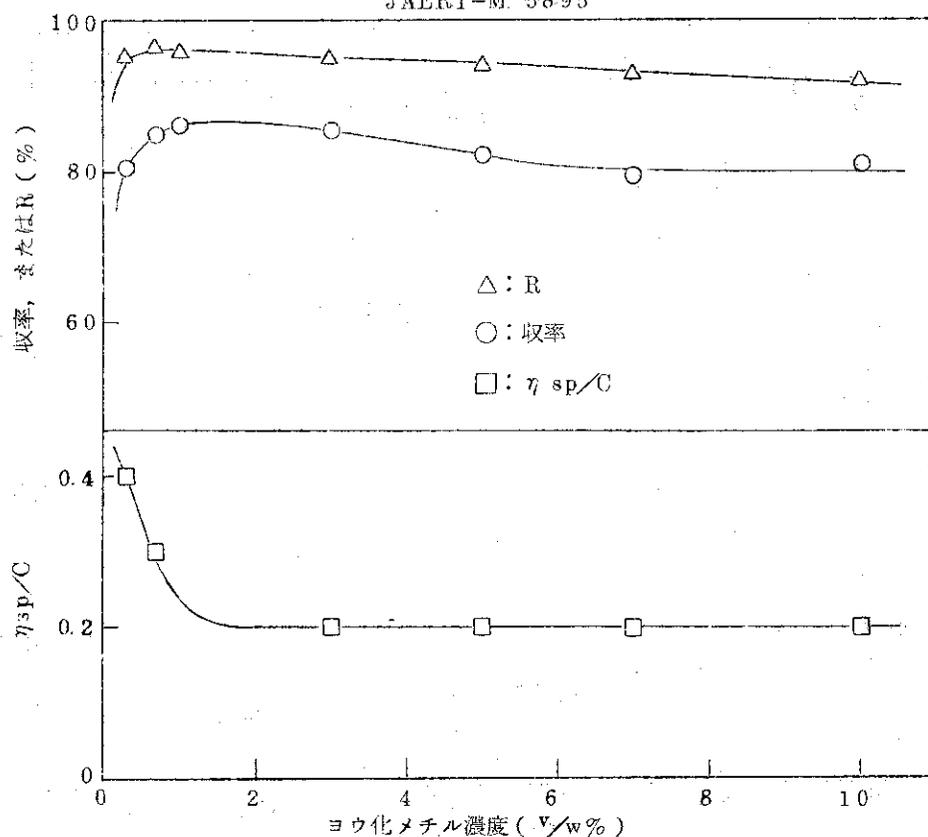


図3 開始剤濃度の影響 (メチラール: 3.0%, 重合: 110°C, 1 h)

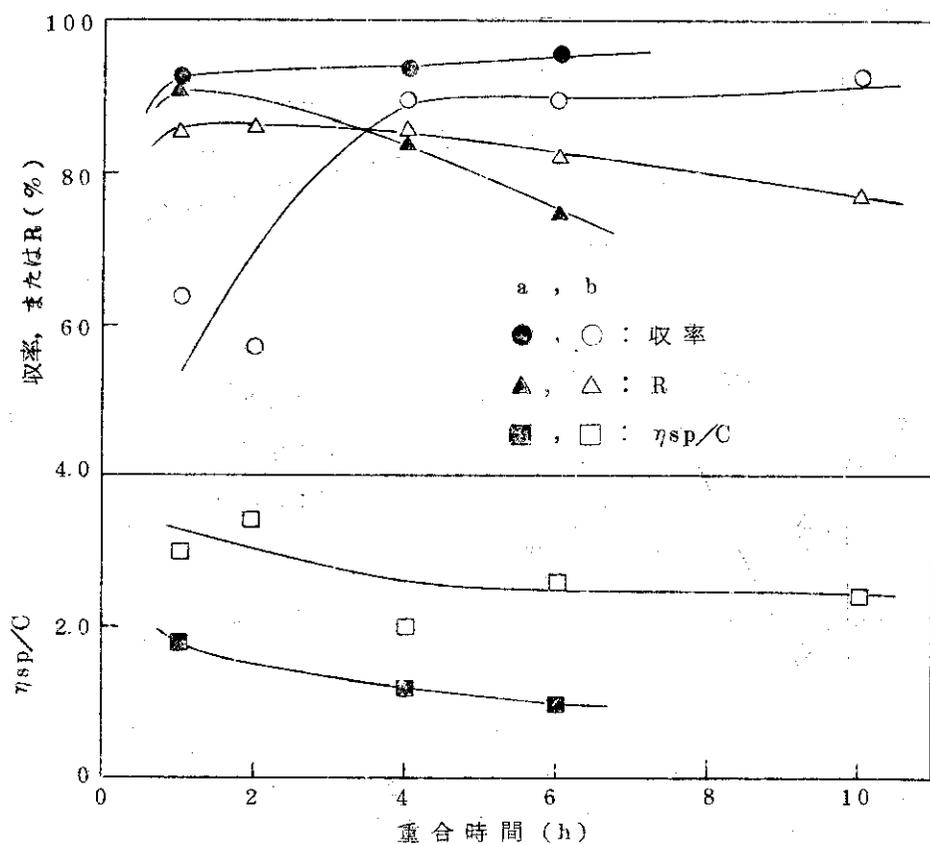


図4 重合時間の影響 (重合: 105°C, a: メチラール 1%, ヨウ化メチル 2%
b: " 0.5 " 1)

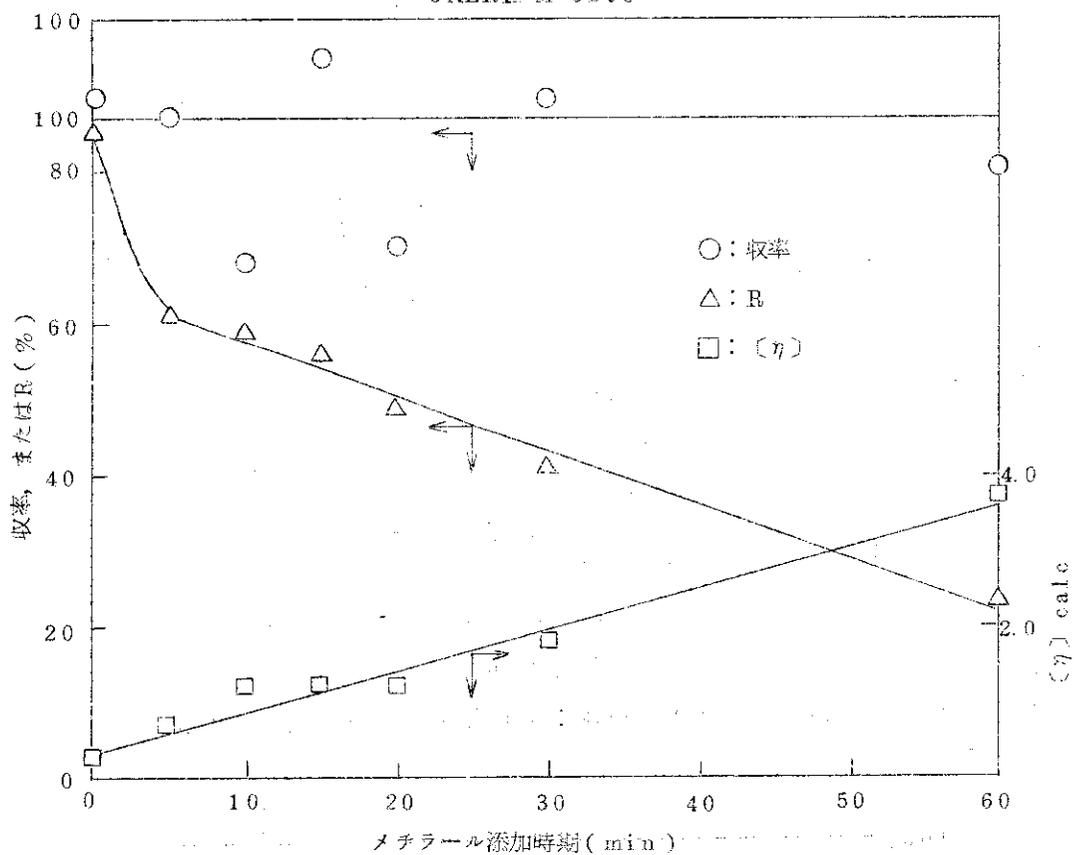


図5 メチラールの添加時期 (メチラール: 3%, ヨウ化メチル 3%, 重合: 105°C, 1 h)

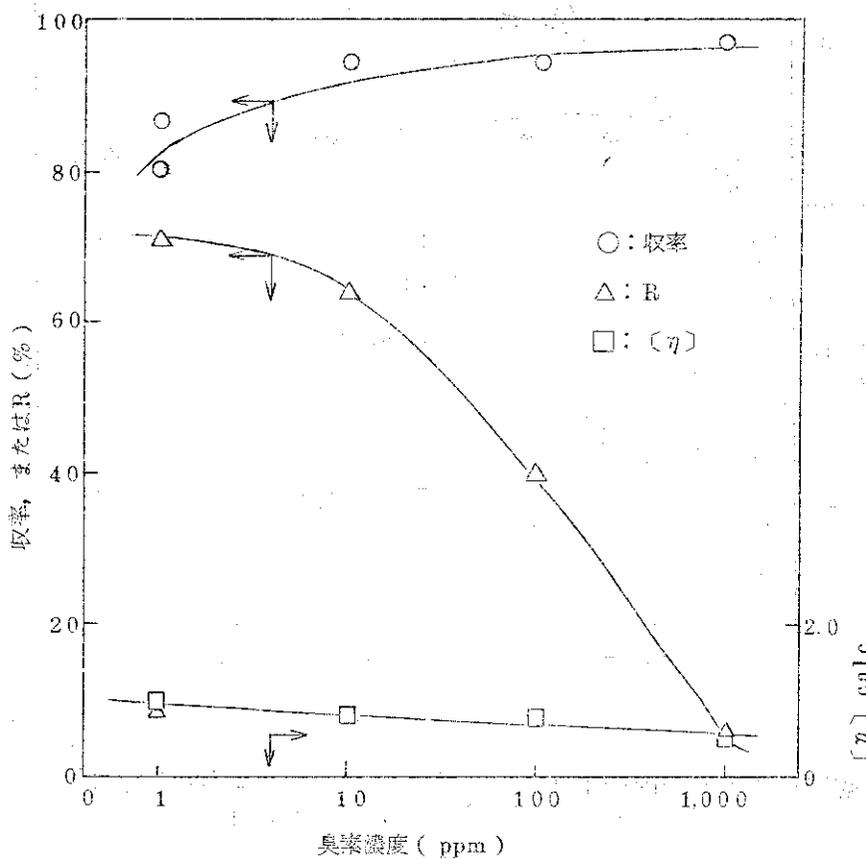


図6 臭素濃度の影響 (メチラール 1.0 V/W%, 重合 105°C, 2 h)

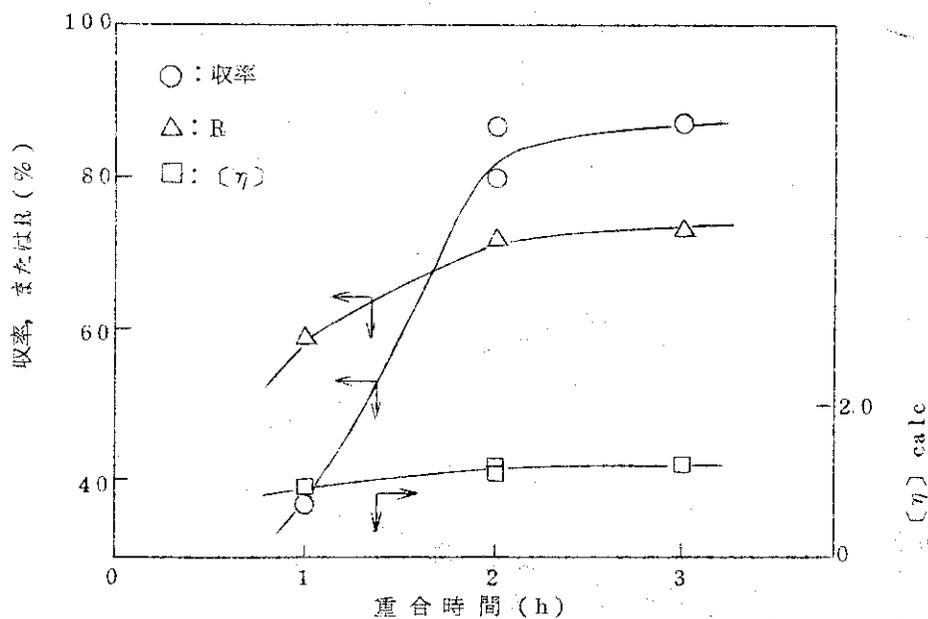


図7 重合時間の影響 (メチラール: 1.0 v/w%, 臭素濃度: 1 ppm, 重合: 105°C)

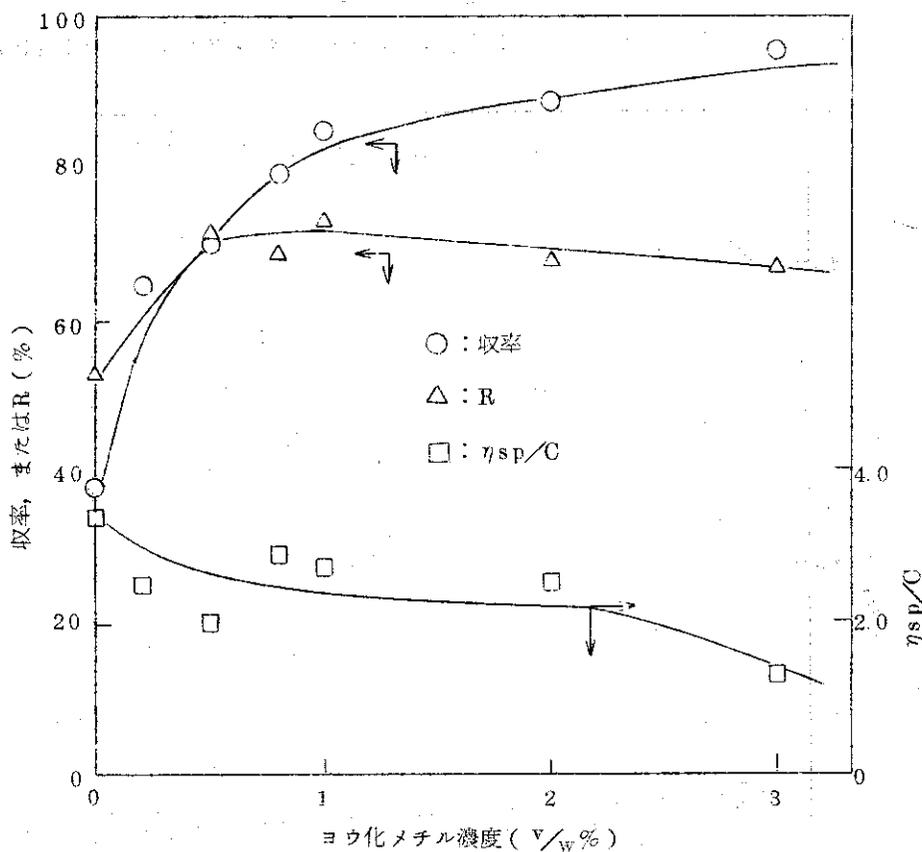


図8 放射線照射併用系同時安定化重合 (メチラール: 0.2%, 照射: 5×10^4 R, -78°C)
重合: 105°C, 1 h

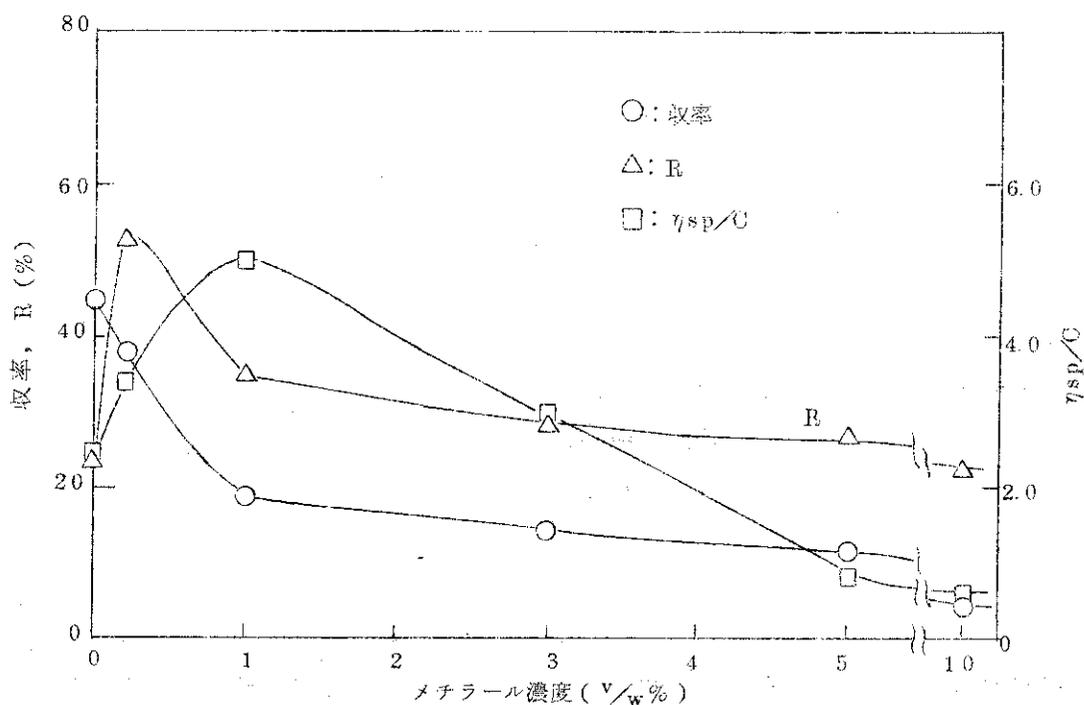


図9 メチラール存在下の放射線後効果重合
(照射: $5 \times 10^4 R$, $-78^\circ C$, 重合: $105^\circ C$, 30min)

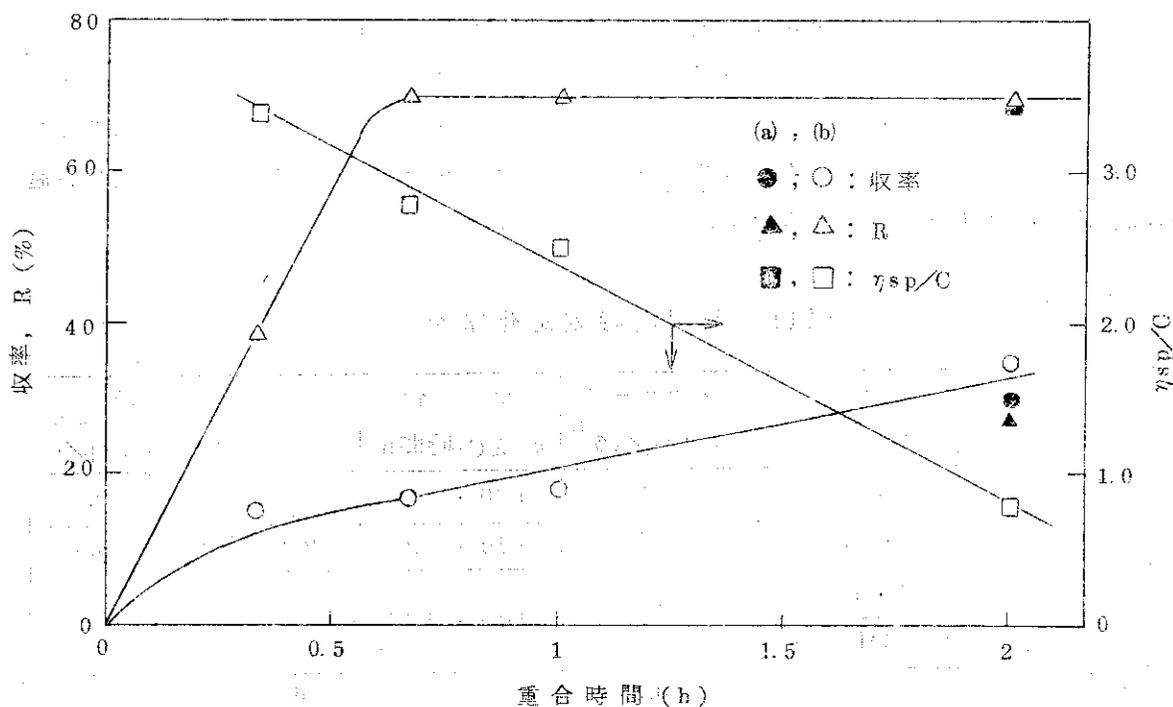


図10 メチラール存在下の放射線後効果重合
(メチラール: (a) 0%, (b) 3%, 照射: $1 \times 10^5 R$, $-78^\circ C$, 重合: $105^\circ C$)

3.2 鎖状アセタール添加系液相同時安定化重合

固相重合との比較のため、液相重合として、バルク重合およびシクロヘキサンあるいはニトロベンゼンを溶媒とした溶液重合について検討した。重合条件および重合結果を表11に示す。

バルク重合の場合、重合収率は高い値を示すが、生成ポリマーの熱安定性は固相重合の場合ほど高くない。本重合系はポリマーの生成によって一つの塊りに固化するため、ポリマーの洗条などの後処理が非常に困難となる欠点がある。

ニトロベンゼン溶液の場合、ヨウ化メチル濃度が1% (2 mol%) では低すぎたために重合がほとんど進行しなかったと考えられる。比較のために三フッ化ホウ素エーテラート (1%-1 mol%) を開始剤とした場合、重合収率はひじょうに高い。ヨウ化メチルの使用モル数は三フッ化ホウ素の2倍であるが、重合がほとんど起らないことから重合開始剤としての活性が液相では一般カチオン開始剤よりかなり低いと考えられる。

シクロヘキサンを溶媒として105°Cで1時間重合した場合、ヘクロヘキサンに対するテトラオキサンの溶解度が小さいため、一部のテトラオキサンが結晶のまま溶解せずに存在していた。シクロヘキサン溶液におけるテトラオキサンの重合速度が非常に小さいことは前報⁸⁾においても明らかであったが、表11においても同じ傾向が現われている。ヨウ化メチル濃度1%および2%の場合、メチラール濃度が3%以上のとき、重合収率がメチラール濃度1%以下の場合に比べて大きくなっているが、再現性が確実ではないので議論はさしひかえたい。

また、表11のシクロヘキサン溶液系で得られたポリマーはモノマーの結晶の形をそのまま保った粉末であることから、このポリマーは大部分が不溶テトラオキサン結晶の重合によるものと考えられる。いづれの場合も生成ポリマーの熱安定性が向上していることから、重合が進行する場合には、メチラールによる連鎖移動が起ることがわかる。

表11 液相同時安定化重合

液相	開始剤 濃度 ¹⁾ v/w%	メチラール 濃度v/w% ²⁾	重合 温度°C, 時間h	重合結果		
				収率%	R%	η_{sp}/c
バルク	CH ₃ I, 3	3	120, 1	98	78	0.3
ニトロベン ゼン溶液 ³⁾	Br ₂ , 0.001	3	120, 2	23	63	0.4
	CH ₃ I, 1		105, 1/2	1	—	—
	BF ₃ ·OEt ₂ , 1			90	43	0.5
シクロヘキサン 溶液 ⁴⁾	CH ₃ I, 1	0.5	105, 1	6	—	—
		1		4	—	—
		3		16	77	0.5
		4		15	83	0.4

1) テトラオキサン1gに対する添加容量, CH₃I:ヨウ化メチル, Br₂:臭素,
BF₃·OEt₂:三フッ化ホウ素エーテラート

2) テトラオキサン1gに対する添加容量

3) テトラオキサン濃度1g/ml

4) テトラオキサン濃度2g/ml. (一部テトラオキサンが不溶であった。)

3.3 鎖状アセタール添加系重合のまとめ

鎖状アセタール添加系同時安定化重合（固相および液相）の結果をまとめると次のようになる。

- (1) テトラオキサンをヨウ素，あるいはヨウ化炭化水素，さらには，これらと放射線照射を併用して重合させる場合に，カチオン重合の連鎖移動剤である鎖状アセタールを添加すると，熱安定性のよいポリオキシメチレンを得ることができる。鎖状アセタールの濃度が增大するとポリマーの分子量は低下するので，実用上，濃度には適当な範囲がある。
- (2) ヨウ化メチルを重合開始剤とした場合，飽和収率に達した後，さらに加熱を続けると生成ポリマーの熱安定性，および分子量は低下する。
- (3) 臭素，あるいは臭化炭化水素を重合開始剤とした場合，生成ポリマーの熱安定性は，ヨウ素あるいはヨウ化炭化水素を重合開始剤とした場合に比べて低い，特に開始剤濃度が高い場合，その傾向が著しい。
- (4) 放射線固相重合系に鎖状アセタールを添加しても，生成ポリマーの分子量の低下はそれほど大きくなく，また，熱安定性の向上も小さい。

ポリオキシメチレン分子の両末端がアルコキシ基になったとき，熱安定性のよいポリマーが得られる。ポリマー分子の一端のみが，アルコキシ基である場合，もう一方のポリマー末端から解重合が起る。分子の両末端がアルコキシ基であるポリマーが一旦生成しても，ポリマー分子主鎖の切断により生成した末端から解重合が起ることも考えられる。

そこで，臭素による重合において，開始剤濃度が高いと前報⁸⁾でのべたようにポリマー主鎖の切断が起るために，熱安定性のよいポリマーが得られないと考えられる。

また，テトラオキサンの放射線固相重合では，上記(4)のような結果が得られたが，その理由について討論するに足るデータはない。しかし，強いて推定すれば，生長末端が不安定で不純物と反応して失活する確率が大きく，鎖状アセタールとの反応による熱安定性の向上が小さいと考えられる。

3.4 環状アセタール添加系固相同時安定化重合

テトラオキサンと共重合し得る環状アセタールを添加し、同時安定化重合を試みた。テトラオキサンと環状エーテルをカチオン触媒で共重合させ、熱安定性の比較的良好なポリマーが得られることはよく知られているが⁷⁾、その熱安定性は必ずしも十分ではない。一方、前報⁸⁾で重合開始剤としてハロゲンあるいはハロゲン化炭化水素をテトラオキサンの環状アセタールとの共重合系に添加した場合、ポリマーの熱安定性が非常に高くなり、分子量も余り低下しないことを示した。この共重合系についての詳細な検討結果を次に示す。

3.4.1 ハロゲン化炭化水素による重合

1,3-ジオキソラン、またはそれ以外の環状アセタール、すなわち、1,3-ジオキサン、および1,3,6-トリオキソカンを添加し、共重合によるポリマーの熱安定性の向上効果を検討した。

重合開始剤としてヨウ化メチル2%を用い、105°Cで1時間重合した結果を表12に示す。

いずれの環状アセタールも、ポリオキシメチレンの熱安定性の向上に効果がある。3種の環状アセタールの中では、1,3-ジオキソランを使用したとき、ポリマーの熱安定性は最もよい。

今後は入手しやすく、熱安定性の向上効果が最も大きい1,3-ジオキソランとの共重合につき詳しく検討する。

3種のハロゲン化炭化水素（塩化メチレン、ヨウ化メチル、およびヨウ化エチル）を重合開始剤として重合した結果を表13に示す。

いずれのハロゲン化炭化水素を開始剤としても重合速度は大きい。塩化メチレンを使用した場合、生成ポリマーの熱安定性、および分子量は、ヨウ化炭化水素を使用した場合に比べて低い。ヨウ化炭化水素はテトラオキサンと1,3-ジオキソサンとの共重合系においても有効な重合開始剤であることがわかった。

3.4.2 ヨウ化メチルによる重合

ヨウ化メチルを重合開始剤として、1,3-ジオキソラン添加系同時安定化重合を詳細に検討した結果を示す。

a) 1,3-ジオキソラン濃度

1,3-ジオキソラン濃度の影響をしらべるため、ヨウ化メチル濃度を一定(3%)とし、1,3-ジオキソランの濃度を变化させた。105°Cで1時間重合した結果を図11に示す。1,3-ジオキソラン濃度が3%までは、濃度の増加と共に生成ポリマーの熱安定性は直線的に増加するが、分子量は低下する。添加濃度が3%以上になると、ポリマーの熱安定性(R値)の増加の程度は少なくなり、さらに4%以上ではほぼ一定値に達する。図には示さないが、同様の傾向が、ヨウ化メチル濃度2%の場合にも得られた。また、1,3-ジオキソラン7%以下の添加では、重合収率は一定値を示し、7%以上になると低下する。これは1,3-ジオキソランにテトラオキサンが溶解するため固相のテトラオキサン量が減少することによると考えられる(液相では重合速度が小さい-3.5参照)。

b) ヨウ化メチル濃度

ヨウ化メチル濃度の影響をしらべるため、1,3-ジオキソラン濃度を一定(5%)にし、ヨウ化メチルの濃度を変えて105°Cで重合した結果を図12に示す。重合時間はヨウ化メチル1%

以下の場合には1時間、1%以上では2時間である。

ヨウ化メチル濃度1%では重合時間1時間と2時間の両方のデータがプロットされているが大差はない。

ヨウ化メチル1%以下では、濃度の増加と共に重合収率、生成ポリマーの熱安定性、および分子量は増加する。しかし、濃度が1%以上になると収率はほぼ一定になるが、熱安定性、および分子量は低下する。これは、メチラール添加系重合の場合の図6および8と類似の現象であり、ヨウ化メチルによるポリマーの劣化、および分子主鎖の切断の可能性が考えられる。その他、重合開始剤濃度が高いため1,3-ジオキソランが重合初期に消費され、その後は微量の1,3-ジオキソラン単位しか含まないポリマーが得られるので、生成ポリマーの熱安定性が低下し、一方では重合活性点の増大のため分子量が低下する可能性も考えられる。

c) 重合時間

ヨウ化メチル2%、1,3-ジオキソラン3%を添加し105℃において加熱時間を変えて重合した結果を図13に示す。加熱開始から1時間後にはすでに飽和収率にまで達し、長時間重合しても収率は変化しないが、生成ポリマーの熱安定性および分子量の低下が起り、長時間加熱した場合、その低下ははげしい。また、1,3-ジオキソラン5%添加した重合系についても、図には示さないが上述の結果と同様に、重合時間が長くなるとポリマーの熱安定性、および分子量の低下が認められた。

ヨウ化メチルを開始剤としたメチラール添加系重合においても同様の結果(図4)になった。したがって、必要以上に長時間重合系を加熱するのは、生成ポリマーの主鎖切断などのポリマー劣化をまねくのでよくないことがわかった。この劣化の主な原因はヨウ化メチルである可能性が、h)の図12から強い。

d) 重合温度

1,3-ジオキソラン5%、ヨウ化メチル2%を添加した系を、種々の温度で1時間重合した結果を図14に示す。

90℃においても重合は進行し、生成ポリマーの熱安定性も非常によい。また、105℃以上においては、重合時間1時間ですでに飽和収率に達しているため、一定の収率になる。115℃はテトラオキサンの融点以上であるが、生成ポリマーがモノマーの形状を保っていることから、テトラオキサンが融解する前に大部分重合したと考えられる。

e) 重合系雰囲気

ハロゲン化炭化水素によるテトラオキサンの重合で、重合系に存在する酸素は、重合結果にほとんど影響を与えないこと⁸⁾がわかったが、環状アセタールとの共重合系においても同様の検討を行った。

ヨウ化メチル2%、1,3-ジオキソラン3%を添加し重合系を-78℃に冷却しながら3時間脱気($\leq 10^{-3}$ torr)して封管後、105℃で2時間重合した。

重合結果を次に示すが、比較のために、大気中で封管した以外、上と同じ操作を行った系の重合結果を()内に示した。

重合収率：96% (96)，R：74% (81)および $[\eta]_{calc}$ ：2.7 (2.2)

重合系に酸素が存在しないと、生成ポリマーの熱安定性(R値)は若干低く、分子量はや

高くなっている。

真空系重合の再現性がそれほど確実でないため、この見かけ上の差について議論するのは適当ではないが、真空下でこの重合系の重合を行っても特にメリットはないと考えられる。

3.4.3 二種のハロゲン化炭化水素併用系重合

テトラオキサンの重合に二種のハロゲン化炭化水素を同時に開始剤として使用した場合、その相乗効果により重合速度は大きくなった。⁵⁾環状アセタールとの共重合系においてもその相乗効果を検討した。

1.3-ジオキソラン5%を添加し、ヨウ化メチル-塩化メチレン系を開始剤として重合した結果を表1.4に示す。それぞれの開始剤濃度が高いため、重合収率が大きくなりすぎ、併用の相乗効果を明らかにすることができなかつたので、単に結果を収録するに止める(再実験は行わなかつた)。開始剤が塩化メチレンのみであると、ポリマーの分子量は低い(表1.3参照)が、ヨウ化メチルが存在するとこのような傾向は見られない。この理由としては、分子量低下の原因となる $Cl\cdot$ が系中には存在する I_2 と反応して、 $Cl\cdot + I_2 \rightarrow I\cdot + ClI$ となるからである。

3.4.4 ハロゲン分子による重合

1.3-ジオキソランとテトラオキサンの共重合系に、ハロゲン分子を重合開始剤として使用した場合の結果を次に示す。

まず、ヨウ素を開始剤とした場合の重合結果を表1.5に示す。ここで、ヨウ素はシクロヘキサン溶液として添加したが、この溶液の添加量をヨウ素濃度にかかわらず、テトラオキサン1gに対し一定(10 μ l)にした。

ヨウ素濃度の増加と共に重合速度は大になる。しかし、ポリマーの熱安定性、および分子量は濃度が高すぎると低下する傾向があるのは、図1.2のヨウ化メチルを重合開始剤にした場合と類似している。

次に、臭素による重合において、1.3-ジオキソラン5%添加の場合の臭素濃度の影響を図1.5に示す。臭素濃度が増加すると、重合収率は増加し、生成ポリマーの分子量はやや低下する傾向は図1.2、表1.5に類似している。一方、生成ポリマーの熱安定性は、臭素濃度10ppm以上で急激に低下する。その原因については、3.4.2のb)においてヨウ化メチルについて述べたことと定性的には同様であるが、臭素の場合は劣化がより顕著といえる。

1.3-ジオキソラン5%、臭素1ppmの重合系で、105°Cにおける重合時間の影響を図1.6に示す。重合時間が長くなると、重合収率は高くなり、生成ポリマーの分子量はほとんど変化しないが、熱安定性はやや低下する。臭素濃度が低い場合は、上述のような臭素によるポリマーの劣化はそれほど顕著に現われなかつた。

ヨウ素、および臭素を開始剤とした場合、重合速度と生成ポリマーの熱安定性(R値)との兼ね合いで、ヨウ素の場合、10~50ppm、臭素の場合、1~10ppmの濃度が適当と考えられる。また、特にヨウ素により高分子量ポリマーが得られることがわかつた。

3.4.5 ハロゲンおよびハロゲン化炭化水素併用系重合

重合開始剤として、ハロゲンおよびハロゲン化炭化水素を併用した場合、相乗効果により重合速度が大きくなった。⁸⁾そこで、両者併用系の相乗効果を利用し、短時間の共重合を検討した。

1.3-ジオキソラン5%を添加し、開始剤としてハロゲンおよびハロゲン化炭化水素の組合せを用いて105℃で1時間重合した結果を表1.6に示す。臭素またはヨウ素とプロモホルムの併用系では、重合速度は他に比べて大きい、生成ポリマーの熱安定性の向上は全く認められないので、ポリマーの粘度測定は省略した。

この重合系で、生成ポリマーの熱安定性の向上が全くないことから、1.3-ジオキソランが共重合しない可能性があるが、生成ポリマーの臭素、およびプロモホルムによる劣化が原因である疑いが強い。1.3-ジオキソランの代わりにメチルラール1%を添加した同時安定化重合(表7-プロモホルム0.05%, 臭素1%)でもポリマーの熱安定性(R値)は他の開始剤系に比べ極端に低い。

その他の開始剤系では、ポリマーの熱安定性は良好であるが、熱安定性に関するハロゲンおよびハロゲン化炭化水素の併用による向上効果は認められない。

収率が低いとR値が小さいことがあるのは、ハロゲン、またはハロゲン化炭化水素を開始剤とした同時安定化重合で既に述べた結果と同様である。

1.3-ジオキソラン添加系においても、ハロゲンおよびハロゲン化炭化水素併用による相乗効果が認められ、重合速度の増加は大きい。特に、ヨウ素-ヨウ化メチル開始系では、重合速度に対する相乗効果は大きく、生成ポリマーの熱安定性(R値)も高い。塩化メチレンはヨウ素が低濃度のときのみ、その併用で相乗効果を示す。

3.4.6 放射線照射併用系重合

ハロゲン、またはハロゲン化炭化水素と放射線照射を併用すると、テトラオキサンの重合速度に対して相乗効果があるので、1.3-ジオキソラン添加系においても同様の効果が期待できる。

a) 放射線照射併用効果

ヨウ素、ヨウ化メチル、およびヨウ素-ヨウ化メチル開始系で放射線照射効果がどの程度現われるか検討した。1.3-ジオキソラン、および開始剤を添加し、重合アンプルを封管後3日間暗所で保存してから、105℃で1時間重合した。重合結果を表1.7に示す。

放射線照射を併用した場合に得られた収率と、照射を併用しない場合の収率とを比較すると、開始剤のみで収率70%以上の場合を除いて、収率に対し照射併用による相乗効果が認められた。生成ポリマーの熱安定性は、照射を併用しない場合の方が高い傾向にある。これは、3.1.5においてメチラール添加系の同時安定化重合について述べたように、1.3-ジオキソランなどの放射線分解に起因すると考えられる。

b) 1.3-ジオキソランの添加時期

1.3-ジオキソランを照射した場合、その分解生成物がポリマーの熱安定性の向上を妨げる可能性がある。そこで、1.3-ジオキソランが照射されないような重合系について検討し、1.3-ジオキソランを照射する通常の場合と比較した。照射条件、および重合結果を表1.8に示す。

テトラオキサンの照射後に、1.3-ジオキソランおよび開始剤を添加し、封管後重合して得られたポリマーの熱安定性は、通常の方法で得られたポリマーの熱安定性より若干向上している。ただし、前照射が 1×10^5 Rの場合には、テトラオキサンの照射後に1.3-ジオキソランを添加

した場合の重合収率，およびポリマーの熱安定性が共に，照射前添加系に比べて低下している。これは，前照射線量が低いため，照射により生成した活性点が1,3-ジオキソランおよび開始剤を添加することにより消滅することが多いためと考えられる。

c) ヨウ素の添加時期および試料作成後の保存期間

前照射線量 1×10^5 R, ヨウ素濃度 10 ppm の場合について検討した。添加時期については，b) の表 18 について既に検討したが，開始剤の種類と照射線量の組合わせが異なっている。ヨウ素のシクロヘキサン溶液を 1% 添加し，105°C で 1 時間重合した。照射条件および重合結果を表 19 に示す。前述したように収率の再現性が，この場合も悪いが，収率の極端に低い場合のデータは表から除いた。低い収率の数値が出現することについての規則性は何ら認められなかった。

テトラオキサンのみを照射し，その後のヨウ素および 1,3-ジオキソランを添加した場合と，テトラオキサンにヨウ素を添加後照射し，1,3-ジオキソラン添加後に重合した場合とを比較しても大差は認められない。これは照射線量が低い (1×10^5 R) ためと考えられる。また，照射の収率に対する相乗効果は表 19 では認められない。これは開始剤のみで約 7.9% の収率に達する条件を採用しているためである。さらに，保存による影響は保存期間が 3 日程度では特に認められない。

d) ヨウ化メチル濃度

放射線照射併用での相乗効果に対するヨウ化メチル濃度の影響について検討した。1,3-ジオキソラン (5%) およびヨウ化メチルを添加後， γ -線を照射 (1×10^5 R, -78°C) し，105°C で 1 時間重合した。重合結果を図 17 に示す。

放射線照射併用の特徴として，ヨウ化メチル濃度が比較的低くても重合速度が非常に大きくなり，また生成ポリマーの分子量がヨウ化メチル濃度に無関係にほぼ一定値になる。熱安定性は，ヨウ化メチル濃度のあまり高くない場合 (0.2% 程度) に，最も高い。いかえれば，放射線照射を併用しない場合，メチル濃度 1% 前後で熱安定性の良いポリマーが得られた (図 12 参照) が，放射線照射併用の場合，ヨウ化メチル濃度 0.2% 近辺で熱安定性の良いポリマーが得られる。

e) 照射線量

前照射線量を変化させた場合を検討した。1,3-ジオキソラン 5%，ヨウ化メチル 0.2%，あるいは 1.0% の添加後，2 種の線量率で各 1 時間照射 (-78°C) し，105°C で 1 時間重合した結果を表 20 に示す。

前照射線量が高くなると，重合収率は増加し，生成ポリマーの熱安定性はやゝ低下する。その理由はすでにのべたのでここではくり返さない。

f) インソース重合

後効乗重合について放射線照射併用により重合速度が非常に大きくなり，ヨウ化メチル濃度が 0.2% でも十分であること (3.4.6 d)) はすでにのべた。ここでは，インソース重合系について検討した。

1,3-ジオキソラン 5%，各種濃度のヨウ化メチルを添加し，一定温度で放射線 (1×10^5 R/h) を 1 時間照射してインソース重合を行った。結果を図 18 に示す。

インソース重合においても，ヨウ化メチル濃度の低い場合，重合速度に対する相乗効果が認

められるが、生成ポリマーの熱安定性は後効果重合の場合ほどよくない。

g) 重合系の雰囲気の影響

テトラオキサンの放射線固相重合において、酸素の存在下では真空系と比べて重合速度が大きくなり、生成ポリマーの分子量は低下し、主鎖切断が起ること¹³⁾が知られている。真空下では、放射線照射により生成した活性種が、酸素存在下の場合と異なり、共重合反応を起し難い可能性が考えられる。ヨウ化メチルを開始剤とした系(3.4.2)でも雰囲気の影響を検討したが、ここでも真空系($\leq 10^{-3}$ torr)について同時安定化重合を検討した。

1.3-ジオキソラン5%, ヨウ化メチル0.2%を添加後、重合系を -196°C に冷却しながら脱気、封管した

後効果重合の結果を表21に示す。

重合系の酸素の存在に無関係にテトラオキサンと1.3-ジオキソランとの共重合が起ることが明らかとなり、真空下で生成した活性種が、酸素存在下で生成した活性種に比べ、特に共重合し難いことはない。

3.4.7 放射線固相重合

ここでは、重合開始剤を用いず放射線重合系に1.3-ジオキソランを添加し、生成ポリマーの熱安定性の向上を計ると同時に、3.4.6の開始剤と放射線照射併用系の結果と比較するために固相重合を行った。後効果重合における照射および重合条件、および重合結果を表22に示す。

1.3-ジオキソランを添加することにより、重合収率は非常に低下する。また、生成ポリマーの熱安定性は、1.3-ジオキソラン不存在下で得られたポリマーとほとんど変わらないことが明らかとなった(収率が非常に低いのが原因の一つかもしれない)。メチラル添加系同時安定化重合では(3.1.6)、熱安定性(B値)が若干向上した。

次に、インソース重合の重合条件、および重合結果を表23に示す。

インソース重合においても、1.3-ジオキソランを添加すると重合収率は低くなり(後効果重合の結果-表22-よりは高い)、生成ポリマーの熱安定性は、1.3-ジオキソラン不存在下で得られたポリマーとほとんど変わらない。

トリオキサンと1.3-ジオキソランの共重合においては、重合系に存在する不純物が共重合反応を妨げることが明らかとなり、^{6b)}トリオキサンおよび1.3-ジオキソランを極度に精製することにより、共重合が可能となった。テトラオキサンの場合については、表22および23で示したように共重合が起っていないことを示すが、これはトリオキサンの場合と同様に、重合系中の不純物が妨害している可能性がある。しかし、それを議論するには精密な実験が必要であり、本報の目的ではない。

表 1 2 各種アセタール添加系同時安定化重合¹⁾

環状アセタール v/w%	重 合 結 果		
	収率%	R %	(η) _{calc}
1.3-ジオキソラン 3	96	94	2.9
5	94	94	2.2
1.3-ジオキサソ 3	79	50	3.0
5	83	59	2.0
1.3.6-トリオキソカン 3	93	80	2.5
6	98	95	2.2
—————	91	22	3.7

1) ヨウ化メチル：2 v/w%，重合：105℃，1h

表 1 3 各種ハロゲン化炭化水素による同時安定化重合¹⁾

ハロゲン化炭化水素 ²⁾	1.3-ジオキソラン v/w%	重 合 結 果		
		収率%	R %	(η) _{calc}
塩化メチレン	5	99	70	1.4
ヨウ化メチル		90	95	2.2
ヨウ化エチル		94	92	1.8
塩化メチレン	—————	98	20	1.5
ヨウ化メチル		90	24	6.5
ヨウ化エチル		95	38	5.5

1) 重合：105℃，1h

2) 添加濃度：2 v/w%

表 1 4 ヨウ化メチル-塩化メチレン開始剤による重合¹⁾

ヨウ化メチル濃度%	塩化メチレン濃度%	重 合 結 果		
		収率%	R %	(η) _{calc}
0.5	1.5	95	91	2.4
1	1	100	92	2.4
2	0	90	93	2.1
0	2	99	70	1.4

1) 1.3-ジオキソラン 5%，重合：105℃，1h

表15 ヨウ素による同時安定化重合¹⁾

ヨウ素濃度 ppm ²⁾	重合結果		
	収率%	R %	$[\eta]_{calc}$
5	2	44	—
10	76	97	3.0
50	93	92	3.9

- 1) 1,3-ジオキソラン：5 v/w%，重合：105℃，1h
- 2) ヨウ素はシクロヘキサン溶液：10μl/g (テトラオキサン)

表16 ハロゲンおよびハロゲン化炭化水素併用系同時安定化重合¹⁾

ハロゲン濃度 ppm ²⁾	ハロゲン化炭化水素濃度 ²⁾ %	重合結果		
		収率%	R %	$[\eta]_{calc}$
臭素 1	塩化メチレン 0.05	34	10	—
	ブromoホルム 0.05	95	10	—
	ヨウ化メチル 0.05	52	89	0.9
	—	7	—	—
ヨウ素 5	塩化メチレン 0.05	51	93	1.7
	ブromoホルム 0.05	95	10	—
	ヨウ化メチル 0.05	75	96	3.4
	—	2	44	—
ヨウ素 10	塩化メチレン 0.1	39	94	1.5
	" 1.0	36	95	1.8
	ヨウ化メチル 0.1	83	95	4.5
	" 1.0	85	88	7
	—	76	97	3.9
—	塩化メチレン 0.05	<0.5	—	—
	ブromoホルム 0.05	65	10	—
	ヨウ化メチル 0.05	37	92	1.8
	" 0.1	65	96	4.3
	" 1.0	84	96	3.7

- 1) 1,3-ジオキソラン：5%，重合：105，1h
- 2) シクロヘキサン溶液：10μl/g (テトラオキサン)

表 17 放射線照射併用系重合¹⁾

開始剤濃度		前照射線量 R(-78°C)	重合結果		
			収率%	R %	$[\eta]_{calc}$
ヨウ化メチル (%)	0.05	1×10^6	88	82	2.8
	0.1	—————	37	92	1.6
	0.1	1×10^6	88	91	2.1
			45	86	1.3
	1.0	1×10^6	90	88	1.8
		84	96	3.7	
ヨウ素 (ppm)	5	1×10^6	56	58	———
		—————	2	44	1.0
ヨウ化メチル ヨウ素	0.05%	1×10^6	74	91	1.9
	5 ppm	—————	76	97	3.9
ヨウ化メチル	0.05%	1×10^6	88	90	2.6
ヨウ素	5 ppm	—————	75	96	3.4

1) 1.3-ジオキソラン：5%アンブル作成後3日間暗所保存，
重合：105°C，1h

表 18 放射線照射併用効果¹⁾

開始剤濃度 %		前照射線量 R(-78°C)	添加時期 ²⁾	重合結果			
				収率%	R %	$[\eta]_{calc}$	
ヨウ化メチル	0.1	1×10^6	照射前	88	91	2.1	
			照射後	64	91	2.5	
	1.0		前後	90	88	1.8	
			前後	87	90	2.0	
	1.0		1×10^6	前後	83	92	1.8
				前後	58	84	1.9
2.0	前後	90		91	2.9		
	前後	84		88	2.2		
ヨウ素	0.001	1×10^6		前後	74	91	1.9
				前後	70	94	1.7
	0.005		前後	93	84	2.1	
			前後	92	91	1.6	
ヨウ化メチル ³⁾ ヨウ素	0.1	1×10^6	前後	89	91	2.3	
	0.001		前後	89	94	2.7	

- 1) 1.3-ジオキソラン5%，重合：105°C，1h
 2) 1.3-ジオキソラン及び開始剤の添加時期を示し照射前では添加物も照射されるが照射後ではテトラオキサンのみが照射されている。
 3) ヨウ素-ヨウ化メチル併用系

表 19 ヨウ素の添加時期および保存時間の影響

照射条件 (1×10^5 R, -78°C)	1,3-ジオキソラン 濃度 (%)	保存時間 (日)	重合 ¹⁾ 結果	
			収率 %	R %
TEOX ²⁾ (TEOX+I ₂) ³⁾ ————— ⁴⁾	3	1	66	90
			67	92
			64	95
TEOX ²⁾ (TEOX+I ₂) ³⁾ ————— ⁴⁾	3	3	65	92
			67	93
			61	94

- 1) ヨウ素 10 ppm, 重合温度 105°C, 1 時間加熱
- 2) テトラオキサンの照射後, ヨウ素および 1,3-ジオキソランを添加し再び封管.
- 3) テトラオキサンとヨウ素の照射後, 1,3-ジオキソランを添加し再び封管.
- 4) 通常の試料作成法で照射をしない。

表 20 前照射線量の影響¹⁾

線量 R	ヨウ化メチル 濃度 v/w %	重合結果		
		収率 %	R %	$[\eta]_{calc}$
1×10^6	0.2	78	88	1.1
	1.0	98	91	3.5
1×10^5	0.2	61	93	1.9
	1.0	83	92	1.8
—————	0.2	47	55	1.2
	1.0	85	93	2.3

- 1) 1,3-ジオキソラン: 5 v/w % : 重合, 105°C, 1 h

表 21 雰囲気の影響¹⁾

雰 囲 気	重合結果		
	収率 %	R %	$[\eta]_{calc}$
大 気 圧	78	88	1.1
$\leq 10^{-3}$ torr	79	86	1.2

- 1) 1,3-ジオキソラン: 5 %, ヨウ化メチル: 0.2 %
前照射: 1×10^6 R, -78°C , 重合: 105°C, 1 h

表 2 2 放射線後効果同時安定化重合

1.3-ジオキソラン 濃度 v/w %	前照射線量 R(-78°C)	重 合		重 合 結 果		
		温度°C	時間 h	収率%	R %	[η]calc
3.0	1×10 ⁵	105	10	10	18	—
	1×10 ⁶		4 4 ¹⁾	13 11	21 40	—
5.0	5×10 ⁴	105	24	3	20	—
	1×10 ⁶	90	24	3	10	—
	1×10 ⁵	105	1	4	17	—
			5	4	17	—
			24 24 ¹⁾	16 17	10 10	— 0.7
	1×10 ⁶	105	24	10	35	1.3
1×10 ⁵	110	24	3	20	—	
0	5×10 ⁴	105	24	55	20	0.8
	1×10 ⁵			53	18	1.4
	1×10 ⁶			58	22	1.0

1) 真空系重合 (≤10⁻³ torr)

表 2 3 インソース同時安定化重合¹⁾

1.3-ジオキソラン 濃度 v/w %	線量率 R/h	時間 h	重 合 結 果		
			収率%	R %	[η]calc
2.0	5×10 ³	16	37	26	2.0
5.0	5×10 ⁴	1	46	33	2.7
	1×10 ⁵	1	54	39	2.1
		1 ²⁾	3	18	1.2
	1×10 ⁶	1	97	62	0.5
	5×10 ³	16 ²⁾	16	18	30
16			19	28	1.4
0	5×10 ³	16 ²⁾	58	69	8.9
	5×10 ⁴	1	82	43	2.1
	1×10 ⁵	1	91	42	1.4
	1×10 ⁶	1	100	45	0.4

1) 重合(照射)温度: 100°C

2) 真空系 (≤10⁻³ torr)

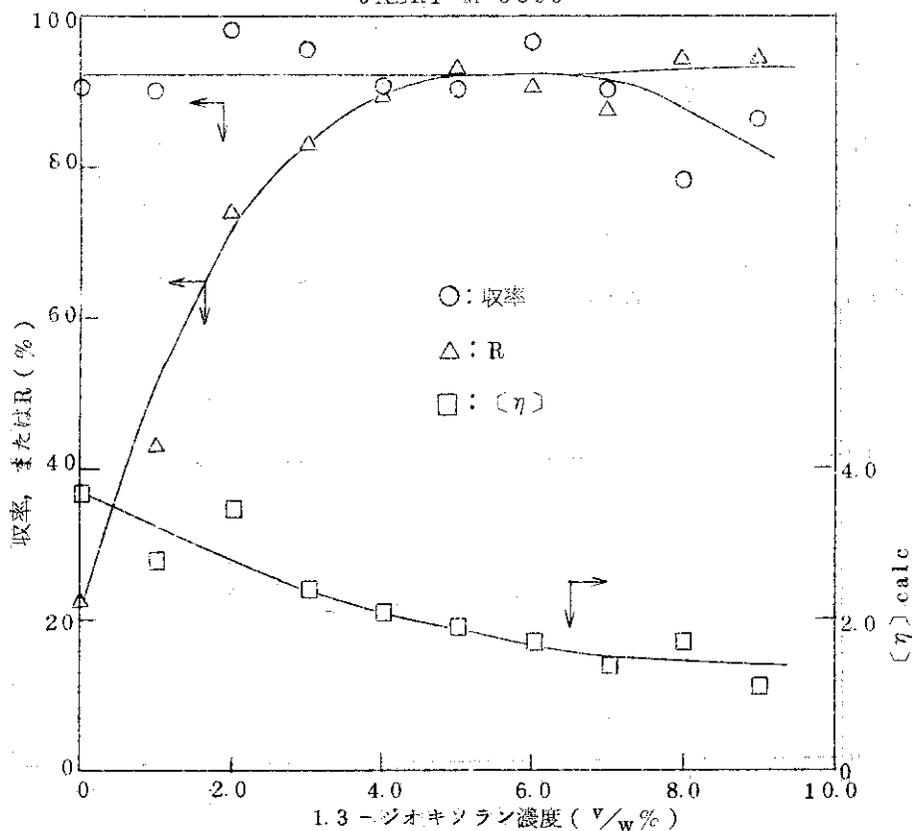


図 11 1.3-ジオキソラン濃度の影響 (ヨウ化メチル: 3%, 重合: 105°C, 2 h)

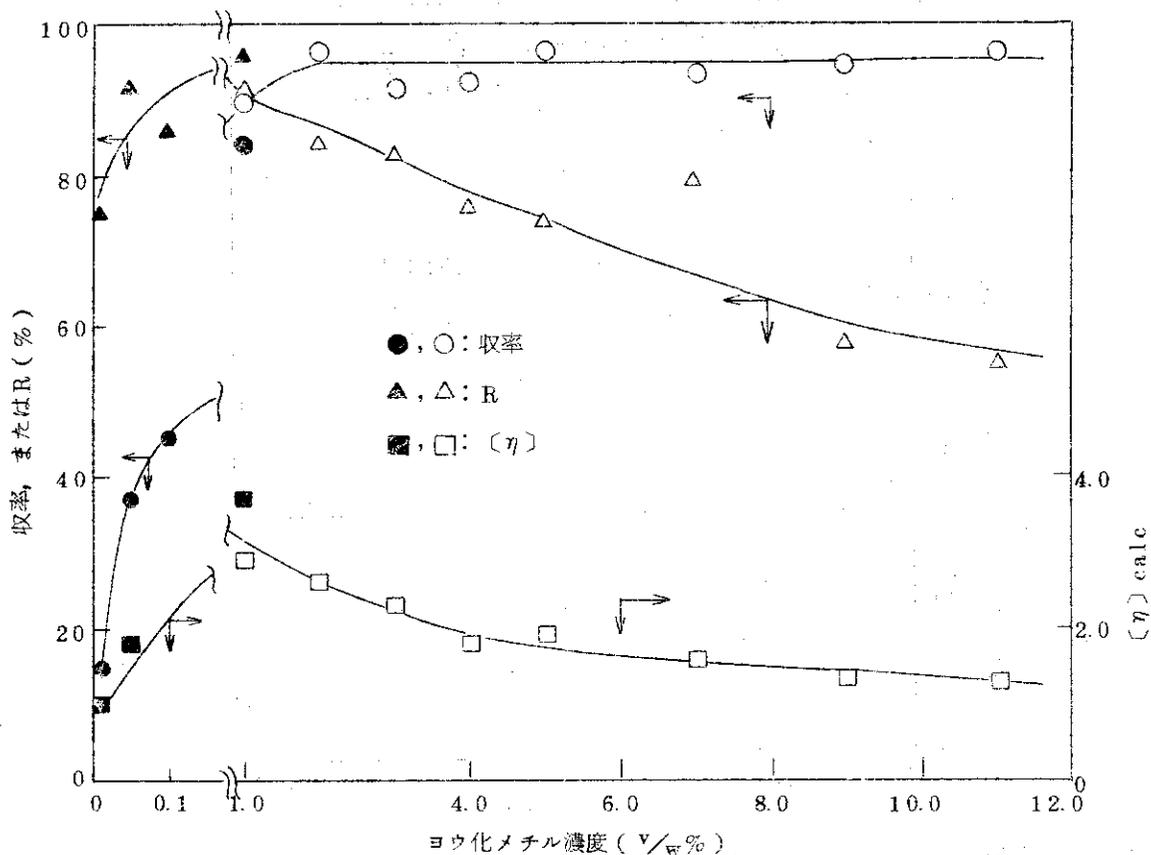


図 12 ヨウ化メチル濃度の影響 (1.3-ジオキソラン: 3%, 重合: 105°C, 1h (●), 2h (○))

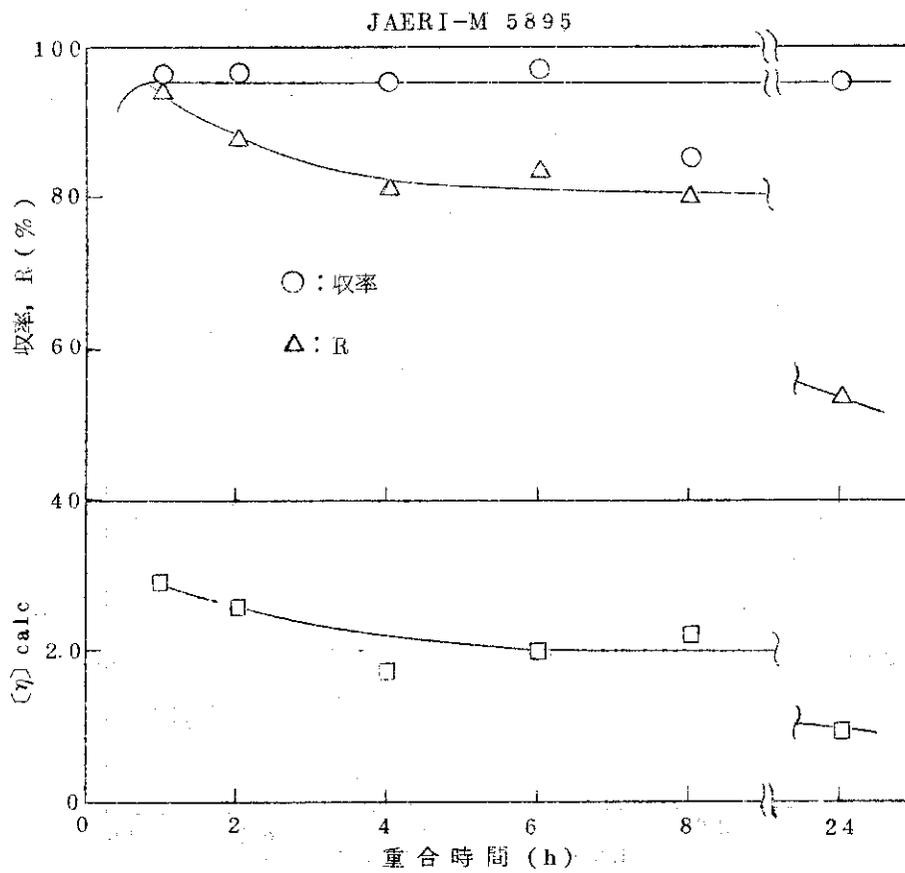


図 13 重合時間 (ヨウ化メチル: 2%, 1,3-ジオキソラン: 3%, 重合: 105°C)

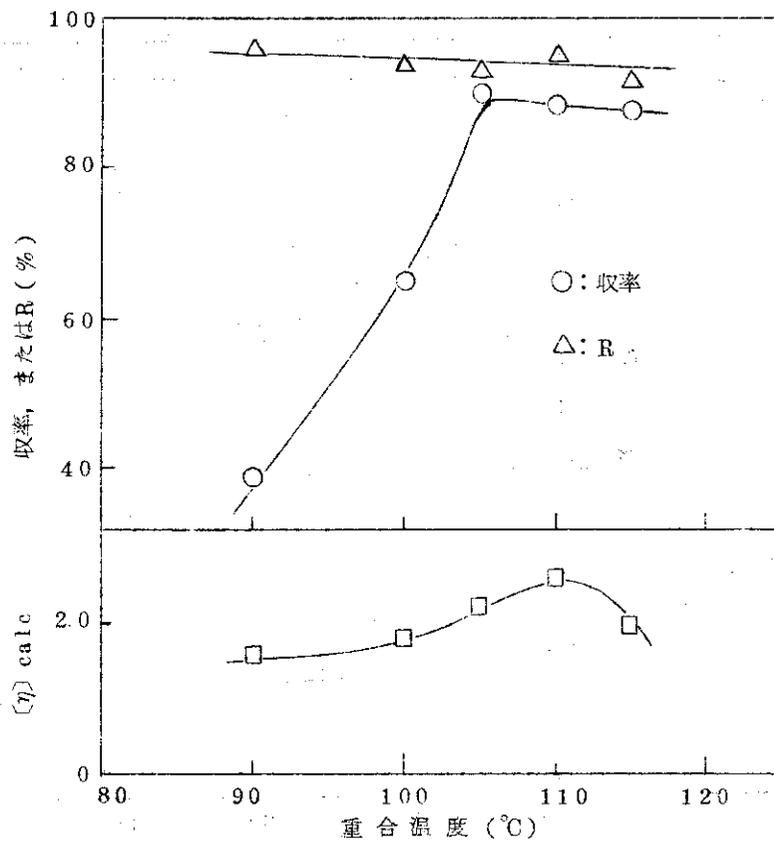


図 14 重合温度 (ヨウ化メチル: 2%, 1,3-ジオキソラン: 5%, 重合: 1 h)

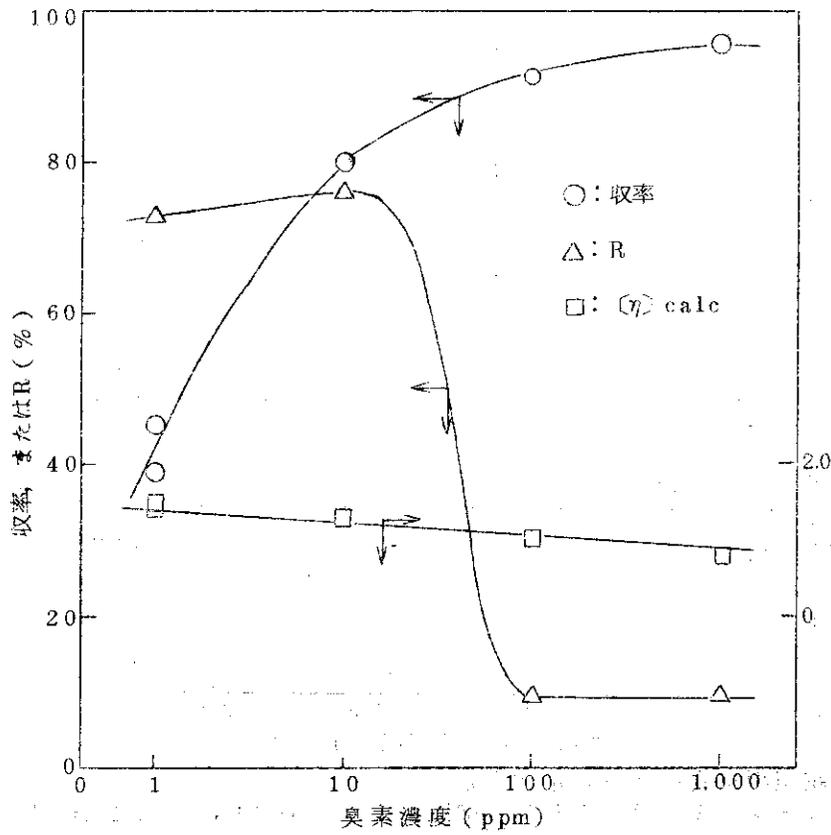


図 15 臭素濃度の影響 (1.3-ジオキソラン: 0.5 V/w %, 重合: 105°C, 2 h)

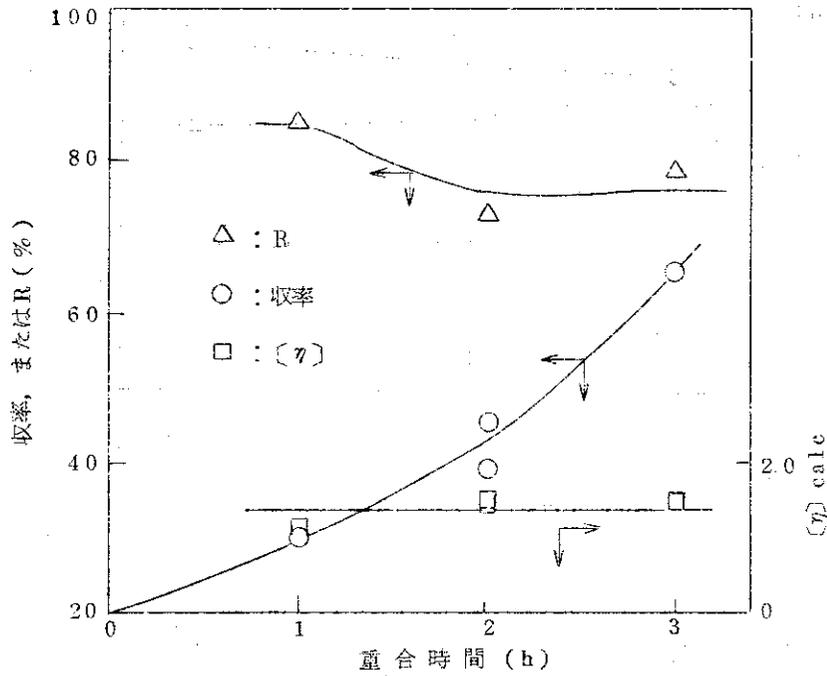


図 16 重合時間の影響 (1.3-ジオキソラン: 5.0 V/w %, 臭素: 1 ppm, 重合: 105°C)

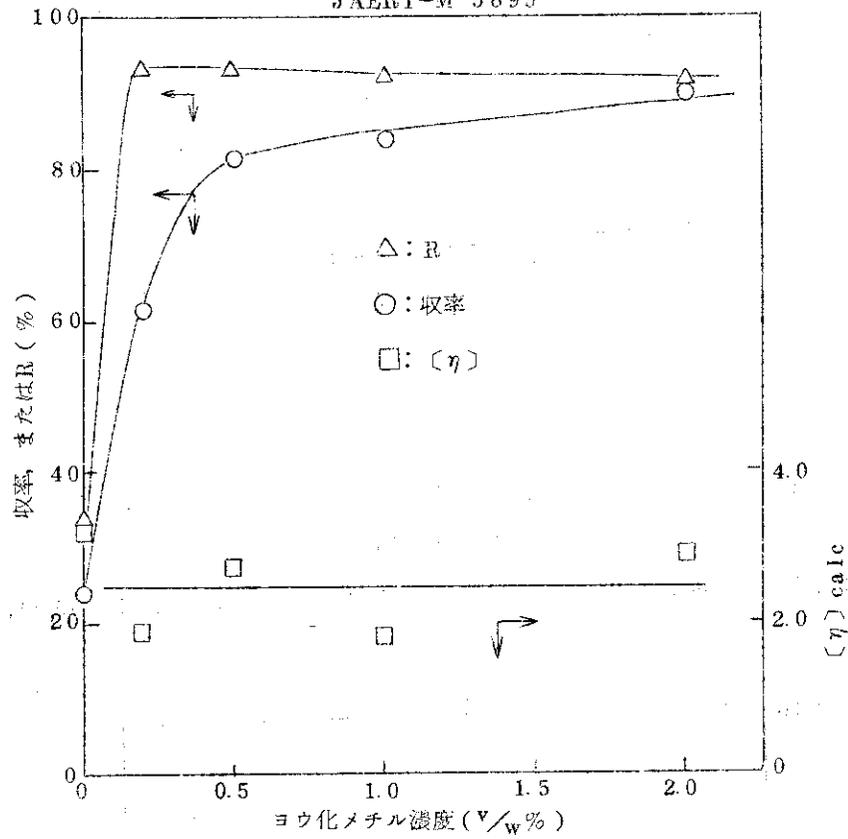


図 17 放射線照射併用系同時安定化重合
(1.3-ジオキソラン : 5%, 前照射 : 1×10^5 R, 重合 : 105°C , 1 h)

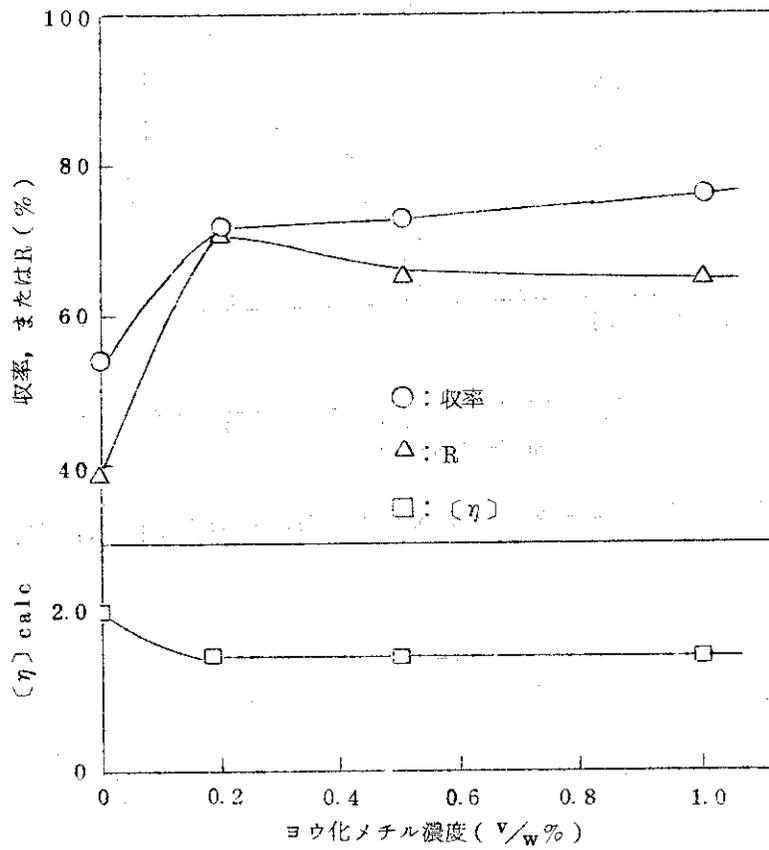


図 18 インソース同時安定化重合
(1.3-ジオキソラン : 5%, 重合 : 1×10^5 R/h \times 1 h, 100°C)

3.5 環状アセタール添加系液相同時安定化重合

上述のごとく、テトラオキサンの固相における同時安定化重合によって熱安定性のすぐれたポリオキシメチレンが得られた。ついで、ここでは固相系の特徴を明確にするために液相系の重合について検討した。

ヨウ化メチルを開始剤とし、1,3-ジオキソランを添加して、バルク重合およびn-ヘキサン溶液の重合を行った。重合条件および重合結果を表24に示す。

バルク重合においては、重合速度はかなり大きいのが、生成ポリマーの熱安定性は固相重合の場合に比べて低く、分子量も低い。また、n-ヘキサン溶液の重合では、1,3-ジオキソラン添加系でも、溶液重合速度は小さかった(1,3-ジオキソランを添加しない場合⁸⁾と同じ傾向である)。

このような傾向は3.2の鎖状アセタール添加系液相同時安定化重合と、ポリマーの分子量を除いて同じである。したがって、データについては類似の解釈ができる。ポリマーの分子量については、鎖状アセタールは連鎖移動剤であり、環状アセタールは連鎖移動作用を持たないので、比較は困難である。

表24 環状アセタール添加系液相同時安定化重合

テトラオキサン 濃度 g/ml	1,3-ジオキソラン 濃度 v/w %	ヨウ化メチル 濃度 v/w %	重 合		重 合 結 果		
			温度℃	時間h	収率%	R %	$[\eta]$ calc
—— (バルク)	3.0	3.0	120	1/3	7.1	7.0	0.8
2 ¹⁾	5.0	2.0	105	1	6	4.4	0.2
1 ¹⁾					4	1.1	——

1) n-ヘキサン溶液

3.6 環状アセタール添加系重合のまとめ

テトラオキサンの環状アセタール添加系における重合の結果をまとめると次の通りである。

- (1) テトラオキサンのヨウ素,あるいは、ヨウ化炭化水素を開始剤とする重合系,あるいはこれらの開始剤と放射線照射を併用する重合系に、環状アセタールが存在すると、熱安定性の良好なポリマーが得られる。
- (2) ヨウ化メチル開始の重合系において、飽和収率に達した後、さらに加熱を続けると生成ポリマーの熱安定性および分子量は低下する。
- (3) 臭素,あるいは臭化炭化水素開始重合系において生成したポリマーの熱安定性は、ヨウ素,あるいはヨウ化炭化水素開始重合系で得られたポリマーと比べて低い。しかし、臭素-ヨウ化メチル開始系では、生成ポリマーの熱安定性は良好である。プロモホルムを用いると、生成ポリマーの熱安定性は低く、開始剤によるポリマーの劣化がはなはだしい。
- (4) 放射線固相重合による生成ポリマーの熱安定性は良くない。一方、ヨウ素,あるいはヨウ化炭化水素と放射線照射を併用する場合、生成ポリマーの熱安定性が良好になることから、照射による分解生成物がポリマーの熱安定性の向上を妨げるとのみ結論することはできない。

テトラオキサンについてのデータではないが、トリオキサンと1,3-ジオキソランとの共重合の実験結果¹⁵⁾を参考にすると、放射線照射のみを開始手段とする場合、その生長末端は不純物に対して非常に不安定である。さらに、カチオン重合一般において、対イオンの安定性の差異により、重合挙動が変化することが知られており、これから推定すると、ヨウ素原子が重合開始種となる場合は、生長末端は対イオンを形成して安定になっており、共重合が容易に起って熱安定性の良好なポリマーが得られるものと考えられる。このヨウ素原子は、ヨウ化メチル、あるいはヨウ素分子の熱解離、あるいは放射線分解により生成する。

以上、鎖状アセタール添加系と共連点の多い結果が得られた。

3.7 鎖状アセタールおよび環状アセタール併用添加系固相同時安定化重合

鎖状アセタールは連鎖移動によりポリマー末端を安定化するものであり、環状アセタールは共重合により安定化に寄与する部分がポリマー鎖中に導入されポリマーが安定化される。そこで両者を併用すれば（アセタール併用系）、生成ポリマーの熱安定性はさらに向上すると期待される。それ故、各種重合条件を詳細に検討した。

3.7.1 1, 3-ジオキソラン濃度、および添加方法の影響

テトラオキサンの結晶粉末に重合開始剤、およびアセタールを直接添加し、固相重合を行うのであるが、これら添加物がテトラオキサン結晶と効率よく混合する必要がある。メチラール添加系重合（3.1.2.d）においては、分散溶媒の使用の効果はほとんど認められなかった。ここでは、テトラオキサンに開始剤、アセタール、および溶媒の混合液を一時に添加する場合と、それぞれを別々に添加する場合とを比較した。

テトラオキサンにヨウ素、メチラール、1, 3-ジオキソラン、および溶媒（*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、またはベンゼン）の混合液を添加（一時添加）した場合と、ヨウ素のメチラール溶液、分散溶媒、および1, 3-ジオキソランをこの順で添加した（分割添加）場合とについて、また、ここで、1, 3-ジオキソラン濃度を変えた場合についても検討した。いずれの場合も、重合用アンブル調整後18時間暗所（室内灯などの光が当たらない場所）に保存した後、105℃で1時間重合した。重合結果を表25に示す。

一時添加と分割添加との差を示すような一定の傾向は重合結果に認められない。いずれの重合系においても、1, 3-ジオキソラン濃度が高くなると重合収率は大きくなる（図11において、この傾向が認められなかったのは、ヨウ化メチル濃度が高すぎたためである。）。一方、表25において、生成ポリマーの熱安定性は、1, 3-ジオキソラン濃度3%以上では一定値になる。1, 3-ジオキソラン濃度が増大すると重合収率が増大するが、これと同じ傾向が溶媒を添加した場合にも認められる。

結論として、添加方法は一時添加、分割添加のどちらでも同じ重合結果を与える。しかし、本報の探索をもとにして、さらに詳しい検討の結果、テトラオキサンのヨウ素による重合中にメチラールおよび1, 3-ジオキソランを重合中の異なる時期に分割添加すると（例えば、重合前に全量の $\frac{1}{2}$ 、重合時間15分後に残りの $\frac{1}{2}$ を添加する）、生成ポリマーの熱安定性の向上が大きく、またポリマーの分子量分布がよりシャープになることが明らかにされた。¹⁶⁾

3.7.2 メチラールおよび1, 3-ジオキソラン併用添加系重合

連鎖移動剤としてメチラール、モノマーとして1, 3-ジオキソランを添加した重合系においては、表25（3.7.1）に見られるような熱安定性の非常に良好なポリマーが得られるので、ここではヨウ化メチルを重合開始剤とした系の重合挙動を詳細に検討した。

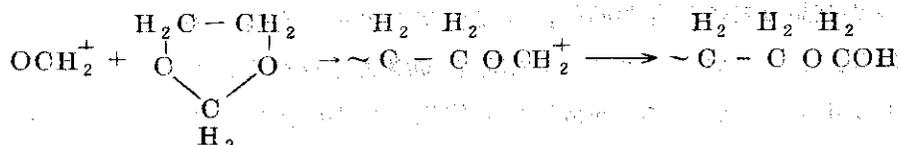
a) メチラール濃度

まず、1, 3-ジオキソラン濃度を一定にし、メチラール濃度を変化させ、105℃で1時間重合した結果を図19に示す。（プロットの大きさは実験誤差を示す。）

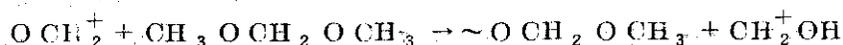
メチラールを添加するとポリマーの分子量は大きく低下するが、熱安定性、および重合収率は変化しない。生成ポリマーの熱安定性に関しては、前項（3.7.1）の結果で明らかになったように、1, 3-ジオキソラン濃度を3%から5%に増加しても、ほとんどその差が認められな

かったことから、1, 3-ジオキソラン3%で熱安定性の向上はほぼ飽和状態であり、メチラールは生成ポリマーの分子量を調節するにすぎないと考えられる。ヨウ素開始系重合においても同様の結果¹⁷⁾が得られた。

この理由として、巻末5で述べるが、本重合系で使用した原料の精製が十分に行われ、共重合だけで充分熱安定性のよいポリマーが得られるようになったこと、また、1, 3-ジオキソラン濃度が高いと次式のような停止反応が起る確率が高くなる。



このようなポリマー末端になった場合は、メチラルルの連鎖移動により生成した末端の熱安定性と大差はないと考えられる。



b) 各種ハロゲン化炭化水素による重合

メチラールおよび1, 3-ジオキソランの全量(全アセタール濃度)を一定(3%)にし、各種ハロゲン化炭化水素(濃度2%)を、また比較のために三フッ化ヨウ素エーテラートを開始剤とした重合を試みた。鎖状および環状アセタール濃度、および重合結果を表2.6に示す。

ブロホルムを開始剤に用いると、生成ポリマーの熱安定性が低いと同時に、非常に低分子量ポリマーしか与えないのは、1, 3-ジオキソランのみを使用した場合(3.4.5)と同じ傾向である。塩化メチレンを使用した場合、生成ポリマーの熱安定性はヨウ化メチルを使用した場合ほど高くならない。三フッ化ヨウ素を使用した場合、生成ポリマーの熱安定性は塩化メチレン、あるいはヨウ化メチルを用いた場合ほど高くならない。すなわち、熱安定性のよいポリマーを与える開始剤の順としては、ヨウ化メチル>塩化メチレン>三フッ化ヨウ素エーテラート>ブロホルムである。また、生成ポリマーの分子量が実用に適した高さであることも考慮すると、重合開始剤として、ハロゲン化炭化水素のうちでは、ヨウ化炭化水素(ヨウ化メチル)を使用するのが最もよいことがわかる。

鎖状アセタール、あるいは環状アセタールの添加系重合における開始剤として塩化炭化水素(塩化メチレン)、臭化炭化水素(ブロホルム)、あるいは一般カチオン触媒(三フッ化ヨウ素エーテラート)を使用した場合の重合挙動についてはすでに示した。実用に適したポリオキシメチレンをテトラオキサンの同時安定化重合で得るためには、鎖状および環状アセタールの併用系が適しているか、それぞれのアセタールが、重合結果にどのように影響しているかを次に検討した。

3.7.3 ヨウ化メチルによる重合

a) アセタールの混合化

ヨウ化メチルを開始剤として用い、全アセタール濃度を一定にし、メチラールと1, 3-ジオキソランの混合比を変えた場合の重合結果を図2.0に示す。

メチラルルの割合が大きくなると生成ポリマーの分子量は大きく低下するが、熱安定性はほとんど変化しない。図2.0はヨウ化メチル濃度が1%の場合であり、表2.6は2%の場合で、

同じ傾向が認められる。

次に全アセタール濃度を5%にした場合の重合結果を図21に示す。ヨウ化メチル濃度1%, また重合条件も図20と同一である。全アセタール濃度3%(図20)の場合に比べて、重合収率はやや高い。これは3.7.1でのべたように、1, 3-ジオキソラン濃度が高くなると、重合速度が大きくなるためと考えられる。生成ポリマーの熱安定性の差は余りない。

b) ヨウ化メチル濃度

図20および21に見られたように、メチラール濃度が低くても生成ポリマーの分子量低下の効果が大きく現われるので、ここでは微量の(0.1%)のメチラールを用い、ヨウ化メチル濃度の影響について検討した。重合結果を図22に示す。

ヨウ化メチル濃度が0.5%以上では、重合収率はほぼ一定になり、生成ポリマーの熱安定性(R値)も9.5%以上に達する。しかし、2%以上にたると熱安定性は次第に低下し、分子量もやや低くなる傾向が認められる。これはすでにのべたように、ヨウ化メチルによるポリマーの劣化のためと考えられる。ヨウ化メチル濃度が1%前後のとき、テトラオキサンと1, 3-ジオキソランとの共重合速度が適当で、熱安定性の良好なポリマーが生成すると云える。しかし、 $[\eta] \geq 2$ では実用的見地からは、やや高すぎるので、 $1.5 < [\eta] < 2$ とするために、3.7.2(図19)の結果より、 $0.1 < [\text{メチラール}] < 0.5\%$ が適当と考えられる。

c) 重合時間

105℃において、重合時間を長くした場合の重合挙動を図23に示す。重合時間が2時間を越えると、収率は多少増加するが、生成ポリマーの熱安定性、および分子量は低下する。ヨウ化メチル濃度を一定(1%)にして、メチラール(0.5%)のみを添加した場合(図4)と比較すると、重合収率は高くなっており、特に重合時間が4時間以下の所でより高く、1, 3-ジオキソランを添加すると、重合速度に加速効果が認められる。これはすでに表25の説明でものべた。1, 3-ジオキソランのみを添加した場合は、ヨウ化メチル濃度2%の場合の重合結果しかなく、この場合は重合時間1時間で飽和収率に達しているため比較できるデータではない。

図24は全アセタール中のメチラルルの存在比が $\frac{1}{50}$ の場合であるが、 $\frac{1}{10}$ の場合にも、生成ポリマーの分子量は若干低くなるが、図23と全く同一の傾向が得られた。したがって、生成ポリマーの熱安定性を最も高くするためには、ヨウ化メチル濃度1%では、重合時間は150℃の場合、2時間以内が良いと考えられる。

この結果はメチラルルの単独使用(3.1.2c)、および1, 3-ジオキソラン単独使用(3.4.2c)の場合と同様で、重合系の長時間の加熱は無用であり、よくないことがわかる。

d) 重合温度

90~130℃の加熱浴中で1時間重合した結果を図24に示す。加熱浴温度が90℃以下では重合速度は非常に小さいが、生成ポリマーの熱安定性(R値)は9.5%にも達する。メチラール単独でも、ヨウ化メチル2%の場合(図14)と同様の結果が得られている。105℃以上では、重合速度は非常に大きく、重合時間1時間ですでに飽和収率に達しているが、生成ポリマーの熱安定性、および分子量は105℃で得られたポリマーの値より低下している。これはすでにのべたように、高温でヨウ化メチルによるポリマーの劣化が容易に進行するためと

考えられる。図 24 はメチラールの存在比が $1/50$ の場合であるが、 $1/10$ の場合においても全く同一の傾向が認められた。

3.7.4 放射線照射併用系重合

アセタール混合系においても、ヨウ化メチルと放射線照射の併用による重合速度に対する相乗効果について検討した。

重合アンブル調整後、 γ 線を照射 (1×10^5 R, -78°C) し、ただちに 10.5°C で 1 時間重合した。重合系の全アセタールに対するメチラールの存在比を変えた場合の重合結果を図 25 に示す。

重合収率は 95% を越え、図 20 と比較すると、収率は明らかに高い。すなわち、非常に高い飽和収率が、このような重合条件で得られることがわかった。

図 12 と図 17 の比較においても、放射線照射併用系の収率はひじょうに高くなったが、図 25 の結果ほどには達しない。メチラールが 1, 3-ジオキソランと共存すると重合速度に相乗効果が認められると考えられる。

3.8 鎖状および環状アセタール併用添加系重合のまとめ

本系の同時安定化重合の結果をまとめてみると次のようになる。

(1) テトラオキサンをヨウ化メチルにより重合させる場合、あるいは、さらに放射線照射を併用して重合させる場合に、メチラールおよび 1, 3-ジオキソランを共存させると、熱安定性の良好な、かつ分子量が実用的見地から適当な高さのポリオキシメチレンを得ることができ。

(2) 鎖状および環状アセタールの併用系において、環状アセタール濃度が高く、鎖状アセタール濃度が低い条件が実用上適当であることがわかった。このような条件下では生成ポリマーの熱安定性向上の主原因は環状アセタールとの共重合であり、メチラールは連鎖移動を起し生成ポリマーの分子量を適度に低くする効果がある。

(3) メチラール、あるいは 1, 3-ジオキソランの単独添加系で得られた結論が、そのまま適応され、ヨウ化メチル開始系では重合時間を不必要に長くすると、生成ポリマーの熱安定性および分子量は極大を経て低下する。また、一般カチオン触媒 (三フッ化ホウ素エーテラートなど) による重合では、生成ポリマーの熱安定性はヨウ化メチル開始系によるものに比べて低い。さらに、1, 3-ジオキソランの濃度が高くなると重合速度に対し、加速効果が認められる。

表 2 5 開始剤, 溶媒およびモノマーの添加方法の影響¹⁾

分散溶媒 ²⁾	添加方法 ³⁾	1,3-ジオキソラン濃度								
		1 V _w %			3 V _w %			5 V _w %		
		収率 %	R %	[η]	収率 %	R %	[η]	収率 %	R %	[η]
_____ 4)	分割	41	88	1.9	61	97	2.6	85	98	3.0
	一時	61	90	2.3	64	96	1.6	81	98	1.7
n-ヘキサン	分割	42	92	2.3	73	97	4.1	80	97	2.1
	一時	55	91	2.7	69	97	2.4	88	98	2.1
シクロヘキサン	分割	53	93	3.1	67	96	3.1	85	96	2.6
	一時	56	94	2.6	72	97	2.9	91	97	3.1
ベンゼン	分割	75	90	3.2	87	97	2.6	83	97	2.8
	一時	62	83	2.0	78	98	2.7	93	98	3.2

- 1) ヨウ素：30 ppm, メチラール：0.1% V_w%, 重合：105℃, 1h
- 2) 各溶媒添加量：1 V_w%
- 3) 「分割」：ヨウ素のメチラール溶液, 溶媒, 1,3-ジオキソランの順に添加
「一時」：ヨウ素, メチラール, 溶媒, 1,3-ジオキソランの混合液を一時に添加
- 4) 3) において溶媒を除いた場合

表 2 6 各種ハロゲン化炭化水素によるメチラール
1,3-ジオキソラン併用系同時安定化重合¹⁾

重合開始剤 ²⁾	アセタール濃度		重合結果		
	メチラール V _w %	1,3-ジオキ ソラン V _w %	収率 %	R %	[η] calc
塩化メチレン (C) プロモホルム (B) ヨウ素 (I) エーテル (E)	0	3.0	95	87	1.6
			99	10	0.9
			96	94	3.4
			79	80	2.0
C B I E	0.1	2.9	92	86	—
			99	10	—
			95	95	2.0
			78	79	—
C B I E	0.5	2.5	92	84	0.7
			99	10	0.7
			94	94	1.9
			79	81	1.4
C B I E	1.0	2.0	99	90	0.5
			100	10	0.4
			92	98	1.5
			79	79	1.0
C B I E	3.0	0	100	89	—
			—	—	—
			99	98	0.3
			90	83	0.6

- 1) 全アセタール濃度：V_w%, 重合：105℃, 1h
- 2) 添加濃度：2 V_w%

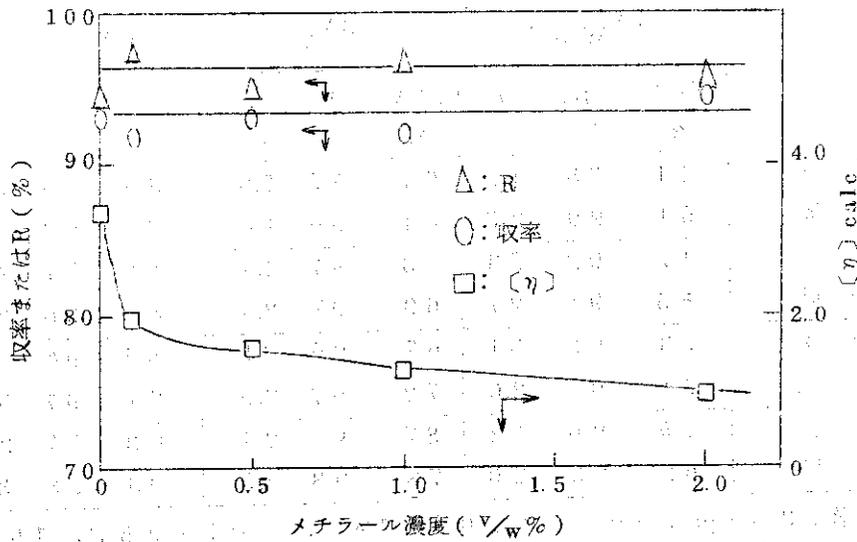


図 19 メチラール濃度の影響
 (1.3-ジオキソラン : 5 v/w %, ヨウ化メチル : 2 v/w %, 重合 : 105°C, 1 h)

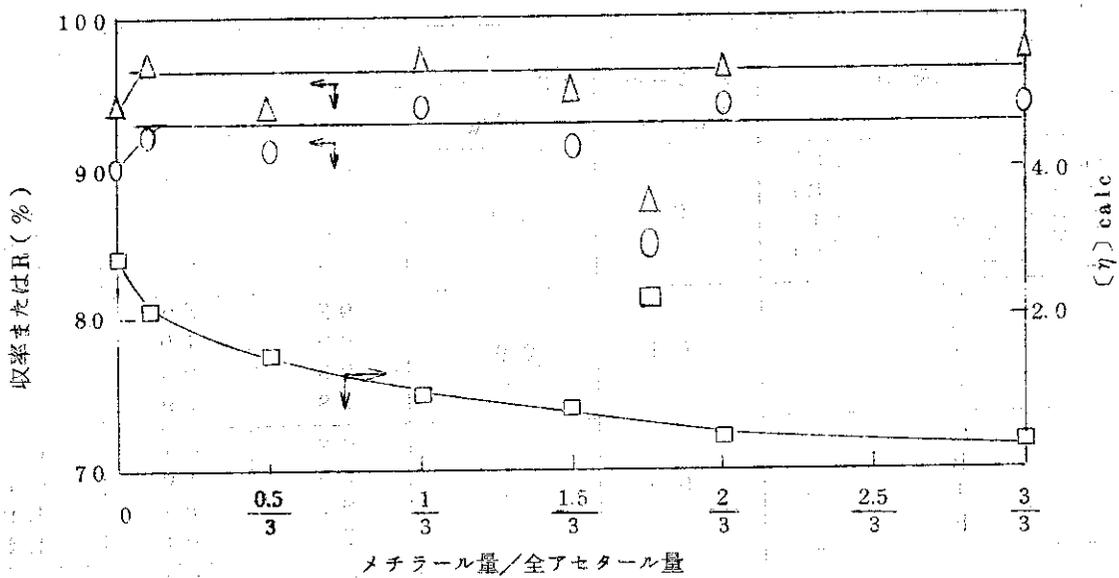


図 20 メチラールの存在比の影響 (全アセタール量 (メチラール + 1.3-ジオキソラン) : 3 v/w %, ヨウ化メチル : 1 v/w %, 重合 : 105°C, 1 h)

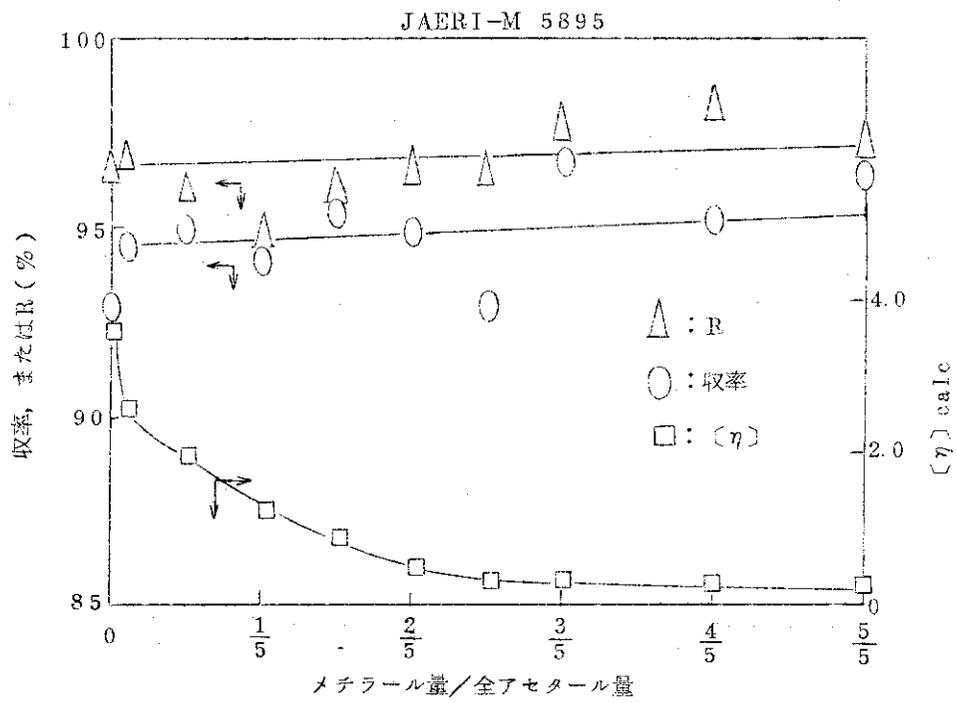


図 21 メチラルールの存在比の影響 (全アセタール量 (メチラール + 1.3-ジオキソラン) : 5 %_w, ヨウ化メチル : 1 %_w, 重合 105°C, 1 h)

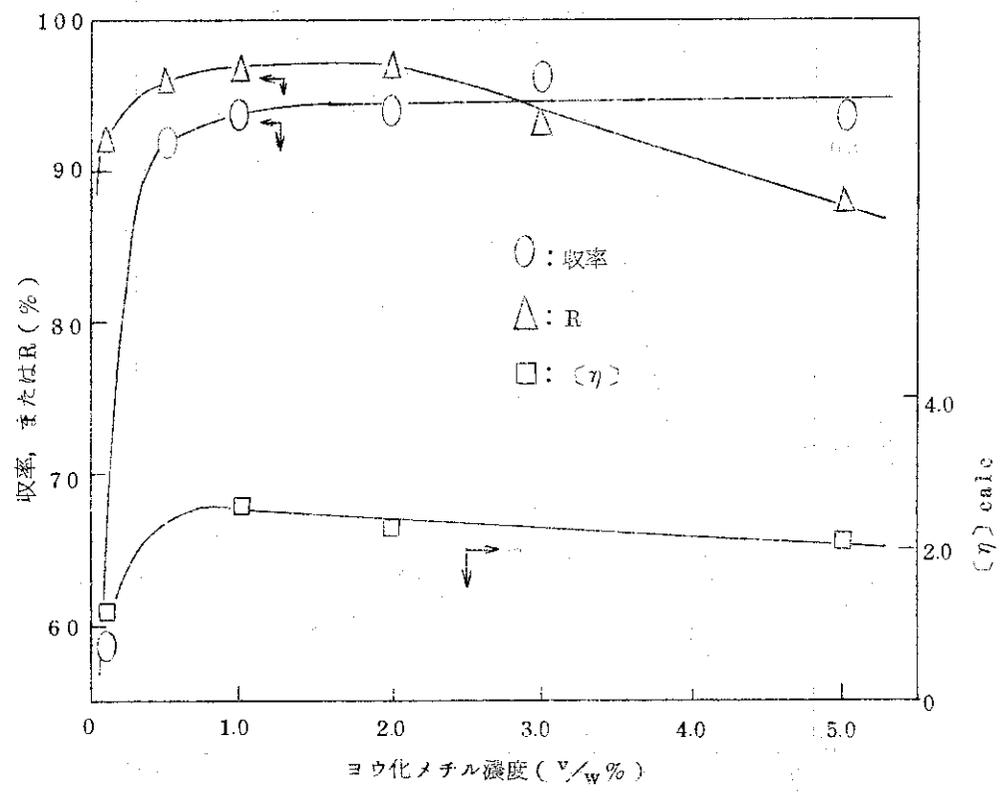


図 22 ヨウ化メチル濃度の影響 (メチラール : 0.1 %_w, 1.3-ジオキソラン : 4.9 %, 重合 : 105°C, 1 h)

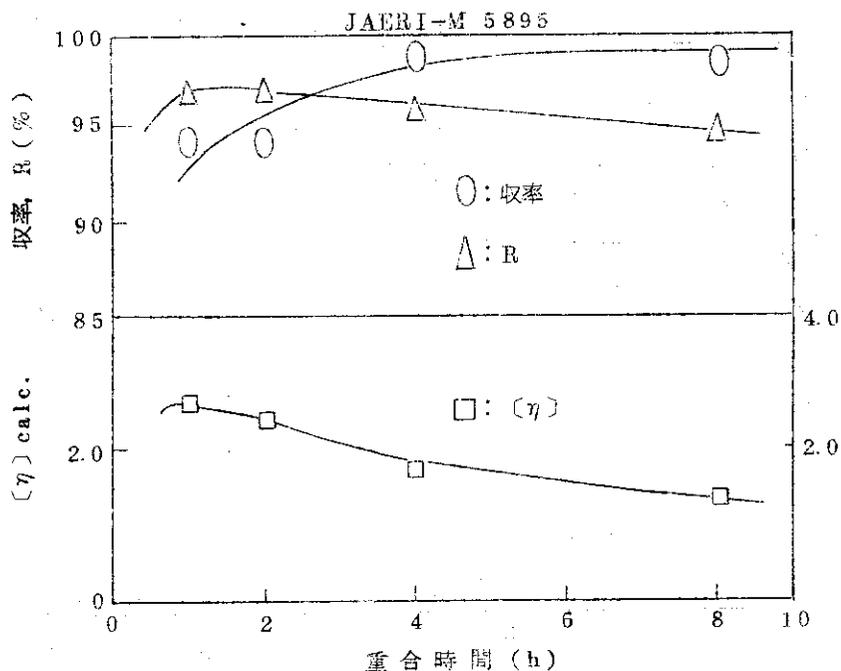


図 23 重合時間 (メチラール: 0.1 $\text{V}_w\%$, 1.3-ジオキソラン: 4.9 $\text{V}_w\%$, ヨウ化メチル: 1.0 $\text{V}_w\%$, 重合: 105°C)

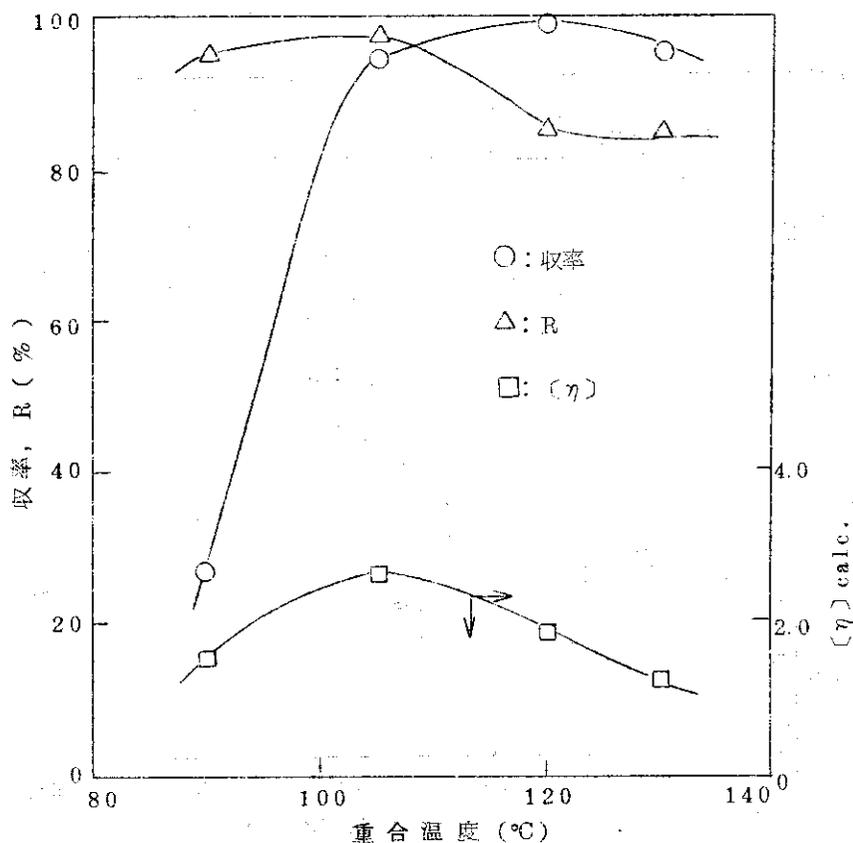


図 24 重合温度 (メチラール: 0.1 $\text{V}_w\%$, 1.3-ジオキソラン: 4.9 $\text{V}_w\%$, ヨウ化メチル: 1.0 $\text{V}_w\%$, 重合: 1 h)

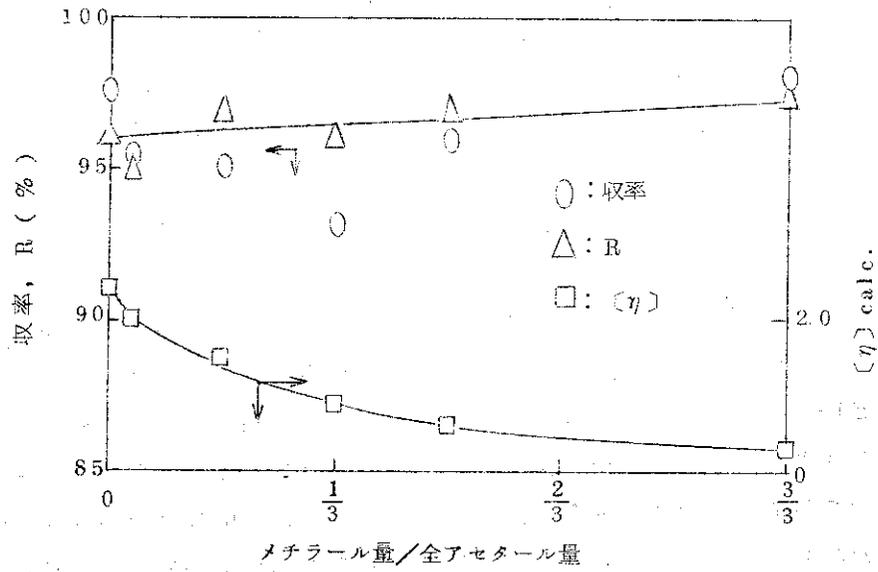


図 25 放射線照射併用による重合 (全アセタール量 (メチラール + 1.3-ジオキソラン) : 3 %_w, ヨウ化メチル : 1 %_w, 前照射 : 1×10^5 R, -78°C , 重合 105°C , 1 h)

3.9 ポリマーの熱的性質

3.9.1 融解挙動

種々の重合条件で得られたポリマーの融解挙動を知るために示差熱分析を行った。加熱曲線を図26に示す。また、測定に用いたポリマーの重合条件などを表27にまとめて示した。表27における試料Noは図26のDTA加熱曲線のNoと対応する。ここでは融点として、ポリマー結晶の融解による吸熱の最大勾配を基線に外挿した点(融解開始点)を取る。¹²⁾

トリオキサンの放射線固相重合により得られたポリオキシメチレンを無水酢酸でアセチル化して熱安定性を向上させた試料(第三開発室の中試装置で製造されたアセチル化ポリオキシメチレンS-107)の融解による吸熱ピーク(E)は非常にシャープであり、融点164℃のかなり均一な結晶の集合体と考えられる。すなわち、ポリマーを溶解後無水酢酸により安定化し、その後ポリマーを結晶化させて、粉末状アセチル化ポリオキシメチレン(タカフェスト)を得たので、融解による吸熱ピークがシャープになるのは当然と考えられる。

一方、テトラオキサンのアセタール添加系同時安定化重合で得られたポリマー(B, C)は数種の融点を持つ結晶の集合体とみさせるようなブロードな融解吸熱ピークを示す。これはテトラオキサンの結晶にアセタールおよびヨウ化メチルを添加して加熱する固相重合により安定化ポリマーを生成したのであるから、メチラールによる連鎖移動、あるいは1,3-ジオキソランとの共重合によっては、均一な組成のポリマーは生成し難いことを暗示している。さらにアセタール類を添加せずにヨウ化メチルで生成したポリマー(A)、あるいは、 r -線固相後効果重合により生成したポリマー(D)の加熱曲線における吸熱ピークは単一であるが、非常にブロードであり、やはり数種の結晶の集合体と考えられる。一方、メチラールおよび1,3-ジオキソランをテトラオキサンの重合中に連続添加すると、単一でかなりシャープな吸熱ピークを示すポリマーが得られた。¹⁶⁾

熱安定性の良いポリマー(CおよびE)の融解後の加熱曲線はほぼ基線上にもどる。一方、熱安定性のそれほど良くないポリマー(AおよびD)の融解後の加熱曲線が吸熱側にずれているのは、加熱中にポリマーの分解がすでに起っていることを示している。

3.9.2 熱分解挙動

実験結果の項で示す熱安定性は全てR値で表示したが、これは試料ポリマーを222℃で1時間加熱したときの残存率であるから、ポリマーの熱分解の経時変化については何も示さない。

そこで、三種のポリマーについて熱分解曲線を求め、その結果を図27に示す。ここで用いた試料の重合条件および重合結果を表28に示す。

図27において、加熱開始後2分間は試料が222℃になるまでに要する時間である。試料が所定温度(222℃)になると、たちまち不安定な部分が分解してしまい、この不安定ポリマーの分解はほぼ一次反応で起ることがわかる。不安定部分の分解後に残存するポリマーは非常に安定で222℃で長時間加熱してもほとんど分解しない。したがって同時安定化重合により得られたポリマーは、熱に不安定な部分を選択的に分解することができ、残った部分は熱安定性のすぐれたポリマーであると結論することかできる。

表 27 示差熱分析用試料

試料 No	重 合 条 件				重 合 結 果			
	開 始 剤	アセタール類	照 射 線 量	温 度, 時 間	R	$[\eta]$ calc	収 率	備 考
A	ヨウ化メチル 2 v/w %	————	————	105°C, 1h	20%	4	90%	☒ 3
B		メチラール			91	1.5	93	☒ 4
C		1 v/w %			94	2.5	96	☒ 13
D	————	————	1×10 ⁵ R, -78°C	105°C, 3h	20	2.1	40	
E	アセチル化ポリトリオキサン (S-107)				97.5	1.5	—	

表 28 熱分解測定用試料

試料 No	重 合 条 件				重 合 結 果			
	開 始 剤	メチラール v/w %	温 度	時 間	R	$[\eta]$ calc	収 率	備 考
A	ヨウ化メチル 2 v/w %	3	105°C	1h	97%	0.4	86%	☒ 2
B		1			86	1.4	96	☒ 3
C		0			20	4	90	☒ 3

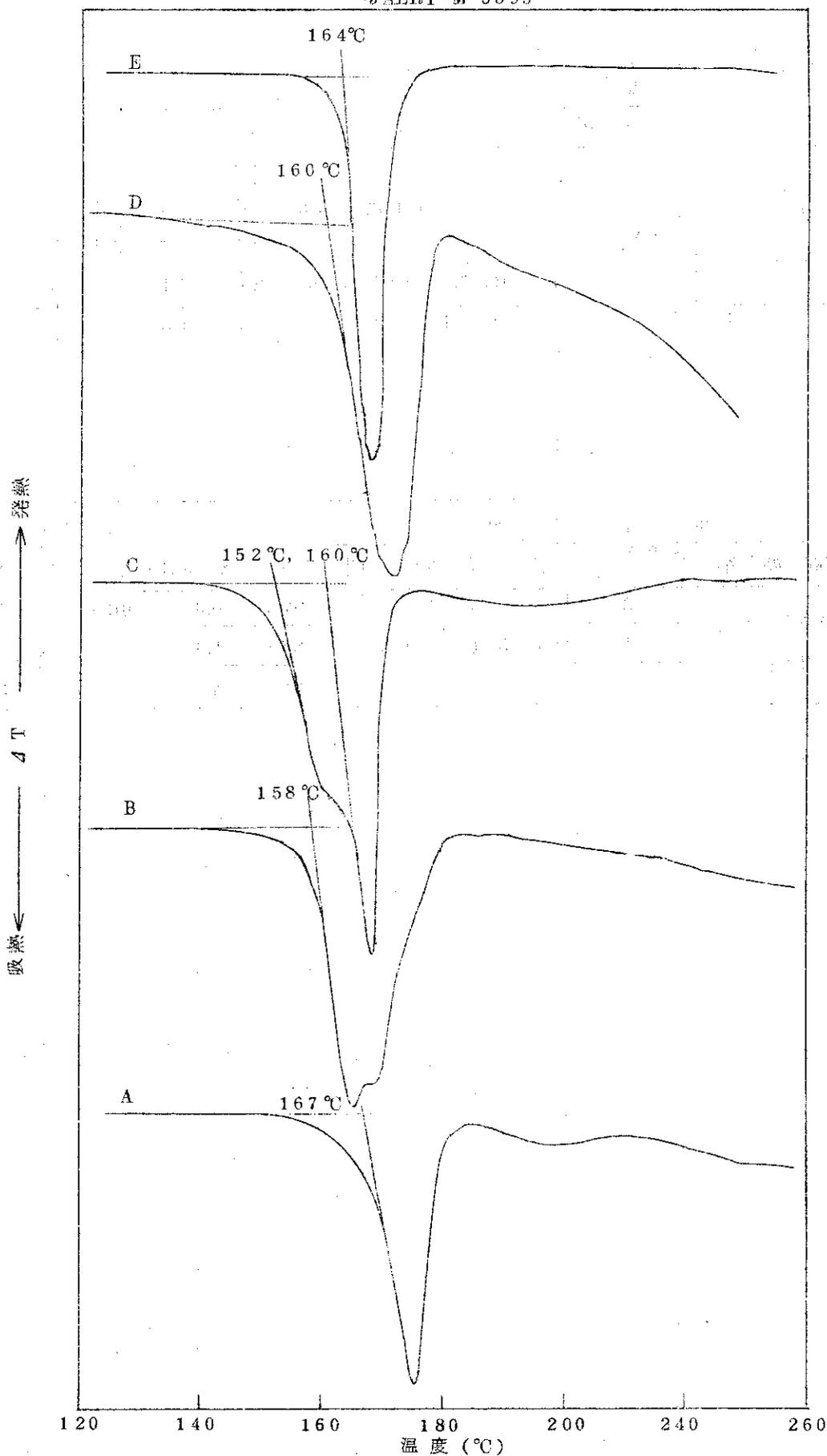


図 26 ポリマーの DTA 加熱曲線 (試料量: 約 0.5mg, 加熱速度 10°C/min)
 (図中の No. は表 27 におけるポリマーの試料 No. を示す。)

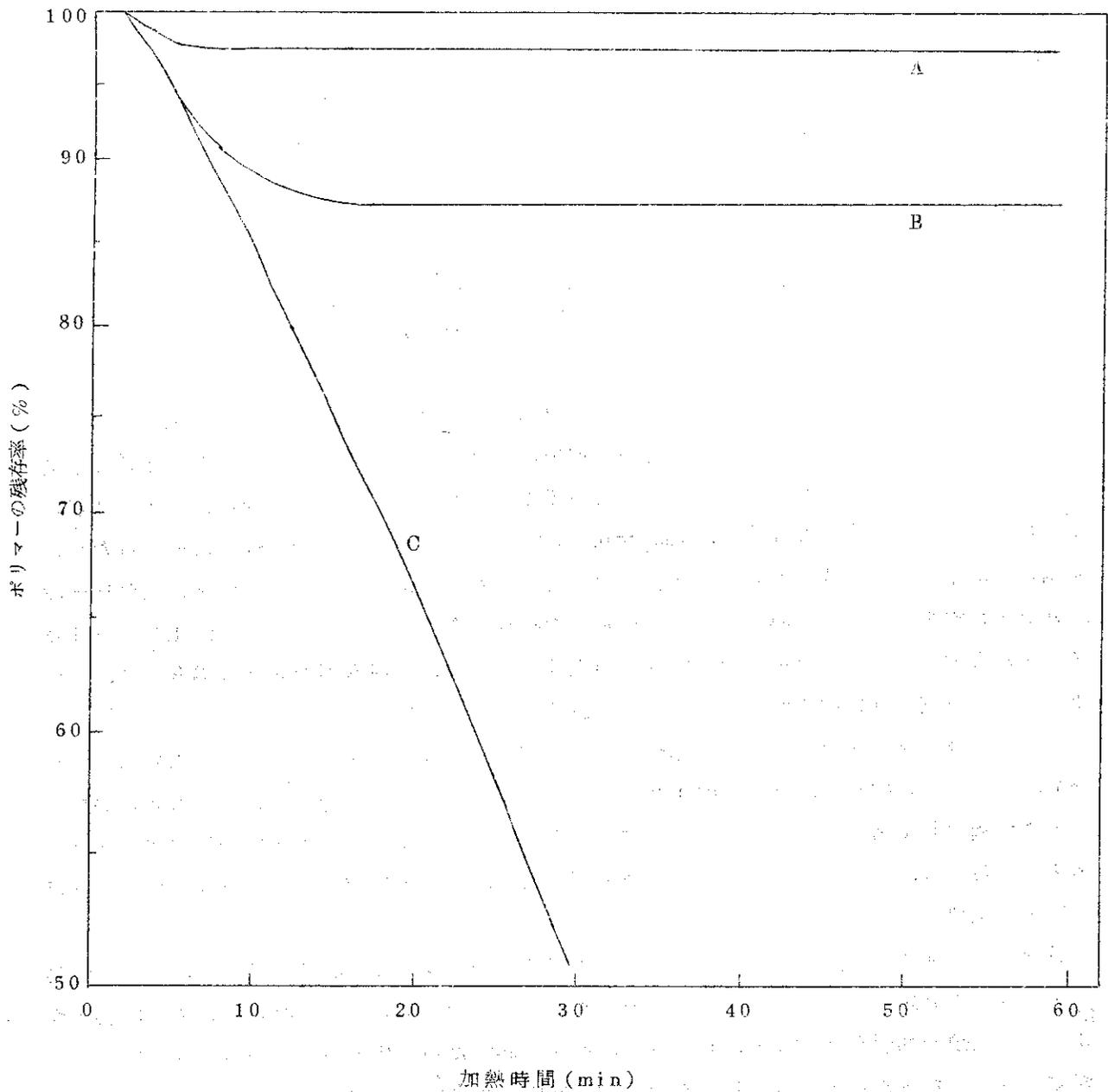


図 27 ポリマーの熱分解曲線 (試料量: 100mg, 加熱温度: 222°C窒素ガス気流 (200ml/min) 中) (図中の No. は表 28 におけるポリマーの試料 No. を示す。)

4. ま と め

テトラオキサンの鎖状または環状アセタールの存在下における重合において、ヨウ素、あるいはヨウ化炭化水素を開始剤とし、あるいはこれらと放射線照射を併用することによって、熱安定性の良好なポリオキシメチレン（またはオキシメチレンポリマー）が得られることを明らかにした。

上記重合開始剤を用いる場合、固相重合の方が液相重合の場合より良好な結果になる。すなわち、固相重合では、重合速度はより大きく、生成ポリマーの熱安定性、および分子量はともに高い。

ヨウ化メチル、あるいはヨウ素によるテトラオキサン-1,3-ジオキソランの共重合系にメチラールを少量存在させることによって、熱安定性が高く、実用ポリマーとして適当な分子量を有するポリオキシメチレンが得られる。この系で得られたポリマーは重合したままで熱安定性が非常に良いため（ $R \approx 97\%$, $K_{222} = 0.05\%$ / 分）重合後の熱安定性を改良するための別個の安定化工程は不要である。本報告において示したように、テトラオキサンの重合を一般のカチオン触媒、あるいは臭素、臭化炭化水素で行う場合、メチラールあるいは1,3-ジオキソランの添加によるポリマーの熱安定性の向上は余りなく、放射線固相重合の場合には、生成ポリマーの熱安定性の向上はほとんど認められなかった。

テトラオキサンとアセタールの反応機構については、トリオキサンのカチオン触媒による重合で、メチラール共存下³⁾あるいは1,3-ジオキソラン共存下^{5a)}で提案されている重合機構をそのまま適用して考えることができる。すなわち、テトラオキサンの重合生長種はカチオンと考えられるから、鎖状アセタールによる連鎖移動反応、あるいは環状アセタールとの共重合反応は上記文献と同等と考えることができる。

各種の重合開始剤で得られたポリマーの熱安定性の差について検討する。臭素、あるいは臭化炭化水素を開始剤とする場合、ポリマー末端がアセタールで安定化されたとしても、臭素がポリマー主鎖の切断を起すなど、ポリマーの劣化を起すために生成ポリマーの熱安定性の向上が認められなかったと考えられる。また、放射線固相重合の場合、その理由は明確ではないが次のような可能性が考えられる。放射線重合の場合のポリマーの生長活性種はフリーイオンと考えられるから活性種は不安定で重合系に存在する不純物に鋭敏に影響され、効率よく連鎖移動あるいは共重合が起らない。また、三フッ化ホウ素などの一般カチオン触媒の場合は、ポリマーの劣化が原因なのか、活性種の反応性の相違によるのか、あるいはその両方によるのかを明らかにするデータが十分ないが、ヨウ化メチル開始剤の場合に比べ同一濃度のメチラールによる分子量低下の割合が少ないことから、活性種の反応性の相違が原因の一つである可能性が強い。

ヨウ素、あるいはヨウ化炭化水素開始の場合、活性種（カチオン）は非常に安定であり、かつポリマーの主鎖の切断も容易には起らないから、熱安定性の良好な高分子量ポリマーが得られる。なお、本同時安定化重合系において、ヨウ素を重合開始剤とする場合、ヨウ化メチルより極めて低濃度でよい利点があり、大規模な重合に適している。そこで、ヨウ素開始による同

時安定化重合はビーカースケール重合より中試装置による重合に直結して詳細に検討され別の報告書¹⁸⁾としてまとめられている。

5. データの再現性についての検討

同一条件でテトラオキサンの同時安定化重合を行っても、その結果には再現性は乏しく、バラツキが大きい場合があった。そこでこのバラツキの原因について検討した。

テトラオキサン、メチラール、あるいは1,3-ジオキソランの精製および保存法について、また、一方では、これらの物質に混入している可能性のある不純物を同時安定化重合系に添加し、その重合結果におよぼす影響について検討した。上記物質に含有されている不純物のうち、水、ホルムアルデヒド、およびギ酸は標準分析法¹⁰⁾にしたがい、メタノールおよびギ酸メチルはガスクロマトグラフ法⁹⁾にしたがい定量した。

5.1 テトラオキサンの精製法の検討

重合開始剤としてヨウ素、あるいはヨウ化メチルを使用し、各種精製法により調製したテトラオキサンを用いて得た重合結果を表29に、またテトラオキサンに含有される不純物、水、ホルムアルデヒド、およびギ酸についての分析結果を表29の欄外に示す。

いづれの重合条件においても、昇華精製テトラオキサンを使用した場合、他の場合に比べて重合収率は高く、生成ポリマーの熱安定性、および分子量も共に高い。特に、ヨウ素を重合開始剤とした場合、テトラオキサンの精製法の影響は大きく、再結晶法により精製し、その溶媒がカチオン重合の禁止剤になる場合（イソプロピルアルコールなど—表29参照）、それが残存して重合を強くすると思われる。したがって、本報告においては昇華精製テトラオキサンを用いて研究を進めた。しかし、その後、テトラオキサンの再結晶法について詳細に検討され¹⁹⁾、ベンゼンを用いる再結晶法で昇華精製テトラオキサンと同程度の重合結果を与えるテトラオキサンが得られた。

5.2 メチラルールの保存期間の影響

精製法は同一であるが、保存期間の異なるメチラールを使用して同時安定化重合を行いその結果を比較した。実際の重合実験においては、一度精製したメチラールはある期間にわたって保存し、遂次使用することが多い。

ヨウ素、またはヨウ化メチルを開始剤とし、昇華精製テトラオキサンに保存期間の異なるメチラールを添加して重合した結果を表30に、またメチラール中の不純物の分析結果を表30の欄外に示す。

メチラールを室温で褐色ビン中に保存しても、保存中に水、ホルムアルデヒド、およびギ酸量が増加し、さらにメタノールも新たに生成することがわかった。このようなメチラールを使用すると重合収率は高くなるが、生成ポリマーの熱安定性は低下することが表30よりわかる。しかし、重合収率が増大すること、また開始剤を添加しない場合でも重合が起ることの原因としてもともとメチラールに混入していた重合開始能力を持つ物質（塩化メチレン—メチラール合成の原料の一部）が蒸留によっても除去できなかった可能性が考えられる。特に、表30で約4ヶ月保存したメチラールは他の場合と製造番号が異なっていたためその可能性は強い。

メチラールの精製法、および保存法が不備であると、生成ポリマーの熱安定性の向上が抑えられることは、テトラオキサンの同時安定化重合の目的が十分達せられなくなる。そこで、独立にメチラールの精製法、および保存法について検討し、その詳細についてはすでに報告した。²⁰⁾

5.3 1.3-ジオキソランの精製法および保存方法の影響

テトラオキサンと1.3-ジオキソランの固相共重合により生成したポリマーの熱安定性(R値)に数%のバラツキがみられる場合があった。また、極く微量の不純物の存在が重合結果に影響をおよぼすことは、メチラール添加の場合(5.2)でも認められた。

昇華精製テトラオキサンを用い、異なった履歴の1.3-ジオキソランを5%添加して重合した結果を表3-1に示す。1回の蒸留精製で1.3-ジオキソランに含まれる不純物が、どの程度に減少し、さらに3ヶ月保存することにより、どの程度の増加があったかは不明であるが、不純物の多い1.3-ジオキソランを用いると、重合収率およびポリマーの熱安定性は低くなる。特にヨウ素を開始剤としたとき、不純物による収率の低下は大きい。

表3-1において、最も不純物の多い1.3-ジオキソランを5%添加した場合、その中に含まれている不純物は、テトラオキサンに対し、水290ppm、ホルムアルデヒド64ppm、およびギ酸53ppmが添加されたことになる。次に示す図2-8、および2-9より、この程度の不純物量では、重合収率および熱安定性は表3-1に示したほど低くならないと考えられるから、収率および熱安定性の低下の原因としては、表3-1の注2)で存在の認められたギ酸メチルによるためとの疑いもあるが、これ以上の原因の追求は行わなかった。

次に、1.3-ジオキソランの保存方法の同時安定化重合におよぼす影響について検討した。1.3-ジオキソランは金属ナトリウムと共に3時間リフラックスし、その後、ナトリウム存在下で蒸留した。この1.3-ジオキソランの保存時は窒素を窒素で置換し、3週間後に実験に使用した。重合開始剤はヨウ素30ppmで、精製メチラールに溶解後、その溶液をテトラオキサンの粉末結晶に添加した。テトラオキサンに1.3-ジオキソラン、およびヨウ素のメチラール溶液を添加後封管し、18時間室温、暗所で保存した後、105°Cで1時間重合した。窒素置換した1.3-ジオキソランの保存条件と重合結果を表3-2に示すが、比較のため窒素置換せず(空気雰囲気)保存した場合の結果も示す。

空気存在下、活栓付三角フラスコ内で明所(室内灯の当る場所)で保存した1.3-ジオキソランを使用した場合のみ重合収率が非常に低下し、さらに生成ポリマーの熱安定性および分子量も低くなった。

以上の結果から、1.3-ジオキソランを暗所に保存すれば良いことがわかったが、さらに詳細に検討²⁰⁾し、金属ナトリウムとリフラックス後、ナトリウム存在下で蒸留した後、容器の空間部を窒素置換して暗所に保存するのが最も良いことを明らかにした。

5.4 同時安定化重合における不純物の添加効果

テトラオキサン、あるいは1.3-ジオキソランに不純物として含有される可能性のある水、ホルムアルデヒド、ギ酸、トリオキサン、メタノール、あるいはエチレングリコールを昇華精製テトラオキサンの共重合系に添加し、重合速度、および生成ポリマーの熱安定性におよぼす

影響について検討した。

重合系に1,3-ジオキソラン(金属ナトリウムとリフラックス後蒸留)5%, ヨウ化メチル1%, および各種不純物を所定量添加し, 105°Cで1時間重合した結果を図28に, さらに開始剤としてヨウ素10ppmを用いた場合の結果を図29に示す。両図において, 不純物の添加量(横軸の数値)は, もともとテトラオキサン, および1,3-ジオキソランに含まれている不純物量を別にした数値で, 実際に添加した容量(テトラオキサン1gに対して)を示す。

ヨウ化メチル開始の場合(図28), ギ酸のみが重合を抑制する。一方, トリオキサンを例外として, 不純物は大きなり小なり生成ポリマーの熱安定性を低下させる。

ヨウ素開始の場合(図29), ギ酸, およびホルムアルデヒドが重合を抑制し, その抑制効果は不純物添加量0.05%(500ppm)以上で顕著である。一方, トリオキサンを除いて, 水, ホルムアルデヒド, ギ酸, およびエチレングリコールが, 生成ポリマーの熱安定性を低下させる。その影響の度合は, ヨウ化メチル開始の場合と同じとは云えず, 開始剤の種類により異なると考えられるが, ここでは反応機構まで立入るのが目的ではないので, 詳細な検討は行わなかった。

以上の結果より, R値90%以上のポリマーを得るためには, 不純物の種類にもよるが, およそ0.01%(100ppm)以下, あるいは, もともとテトラオキサンおよび1,3-ジオキソランに含有されている不純物量を含めると, 0.02%(200ppm)以下であることが望ましいことがわかる。

上記不純物の中でメタノール, トリオキサン, および水について, 再結晶精製テトラオキサンのヨウ素開始による1,3-ジオキソランとの共重合におよぼす影響について詳細な検討が, 本研究の後に行われずにて報告¹⁹⁾されている。

モノマーの精製を再結晶法で行う場合, 不純物として微量の再結晶溶媒が残存する。アルコールはカチオン重合の禁止剤であるが, 炭化水素は不活性溶媒と考えられている。そこで, ベンゼン, n-ヘキサン, およびシクロヘキサンを同時安定化重合系に添加し, 重合結果におよぼす影響を検討した。

昇華精製テトラオキサンに重合開始剤(ヨウ素)のメチラール溶液, 上記溶媒の1種, および1,3-ジオキソランをこの順に添加し, 封管後室温暗所で3日間保存してから, 105°Cで1時間重合した。重合結果を表33に示す。溶媒の影響については, 表25の説明で若干触れたがここでは溶媒の添加量は0または1%であった。

表33において, 1,3-ジオキソランの添加量1%および3%の場合ともにn-ヘキサン, またはシクロヘキサンの添加量が多いほど重合収率は大になるが, 一般には熱安定性(R値)に影響がない。しかし, 1,3-ジオキソラン5%の場合, およびベンゼン添加の場合, 総添加量が余り多くなると重合収率, および生成ポリマーの熱安定性はやゝ低下する。

添加する溶媒の種類により重合結果におよぼす影響が異なるが, 溶媒の重合速度への寄与の機構について詳細な検討は別に行われている。¹⁴⁾

表 29 テトラオキサンの精製法の同時安定化重合¹⁾への影響

テトラオキサンの精製法	開始剤濃度 v/w %	重合時間 h	重合結果 ²⁾		
			収率 %	R %	$[\eta]$ cal c
昇華 ³⁾	ヨウ素 ⁴⁾ 0.001	1	76,76	97,97	3.9,4.5
	ヨウ化メチル 1.0	1	90,84	95,96	2.6,3.7
	ヨウ化メチル 2.0	2	90	90	2.2
再結晶 ⁵⁾ (メタノール溶液)	ヨウ素 0.001	1	16	77	—
	ヨウ化メチル 1.0	1	34	75	0.2
再結晶 (ベンゼン溶液)	ヨウ化メチル 2.0	2	76	81	—
再結晶 ⁶⁾ (インプロピ ルアルコール溶液)	ヨウ素 0.001	1	0.5	—	—
	ヨウ化メチル 1.0	1	81	93	3.2
再結晶 (塩化メチレン溶液)	ヨウ化メチル 2.0	2	73	86	—

1) 1.3-ジオキソラン: 5.0 v/w%, 重合(アンブル作成後4日目): 105°C

1.3-ジオキソラン中の不純物, H₂O: 1,100 ppm, HCHO: 29 ppm,
HCOOH: 40 ppm.

2) 同一欄にある2種の数値は再現性を示す。

3) テトラオキサン中の不純物, H₂O < 30 ppm, HCHO: 10 ppm, HCOOH: < 5 ppm

4) シクロヘキササン溶液として 10 μ l/g (テトラオキサン)

5) 入手品そのまま(44.5), 不純物, H₂O < 30 ppm

6) 入手品そのまま(43.11), 不純物, H₂O: < 30 ppm, HCHO: 110 ppm,
HCOOH: 40 ppm

表 30 メチラール中の不純物の影響¹⁾

メチラール 保存期間	メチラール濃度 v/w %	開始剤濃度 %	重合結果		
			収率 %	R %	$[\eta]$ cal c
0 ²⁾ (< 2時間)	1.0	ヨウ素 0.001	27	86	—
		ヨウ化メチル 1.0	49	90	—
		—————	< 0.5	—	—
3ヶ月 ³⁾	1	ヨウ素 0.001	52	78	—
		ヨウ化メチル 1.0	93	57	—
約4ヶ月 ⁴⁾	0.1	ヨウ素 0.001	50	67	2.2
		—————	23	11	1.4
	1.0	ヨウ素 0.001	95	79	0.6
		—————	52	77	0.5

1) 重合: 105°C, 1h

2) 金属 Na 存在下リフラックス 3h, 蒸留後ただちに使用

メチラール中不純物, H₂O: 167 ppm, CH₂O: 7 ppm, HCOOH: < 5 ppm

3) 2)の精製後, 褐色ビン中保存

メチラール中不純物, H₂O: 2200 ppm, CH₂O: 1620 ppm, HCOOH
HCOOH: 1200 ppm, CH₃OH: 7%

4) 硫酸カルシウム存在下で乾燥後蒸留, 褐色ビン中保存

表 3 1 同時安定化重合¹⁾ におよぼす 1,3-ジオキソラン純度の影響

1,3-ジオキソランの 履 歴	開始剤濃度		重 合 結 果		
	%		収 率 %	R %	$[\eta]$ calc
蒸留 (1回) 後 3ヶ月保存 ²⁾	ヨウ素 ³⁾	0.001	10	61	0.3
	ヨウ化メチル	1.0	53	78	0.5
蒸留 (2回) ⁴⁾ 直後	ヨウ素	0.001	76	97	4.5
	ヨウ化メチル	1.0	84	96	3.4
Na 存在下リフラックス 3h, 蒸留直後 ⁵⁾	ヨウ素	0.001	79	96	-
	ヨウ化メチル	1.0	88	93	-

- 1) 1,3-ジオキソラン: 5 v/w%, 重合: 105°C, 1h
- 2) 1,3-ジオキソラン中の不純物, H₂O: 5,880 ppm, HCHO: 1,280 ppm, HCOOH: 1,050 ppm, HCOOCH₃: ~1,000 ppm
- 3) シクロヘキサン溶液として 10 μ l/g (テトラオキサン)
- 4) 1,3-ジオキソラン中の不純物, H₂O: 1,100 ppm, HCHO: 29 ppm, HCOOH: 40 ppm
- 5) 1,3-ジオキソラン中の不純物, H₂O: 350 ppm, HCHO: 12 ppm, HCOOH: < 5 ppm

表 3 2 保存時窒素置換した 1,3-ジオキソランを用いたアセタール併用系重合¹⁾

1,3-ジオキソランの保存条件 (3週間)	収 率 %	R %	$[\eta]$	
窒素置換 暗所 ²⁾	-10°C	67	9.7	1.6
	20°C	66	9.7	1.5
空気中 暗所 ²⁾ 明所 ³⁾	20°C	68	9.6	1.6
		39	9.0	0.7

- 1) メチラール: 0.1%, 1,3-ジオキソラン 4.0%, ヨウ素: 30 ppm, アンプル調製から 18 時間後に重合 (105°C, 1h)
- 2) アンプル内
- 3) 活栓付三角フラスコ内

表33 溶媒添加効果¹⁾

溶媒添加量 v/w %	1,3-ジオキソラン									
	1%			3%			5%			
	収率%	R%	[η]	収率%	R%	[η]	収率%	R%	[η]	
—————	19	70	1.1	45	88	1.5	64	97	2.7	
n-ヘキサン	1	33	89	1.4	<u>58</u>	96	2.1	<u>77</u>	97	2.1
	3	<u>48</u> ²⁾	92	2.5	<u>67</u>	96	2.5	72	96	1.8
	5	<u>48</u> ³⁾	95	2.3	81	97	3.3	57	96	1.6
シクロヘキサン	1	38	92	0.7	<u>67</u>	95	2.1	<u>82</u>	97	2.5
	3	<u>42</u>	94	1.8	<u>83</u>	96	2.4	68	95	3.0
	5	<u>62</u>	94	2.4	83	93	1.2	78	94	1.8
ベンゼン	1	64	91	4.3	<u>75</u>	95	2.4	<u>86</u>	95	2.0
	3	<u>82</u>	88	2.1	<u>82</u>	96	2.2	87	96	1.6
	5	<u>73</u>	79	1.7	76	93	1.7	61	91	1.0

1) ヨウ素：30 ppm, メチラール：0.1% 重合：105°C, 1h

2) ヨウ素以外の添加物全量 4.1% (数値の下に — のあるもの)

3) " " 6.1% (" " " ")

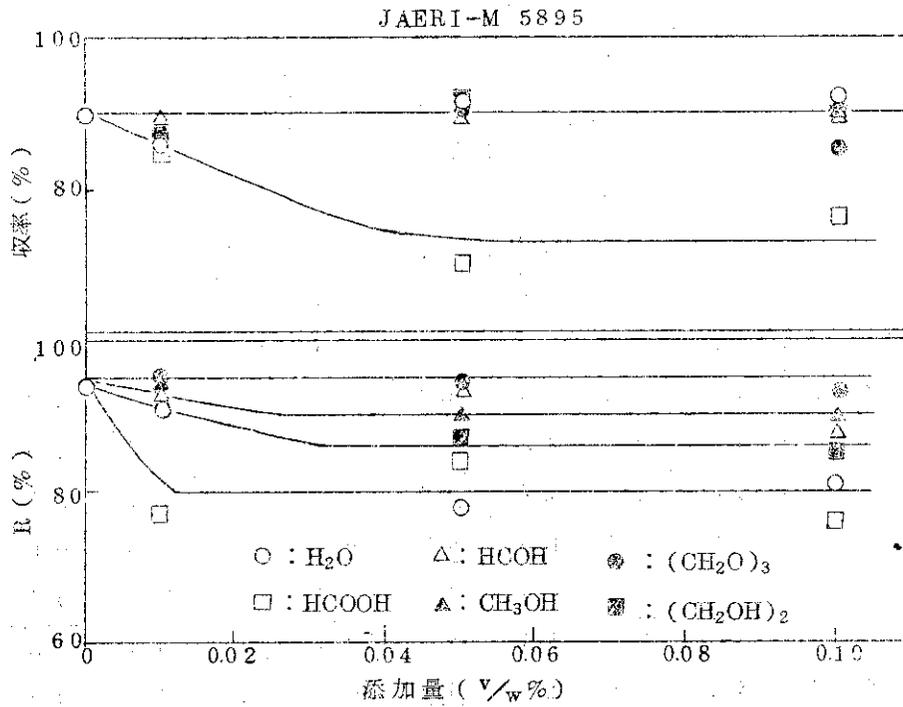


図 28 固相同時安定化重合に対する不純物の影響(1)
 (1.3-ジオキソラン : 5 v/w %, ヨウ化メチル : 1 v/w %, 重合 : 105°C, 1 h)

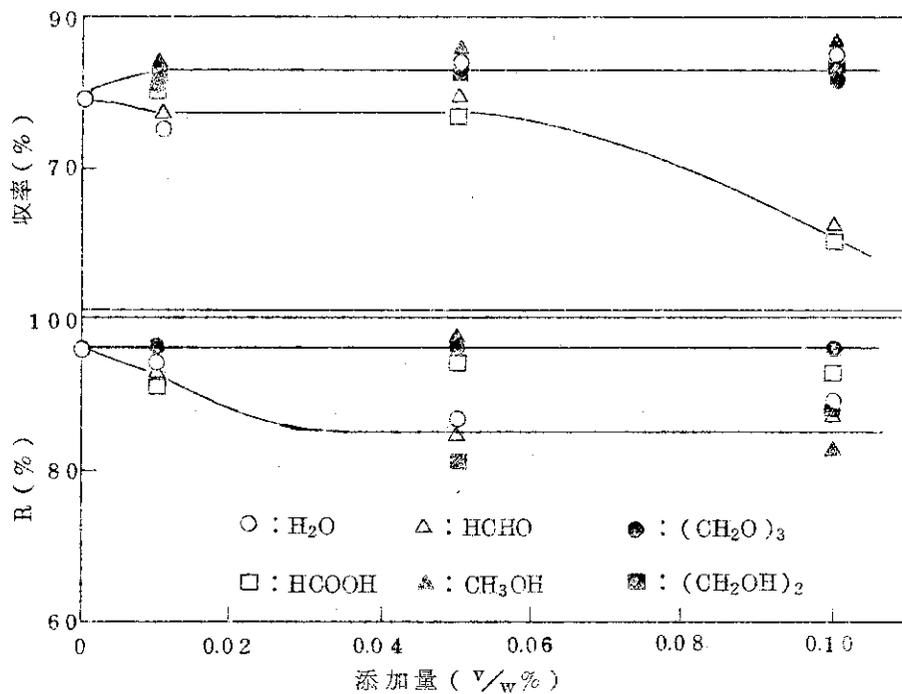


図 29 固相同時安定化重合に対する不純物の影響(2)
 (1.3-ジオキソラン : 5 v/w %, ヨウ素 : 10 ppm, 重合 : 105°C, 1 h)

図 28 および 29 における,
 テトラオキサン中の不純物, $\text{H}_2\text{O} < 30 \text{ ppm}$, $\text{HCHO} \leq 10 \text{ ppm}$, $\text{HCOOH} < 5 \text{ ppm}$
 1.3-ジオキソラン中の不純物, $\text{H}_2\text{O} : 1100$, $\text{HCHO} = 24$, $\text{HCOOH} = 40$

6. あとがき

本研究における研究成果を表34に示す。

本報告において、ヨウ素を重合開始剤とした研究（鎖状、あるいは環状アセタール添加系）は坂本昌弘が担当し、それ以外の研究項目については、中瀬吉昭が計画し吉田勝が実験を担当した。

本報告書の作成にあたって、色々と御援助いただいた技術開発課長栗山将博士に感謝いたします。

表34 研究成果

本報告での記述箇所	出願番号	公告番号	登録番号
3,1,1~2	昭44-3097	昭47-18858	673948
3,1,3	昭44-70675	昭47-18862	668612
3,4,4	昭45-4289	昭48-13355	708824
3,1,4~5 3,4,6	昭44-103271	昭47-25874	673995
3,4,1~3	昭44-24563	昭47-40872	68938
3,7	昭44-103270	昭47-41106	690769
3,1	米国 1051(1970)	—————	3684767
	英国 2263/70	—————	1261332
	仏国 70.01548	—————	70.01548
3,4 3,7	米国 59026(1970)	—————	3686085
	米国 23059(1970) 266,216(1970)	—————	3,830,715
	仏国 70.10872	—————	70.10872
	英国 15094/70	—————	1,280,573
	ベルギー 50345(1970)	—————	754,078
	ベルギー 87087(1970)	—————	748,146
	カナダ 78775(1970)	—————	888,283

文 献

- 1) a) Hayashi, K., et al., J. Polym. Sci., B 1 (1963) 427,
b) 特公昭 47-32830
- 2) a) Miki, T., et al., J. Polym. Sci., A-1 5 (1967) 95
b) 特公昭 41-8877
- 3) Kern, W., et al., Makromol., 83 (1965) 56
- 4) 坂本ら, 高化 28 (1971) 779
- 5) a) Weissermel, K., et al., Kunststoffe 54 (1964) 410
b) 特公昭 42-26870
c) Kucera, M., et al., Polymer 5 (1964) 371
- 6) a) Rösinger, S., J. Polym. Sci., A-1 5 (1967) 183
b) 坂本ら, 高化 28 (1971) 742
- 7) 特公昭 42-953
- 8) 中瀬ら, JAERI-M 5601 (1974)
- 9) 鈴木ら, 私信 (1971)
- 10) 中瀬, 伊藤纈, 私信 (1969)
- 11) 大久保, 私信 (1973)
- 12) Nakase, Y., et al., Polym. J., 4 (1973) 517
- 13) Nakase, Y., et al., J. Polym. Sci., A-1 9 (1971) 465
- 14) 渡辺ら, 日化第 28 年会 (1973) 東京
- 15) Ishigaki, I., et al., J. Polym. Sci., A-1 10 (1972) 751
- 16) 森田ら, 準備中
- 17) " , 準備中
- 18) 石垣ら, 私信 (1974)
- 19) 町ら, 私信 (1971)
- 20) 坂本ら, 私信 (1972)