

JAERI - M  
83-128

ヨウ素を開始剤としたテトラオキサン-1,3-  
ジオキソラン系固相共重合に関する研究

1983年9月

森田洋右

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 いばらき印刷(株)

ヨウ素を開始剤としたテトラオキサソ-1,3-ジオキサソラン系  
固相共重合に関する研究

日本原子力研究所高崎研究所開発部

森田 洋右

(1983年7月21日受理)

ヨウ素を開始剤としたテトラオキサソ-1,3-ジオキサソラン-メチラール系固相共重合を15ℓのニーダー型重合機を用いて研究した。微量のヨウ素によりテトラオキサソは1,3-ジオキサソランと容易に共重合し、非常に熱安定性の高いオキシメチレンコポリマーが高収率で得られることが明らかとなった。そして、この共重合反応はヨウ素、1,3-ジオキサソラン、メチラルルの濃度と共に、1,3-ジオキサソラン-メチラール溶液の重合系への添加方法によって大きな影響をうけることが示された。

本固相共重合の重合機構を明らかにするために、得られたポリマーの諸物性を高分解能NMR、走査型電子顕微鏡、示差熱量計、ゲルパーミエーションクロマトグラフによって研究した。これらの結果から、重合はテトラオキサソ結晶粒子の表面から内部へと、あたかもコアモデルで示されるように、進行していくことが分かった。

本固相共重合において、重合終了後ただちに重合系を減圧にし、さらに、アンモニアガスで重合物を中和した後、未反応モノマーや不純物を含んだ重合粒子をベント式押出機によって直接ペレット化して、熱安定性の高い、適度の分子量をもったポリオキシメチレンペレットを得ることができる。このことから、テトラオキサソの固相共重合法はポリオキシメチレンの製造工程を著しく簡略化する方法として工業的にも注目される。

固相共重合法によって得られたポリマーの機械的諸物性はすでに市販されているジュラコンM-90とデルリン500の中間の性質を示した。さらに、固相重合で得られた繊維状のポリオキシメチレン結晶を複合材料の強化材として使用することを試みた。

Iodine-Initiated, Solid-State Copolymerization of  
Tetraoxane with 1,3-Dioxolane in the Presence of Methylal.

Yousuke MORITA

Department of Development  
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

(Received July 21, 1983)

The iodine-initiated, solid-state copolymerization of tetraoxane with 1,3-dioxolane in the presence of methylal has been studied using 15 l kneader-type reactor. It was found that tetraoxane can be easily copolymerized with 1,3-dioxolane by a small amount of iodine as initiator and gives oxymethylene copolymer with excellent thermal stability in a high yield. The copolymerization was largely influenced by the concentrations of iodine, 1,3-dioxolane, and methylal, and by addition method of 1,3-dioxolane-methylal solution.

In order to elucidate the copolymerization mechanism, the properties of the copolymer have been studied using high resolution NMR spectroscopy, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry, and gel permeation chromatography. These results show that this copolymerization system is characterized by a reaction that proceeds from the surface to the center of the tetraoxane crystals as if it were a core model.

By evacuation of the polymeric system just after polymerization and by neutralization using gaseous ammonia, polymer particles including the residual reactants and impurities can be directly pelletized using a vent-type extruder to obtain the polyoxymethylene pellet with an excellent thermal stability and a well controlled molecular weight. Therefore, in the solid-state copolymerization of tetraoxane, the simple process for polyoxymethylene production has been achieved.

The mechanical properties of the copolymer were also discussed to be found the intermediate between those of Duracon M-90 and Delrin 500 which are already commercial. Further, an attempt has been made to utilize the fibrous polyoxymethylene crystal for reinforcement of a composite material.

Keywords: Tetraoxane, Polyoxymethylene, Solid-State Copolymerization, Iodine, 1,3-Dioxolane, Methylal, NMR Spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry, Gel Permeation Chromatography, Core Model, Thermal Stability, Simple Production Process, Mechanical Property, Fibrous Polyoxymethylene Crystal, Composit Material.

## 目 次

1. 序 論 .....	1
1.1 ポリオキシメチレンの開発研究 .....	1
1.2 固相重合法によるポリオキシメチレンの合成 .....	2
1.3 本研究の目的と本論文の概要 .....	3
2. 重合原料としてのテトラオキサンの精製 .....	6
2.1 緒 言 .....	6
2.2 実験方法 .....	6
2.3 テトラオキサンの純度と生成ポリマーの熱安定性および分子量の関係 .....	8
2.4 テトラオキサンの昇華精製 .....	15
2.5 結 言 .....	21
3. テトラオキサンの固相共重合における 1,3-ジオキソランおよびメチラールの添加 方法の影響 .....	23
3.1 1,3-ジオキソランおよびメチラールの添加方法 .....	23
3.1.1 緒 言 .....	23
3.1.2 実験方法 .....	23
3.1.3 1,3-ジオキソランおよびメチラールの添加方法の影響 .....	25
3.1.4 4回添加重合における重合条件の検討 .....	31
3.1.5 結 言 .....	39
3.2 固相共重合ポリマーの溶解分別 .....	40
3.2.1 緒 言 .....	40
3.2.2 実験方法 .....	40
3.2.3 溶解分別と分別試料の物性 .....	42
3.2.4 1回添加重合での重合挙動 .....	46
3.2.5 結 言 .....	48
3.3 モノマー粒度による重合性の相違 .....	51
3.3.1 緒 言 .....	51
3.3.2 実験方法 .....	51
3.3.3 モノマー粒度分布とポリマー粒度分布 .....	52
3.3.4 粒度別の重合挙動 .....	54
3.3.5 コアモデルによる重合挙動の解析 .....	59
3.3.6 粒度別重合挙動についての考察 .....	65
3.3.7 結 言 .....	66
4. 生成ポリマーの分子量分布と共重合組成 .....	69
4.1 生成ポリマーの分子量分布 .....	69

4.1.1	緒言	69
4.1.2	実験方法	69
4.1.3	分子量分布の重合時間による変化	70
4.1.4	ポリマー粒度と分子量分布の関係	72
4.1.5	4回添加重合におけるメチラール等の添加量とポリマーの分子量分布の関係	76
4.1.6	結言	80
4.2	生成ポリマーの共重合組成および融解挙動	81
4.2.1	緒言	81
4.2.2	実験方法	81
4.2.3	ガスクロマトグラフによる反応した1,3-ジオキソラン量の定量	82
4.2.4	高分解能NMRによるポリマー中のエチレン-オキシド単位の定量	85
4.2.5	生成ポリマーの融解曲線	89
4.2.6	結言	96
5.	固相共重合法によるポリオキシメチレンの製造工程	98
5.1	緒言	98
5.2	実験方法	98
5.3	重合物の劣化と中和	99
5.4	未反応モノマーの除去	103
5.5	固相共重合法における製造工程	105
5.6	結言	105
6.	固相共重合ポリオキシメチレンの機械的性質とポリオキシメチレン結晶繊維を 強化材とした複合材料	108
6.1	ポリマーの機械的性質	108
6.1.1	緒言	108
6.1.2	実験方法	108
6.1.3	ポリマーの機械的性質および熔融特性	109
6.1.4	結言	113
6.2	ポリオキシメチレン結晶繊維を強化材とした複合材料	114
6.2.1	緒言	114
6.2.2	実験方法	114
6.2.3	ポリオキシメチレン結晶繊維の強度	117
6.2.4	下飽和ポリエステル系複合材料	119
6.2.5	ウレタン系複合材料	122
6.2.6	ポリオキシメチレン結晶繊維集合体を強化材とした複合材料	125
6.2.7	結言	130
7.	総括	132
	謝辞	134

## Contents

1.	Introduction .....	1
1.1	Development research of polyoxymethylene .....	1
1.2	Synthesis of polyoxymethylene by solid-state polymerization .....	2
1.3	Purpose of this study and abstract of this paper .....	3
2.	Purification of Tetraoxane Used as Monomer .....	6
2.1	Preface .....	6
2.2	Experimental procedure .....	6
2.3	Relationships between purity of tetraoxane and thermal stability and molecular weight of oxymethylene copolymer .....	8
2.4	Sublimation purification of tetraoxane .....	15
2.5	Summary .....	21
3.	Effects of Addition Method of 1,3-Dioxolane and Methylal in the Solid-State Copolymerization of Tetraoxane .....	23
3.1	Addition method of 1,3-dioxolane and methylal .....	23
3.1.1	Preface .....	23
3.1.2	Experimental procedure .....	23
3.1.3	Effects of addition method of 1,3-dioxolane and methylal .....	25
3.1.4	Discussion about polymerization conditions on 4-Addition Polymerization system .....	31
3.1.5	Summary .....	39
3.2	Fractional dissolution of oxymethylene copolymer .....	40
3.2.1	Preface .....	40
3.2.2	Experimental procedure .....	40
3.2.3	Fractional dissolution and characteristics of copolymer fractionated .....	42
3.2.4	Polymerization behavior on 1-Addition Polymer- ization system .....	46
3.2.5	Summary .....	48
3.3	Polymerization behavior on different grain sizes of monomer .....	51
3.3.1	Preface .....	51
3.3.2	Experimental procedure .....	51
3.3.3	Grain size distributions of monomer and polymer ...	52



3.3.4	Polymerization behavior on different grain size of monomer or polymer .....	54
3.3.5	Analysis of polymerization behavior using core model .....	59
3.3.6	Discussion of polymerization behavior on different grain size .....	65
3.3.7	Summary .....	66
4.	Molecular Weight Distribution and Copolymer Composition of Oxymethylene Copolymer .....	69
4.1	Molecular weight distribution .....	69
4.1.1	Preface .....	69
4.1.2	Experimental procedure .....	69
4.1.3	Changes in molecular weight distribution according to polymerization time .....	70
4.1.4	Relationship between grain size and molecular weight distribution of copolymer .....	72
4.1.5	Relationship between addition amount of methylal and molecular weight distribution on 4-Addition polymerization system .....	76
4.1.6	Summary .....	80
4.2	Copolymer composition and melting behavior .....	81
4.2.1	Preface .....	81
4.2.2	Experimental procedure .....	81
4.2.3	Determination of amount of reacted 1,3-dioxolane using gas chromatograph .....	82
4.2.4	Determination of ethylene oxide unit contents using high resolution NMR .....	85
4.2.5	Melting behavior of oxymethylene copolymer .....	89
4.2.6	Summary .....	96
5.	Manufacturing Process of Oxymethylene Copolymer in Solid-State Polymerization .....	98
5.1	Preface .....	98
5.2	Experimental procedure .....	98
5.3	Degradation and neutralization of polymeric material ..	99
5.4	Removal of monomer unpolymerized .....	103
5.5	Manufacturing process in solid-state polymerization ...	105
5.6	Summary .....	105

6. Mechanical Properties of Oxymethylene Copolymer and Characteristics of Composite Materials Reinforced by Fibrous Polyoxymethylene Crystal .....	108
6.1 Mechanical properties .....	108
6.1.1 Preface .....	108
6.1.2 Experimental procedure .....	108
6.1.3 Mechanical properties and melting behavior .....	109
6.1.4 Summary .....	113
6.2 Composite materials reinforced by fibrous polyoxymethylene crystal .....	114
6.2.1 Preface .....	114
6.2.2 Experimental procedure .....	114
6.2.3 Tensile strength of fibrous polyoxymethylene crystal .....	117
6.2.4 Unsaturated polyester composite materials .....	119
6.2.5 Polyurethane composite materials .....	122
6.2.6 Composite materials reinforced by aggregated fibrous polyoxymethylene crystal .....	125
6.2.7 Summary .....	130
7. Conclusion .....	132
Acknowledgment .....	134

# 1. 序 論

## 1.1 ポリオキシメチレンの開発研究

ポリオキシメチレンは  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  で表わされる通常は平均重合度 1000 以上の分岐のない鎖状高分子である。実用的なオキシメチレン樹脂の平均重合度は 2,500 から 10,000<sup>1)</sup> のものが用いられるが、この樹脂の特徴は良好な機械的強度と剛性、高い耐疲労性、湿度および有機溶剤に対するすぐれた抵抗性、耐衝撃性、変形復元性、潤滑性に優れているなどの性質を示すことにある。このため、金属の代替樹脂として、自動車、電気および通信機、事務機、家電製品、建築金物、さらに文房筆記具やファスナー類<sup>1, 2)</sup> まで種々の製品の部品として利用され、工業材料として極めて重要な位置を占めるに至っている。

我国においては、オキシメチレン樹脂の原料であるホルムアルデヒドを豊富かつ低廉な価格で供給する高い技術水準を有するところから、この樹脂の国産化は早くから着目され 1968 年に開始された。その後、オキシメチレン樹脂はいわゆるエンジニアリング・プラスチックとして優れた性質を認められ、自動車、機械、電気・電子工業の発展に伴ない順調な成長をとげた。我国におけるポリオキシメチレンの総需要は 1979 年で 35,000 トンを超えたものと推定され、1983 年時の需要は 52,000 トンと予想がたてられている<sup>2)</sup>。全世界での生産量は 200,000 トンに達し、今後、日本、米国などで 8 ~ 10 % 前後の生長率が見込まれている<sup>2)</sup>。さらに、近年、ポリオキシメチレンを主とするポリアセタール樹脂は石油を原料としない、いわゆる  $\text{C}_1$  化学によって合成されるホルムアルデヒドを原料とするポリマー<sup>3, 4)</sup> として注目をあつめており、この樹脂の将来性の高いことがうかがわれる。

ホルムアルデヒドの樹脂状重合物に関する研究は、すでに 1859 年ロシアの A. M. Butlerov<sup>5)</sup> のホルムアルデヒド溶液の減圧蒸留によって得られた化合物、即ちパラホルムアルデヒドの熱分解や酸、アルカリへの溶解性等についてなされた。その後、Delépine<sup>6, 7)</sup>、Auerbach<sup>8)</sup> らによりホルムアルデヒドの低重合体であるパラホルムアルデヒド（重合度 6 ~ 100）や  $\alpha$ -ポリオキシメチレン（重合度 100 以上）の研究がなされた。そして、1920 年代には、H. Staudinger<sup>9)</sup> らがホルムアルデヒドの低重合体の研究を発展させて、液状ホルムアルデヒドを三塩化ホウ素およびトリメチルアミンなどの触媒で重合を行い、得られたものが重合度の高い巨大分子であることを認めた。特に、無水のホルムアルデヒドを  $-80^\circ\text{C}$  附近の低温で重合させたものは重合度が 5000 以上の高分子であり、可撓性のあるフィルムや長繊維にし得ることを認めたが、同時に熱的には不安定であり実用に適さないと結論した<sup>10)</sup>。これは重合によって得られたものはポリオキシメチレングリコールであり、大気中に放置すると徐々に、また加熱により急速に分解する。この分解は分子主鎖末端からジッパー式に解重合を起すため<sup>11)</sup> と考えられている。

ポリオキシメチレンの優れた物性、特にその強靱さや耐溶剤性に着目した米国のデュボン社は、1948 年にあえてこのポリマーの実用化の可能性についての基礎研究に着手し、ついで工業化のための研究を進めた。この結果、熱的に安定な、しかも優れた機械的物性を示すポリオキシメチレ

ンの開発に成功し、<sup>12)</sup> 1960年にこの樹脂の市販を開始した。これを契機として、ホルムアルデヒドドやこの環状3量体であるトリオキサンなどの重合、共重合の基礎研究および開発研究が盛大となり多数の研究が行われた。<sup>13)</sup>

現在、工業的なポリオキシメチレンの製造方法は大きく分けて2つの方法がある。1つは高度に精製された無水のホルムアルデヒドを気相および溶液中でアニオン系触媒によって重合し、得られたポリマーの分子両末端の水酸基を無水酢酸等でエステル化（ジアセチル化）し熱安定性の高い末端安定化オキシメチレンホモポリマー<sup>12)</sup>を得る方法である。重合はアニオン機構<sup>1)</sup>で進むため、水による連鎖移動が起こり、高重合体を得るにはモノマーを十分に脱水する必要がある。他の方法はホルムアルデヒドの環状3量体であるトリオキサンとエチレンオキシド、1,3-ジオキサラン等をカチオン系触媒により溶液中で共重合させポリマー鎖中にエチレンオキシド単体を導入する方法である。この単位の導入によりポリマーの解重合を阻止し、熱安定性の高いオキシメチレンコポリマーを得る方法<sup>14)</sup>である。

以上の溶液重合法によるポリオキシメチレンの合成法の他に、この樹脂の有用性と将来性に着目し多くの新しい合成法が研究<sup>1,13)</sup>された。その中で最も注目をあつめたものにトリオキサンなどの環状エーテル類の固相重合があった。

## 1.2 固相重合法によるポリオキシメチレンの合成

1961年にK. Hayashi<sup>15,16)</sup>らによって行われたトリオキサンなどを含む環状エーテル類の放射線固相重合は基礎研究の面からも、また、開発研究の面からも大いに注目をあびた。トリオキサン $(\text{CH}_2\text{O})_3$ 、テトラオキサン $(\text{CH}_2\text{O})_4$ <sup>17)</sup>、ペンタオキサン $(\text{CH}_2\text{O})_5$ <sup>18)</sup>等が $\gamma$ 線、電子線などの電離性放射線によって固相重合し、ポリオキシメチレンが高収率（80～100%）<sup>19,20)</sup>で得られた。固相重合物のX線回折による研究から、重合はモノマー結晶軸にそって進行し、ポリマー鎖が伸び切った高度に結晶化したポリマーを与えることが分かった。<sup>21,22)</sup>この放射線による固相重合については種々のモノマーについて多くの基礎研究がなされたが、この方法を工業的なポリマー製造に用いようという試みはほとんどなされなかった。これは大量の放射線源や大型の加速器が少なかったことと、これらが高価でありポリマーの合成手段としては経済性に欠けると考えられたためであろう。1964年から、この固相重合を利用したポリオキシメチレンの製造法の大規模な試験が日本原子力研究所高崎研究所で行われた。<sup>23)</sup> $1 \times 10^6$  radの電子線を照射したトリオキサンを後効果重合することにより、70%の収率、平均重合度11,800のポリオキシメチレンを得た。しかし、得られたポリマーはホモポリマーであり、熱安定性の高いポリマーとするには上述した末端基処理を必要とした。重合後ポリマーを溶媒にとかして末端基処理することは固相重合によるポリマー製造法の特長を著しく損うものであった。そこで、トリオキサンと1,3-ジオキサランなどとの固相共重合によるポリオキシメチレンの合成も試みられたが、高収率で、しかも熱安定性の良好なポリマーは得られなかった。<sup>24)</sup>

放射線法とは同時に、S. Okamura<sup>25,26,27)</sup>らによる開始剤を用いたトリオキサンの固相重合が研究された。トリオキサン結晶に三弗化ホウ素、塩化スズ、ヨウ素などを気体状で接触させたり、 $n$ -ヘキサンなどに懸濁させたトリオキサンに三弗化ホウ素エーテラートを接触させて重合を開

始させた。重合により、放射線法と同様な結晶軸の配向したポリマーが得られた。しかし、重合時間を長くして高収率でポリマーを得ようとする、ポリマーの重合度は著しく低下することが認められた。これは重合が進むにしたがって、開始剤等によるポリマーの分解反応も起こっていることを示している。また、A. A. Berlin<sup>29, 30)</sup>らはトリオキサンの結晶生成時にヨウ素を混入させ固相重合を行ったが、得られたポリマーの重合度も収率も低いものであった。これらの研究結果に認められるように、開始剤を用いる固相重合は開始剤がモノマー結晶内に拡散していかなければならないことから一般に重合収率が低く、さらに、モノマー結晶欠陥による重合反応の停止、開始剤や不純物等による生成ポリマーの劣化のため高重合度のポリマーが得られないことから、単なる基礎的な研究対象と見なされていた。これに対し、M. Sakamoto<sup>31)</sup>らは新たに固相のテトラオキサンに開始剤としてヨウ素、共重合モノマーとして1,3 ジオキソラン、連鎖移動剤としてメチラルを気体および液体状態で添加し、固相共重合させることにより、きわめて熱安定性の高いポリオキシメチレンを高収率で得る方法を見出した。この重合法は固相という分子運動がきわめて制限された状態における開始剤による共重合という反応の特異さとともに、重合方法が非常に簡単であることが注目された。

### 1.3 本研究の目的と本論文の概要

本研究の目的はテトラオキサンモノマーの精製、固相共重合法について新たな手法を開発し、この方法で得られたポリオキシメチレンの諸物性を在来法によるポリオキシメチレンと比較検討することにある。すでに述べたように、固相重合は1960年代から急速に発展した分野である。基礎的な研究である反応機構や、モノマー結晶とポリマー結晶の関係、活性種の状態などの非常に興味深い分野には多くの研究がなされているが、固相重合法によって実用的なポリオキシメチレンを製造するという開発研究はほとんどなされていない。

本研究ではヨウ素を開始剤とし、メチラルを連鎖移動剤、1,3-ジオキソランを共重合モノマーとしたテトラオキサンの固相共重合法によるポリオキシメチレンの合成という、きわめて特異な反応系を詳細に研究し、これを実用的なポリオキシメチレンの製造に利用することを試みた。本固相重合法は粉粒体を取扱わねばならない点で現在の高分子工業での通常の重合法とかなり異なるが、モノマー精製から重合、そしてペレット化まで一切溶媒を使用せず、装置を非常に小型化できるという大きな特長を有する。また、きわめて熱安定性の高い、任意の重合度のポリマーが高収率で得られるので、重合後ただちにペレット化することができるなど製造工程が非常に簡単で短いなどの利点を有する。これらのことから、ポリオキシメチレンの製造法として、利点の多い興味深い方法である。しかしながら、現在ではテトラオキサンモノマーの経済性も含めた工業的製造法が確立しておらず、本固相共重合法は実用化されるに到っていない。将来、C<sub>1</sub>化学の進展<sup>3, 4)</sup>などによりホルムアルデヒドや環状ホルマール化合物などの研究が発展し、テトラオキサンの安価な工業的製造法が見い出された時には、本固相共重合法は再び注目されることは疑いを入れない。

本論文では、第2章に高重合度のポリマーを得るために欠くことのできないモノマーの精製方法を検討した結果を述べた。テトラオキサンの特徴を生かした昇華精製法によって高純度のモノ

マーを大量に得ることができた。第3章では精製したテトラオキサンを用いて固相共重合を行い、1,3-ジオキソラン、メチラルの添加方法、添加量の影響を明らかにした。また、モノマー粒度による重合挙動の違いから、重合は粒子表面からヨウ素や1,3-ジオキソラン、メチラルの拡散に従って進行し、いわゆる“コアモデル”によって重合反応を説明できることを明らかにした。第4章では1,3-ジオキソラン、メチラルの添加方法と核磁気共鳴法による生成ポリマーの共重合組成、示差熱分析によるポリマーの融解挙動、およびゲル透過クロマトグラフによるポリマーの分子量分布との関係を明らかにした。これらにより、生成ポリマーの物性が明らかとなった。第5章では現在行われている溶液重合法と本固相共重合法とのポリマー製造工程を比較し、本法は溶媒を一切使用せず、工程もきわめて短縮化されることを明らかにした。第6章は本方法で得られたポリオキシメチレンの機械的性質をすでに市販されているポリオキシメチレンと比較した。固相共重合ポリマーは在来法である溶液重合法で得られたオキシメチレンホモポリマーとコポリマーの中間の物性を示し、十分に実用に耐えうる機械的物性値を示した。固相重合法で得られるポリマーは結晶軸の揃ったExtend crystalで軸方向の強度は非常に大きい<sup>32)</sup>。この特徴を生かす一つの方法として固相重合ポリオキシメチレンを複合材の強化材として利用することを試みた。ポリオキシメチレンとの接着性が良いマトリックス材を選ぶか、または、ポリオキシメチレンの表面を接着剤で処理したのち複合材とすると強度の大きい複合材が得られることが明らかとなった。

## 文 献

- 1) 例えば、松島哲也著「ポリアセタール樹脂」プラスチック材料講座13, 日刊工業新聞社 (昭和45年)
- 2) 松島哲也, プラスチックス, 31, 3, 67 (1980)
- 3) D. Davies, CdEN, 1978, March 6, P.27
- 4) 曾我和雄, 化学と工業, 34, 7, 63 (1981)
- 5) A.M. Bulterov, Ann., 111, 245 (1859)
- 6) M. Delépine, Compt. rend., 124, 1528 (1897)
- 7) M. Delépine, Ann. Chim. Phys. (7), 15, 530 (1898)
- 8) F. Auerbach, and H. Barschall, "Studien über Formaldehyde-Die Festen Polymeren des Formaldehydes", Berlin, Julius Springer (1907)
- 9) H. Staudinger, R. Signer, H. Johner, M. Lüthy, W. Kern, D. Russidis and O. Schweitzer, Ann., 474, 145 (1929)
- 10) H. Staudinger, "Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen", Berlin, Julius Springer (1932)
- 11) W. Kern, and H. Cherdron, Makromol. Chem., 40, 101 (1960)
- 12) U.S.P. 2,768,994 ; U.S.P. 2,998,409 (Du Pont)
- 13) 例えば、藤田正雄著「ポリエーテル」プラスチック材料講座18, 日刊工業新聞社 (昭和36年)

- 14) U.S.P. 3,027,352 ; U.S.P. 2,951,059 (Celanese)
- 15) K. Hayashi, S. Okamura, Makromol. Chem., 47, 230 (1961)
- 16) S. Okamura, K. Hayashi, Y. Kitanishi, J. Polym. Sci., 58, 925 (1962)
- 17) K. Hayashi, H. Ochi, M. Nishii, Y. Miyake, S. Okamura, J. Polym. Sci., B1, 427 (1963)
- 18) M. Nishii, S. Okamura, J. Polym. Sci., B7, 891 (1969)
- 19) C. Cannavo, J. Deschamps, C. Sella, C.R. Acad. Sci., Paris, C266, 777 (1968)
- 20) K. Hayashi, H. Ochi, S. Okamura, J. Polym. Sci., A2, 2929 (1964)
- 21) Y. Chatani, T. Uchida, H. Tadokoro, K. Hayashi, M. Nishii, S. Okamura, J. Macromol. Sci. Phys., B2, 567 (1968)
- 22) Y. Chatani, K. Kitanishi, H. Tadokoro, T. Yamauchi, Y. Miyake, J. Macromol. Sci. Phys., B4, 61 (1970)
- 23) 伊藤, 石垣, 西村, 態倉, 鈴木, 大久保, 森下, 渡辺, 森田, 中瀬, 他 「トリオキサンの放射線固相重合に関する開発研究」 日本原子力研究所未公開資料 (1979)
- 24) I. Ishigaki, A. Ito, K. Hayashi, J. Polym. Sci., A-1, 10, 751 (1972)
- 25) S. Okamura, T. Higashimura, K. Takeda, Makromol. Chem., 51, 217 (1962)
- 26) S. Okamura, E. Kobayashi, M. Takeda, K. Tomikawa, T. Higashimura, J. Polym. Sci., Part C, 4, 827 (1963)
- 27) S. Okamura, E. Kobayashi, T. Higashimura, Makromol. Chem., 88, 1 (1965)
- 28) S.E. Jamison, H.D. Noether, Polym. Letters, 1, 51 (1963)
- 29) A.A. Berlin, L.I. Kuzub, N.S. Yenikolopyan, Vysokomol. Soyed., 8, 7, 1200 (1966)
- 30) A.A. Berlin, L.I. Kuzub, M.A. Markevich, N.S. Yenikolopyan, *ibid*, 8, 7, 1204 (1966)
- 31) 日本特許公報, 昭和 47-18858
- 32) A.I. Slutsker, A.E. Gromov, V.S. Pshezhetskii, Soviet Physics-Solid State, 6(2), 362 (1964)

## 2. 重合原料としてのテトラオキサンの精製

### 2.1 緒言

テトラオキサンの固相重合はカチオン機構で進行するので、アルコール、ケトン、酸などの不純物により移動や停止反応が起こり<sup>1)</sup>、低分子量でヘミアセタール末端 ( $\sim\text{CH}_2\text{OH}$ ) をもつ熱安定性の低いポリマー<sup>2)</sup>が生成する。従って、テトラオキサンの固相共重合により高分子量で熱安定性の良好なポリオキシメチレンを得るためには、モノマーであるテトラオキサンを十分に精製する必要がある。精製をおこなうには、まず、モノマーの純度がどの程度あれば実用に供しうるような高分子量で熱安定性の高いポリオキシメチレンが得られるかを知る必要がある。そこで、高度に精製した純度の高いテトラオキサンに意識的に不純物を添加して重合を行い、この結果からこのモノマーの純度を決定した。

テトラオキサンの精製法として、蒸留、再結晶、昇華の3方法がある。蒸留法は高温での真空蒸留になるためテトラオキサンの熱重合、あるいはトリオキサンなどへの分解が起こると予想され、再結晶は微量の残存溶媒がテトラオキサンの重合性、生成ポリマーの分子量や熱安定性に影響を与えることが考えられる。そこで、一般に大型装置による昇華精製の例<sup>3)</sup>はきわめて少ないが、本論文では高純度のテトラオキサンが得られることを考慮して、昇華精製法を検討した。そして、実験室規模の昇華実験をもとに、テトラオキサン 20 kg/回の昇華装置を作成した。本章以降の固相共重合実験には、すべてこの装置により精製したモノマーを使用した。

### 2.2 実験方法

#### (1) 試薬

テトラオキサン ( $(\text{CH}_2\text{O})_4$ ) は三井東圧(株)より入手した。これはメタノールによる再結晶で最終的な精製が行われている。<sup>4)</sup> 1,3-ジオキソラン ( $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} \end{array}$ )、およびメチラール

( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ) は東京化成(株)の市販品を常法にしたがい蒸留精製して用いた。ヨウ素(和光純薬(株)) は市販の特級品をそのまま用いた。

#### (2) テトラオキサン中の不純物の定量分析

##### (a) ベンゼンまたはメタノールの定量<sup>5)</sup>

テトラオキサン 1 g を秤量して共栓付三角フラスコ (30 ml) にとり、これにトルエン 10 ml を加えて溶かした。この溶液をガスクロマトグラフにかけてベンゼンまたはメタノールのピーク面積を求め、それぞれの検量線からこれらの濃度を求めた。ガスクロマトグラフは日立(株)製 K-23 型 (カラム; 3 mm  $\phi$   $\times$  3 m), 固定相液体はポリエチレングリコール-6000, 300 wt%, 担体はセライト 545 (粒度 80 ~ 100 メッシュ), キャリアガスはヘリウムを用いた。



カラム温度は 90 °C で測定した。

(b) 水分の定量<sup>6)</sup>

カールフィッシャー法により測定した。テトラオキサン 1 g を標準水-メタノール 10 ml に溶かし、充分攪拌しながらカールフィッシャー試薬を滴下し終点を電気伝導法によって検出した。滴下量からテトラオキサン中の水分量を求めた。装置は京都電子製、MK-S 型カールフィッシャー水分測定装置を用い、カールフィッシャー試薬 SS 「ミツビシ」、力価 1.0 ~ 3.0 mg/ml, 標準水-メタノール液、力価 2.0 mg/ml を用いた。

(c) オリゴマーの定量<sup>7)</sup>

テトラオキサン 1 g をトルエン 10 ml に溶かし、この溶液に対する光の透過率を光電分光光度計により波長 660 m $\mu$  に対して測定した。この値を残存オリゴマー濃度の目安とした。装置は島津製、QV-50 型光電分光光度計を用いた。

(d) ホルムアルデヒドの定量<sup>6)</sup>

フェニルヒドラジン塩酸塩-フェリシアン化カリウム比色分析法を用い、テトラオキサン中のホルムアルデヒド量を定量した。装置は島津製、QV-50 型光電分光光度計を用いた。

(e) 蟻酸の定量<sup>6)</sup>

テトラオキサン中の蟻酸を中和滴定法により定量した。

(3) テトラオキサンの固相共重合

坂本ら<sup>8)</sup>により不純物が重合に大きな影響を与えることが見い出されている。そこで、逆に、これを利用して重合収率、および、生成ポリマーの熱安定性度、分子量の値から、テトラオキサン中の重合等に影響をおよぼす不純物の有無を調べることができる。

(a) 固相共重合法

重合試験の対象とするテトラオキサンを乳鉢にて微粉末に潰し、その 1 g をガラスアンプル (内径 10 mm) に採った。これに 1,3-ジオキソラン 4 vol/wt % (Volume (ml)/weight (g) %)<sup>\*1)</sup> をマイクロシリンジで添加し、さらに、ヨウ素 30 ppm をメチラール 0.1 vol/wt % 量に溶かした液をマイクロシリンジで添加した。アンプルに吸湿防止のシリカゲル充填カラムを接続し、アンプルの試料納入部分をドライアイス-メタノールにて冷却しながら、酸素バーナー炎にて手早くアンプルを熔封した。熔封アンプルを十分振盪してテトラオキサンと添加剤を混ぜあわせ、さらに、添加剤の拡散が十分行きわたるように最低 5 時間室温暗所に放置した。重合は 105 °C に設定された油浴中で 1 時間行った。重合後、アンプルより取出した重合物をよく碎き、アセトンにて十分に洗浄を行った。減圧乾燥後、重合物の重合収率および熱安定性度、溶液粘度 (分子量) を測定した。なお、重合収率は反応混合物中のポリマー含有量を重量法で求め、処理した反応混合物に対するパーセントで表示した。

(b) 熱安定性度 ( $R_{222}^{60}$  値)<sup>6)</sup>

アルミニウム製皿に約 100 mg のポリマーを取り、222 °C の窒素気流中におき 60 分後の残

※ 1) 通常%は無次元数であるが、本論文ではテトラオキサン固体に液体の 1,3-ジオキソランやメチラールを添加するので、実験の便宜上 (vol/wt) % を使用した。従って、各 (vol/wt) % に 1,3-ジオキソランの比重、 $d_4^{20} = 1.06$  およびメチラールの比重、 $d_4^{20} = 0.87$  をかけると各々通常用いられる wt-% になる。

量を計った。最初のポリマー量に対する残留率をパーセント表示して熱安定性(度),  $R_{22}^{60}$  値とした。装置は浜田電気製作所製 JAAE-300 型熱安定度測定装置を用いた。

(c) 固有粘度 ( $[\eta]$ )<sup>6),9)</sup>

細かく粉碎したポリマーを 2% の  $\alpha$ -ピネンを含むパラクロルフェノール溶媒中 115 °C で 15 分間加熱し, さらに 70 °C で 30 分間放置し, ポリマーを十分に溶媒に溶かした。この後, 60 °C で各ポリマー濃度の溶液の粘度を測定し, ポリマー濃度零に外挿した固有粘度  $[\eta]$  を求めた。固有粘度  $[\eta]$  とポリオキシメチレンの数平均分子量  $M_n$  との間には以下のような関係式が提案されている。<sup>9)</sup>

$$[\eta] = 5.43 \times 10^{-4} \overline{M}_n^{0.66}$$

本報での生成ポリマーの粘度平均分子量<sup>※2)</sup> ( $\overline{M}_v$ ) はこの関係式より求めた。

### 2.3 テトラオキサンの純度と生成ポリマーの熱安定性および分子量の関係

表 2.1 に未精製のテトラオキサンと昇華精製 (2.4(b)) したテトラオキサン中の不純物含量, およびこれらのモノマーを用いて重合を行った時の重合収率, 生成ポリマーの熱安定性度, 固有粘度, 分子量の値を示す。未精製テトラオキサン中には精製のための再結晶溶媒であるメタノール, テトラオキサン製造過程に生成されるトリオキサンおよびオリゴマー, さらに水分, ホルムアル

表 2.1 テトラオキサン中の不純物量と重合試験結果

	テトラオキサン中の不純物とその量 (p. p. m)	重合収率 <sup>a)</sup> (%)	生成ポリマー						
			$R_{22}^{60}$ 値 (%)	$[\eta]$ 値 (dl/g)	$\overline{M}_v$				
未精製 テトラオキサン	メタノール (2720, 2800)	83.7	80.9	0.7	$5.2 \times 10^4$				
	水分 (560, 520)								
	トリオキサン (70)					78.9	0.5	$3.1 \times 10^4$	
	ホルムアルデヒド (17.2)					86.4	80.6	0.5	$3.1 \times 10^4$
	蟻酸 (0)								
オリゴマー (透過率 98%)									
昇華 <sup>b)</sup> テトラオキサン	水分 (112, 110)	90.9	98.1	2.4	$3.3 \times 10^5$				
	ホルムアルデヒド (12.8, 13.4)	90.0	98.1	2.4	$3.3 \times 10^5$				
	蟻酸 (0)	92.1	96.9	2.4	$3.3 \times 10^5$				
	オリゴマー (透過率, 100%)								

a) 重合条件: ヨウ素, 30 p. p. m; 1,3-ジオキソラン, 4.0%; メチラール, 0.1%; 重合温度 105 °C; 重合時間 60 分

b) 昇華温度, 85 °C

※2) ここに示した関係式によって, 試料ポリマーの数平均分子量 ( $M_n$ ) を求めることができるのは, 各試料の分子量分布が関係式を求めた際の試料の分子量分布と同一である場合に限る。このような確認ができなかったため, この関係式から求めた  $M_n$  を本報では粘度平均分子量とした。

ルデヒド等が存在した。このうち、特にメタノール（3000 ppm 程度）と水分（500 ppm 程度）が多く含まれていた。トリオキサンやテトラオキサンの固相重合において、水やメタノールは重合の停止反応や連鎖移動反応を起こし、重合収率および生成ポリマーの分子量を低下させ、さらに、ポリマーに熱に対して不安定な  $-OH$  末端を生ぜしめる。<sup>10)</sup> 表から、未精製テトラオキサンを重合して得られたポリマーの分子量  $\bar{M}_v$  は  $3.1 \times 10^4 \sim 5.2 \times 10^4$ 、熱安定性  $R_{22}^{60}$  値は 78.9 ~ 80.9 % と低い値を示した。これに対して、昇華精製したテトラオキサンはメタノールが検出されず、水分も 110 ppm 程度と未精製のものに比べ約 1/5 であった。このため、これを重合して得られたポリマーの分子量  $\bar{M}_v$  は  $3.3 \times 10^5$ 、熱安定性  $R_{22}^{60}$  値は 96.9 ~ 98.1 % と高い値を示した。以上のことから、分子量、熱安定性ともに高いポリオキシメチレンを得るにはテトラオキサンを十分に精製する必要のあることが分かった。なお、蟻酸などの酸性物質はごく微量でもテトラオキサンの重合を開始させ、熱安定性の低い、低分子量のポリマーを生成させることが知られている。<sup>10)</sup> しかしながら、ここでは未精製、精製テトラオキサンともに蟻酸など酸性物質は検出されなかった。

表 2.1 のモノマー中の不純物分析の結果から、未精製テトラオキサン中には主にメタノール、水、トリオキサン、および、オリゴマーが不純物として混入していることが分かった。そこで、これらの不純物の許容限界濃度、すなわち、モノマーの重合や生成ポリマーの物性値に影響を与えない不純物濃度を知る必要がある。そこで、これらの不純物を意識的に添加したベンゼン溶液からテトラオキサンを再結晶させ、微量の不純物をテトラオキサン結晶中に均一に混入させた。このように調製したモノマーを用いて重合試験を行い、不純物の影響を定量的に明らかにすることを試みた。ここでは、特にメタノール、トリオキサン、オリゴマーについて考察した。この実験結果を表 2.2 に、これを図示したものを図 2.1 ~ 図 2.6 に示す。

(a) メタノールの影響；メタノールを含んだベンゼン溶媒から再結晶させたテトラオキサンは溶媒中のメタノール量が増すにつれて増加した。この他に結晶中には約 1300 ~ 2200 ppm のベンゼンと約 300 ~ 800 ppm の水分が含まれているが、これらの重合に対する影響を無視しメタノールの効果だけを考慮した。テトラオキサン結晶中のメタノール濃度が 0 ~ 490 ppm の範囲の試料について、メタノール濃度と重合収率の関係を示す図 2.1 から重合収率はメタノール濃度の増加にともなって増大し 200 ppm 以上では一定の値となった。即ち、微量のメタノール存在下で重合収率の増加が認められた。このような効果はメタノールのような極性を有する溶媒が微量存在する部分からテトラオキサンの重合開始反応が起こりやすいこと、<sup>11), 12)</sup> また、メタノールの存在によるテトラオキサン結晶のゆるみ、<sup>8)</sup> 分子運動性の増大に起因するものと考えられる。

図 2.2 のテトラオキサン結晶中のメタノール濃度と生成ポリマーの  $R_{22}^{60}$  値、 $[\eta]$  との関係から、メタノール濃度が約 50 ppm から  $R_{22}^{60}$  値は徐々に低下し 200 ppm 以上になると急激に低下した。また、ポリマーの  $[\eta]$  は結晶中のメタノール濃度が増すにつれて徐々に低下し、250 ppm 以上になるとポリマーとして実用的な物性値を示す限界値<sup>13)</sup>である  $[\eta] = 1$  以下になった。ポリオキシメチレンの熱安定性  $R_{22}^{60}$  値は高ければ高いほど良いが、後の章（第 5 章）で示すように 98 % 以上あれば成型加工時の処理や特殊な安定剤により実用可能なポリマーとすることができる、また、ポリマーの固有粘度  $[\eta]$  は射出成形用で 1.3 ~ 1.5<sup>13)</sup> である。従って、望ましい熱安定性や固有粘度を得るためには、メタノール 50 ppm 以下であることが必要である。この

表 2.2 再結晶テトラオキサン中の添加物濃度と重合試験結果

a) 再結晶溶媒 中の 添加 濃度	c) ベンゼン (p.p.m)	d) 水分 (p.p.m)	メタノール (p.p.m)	トリオキサン (p.p.m)	オリゴマー (透過率%)	重合収率 (%)		R <sub>222</sub> <sup>60</sup> (%)		[η] (dl/g)
メタノール (容量百分率%) *e)										
0	1410	361	—			68.2	67.7	96.0	96.2	1.5
1	2070	291	—			65.8	69.3	95.9	95.9	1.5
2	1410	353	—			66.9	66.6	95.1	95.3	1.4
3	1370	358				62.5	64.7	95.4	95.5	1.3
4	1320	400	6.3			64.7	64.1	95.4	95.3	1.3
5	1320	310	18.2			59.5	60.3	94.6	94.7	1.2
10	1320	560	50.5			79.1	77.6	94.6	94.8	1.5
20	2200	780	182			84.9	80.2	91.5	90.5	1.3
30	1320	600	284			85.2	85.0	90.6	90.4	1.1
50	395	770	490			83.9	77.7	68.6	72.8	0.5
トリオキサン (重量百分率) *e)										
0.05	1600	657		—		75.6	79.4	95.6	95.5	1.5
0.1	1630	336		75		73.1	72.4	96.3	96.2	1.6
0.5	3080	1090		147		66.7	69.5	96.5	96.2	1.5
1	1580	710		385		68.2	72.2	94.5	95.5	1.4
2	1940	406		490		73.1	77.3	95.1	95.0	1.6
3	1670	1400		770		69.6	73.0	93.3	93.2	1.4
5	2200	512		1400		83.9	77.2	90.5	89.7	1.1
オリゴマー (重量百分率%) *e)										
0	1580	308			—	77.8	72.8	94.2	94.1	1.4
0.05 f)	3340	350			97	73.8	72.4	95.3	95.5	1.6
0.1 f)	4040	670			94	74.7	76.1	94.9	95.1	2.1
0.3 f)	2380	336			93	75.4	78.2	95.6	95.7	1.5
0.05 g)	1850	840			96	69.6	79.3	95.7	96.2	1.9
0.1 g)	1410	308			95	76.0	77.8	95.9	95.9	1.7
0.3 g)	2200	530			90	77.0	83.4	95.3	95.8	1.5

a) テトラオキサン中の溶媒，水分および，添加物濃度。

b) 再結晶溶媒としてベンゼンを用いた。

c) 再結晶溶媒が混入した。 d) ベンゼン中の水分が混入した。

e) ベンゼンに対する百分率。

f)  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_3$  g)  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{CH}_3$

\* f, g についてはオリゴマーの一例として，これらを選んだ。

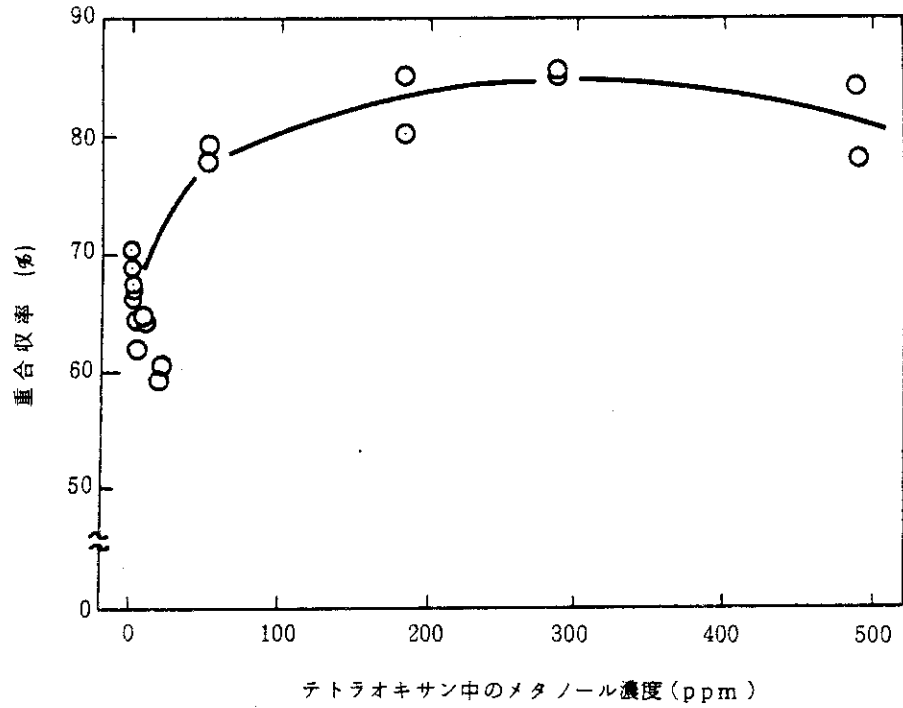


図 2.1 ベンゼン-メタノール混合溶液からの再結晶テトラオキサンの重合収率

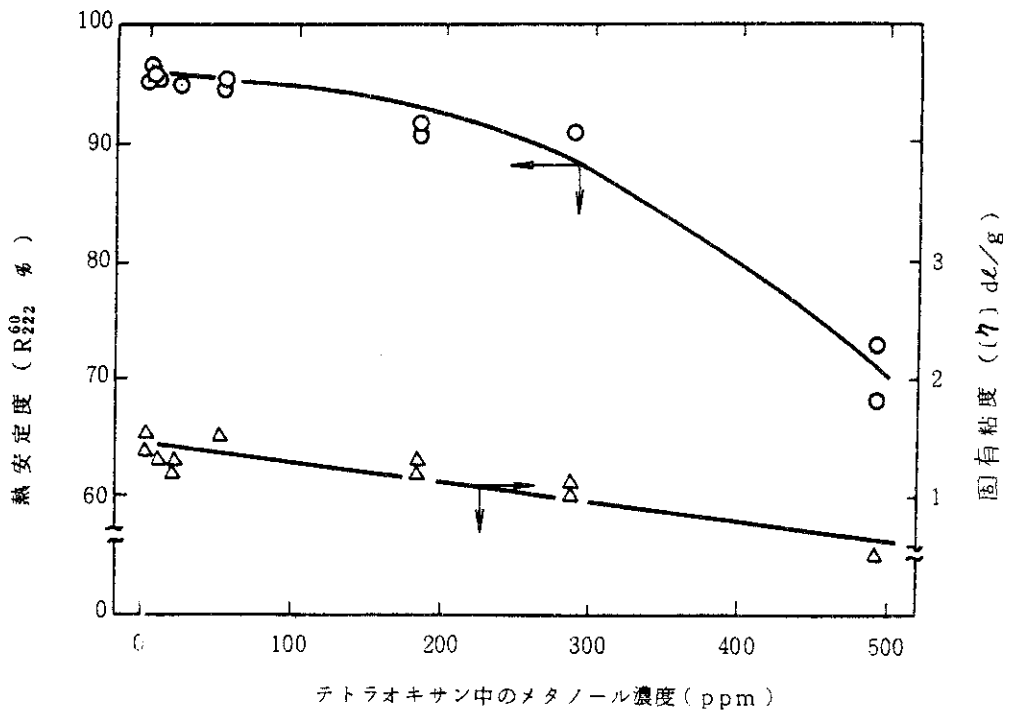


図 2.2 再結晶テトラオキサン (ベンゼン-メタノール混合溶液) からの生成ポリマーの熱安定性と固有粘度

生成ポリマーの熱安定性や固有粘度の低下は重合反応に対するメタノールの連鎖移動反応または停止反応に起因する不安定末端（-OH末端）を有するポリマーの増加，低分子量ポリマーの増大によるものと考えられる。

(b) トリオキサンの影響；トリオキサンとテトラオキサンの分子形態や結晶形態が似ているため，表 2.2 に見られるように，ベンゼン溶媒中に少量のトリオキサンを混入させただけでテトラオキサン結晶中に容易にトリオキサンが不純物として混入した。図 2.3 のトリオキサン濃度と重合収率の関係，図 2.4 のトリオキサン濃度と生成ポリマーの  $R_{22}^{60}$  値， $[\eta]$  との関係から，重合収率はトリオキサン濃度が 1400 ppm でも影響されず， $R_{22}^{60}$  値は 400 ppm， $[\eta]$  は 800 ppm からわずかに値が低下し始めるのみであった。これらのことから，不純物としてのトリオキサンの影響はメタノールに比べて非常に小さい。このことは，トリオキサンそれ自身重合性があり，また，トリオキサンはメタノールのような強いカチオン重合停止，ないし連鎖移動反応を起さないためであろう。

以上のことから，テトラオキサン結晶中の不純物としてのトリオキサン許容量は，400 ppm 以下であれば重合や生成ポリマーの物性に影響ないと結論された。

(c) ホルムアルデヒドのオリゴマーの影響；オリゴマーの例として， $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_3$ ， $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{CH}_3$  を選んだ。図 2.5 にテトラオキサン結晶中のオリゴマー濃度と重合収率，図 2.6 に同じく  $R_{22}^{60}$  値，および  $[\eta]$  との関係を示す。光の透過率と含有オリゴマー量との定量的関係はオリゴマーの分子量などに依存するため明らかになっていないが，オリゴマー濃度が波長 660 m $\mu$  での光の透過率が少なくとも 90% までは混入していても重合収率，生成ポリマーの  $R_{22}^{60}$  値，および  $[\eta]$  に影響を与えない。

(d) 水分の影響；メタノールと同様にカチオン重合の停止，連鎖移動反応を引きおこすので，不純物としての水分は少いほど良いと考えられる。しかし，大量の溶媒からの再結晶では溶媒中の水分がテトラオキサン中に混入している。事実，表 2.2 の実験においても 300 ppm~1400 ppm 程度の水分がすでに混入しており，水分の影響について定量的実験はできなかった。不純物としての水分の許容量はメタノールとほぼ同様の値 50 ~ 100 ppm 以下と考えられる。

以上の結果から，固相共重合によって実用的なポリオキシメチレンを得ることのできるテトラオキサンの不純物の規格を表 2.3 に示す。この規格に相当するモノマーを使用した場合，高

表 2.3 重合用テトラオキサンとしての不純物許容濃度<sup>a)</sup>

不純物	許容濃度
メタノール	50 p.p.m 以下
水分	100 p.p.m 以下
トリオキサン	400 p.p.m 以下
オリゴマー	透過率 90% 以上 <sup>b)</sup>
蟻酸 <sup>c)</sup> その他の酸性物質	0

a) ここでは特に，入手物（三井東圧（株））に含まれていた不純物に重点を置いた。

b) トルエン溶液中での 660 m $\mu$  の光の透過率。

c) 中和滴定法による検出限界以下。

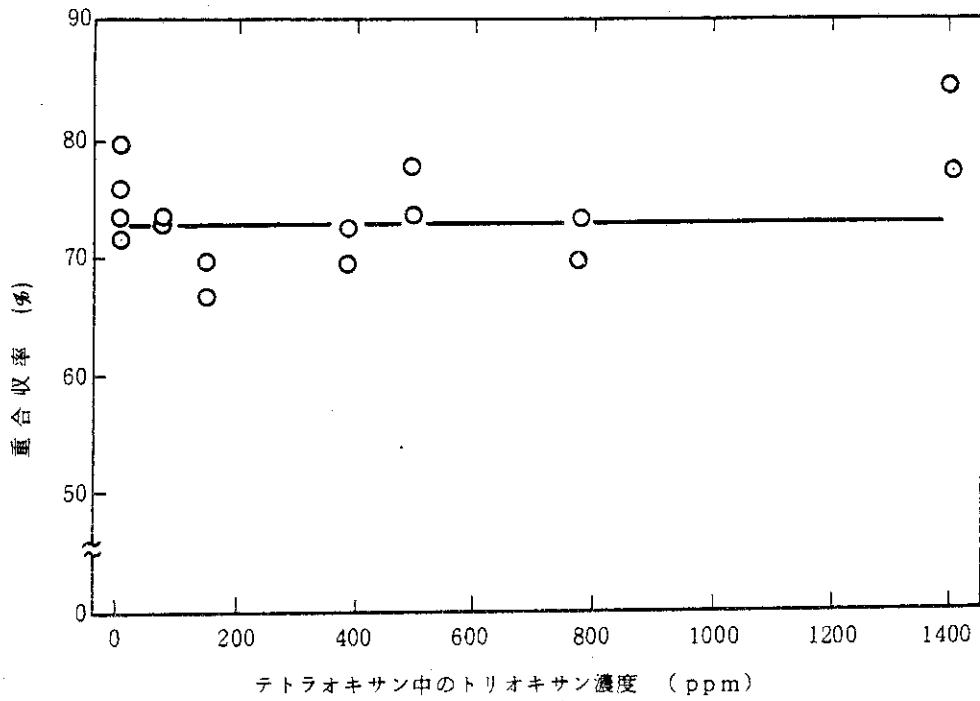


図 2.3 ベンゼン-トリオキサン混合溶液からの再結晶テトラオキサンの重合収率

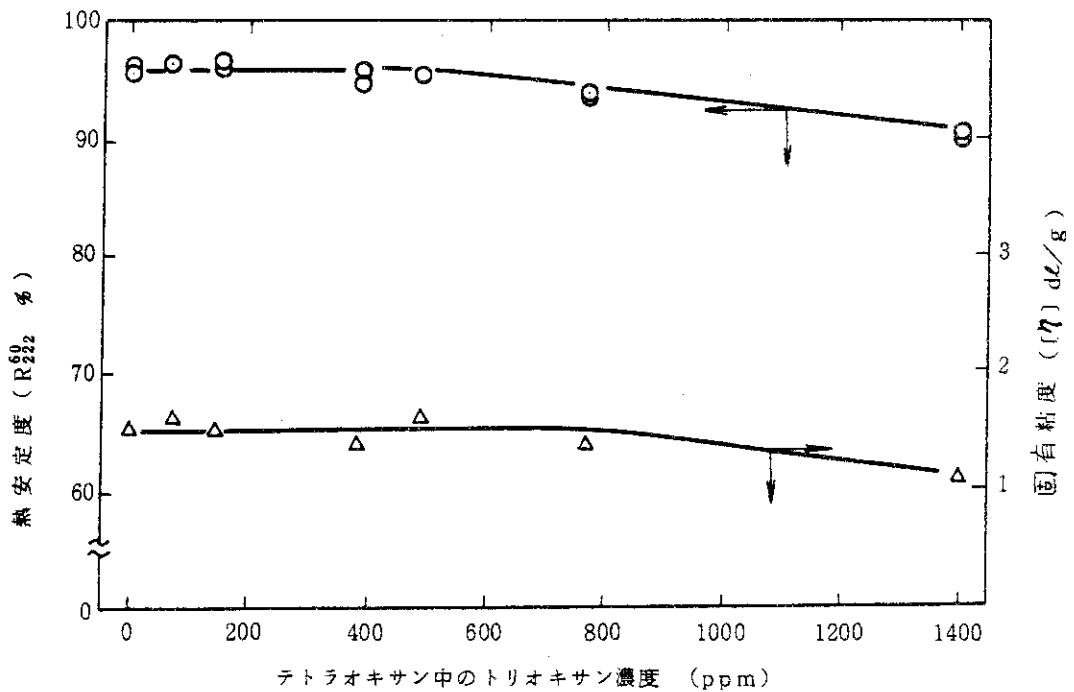


図 2.4 再結晶テトラオキサン (ベンゼン-トリオキサン混合溶液) からの生成ポリマーの熱安定性と固有粘度

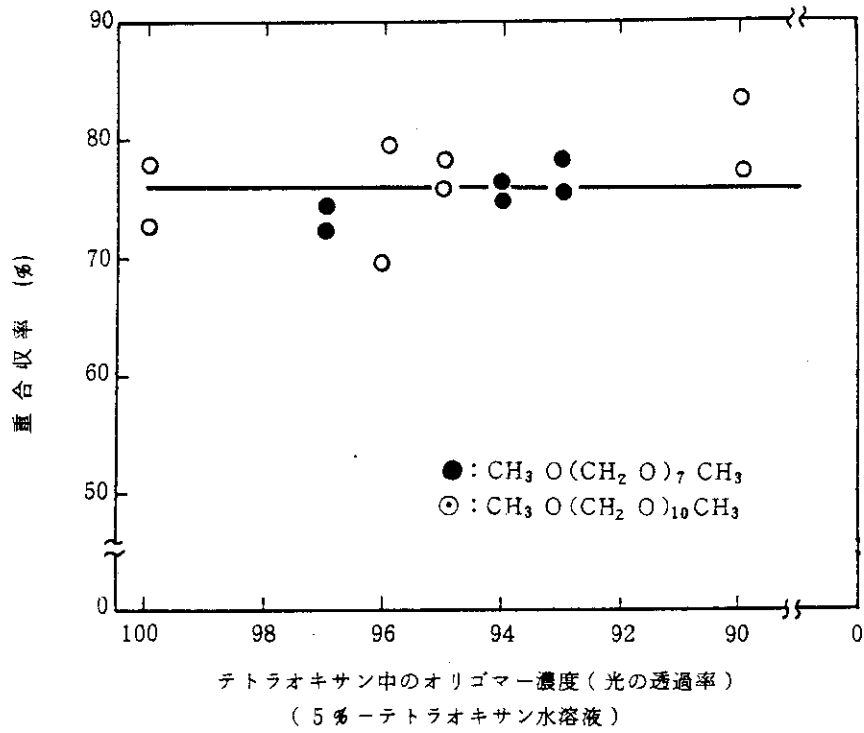


図 2.5 ベンゼン-オリゴマー混合溶液からの再結晶テトラオキサンの重合収率

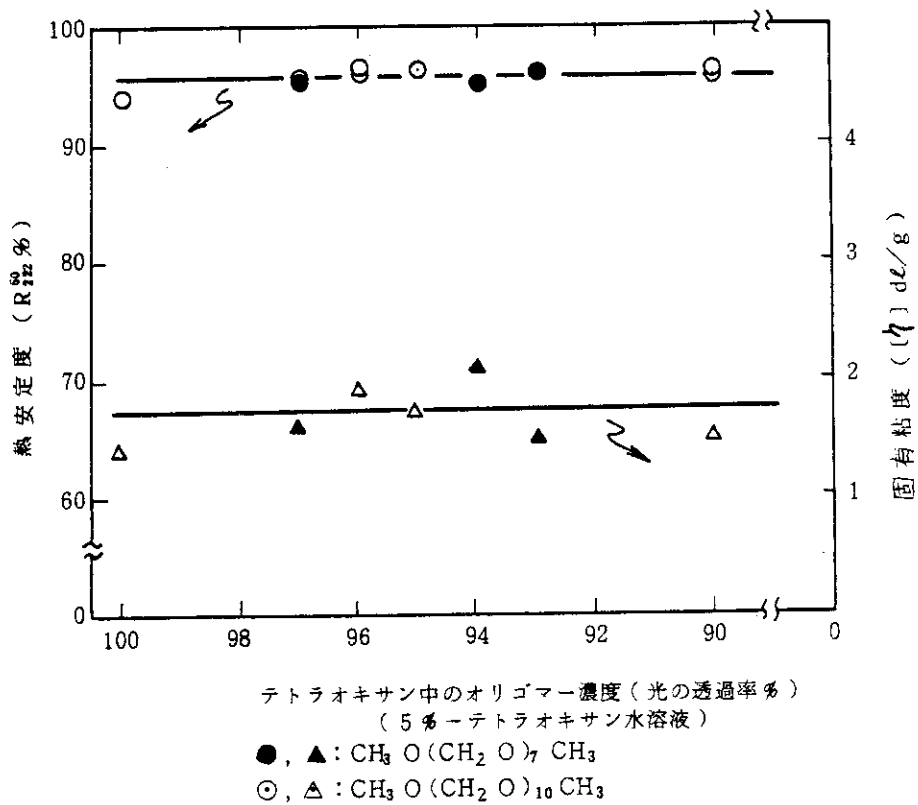


図 2.6 再結晶テトラオキサン (ベンゼン-オリゴマー混合溶液) からの生成ポリマーの熱安定性と固有粘度



い重合収率，実用可能なポリマーの熱安定性  $R_{1/2}^{90}$  値，固有粘度（分子量） $[\eta]$  が得られることが分った。

## 2.4 テトラオキサンの昇華精製

上述したようにテトラオキサンの固相共重合においては，モノマー中の不純物が生成ポリマーの物性に大きな影響を与えることが明らかとなり，モノマー精製が必要不可欠の要件となった。テトラオキサンの精製には溶媒からの再結晶法とテトラオキサンの昇華性を利用した昇華精製法とが考えられる。しかしながら，前節でも示したように，再結晶法は溶媒やこれに含まれる水分がどうしてもテトラオキサン結晶中に混入してくる。そこで本報では，高純度のモノマーを得るために精製法として昇華精製法を用いることとした。

### (a) 実験室規模での昇華実験

テトラオキサンの昇華精製で検討する必要があるのは，昇華温度，昇華時の圧力，および昇華物凝固面の冷却温度である。ここでは，凝固面の冷却温度を一定として，小規模実験で主に昇華温度，昇華時の圧力を検討した。特に，問題なのは昇華温度であり，これは昇華速度に影響を及ぼすばかりでなく，温度が高すぎるとテトラオキサンの分解，あるいは，トリオキサンからの類推<sup>14,15)</sup>であるが，昇華による重合によってオリゴマーの生成を引き起こし，精製モノマーの回収率を低下させることが予想される。

実験方法は図 2.7 に示した装置を用い，未精製テトラオキサン 50 g を仕込んだ後，これを所定温度にした恒温槽中に装置の約半分の高さまでつけた。所定の温度になるまで放置し，その後，装置を減圧とし所定時間昇華させた。凝固面である 500 ml メスフラスコ（冷却温度約 20 °C で一定）を取り出し外壁面に付着したテトラオキサンをかき落とし，秤量して昇華量とした。

表 2.4 および図 2.8 に実験結果を示す。恒温槽温度 70 °C と 80 °C では昇華速度はほとんど変わらないが，80 °C（昇華温度約 40 ~ 70 °C）と 100 °C（同じく 50 ~ 90 °C）では，昇華開始後 1 時間程度のはず直線的に昇華速度の増大する時点までで比べると，100 °C の方が昇華速度が倍以上速かった。120 °C ではさらに昇華速度が速かった。また，恒温槽温度 100 °C で昇華装置内の圧力を変えて行った場合には，圧力が 3 mmHg の方が 10 mmHg よりも昇華の初期では倍以上昇華速度が速かった。なお，図 2.8 の昇華率 50 % 以上で昇華曲線がねてくるのは凝固面がテトラオキサンにおおわれてしまい凝固温度が高くなっているためと考えられる。従って，大型の昇華精製装置を作成する場合は凝固面がテトラオキサンに完全におおわれないように常に昇華物をかき落とす装置を工夫する必要がある。さらに，恒温槽温度 70 °C，80 °C，100 °C の場合について，不純物である水，メタノール，トリオキサン，ホルムアルデヒド，およびオリゴマーの分析をおこなった結果を同じく表 2.4 に示す。昇華精製によりメタノール，トリオキサン，オリゴマーは完全に除かれたが，水分およびホルムアルデヒドは昇華速度が速くなるにつれてテトラオキサン中の濃度が増大し，特に 100 °C の恒温槽温度で昇華精製したものは水分が 470 ppm も含まれていた。以上のことから，昇華速度はあまり速くても水分などが除かれず，昇華温度 40 ~ 70 °C（恒温槽温度 80 °C）で精製をおこなうのが望ましい。

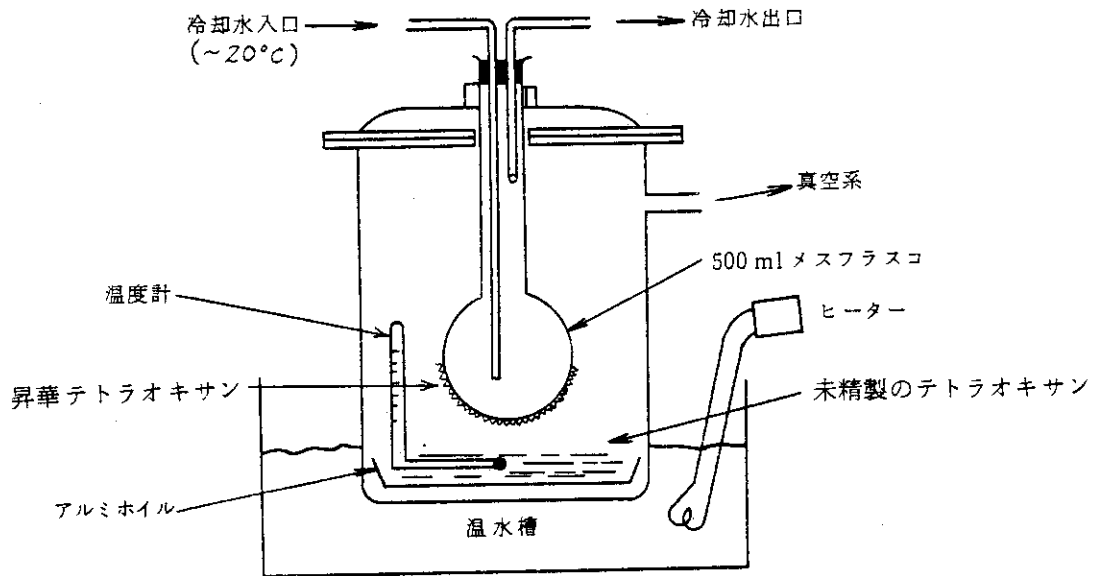


図 2.7 ビーカースケールの昇華装置  
仕込み量 50 g.

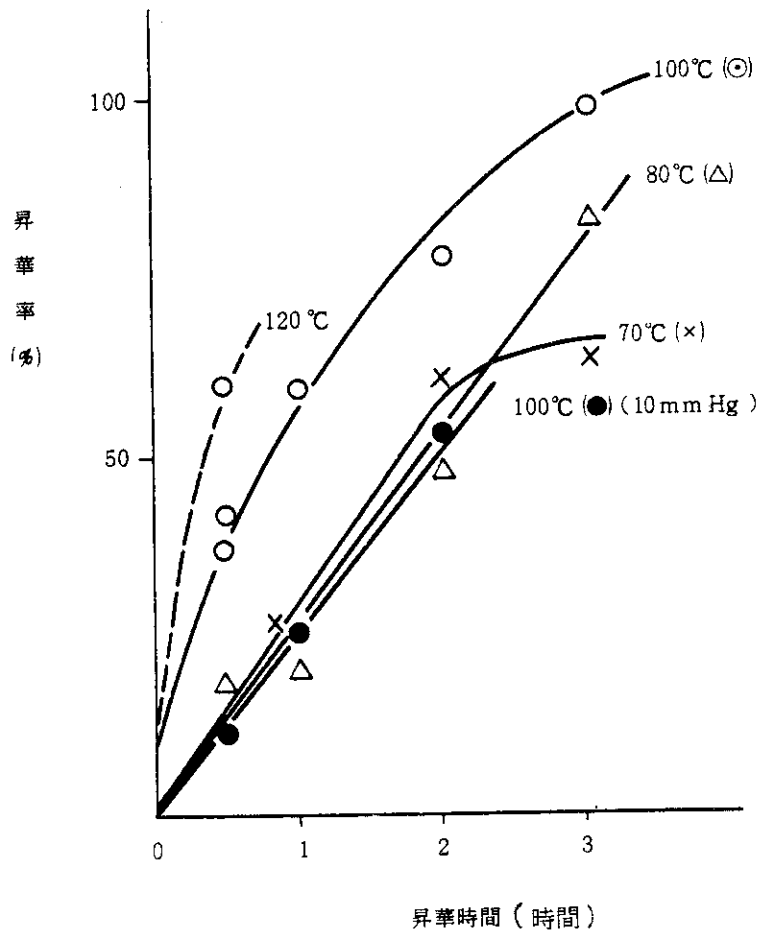


図 2.8 テトラオキサンの昇華速度  
仕込み量 50 g, 圧力 3 mm Hg.

表 2.4 ビーカースケールでの昇華実験結果

昇 華 条 件						昇 華 結 果			重 合 性 試 験			分 析 値 (ppm)
恒温槽 温度(°C)	昇温時 間(分)	昇華時 間(分)	内 部 温度(°C)	冷却水 温度(°C)	圧 力 (mmHg)	昇華量 (%)	残渣量 (%)	損失 (%)	収 率 (%)	$R_{222}^{60}$ (%)	$[\eta]$ (dl/g)	
70	10	50	38~48	20~22	3	26.7	69.0	4.3	45.3 58.5	96.0 96.9	1.2 1.6	CH <sub>2</sub> O 11.0 H <sub>2</sub> O 22.4
"	10	120	42~48	21~24	3	60.9	35.7	3.4				
"	30	180	54~44	20~22	3	62.8	35.2	4.0	65.0 54.0	96.7 97.3	1.6 1.4	
"	10	110	38~58	20~22	10	8.4	88.0	3.6	66.9 69.1	97.0 97.4	1.7 1.7	
80	25	30	38~46	20	3	18.7	80.0	1.3	67.5 64.3	97.3 97.2	1.6 1.5	CH <sub>2</sub> O 12.8 H <sub>2</sub> O 112
"	20	60	60~72	20~22	3	20.1	73.6	6.3	66.3 66.8	97.3 97.2	1.6 1.6	
"	20	120	48~63	19~21	3	56.2	37.7	6.9	74.3 69.4	97.3 97.3	2.0 1.8	
"	45	120	62~52	20~23	3	47.1	50.3	2.6	74.8 73.2	97.4 97.4	1.3 1.8	
"	25	180	45~55	20	3	82.1	11.1	6.8	69.0 74.3	97.5 97.3	1.9 1.9	
"	45	180	58~64	20~21	3	83.2	6.5	10.3				
100	15	30	54~58	20	3	41.2	57.3	1.5	74.4 74.3	97.6 97.5	1.8 1.8	CH <sub>2</sub> O 136 H <sub>2</sub> O 470
"	15	60	54~69	19~21	3	59.2	37.5	3.3	72.1 70.1	97.4 97.3	1.9 1.8	
"	15	120	53~66	20~24	3	76.8	20.9	2.3	67.5 68.3	97.1 97.1	1.6 1.7	
"	15	180	54~88	20~23	3	97.6	0.12	2.3	76.2 76.6	97.4 97.4	2.0 2.0	
"	15	30	48~75	20~22	10	11.8	86.1	2.1	65.8 65.3	97.1 97.3	1.7 1.8	
"	40	60	74~79	20~22	10	24.1	71.7	4.2	72.4 74.1	97.3 97.3	2.0 1.9	
"	30	120	72~84	20~22	10	62.3	33.9	3.8	76.3 77.0	97.6 97.6	2.0 2.0	

昇 華 条 件						昇 華 結 果			重 合 性		
恒温槽 温度(°C)	昇 温 時間(分)	昇 華 時間(分)	内 部 温度(°C)	冷却水 温度(°C)	圧 力 (mmHg)	昇華量 (%)	残渣量 (%)	損失 (%)	収 率 (%)	$R_{222}^{60}$ (%)	$[\eta]$ (dl/g)
120		30	~70	20~22	3	59.4	39.4	1.2	64.1 66.3	95.6 95.5	1.2
140		30	~90	"	3	57.0	35.0	8.0	86.7 78.5	98.4 98.0	2.1 1.8
140		60	~100	"	3	77.4	14.0	8.6	82.8 85.8	97.8 97.9	2.0 1.9

a) 未精製テトラオキサン; 重合収率 85.6, 88.4%,  $R_{222}^{60}$  値 78.4, 78.5%,  $[\eta]$  0.5, 0.6 dl/g  
不純物, メタノール 1860 p.p.m, 水分 670 p.p.m, トリオキサン  
70 p.p.m, ホルムアルデヒド 38 p.p.m

昇華実験後、装置底部に残った残渣を熱ベンゼンで洗い、その不溶部分をオリゴマーと見なし昇華残渣中のオリゴマー量とした。その結果を表 2.5 に示す。恒温槽温度が低いところでは昇華残渣はほとんどがテトラオキサンそのものであるが、温度が高くなるとテトラオキサンの熱重合などによりオリゴマーが生成している。しかし、恒温槽温度 140 °C (昇華温度 ~ 100 °C) で 1 時間加熱してもオリゴマー生成量が全体の 1 % 程度であることから、昇華精製法にとってあまり問題とならないことが分った。

#### (b) ミゼット装置による昇華実験

実験室規模の試験をもとに図 2.9 に示すミゼット昇華装置を作製し、テトラオキサンの精製をおこなった。装置の主要部は未精製テトラオキサンを加熱して昇華させる昇華室、および昇華物を冷却凝固させるための回転ドラムを内蔵した凝固室よりなっている。両室はダクトで連結されている。凝固室下流側のノズルから真空ポンプにより装置内部を減圧にした。一方、昇華物の流れを促進するため、昇華室上流側から凝固室に向けてエントレーナージガス（窒素ガスを用いた）を流した。回転ドラム表面に凝固した精製テトラオキサンはスクレーパーによって掻き落され、下部のホッパーに溜り、必要に応じてボールバルブを開いて製品ビンに取り出された。

この昇華装置を用いてテトラオキサンを精製した結果を表 2.6 に示す。ミゼット昇華装置では昇華室温度（昇華部ジャケット温度）をわずかに数度あげることによって昇華速度が大きく異なる、例えば、昇華室温度 74 °C と 85 °C ではテトラオキサンの昇華速度に約 3 倍の差が認められた。実験室規模の試験（図 2.8）では恒温槽温度 70 °C と 80 °C では昇華速度にほとんど差異が認められなかった。この違いはミゼット装置では(1)昇華室全体があたためられる構造になっており、かつ未精製テトラオキサンは金属でできた棚の上に広げられるので、昇華室温度と実際の昇華温度がほぼ同じで高い。これに対し、ガラスでできたビーカースケール装置は恒温槽温度 100 °C でも実際の昇華温度は 50 ~ 90 °C と不均一で低い。(2)ミゼット装置では凝固面の温度 (-5 °C ~ 0 °C) が低く、かつ、スクレーパーにより昇華物が常に掻き落され新しい凝固面が出ていることなどによると考えられる。

昇華したテトラオキサンは回転ドラムの凝固面に 2 mm 厚程度の薄板状に凝固し、スクレーパーにより細片化されて取出された。この精製テトラオキサンについて、不純物含有量、および重合試験をおこなった結果を表 2.7 に示す。この結果から、テトラオキサン中にはメタノール、蟻酸、トリオキサン、オリゴマーは検出されず、わずかに水分 100 ppm 程度と微量のホルムアルデヒドが認められたにすぎない。重合試験においても高収率で生成ポリマーの熱安定性、固有粘度も高いものであった。以上の結果から、ミゼット昇華精製装置によってきわめて純度の高いテトラオキサンを得ることができることが分った。精製モノマーの純度は先の表 2.3 に示したテトラオキサン固相重合用モノマーの規準を上まわるものであった。

以下の章で行ったテトラオキサンの固相共重合実験には、すべてミゼット装置による昇華精製テトラオキサンを用いた。

表 2.5 昇華残渣中のオリゴマー量

恒温槽温度(°C)	昇華時間(hr)	昇華残渣量(g)	ベンゼン不溶部(mg)	ベンゼン不溶部の割合(%)
80	2	25.1	5	—
80	3	5.6	—	—
100	0.5	28.7	—	—
100	1	18.3	—	—
100	2	10.5	11	—
120	0.5	19.7	334	0.67
140	0.5	17.5	310	0.62
140	1	7.0	540	1.08

表 2.6 ミゼット装置による昇華実験結果

昇華 No.	昇 華 条 件 *				結 果	
	昇華部ジャケット 温度 (°C)	減圧度 (mmHg)	昇華時間 (hr:min)	仕込量 (kg)	取出量 (kg)	昇華速度 (kg/hr)
S-13	73	7	12:50	14.9	14.0	1.1
14	74	5	13:00	15.4	14.3	1.1
15	74	5	13:00	14.9	14.5	1.1
19	80	6	5:10	15.1	14.0	2.7
22	80	6	4:40	15.0	10.6	2.3
28	83	5	4:30	15.0	12.5	2.8
20	85	5	4:00	15.1	14.7	3.7
24	85	5	4:30	20.0	17.0	3.8
25	85	5	4:00	15.0	14.2	3.6

\* 凝固材ドラム温度 0 ~ -5°C

エントレーナーガス 10ℓ/min(N<sub>2</sub>)

凝固ドラム回転数 10r.p.m

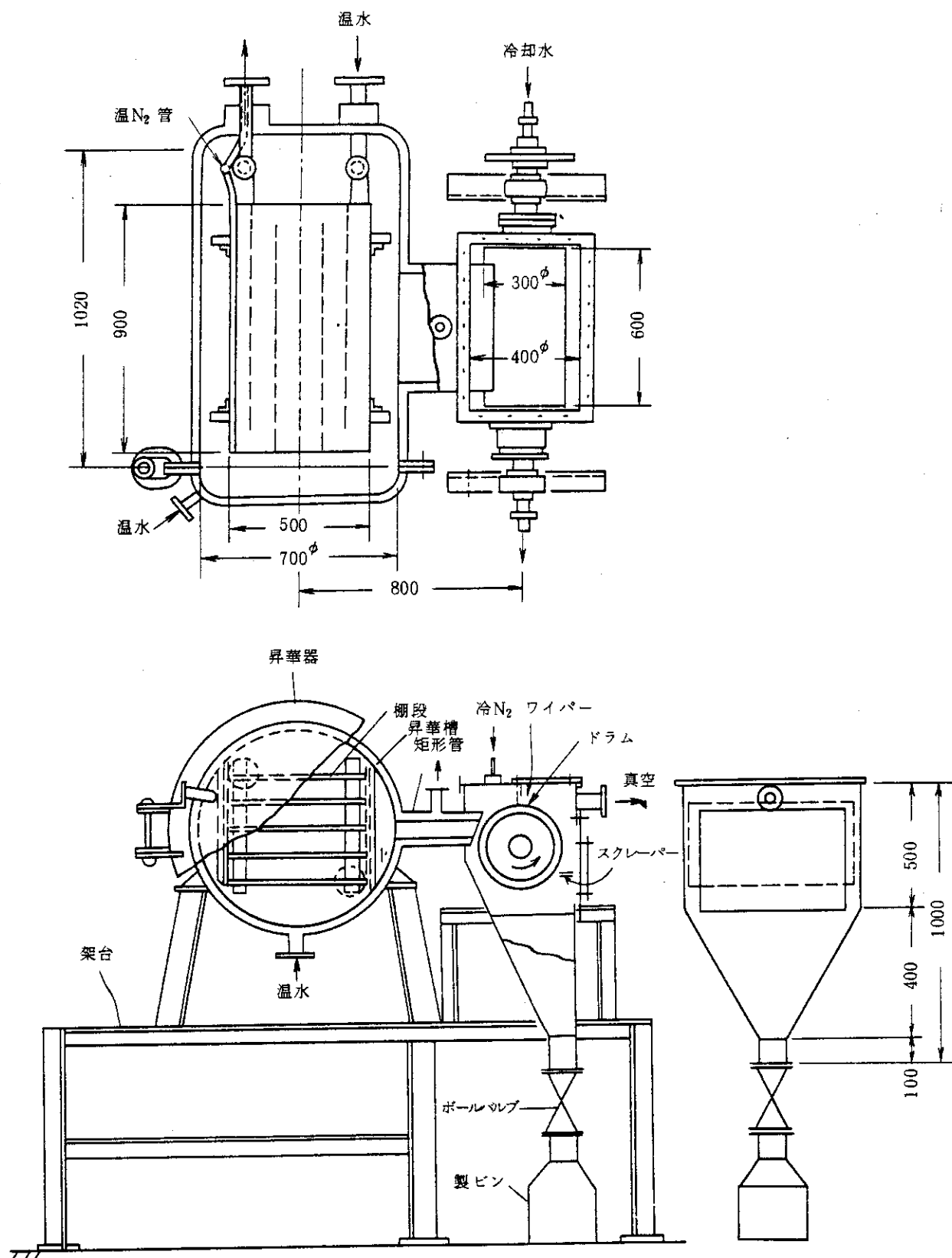
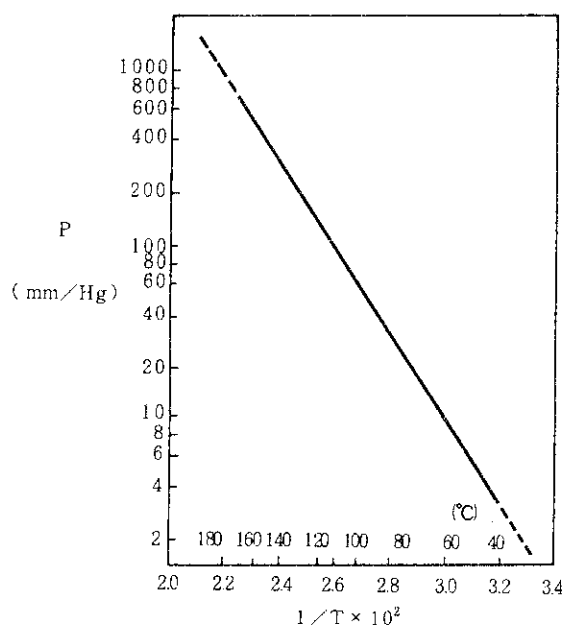


図 2.9 ミゼット昇華装置概念図

表 2.7 ミゼット装置により昇華精製したテトラオキサンの純度と重合試験結果

テトラオキサン中の不純物 <sup>a)</sup> とその含有量	重合試験結果		
	重合収率(%)	熱安定性 $R_{2\%}^{60}$ 値	$[\eta]$ (dl/g)
水分(110, 130 p.p.m), ホルムアルデヒド(15.9 p.p.m), オリゴマー(透過率100%)	90.0	98.1 (%)	2.4
	89.3	96.5	2.0

a) メタノール, および蟻酸などの酸性物質ともに検出されなかった。

付図 テトラオキサンの蒸気圧<sup>16)</sup>

## 2.5 結 言

- (1) 未精製テトラオキサン(三井東圧より入手)は不純物としてメタノール, 水, トリオキサン, オリゴマー等が含まれている。従って, 固相重合用モノマーとして使用するためにはモノマーの精製を行う必要がある。
- (2) 実用的な高い熱安定性や分子量を有するポリオキシメチレンを得るために必要なテトラオキサン結晶中の不純物許容限界濃度を決めた。
- (3) 高度の精製モノマーを得るためには, テトラオキサンの昇華性を利用した昇華精製法がよい。
- (4) 昇華精製能力が約4 kg/hrのテトラオキサン精製装置を作製した。
- (5) この装置により高度に精製されたテトラオキサンが得られ, 固相重合用として十分な性能を示した。

以上のことが明らかとなった。

## 文 献

- 1) 例えば, 東村敏延著「カチオン重合」講座, 重合反応論 3, 化学同人 (1971)
- 2) 三枝武夫「開環重合(II)」p. 85, 講座, 重合反応論 7 化学同人 (1973)
- 3) M. Nord, Chem. Eng., 157 (Sep. 1951)
- 4) 伊藤彰彦, 私信
- 5) 鈴木伸武, 態倉稔, 日本原子力研究所未公開資料 (1971)
- 6) 伊藤彰彦, 中瀬吉昭, 日本原子力研究所未公開資料 (1969)
- 7) 町末男, 川上和市郎, 西村浩一, 鈴木伸武, 伊藤彰彦, 日本原子力研究所未公開資料 (1971)
- 8) 坂本昌弘, 伊藤彰彦, 林晃一郎, 高分子化学, 28, 742, (1971)
- 9) H. Kakiuchi and W. Fukuda, Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 964 (1963)
- 10) 東村敏延著「カチオン重合」p. 158, 講座, 重合反応論 3, 化学同人 (1971)
- 11) R.O. Colclough, F.S. Dainton, Trans. Faraday Soc., 54, 886, 894, 898, 901 (1958)
- 12) T. Higashimura, T. Miki, S. Okamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 2067 (1965)
- 13) 松島哲也著「ポリアセタール樹脂」p. 19, プラスチック材料講座 13, 日刊工業新聞社 (昭和 45 年)
- 14) D.L. Hammick, A.R. Boeree, J. Chem. Soc., 121, 2738 (1922)
- 15) H. Cherdron, V. Jaacks, Angew. Chem., 73, 177 (1961)
- 16) 三井東圧(株)の測定結果



### 3. テトラオキサンの固相共重合における1,3-ジオキソランおよびメチラルの添加方法の影響

#### 3.1 1,3-ジオキソランおよびメチラルの添加方法

##### 3.1.1 緒言

ヨウ素 ( $I_2$ ) を開始剤としたテトラオキサン (TEOX) - 1,3-ジオキソラン (DOL) - メチラル (MAL) 系固相共重合に関する基礎研究において (1) 実用に供しうる高い熱安定性と分子量をもったオキシメチレンコポリマーが高収率で得られること, (2) 1,3-ジオキソランおよびメチラルは各々共単量体および連鎖移動剤としてポリマー活性末端と反応し, 主として生成ポリマーの共重合組成および分子量に影響をおよぼすこと, (3) 1,3-ジオキソラン, メチラルは重合初期に消費され, 従って生成ポリマーの共重合組成, 分子量が不均一となること, などが明らかとなった。<sup>1,2)</sup> 特に, 固相共重合という比較的簡単な反応により熱安定性のすぐれたポリマーが高収率で得られることから, 本法は実用的なポリアセタール樹脂製造方法の1つとして検討する価値があると考えられる。

本章では, ミゼット規模のニーダー型重合機を用いて, テトラオキサン単量体への1,3-ジオキソランおよびメチラルの添加方法と重合速度および生成ポリマーの熱安定性, 固有粘度との関係を明らかにした。そして, 本固相共重合において重合開始時に1,3-ジオキソラン, メチラルを全量添加 (1回添加重合) せず, 重合の進行にともなって分割あるいは連続して添加 (連続添加重合) すれば均一な物性を有するポリマーが生成することを示した。さらに, 分割して添加した場合, ヨウ素, 1,3-ジオキソラン, メチラルの各々の添加量や重合温度などが重合反応におよぼす影響を明らかにした。

##### 3.1.2 実験方法

###### (1) 試薬の精製

三井東圧 (株) 製テトラオキサンを前章で示したミゼット昇華装置を用いて精製した。昇華精製したテトラオキサンを粉碎機 (明来鉄工所製, 3馬力MB型) で18メッシュ (約1mm) 以下の粒度に粉碎して使用した。

1,3-ジオキソラン (和光純薬製, 特級) は金属ナトリウムを用いて5~7日間乾燥した後, ガスクロマトグラフによって1,3-ジオキソランの滞留時間よりも小さい不純物が100ppm以下であることを確認した。この1,3-ジオキソランにさらに金属ナトリウムを少量投入し, 窒素雰囲気下で2回蒸留 (74~75°C) を繰返した。なお, 蒸留直後に1,3-ジオキソランを使用しない場合は窒素雰囲気下に-20°C以下で保存した。

メチラル (和光純薬製, 特級) は塩化カルシウムを用いて2日間乾燥させた。このメチラルを濾過し, さらに金属ナトリウム下で約5時間還流させた。ガスクロマトグラフによってメチラル中の不純物 (主にメタノール) を検査し, 不純物がなくなるまで新しい金属ナトリウムを加

え還流操作を繰返した。この後、窒素雰囲気下で蒸留（42℃）を行った。

ヨウ素は市販品特級（キシダ化学製）をそのまま用いた。

## (2) 重合装置

内容積 15 l の双腕型ニーダーを作製し、これを用いて重合を行った。この概略図を図 3.1 に示す。重合機の槽部および蓋部の外周容器には熱媒を通し加熱を行った。蓋部に添加容器および噴霧器を設けて、ここから窒素加圧下にヨウ素、1,3-ジオキソラン、メチラルルの混合溶液を霧状にして機内のテトラオキサンに添加した。なお、1,3-ジオキソラン、メチラルルを連続的に添加する場合には、添加容器に代えて定量ポンプを噴霧器に接続して添加を行った。なお、攪拌翼の回転数は 26 r.p.m で行った。

重合機槽底部に設けられた試料取出口から重合反応の進行に従って反応混合物の一部を採取して、重合反応の経時変化を測定した。また、重合機の槽底部と蓋部に各々温度計を設置し、重合物が常に所定の温度を保つように熱媒温度を制御した。

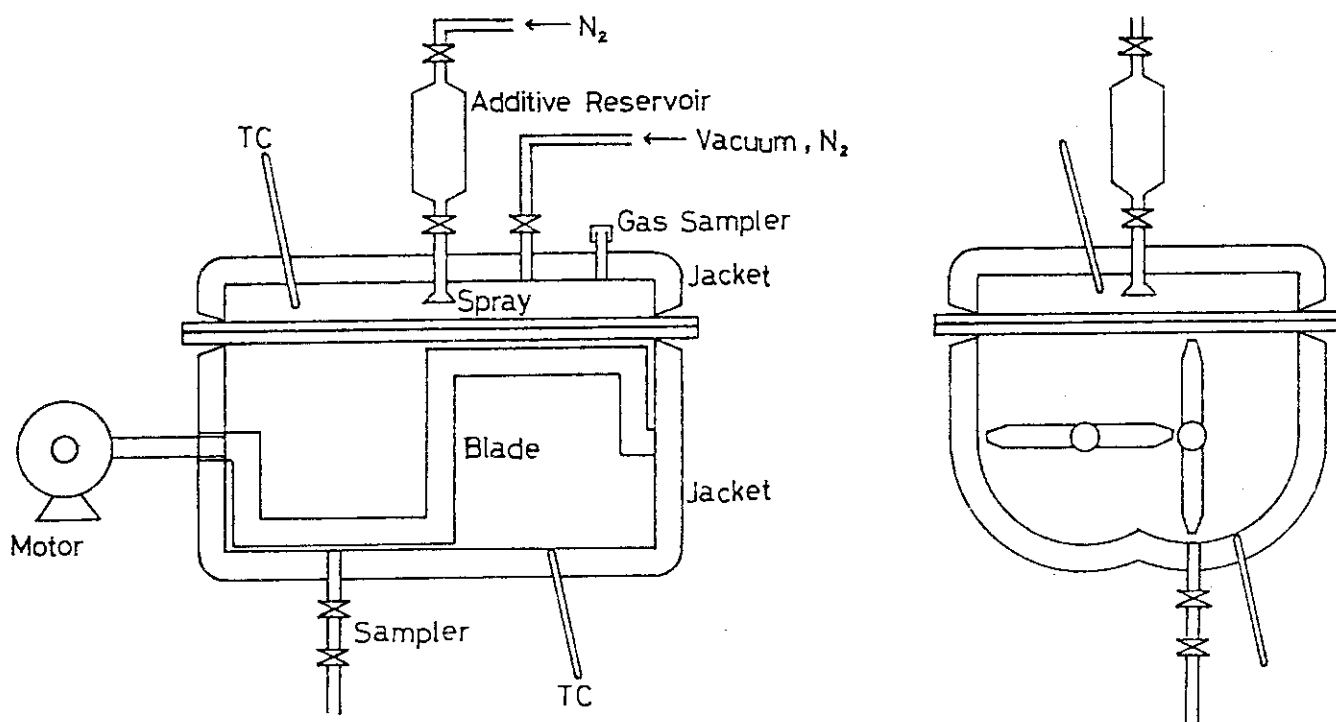


図 3.1 双腕型ニーダー重合機（内容積 15 l）の概略図

TC ; 熱電対

## (3) 重合方法

精製テトラオキサン粉末 4 kg を重合機に仕込み、機内を窒素置換した後、攪拌下テトラオキサンを所定重合温度に加熱昇温した。ついで、あらかじめ調整したヨウ素、1,3-ジオキソラン、メチラルルの混合液を機内に噴霧させ、重合を開始させた。本報の重合実験は上記混合液の添加方法によって、以下のように分類される。

- (a) 1 回添加重合 ; 各々所定量のヨウ素、1,3-ジオキソラン、メチラルルの混合液の全量を 1 度に添加して重合させる。
- (b) 2 回添加重合 ; 1,3-ジオキソラン、メチラルル混合液の所定量の 1/2 を採り、これに所

定量のヨウ素を溶解させたのち、この溶液を添加して重合を開始させる。つづいて重合開始(初回の添加)から20分後に1,3-ジオキソランとメチラールの混合液の残り(所定量の1/2)を添加する。

(c) 4回添加重合; 1,3-ジオキソランとメチラール混合液の所定量の2/5を採り、所定量のヨウ素を溶解させた後、この溶液を添加して重合を開始させる。つづいて、残りの1,3-ジオキソラン、メチラール混合液を3等分して、各々(所定量の1/5)を重合開始から10分、20分および30分後に添加する。

(d) 連続添加重合; 1,3-ジオキソランとメチラールの混合液の所定量から10mlを採り、これに所定量のヨウ素を溶解させた後、この溶液を添加して重合を開始させる。つづいて、ただちに上記1,3-ジオキソラン、メチラールの混合液の残量の2/3を重合開始後10分間に、同じく1/3を重合時間10分から25分にかけて各々一定速度で連続的に添加する。

なお、上記(a)~(c)において、混合液の添加は前述したように添加容器を使用し、窒素加圧下約10秒で完了した。また、(d)の連続添加ではヨウ素を含有した混合液(10ml)の添加を窒素加圧下で行った後、残りの1,3-ジオキソラン、メチラール混合液の添加は定量ポンプで行った。

1,3-ジオキソラン、メチラールの混合液および、これとヨウ素の混合溶液は添加直前に調整した。また、1,3-ジオキソラン、メチラールおよびヨウ素の添加量は仕込みテトラオキサンの重量に対して、前二者ではvol/wt% (以下、単に%で表示)で、後者はppmで表示した。

以上の方法で所定時間重合を行った後、反応混合物を2wt%のチオ硫酸ナトリウムを含有した水とアセトン混合液(容積比で1:1)に浸漬した。つづいて、水およびアセトンで数回洗浄した。洗浄したポリマーは室温、減圧下24時間乾燥した。一方、重合反応の経時変化を調べるために試料取出口から採取した反応混合物も上述と同じ方法で処理した。

#### (4) 測定

重合収率は反応混合物中のポリマー含有量を重量法で求め、処理した反応混合物に対する百分率で表示した。生成ポリマーの熱安定性度および固有粘度は前章と同じ方法で求め、それぞれ $R_{\frac{1}{2}}$ 、 $[\eta]$ で示した。また、ポリマーの融点を求めるために示差熱量計(パーキンエルマー社製DSC-1型)を使用した。この章では重合時に生成した結晶構造の影響をさけるため、重合したポリマーを200°Cまで昇温して完全に融解させた後、急冷し、再び昇温したときに得られる融解曲線のピーク位置に相当する温度をそのポリマーの融点とした。

#### 3.1.3 1,3-ジオキソランおよびメチラールの添加方法の影響

本系はヨウ素、1,3-ジオキソラン、メチラールをテトラオキサン結晶粒子に主に気体状態(一部、液体状態)で添加することによって固相共重合反応を行わせるものである。このため、これら添加剤のテトラオキサンまたは重合したポリマー粒子内の拡散速度によって、重合反応速度が影響を受ける。同時に、1,3-ジオキソランおよびメチラールは各々共単量体および連鎖移動剤として作用するため、これらは生成したポリマーの融点や熱安定性、分子量などの諸物性にも影響を与える。これら添加剤の拡散速度は重合系内の濃度に比例するので、本系は重合機内のヨウ素、1,3-ジオキソラン、メチラール濃度が重合速度や生成ポリマーの諸物性を支配する大きな要因となる。そこで、これらの濃度を調節する方法として、重合系へのヨウ素、1,3-ジオ

キソラン、メチラルの添加方法を種々変えて実験を行った。

図 3.2 に 1,3-ジオキソラン-メチラル-ヨウ素；3.5% - 0.25% - 30 ppm，重合温度

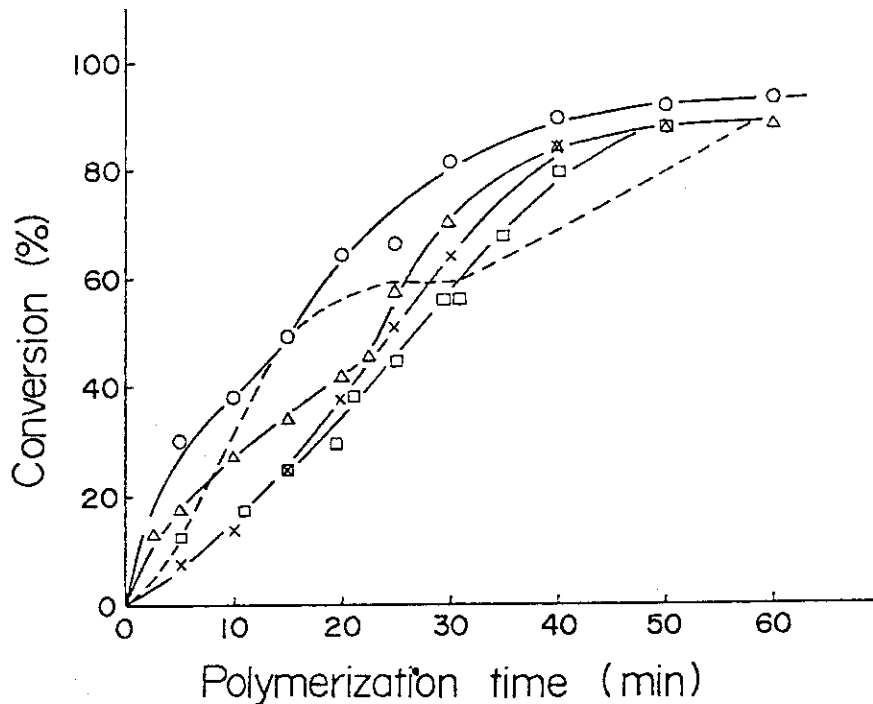


図 3.2 各添加重合法における重合時間収率曲線

ヨウ素, 30 p.p.m ; 1,3-ジオキソラン, 3.5% ; メチラル 0.25% , 重合温度 105℃

(○), 1回添加重合 ; (△), 2回添加重合 ; (×), 4回添加重合 ;

(□), 連続添加重合 ; (---), アンブル重合

105℃の重合条件における1回添加, 2回添加, 4回添加および連続添加重合の重合収率曲線を示す。重合開始より15分程度までの初期重合速度は1回添加>2回添加>4回添加, 連続添加重合の順に小さくなった。即ち, 重合開始時に添加される1,3-ジオキソラン, メチラル量が多いほど初期重合速度が大きいことから, 重合速度は単に開始剤であるヨウ素量ばかりでなく重合時に系内に存在する1,3-ジオキソラン, メチラル量にも依存することが分った。また, 1回添加重合の重合時間15分附近, および2回添加重合の2回目の1,3-ジオキソラン, メチラルの添加時(22.5分)に, 重合速度の不連続な変化を示す収率曲線上の屈曲点が認められた。一方, 4回, 連続添加重合の収率曲線はなめらかであり, ほぼ直線とみなせた。I. Ishigaki<sup>1)</sup>, 著者ら<sup>2)</sup>によれば, 同一重合条件のアンブル重合においても図3.2の点線で示したように, 重合収率曲線に明らかな屈曲点が認められることが報告されている。この屈曲点の出現について, アンブル重合ではテトラオキサン結晶に1,3-ジオキソラン, メチラル, ヨウ素溶液を添加し一夜放置する間に, モノマー結晶表面部分のこれら溶液の十分に拡散, 浸透した比較的高濃度の部分とモノマー結晶中心部分の溶液の拡散, 浸透が不十分な, これら濃度の希薄な部分の二つの領域が存在する。重合に際し, 1,3-ジオキソラン, メチラル, ヨウ素の高濃度部分が収率曲線の第一段目(重合時間0~30分)となり, これらの希薄な部分が第二段目(同, 30分以降)となると説明している。アンブル重合と異なり重合開始直前に開始剤を含んだ1,3-ジオキソラン, メチラル

溶液を添加するミゼット規模の重合においても、重合系における添加剤濃度の不均一が収率曲線に屈曲点の現われる理由と考えるのが妥当である。即ち、1回添加重合では一度に全量添加するため、重合機内に噴霧した添加溶液の一部が液体状態で直接テトラオキサン粒子にかかり、1,3-ジオキソラン、メチラール、ヨウ素のきわめて高濃度部分が重合系に一部存在することによると考えられる。2回添加重合では2回目の1,3-ジオキソラン、メチラール液（ヨウ素を含まず）の添加によって、重合機内のこれらの濃度が急に高くなり、重合速度が変化し収率曲線に屈曲点があられた。一方、4回および連続添加重合のように重合の進行にあわせて1,3-ジオキソラン、メチラールを添加している系では、これらの重合機内の濃度が1回および2回添加重合にくらべてより平均化されたため、収率曲線はなめらかな曲線となったと考えられる。以上のように、分割添加重合による重合速度（収率曲線）の変化から本固相共重合系は開始剤であるヨウ素ばかりでなく、1,3-ジオキソラン、メチラルの量によっても重合速度が影響をうけることが明らかとなった。

Y. Watanabe<sup>3)</sup>はヨウ素を開始剤としたテトラオキサンの固相重合において、重量比で2%以下の微量の非重合性溶媒の添加効果を検討した。そして、重合初速度は添加溶媒に対するテトラオキサンの溶解度に比例して大きくなることを見出した。これについて彼らは、溶媒に溶解したテトラオキサンとヨウ素により重合の開始種が生成し、このため重合速度が増大すると考えた。本系における1,3-ジオキソラン、メチラールはテトラオキサンを溶解させると同時に各々共単量体、連鎖移動剤として重合活性末端と反応するため、その作用機構は非重合性溶媒添加の場合よりも複雑である。しかし、重合系内の1,3-ジオキソラン、メチラール量が多いほど重合速度が大きいことの理由の1つとして、これらがテトラオキサンを局部的に溶解させた部分から重合が開始していると考えすることは、本系がイオン重合機構であることから妥当であろう。

重合時間と生成ポリマーの分子量に対応する固有粘度 $[\eta]$ の関係を図3.3に示す。1回添加重合における生成ポリマーの $[\eta]$ はほぼ飽和収率に達する重合時間30分まで重合時間の増加とともに単調に増大した。2回添加重合では1,3-ジオキソラン、メチラルの2回目の添加により、生成ポリマーの $[\eta]$ が急激に低下した。4回および連続添加重合における $[\eta]$ の経時変化は1回および2回添加重合のそれらと比較して非常に少なく、重合時間10分以降では重合時間に関係なくほぼ一定とみなせる。特に、連続添加重合は全重合時間にわたって、ほとんど $[\eta]$ が変化せず一定であった。

M. Sakamoto<sup>4)</sup>はトリオキサンの放射線固相重合において、メチラールが連鎖移動剤として作用していること、さらに、反応に関与したポリマー末端がメトキシ末端(-OCH<sub>3</sub>基)となり生成ポリマーの熱安定性にも寄与すると述べている。従って、1回添加重合などのメチラール量が多い重合初期には低分子量ポリマーが生成し、これが消費された反応後半では徐々に高分子量のポリマーが生成していくと考えられる。2回添加重合の2回目添加以降の $[\eta]$ の急激な低下は新しく添加されたメチラールによる連鎖移動反応の増加と、前述した重合速度の増加から分かるように1,3-ジオキソラン、メチラール添加による開始反応の増加が起こったことを示している。これらに比べ、4回および連続添加重合では重合系内のメチラール濃度が重合反応期間を通じてほぼ一定に保たれるために、生成するポリマーの $[\eta]$ （分子量）も一定となることが分かる。これらのことから、本系のような固相重合においても連鎖移動剤メチラールを重合の進行にあわ

せて分割添加することによって、生成ポリマーの分子量を均一化することができることが明らかとなった。なお、2回添加重合の $[\eta]$ の急激な低下については2回目の添加前後のゲルパーミエーション・クロマトグラフ測定による分子量分布曲線の変化から、メチラールあるいは1,3-ジオキソランによるポリマー主鎖の切断が起こっている可能性も示された。これに関しては第4章で詳述する。

通常、重合によって得られるオキシメチレンポリマー( $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ )は大気中に放置しておくと徐々に分解し、また、加熱により主鎖の酸化劣化や主鎖末端からの急速な解重合が起りジッパー式に分解<sup>5,6)</sup>していく。ポリマーの熱安定性を改良する方法の一つとして主鎖中にエチレンオキシド単位 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ を導入し、解重合をこの単位部分で止める方法が知られている<sup>7-10)</sup>。本法においても、テトラオキサンと1,3-ジオキソランとの共重合により主鎖中にエチレン

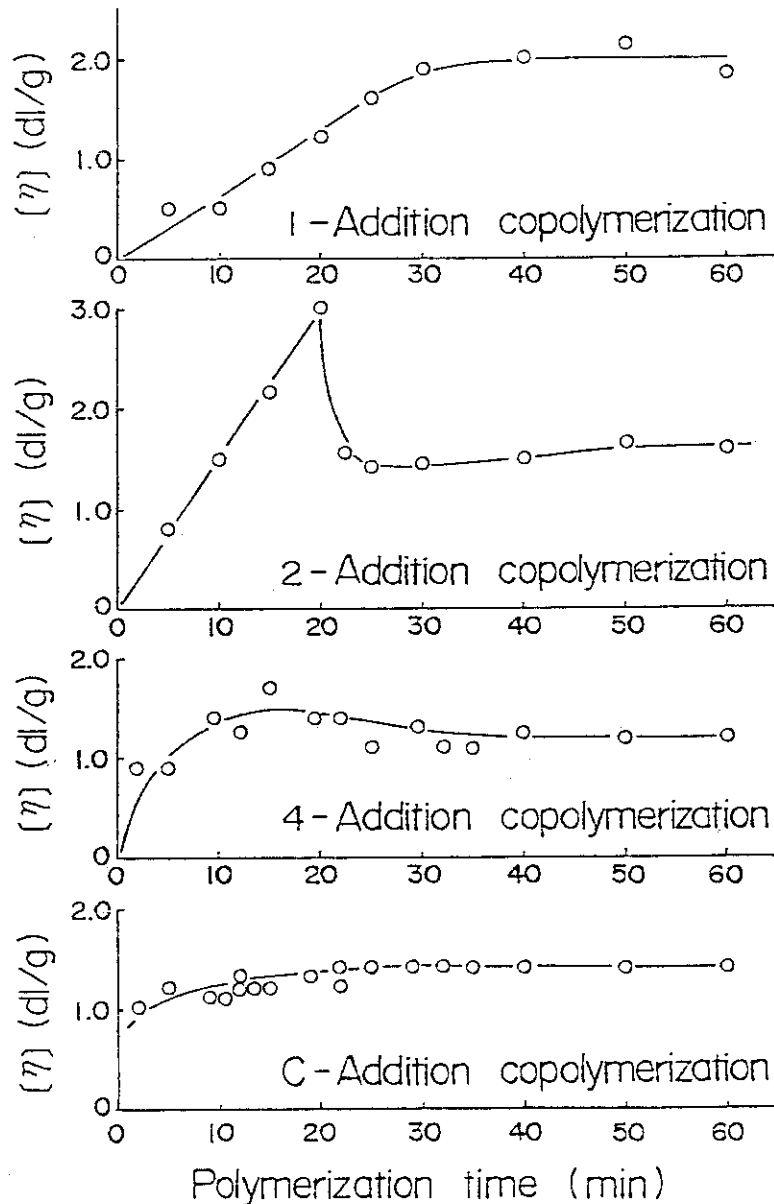


図 3.3 各添加重合法における固有粘度 ( $[\eta]$ ) の経時変化  
 ヨウ素, 30 p.p.m ; 1,3-ジオキソラン, 3.5% ; メチラール 0.25% ;  
 重合温度 105 °C

オキンド単位が導入される。従って、生成ポリマーの熱安定性は共重合状態を知る目安の一つとなる。

図 3.4 に各添加重合における重合時間に対する生成ポリマーの熱安定性  $R_{222}^{60}$  値の変化を示す。

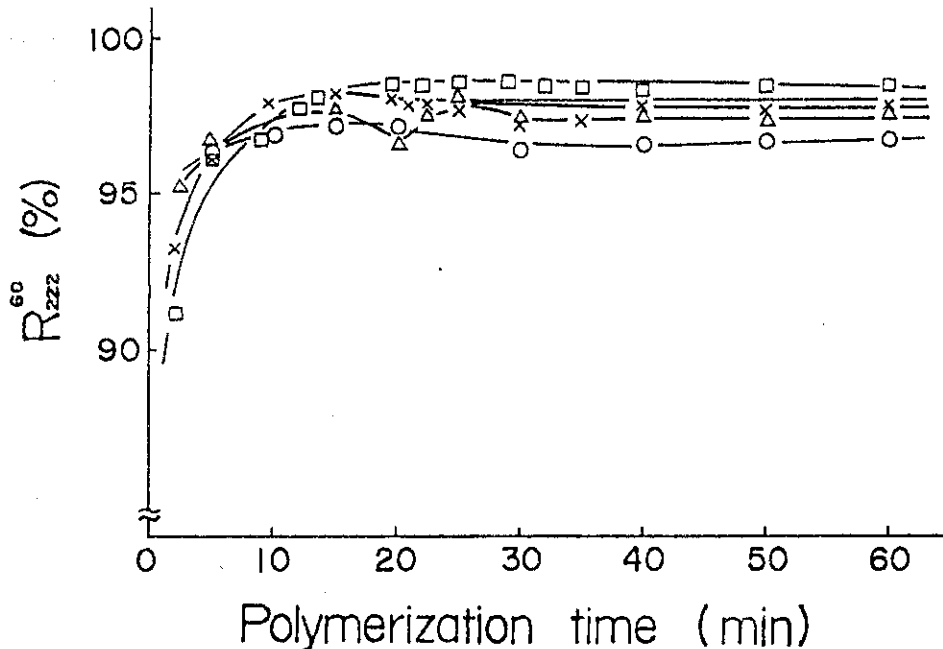


図 3.4 各添加重合法における熱安定性  $R_{222}^{60}$  値の経時変化

ヨウ素, 30p.p.m ; 1,3-ジオキソラン, 3.5% ; メチラール0.25% ;  
 重合温度, 105℃ ; (○), 1回添加重合 ; (△), 2回添加重合 ;  
 (×), 4回添加重合 ; (□), 連続添加重合

ヨウ素を開始剤としたテトラオキソランの単独重合で得られたホモポリマーの  $R_{222}^{60}$  値を測定すると、この値はほぼ 10 ~ 30% の範囲の値を示すのに対し、1,3-ジオキソランを添加した本系ではいずれの添加方法を用いても重合のごく初期を除いて  $R_{222}^{60}$  値は 96% 以上と非常に高い値を示した。さらに、添加方法による  $R_{222}^{60}$  値の変化については、重合のごく初期（重合時間 0 ~ 5 分）に 1,3-ジオキソラン、メチラルルの分割回数の多い系で  $R_{222}^{60}$  値が低いところもあるが、重合時間 15 分以降では分割回数の多い系ほどわずかではあるが  $R_{222}^{60}$  値は高くなった。図 3.5 に 1 回および 4 回添加重合における生成ポリマーの  $R_{222}^{60}$  値の 1,3-ジオキソラン添加量依存性を示す。1 回添加重合では 1,3-ジオキソラン添加量を減らすと生成ポリマーの  $R_{222}^{60}$  値は低くなった。そして、添加量 2.5% と少ない場合、特に重合時間 30 分以降での  $R_{222}^{60}$  値の低下が認められ、重合の後半に熱安定性の低いポリマーが生成していることが分かる。一方、4 回添加重合では 1,3-ジオキソラン添加量（2.0 ~ 5.0%）にかかわらず高い  $R_{222}^{60}$  値を示した。即ち、分割添加重合では 2.0% の添加でも十分な熱安定性を有するポリマーが得られた。以上のように、各添加方法と生成ポリマーの  $R_{222}^{60}$  値の間には、固有粘度  $[\eta]$  にみられたような顕著な差異は認められなかった。これは 3.5 ~ 5% というポリマーの熱安定性向上にとって十分な量の 1,3-ジオキソランを添加したためである。しかし、 $R_{222}^{60}$  値についても、添加量を 2.0 ~ 2.5% に減らした場合に認められるように 1 回添加よりも分割添加の方がポリマーの熱安定性向によってより有効であることが

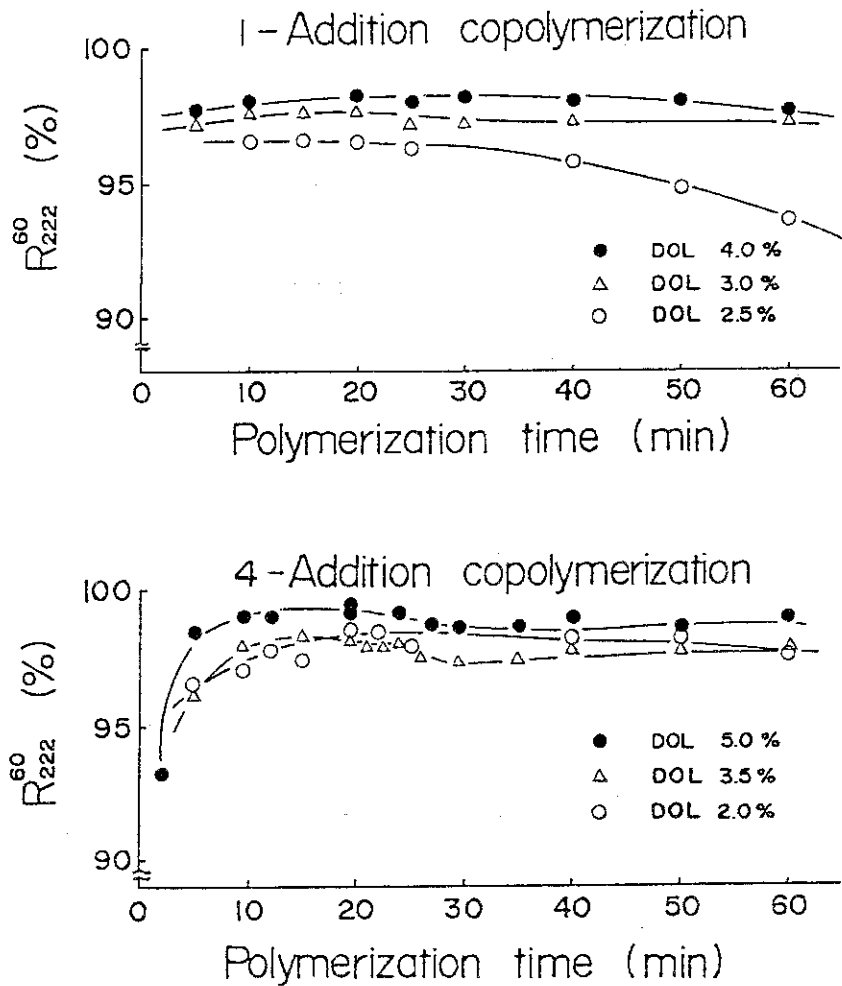


図 3.5 1回, および 4回添加重合における  $R_{222}^{60}$  値と  
1,3-ジオキソラン (DOL) 添加量  
ヨウ素, 30 p.p.m; メチラーレ, 0.25%; 重合温度 105°C

分かった。さらに、添加方法と1,3-ジオキソランの共重合状態については以下に示す生成ポリマーの融点の変化によってより明確に示される。

エチレンオキシドや1,3-ジオキソランをホルムアルデヒドやトリオキサンと共重合させて得たポリオキシメチレンでは、結晶性の高いポリマー構造中にエチレンオキシド単位  $-(CH_2-CH_2-O)-$  が導入されることにより、ポリマーの結晶構造などに乱れが生じて融点が低下する。<sup>11~13)</sup> 本系でもテトラオキサンと1,3-ジオキソランとの共重合により、ポリマー中にエチレンオキシド単位が導入される。

図 3.6 に各添加方法における生成ポリマーの融点と重合収率の関係を示す。1回添加重合では重合収率の増加とともに生成ポリマーの融点は163°Cから168°Cまで上昇した。すなわち、重合初期に生成したポリマーはエチレンオキシド単位含有量が大きく、重合の進行にしたがってこの含有量の小さいポリマーが生成していることが分かった。一方、4回添加重合では特に重合収率の低い場合を除き、重合収率に関係なく生成ポリマーの融点は170°Cとほぼ一定であった。このことは、重合収率に関係なくほぼ一定のエチレンオキシド単位含有量のポリマーが生成していることを示している。



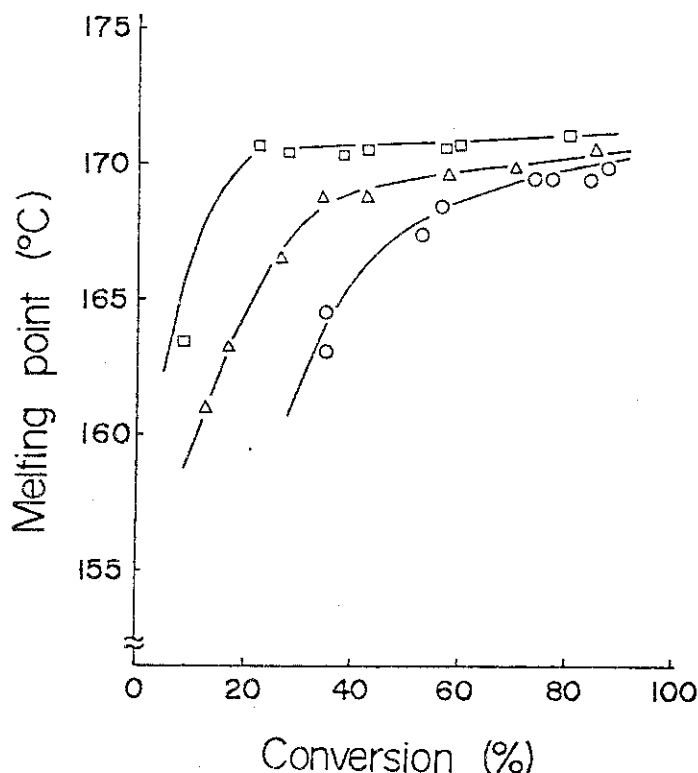


図 3.6 各添加重合法における重合収率と融点

ヨウ素, 30p.p.m ; 1,3-ジオキソラン, 3.5% ; メチラール, 0.25% ;  
 重合温度, 105°C ; (○), 1回添加重合 ; (△), 2回添加重合 ;  
 (□), 4回添加重合

以上のべた各添加方法と生成ポリマーの固有粘度〔 $\eta$ 〕および融点の関係から、1,3-ジオキソランやメチラールを重合の開始時や開始からごく早い時期に全量添加してしまう1回および2回添加重合では、重合の初期と後期に生成するポリマーとではその物性が非常に異っていた。即ち、重合の初期には平均分子量が小さく、エチレンオキシド単位含有量の多いポリマーが生成し、重合の後期では逆に、平均分子量が大きく、エチレンオキシド単位含有量の少ないポリマーが生成していることが分かった。これに対し、1,3-ジオキソラン、メチラールを重合反応の進行にあわせて分割または連続的に添加した4回および連続添加重合では、重合系内のこれら添加剤の濃度変化が少なく、このため重合時間にかかわらずほぼ一定の平均分子量とエチレンオキシド単位含有量を有するポリマーが生成することが分かった。なお、1,3-ジオキソランやメチラールを重合速度にあわせて添加することによって、ほぼ均一な物性のポリマーが得られることから、テトラオキサン結晶粒子内をこれらの分子が容易に浸透、拡散していくことが予想される。一般的に、結晶内における分子の拡散は非常に遅く、1,3-ジオキソランやメチラールのような分子が容易に拡散するとは考えにくい。従って、本固相共重合系では重合に際して、モノマー結晶内へ1,3-ジオキソランやメチラールの拡散しやすい状況が生じていることが示唆された。

#### 3.1.4 4回添加重合における重合条件の検討

本節においては分割添加重合の例として4回分割添加重合をえらび、ヨウ素、1,3-ジオキソ

ラン、メチラルの添加量および重合温度をかえた時の重合速度、生成ポリマーの固有粘度 $[\eta]$ 、および熱安定性  $R_{222}^{60}$  値の変化について詳細に検討した結果について述べる。実験結果の解析においては、主として再現性のよい重合時間 10 分以降の実験結果を用いることにした。例えば、重合速度を求める場合、重合時間 10 分から 20 分までの値をとった。この理由はニーダー型重合機を用いた実験ではあらかじめ予熱されたテトラオキサン粒子に重合開始時に、ヨウ素を含んだ 1,3-ジオキソラン、メチラル溶液の一部を噴霧して重合を開始させるため、重合のごく初期ではモノマー粉体の表面部分にこれら添加剤がかかり、その後攪拌されて添加剤がモノマー粉体の全体に行きわたる。このため、ごく初期に重合機から抜き取った試料は重合収率などバラツキが大きく再現性が悪いためである。

4 回添加重合で 1,3-ジオキソラン 3.5%，メチラル 0.15%，重合温度 107°C において、ヨウ素添加量を 10 ~ 50 ppm の範囲で変えたときの重合結果を図 3.7 に示す。重合収率曲線から、

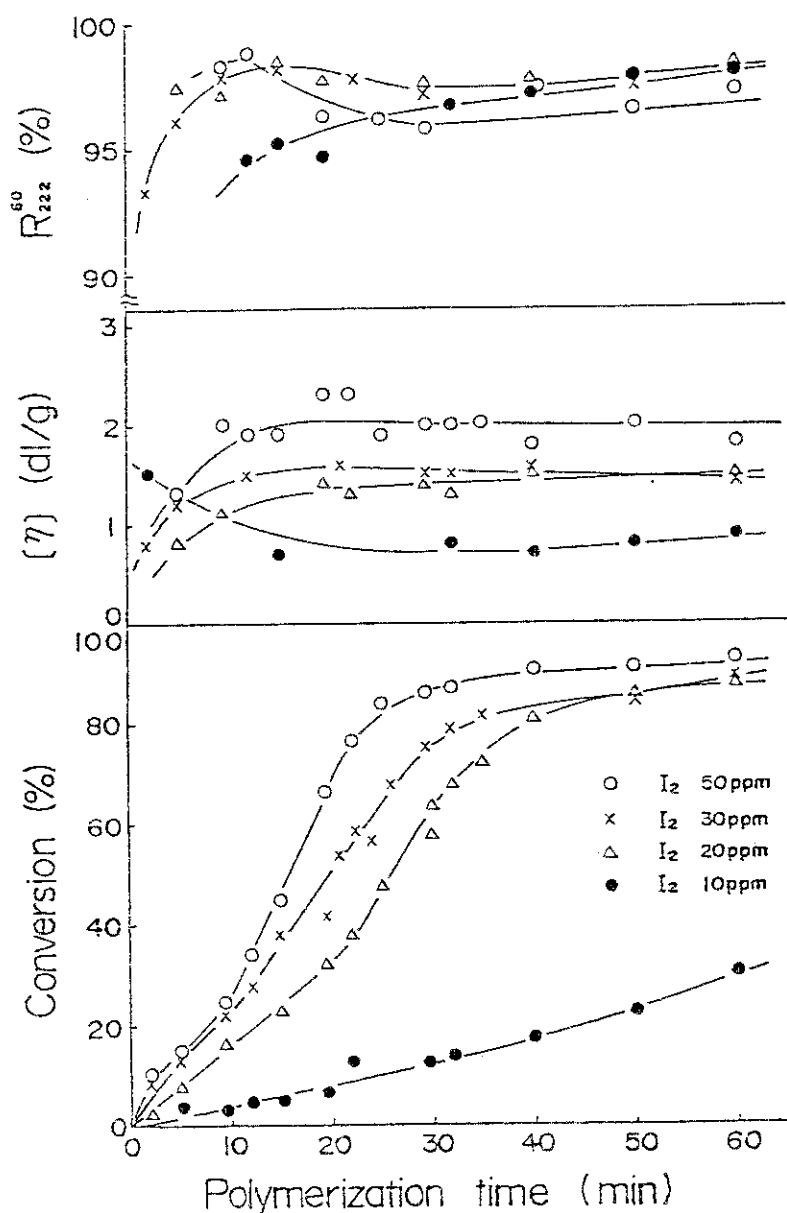


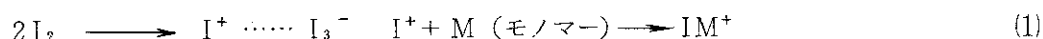
図 3.7 4 回添加重合におけるヨウ素 ( $I_2$ ) 添加量の効果  
1,3-ジオキソラン, 3.5% ; メチラル 0.15% ; 重合温度, 107°C

ヨウ素 20 ~ 50 ppm では重合時間 20 分から 40 分までの短い時間で飽和収率に達したが、ヨウ素 10 ppm の場合は重合時間 60 分でも収率は 30 % であった。固有粘度  $[\eta]$  ではヨウ素 10 ppm での重合初期をのぞいて、ヨウ素添加量が多いほど生成ポリマーの  $[\eta]$  は高くなった。即ち、開始剤量が多いほど、生成ポリマーの平均分子量は大きくなった。これは一般の溶液重合における“開始剤濃度の増加とともに生成ポリマーの分子量が低下する”という事実と逆の傾向を示している。熱安定性  $R_{2\%}^{60}$  値は各ヨウ素濃度のものについて、96 ~ 98 % の値を示した。しかし、ヨウ素 50 ppm の場合、重合時間 15 分頃から急に  $R_{2\%}^{60}$  値が低下することが認められた。

以上のヨウ素添加量と  $[\eta]$  の関係、および、ヨウ素 50 ppm での  $R_{2\%}^{60}$  値の低下は以下のように説明される。本固相共重合では連鎖移動剤であるメチラールや共単量体である 1,3-ジオキソランは固相のテトラオキサン結晶粒子内を拡散して重合活性末端と反応する。従って、メチラールや 1,3-ジオキソランの活性末端への拡散速度よりもテトラオキサンの固相重合速度が速い場合は、当然、連鎖移動反応や共重合反応がおさえられることになる。この結果、同一メチラール添加量において、ヨウ素 10 ppm の重合速度の遅い場合、 $[\eta]$  は 0.8 であるが、ヨウ素 50 ppm の重合速度の速い場合、 $[\eta]$  は 2.0 となる。また、ヨウ素 50 ppm において重合速度が急激に速くなる重合時間 15 分頃より、1,3-ジオキソランとの共重合反応の減少を示す  $R_{2\%}^{60}$  値の低下がおきる。なお、ヨウ素添加量の多い 50 ppm の場合、ヨウ素およびこれから生成する酸性物質による生成ポリマーの分解の可能性も考えられる。しかし、重合時間 30 分以降の飽和収率に達した領域における  $R_{2\%}^{60}$  値の低下が認められないことから、生成ポリマーの分解によって  $R_{2\%}^{60}$  値が低下したとは考えられない。

つぎに、図 3.7 から求めたヨウ素添加量と重合速度の関係を図 3.8 に示す。重合速度  $R_p \propto [I_2]^{1.8}$  の関係が得られた。

種々のビニルエーテル類<sup>14)</sup>、N-ビニルカルバゾール<sup>15)</sup>（液相および固相）、トリオキサン<sup>16,17)</sup>（固相）などが開始剤としてヨウ素を用いることによりカチオン重合することが報告されている。ビニルエーテルの重合では重合速度がヨウ素濃度の 2 次に比例<sup>14)</sup>することが見出されている。したがってヨウ素による開始反応は 2 分子のヨウ素から生成した  $I^+$  がモノマーに付加し、負イオンは  $I_3^-$  の形で比較的安定に存在するものと考えられているが、機構の詳しいことはわかっていない<sup>18)</sup>。すなわち、式(1)および(2)の可能性があるが、このどちらかであるかわかっていない。



4 回添加重合においても、重合速度はヨウ素添加量の 1.8 乗に比例し、上述したヨウ素の 2 分子による開始反応が起きていることが示唆される。さらに、以下で述べるように、本系の重合速度は 1,3-ジオキソラン量にも依存し、1,3-ジオキソラン添加量の 0.8 乗に比例した。重合速度の 1,3-ジオキソラン量への高い依存性から考えて、本系における開始反応はヨウ素と 1,3-ジオキソランとテトラオキサンが共存しているところから始まり、これがテトラオキサンの固相重合へと進んでいくことが考えられる。このことは、すでに述べた 1,3-ジオキソランが局部的にテトラオキサンを溶解させたところから開始反応が起こっているという考えを支持する。

1,3-ジオキソランとメチラルルの添加量を変えた時の重合収率および生成ポリマーの熱安定性  $R_{2\%}^{60}$  値、固有粘度  $[\eta]$  の経時変化を図 3.9、3.10 に示す。1,3-ジオキソラン添加量を増

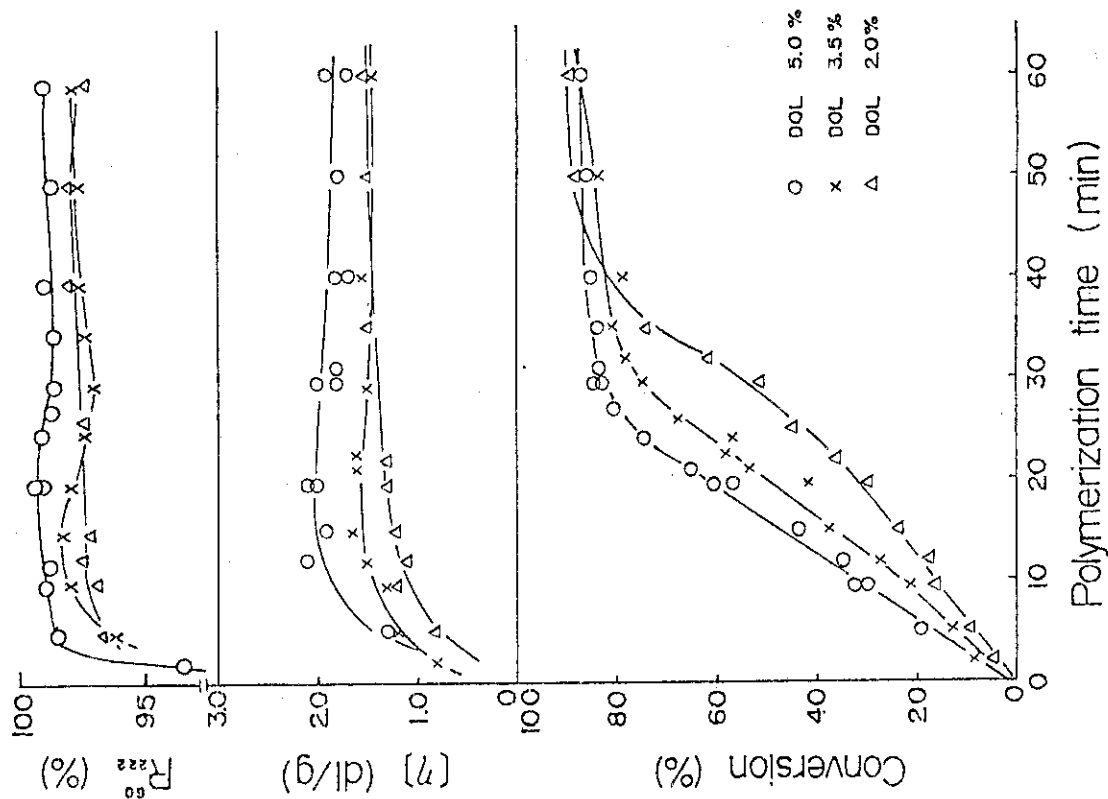


図 3.9 4回添加重合における1,3-ジオキソラン (DOL) 添加量の効果  
 ヨウ素, 30p.p.m ; メチラール, 0.15% ; 重合温度, 107°C

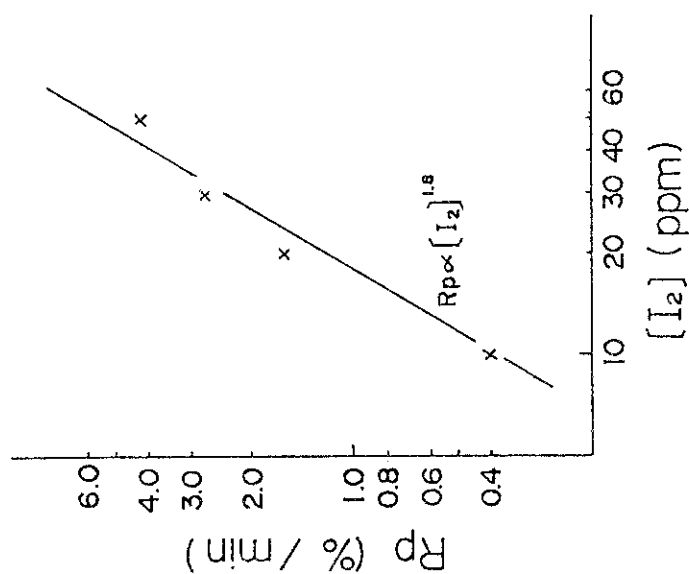


図 3.8 重合速度とヨウ素添加量の関係  
 重合条件は図 3.7 と同一

すに従い、重合速度が増大した。また、メチラールの添加量は1,3-ジオキソラン添加量の1/10以下であるが、これによっても重合速度は増大する傾向を示した。共単量体である1,3-ジオキソラン添加量と熱安定性の関係については、添加量2.0~5.0%の範囲では生成ポリマーの $R_{222}^{60}$ 値は97~98%と高い値を示し、特に5%添加量の場合はほぼ全重合時間にわたって98%以上の値であった。市販のポリオキシメチレンコポリマー（ジュラコンM-90、ポリプラスチック

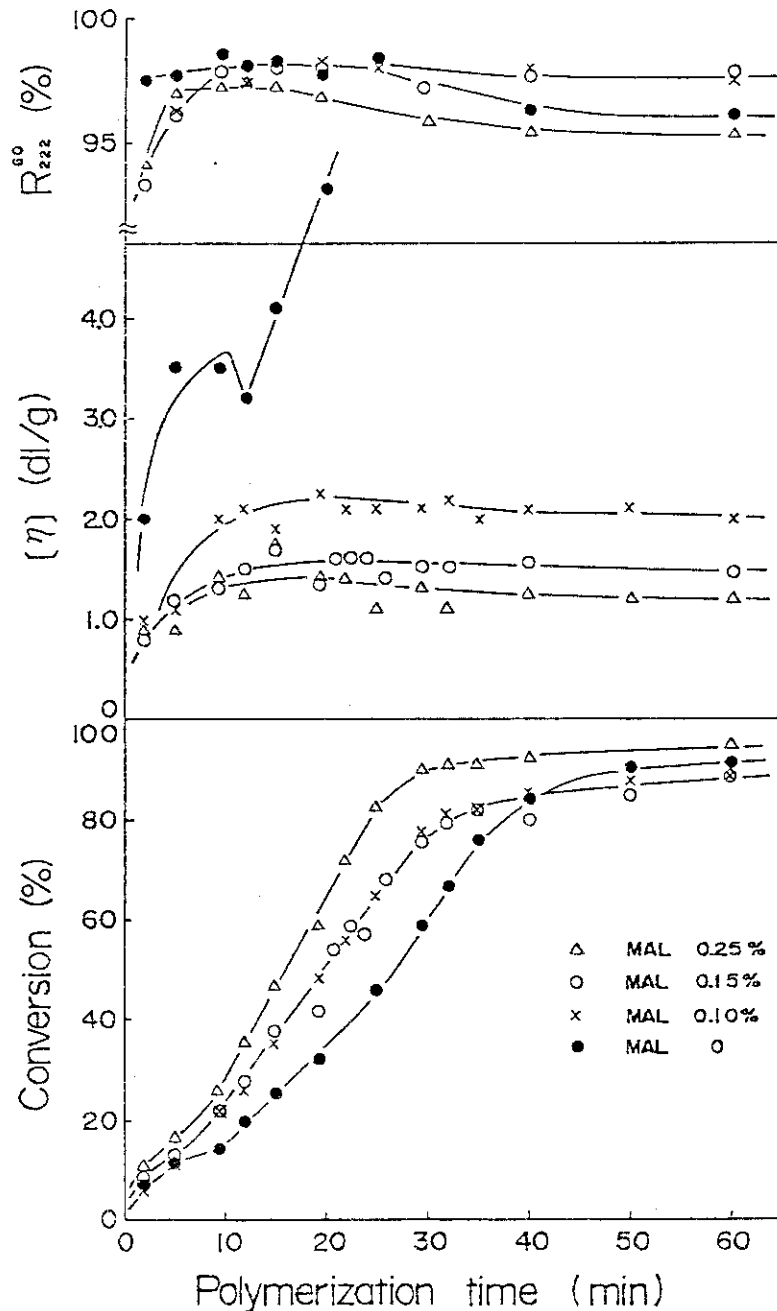


図 3.10 4回添加重合におけるメチラール (MAL) 添加量の効果  
 ヨウ素, 30 p.p.m ; 1,3-ジオキソラン, 3.5% ; 重合温度, 107 °C

社)の熱安定性は測定の結果99.8%の値であり、固相共重合ポリマーも若干の不安定化部分の処理により、実用に供しえると思われる。連鎖移動剤であるメチラール添加量と $[\eta]$ の関係は図3.10にみられるように、メチラール添加量を多くすると顕著に $[\eta]$ が低下した。特に、メチラール無添加の重合では $[\eta]$ が非常に高く、重合時間20分以降の試料ポリマーは溶媒への溶解に長時間を要したり、また不溶であったため粘度を測定することができなかった。これに対し、メチラールを0.1%添加したものは $[\eta]$ が2.0まで低下した。なお、メチラールが連鎖移動反応を起こして生成したポリマーの両末端は下式



のようにメトキシ末端となり、ヘミアセタール末端( $\sim\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$ )にくらべ熱安定性が高い<sup>4)</sup>。

1,3-ジオキソラン添加量と重合速度、およびメチラール添加量と飽和収率でのポリマーの $[\eta]$ の関係を図3.11および図3.12に示す。但し、図3.11において、重合速度は10分から20分までの値を用いたため、1,3-ジオキソラン添加量は初回および第2回目に添加した量(即ち、全添加量の3/5量)を横軸にとった。図から、重合速度は1,3-ジオキソラン量の0.8乗に比例する。固相重合速度におよぼす効果として、1,3-ジオキソランがテトラオキサン結晶に浸透、拡散して結晶構造をゆるめ、テトラオキサン分子の運動性を増加させるという考え<sup>4)</sup>もある。しかし、アンプル重合のように1,3-ジオキソランをモノマー結晶粒子に添加して長時間(16~24時間)放置する場合と異なり、重合開始と同時に1,3-ジオキソランを添加する方法ではこのようなことは考えにくい。むしろ、すでに述べたように、重合速度の1,3-ジオキソラン量への高い依存性から開始反応に関与していると考えられる。また、生成ポリマーの粘度平均分子量に関係する $[\eta]$ はメチラール添加量の-0.64乗に比例し、これにしたがって、必要な分子量のポリマーを得ることができる。

さらに、4回添加重合における重合速度の温度依存性を図3.13に示す。テトラオキサンの融点である112°C以下の105°C、107°C、110°Cの温度で重合をおこなった。生成ポリマーの $[\eta]$ は重合温度の高いものほど高く、 $R_{\frac{60}{22}}$ 値は重合温度110°Cにて得られたポリマーの値が他にくらべ低くなった。即ち、重合速度の速い系ほど $[\eta]$ が高く、 $R_{\frac{60}{22}}$ 値が低い。この事実はすでに述べた、重合速度が速くなると相対的に活性末端と反応する1,3-ジオキソランやメチラール量が減少し、従って、連鎖反応や共重合反応が低下するという考えを支持する。図から各温度での重合速度を求めて、Arrheniusプロットしたものを図3.14に示す。これより4回添加重合の1,3-ジオキソラン-メチラール-ヨウ素=3.5%-0.15%-30ppmでの固相共重合の見かけの活性化エネルギーは30.6 kcal/molと求まった。トリオキサンの固相重合において、S. Okamuraらは $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <sup>19)</sup>、 $\text{SnCl}_4 - \text{C Cl}_3\text{COOH}$ <sup>20)</sup>を開始剤に用いて見かけの活性化エネルギーを各々8.6、15.8 kcal/mol、H. Miyamaら<sup>16)</sup>およびA. A. Berlinら<sup>17)</sup>はヨウ素を開始剤として各々29 kcal/molおよび74 kcal/molと報告している。本実験で求められた見かけの活性化エネルギー値は通常のカチオン重合の活性化エネルギーよりも大きな値であるが、ヨウ素開始によるトリオキサン固相重合と同じ程度の値となった。

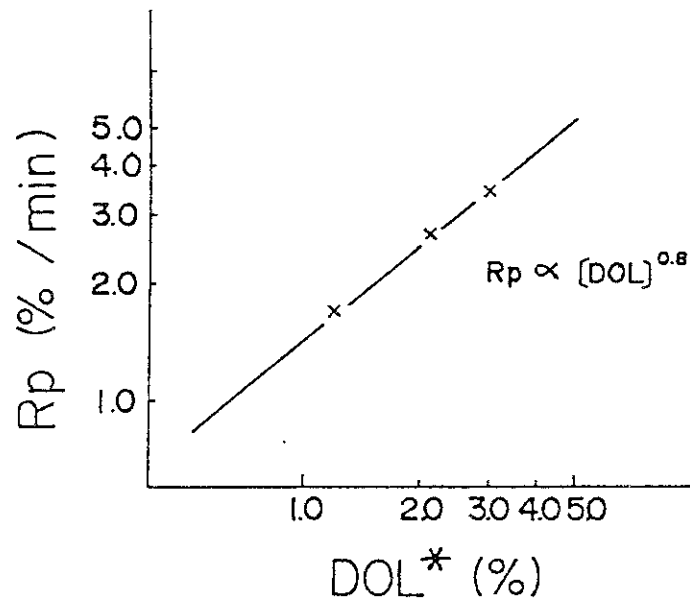


図 3.11 重合速度と 1,3-ジオキソラン (DOL) 添加量の関係  
重合条件は図 3.9 と同一

\*横軸の DOL 量はここでは 1 回目と 2 回目の添加量の合計、即ち、全添加量の 3/5 で表示した。

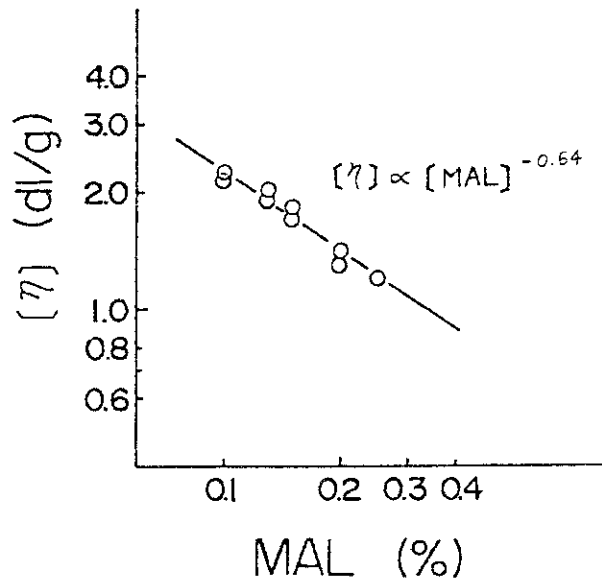


図 3.12 固有粘度 ( $[\eta]$ ) とメチラール (MAL) 添加量の関係  
重合条件は図 3.10 と同一。  $[\eta]$  は重合時間 60 分のポリマーの値

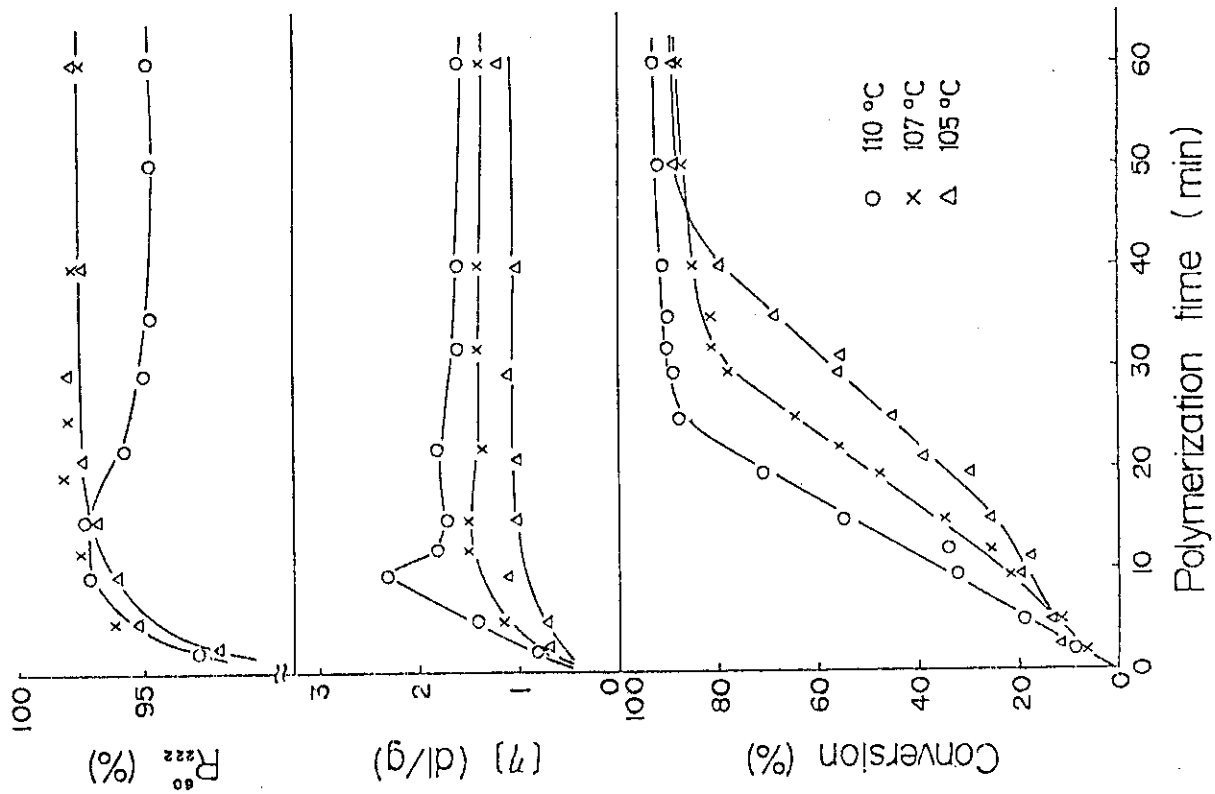


図 3.13 4 回添加重合における重合温度の効果  
 ヨウ素, 30 p.p.m; 1,3-ジエチルキソラン, 3.5%; メチラール, 0.15%

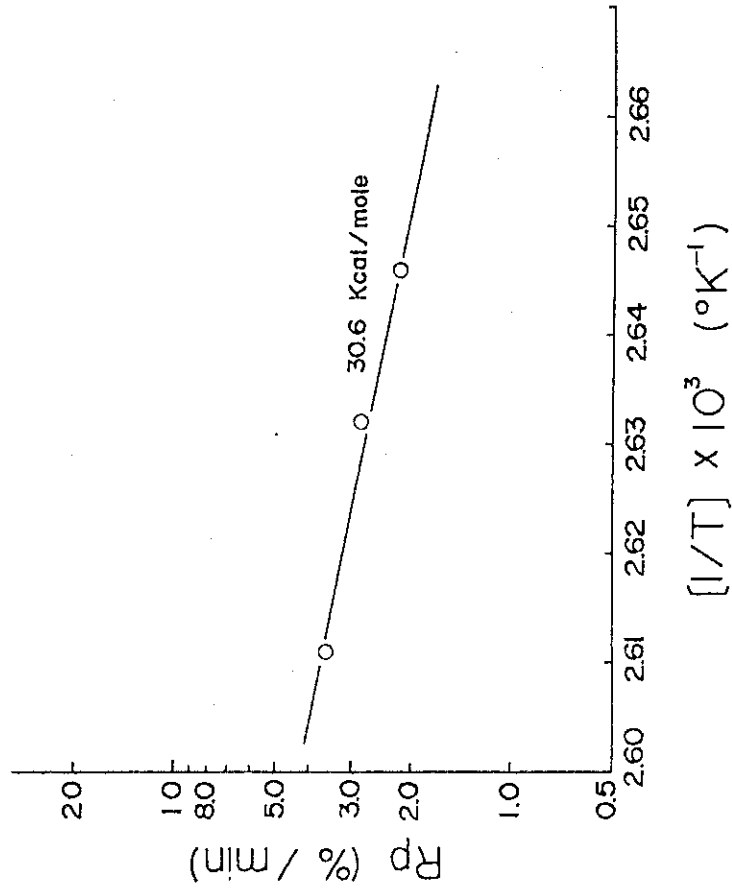


図 3.14 重合速度の Arrhenius Plot  
 重合条件は図 3.13 と同一



## 3.1.5 結 言

15ℓ ニーダー型重合機を用いて、ヨウ素を開始剤としたテトラオキサン-1,3-ジオキソラン-メチラール系の固相共重合を行った。この結果

- (1) あらかじめ重合温度に予熱されたテトラオキサン粒子にヨウ素、1,3-ジオキソラン、メチラールを添加して重合をおこない、熱安定性の優れたポリオキシメチレンコポリマーを高収率で得た。
- (2) 1,3-ジオキソラン、メチラルルの添加方法を検討した。1回添加重合では、重合の初期には低分子量のエチレンオキシド単位含有量の多いポリマーが生成し、重合の後期には高分子量のエチレンオキシド単位含有量の少ないポリマーが生成した。一方、4回、連続添加重合では、重合のごく初期をのぞき全重合時間にわたってほぼ一定の分子量とエチレンオキシド単位含有量のポリマーが生成した。このことは、1,3-ジオキソランやメチラールがテトラオキサン結晶や生成したポリマー層を容易に拡散することを示唆する。
- (3) 4回添加重合における重合条件の検討から、本固相共重合系の重合速度は開始剤であるヨウ素添加量の1.8次に比例し、1,3-ジオキソランの0.8次に比例した。生成ポリマーの熱安定性度は1,3-ジオキソランの添加量2.0~5.0%の範囲で97~98%の高い値を示した。また、ポリマーの固有粘度はメチラール添加量の-0.64次に比例し、添加量を0.1~0.25%と変化させると $[\eta]$ は1~2の範囲の値、すなわち粘度平均分子量 $8.9 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5$ の値となった。

## 3.2 固相共重合ポリマーの溶解分別

### 3.2.1 緒言

前節で示したように、重合開始時にヨウ素、1,3-ジオキソラン、メチラールの全量を1度に添加して重合させる1回添加重合では、重合の初期と後期とで生成するポリマーの物性（分子量や融点など）が非常に異なることが分った。そして、これらの添加剤がテトラオキサン粒子表面から浸透、拡散して固相共重合反応が進行すると考えれば、粒子表面層では低分子量のエチレンオキッド単位濃度の高いポリマーが生成し、粒子中心部では高分子量のエチレンオキッド単位濃度の低いポリマーが生成していると推測される。そこで、1回添加重合により得られた重合粒子を溶媒により粒子表面から溶解させて、溶解時間により分別した。得られた分別物の物性を測定することによって、1回添加重合における重合挙動の特徴を明らかにすることを試みた。

### 3.2.2 実験方法

#### 1) 試料および溶媒

試料ポリマー；昇華精製したテトラオキサンを粉碎し、12メッシュ(1,410 μm)以上の大きな粒子を除いてモノマー粒子とした。テトラオキサン粒子をニーダー型重合機に仕込み、重合温度105℃まで予熱後、これに1,3-ジオキソラン-メチラール-ヨウ素=3.0%-0.3%-30ppmを全量添加(1回添加重合)して重合を行った。重合終了後、重合物を2wt%のチオ硫酸ナトリウムを含有する水、アセトン混合液(容積比で1:1)を用いて洗浄し、ろ過後乾燥させた。得られたポリマーを篩分して24~16メッシュ(0.710~1.00 mm)のポリマー粒子を採取し、これを溶解分別試料とした。

溶媒；良溶媒として1,1,2,2-テトラクロロエタン-フェノールの混合溶液(容積比で3:1)を用い、貧溶媒としてn-シクロヘキサノールを用いた。各溶媒は使用直前に常法により精製し、ガスクロマトグラフにより純度を確認した。溶解分別には上記良溶媒と貧溶媒の容積比1:1からなる混合溶媒を用いた。なお、混合溶媒に対してα-ピネン0.5wt%およびtert-ブチルパラクレゾール5wt%をポリマーの安定剤として加えた。

#### 2) 溶解分別

あらかじめ用意した混合溶媒に1wt%の粉末状ポリマーを加え、窒素をバブリングさせながら135℃にてポリマーを溶解させた。溶解開始より15分後に、加圧ろ過にてポリマーを溶解した溶液と粉末状の未溶解ポリマーとを分離した。ろ過した溶液を放冷し、これに貧溶媒を加えてポリマーを析出させた。析出ポリマーはアセトンおよびエーテルで洗浄し、乾燥させた。一方、未溶解ポリマーは洗浄、減圧乾燥後、再びポリマー濃度が1wt%になるように混合溶媒を加え135℃で15分間溶解させた。この後、上述と同様の操作をくり返し、溶液中の溶解ポリマーと未溶解ポリマーとを分離することによりポリマーの分別を行った。

#### 3) 測定

分子量分布の測定；Waters製Gel Permeation Chromatograph Model 200を用い、溶媒としてN,N'-ジメチルホルムアミドを使用した。ポリオキシメチレンの分子量は相当するポリスチレンの鎖長で表示した。検量線(表3.1の付図)は市販のポリスチレン標準試料を用いて

作成した。ポリオキシメチレンのGPC測定条件は表3.1に示した。

表3.1 ポリオキシメチレンのGPC測定条件

1) サンプル溶液の調整

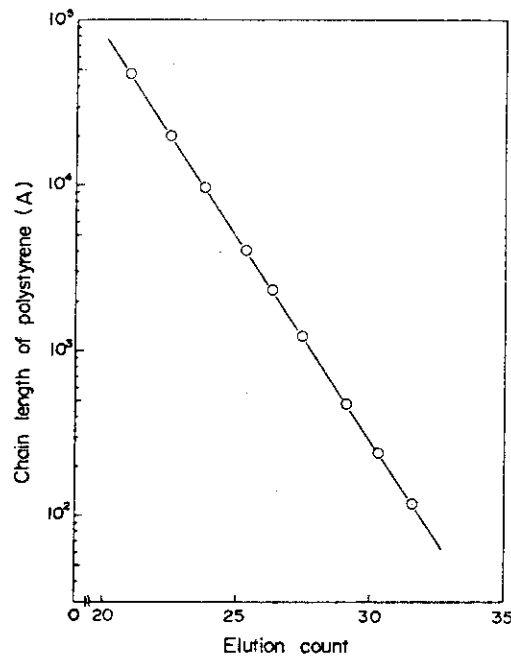
溶媒, N,N'-ジメチルホルムアミド; ポリマー溶液濃度, 0.25 (wt/vol)%, 溶解時間, 10分; 溶解温度, 140°C; ろ過温度, 145°C。

2) GPC操作条件

溶媒, N, N'-ジメチルホルムアミド; GPCの流速, 1.0 ml/min; 試料注入量, 2 cc; 注入時間, 120秒; GPC使用カラム,  $3 \times 10^3$ ,  $3 \times 10^4$ ,  $10^5$ ,  $10^6$  Åのポアサイズのカラム各1本, GPC装置の各部の温度140°C (但し, degasser 135°C; 溶媒タンク, 室温)

3) 標準ポリスチレン試料による上記条件での検量線

測定条件は1), 2)に同じ, 試料は単分散ポリスチレン試料(ウォータズ社製)



融解挙動の測定; Perkin-Elmer 製, 示差熱量計 Model DSC-1 を用い, 3~4mg のポリマー試料を窒素雰囲気下, 16°C/min の昇温速度で測定した。

熱分解挙動の測定; 理学電気製, 熱天秤 Model RTG-1 を使用して, 窒素気流中 222°C におけるポリマーの熱分解曲線を求めた。

エチレンオキシド単位濃度の測定; 日本電子製 4H-100 型高分解能 NMR 装置を用いて, ポリマー主鎖中のエチレンオキシド単位(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)の濃度を求めた。窒素気流中 150°C で O-ジクロルベンゼン溶媒に 5 wt% のポリマーを溶解させて測定試料とした。測定は 140~150°C で行った。なお, 測定に際し日本電子製 JEC-5 型波形処理機を NMR 装置と接続し 8 回積算した。

顕微鏡, および電子顕微鏡観察; 重合後, 粒子を鋭利な刃物(カミソリ等)で薄く切断し, アセトンで未反応モノマーを除いた後, 乾燥して観察用試料とした。電子顕微鏡は日本電子製, 走査型 Model JSM-U3 を使用した。

その他, ポリマーの固有粘度  $[\eta]$ , 熱安定性  $R_{\%}^{60}$  値は前節に述べたと同様の方法で測定した。

### 3.2.3 溶解分別と分別試料の物性

図 3.15 はあらかじめ調整した混合溶媒を 15 分毎に交換してポリマーを 135°C で溶解させたとき, 未溶解部のパーセントを溶解積算時間(以後, 単に溶解時間と表示する)に対して図示したものである。溶解時間 15 分頃より溶解が急に進み, 30 分で仕込みポリマー量の約 30% が溶解した。その後, 溶解速度はしだいに遅くなり, 未溶解部の分率が一定値に近づくことが分かった。この混合溶媒に対するオキシメチレンホモポリマーの溶解度は 135°C でほぼ 0.4 wt% であった。したがって, 溶解速度の最も大きい 15 分から 30 分までの溶解において, 溶液のポリマー濃度は約 0.25 wt% であり, 溶媒のポリマー溶解能力はまだ十分にあると考えられる。以上のことから, 溶解時間 30 分以降において, ポリマーの溶解速度が急に小さくなるのはポリマー粒子内に溶媒に対する溶解性に差異のある部分が存在していることを示唆する。

表 3.2 に各溶解時間でのポリマーの回収率および溶液より回収したポリマーと粉末状で回収された未溶解ポリマーとの固有粘度  $[\eta]$  を示す。この溶解分別では, 回収率はほぼ 100% であった。溶解部ポリマーの  $[\eta]$  は溶解時間 15 分で  $[\eta] = 0.5 \text{ dl/g}$ , 60 分で  $[\eta] = 0.75 \text{ dl/g}$  と低く, 溶解時間を増してもあまり変化しなかった。一方, 未溶解ポリマーの  $[\eta]$  は溶解時間 15 分で  $[\eta] = 1.9 \text{ dl/g}$ , 60 分で  $[\eta] = 3.0 \text{ dl/g}$  と高く, 溶解時間が増すにつれて  $[\eta]$  は漸増した。

さらに, 溶解分別した各ポリマーの分子量分布を Gel Permeation Chromatogram (GPC) によって求めた。まず, 図 3.16 の溶解分別前の試料ポリマーは高分子量側に明らかに肩のある非常に広い分子量分布を示した。高分子量の肩のピーク位置は  $5 \times 10^3 \text{ \AA}$ , 低分子量側の分布のピーク位置は  $8 \times 10^2 \text{ \AA}$  であった。即ち, 試料ポリマーは分子量に関して, 2 つの成分か

表 3.2 溶解分別ポリマーの物性値

	回収率 (%)	$[\eta]$ (dl/g)	エチレンオキシド 単位濃度 (mol%)	$R_{\%}^{60}$ (%)
試料ポリマー (溶解前)		1.9	1.6	96.5
15 分抽出	溶解部	4.8	0.5	98.8
	未溶解部	95.2	1.9	96.5
30 分抽出	溶解部	26.2 (31.0) <sup>a)</sup>	0.6	98.2
	未溶解部	69.0	2.4	96.0
60 分抽出	溶解部	15.0 (46.0) <sup>a)</sup>	0.75	97.7
	未溶解部	54.0	3.0	95.6

a) 積算溶解部回収率 (%)

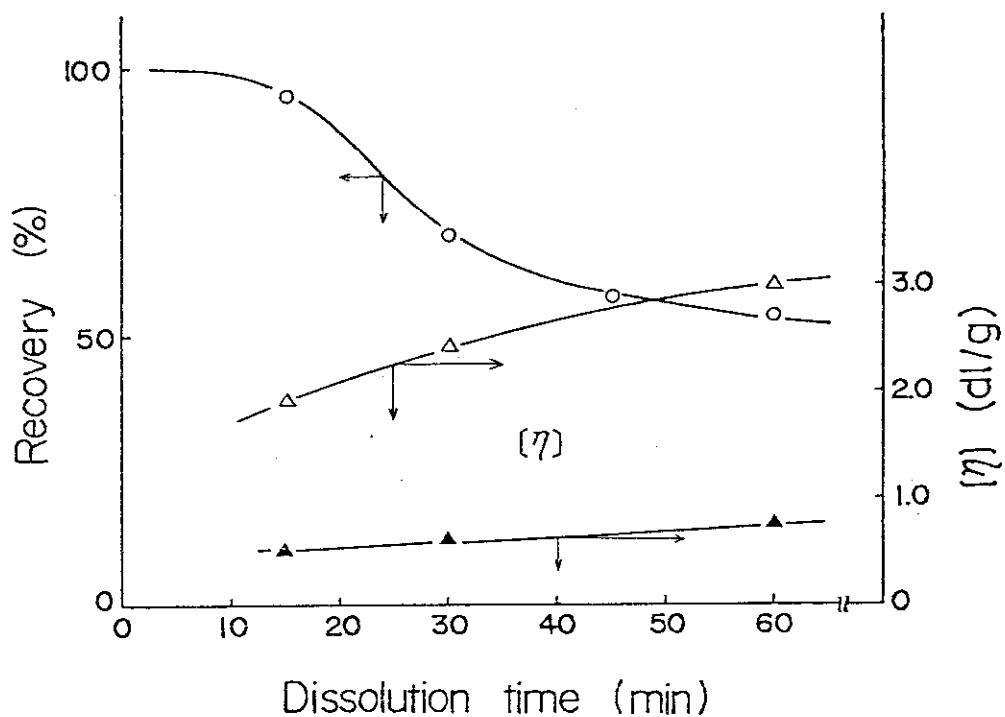


図 3.15 未溶解部ポリマーの回収率と  $[\eta]$  および溶解部ポリマーの  $[\eta]$   
 (○, △) 未溶解ポリマー; (▲) 溶解ポリマー

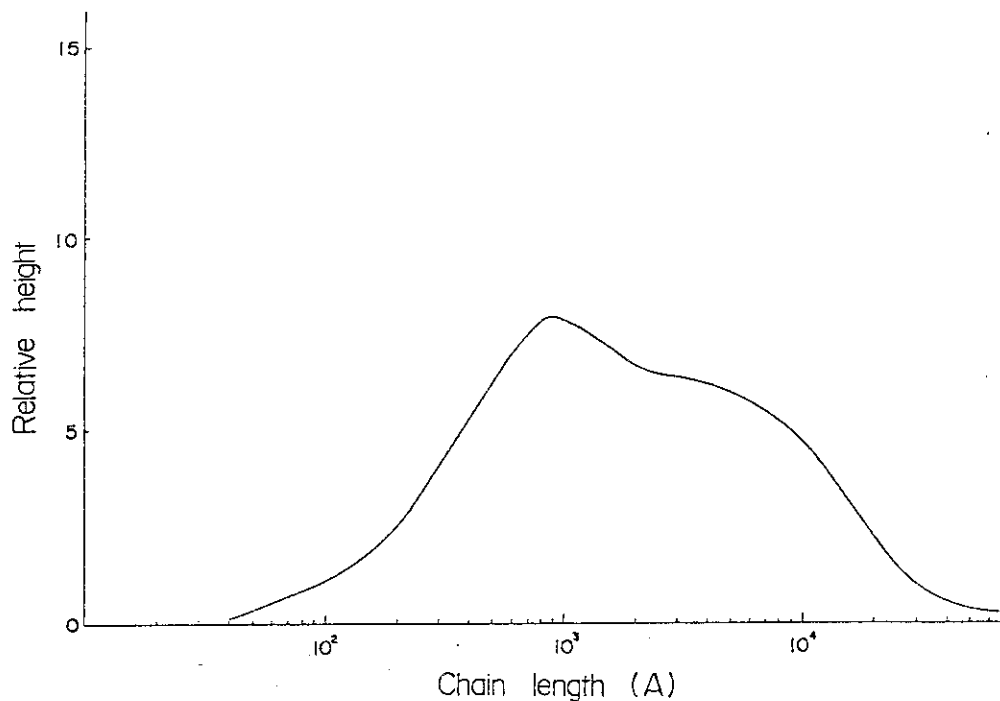


図 3.16 試料ポリマー (溶解分別前) の GPC 曲線

ら成ることを示している。溶解時間 30 分および 60 分における溶解ポリマーと未溶解ポリマーの GPC 曲線を図 3.17 および図 3.18 に示す。溶解時間 30 分における溶解ポリマーの GPC 曲線 (図 3.17(a)) は非常に巾が狭く、そのピーク位置は  $7.5 \times 10^2 \text{ \AA}$  であった。この値は先に示した試料ポリマー (図 3.16) の低分子量側の分布のピーク位置  $8 \times 10^2 \text{ \AA}$  にほぼ等しい。さらに、未溶

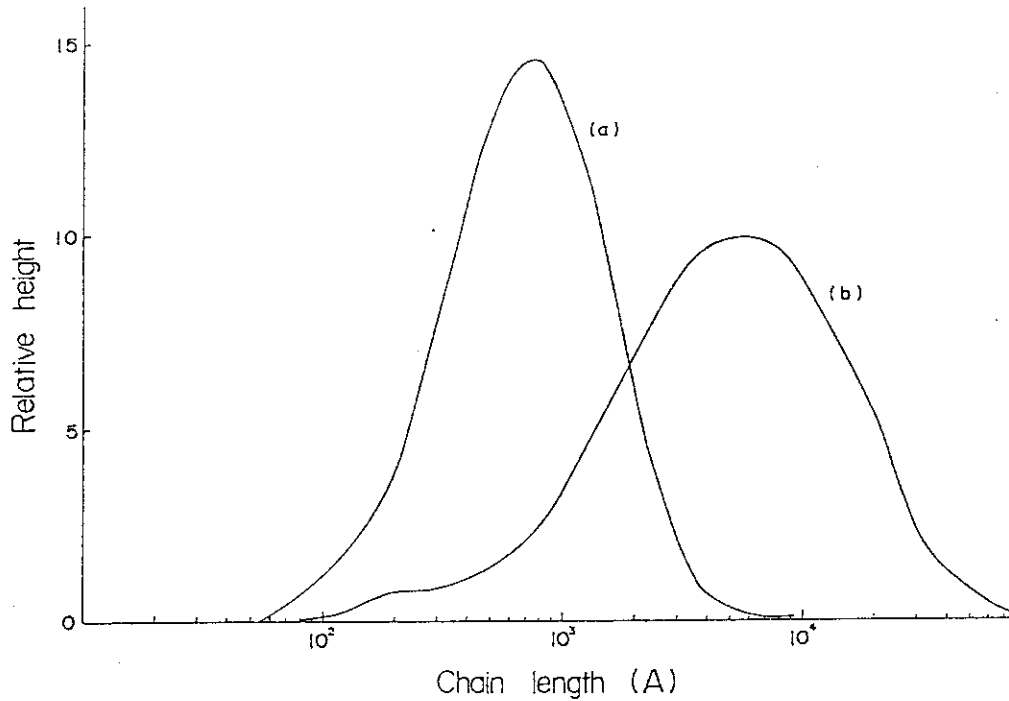


図 3.17 溶解分別ポリマーの GPC 曲線 (溶解時間. 30 分)  
(a) 溶解部 ; (b) 未溶解部

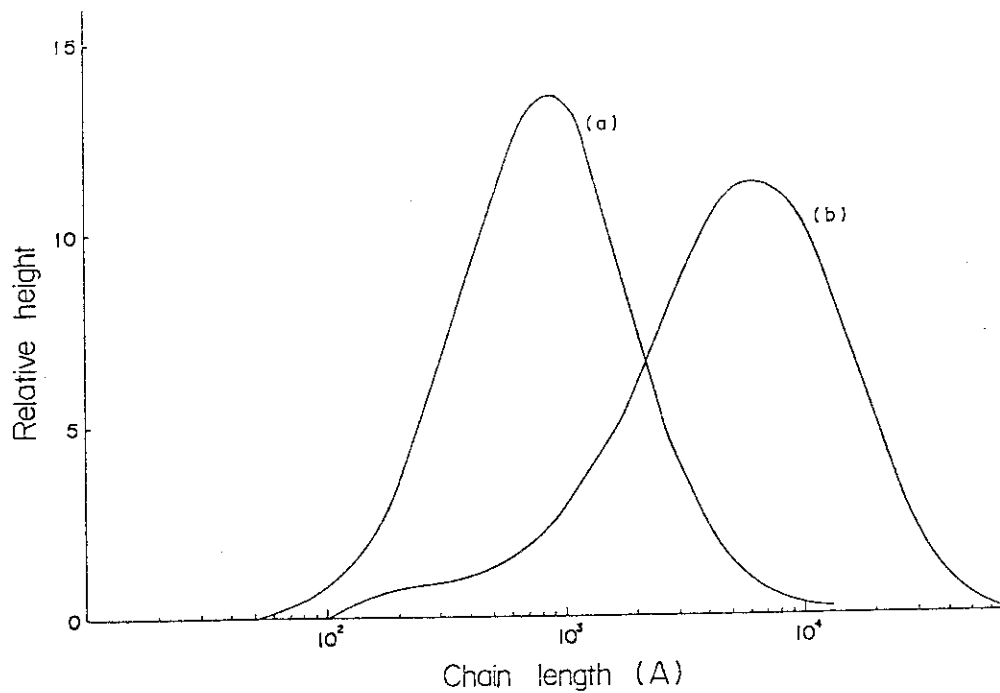


図 3.18 溶解分別ポリマーの GPC 曲線 (溶解時間. 60 分)  
(a) 溶解部 ; (b) 未溶解部

解ポリマーのGPC 曲線 (図 3.17(b)) は比較的巾広く, そのピーク位置  $5.5 \times 10^3 \text{ \AA}$  は試料ポリマーの高分子量側の肩のピーク位置と一致した。また, 溶解時間 60 分のポリマーの GPC 曲線においても, 曲線(b) (図 3.18) は溶解時間 30 分の曲線(b)に比べてわずかに巾が狭くなっているが, そのピーク位置は互いに一致した。これらの溶解ポリマーの  $[\eta]$ , GPC 曲線から, 以下のことが分かった。即ち, 1 回添加重合で得られた試料ポリマーは分子量およびその分布において, ほぼ 2 つの成分からなること, 溶解分別によって溶解したポリマーは低分子量で狭い分子量分布を有するのに対し, 未溶解ポリマーは高分子量で巾広い分子量分布を有することが明らかとなった。

前出の表 3.2 に, さらに各溶解時間におけるポリマーのエチレンオキシド単位濃度と熱安定性  $R_{5\%}^{60}$  値を示した。テトラオキサソと 1,3-ジオキサソランの共重合の割合を示すポリマー中のエチレンオキシド単位濃度は試料ポリマーが 1.6 mol% であるのに対し, 溶解ポリマーは 2.0 mol% と高くなり, 逆に未溶解ポリマーは 1.3, 1.1 mol% と低くなった。主鎖の両末端からホルムアルデヒドがとれていくジッパー型のオキシメチレンポリマーの熱分解は鎖中のエチレンオキシド単位のところで停止<sup>21)</sup>する。従って, ポリマー中にエチレンオキシド単位が存在すると, ポリマーの熱安定性が向上する。ポリマーの熱安定性  $R_{5\%}^{60}$  値および図 3.19 に示すポリマーの熱分解曲線から, 溶解ポリマーの  $R_{5\%}^{60}$  値は 98% 程度と高く, 未溶解ポリマーのそれは 96% と低い。しか

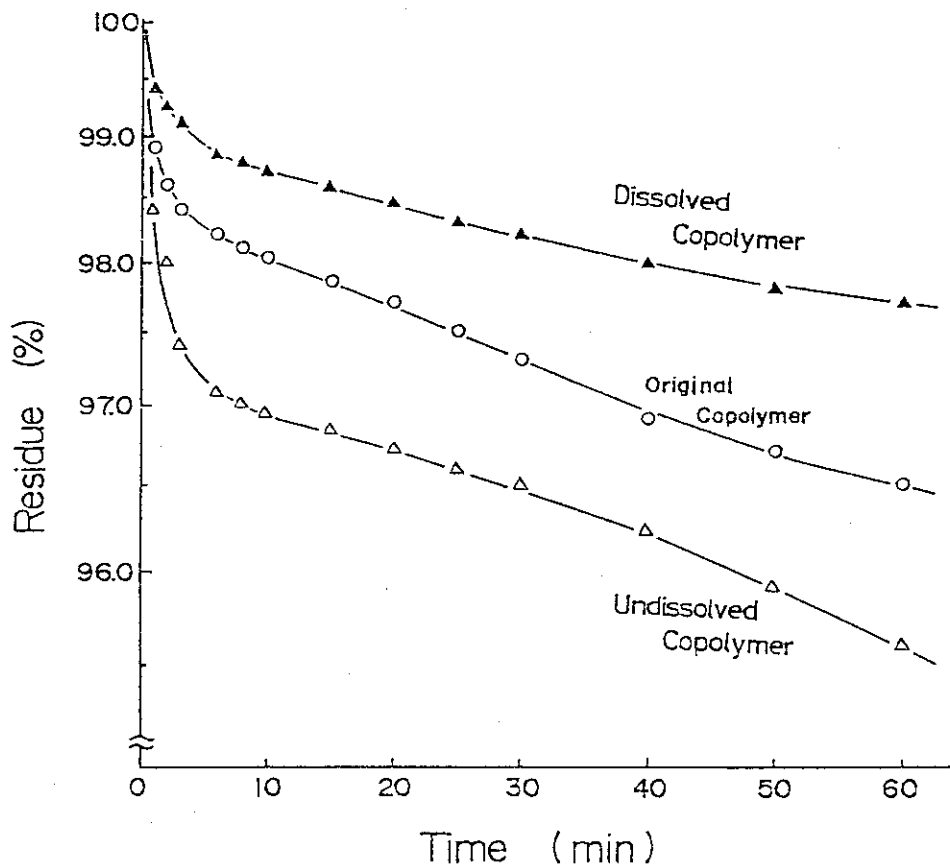


図 3.19 ポリマーの熱分解曲線

温度 222 °C, 窒素気流中

(○), 試料ポリマー; (▲) 溶解時間 60 分の溶解部ポリマー

(△), 同 60 分の未溶解部ポリマー

も、これらの値の差は熱分解（図 3.19）のごく初期（0～10分）に起こり、10分以降の熱分解速度は0.02%/min～0.04%/minとほぼ等しい。ポリマーの初期の熱分解は安定化されていない主鎖両末端からエチレンオキシド単位までのポリマー（メチレンオキシド単位）鎖の長さに相当すると考えられ、このことから溶解ポリマーの共重合割合が他のポリマーに比べ高いことが分かる。

さらに、ポリマー物性に対するエチレンオキシド単位濃度の影響として、ポリマーの融解挙動の変化がある。即ち、結晶性の高いオキシメチレン主鎖中にエチレンオキシド単位が混入することにより、ポリマーの結晶構造を乱し、その融点を低下させる。図 3.20 に試料ポリマーと各溶解時間での未溶解ポリマーの融解曲線（DSC 曲線）を示す。試料ポリマーの融解曲線は2つのピークを有し、それぞれのピーク温度は163℃と172.5℃であった。一方、未溶解ポリマーの融解曲線は溶媒による溶解時間の増加とともに、試料ポリマーの低温側のピークが減少し、溶解時間60分において低温側のピークはわずかに肩として認められる程度となった。試料ポリマーを溶媒非存在下で135℃、2時間熱処理しても、ポリマーの融解曲線にはほとんど影響を与えない。このことから、溶解時間の増加とともに低温側のピークが減少するのは135℃での加熱が原因ではなく、低温側のピークに相当するポリマーが選択的に溶解したためと考えられる。

また、図 3.20 の測定に用いた各ポリマーを200℃まで加熱して完全に融解させた後冷却した、いわゆる熱処理試料の融解曲線を図 3.21 に示す。これらの試料は熱処理のためポリマー結晶構造はすべて球晶構造となる。<sup>22)</sup> 図において、未溶解ポリマーの融解曲線はほぼ単一ピークとなり、そのピーク温度は溶解時間とともに高温側に移動した。このことから、溶解分別によりエチレンオキシド単位濃度の高いポリマーが溶解ポリマーとして除かれ、それ故、未溶解ポリマーのエチレンオキシド単位濃度が減少しポリマーの融点が上昇したことが分かる。

以上の溶解分別によって得られた各ポリマーのエチレンオキシド単位濃度、熱分解曲線および融解曲線から、試料ポリマーはエチレンオキシド単位濃度の高いポリマーと低いポリマーの2つの成分から成ること、溶解分別によって溶解したポリマーはエチレンオキシド単位濃度が高いのに対し、未溶解ポリマーのエチレンオキシド単位濃度は低いことが分かった。

#### 3.2.4 1回添加重合での重合挙動

分子量分布とエチレンオキシド単位濃度に関する上述の結果から、1回添加重合によって得られたポリマー粒子を溶解分別することによって以下のことが明らかとなった。まず1回添加重合粒子は分子量およびエチレンオキシド単位濃度について、明らかに異なる2つの成分からなっている。溶媒により比較的短時間にとける溶解ポリマーは低分子量でエチレンオキシド単位濃度の高いポリマー即ち、メチラールや1,3-ジオキソラン濃度の高いところで重合したポリマーであり、溶媒にとけにくいポリマーは高分子量でエチレンオキシド単位濃度の低いポリマー即ち、メチラールや1,3-ジオキソラン濃度の低いところで重合したポリマーである。通常考えられるように、もしポリマー粒子の溶媒による溶解が粒子表面から進むものと考えれば、1回添加重合粒子表面に生成したポリマーは低分子量で高エチレンオキシド単位濃度のポリマーであり、粒子内部に生成したものはこれと反対の性質を有するポリマーである。このことは、本固相共重合においてヨウ素、1,3-ジオキソラン、メチラールがテトラオキサン粒子表面から浸透、拡散して重



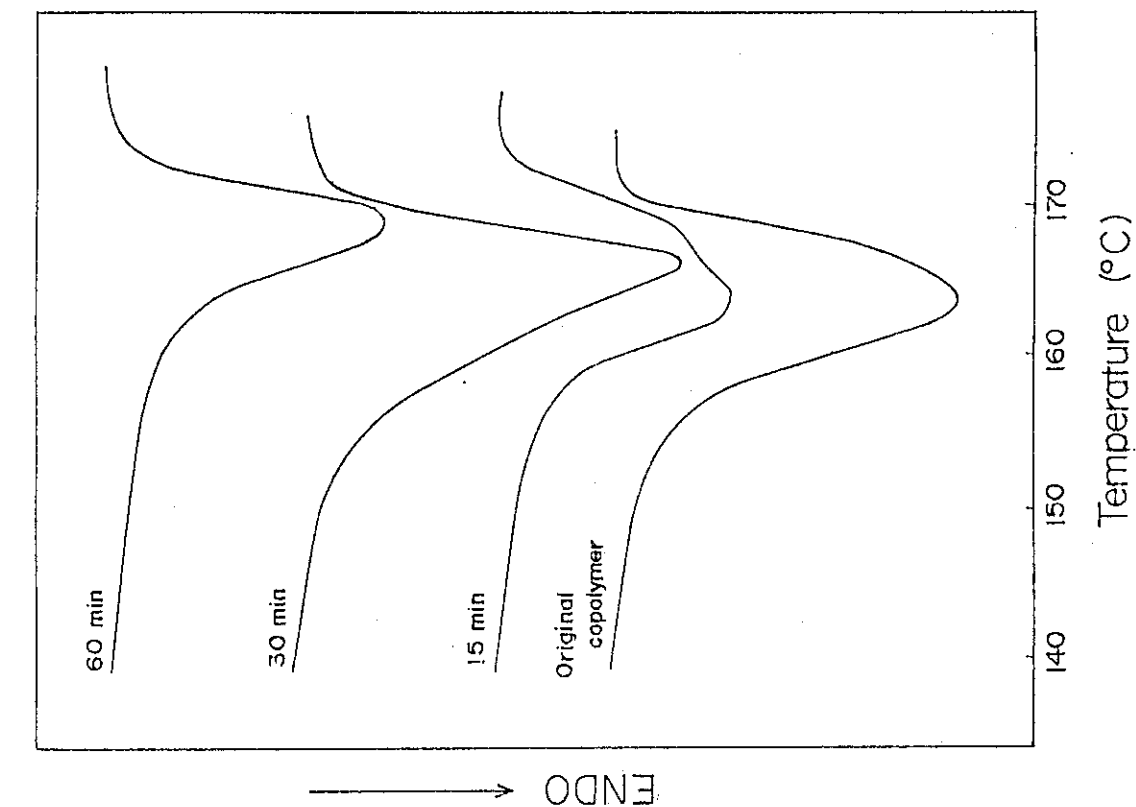


図 3.21 熱処理試料ポリマー, および熱処理未溶解ポリマーの DSC 曲線  
昇温速度 16 °C/min

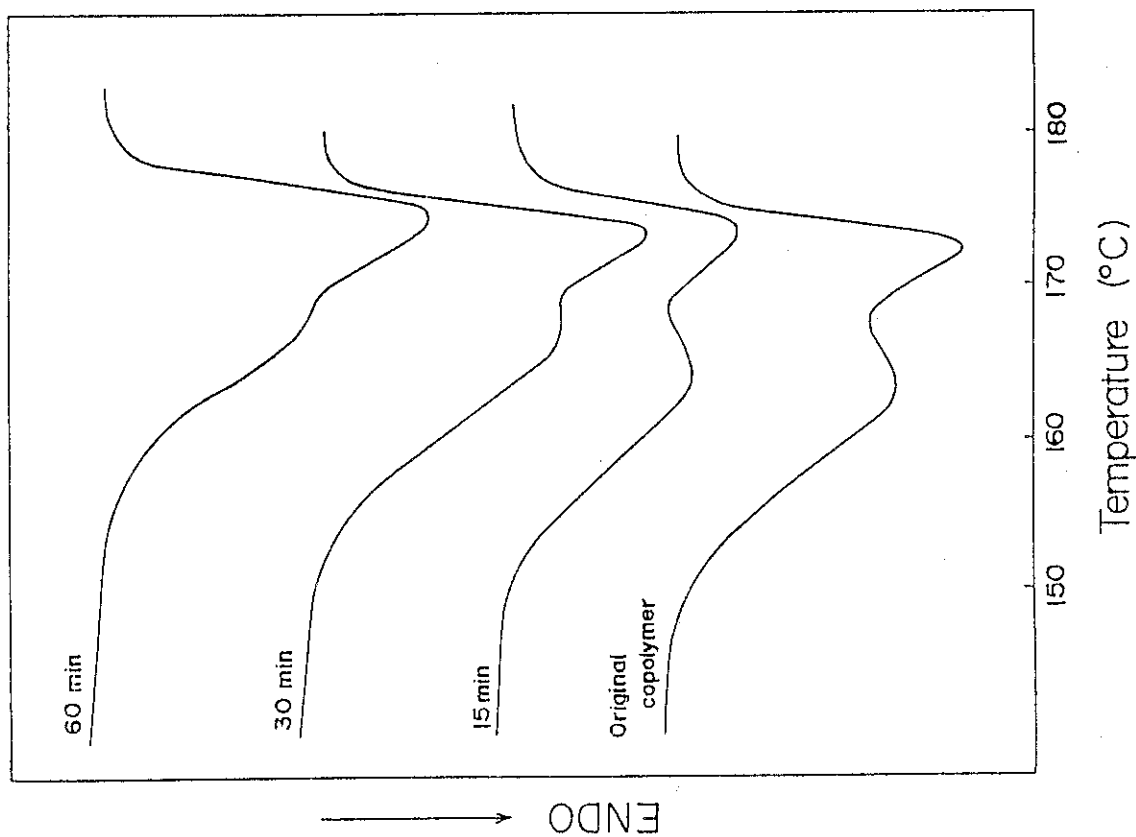


図 3.20 試料ポリマー, および溶解分別での未溶解ポリマーの DSC 曲線  
昇温速度 16 °C/min

合する、いわゆるコア状に重合が進行していくことを示唆している。

上述のコア状に重合が進んでいることを明らかにするために、1回添加重合の重合時間10分(重合収率23%)および30分(同76%)において得られた粒子(約1.4mm径)から未反応モノマーを洗浄除去したものの断面の顕微鏡写真を写真3.1、3.2に示す。写真で黒い部分が重合したポリマーを、内部の白い部分が未反応モノマーが除かれた部分を示している。写真3.1は重合初期のものに相当し、写真3.2は重合後期に相当する試料である。両者から容易にわかるように、前者では粒子の外周部だけにポリマーが生成し、粒子内部はほとんど重合していない。これに対し、後者では粒子内部にも重合が進行し、ポリマーが生成していることが認められる。このことは、本固相共重合がモノマー粒子表面から内部へと、コア状に重合が進行しているという考えを支持するものである。

さらに、重合で生成したポリマーの形態を調べるため、走査型電子顕微鏡にて観察した結果を写真3.3、3.4、3.5に示す。この試料は先の写真3.2に用いたポリマー粒子の断面について、写真3.3はポリマー粒子表面、写真3.5は粒子中心部、写真3.4はこれらの中間部で、やゝ粒子表面に近い部分を観察した。粒子表面ではポリマーの配向や構造がほとんど認められないことから、1,3-ジオキソランやメチラールの添加によりテトラオキサン結晶表面が局部的に溶解、またはこれに近い状態で重合が進行したものと考えられる。この表面層の内側(写真3.4)ではポリマー結晶の配向はみられないが、明らかに繊維状と認められるポリマーが生成している。さらに、粒子中心部では軸方向の揃った繊維状のポリマーが生成しており、この部分では重合反応がテトラオキサンモノマー結晶軸にそって進行する、いわゆるトポタクチックな重合が起こっていると考えられる。以上のことから、本系では1,3-ジオキソランやメチラールの濃度によってテトラオキサンの重合状態も異なっていることが分かった。

### 3.2.5 結 言

12メッシュ以上の大きな粒子を除いたテトラオキサンモノマー粒子を用い、15ℓニーダー型重合機で1回添加重合を行って得たポリマー粒子を試料として、テトラクロロエタン、フェノール、n-ヘキサノールの混合溶媒を用いてポリマー粒子の溶解分別を試みた。

- 1) ポリマー粒子には混合溶媒に比較的容易に溶ける部分と溶媒に溶けにくい部分とが存在した。
- 2) 粒子表面から溶媒による溶解が進むとすれば、重合粒子表面部分に容易に溶解するポリマー即ち低分子量でエチレンオキッド単位濃度の高いポリマーがあり、粒子中心部に高分子量でエチレンオキッド単位濃度の低いポリマーが存在する。このことは、テトラオキサンモノマー粒子表面ではメチラール、1,3-ジオキソランの比較的高濃度下で重合が進み、中心部ではこれらの希薄な濃度の下で重合が進行していることを示す。
- 3) 顕微鏡観察からテトラオキサン粒子は粒子表面から内部へと重合が進む、いわゆるコア状に重合が進行している。また、電子顕微鏡観察から重合粒子の表面と内部とでは生成ポリマーの形態も異なっていることが認められた。

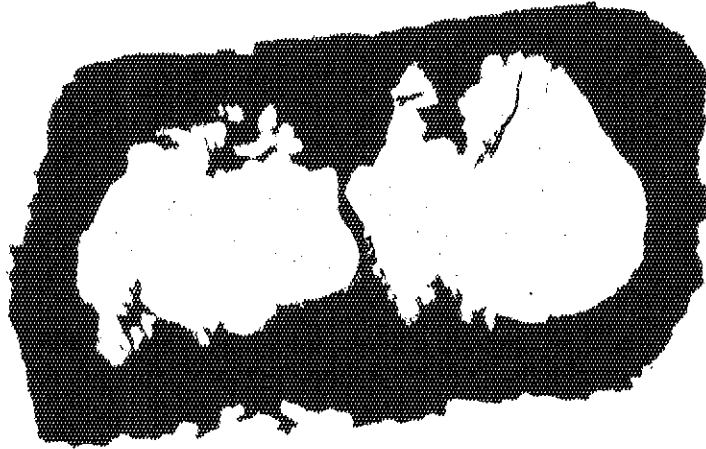


写真 3.1 重合粒子の顕微鏡写真  
倍率 50 倍  
重合収率 23 % (重合時間, 10 分)

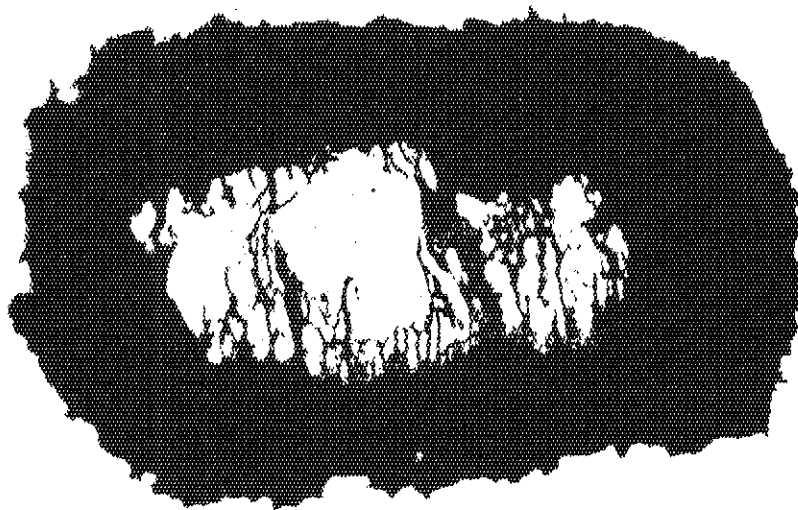


写真 3.2 重合粒子の顕微鏡写真  
倍率 50 倍  
重合収率 76 % (重合時間, 30 分)



写真 3.3 重合粒子表面部の電子顕微鏡写真  
倍率 10,000 倍  
重合収率 76 %

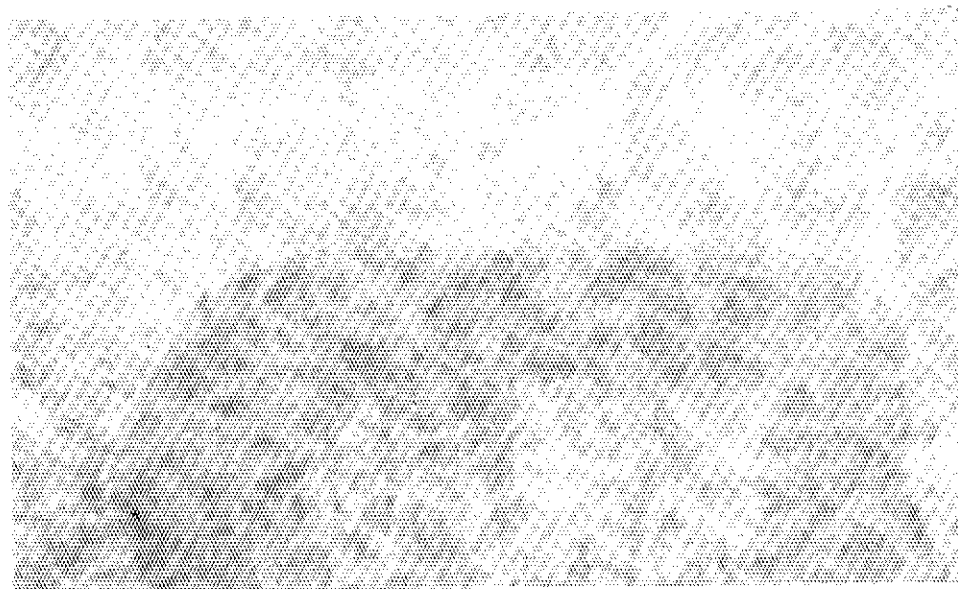


写真 3.4 重合粒子断面（中間部）の電子顕微鏡写真  
倍率 10,000 倍  
重合収率 76 %

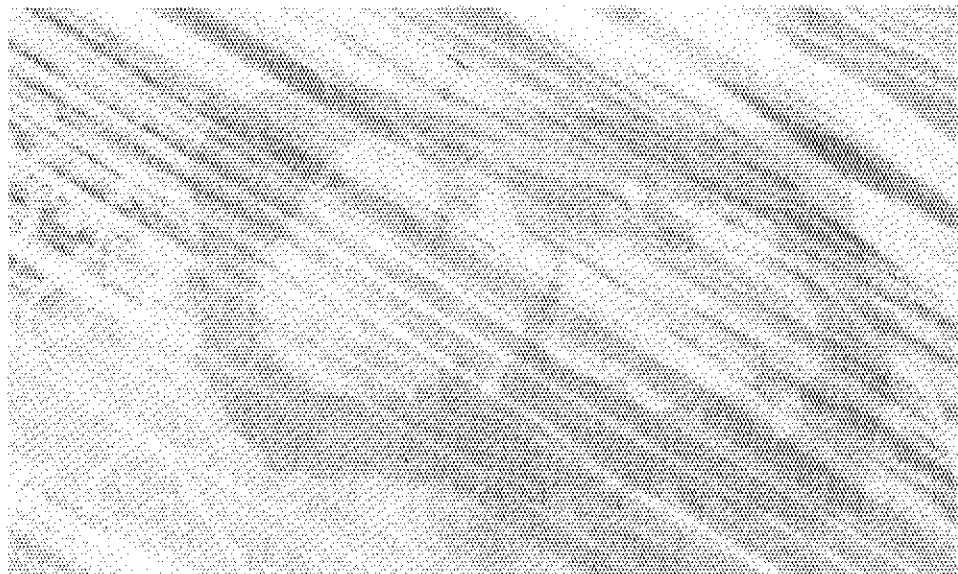


写真 3.5 重合粒子断面（中心部）の電子顕微鏡写真  
倍率 10,000 倍  
重合収率 76 %

### 3.3 モノマー粒度による重合性の相違

#### 3.3.1 緒言

前節までにおいて、本固相共重合系に影響をおよぼす諸因子としてヨウ素、1,3-ジオキソラン、メチラールの添加方法および添加量の効果を検討してきたが、テトラオキサンモノマー粒子の粒度による重合収率や生成ポリマーの物性値の相違については言及しなかった。しかしながら、固体のモノマー粒子に開始剤であるヨウ素を含む1,3-ジオキソラン、メチラール溶液を気体または液体状で添加し重合させる本系では、モノマー粒子内へのこれら添加剤の拡散が問題となる。そして、これらの拡散速度が重合反応の律速である場合はモノマーの粒度によって、重合収率、生成ポリマーの固有粘度 $[\eta]$ 、熱安定性 $R_{10}^{50}$ 値が大きく異なることが予想される。

本章では本固相共重合のモノマー粒度による相違を検討し、無機物の固体の燃焼反応や焙焼反応などの気体-固体系反応（コアモデル反応）<sup>23)</sup>における解析法<sup>23)</sup>を本系に適用することを試みた。

#### 3.3.2 実験方法

##### 1) テトラオキサンモノマー粒子

テトラオキサンは昇華精製したものをカッターミルで粉砕した後、重合に供した。主たる重合は粉砕したまゝの粒度分布をもつモノマー粒子を用いて行った。モノマーの粒度分布の代表的なものは次のような分布を示した。即ち、重量分率で0.0~0.074 mm (200 mesh以下)の粒子, 1.81% ; 0.074~0.125 mm (-115/+200 mesh)の粒子, 15.6% ; 0.125~0.21 mm (-65/+115 mesh)の粒子, 13.8% ; 0.21~0.50 mm (-32/+65 mesh)の粒子, 11.1% ; 0.50~0.71 mm (-24/+32 mesh)の粒子, 6.56% ; 0.71~1.00 mm (-16/+24 mesh)の粒子, 19.7% ; 1.00~1.40 mm (-12/+16 mesh)の粒子 28.5% ; 1.40~2.00 (-9/+12 mesh)の粒子, 2.94%であった。なお、これらを図示する場合は各重量分率を粒子の大きさの範囲で割り、単位 mm 当りの分率で表示した。また、粉砕したモノマーを篩分してモノマー粒度を揃えた重合も行った。この場合は、小粒子モノマーとして0.0~0.21 mm (-65 mesh), 中粒子モノマーとして0.50~0.71 (-24/+32 mesh), 大粒子モノマーとして1.00~2.00 (-9/+16 mesh)の粒度範囲の粒子を用いた。

##### 2) 重合方法

重合は内容積15ℓのニーダー型重合機で行った。本章の粒度別の重合挙動を調べるに際して重合による蓄熱をさけるため、モノマーの仕込み量を2.5 kg (嵩密度, 0.55~0.65 g/ml, 従って充填率30%以下)とし、重合温度を102.5℃ (テトラオキサンの融点112℃)で行った。テトラオキサンを仕込んだ重合機内を窒素置換し、重合温度に予熱した後、1,3-ジオキソラン、メチラールの混合液10 mlに所定量のヨウ素を溶解させ、スプレーノズルから噴霧させ重合を開始させた。残りの1,3-ジオキソラン、メチラール溶液はすべて重合時間40分までに連続的に加えた。例えば、1,3-ジオキソラン3.5 (vol/wt)%, メチラール0.15 (vol/wt)%では重合時間20分までは2.7 ml/min, 20分から40分までは1.35 ml/minで重合の経過と共に連続的に添加した。重合機の底部に設けられた試料取出口から重合時間にしたがって試料を採取し、ただちに篩によって粒度別に分類し、すでに述べた2%のチオ硫酸ナトリウムを含む水-アセトン

溶液などを用いて洗浄した。洗浄後、乾燥してポリマー含有率を求め重合収率とした。

### 3) ポリマーの粒度

反応混合物およびポリマーの粒度は以下に述べる表示にしたがった。

Opening (mm)	Tyler Mesh No	粒子	表示法
0	—		
0.074	200	} 小粒子	-65
0.125	115		
0.210	65		
0.500	32	} 中粒子	-24/+32
0.710	24		
1.00	16	} 大粒子	-9/+16
1.40	12		
2.00	9		

### 4) 測定

生成ポリマーの溶液粘度および熱安定性度は前節に述べた方法にしたがって測定した。

#### 3.3.3 モノマー粒度分布とポリマー粒度分布

本固相重合で粒度による重合性の相違を調べるにあたって、重合過程での粉碎や造粒によるモノマー粒子とポリマー粒子の粒度分布の変化が問題となる。例えば、目視による重合物の観察では、明らかに重合による造粒が認められる。即ち、ポリマー粒子中に明らかにモノマー時には小粒子であったものが集合して、重合後はより大きな粒子となった造粒々子が存在する。このような造粒が顕著な場合、粒度別の重合挙動の解析は非常に複雑となることが予想される。そこで、粒度別の重合を検討するに先だって、モノマー粒度分布とポリマー粒度分布の変化しない重合条件を調べた。

図 3.22 に 1 回, 4 回, 連続添加重合における仕込みテトラオキサンモノマーおよび生成ポリマーの粒度分布を示す。1 回, 4 回添加重合では小粒子の多いモノマー粒度分布が重合により, 中, 大粒子の多いポリマー粒度分布へと変化した。即ち, 重合による著しい造粒が生じていることが分かる。これに対し, 連続添加重合ではモノマーの粒度分布そのものも巾広い分布をもっているが, 生成ポリマーの粒度分布はモノマーのそれに比べほぼ同様の分布を示し, 目視によっても造粒の少ないことが観察された。本系における造粒作用には (1) 凝集力, 静電気力によって小さい粒子が集まって起きる選択的造粒<sup>24)</sup> (2) 重合のごく初期に起こるものとして, 1,3-ジオキソラン, メチラールの比較的高濃度のところで, これらがモノマー粒子の表面を溶解させ粒子同志を融着させる造粒の二つの可能性がある。重合後のポリマー粒子の観察では, 重合開始時に添加する 1,3-ジオキソラン, メチラール量 (1 回添加重合, 146 ml ; 4 回添加重合, 58 ml ; 連続添加重合, 10 ml) が多いほど造粒が起きやすい。また, 図 3.23 に示す 4 回添加重合における各粒度別の収率曲線から, 目視によって小粒子の集合体と明らかにわかる造粒々子 (大粒子) の収率曲線は篩分された小粒子より重合速度が速い。このことは, 造粒が重合速度の大きい 1,3

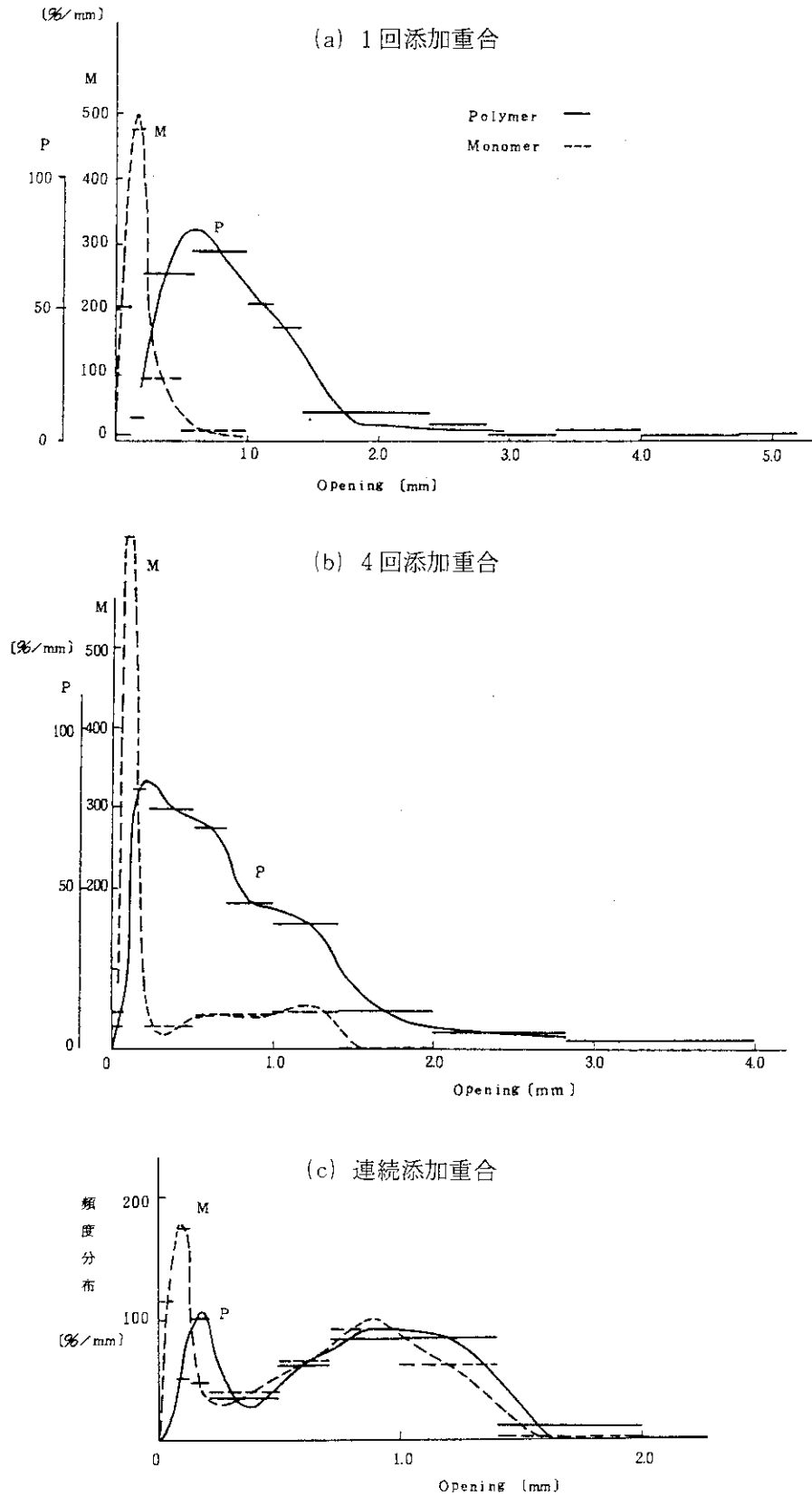


図 3.22 テトラオキサンモノマーと生成ポリマーの粒度分布  
 モノマー(M), ----- ; ポリマー(P), ——.  
 (a), (b), (c) とも重合条件は, ヨウ素 30 p.p.m, 1,3-ジオキ  
 ソラン, 3.5%, メチラール 0.15%; 重合温度 107°C; 重合  
 時間, 60分; モノマー充填率 4.0 kg

ージオキソラン, メチラール, ヨウ素の高濃度の部分で起きていることを示している。これらの事実から, 本系では重合温度に熱せられたテトラオキサン粒子表面が添加 1,3-ジオキソラン, メチラールによって一部溶解し融着して主に造粒が起きている。したがって, 重合開始時に加える添加剤量の少ない連続添加重合法が粒度別の重合挙動を研究する重合条件としてより適当であることが分かる。さらに, 上述した溶解による造粒は重合温度が高いほど, また系内の蓄熱が大きいほどより顕著になることが予想される。そこで, 重合温度を 102.5°C に下げ, さらに重合熱による蓄熱をさけるためモノマー仕込み量を 4.0 kg から 2.5 kg (充填率 30%以下) に減らして連続添加重合を行った。この時のモノマーおよび生成ポリマーの粒度分布を図 3.24 に示す。このような重合条件では小粒子のごく一部を除いて, 両者の粒度分布がほぼ一致した。即ち, モノマー粒子が重合してそのままポリマー粒子に変化したと見なすことができる。

以上のことから, 粒度別の重合挙動を検討するには重合温度を低くし, モノマー充填率を下げ, 連続添加重合にて行うべきであることが分かった。

なお, 前節までの収率曲線を得るのに使用した篩分しない重合物の収率曲線はほぼ中粒子の収率曲線と一致 (図 3.23) し, 重合系の解析を行うのに妥当な指標であることが確認された。

### 3.3.4 粒度別の重合挙動

9メッシュ以下の粒度分布をもつテトラオキサンモノマーを用い, 1,3-ジオキソラン 3.5%, メチラール 0.15%, ヨウ素 30 ppm, 重合温度 102.5°C, モノマー充填量 2.5 kg での連続添加重合の粒度別重合収率, 固有粘度  $[\eta]$ , 熱安定性  $R_{50}^{50}$  値の経時変化を図 3.25 に示す。ポリマー粒度が異なっても  $[\eta]$ ,  $R_{50}^{50}$  値はほぼ同じ値を示すが, 重合収率は顕著な差異を示した。即ち, 65メッシュ以下の小粒子は 60分で 80%以上の収率を示すのに対し, 16~9メッシュの大粒子は同じ重合時間 60分で 21%の収率を示すにすぎない。本系において, 重合速度は開始剤であるヨウ素および 1,3-ジオキソラン, メチラール添加量に依存することを前節にて示した。したがって, 粒度別の重合速度の相違から本系ではこれらの添加剤がテトラオキサン粒子内に均一に分散してから重合するのではなく, 添加剤の拡散にしたがって重合が進行すると考えられる。そこで, モノマー粒子を球形に近似し, 粒子表面から粒子の大きさにかかわらず同じ速度で重合面が粒子内部へと向っていくと考えて, 図から得られた中粒子 (平均径, 0.61 mm) の時間収率曲線をもとに小粒子 (同, 0.12 mm) 大粒子 (同, 1.5 mm) の収率曲線を計算によって求めた。例えば, 中粒子の収率 40% (重合時間 40分) の場合, 中粒子の半径を  $r_m$ , 重合面の粒子表面からの距離を  $x$ , テトラオキサンの密度を  $\rho_{TX}$  とすれば,

$$0.40 = \frac{\rho_{TX} \cdot \frac{4}{3} \pi (r_m^3 - (r_m - x)^3)}{\rho_{TX} \cdot \frac{4}{3} \pi r_m^3} = 1 - \left(1 - \frac{x}{r_m}\right)^3$$

今,  $r_m = 0.305$  mm を代入すると  $x = 0.0479$  mm となる。上式の  $r_m$  の代りに大粒子および小粒子の半径を代入して収率を求めると各々 18% および 99% と求まる。このようにして求めた計算値を図 3.25 のなかに点線で示した。小粒子では実測の曲線と計算値が異なっているが, 大粒子では実測値と計算値がほぼ一致する。このことから, 中粒子と大粒子は同じ速度で拡散するヨウ素, 1,3-ジオキソラン等にしたがって粒子表面から内部へ向ってコア的に重合が進行している



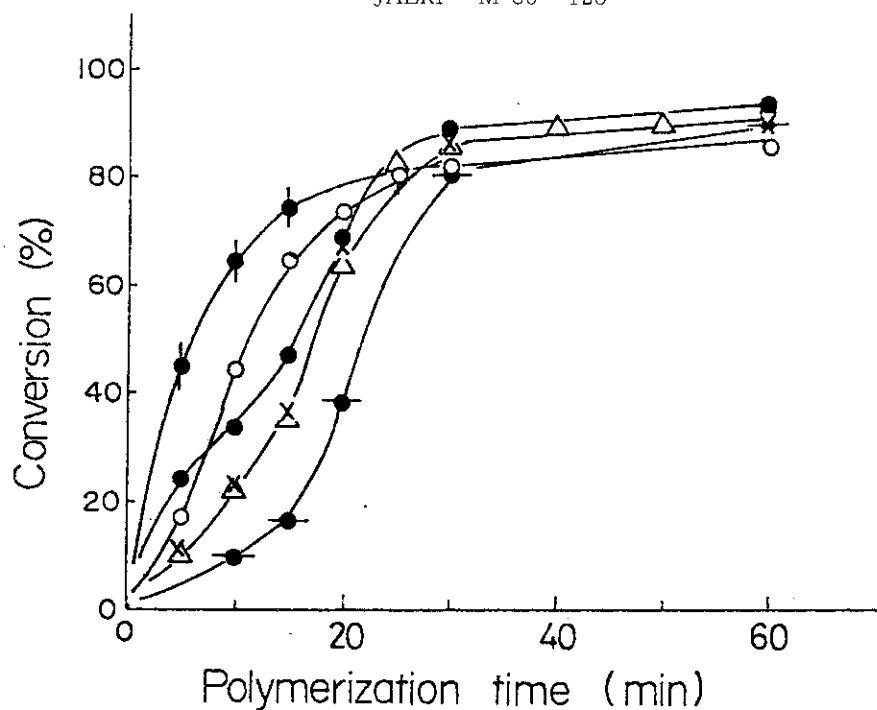


図 3.23 4回添加重合における粒度別収率曲線

ヨウ素, 30p.p.m ; 1,3-ジオキソラン, 3.5% ; メチラール, 0.15% ;

重合温度 107℃ ; モノマー充填量, 4.0 kg

(○), 小粒子 (-65 mesh) ; (×), 中粒子 (-24/+32 mesh) ; (●), 大粒子 (-9/+16 mesh) ;

(●), 造粒による大粒子 ; (-●), 造粒していない大粒子 ; (△), 篩分していない試料

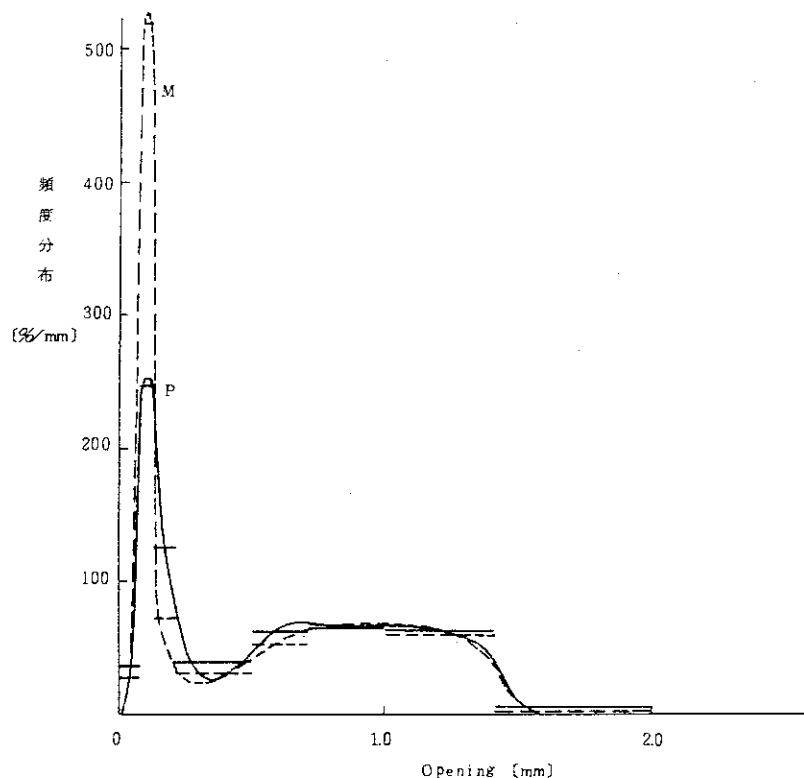


図 3.24 造粒の少ない系でのモノマーと生成ポリマーの粒度分布

モノマー(M), ----- ; ポリマー(P), ——

ヨウ素 30p.p.m, 1,3-ジオキソラン3.5%, メチラール0.15% ;

重合温度 102.5℃ ; 重合時間 60分 ; モノマー充填率, 2.5 kg

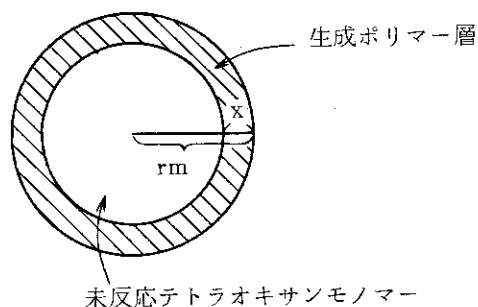


図 重合粒子のコアモデル

ことが示された。小粒子と中、大粒子との違いについては以下のように考えられる。モノマーであるテトラオキサン昇華精製物は拡大鏡での観察により長さ 0.5 ~ 1 mm, 巾 0.2 ~ 0.3 mm 程度の透明な結晶の密な集合体であった。モノマー粉碎工程後の篩分した小粒子は透明な単一の結晶そのもの、およびこれの粉碎されたものであり、中、大粒子はこれら透明な小結晶の集合体であった。したがって、中、大粒子にはこれを構成する小結晶のすき間などヨウ素等添加剤の拡散が比較的容易な部分が存在する。このため、中、大粒子は小粒子よりも収率曲線の立ち上りが早い。

粒度による重合速度の違いを調べるもう一つの方法として、テトラオキサンモノマーをあらかじめ篩分し、粒度を小、中、大粒子に揃えたモノマーを用いて同一条件にて重合した時の結果を図 3.26 に示す。これらの重合ではモノマー単位重量当りのヨウ素などの添加剤量は同一である。もし、ヨウ素などの添加剤の粒子内拡散が重合速度に影響を与えないと考えると、モノマー単一粒度での重合では粒径による重合速度の違いが生じない。図から、特に添加剤が連続的に加えられている重合時間 40 分までは、小、中、大粒子モノマー重合系のいずれもほぼ同様な収率曲線を示し、図 3.25 のように粒度による収率曲線の顕著な差異は示さない。このことから、ヨウ素などの添加剤の粒子内拡散が重合速度におよぼす影響はきわめて少ないと推定される。また、上に示した収率曲線において、重合時間 40 分頃から曲線が折れ曲るのは、この時点で 1,3-ジオキソラン、メチラールの添加が終り、重合機内のこれらの空間濃度が低下したためと考えられる。そこで、粒度分布をもつモノマーを用いて、1,3-ジオキソラン添加量を 5.0 (wt/vol) % と多くしたり (図 3.27)、また、1,3-ジオキソラン添加量 3.5 (wt/vol) % で重合時間 80 分まで添加時間をのばす (図 3.28) と、中、大粒子の収率曲線は直線的に増大し、折れ曲り点は認められない。また、図 3.27 の小粒子の収率曲線の形が明らかに中、大粒子のそれと異なっている。

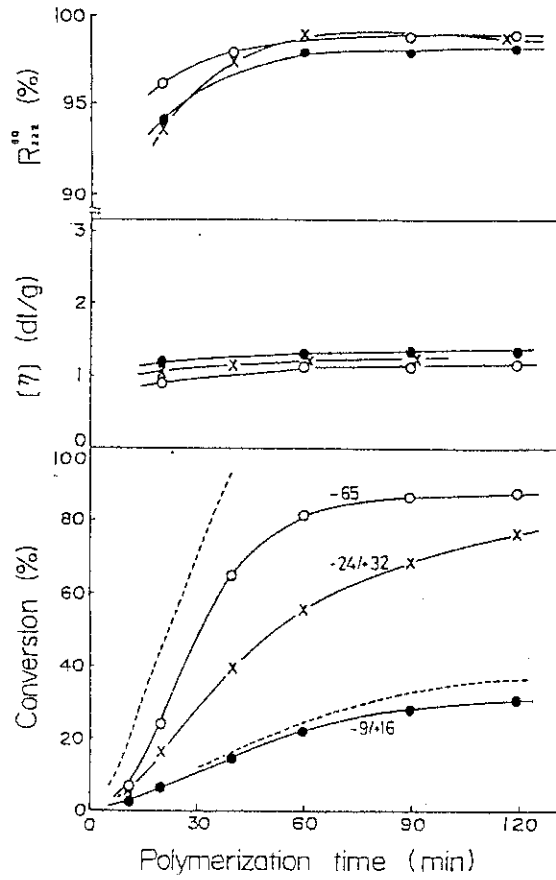


図 3.25 連続添加重合における粒度別収率曲線  
 ヨウ素 30p.p.m ; 1,3-ジオキソラン, 3.5% ; メチラール, 0.15% ;  
 重合温度 102.5℃ ; モノマー充填量, 2.5 kg  
 (○), 小粒子 (-65 mesh) ; (×), 中粒子 (-24/+32 mesh) ;  
 (●), 大粒子 (-9/+16 mesh)

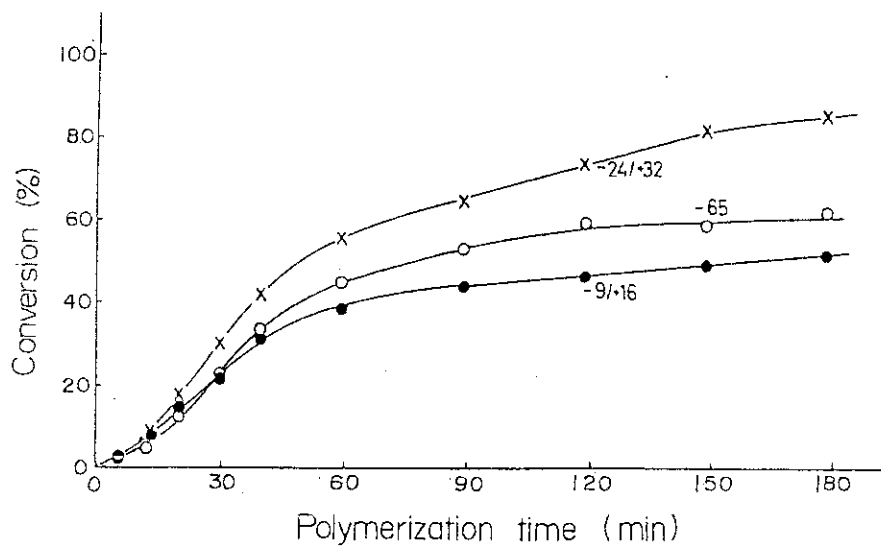


図 3.26 粒度を揃えたモノマーによる重合収率曲線  
 重合条件は図 3.25 に同じ

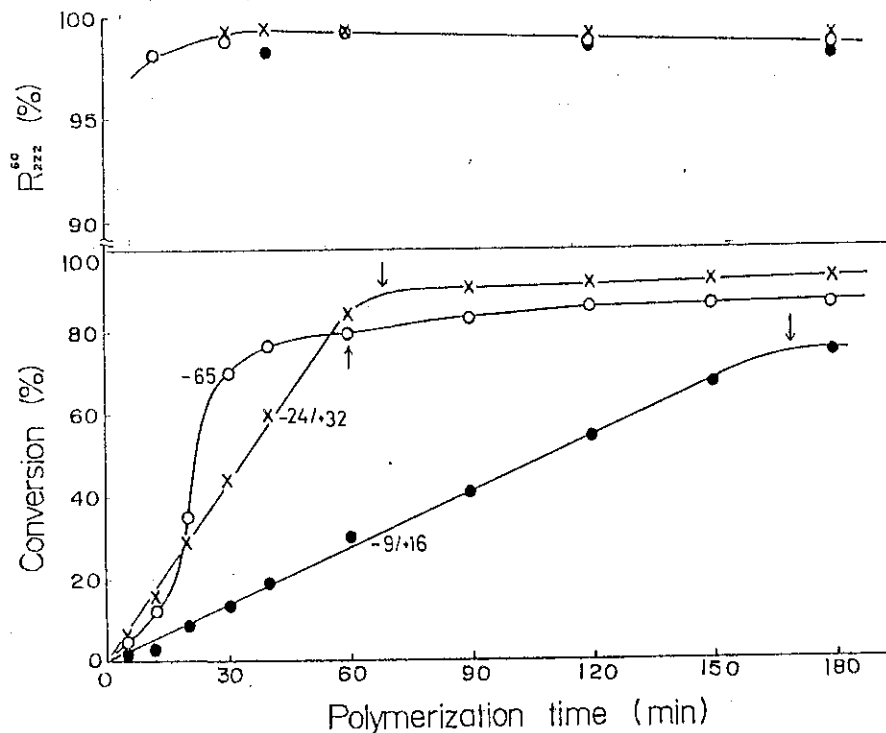


図 3.27 1,3-ジオキソラン添加量 5.0%での重合収率曲線  
 連続添加重合；ヨウ素, 30p.p.m；メチラール, 0.15%；重合温度 102.5℃；モノマー 2.5kg 充填  
 (○), 小粒子 (-65 mesh)；(×), 中粒子 (-24/+32 mesh)；(●), 大粒子 (-9/+16 mesh)

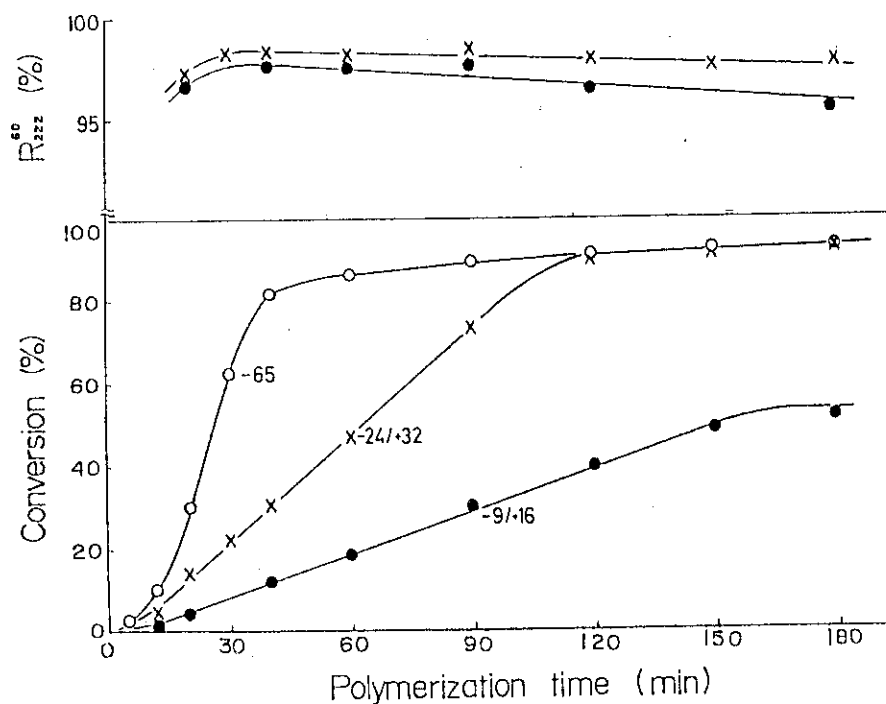


図 3.28 長時間 (80 分) 添加による重合収率曲線  
 連続添加 (80 分間) 重合；ヨウ素, 30p.p.m；1,3-ジオキソラン, 3.5%；  
 メチラール, 0.15%；重合温度 102.5℃, モノマー 2.5kg 充填  
 粒度表示は前図に同じ

さらに、粒度分布を有するモノマー粒子を用いて、開始剤であるヨウ素量の粒度別の重合速度におよぼす影響を調べ、図 3.29 に示す。小粒子の重合速度はヨウ素添加量に依存せず一定の重合速度を示した。これに対し、中、大粒子はヨウ素量を増すと顕著に重合速度が増大し、小粒子の重合速度に近づいていく。これらのことから、この添加量範囲では、小粒子においてヨウ素の拡散は重合速度に関係せず、重合反応が律速となっていることを示している。一方、中、大粒子はヨウ素の拡散が反応の律速となっていることが分かる。

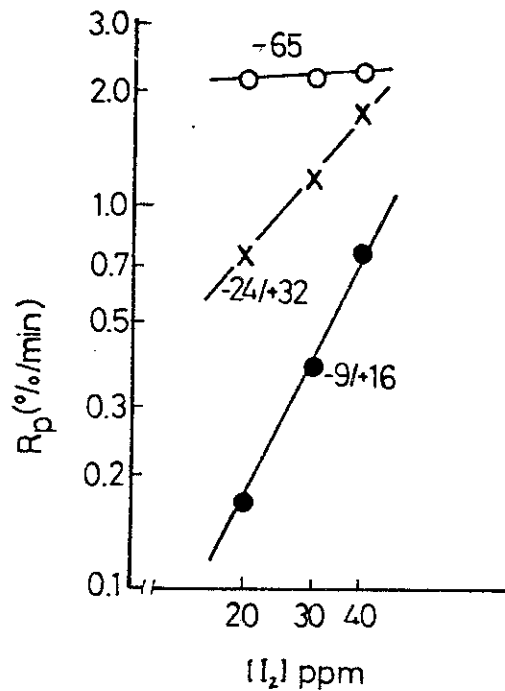
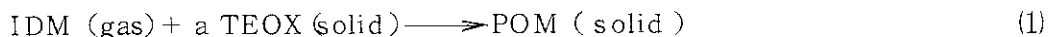


図 3.29 ヨウ素濃度と粒度別重合速度

連続添加重合；1,3-ジオキソラン, 3.5%；メチラール, 0.15%  
重合温度, 102.5℃, モノマー充填量 2.5 kg

### 3.3.5 コアモデルによる重合挙動の解析

上述した粒度による重合挙動の考察, および前節で示した重合粒子の顕微鏡観察の結果から, 本系ではテトラオキサン粒子表面から内部へとコア状に重合が進行していることが確められた。固体粒子での反応がこのようにコア状に表面から内部へと進行する例は無機の低分子の反応—たとえば硫化鋳, 閃亜鉛鋳などの鋳石の焙焼反応を対象とした気体-固体系反応<sup>23)</sup>において認められている。これらの反応において, 固体粒子表面から酸素の拡散により反応が進行し, 反応面はコア状に固体粒子内部へと進行する。そして, 反応面の移動速度は粒子の大きさによって変らない。そこで, テトラオキサン固相共重合系に気体-固体系コアモデルを適用することを試みた。テトラオキサン (TEOX) からなる球状の固体粒子が気体状の反応成分であるヨウ素 (I), 1,3-ジオキソラン (D), メチラール (M) —これらを一諸に IDM とする—と反応し,



反応生成物として固体のオキシメチレンコポリマー (POM) を生じる場合について考察する。

1,3-ジオキソランやメチラールも開始反応に寄与していると考えられるので、ヨウ素と一諸に拡散し、反応すると考えた。まず、気体中のIDM成分は固体粒子の周囲のガス境膜を拡散した後粒子表面に達し、ここでTEOX成分と反応する。反応は低分子反応を高分子反応に近似して、1個のIDM成分が拡散してくると平均a個のTEOXが反応するものとする。反応の進行にともない、粒子表面のTEOX成分は反応して消失し固体の反応生成物POMになるから、反応の起る面、即ち反応面は時間経過につれて次第に粒子内部へ後退する。図3.30に示すように、気体のIDM成分は粒子表面のガス境膜を通過した後、さらに固体反応生成物POM層を拡散し通過しなければ反応面に達しない。したがって、反応が継続して起るためには、(1) IDMのガス境膜内拡散 (2) IDMのPOM成分層内の拡散 (3) 反応面でのIDMとTEOXの反応、が引き続いて起らなければならない。即ち、本反応の全抵抗はこれら3つの抵抗の総和となるから、いずれかの段階の抵抗が支配的であればその段階が反応の律速段階となる。いま簡単のために、固体粒子の反応前後の容積変化が無視でき、さらに微小時間内では反応面が静止しているものと仮定する。

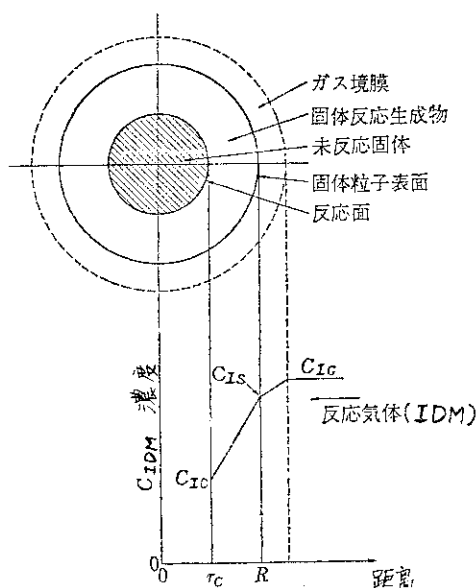


図 3.30 気体-固体反応におけるコアモデル

この仮定のもとでは、上記3つの段階が総括反応速度に影響し、かつ、この3段階が定常状態で起るとしてよい。したがって、球形固体粒子1個についてIDMの総括反応速度を  $R_I$  で表わせば、 $R_I$  はガス境膜内の拡散速度に等しいから

$$R_I = 4 \pi R^2 k_G (C_{IG} - C_{IS}) \quad (2)$$

ただし、 $R$  は球形固体粒子の半径、 $k_G$  はガス境膜物質移動係数で、 $C_{IG}, C_{IS}$  はそれぞれ気体中、粒子表面でのIDM成分の濃度を表わす。 $R_I$  はまた固体反応生成物POM層を拡散するIDM成分の拡散速度とも等しいから

$$R_I = 4 \pi r^2 D_{PD} \left( \frac{d C_I}{dr} \right)$$

または、この積分式

$$R_I = 4 \pi D_{PD} \left[ \frac{C_{IS} - C_{IC}}{(1/r_0) - (1/R)} \right] \quad (3)$$

ここで、 $D_{PD}$ はPOM層内のIDMの拡散係数、 $r_0$ は粒子中心から反応面までの距離、 $C_{IC}$ は反応面でのIDMの濃度、 $r$ 、 $C_I$ はPOM層内の任意の半径、その点でのIDMの濃度である。つぎに、反応面での化学反応速度は前節においてヨウ素濃度に関して2次に比例し、1,3-ジオキソラン濃度のほぼ1次に比例した。ここでは開始剤であるヨウ素との関係から、重合反応速度を $k_S$ とすれば $R_I$ はまた、

$$R_I = 4 \pi r_0^2 k_S C_{IC}^2 \quad (4)$$

と表わすことができる。ここで、反応面には常にモノマーが存在するので通常の数式にみられるモノマー濃度項は定数と見なすことができる。これら(2)~(4)式を組み合わせれば $R_I$ に対して

$$R_I^2 \left( \frac{1}{(4 \pi R^2 k_C)^2} + \frac{1}{8 \pi^2 D_{PD} R^2 k_C} \left( \frac{1}{r_0} - \frac{1}{R} \right) + \frac{1}{(4 \pi D_{PD})^2} \left( \frac{1}{r_0} - \frac{1}{R} \right)^2 \right) - R_I \left( \frac{1}{4 \pi r_0^2 k_S} + \frac{2 C_{IG}}{2 \pi R^2 k_C} + \frac{C_{IG}}{2 \pi D_{PD}} \left( \frac{1}{r_0} - \frac{1}{R} \right) \right) + C_{AG}^2 = 0 \quad (5)$$

この式で $k_C$ をふくむ項がガス境膜内拡散抵抗、 $D_{PD}$ をふくむ項が生成ポリマー層内の拡散抵抗、 $k_C$ をふくむ項が反応面での反応抵抗である。本式から明らかのように、反応の初期では $r_0 \approx R$ であるから生成ポリマーの拡散抵抗は他の2つの抵抗にくらべて無視できるが、反応の進行にともない生成ポリマー層の抵抗および反応抵抗が増大するから、反応速度 $R_I$ は時間の経過につれて漸次減少する。

いま、IDM成分の1モルがTEOXの平均 $a$ モルと反応するものとし、TEOXのモル密度を $\rho_{TX}$ とすれば反応面の後退速度 $dr_0/dt$ と反応速度 $R_I$ との間には次式が成立する

$$4 \pi r_0^2 (dr_0/dt) = -a R_I / \rho_{TX} \quad (6)$$

先の(5)式において、ガス境膜内の拡散抵抗が支配的な場合、すなわち $D_{PD}/R \gg k_C$ 、 $k_S \gg k_C$ の場合には(5)式は(7)式のように簡単になる

$$R_I^2 \frac{1}{(4 \pi R^2 k_C)^2} - R_I \left( \frac{2 C_{IG}}{4 \pi R^2 k_C} \right) + C_{IG}^2 = 0$$

$$R_I = 4 \pi R^2 C_{IG} k_C \quad (7)$$

(7)式を(6)式に代入し、 $t = 0$ で $r_0 = R$ なる条件を用いて積分すると時間 $t$ と反応面の位置 $r_0$ との関係を表わす式として

$$\left. \begin{aligned} t/T &= 1 - (r_0/R)^3 \\ T &= \rho_{TX} R / 3 a k_C C_{IG} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

モノマーの反応率 $x_{TX}$ は反応した部分の体積と粒子の全体積との比に等しく

$$x_{TX} = 1 - (r_0/R)^3 \quad (9)$$

と表わすことができるから、(8)式は結局

$$\left. \begin{aligned} t/T &= 1 - (r_C/R)^3 = x_{TX} \\ T &= \rho_{TX} R / 3 a k_C C_{IG} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

となる。

同様に、生成ポリマー層内の拡散抵抗が支配的な場合、すなわち  $k_C \gg D_{PD}/R$ 、 $k_S \gg D_{PD}/R$  のときは(5)式から

$$R_I^2 \left( \frac{1}{(4\pi D_{PD})^2} \left( \frac{1}{r_C} - \frac{1}{R} \right)^2 \right) - R_I \left( \frac{C_{IG}}{2\pi D_{PD}} \left( \frac{1}{r_C} - \frac{1}{R} \right) \right) + C_{IG}^2 = 0$$

$$R_I = \frac{4\pi D_{PD} C_{IG}}{\left( \frac{1}{r_C} - \frac{1}{R} \right)} \quad (11)$$

(11)式を(6)式に代入し、 $t=0$ で $r_C=R$ なる条件で積分し、さらに、(9)式の関係を用いると

$$\left. \begin{aligned} t/T &= 1 - 3(r_C/R)^2 + 2(r_C/R)^3 = 1 - 3(1-x_{TX})^{2/3} + 2(1-x_{TX}) \\ T &= \rho_{TX} R^2 / 6 a D_{PD} C_{IG} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

さらに、同様に反応面での反応抵抗が支配的な場合、すなわち、 $k_C \gg k_S$ 、 $D_{PD}/R \gg k_S$  のときは

$$\left. \begin{aligned} t/T &= 1 - (r_C/R) = 1 - (1-x_{TX})^{1/3} \\ T &= \rho_{TX} R / a k_S C_{IG} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

上記3つの場合を $t/T$ に対して $x_{TX}$ をプロットすると図3.31のようになる。

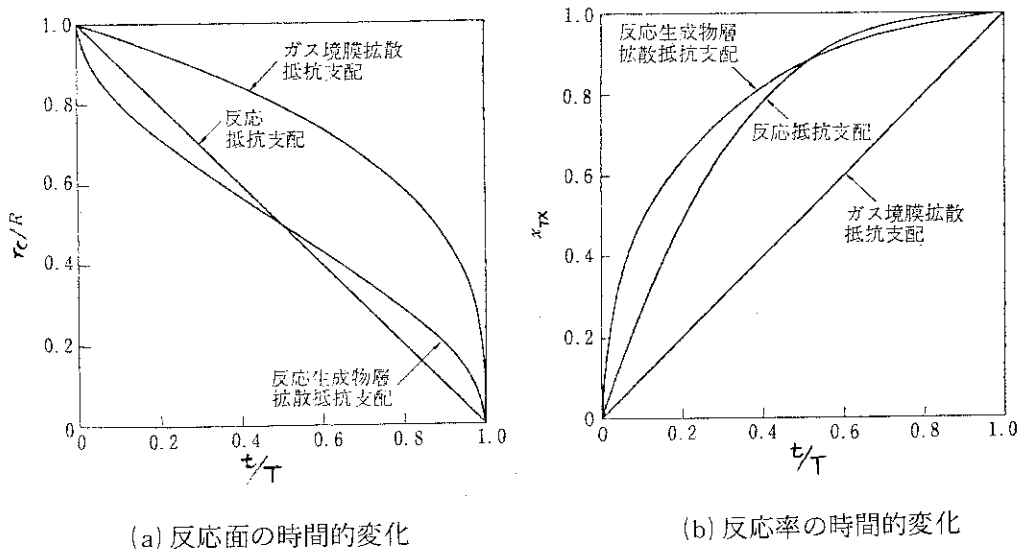


図 3.31 気体-固体のコアモデル反応における反応面、反応率の経時変化

そこで、テトラオキサンの固相共重合系で得られた実験結果を上述したコアモデルに基づき結論と比較する。図3.27、図3.28の十分に1,3-ジオキソランのある場合について反応完結時間は収率が飽和に達した時とみなせるが、実際的には、例えば図3.27の各収率曲線に印をつけたところ、即ち、小粒子80%、中粒子90%、大粒子75%の点で実質的に飽和収率に達したと見なした。そして、これらの飽和収率とみなした値を1に規格化し、 $t/T$ に対して再プロットする



と図 3.32 となり、コアモデルによる理論曲線図 3.31 と実験結果を比較することができる。図から小粒子は反応律速、中、大粒子は拡散律速、しかも境膜拡散支配の理論曲線と一致している。このことから、小粒子では粒径が小さいこともあり、拡散は問題になっていないと考えられる。

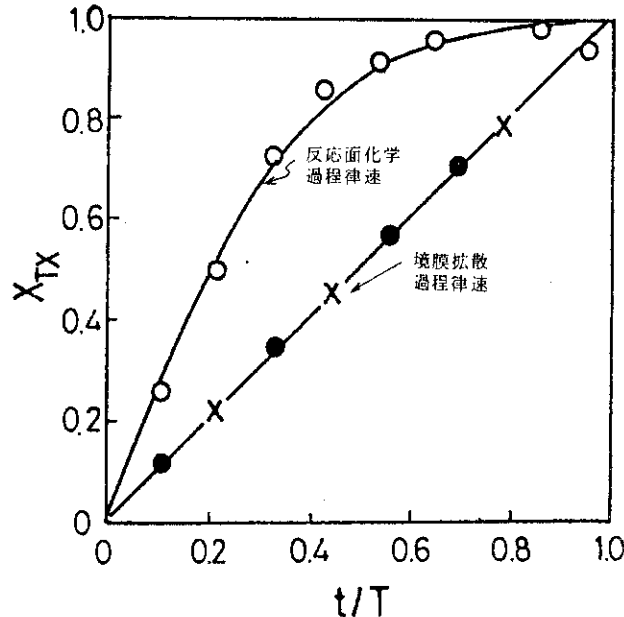


図 3.32 コアモデルによる粒度別収率曲線の再プロット

(図 3.27 を使用)

(○), 小粒子 (-65 mesh)

(×), 中粒子 (-24/+32 mesh)

(●), 大粒子 (-9/+16 mesh)

また、中、大粒子における抵抗が境膜拡散抵抗が大きく、生成ポリマー層内の粒子内拡散抵抗が小さいという結果、すなわち、粒子表面でも内部でも単位時間にほぼ等量のポリマーが生成することから、反応面が粒子中心からの距離の小さい粒子内部にあるほどより速く反応面が内部へと進行すること、は通常の拡散抵抗の考えと相反する。これについては以下のように考えられる。粒子内拡散が予想外に速いのは、重合反応によるモル変化のためである。すなわち、気体状の 1,3-ジオキソラン、メチラールは活性末端と反応して固体の高分子に変化する。反応した 1,3-ジオキソラン、メチラールのすべてが固体に変化するため大きな体積変化を起こし、このため粒子内では物質移動が拡散ではなく、気体が全体として移動する強制流れ<sup>25)</sup>などが起きている可能性もある。しかも、西井ら<sup>26)</sup>のテトラオキサン固相重合の X 線による研究から以下のことが明らかにされた。すなわち、テトラオキサンの固相重合によってモノマーとポリマーの間に密度(前者 1.432 g/cm<sup>3</sup>, 後者 1.40 ~ 1.45 g/cm<sup>3</sup>)の変化はほとんどなく、モノマー結晶の外形は全く変化しない。テトラオキサンは結晶の b 軸方向に固相重合が進行するが、テトラオキサンの b 軸から見た分子の断面積は 33.1 Å<sup>2</sup>で、一方、ポリオキシメチレンらせんの断面積は 17.3 Å<sup>2</sup>と著しく小さくなる。また、テトラオキサンの分子間距離から求めた b 軸上でのホルムアルデヒド単位(CH<sub>2</sub>O)の占める長さ 1.05 Å とポリオキシメチレンらせんの中でホルムアルデヒド単位が占める長さ 1.93 Å との間の差異も後者が著しく長くなる。これらのことから、テトラオキサンの b 軸にそって重合が起

と、モノマーの一部が横に排除されるか、生成ポリマーの分子鎖がこれらの軸方向から逸脱することになると述べている。以上のことから考えられるのは、重合によりポリマーのらせん軸と直角方向にかなりの隙間が発生し、そして、ポリマー鎖の再配列などによりこれらの隙間が寄り集まって、大きな空隙がポリマー軸に沿って生成されると考えられる。このような空隙をヨウ素、1,3-ジオキソラン、メチラールが上述した強制流れなどで移動するために、生成ポリマー層内（粒子内）の拡散抵抗が小さいと考えられる。

一方、低分子反応で導かれたコアモデルを高分子反応である本系に適用するにあたって注意すべき点として、1) 高分子反応では1つの開始活性種によって多くのモノマーが反応する。即ち、(1)式の  $a$  値が大きい。しかも、連鎖移動剤が系中にあるので、この傾向はさらに助長される、2)  $a$  値がモノマー結晶の乱れ、1,3-ジオキソラン、メチラール量の多少などにより変化する、3) ヨウ素、1,3-ジオキソラン等とテトラオキサンの反応が添加剤量などにより変化し、低分子反応のような単一の反応ではない、など低分子では考えられない複雑な反応が起きていることを考慮する必要がある。これらについては、本固相共重合系の重合機構や結晶形態についてのより詳細な検討が必要であろう。

さらに、重合温度  $102.5^{\circ}\text{C}$  でヨウ素のみ添加して重合を行った結果を図 3.33 に示す。ヨウ素単独の場合には先の図 3.25 の 1,3-ジオキソラン、メチラールをともに添加した系にくらべ重合度が著しく低下した。このことから、1,3-ジオキソラン、メチラールが重合開始反応に大きく寄与していることが分かる。これは前節で述べたように、開始反応がヨウ素と 1,3-ジオキソランおよびメチラルールの complex により起っていることを強く示唆する。また、ヨウ素単独系の重合では粒度別の収率の差がほとんど認められなかった。この理由はこの系での遅い反応速度では、各粒子を構成している小結晶界面部にまでヨウ素が十分に拡散し得たためと考えられる。

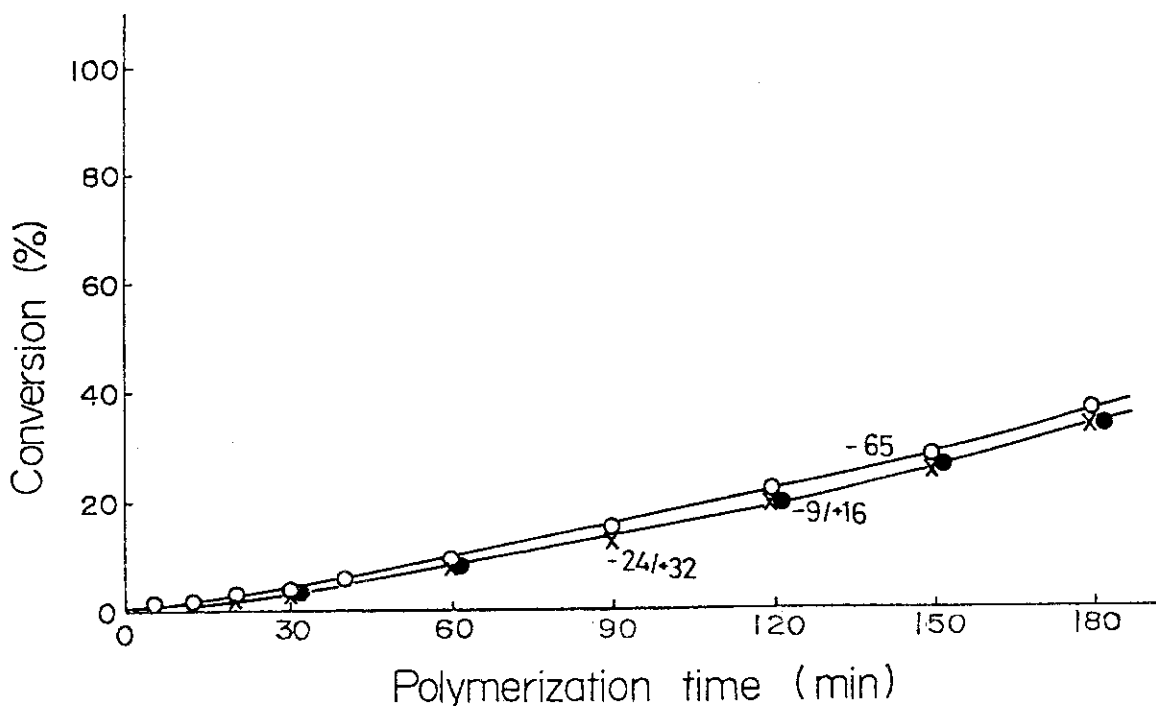


図 3.33 ヨウ素単独重合での粒度別収率曲線

ヨウ素, 30 p.p.m; 重合温度  $102.5^{\circ}\text{C}$ , モノマー充填量 2.5 kg  
粒度表示は前図と同じ

## 3.3.6 粒度別重合挙動についての考察

粒度別の重合収率曲線、および、コアモデルによる解析から、本系では 1) 1,3-ジオキソラン、3.5%、ヨウ素、30 ppmの重合条件では、粒子表面からコア状に重合が進行する 2) モノマー粒度別の重合では、添加を連続的につづけている間は、ヨウ素や1,3-ジオキソランなどの粒子内拡散が重合速度におよぼす影響は小さい 3) 添加をつづけると収率は直線的に増大する 4) ヨウ素添加量を多くしていくと、小粒子の重合速度はほとんど変化しないが、中、大粒子の速度は大きく変化する 5) ヨウ素単独重合のように、開始反応が極端に遅い場合、粒度による重合速度の差異は少ない、即ち、コア状に重合していない 6) コアモデルによる解析を適用すると、小粒子の収率曲線は反応律速、中、大粒子では境膜拡散律速の理論式と一致する、などが分かった。

まず、4)の小粒子の結果は、小粒子の重合速度が開始剤などの濃度、従って、これらの拡散量には依存していないことを示していることから、反応律速であると考えられる。事実、6)のコアモデルでの解析では反応律速の理論曲線と一致した。これらのことから、小粒子では添加直後にモノマー粒子表面に吸着したり、溶けてんだ1,3-ジオキソランやヨウ素などで一挙に重合が進行すると考えられる。このような反応は、中、大粒子においても粒子のごく表面部でおきていると考えられる。

中、大粒子の収率曲線はコアモデルの解析から、境膜拡散律速の理論曲線と一致した。そこで、仮にコアモデルの式が成立するとして、先の式(10)の  $T = \rho_{TX} \cdot R / 3 a k_0 C_{IG}$  に、直線的な収率曲線を収率 100%まで外挿することによって求めた T 値 (図 3.34)、および、以下に述べる各々の値を式に代入して、 $k_0$  (物質移動係数) を計算によって求めた。即ち、 $\rho_{TX} = 0.0117 \text{ mol/}$

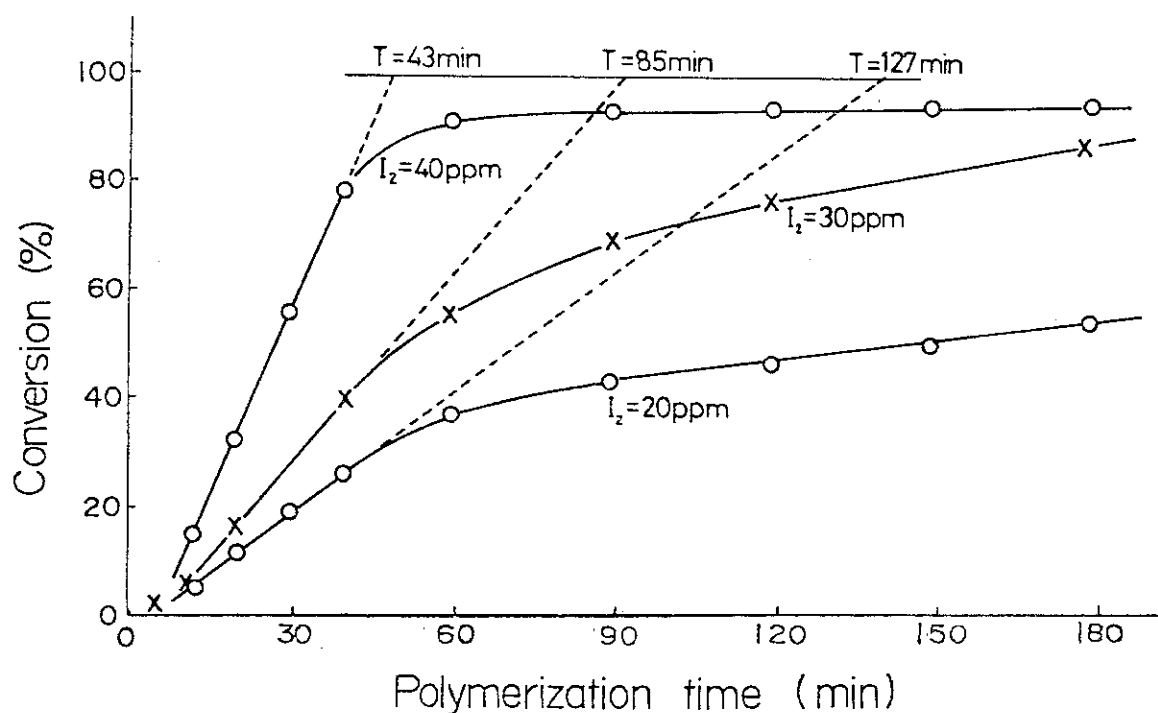


図 3.34 中粒子における T 値 (ヨウ素量変化)

1,3-ジオキソラン, 3.5%; メチラール, 0.15%; 重合温度, 102.5°C;  
モノマー充填量 2.5 kg  
中粒子,  $-24/+32$  mesh.

$\text{cm}^3$ ,  $R = 0.0305 \text{ cm}$  (中粒子),  $0.075 \text{ cm}$  (大粒子), 重合して得られたポリマー  $[\eta]$  を  $\approx 1$  として,  $[\eta] = 5.43 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.66}$  の式から,  $\bar{M}_n = 8.86 \times 10^4$  と求まり, これをテトラオキサンの分子量 120 で割って,  $a = 8.86 \times 10^4 / 120 = 7.4 \times 10^2$ ,  $C_{10}$  は添加ヨウ素 20 ppm の場合は  $2.5 \text{ kg}$  (仕込みテトラオキサン量)  $\times 20 \text{ ppm} = 50 \text{ mg}$  これを重合機の空間部の体積  $10 \text{ l}$  (但し, モノマーの充填率を 30 % とした) で割って  $3.9 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$  とした。境膜拡散律速とした場合には, 中, 大粒子について  $k_0$  は  $\approx 2.5 \sim 7.6 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$  と求まった。 $k_0$  は物質移動係数であるから, これに有効境膜の厚さをかけると, 拡散定数となる。境膜の厚さの値は, 条件にもよるが通常はかなり小さく, 従って, 拡散定数はこれらの値よりもさらに小さな値となることが予想される。気体の通常の拡散定数は相互拡散の場合で,  $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{sec}$  程度の値<sup>27)</sup>であり, ここで求められたような小さな値は物理吸着している場合の表面拡散定数 ( $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Kr/Vycor}$  ガラス,  $19^\circ\text{C}$ )<sup>28)</sup>として求められている。予想された拡散定数が小さいことから, 本系の拡散が単なる境膜拡散抵抗ではなく, 粒子のごく表面附近に大きな拡散抵抗を有する構造となっていることが示唆される。この層は, 例えば上述したように, 重合のごく初期に粒子表面に生成したポリマー層とも考えられる。この層は先の電子顕微鏡写真 3.3 で示したように, 1,3-ジオキソラン等がテトラオキサンを溶解して塊状重合した, 構造を示さない部分であるため, 拡散が困難であると考えられる。この層より内部では電子顕微鏡写真にみられるように (写真 3.4, 3.5) 生成ポリマーは繊維状を示し空間部が多く観察される。また, 粒子内部では上述した反応による 1,3-ジオキソランやメチラルのポリマー化による強制流れの影響もあり比較的拡散抵抗は小さいと考えられる。

また, 中, 大粒子の収率曲線が図 3.27 のように, きれいな直線となることについては, 特に重合の後期において, 以下のようなことが起き重合速度を増大せしめていることも上記の拡散抵抗とあわせて考える必要がある。1) 重合時間の経過につれて, 重合活性点の数が増えてくる場合, 例えば, 固相重合であり, かつ, カチオン重合であることから, 時間の経過とともに重合活性点が蓄積してくる。または, コアモデルにおいて, 反応した部分と未反応部分を分ける反応面が単なる球面ではなく, 時間の経過とともに前後に拡がりをもってくるなど, 2) 1,3-ジオキソランの連続的な添加によって, 重合後期には機内の空間濃度が高まる, 3) 粒子中心部の重合では蓄熱が起こる, などがある。これらのため, 重合後期で重合速度が増大する可能性が考えられる。

以上, 本系の重合についてコアモデルによる解析を試み, 考察を行ったが, これらについては今後さらに詳細な実験により確かめていく必要があろう。

### 3.3.7 結 言

本系が固相共重合であることから, モノマー粒度によって重合挙動が異なる。粒度による重合挙動の相違から,

- 1) 本系では重合温度に予熱されたモノマー粒子に 1,3-ジオキソラン等を添加するため, 重合時に造粒が起こる。粒度別の実験においては, なるべく造粒の起らない重合条件が望ましい。この条件として, 重合温度を低くし, モノマー充填率を下げ, 連続添加重合を行うとよいことが分かった。
- 2) 本系の重合は粒子の表面から, ヨウ素や 1,3-ジオキソランの拡散によって進行する, いわ

ゆるコア状に重合が進んでいることが分かった。しかし、ヨウ素単独重合のように、粒度による重合速度に差が認められず、コア状に重合していない場合もある。

- 3) 小粒子の重合速度は開始剤濃度を変えても変化しないが、中、大粒子は大きく変化する。このことから小粒子では反応速度が律速と考えられる。
- 4) コアモデルによる解析から、小粒子は反応律速、中、大粒子はヨウ素など添加剤の境膜拡散律速の理論曲線と一致した。中、大粒子においてヨウ素などの粒子内拡散抵抗が小さいことは、モノマー粒度を揃えて重合した系の粒度別の重合速度に違いが少ないことからもうらざけられる。
- 5) コアモデルによるヨウ素などの境膜物質移動係数は約 $10^{-4}$ cm/secと求まった。この値のきわめて小さいことから、粒子表面附近に拡散抵抗となるポリマー層が存在すると考えられる。などが明らかとなった。

## 文 献

- 1) I. Ishigaki, Y. Watanabe, Y. Morita, K. Takada, A. Ito, J. Appl. Polym. Sci., 21, 711 (1977)
- 2) Y. Morita, I. Ishigaki, Y. Watanabe, H. Okubo, A. Ito, J. Appl. Polym. Sci., 21, 723 (1977)
- 3) 渡辺裕平, 私信
- 4) 坂本昌弘, 清水晃, 伊藤彰彦, 林晃一郎, 高分子化学, 28, 779 (1971)
- 5) W. Kern, H. Cherdron, Makromol. Chem., 40, 101 (1960)
- 6) J.F. Walker (山本為親訳) 著, 「ホルムアルデヒド」 p.121, 横書店 (1960)
- 7) U.S.P. 3,027,352, F.P. 1,221,148
- 8) W. Kern, H. Cherdron, V. Jaacks, Angew. Chem., 73, 177 (1961)
- 9) F.M. Berardinelli, T.J. Dolce, C. Walling, J. Appl. Polym. Sci., 9, 1419 (1965)
- 10) K. Weissermel, E. Fisher, K. Gutweiler, H.D. Hermann, Kunststoffe, 54, 410 (1964)
- 11) I. Ishigaki, A. Ito, T. Iwai, K. Hayashi, J. Polym. Sci., A-1, 10, 1883 (1972)
- 12) M. Inoue, J. Appl. Polym. Sci., 8, 2225 (1964)
- 13) I.K. Park, Makromol. Chem., 118, 375 (1968)
- 14) D.D. Eley, A.W. Richard, Trans. Faraday Soc., 45, 425, 436 (1949);  
D.D. Eley, J. Saunders, J. Chem. Soc., 1954, 1668
- 15) 松田, 東村, 岡村, 高分子化学, 23, 273 (1966)
- 16) H. Miyama, M. Kamachi, J. Polym. Sci., B-1, 465 (1963)
- 17) A.A. Berlin, L.I. Kuzub, N.S. Yenikolopyan, Vysokomol. Soyed., 8, 1200 (1966)

- 18) D.D. Eley, F.L. Isack, C.H. Rochester, J. Chem. Soc., A1968, 872
- 19) S. Okamura, E. Kobayashi, M. Takeda, K. Tomikawa, T. Higashimura, J. Polym. Sci., C, 4, 827 (1964)
- 20) S. Okamura, E. Kobayashi, T. Higashimura, Makromol. Chem., 88, 1 (1965)
- 21) 三枝武夫「開環重合Ⅱ」 p.85, 重合反応論講座7, 化学同人 (1973)
- 22) P.H. Geil, J. Polym. Sci., 47, 65 (1960)
- 23) 矢木栄, 国井大蔵, 工化誌, 56, 131, 134 (1953)
- 24) 高橋辰男, 栗田悦郎, 中原信夫, 松本清, 他, 著「造粒と造粒装置」p.10, 日本機械学会 (昭和41年)
- 25) 井本立也, 大竹伝雄, 高松武一郎共編「反応工学」p.109, 化学増刊36, 化学同人 (1968)
- 26) 西井正信, 博士論文 (北海道大学工学部) (1972)
- 27) 浅野康一著「物質移動論」エンジニアリング・サイエンス講座16, p.7, 共立出版 (昭和51年)
- 28) R.M. Barrer, J.A. Barrie, Proc. Roy. Soc., A213, 250 (1952)

## 4. 生成ポリマーの分子量分布と共重合組成

### 4.1 生成ポリマーの分子量分布

#### 4.1.1 緒言

前章においては、重合条件と収率曲線や生成ポリマーの固有粘度、熱安定性との関係から、本系の重合挙動を明らかにしてきた。本節では生成ポリマーの分子量分布に注目し、重合条件とこれら分子量分布との関係を明らかにした。本系では生成ポリマーの分子量および分子量分布は開始剤であるヨウ素および連鎖移動剤であるメチラールの添加量と添加方法に依存することがすでに明らかにされたが、これらの関係をより詳細に研究した。そして、本系におけるヨウ素やメチラールの拡散や反応について解明することを試みた。

なお、ポリオキシメチレンは熱<sup>1)</sup>および酸、アルカリ<sup>2, 3)</sup>により分解しやすく、しかも室温でポリマーを溶解し得る溶媒がほとんどない<sup>4)</sup>ため、ポリオキシメチレンのGel Permeation Chromatographによる分子量分布に関する報告はきわめて少ない。I. Ishigaki<sup>5)</sup>らはジメチルホルムアミドを溶媒として145℃の温度で、オキシメチレンコポリマーのGPC測定を行なった。本節ではこの測定条件に従ってGPC測定を行なった。

#### 4.1.2 実験方法

##### 1) 試料

試料は前章で述べたように、ニーダー型重合機を用いて重合した後、洗浄、乾燥して得た。添加剤および重合温度は特にことわらない限り1,3-ジオキソラン、3.5 (vol/wt) %、メチラール、0.15 (vol/wt) %、ヨウ素、30 ppmおよび107℃で行なった。篩分した場合を除き、試料ポリマーは重合したまゝの粒度分布のポリマー粒子を四分法により所定量採取した。なお、一般に粉体系から少量の試料を採取する時、粒度によるバラツキが生じる。これを除くため四分法、即ち、粉体をホッパーから落して円錐形につみ上げた後、円錐形の頂点から底面にむけて十字形の仕切り板をおろし、粉体を4つに区分する。一つの区分の粉体をあつめ、粉体量が必要試料量となるまで上述の操作をくり返す、による試料採取を行なった。また、粒度別の物性測定では篩分した粒子の大きさは-120メッシュ粒子が0.125 mm以下の粒子(0.125 mmの開きの篩を通った粒子)、-70/120メッシュ粒子が0.125 ~ 0.210 mmの粒子、-30/70メッシュ粒子が0.210 ~ 0.500 mm粒子、-18/30メッシュ粒子が0.710 ~ 1.000 mmの粒子であった。

##### 2) 試料の溶解

上記の試料ポリマー25 mgを窒素バブリングしながら140℃にて10 ml (濃度0.25 wt/vol%)のN,N'-ジメチルホルムアミド(DMF, 和光純薬, 特級)に溶解させた。溶解操作は10分以内に行なった。この溶液を145℃にて加圧ろ過し、GPC測定用試料とした。

##### 3) GPC測定および溶液粘度

GPC測定にはWaters Associates社製Gel Permeation Chromatograph Model 200を使

用した。カラムはポアサイズが  $3 \times 10^3$ ,  $3 \times 10^4$ ,  $10^5$ ,  $10^6$  Å のものを用いた。測定溶媒は DMF を用い、流速は  $1.0 \text{ ml/min}$  であった。試料溶液の GPC への注入量は  $2 \text{ ml}$  で注入時間は 2 分間であった。測定中の GPC の各部の温度は以下の通りであった。Solvent tank, 室温; Degasser,  $135^\circ\text{C}$ ; Surge tank,  $140^\circ\text{C}$ ; Column,  $140^\circ\text{C}$ ; Sample injector,  $140^\circ\text{C}$ ; Refractometer,  $140^\circ\text{C}$ ; Siphon chamber,  $140^\circ\text{C}$ 。

また、試料の溶液粘度は 2% -  $\alpha$ -ピネンを含んだパラクロルフェノール溶液で  $60^\circ\text{C}$  にて測定した。試料の溶解は  $115^\circ\text{C}$  で 15 分以内に行なった。なお、試料の分子量は次式<sup>6)</sup>にしたがって求めた。

$$[\eta] = 5.43 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.66}$$

#### 4.1.3 分子量分布の重合時間による変化

1,3-ジオキソラン、メチラールの添加方法を変えた場合の飽和収率における生成ポリマーの GPC 曲線を図 4.1 に示す。1 回添加重合で得られたポリマーの GPC 曲線、即ち分子量分布曲線は高分子量側にはっきりした肩を有し、非常に巾が広がった。これに対し、2 回、4 回、および連続添加重合における生成ポリマーの GPC 曲線はすべて単一の分布曲線となった。これらの

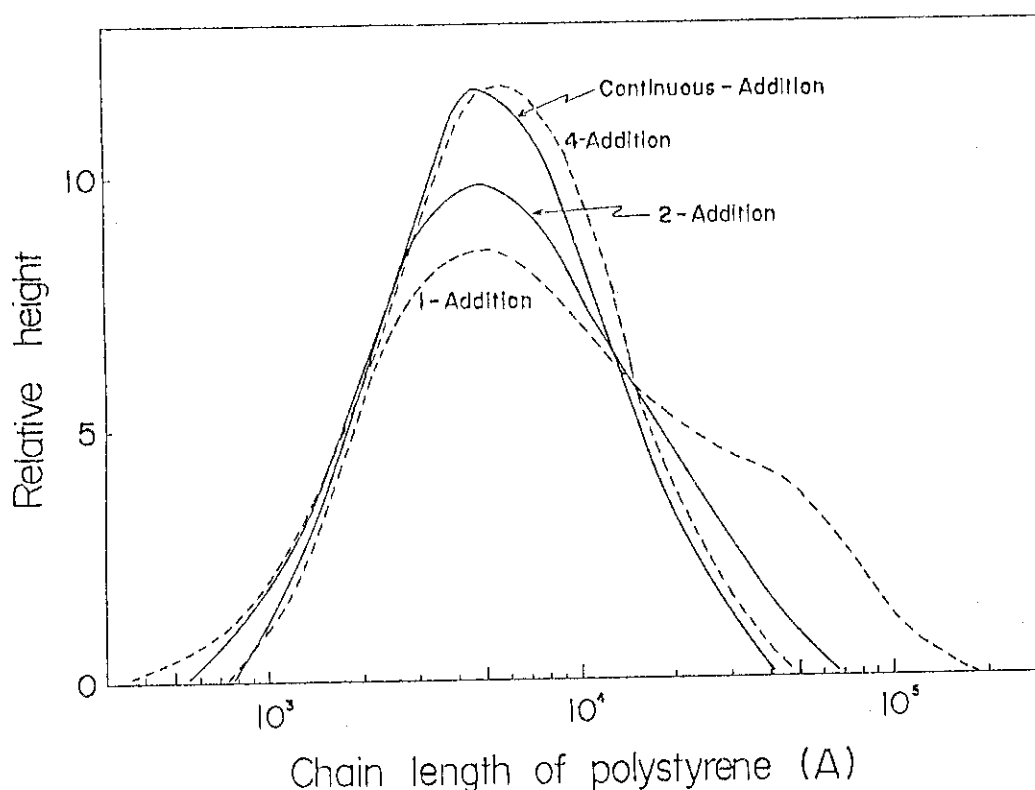


図 4.1 各添加重合法による GPC 曲線の変化

ヨウ素 30 p.p.m; 1,3-ジオキソラン, 3.5%; メチラール 0.15%;  
重合温度  $107^\circ\text{C}$ ; 重合時間 60 分



GPC 曲線から、分子量分布の広がりを表わす尺度として重量平均分子量と数平均分子量の比、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  を Wesslau<sup>7)</sup> の方法に基づいて求め、表 4.1 に示す。ただし、この方法では 1 回添加重合での分布曲線のように肩を有する中広い分布曲線の  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  は求めることはできない。表から、1,3-ジオキソラン、メチラールの分割添加回数が増すとともに  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  値は減少した。連続添加重合では  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.8$  となり、分布はランダム分布 ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2$ ) に近い。これらのことから、生成ポリマーの分子量分布は 1,3-ジオキソラン、メチラールの添加方法に大きく依存することが分かった。そこで、両者の関係をより明確にするために各添加方法での GPC 曲線の重合時間による変化を調べた。

表 4.1 各添加重合法と生成ポリマーの  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  , および  $[\eta]$

添加方法	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$[\eta]$ (dl/g)
1 回	*	2.8
2 回	3.12	1.55
4 回	1.97	1.65
連続	1.80	1.4

\* 算出不能

1 回添加重合における GPC 曲線の経時変化を図 4.2 に示す。この場合には、生成ポリマーの分子量分布は重合時間とともに大きく変化した。即ち、重合初期において生成ポリマーは非常に鋭

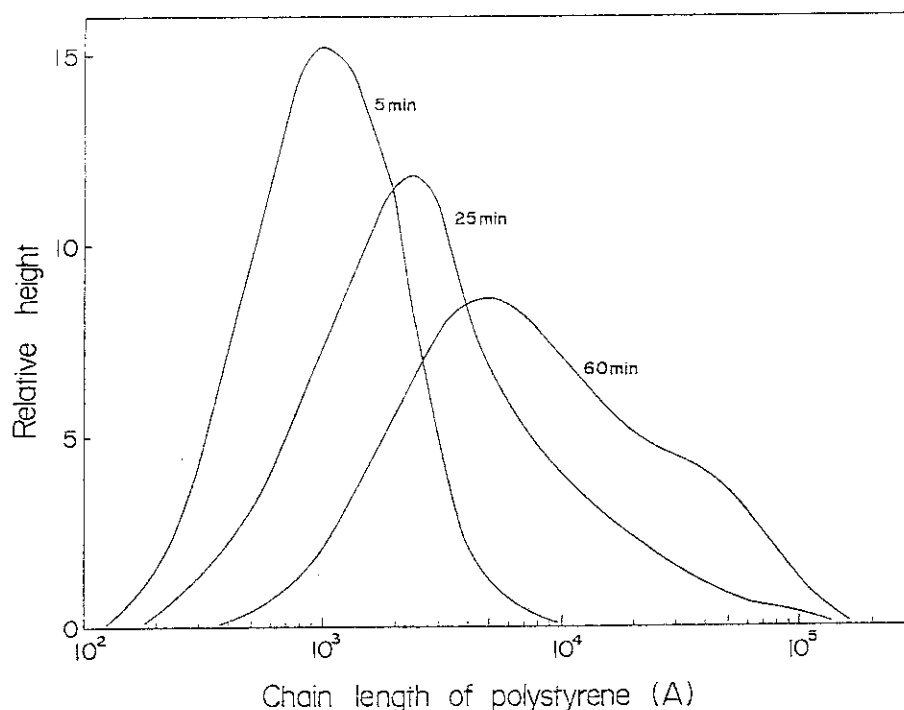


図 4.2 1 回添加重合ポリマーの GPC 曲線の経時変化  
ヨウ素 30 p.p.m ; 1,3-ジオキソラン, 3.5% ;  
メチラール 0.15% ; 重合温度, 107 °C

い単一な分子量分布を有するが、重合の進行とともに生成ポリマーの分子量分布は高分子量側にすそをもった分布になり、さらに重合反応が進むと分子量分布は高分子量側に明確な肩のある非常に広い分布となった。また、各々の分布曲線のピーク位置は重合時間の増加とともに高分子量側に移動した。前章に示したように、1回添加重合では生成ポリマーの $[\eta]$ は重合時間の経過とともに大きな値となった。これは重合の進行につれて連鎖移動剤であるメチラルルの系内の濃度が急激に低下し、重合の後期では高分子量のポリマーが生成するためと考えられた。GPC測定の結果から、明らかに重合初期に低分子量ポリマーが生成し、重合の進行とともに高分子量ポリマーが生成していることが分かった。

図4.3および4.4に2回添加重合における生成ポリマーのGPC曲線の経時変化を示す。前者は重合時間20分まで、即ち、初回添加から第2回目の添加までの結果を、後者はそれ以降重合時間60分までの結果を各々示している。2回添加重合においても、第2回目の添加までの分布曲線の経時変化は上述の1回添加重合でのそれとよく類似している。重合初期に生成したポリマーの分子量分布は狭く、そのピーク位置は低分子量域に位置しているが、重合の進行とともに分布曲線の中が広くなり、全体に高分子量側に移動した。一方、第2回目の添加(20.5分)により、分布曲線のピーク位置は明らかに低分子量側に移動し、さらに、添加直前の曲線にみられた高分子量側のすそ( $10^5 \text{ \AA}$ 前後)が消失する。そして、22.5分以降ピーク位置はほとんど変化せず、重合時間の経過とともに $10^3 \text{ \AA}$ 程度の低分子量側の部分が相対的に減少して分布曲線の中が狭くなった。特に、第2回目の添加直前(20分)と直後(22.5分)のGPC曲線の変化から、添加した1,3-ジオキソラン、メチラルルが非常に早く重合反応に影響を与えることが分かる。そして、2.5分あまりの間の重合収率増加分4%(重合収率は45%, 図3.2参照)の間に、ピーク位置の低分子量側への大巾な移動、また、高分子量側のすその消失という大きな変化がGPC曲線に起った。このGPC曲線の変化は、大量の低分子量ポリマーの生成か、または、すでに生成したポリマーの主鎖切断反応が起きていることを示すが、第2回目の添加での収率の増加分がわずか4%と少ないことから、添加により後者の主鎖切断反応が起きていることが示唆された。これは前章で示した第2回目の添加により $[\eta]$ が3.1から1.5(図3.3)まで急激に低下することからも支持される。この主鎖切断は第2回目の添加による1,3-ジオキソランやメチラルルとヨウ素の反応により、急激に生成したカチオン活性種の一部がすでに重合したポリマーを攻撃するために起こると考えられる。

さらに、4回および連続添加重合における生成ポリマーのGPC曲線および $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 値の経時変化を各々図4.5、4.6および表4.2、4.3に示す。4回、連続添加重合の両者ともに、生成ポリマーの $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 値は重合時間の経過とともに徐々に減少し、また、分布曲線の中は狭く、かつ、そのピーク位置の移動もわずかであった。これらの結果から、4回あるいは連続添加重合では重合の全期間を通じて分子量分布の均一なポリマーが生成していることが分かった。このことは、特にヨウ素や連鎖移動剤であるメチラルルが十分に重合粒子内部まで拡散し反応していることを示している。

#### 4.1.4 ポリマー粒度と分子量分布の関係

1回添加重合の飽和収率にて得られたポリマー粒子を篩分し、各粒度でのGPC曲線を図4.7に示す。ポリマー粒子の分子量分布曲線は粒度により非常に異なった。即ち、小粒子では低分子量

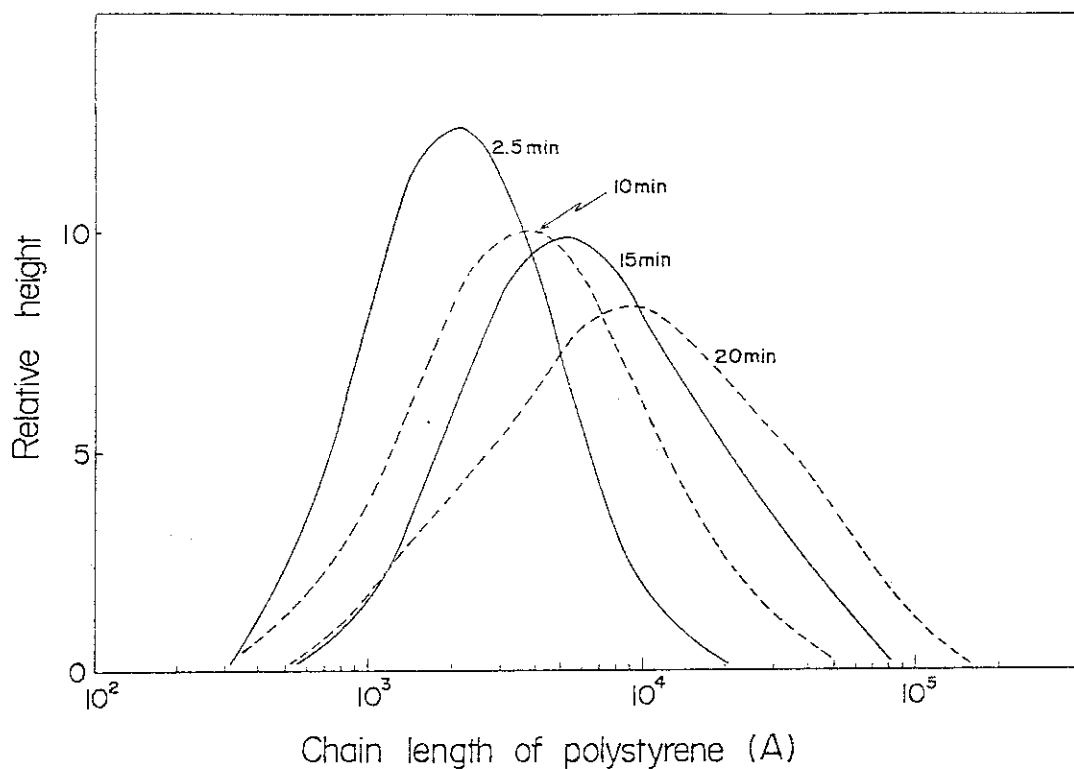


図 4.3 2回添加重合ポリマーのGPC曲線の経時変化（重合時間 2.5 ～ 20 分）  
重合条件は1回添加重合（図 4.2）と同じ

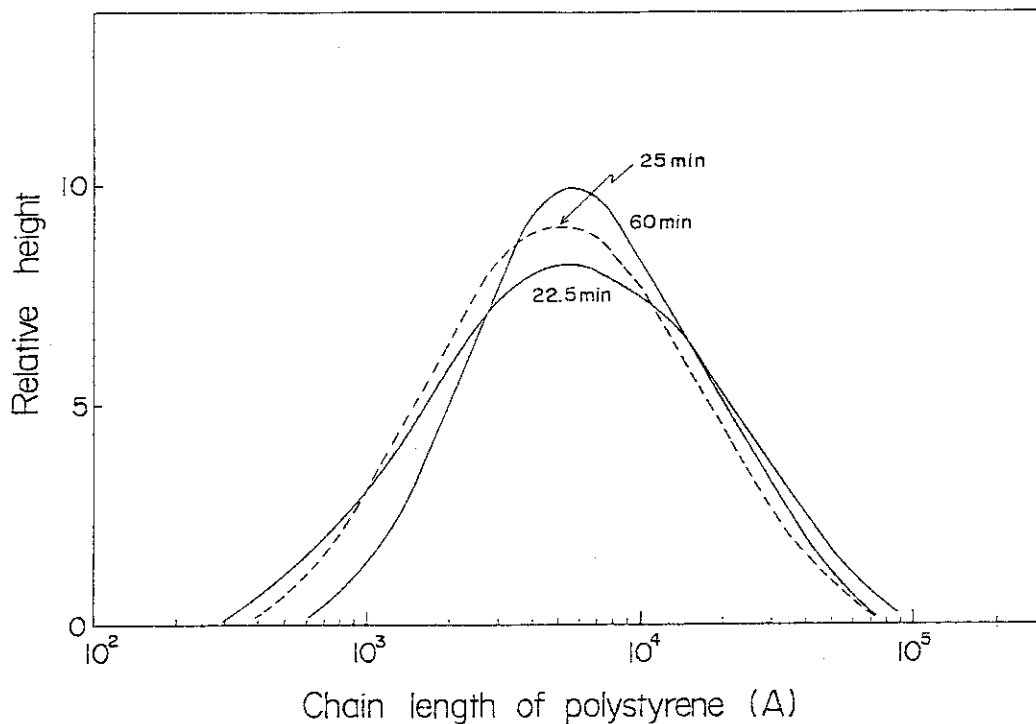


図 4.4 2回添加重合ポリマーのGPC曲線の経時変化（重合時間 22.5 分～ 60 分）

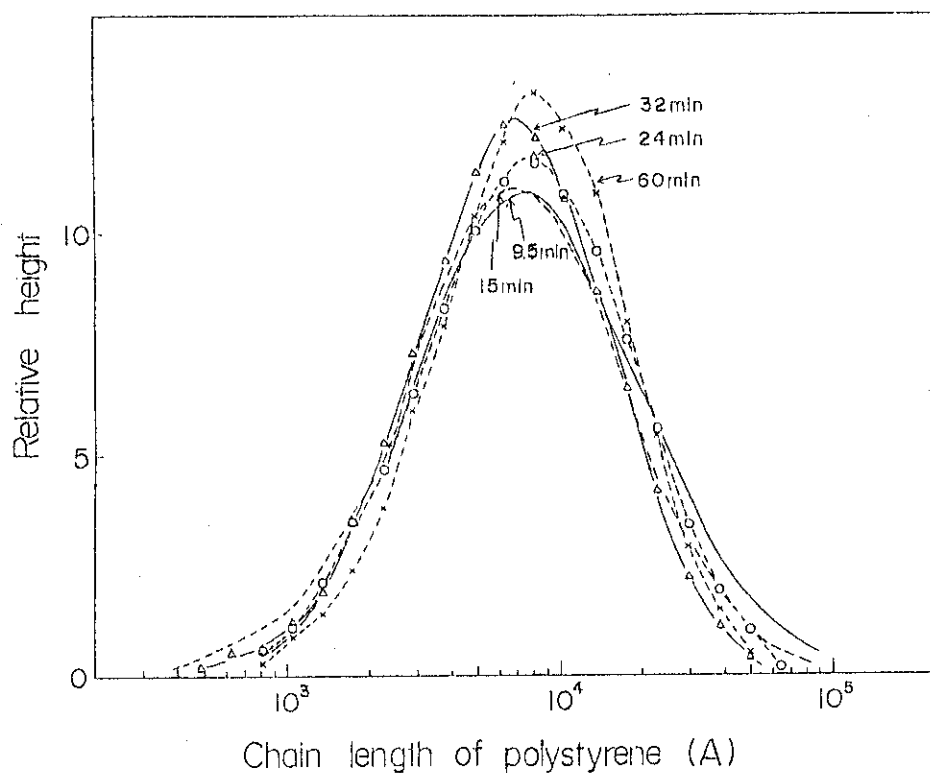


図 4.5 4回添加重合ポリマーのGPC曲線の経時変化  
重合条件は1回添加重合(図4.2)と同じ

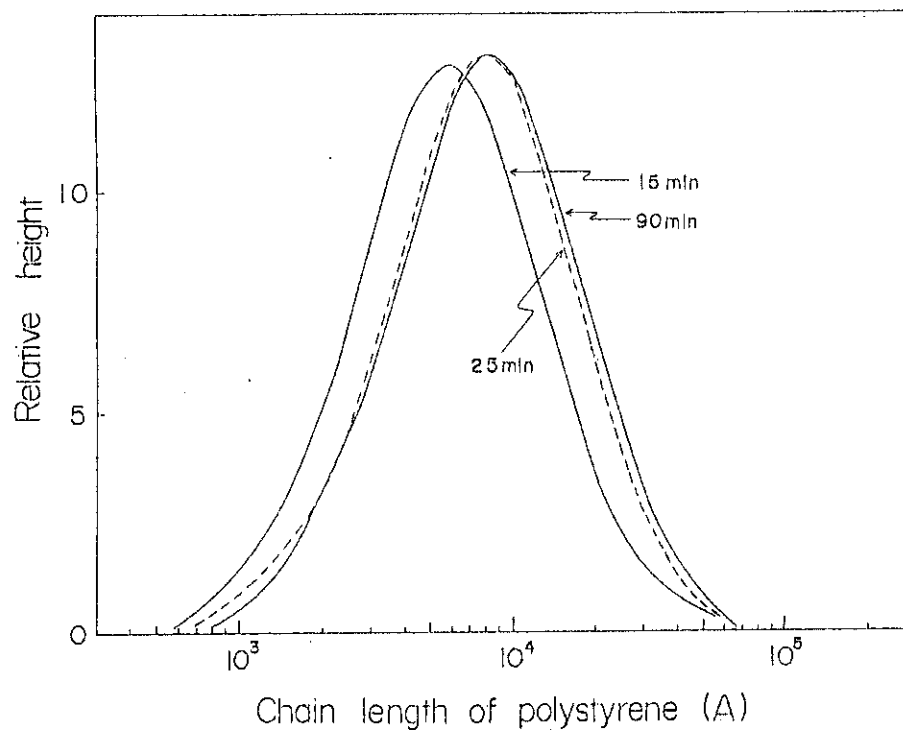


図 4.6 連続添加重合ポリマーのGPC曲線の経時変化  
重合条件は1回添加重合(図4.2)と同じ

表 4.2 4回添加重合における生成ポリマーの $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ,  $[\eta]$ 

重合時間 (min)	重合収率 (%)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$[\eta]$ (dl/g)
9.5	21.7	2.29	1.3
15	37.7	2.41	1.7
24	56.8	2.01	1.6
32	79.0	2.05	1.5
60	85.8	1.97	1.65

表 4.3 連続添加重合における生成ポリマーの $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ,  $[\eta]$ 

重合時間 (min)	重合収率 (%)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$[\eta]$ (dl/g)
15	49.9	2.01	1.2
25	87.2	1.97	1.5
55	92.1	1.82	1.5
90	97.2	1.80	1.4

域に比較的中の狭い、単一な分子量分布を示すが、粒度が大きくなるとともに高分子量側にすそを持った中広い分子量分布を示し、さらに大粒子では明瞭な2つ山を有する分布曲線となった。この粒度による分子量分布の差異の生じる原因として、一つは、小粒子はヨウ素、メチラール濃度の高い重合初期に重合が終了してしまうが、大粒子はこれら濃度の低い重合後期においても重合が進行しているために重合の初期と後期で明らかに異なる分子量のポリマーが生成したか、または、小粒子においてヨウ素、メチラールの拡散は問題とならないが、大粒子では粒子内拡散が困難となり、このため粒子表面と内部で分子量の差異あるポリマーが生成したとの2つの場合が考えられる。

一方、4回あるいは連続添加重合では、生成ポリマーの分子量分布はポリマーの粒度にほとんど依存しない。その例を図4.8に示す。各粒度における生成ポリマーは非常に鋭い単一な分布曲線を有し、その分子量域も互いにはほぼ一致した。このことから、ヨウ素やメチラールの粒子内拡散状態は小粒子と大粒子とで差異はなく、大粒子においても十分に粒子中心部までこれらの添加剤が拡散していることが分かった。従って、先の1回添加重合における粒度別の分布曲線の差は粒子内拡散抵抗の有無によるものではなく、重合初期と後期とでのヨウ素、メチラールの機内濃度差によって生じたと見なせる。

#### 4.1.5 4回添加重合におけるメチラール等の添加量とポリマーの分子量分布の関係

4回添加重合における生成ポリマーのGPC曲線とメチラール、1,3-ジオキソラン、ヨウ素の各々の添加量との関係を図4.9、4.10および4.11に、さらに、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ と各添加量との関係を表4.4に示す。

連鎖移動剤であるメチラールの添加量を0.10～0.25 (vol/wt) %の範囲で変えると、メチラール添加量の増加とともに分子量分布曲線のピーク位置は低分子量側に移動(図4.9)し、その $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ (表4.4(1))は若干であるが減少した。また、 $[\eta]$ はこの時2.2から1.2まで変化した。メチラールは連鎖移動反応、また、上述した主鎖切断反応により生成ポリマーの分子量及び分布に大きな影響を与える。また、共単量体である1,3-ジオキソラン添加量による差は、添加量が増すにつれてGPC曲線のピーク位置がごくわずか高分子側に移動(図4.10)するのみであった。このことから、1,3-ジオキソランの生成ポリマーの分子量および分布におよぼす影響はほとんど無視できる。さらに、開始剤であるヨウ素添加量を10～50 ppmの範囲で変えると、添加量の少ない10 ppm系の分布曲線が最も低分子量側(図4.11)に現われた。これは一般の溶液重合でみられる開始剤濃度に比例して分子量が低下する事実と逆の結果となった。前章に示したように、本系ではメチラール添加量と同じであっても重合速度とのかねあいで、生成ポリマーの $[\eta]$ が変化した。これは重合速度がメチラールなどの拡散にくらべて遅い場合には活性末端と反応するメチラール量が相対的に増え、このため生成ポリマーの $[\eta]$ が小さくなり、逆に重合速度が速い場合には生成ポリマーの $[\eta]$ が大きくなると考えた。これと同様にメチラール量に比べてヨウ素添加量の少ない10 ppmの系では分布曲線のピーク位置が極端に低分子量側になったと考えられる。また、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ の値も(表4.4(3))もヨウ素添加量が増すにつれて大きくなり、分布の広がりを見せている。

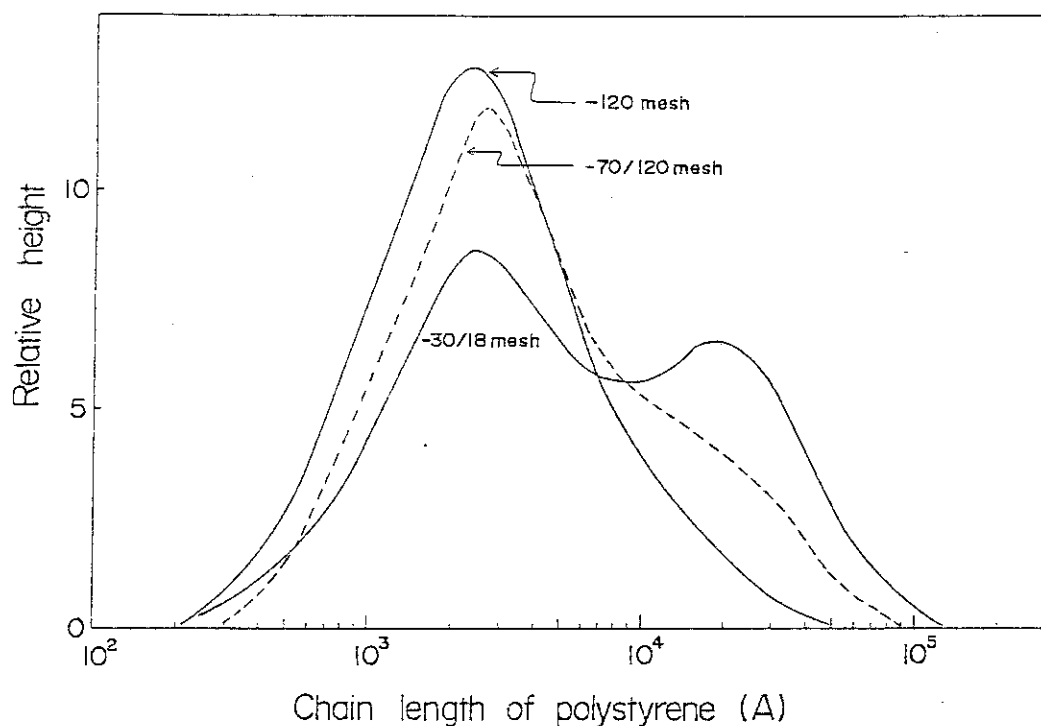


図 4.7 1回添加重合ポリマーの粒子径によるGPC曲線の変化  
 ヨウ素, 30p.p.m ; 1,3-ジオキソラン 3.5% ; メチラール 0.15% ; 重合温度, 107℃ 時間 60分

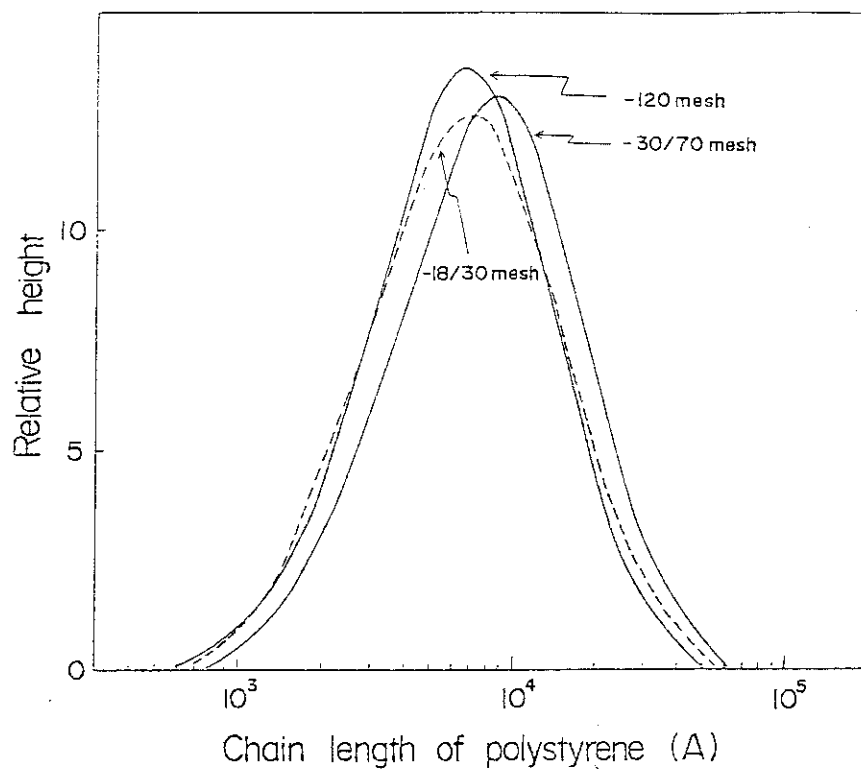


図 4.8 連続添加重合ポリマーの粒子径によるGPC曲線の変化  
 重合条件は1回添加重合(図4.7)と同じ

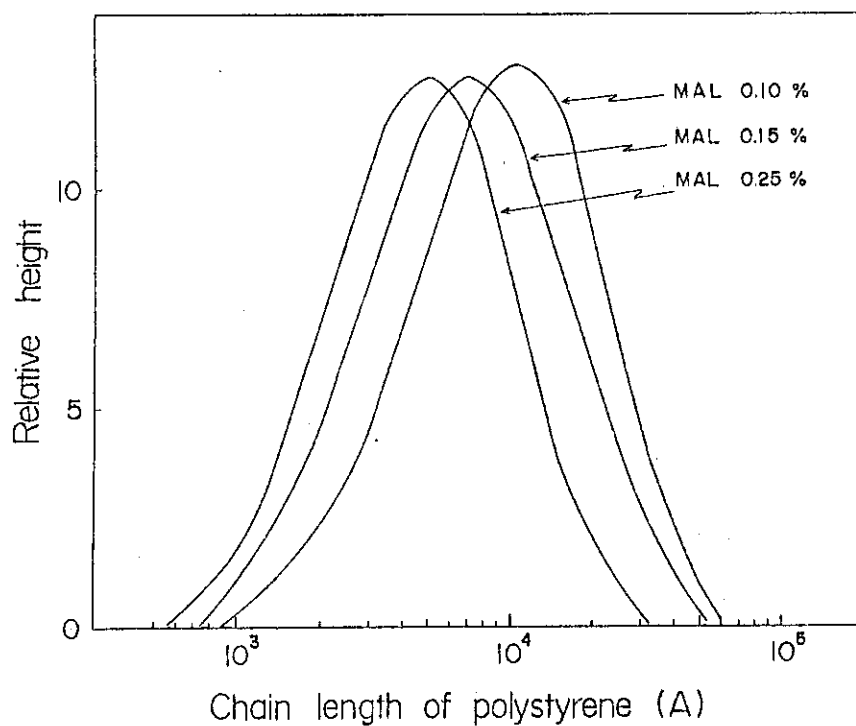


図 4.9 メチラール添加量と生成ポリマーの GPC 曲線の変化 (4 回添加重合)  
 ヨウ素, 30p.p.m ; 1,3-ジオキソラン 3.5% ; 重合温度 107℃, 時間 60 分

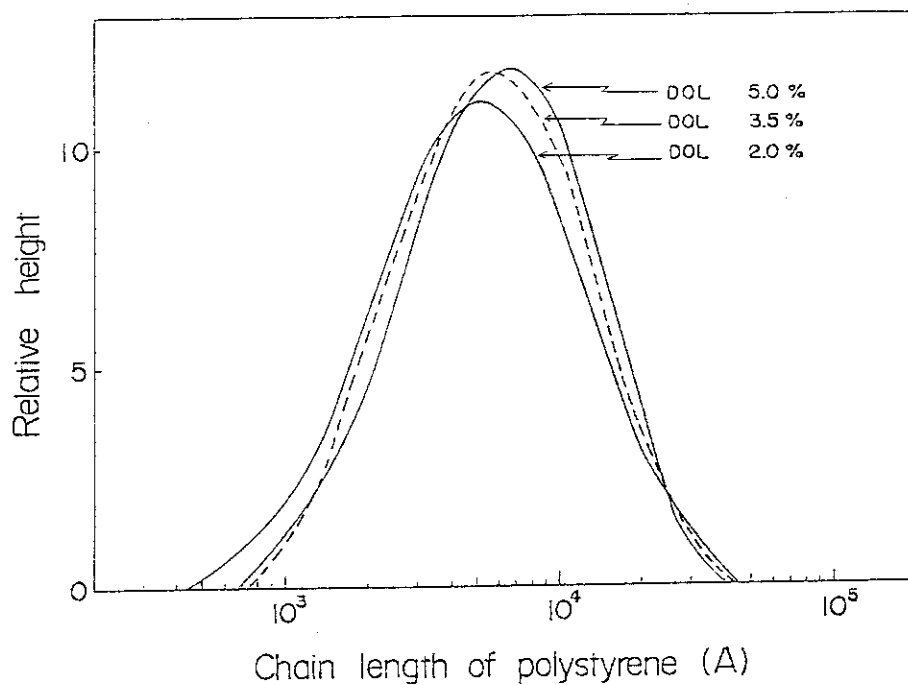


図 4.10 1,3-ジオキソラン添加量と生成ポリマーの GPC 曲線の変化 (4 回添加重合)  
 ヨウ素, 30p.p.m ; メチラール, 0.15% ; 重合温度, 107℃ ; 時間 60 分



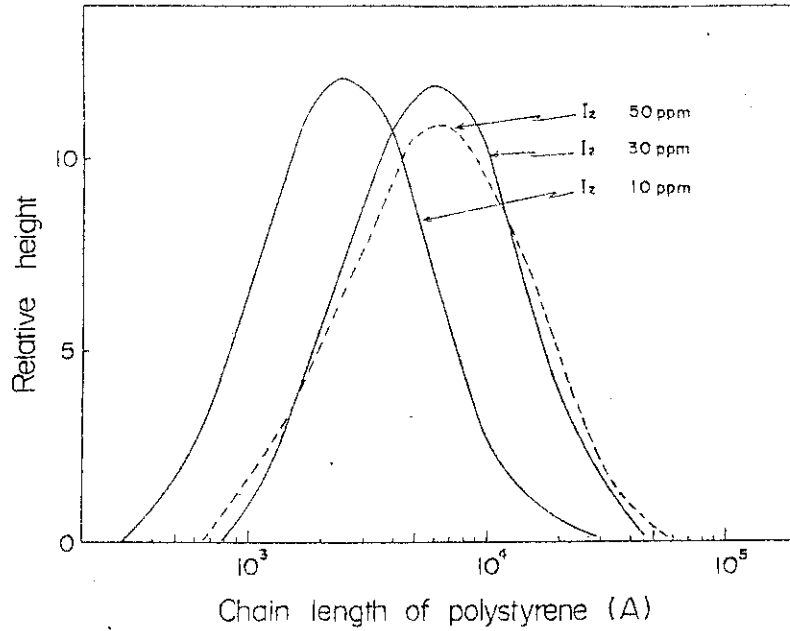


図 4.11 ヨウ素添加量と生成ポリマーの GPC 曲線の変化 (4 回添加重合)  
 1,3-ジオキソラン 3.5% ; メチラール, 0.15% ; 重合温度 107°C, 時間 60 分

表 4.4 4 回添加重合における各添加剤量と生成ポリマーの  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ,  $[\eta]$

1) メチラール (MAL) 添加量

MAL 添加量 (%)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$[\eta]$ (dl/g)
0.10	2.05	2.2
0.15	1.86	1.6
0.25	1.80	1.2

2) 1,3-ジオキソラン (DOL) 添加量

DOL 添加量 (%)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$[\eta]$ (dl/g)
2.0	2.05	1.6
3.5	1.86	1.6
5.0	1.93	1.8

3) ヨウ素 (I<sub>2</sub>) 添加量

I <sub>2</sub> 添加量 (ppm)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$[\eta]$ (dl/g)
10	1.93	1.0
30	1.86	1.6
50	2.34	1.8

#### 4.1.6 結 言

本系における生成ポリマーの分子量分布をGPCにより測定し、重合条件と生成ポリマーの分子量分布との関係を求めた。その結果、

1) 生成ポリマーの分子量分布はメチラールの添加方法に依存し、1回添加重合では分布は非常に巾広いが、メチラールを重合の進行にあわせて連続的に添加すると巾の狭い分子量分布となった。

2) 1回添加重合では、ポリマーの粒度により分子量分布曲線は異なる。即ち、小粒子は単一の巾の狭い分布曲線となるが、大粒子は二つのピークを有する巾広い分布曲線となった。一方、4回、連続添加重合では粒度による差がなく単一の鋭い分布曲線となった。

3) 以上のことから、連続添加重合では粒子内のメチラールの拡散は重合時間や粒径にかかわりなく、均一な状態であると考えられる。

4) 4回添加重合において、メチラール、1,3-ジオキソラン、ヨウ素添加量による生成ポリマーの分子量分布の変化は少なく、メチラール添加量を多くする、また、ヨウ素添加量を少なくすると $[\eta]$ は小さな値となった。また、1,3-ジオキソランは生成ポリマーの分子量には影響を与えない。

ことが明らかとなった。

## 4.2 生成ポリマーの共重合組成および融解挙動

### 4.2.1 緒言

前節では生成ポリマーの分子量分布が主にメチラルルの添加方法に依存することを明らかにした。これと同様の関係が1,3-ジオキソランとの共重合によって生成ポリマー中に導入されるエチレンオキシド単位の濃度や分布と1,3-ジオキソランの添加方法および添加量との間に成り立つと考えられる。

1,3-ジオキソランとの共重合によって生成ポリマーの主鎖中に導入されたエチレンオキシド単位の量は本系では量が少ないが、高分解能NMRによって分析することができる。<sup>8)</sup> また、主鎖中にエチレンオキシド単位が存在することにより、ポリマーの結晶性を乱してその融点を低下させる。<sup>9)</sup> 本節では、1,3-ジオキソランの添加方法や添加量と高分解能NMRや示差熱量計を用いて求めた生成ポリマー中のエチレンオキシド単位の量やポリマーの融点との関係を調べ、本系での生成ポリマーや共重合の特徴を明らかにした。

### 4.2.2 実験方法

#### 1) 測定試料

試料ポリマーはニーダー型重合機を用いて重合した。重合方法および1,3-ジオキソランの添加方法などに関しては前章に詳述した。高分解能NMRなどの測定試料も前節でのべた四分法により、所定量採取した。

#### 2) 測定および装置

##### a) ガスクロマトグラフによる未反応1,3-ジオキソランの定量

ニーダー型重合機の試料取出口から、所定の重合時間毎に重合物1~2gをトルエン10ml中に採取した。これを24時間放置して重合物中の1,3-ジオキソランを完全にトルエンに溶解させ、その抽出液をカラム温度90℃にてガスクロマトグラフにかけて検量線から未反応1,3-ジオキソラン量を求めた。使用した装置はPerkin-Elmer 881型ガスクロマトグラフである。

##### b) 重合機内の気体中の1,3-ジオキソランの定量

ニーダー型重合機の上部取り出し口から、所定の重合時間に機内のガス20mlをトルエン5ml中に採取し、十分攪拌した。この抽出液をa)と同様の方法で定量した。

##### c) 共重合組成の定量

試料ポリマー中のメチレンオキシド単位 $-(CH_2O)-$ 、およびエチレンオキシド単位 $-(CH_2-CH_2O)-$ 単位の各濃度を求めるために、試料ポリマーをO-ジクロロベンゼン溶媒に5%の濃度で150℃にて溶解させ、100MHzで高分解能NMR測定を行なった。測定は140~150℃でおこない、装置は日本電子(株)製4H-100型NMR装置を用い、スペクトルは8回積算した。

なお、本重合系ポリマーはエチレンオキシド単位濃度が数モル%であり、メチレンオキシド単位のピークの高さに対しエチレンオキシド単位のピークが小さすぎるため、本論文ではメチレンオキシド単位の両側にこのピークの0.56%の大きさで現われる<sup>13</sup>C satelliteピークを基準

として各単位の濃度を定量した。<sup>8,10)</sup>

d) ポリマーの融解曲線

示差熱量計にて、ポリマーの融解曲線を求めた。試料量は 3 mg、昇温速度は 16 °C/min、雰囲気は窒素気流中で行なった。装置は Perkin-Elmer DSC-1B 型を使用した。

4.2.3 ガスクロマトグラフによる反応した 1,3-ジオキソラン量の定量

テトラオキサンの固相共重合において、重合機内に添加された 1,3-ジオキソランは(1) 共重合反応によって生成ポリマーの一部となる、(2) 反応混合物粒子に単に吸着している、(3) 重合機内に気体として存在する、の 3 つの状態が考えられる。そこで、一例として 1 回添加重合の重合時間 60 分の場合について、上にのべた各 1,3-ジオキソラン量を測定し物質収支を計算した。(1) の共重合によってポリマーとなった 1,3-ジオキソラン量は生成ポリマー量とポリマー中のエチレンオキッド単位濃度の積である。高分解能 NMR からエチレンオキッド単位濃度 (図 4.17) は 1.56 mol % であった。また、生成ポリマー量は仕込みモノマー量 4.0 kg に重合収率 92.5 % をかけて 3.7 kg と求めた。メチレンオキッド単位の分子量は 30、また 1,3-ジオキソランの分子量 74、その比重 1.066 g/cc (25 °C) であるから、共重合反応した 1,3-ジオキソラン量は  $(3700/30) \times 0.0156 \times 74 = 141$  g、 $141/1.066 = 133$  ml となる。(2) の反応混合物粒子に単に吸着している 1,3-ジオキソラン量は重合時間 60 分においてガスクロマトグラフによって、反応混合物 1 g あたり 0.05 wt % と求めた。したがって、重合物 4 kg に対して 2 ml となる。さらに、(3) の重合機内に気体として存在する 1,3-ジオキソラン量は抜き取り気体のガスクロマトグラフから、機内の気体に対し 0.4 ml/l と求めた。テトラオキサンの比重 1.43 から、仕入モノマー 4 kg の容積は約 3 l となり、したがって、機内の空間部容積は 12 l となる。機内の圧力は約 2 atm であり、これらから機内に気体として存在する 1,3-ジオキソラン量は  $0.4 \times 12 \times 2 = 9.6$  ml と求めた。これら(1)、(2)、(3)の総和の 1,3-ジオキソラン量は 144.6 ml となり、一方、この 1 回添加重合系に加えられた 1,3-ジオキソラン量は 140 ml である。両者に若干の差があるが、ほぼ 1,3-ジオキソランに関し物質収支が成立している。以上のことから逆に、添加 1,3-ジオキソラン量より(2)および(3)の量を差引くことによって共重合反応によって消費された 1,3-ジオキソラン量を求めることができる。

図 4.12、4.13、4.14 および 4.15 の各々に 1 回、2 回、4 回および連続添加重合において、重合系に添加された 1,3-ジオキソラン量 (添加 1,3-ジオキソラン)、上記の方法により求めた共重合反応によって消費された 1,3-ジオキソラン量 (消費 1,3-ジオキソラン)、および重合収率を重合時間に対してプロットした。図 4.12 より 1 回添加重合では重合時間 5 分の収率 30 % ですでに、添加 1,3-ジオキソランの 78 % が共重合反応によって消費されている。その後、重合時間 5 分から 60 分までの重合収率の増加は 62.5 % であるのに対し、反応で消費された 1,3-ジオキソランは添加量の 10 % に満たなかった。このことから、1 回添加重合では添加 1,3-ジオキソランの大部分が重合のごく初期に反応し消費されていることが分かった。

図 4.13 の 2 回添加では重合時間 20 分で収率 42.5 % となり、反応で消費された 1,3-ジオキソランは全体の 35 % であった。第 2 回目の添加後の重合時間 20 分から 60 分までの収率の増加は 45 % で消費 1,3-ジオキソラン量は全体の 45 % であった。このことは、2 回添加重合では 1 回

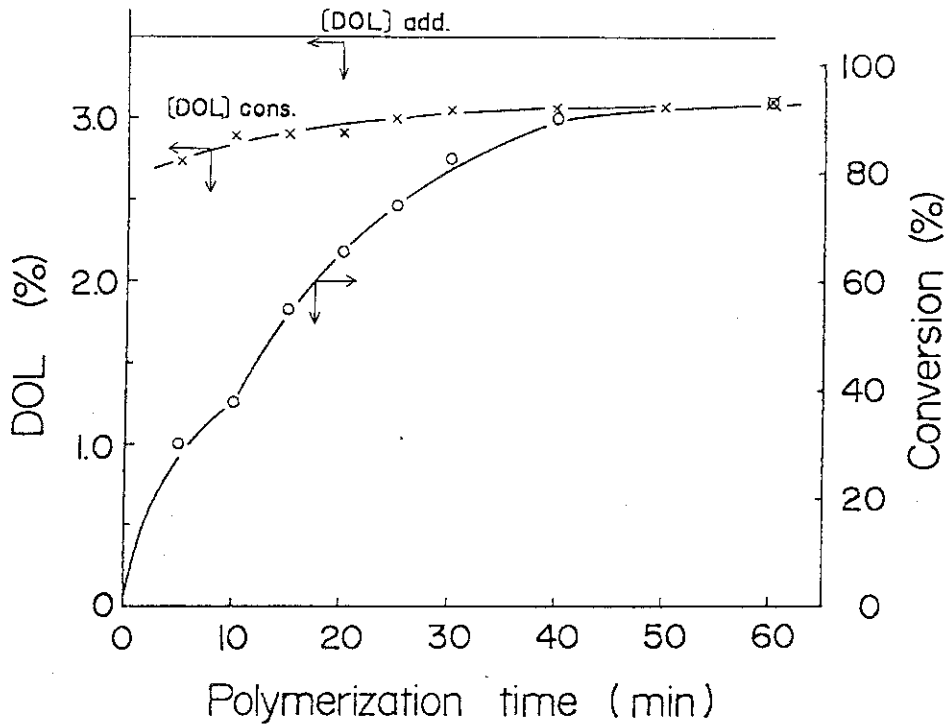


図 4.12 1回添加重合における消費1,3-ジオキソラン (DOL) 量の経時変化  
 ヨウ素, 30 p.p.m ; 1,3-ジオキソラン, 3.5% ; メチラール 0.15% ; 重合温度 107 °C  
 [DOL] add. および [DOL] cons. は各々添加した1,3-ジオキソラン量, およ  
 び, 消費された1,3-ジオキソラン量をあらわす。

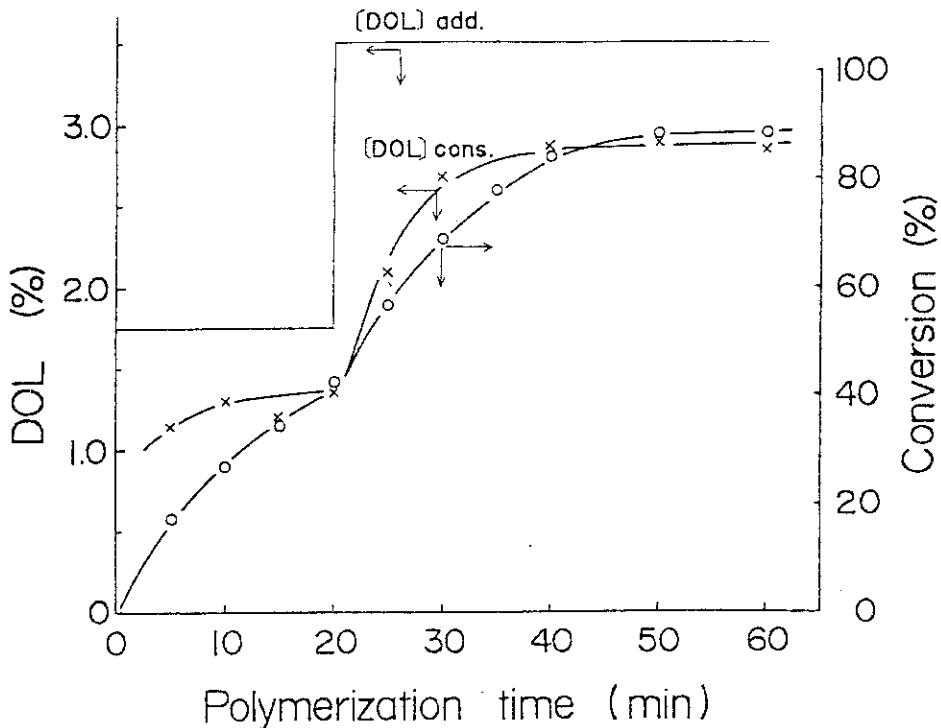


図 4.13 2回添加重合における消費1,3-ジオキソラン量の経時変化  
 重合条件および各表示は1回添加重合 (図 4.12) に同じ

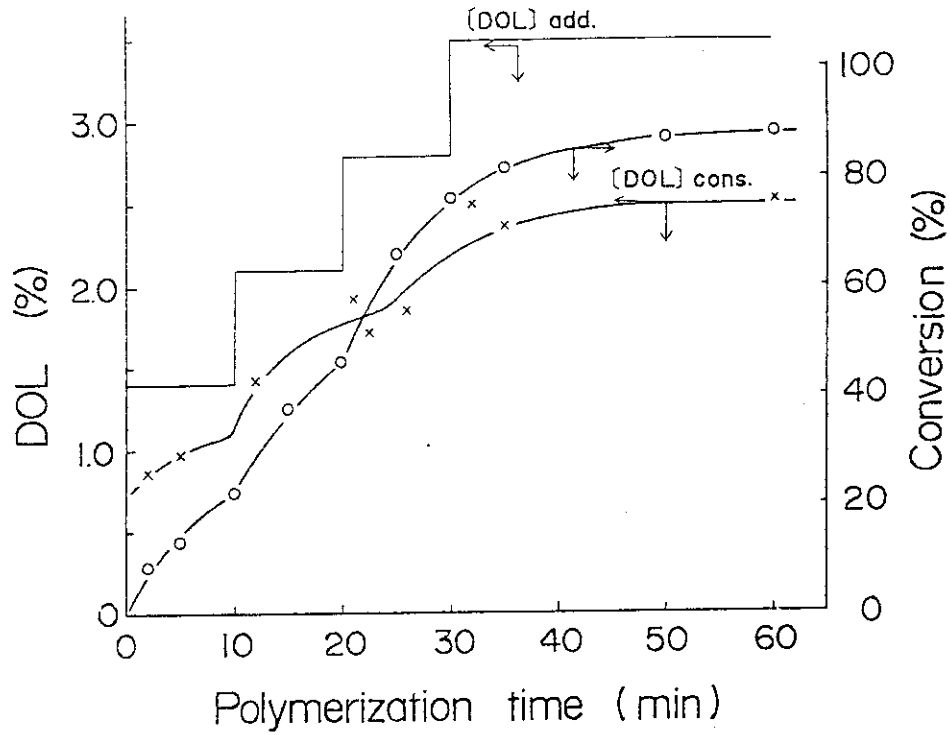


図 4.14 4回添加重合における消費 1,3-ジオキソラン量の経時変化  
重合条件および各表示は 1回添加重合 (図 4.12) に同じ

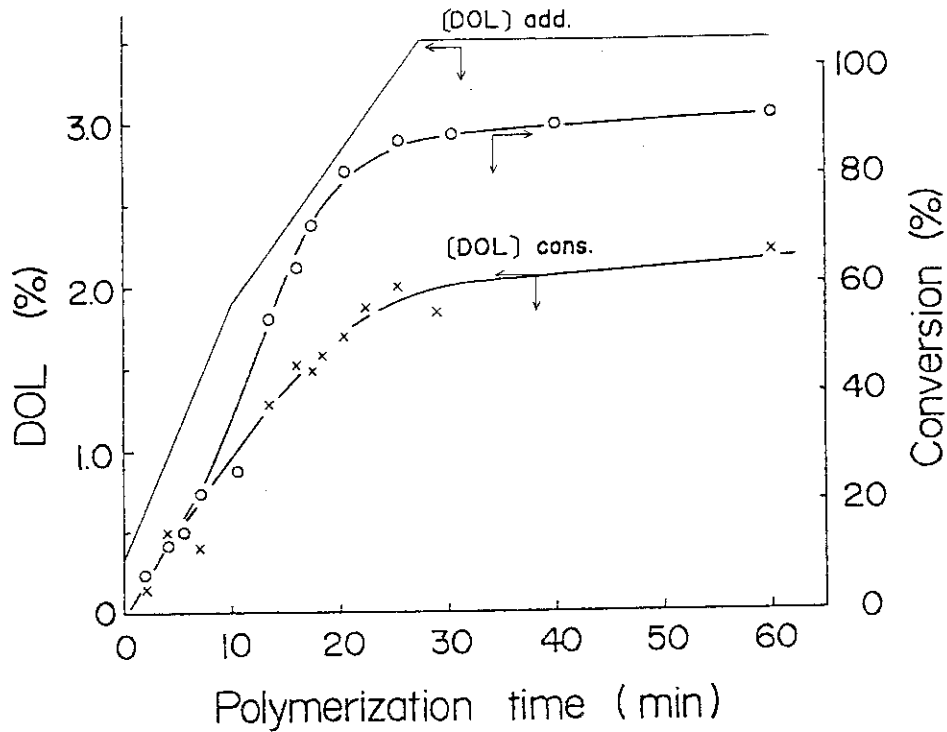


図 4.15 連続添加重合における消費 1,3-ジオキソラン量の経時変化  
重合条件および各表示は 1回添加重合 (図 4.12) に同じ

添加にくらべ共重合反応による1,3-ジオキソランの消費がポリマーの生成に対しより均一化されている。図4.14, 4.15の4回, および連続添加重合では, 重合反応の進行とともに1,3-ジオキソランが消費されていくことから, 終始均一な共重合組成をもったポリマーが生成していることが分かった。

以上のことから, 分割添加系では重合系内の1,3-ジオキソラン濃度が高くなると, これに従って反応による消費1,3-ジオキソラン量が増加する。これと同時に, 特に2回, 4回添加重合では重合速度が明らかに増大している。そして, 飽和収率に達するまで1,3-ジオキソランの消費がつづくことから, 固相重合にもかかわらず添加1,3-ジオキソランが粒子内部まで拡散していることがわかる。また, 添加回数が2回, 4回, 連続とふえるに従って飽和収率における消費1,3-ジオキソラン量が2.8%, 2.5%, 2.0%と小さくなった。これは重合速度と添加のかねあいで, 2回添加重合のように収率曲線と消費1,3-ジオキソランの曲線とがほぼ一致している場合には1,3-ジオキソランは有効に共重合に消費されるが, 連続添加重合のように重合速度の速い場合には重合後半になってから添加された1,3-ジオキソランは共重合反応に消費されず無駄となっている。従って, 2回添加重合の方が連続添加より, 添加1,3-ジオキソランがより有効に共重合反応していることが分かる。連続添加重合では開始剤濃度をさげるか, 重合温度を下げて, 消費速度とつりあいをとる必要がある。

さらに, これらの消費1,3-ジオキソラン量の定量から, 本固相重合でも分割添加によって, ポリマー中のエチレンオキシド単位分布の均一なポリマーを得ることができることが示唆された。

#### 4.2.4 高分解能NMRによるポリマー中のエチレンオキシド単位の定量

コポリマー中のエチレンオキシド単位濃度は高分解能NMRによって測定できる。<sup>8)</sup>コポリマー中の $-(CH_2O)-$ 単位をFとし,  $-(CH_2CH_2O)-$ 単位をEとすれば高分解能NMRによって, (FF), (FFE) または (EFF), (EFE), (FEF), および (EEF) または (FEE) の各 triad 濃度を求めることができる。図4.16にオキシメチレンコポリマーを測定した場合の典型的なNMR図を示す。コポリマー中のエチレンオキシド単位濃度は (FEF) と (EEF) の和に等しい。

図4.17に各添加重合によって得られたコポリマー中のエチレンオキシド単位濃度を高分解能NMRによって求め, 各重合収率に対してプロットした。1回, 2回添加重合では重合初期に非常にエチレンオキシド単位濃度の高いポリマーが生成しているが, 一方, 4回, および特に連続添加重合ではエチレンオキシド単位濃度は重合収率にかかわらず一定であった。また, 先に示したガスクロマトグラフより求めた共重合反応によって消費された1,3-ジオキソラン量をその時の重合収率で割ることによって, 生成ポリマー中のエチレンオキシド単位濃度を計算によって求めることができる。この値を図4.17の2回, 連続添加重合についてプロットした。高分解能NMRから求めた値とガスクロマトグラフの消費1,3-ジオキソラン量から求めた値はほぼ一致した。以上の結果から, 前節で示唆されたように添加を分割していくことによって, 生成ポリマー中のエチレンオキシド単位が均一化されることが分かった。

一般に, 共重合の解析にあたっては, まず, Mayo-Lewisの式<sup>11)</sup>に基づいてモノマーの反応性比を決定することが行なわれている。ビニルモノマーのラジカル共重合では, この方法による解析が広く行なわれ, ビニル化合物のラジカル重合反応性が体系化された。しかし, 本系の場合

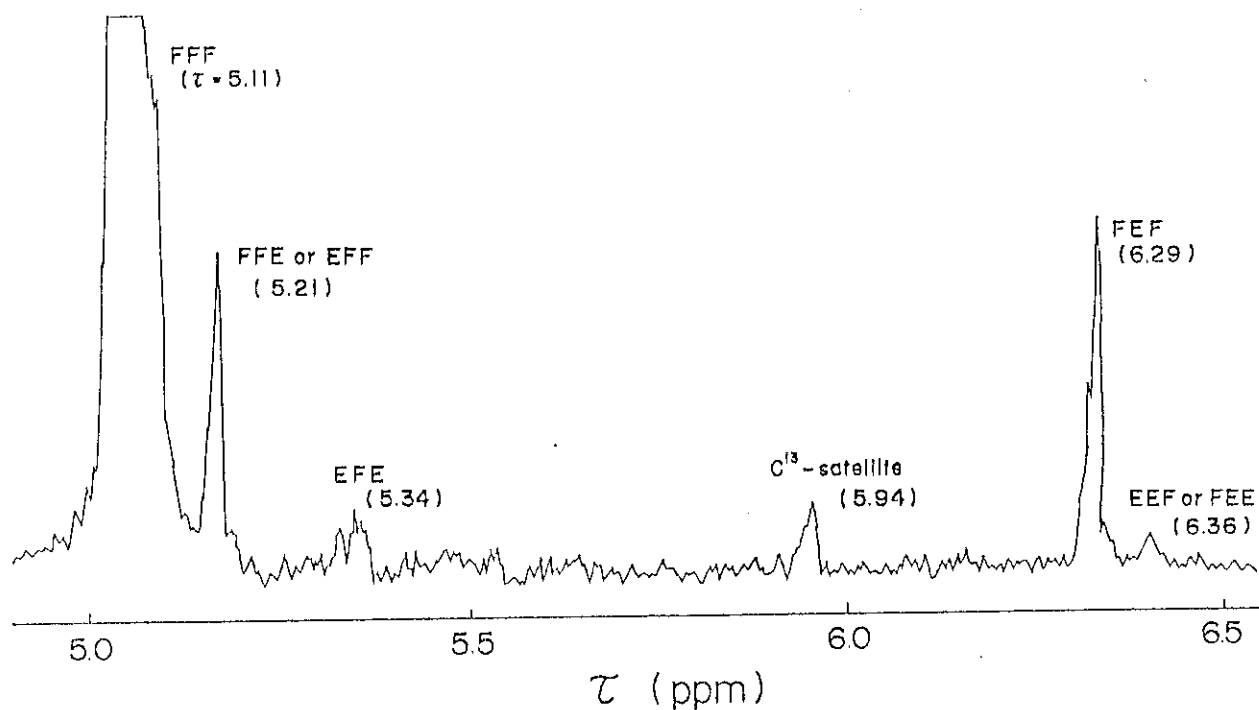


図 4.16 4回添加重合における生成ポリマーの高分解能NMR スペクトル  
 図 4.14 のポリマー (重合時間 60 分, 収率 88%) を使用

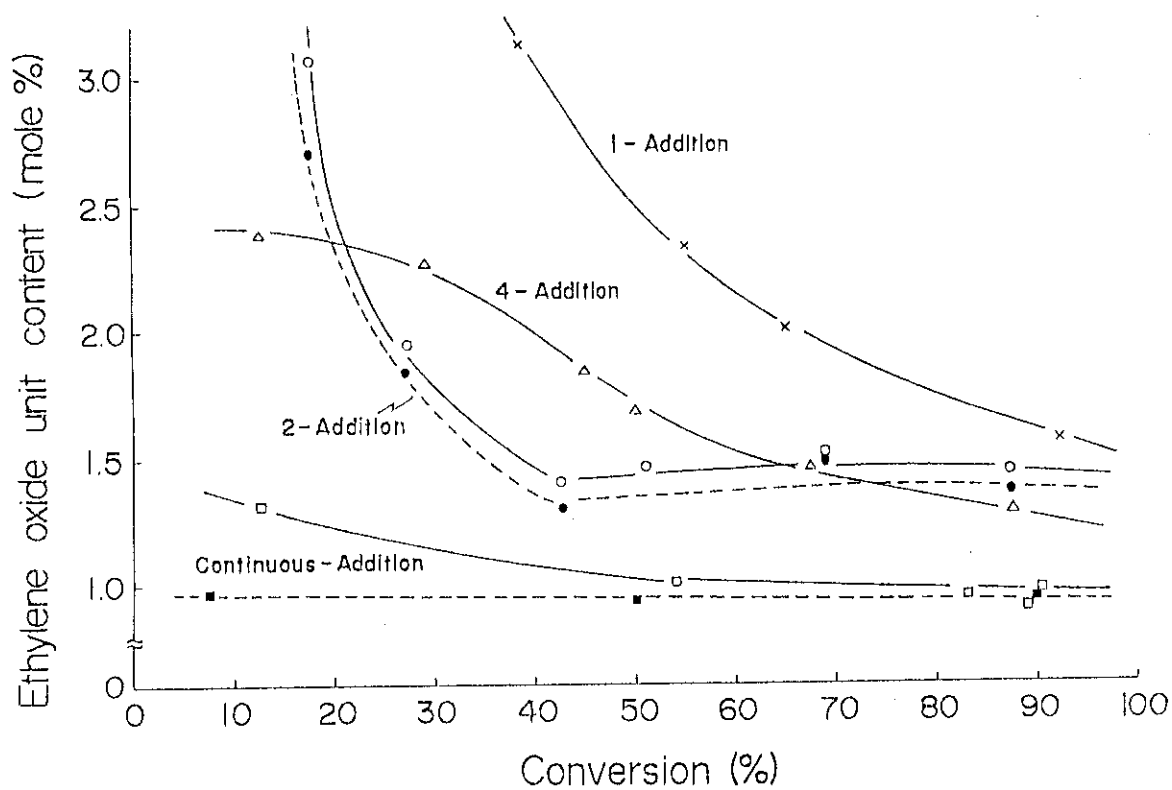
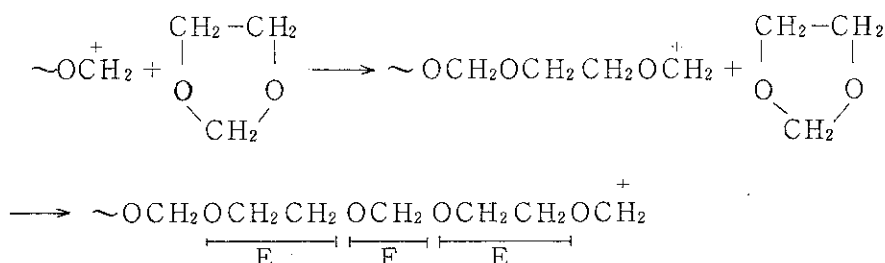


図 4.17 各添加重合法における生成ポリマー中のエチレンオキシド単位濃度と重合収率  
 (×, ○, Δ, □) 高分解能NMR 測定; (●, ■) ガスクロマトグラフ測定

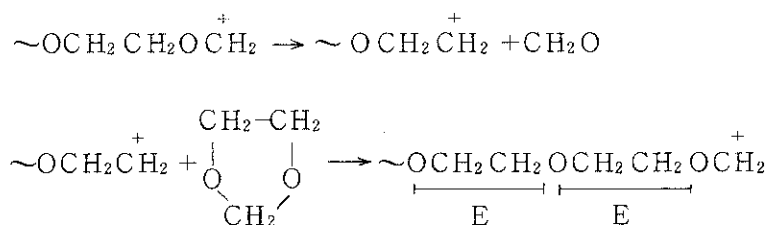


は液相共重合と異なり、固相共重合反応であるため Mayo-Lewis の前提条件が満足されていない。この他にも、環状ホルマールのカチオン共重合には、1) ポリマーのカチオン生長末端が重合-解重合の平衡にあり、さらに、テトラオキサン生長末端がホルムアルデヒド、トリオキサンなどの脱離-付加を起こすこと<sup>9)</sup>つまり、テトラオキサン/1,3-ジオキソラン/ホルムアルデヒド/トリオキサンの4種のモノマーの共重合となっている。2) ポリマーの生長末端から、仕込みモノマー以外の第三の重合性環状ホルマールが副生すること、例えば、1,3,5-トリオキセパン  $\overline{\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}}$  など、3) 生長末端と生成ポリマーとの間のトランスアセタール化反応<sup>8,12)</sup>が起こる、などがこの共重合反応の解析を困難している。そして、本固相共重合系では各モノマーの反応性比と並んで1,3-ジオキソラン等の拡散、テトラオキサン結晶の状態が共重合に重要な役割をはたしている。

そこで、ここでは高分解能NMRから求められた生成ポリマーの triad の各量から、本共重合について考察する。表 4.5 に各添加重合の飽和収率（重合時間 60 分）における生成ポリマーの各 triad 量および比較として市販の Durcon 90-02, 25-01 試料の値を示す。添加回数が増すにつれて [E] の量、(EFF) または (FFE) の量が減少しているが、これは前節でのべたように4回、連続添加重合では飽和収率に近くなってから添加する1,3-ジオキソラン量が多いため全体として共重合の割合が減少しているためである。1回添加重合では [E] の量は多いが、(EFE) や (EEF) または (FEE) の量は少ない。2回添加重合では (EFE) の triad が 0.48 mol % 存在するが、これは重合活性末端に1,3-ジオキソランが連続的に付加していることを示している。即ち、



また、4回添加重合では (EEF) または (FEE) の triad が 0.14 mol % 存在するが、これも同様に活性末端への1,3-ジオキソランの連続的な付加を示していると考えられる。即ち、例えば



一方、連続添加重合では活性末端への連続的な付加を示す上記の triad はまったくなかった。初回に大量の1,3-ジオキソランを添加する1回添加重合においても、(EFE) や (EEF) または (FEE) triad が少ないにもかかわらず、2回、4回添加重合においてのみ、これらの triad が多く存在することから、特に分割添加の2回目以降の1,3-ジオキソランの各添加時に結晶中や粒子内部での成長はとまっているが活性のある末端へ、1,3-ジオキソランが大量に拡散し成長を始めたとも考えられる。一方、連続添加重合では少量ずつ連続的に添加されるため、機内の1,3-ジオ

表 4.5 固相共重合によるポリマー中の各エチレンオキシド単位濃度

添加方法	添 加 DOL (V/V%)	重 合 収 率 (%)	F F F (mol%)	E F F (mol%)	F F E (mol%)	F F F (mol%)	F F E (mol%)	F F F (mol%)	F F E (mol%)	[E] (mol%)	H <sub>2</sub> O <sup>0</sup> (%)	[η] (dl/g)
1 回 添 加 重 合	3.5	92.5	96.2	2.20	-	1.51	0.054	1.56	97.0	1.7		
2 回 "	3.5	89.0	95.7	2.34	0.482	1.44	-	1.44	97.7	1.3		
4 回 "	3.5	88.0	96.7	1.98	-	1.14	0.143	1.29	97.0	1.45		
連 続	3.5	90.0	98.8	1.21	-	0.95	-	0.95	98.2	1.8		
Durcon 90-02	-	-	95.2	2.7	-	1.2	0.9	2.1	99.4	1.4		
Durcon 25-01	-	-	95.8	2.3	-	1.2	0.8	2.0	99.1	1.9		

但し、F はコポリマー中のメチレンオキシド単位、(CH<sub>2</sub>O) を表わす。  
 E はコポリマー中のエチレンオキシド単位、(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) を表わす。  
 DOL は 1,3-ジオキソランを表わす。

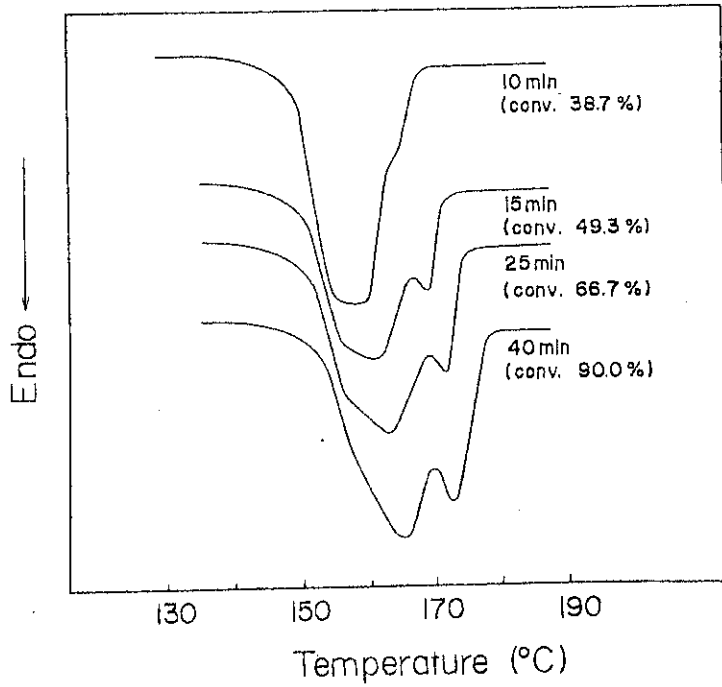
キソラン濃度が急激に高くなることはなく、逐次拡散して共重合反応が進むためエチレンオキシド単位の均一な分散がなされていると考える。さらに、共重合の別な目安の一つである熱安定性  $R_{222}^{60}$  値は連続添加重合が一番高い値を示す。コポリマーはヘミアセタール末端からジッパー式にホルムアルデヒドがはずれていく熱分解を  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)$  単位のところで停止するために高い熱安定性を示すが、<sup>9)</sup> この単位は単独で存在してもブロックで存在してもこの効果は同じである。連続添加重合では生成ポリマー中のエチレンオキシド単位数は少ないが、均一に分散しているため、高い熱安定性のポリマーが生成すると考えられる。

また、Durcon では (EEF) または (FEE) の値が 0.8 ~ 0.9 と高いが、これは Durcon の製法が特許<sup>13)</sup> から推定してトリオキサソランとエチレンオキシドの液相共重合であるためであろう。この場合、重合の活性末端にエチレンオキシド  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$  が連続的に付加することによって生成ポリマー中にエチレンオキシド単位の連続が生成される。一方、テトラオキサソランと 1,3-ジオキサソランの共重合では、1,3-ジオキサソラン  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$  が活性末端に連続的に付加しても、通常エチレンオキシド単位の連続は生成されない。なお、Durcon の熱安定性  $R_{222}^{60}$  値が 99.1 ~ 99.4 と非常に高い値を示すのは、生成したポリマーを熱または化学処理して末端の未安定化部分を処理しているからである。<sup>13)</sup>

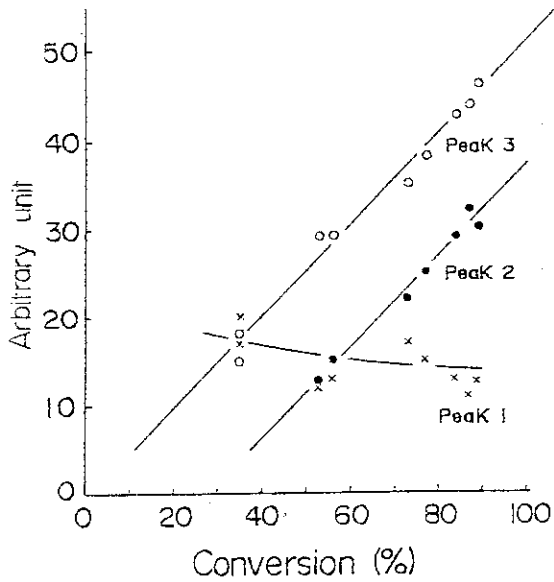
#### 4.2.5 生成ポリマーの融解曲線

共重合モノマーからのエチレンオキシド単位がポリマーの結晶性を若干低下させ、ポリマーの融点を低下させる。したがって、生成ポリマーの融解挙動は共重合の一つの目安となる。

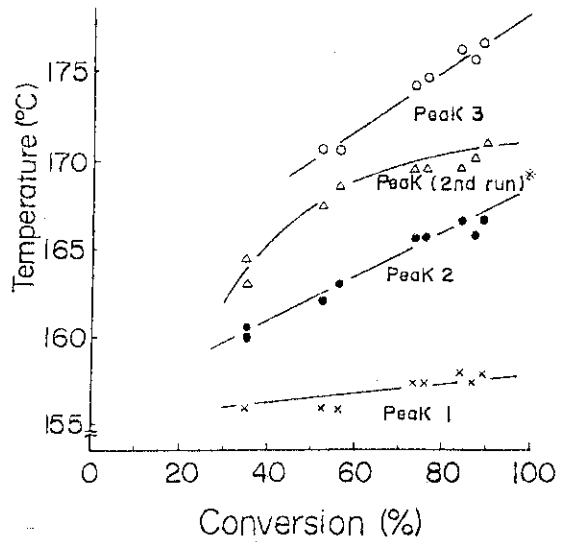
図 4.18(a) に 1 回添加重合で得られたポリマーの融解曲線の経時変化を示す。生成ポリマーの融解曲線は三つのピークから成っており、低温側から 155 ~ 158 °C の範囲のものを peak 1, 160 °C ~ 168 °C の範囲のものを peak 2, 170 ~ 178 °C の範囲のものを peak 3 と名づける。重合時間 10 分 (重合収率 38.7 %) では peak 1 が主であるが、重合が進むにつれて peak 2 が増大した。重合時間 15 分 (重合収率 49.3 %) より peak 3 が出現し、重合の進行にともなって peak 3 の増大が認められた。そして、飽和収率に達した重合時間 40 分 (重合収率 90 %) では 158 °C の peak 1 と 166 °C の peak 2 と 176 °C の peak 3 から成っている。融解曲線において、後に示す連続添加重合の飽和収率での曲線 (図 4.21(a)) を単一の曲線の基本形とみなし、peak 1, 2, 3 の各々がこの基本形の相似形から成るとして融解曲線を分離した。そして、分離した peak 1, 2, 3 の面積の比率にその時の重合収率をかけた値 (以後、単に吸熱面積とする) を重合収率に対してプロットしたものが図 4.18(b) である。重合収率が増しても peak 1 の吸熱面積はほとんど変わらない。これは peak 1 に相当するポリマーが重合初期に生成し、その後重合収率が増しても、ほとんど生成しないことを示す。一方、peak 2 は重合収率の増加に比例して、その吸熱面積が増大した。また、peak 3 は重合収率 50 % 以上で現われ、重合収率の増加とともに、その吸熱面積は peak 2 と平行して増加した。したがって、peak 2 に相当するポリマーは重合収率の増加とともに生成し、peak 3 に相当するポリマーは重合後期に顕著に生成することが分かった。また、各々のピークの温度と重合収率の関係を図 4.18(c) に示す。peak 2, 3 の温度は重合収率とともにほぼ直線的に上昇するが、peak 1 の温度はあまり変化しない。さらに、図中に生成ポリマーを 220 °C まで加熱し一度完全に融解させた後、室温まで急冷した試料 (融解結晶化試料) のピーク温度を示す。この融解操



(a) DSC 曲線の経時変化



(b) 吸熱面積 (吸熱面積比 × 重合収率)  
対重合収率



(c) ピーク温度対重合収率  
※ 2nd run は熱処理後のポリマー  
の DSC 曲線から求めた。

図 4.18 1 回添加重合ポリマーの DSC 曲線  
ヨウ素, 30 p.p.m ; 1,3-ジオキソラン 3.5% ; メチラール,  
0.15% ; 重合温度, 107°C

作により、不均一な構造をもつものがこわれて、再結晶する。この試料のピーク温度は重合収率にかかわらず  $170^{\circ}\text{C}$  のほゞ一定の値となった。

図 4.19(a), (b), (c) は各々 2 回添加重合における生成ポリマーの融解曲線の経時変化、各ピークの吸熱面積、および温度を重合収率に対してプロットしたものを示す。重合時間 20 分 (重合収率 42.0%) では peak 2 の高温側に明らかに peak 3 が現われている。この直後、第 2 回目の 1,3-ジオキサランの添加が行なわれた。このため、重合時間 30 分では明らかに peak 3 の生成がおさえられ peak 2 が増大していることが認められる。図 4.19(b) では第 2 回目の添加による効果が顕著に現われている。重合収率 42% の第 2 回目の添加後、peak 2 の吸熱面積は急激に増大し、peak 3 の面積はわずかに増大するにすぎない。さらに、図 4.19(c) では peak 2, 3 のピーク温度の上昇は第 2 回目の添加でおさえられ、これ以後では重合収率が増してもほゞ一定の値となる。

図 4.20 および図 4.21 は各々 4 回、および連続添加重合における生成ポリマーの融解曲線の経時変化、各ピーク温度を重合収率に対してプロットしたものを示す。4 回、連続添加重合ともに、融解曲線はほゞ単一の曲線となるが、特に連続添加重合では非常に鋭い単一の曲線となり、そのピーク温度も重合収率に対してほとんど変化せず一定であった。

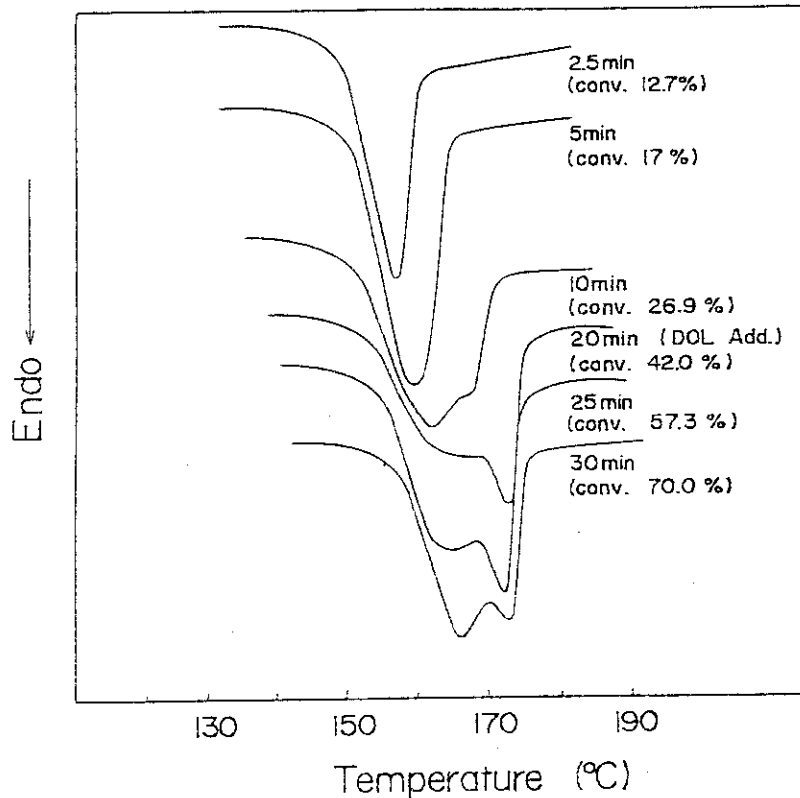
以上のように、本固相重合によって得られたポリマーの融解曲線は多重ピークを示す場合があり、この理由として以下に述べる事が考えられる。

1) M. Inoue<sup>14)</sup>によれば、液相重合によって得られたオキシメチレンコポリマーは主鎖中のエチレンオキシド単位濃度が増大するとその融点が単調に低下する。これはポリオキシメチレンの密な結晶構造がエチレンオキシド単位の混入により乱されるためである。したがって、生成ポリマー内にエチレンオキシド単位濃度の極端な差異が存在する場合はポリマーの融解曲線に多重ピークが限られる。

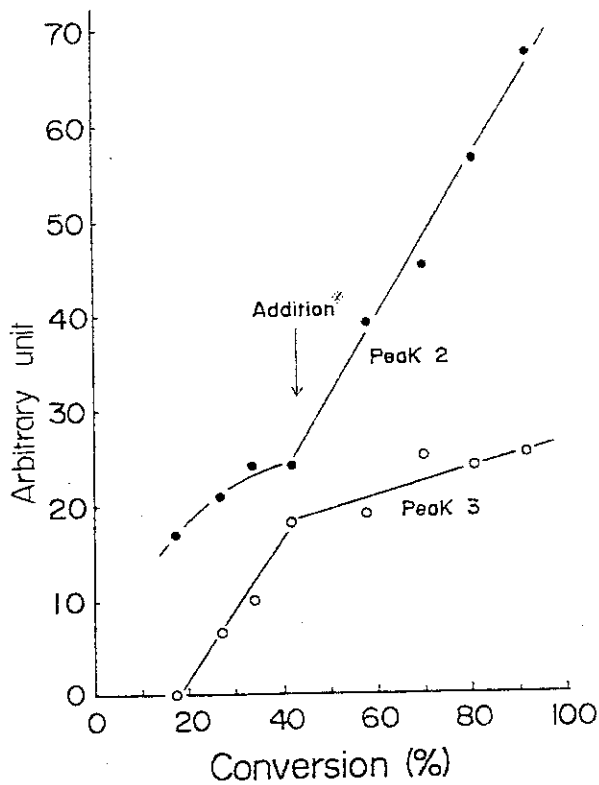
2) トリオキサン、テトラオキサンの放射線固相重合で得られた Extend crystal のポリオキシメチレンの融点は  $180^{\circ}\text{C}$  以上を示すが、ポリマーを一度、融解後急冷して結晶させたものは球晶 (Lamellae crystal) となり、この融点は  $173\sim 178^{\circ}\text{C}$ <sup>10)</sup> となる事が知られている。即ち、ポリマーの結晶構造の相違によって融解曲線が多重ピークを示す。

3) ポリオキシメチレンの分子量の顕著な違いによって融解曲線が多重ピークを示す可能性がある。

以上のことを本系にあてはめて考えてみると、まず、ポリマーの分子量の差であるがポリオキシメチレンの場合、分子量が 1000 以上になるとポリマーの融点がほゞ一定になると報告されている。<sup>15)</sup> 本重合系によって得られたポリマーの平均分子量は 1 回添加の重合初期ですでに  $[\eta] = 0.5$  (図 3.3)  $\overline{M}_n = 31,000$  であることから、これが多重ピークの原因とは考えられない。また、1 回、2 回添加重合によって得られたポリマー中のエチレンオキシド単位分布については、先の消費 1,3-ジオキサランの定量、および高分解能 NMR によるエチレンオキシド単位量の定量から、重合初期に生成したポリマーと後期に生成したポリマーとではエチレンオキシド単位濃度に極端な差があることが示された。このため、融解曲線が多重ピークを示すとも考えられるが、これが必ずしも多重ピークを与えるとはかぎらず、一つの巾広いピークとなるかも知れない。事実、重合で得られたポリマーを  $220^{\circ}\text{C}$  で融解させ急冷した試料の結晶構造は球晶となるが共重合組成は変わらないのに、各添加方法の試料とも単一の曲線となった。

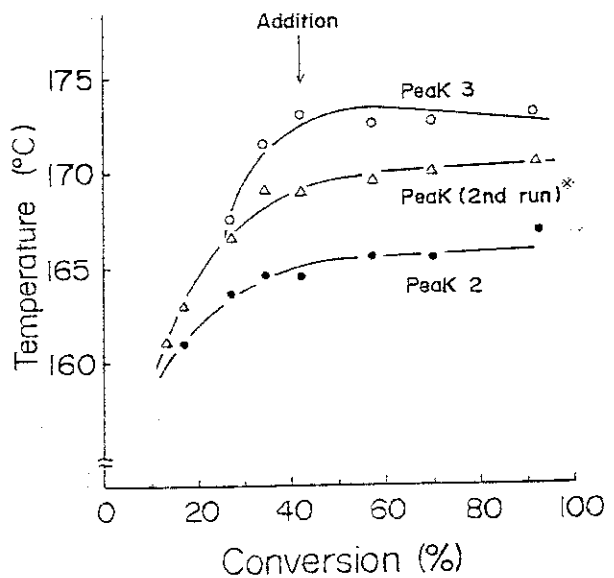


(a) DSC 曲線の経時変化



(b) 吸熱面積対重合収率

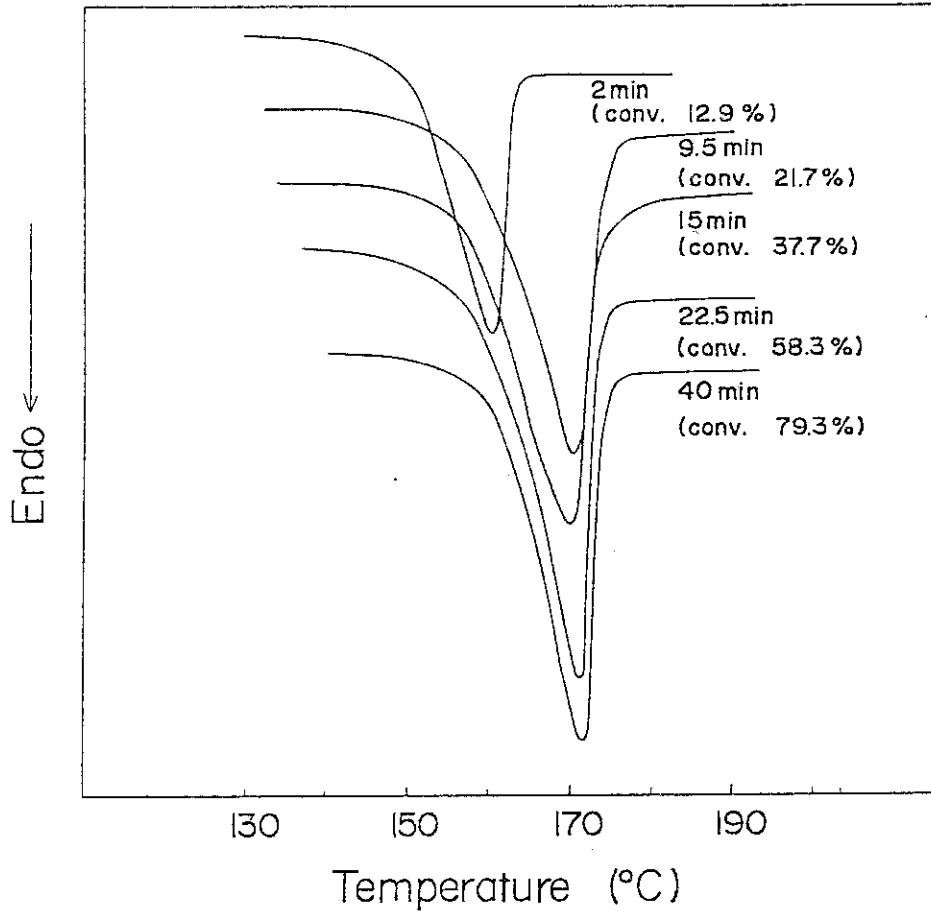
※ 第二回目の 1, 3-ジオキソラン,  
メチラルルの添加



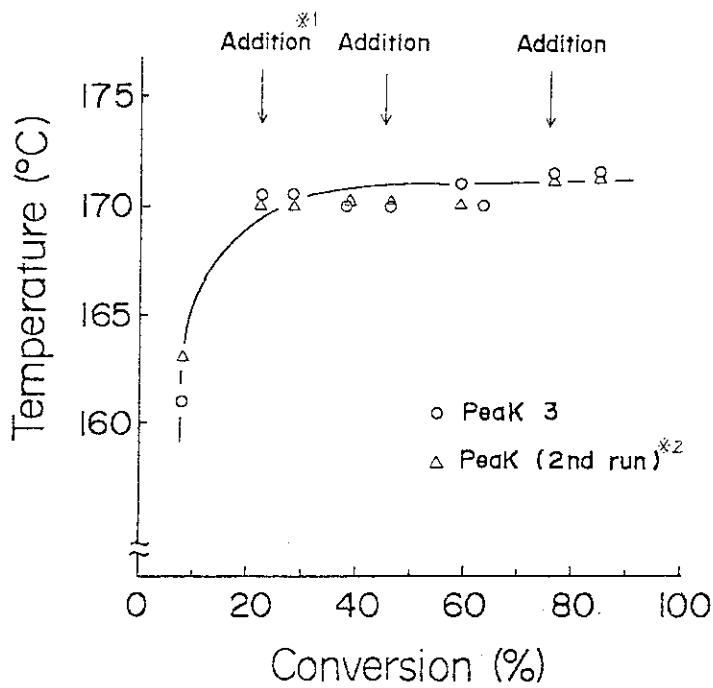
(c) ピーク温度対重合収率

※ 2nd run は熱処理後のポリマー  
の DSC 曲線から求めた。

図 4.19 2 回添加重合ポリマーの DSC 曲線：重合条件は図 4.18 に同じ



(a) DSC 曲線の経時変化

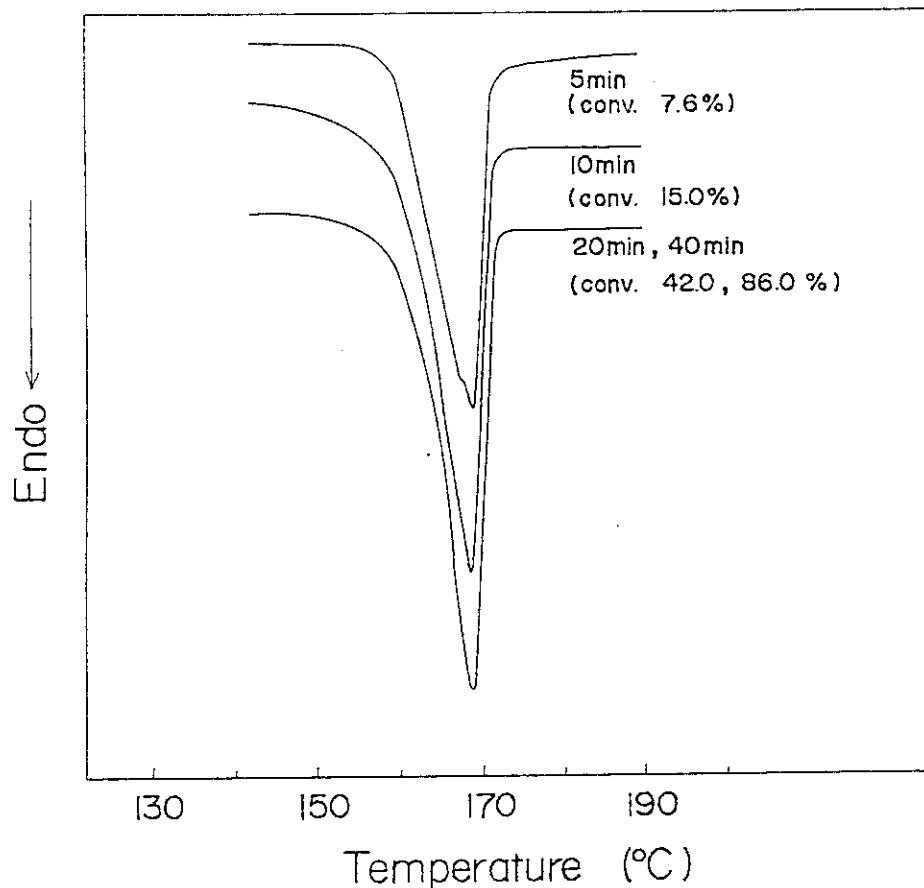


(b) ピーク温度対重合収率

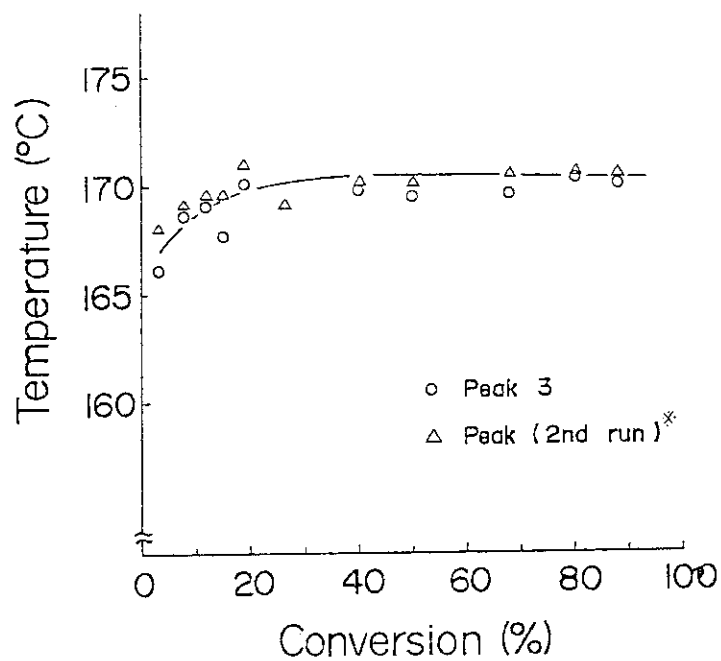
※1 1,3-ジオキソラン, メチラルルの添加。

※2 熱処理後のポリマーの DSC 曲線から求めた。

図 4.20 4回添加重合ポリマーの DSC 曲線：重合条件は図 4.18 に同じ。



(a) DSC 曲線の経時変化



(b) ピーク温度対重合収率

※ 2nd run は熱処理後のポリマーの DSC 曲線から求めた。

図 4.21 連続添加重合ポリマーの DSC 曲線：重合条件は図 4.18 に同じ



そこで、本系で得られたポリマーの融解曲線が多重ピークを示す原因は重合時の1,3-ジオキソラン量の多少によって生じる生成ポリマーの結晶構造の差異であると考えられる。前章で示した重合粒子の断面の電子顕微鏡観察によれば、1回添加重合粒子は粒子のごく表面の非常になめらかで、ほとんど微細な構造の認められない部分と粒子の中心部のモノマー結晶の形を保ったまま重合した繊維構造と認められるポリマー部分、さらに、これら両者の中間部の特に構造は認められないが、全体として乱れた繊維状のものが認められる部分の三つが観察された。重合が粒子表面から内部へとコア状に進行していることから、1回添加重合の重合初期にあらわれるpeak1は粒子表面部分のポリマーの融解によるものである。電子顕微鏡写真において、ほとんど構造が認められないことから、粒子表面部では添加された1,3-ジオキソランやメチラルがテトラオキサンモノマーを溶解し、塊状重合のような状態で重合が進行していると考えられる。このため、結晶構造も非常に乱れており、また、エチレンオキシド単位濃度も高いため、ポリマーの融点は低い。重合後期に現われるpeak3は粒子中心部のポリマーの融解によるものである。電子顕微鏡観察から、この部分では固相重合物に特有の繊維軸の方向が揃った構造をもつポリマーが認められた。このことから、1回添加重合ポリマーの粒子中心部では添加1,3-ジオキソラン量が希薄なためテトラオキサン結晶はこれらに乱されることなく、固相重合が進み、高い結晶性をもった低エチレンオキシド単位濃度のポリマーが生成し、従って、peak3の融点は高い。さらに、重合の中期に現われるpeak2は、これらの中間の乱れた繊維構造をもったポリマーの融解による。この部分では結晶状態もポリマー中のエチレンオキシド単位濃度も両者の中間であろう。そして、220℃の熱処理によりこれらの結晶構造をこわすと、融解曲線には微細構造が現われず単一の曲線となった。一方、4回、および連続添加重合ではその結晶構造もポリマー中のエチレンオキシド単位濃度も重合収率に対して常に一定であり、単一の組成と構造のポリマーが生成している。

以上のことから、本系においては重合時の1,3-ジオキソラン量によって、重合状態が塊状重合に似た状態のものから固相重合の状態まで変化し、この結果、生成ポリマーの結晶構造に違いの現われることが分かった。これに従って、生成ポリマーの融解曲線に微細構造が認められた。また、連続添加重合により生成したポリマーは重合収率によらず常に単一の鋭い融解曲線を示し、かつ、曲線のピーク温度も一定であることから、添加1,3-ジオキソランが重合粒子内部まで十分に拡散していることが分かった。

なお、4回添加重合において1,3-ジオキソラン添加量を変化させて重合を行ない、この時の飽和収率でのポリマー中のエチレンオキシド単位濃度を高分解能NMRで測定し、これとポリマーの融解結晶化試料の融点を図4.22にプロットした。この関係は溶液重合で得られたポリマーについて求められたM.Inoueら<sup>14)</sup>の結果とほぼ一致した。

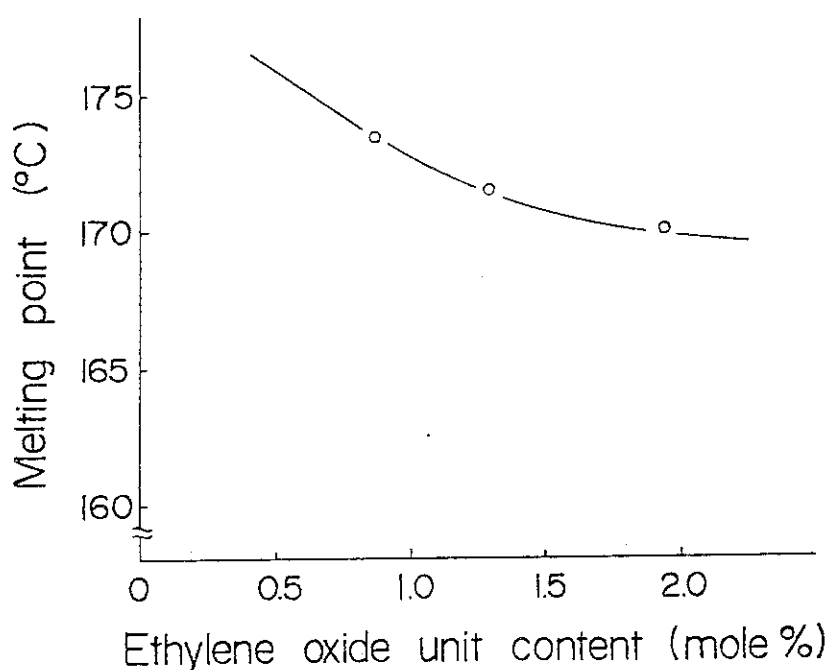


図 4.22 ポリマー中のエチレンオキシド単位濃度と融点  
4回添加重合ポリマー使用 (ヨウ素 30 p.p.m, メチラール 0.15%,  
重合温度 107°C, 時間 60 分)

#### 4.2.6 結 言

本系における重合条件と 1,3-ジオキソランの消費速度や生成ポリマーの共重合組成との関係を求めた。その結果、

1) 重合系に添加した 1,3-ジオキソランについて物質収支をとった。添加された 1,3-ジオキソランは①共重合反応によって生成ポリマーとなる, ②反応混合物中に吸着している, ③重合機内に気体として存在する, の 3つの状態で存在していた。

2) 従って, ②の吸着している量, および, ③の気体として存在する 1,3-ジオキソラン量をガスクロマトグラフにより測定して, これを添加 1,3-ジオキソラン量から差引くことによって, 簡単に生成ポリマーの共重合組成を知ることができた。

3) 1回添加重合では重合の初期と後期で生成ポリマーの共重合組成は極端に異なった。しかし, 本系のような固相共重合においても, 添加を分割させていくことにより, 均一な共重合組成のポリマーが得られた。

4) 高分解能 NMR により生成ポリマー中のエチレンオキシド単位量, および, 各 triad 量を求めた。ポリマー中のエチレンオキシド単位量については, 上記 2) の結果と一致した。また, 各 triad 量では, 特に 2回, 4回添加重合生成ポリマーにおいて (EFE), (EEF) または (FEE) の triad 量が多く, これらの重合では 1,3-ジオキソランの活性末端への連続的付加の可能性が指適された。

5) 1回, 2回添加重合による生成ポリマーの融解曲線は微細構造を有した。これに対し, 4回, 連続添加重合ポリマーは単一の融解曲線を示した。これは, 重合時の 1,3-ジオキソラン量によって, 生成するポリマーの結晶構造に相違が現われることに由来する。特に, 1回添加重合ポ

リマーの融解曲線は3つのピークが現われ、これらは先の電子顕微鏡写真に認められた構造との対応があると考えられた。

## 文 献

- 1) W. Kern, H. Cherdron, Makromol. Chem., 40, 101 (1960)
- 2) "Delrin" Acetal resin, Design and Engineering Data, E.I. Du Pont Nemours Co. Inc.
- 3) 藤田正雄著「ポリエーテル」P. 67, プラスチック材料講座, 日刊工業新聞社, (昭和36年).
- 4) R.G. Alsup, J.O. Punderson, G.E. Leverett, J. Appl. Polym. Sci., 1(2), 185 (1959)
- 5) I. Ishigaki, Y. Morita, K. Nishimura and A. Ito, J. Appl. Polym. Sci., 18, 1927 (1974)
- 6) 垣内, 福田, 工業化学, 66, 74 (1963)
- 7) H. Wesslau, Makromol. Chem., 20, 111 (1956)
- 8) Y. Yamashita, T. Asakura, M. Okada, K. Ito, Makromol. Chem., 129, 1 (1969)
- 9) 三枝武夫著「開環重合II」P. 85, 87. 化学同人 (1973)
- 10) I. Ishigaki, A. Ito, K. Hayashi, J. Polym. Sci., A-1, 10, 1883 (1972)
- 11) F.R. Mayo, F.M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594 (1944)
- 12) V. Jaacks, Advances in Chem. Series, No. 91, 371 (1969) Amer. Chem. Soc.
- 13) U.S.P. 3,027,352, U.S.P. 2,951,059 (1962), Celanese Co. Ltd.
- 14) M. Inoue, J. Appl. Polym. Sci., 8, 2225 (1964)
- 15) W.H. Linton, H.H. Goodman, J. Appl. Polym. Sci., 1, 179 (1959)

## 5. 固相共重合法によるポリオキシメチレンの製造工程

### 5.1 緒言

一般に、固相重合法は重合反応の不均一性、結晶物や粉体などの流体にくらべ取扱いの困難なものを用いるなどのことから、実用規模の生産への利用は皆無である。しかし、固相重合法は溶媒を使用せず、従って、製造工程や装置を簡略、小型化できるなどの利点がある。

すでに前章までに述べたように、テトラオキサンの固相共重合法の特徴は熱安定性 $R_{222}^{60}$ 値が95～98%と高く、任意の分子量のポリマーが90～95%の高収率で容易に得られることである。そこで、本章では一つのモデルとして、固相重合法の特徴を生かしつつ大量生産を前提としたオキシメチレンコポリマーの製造工程の検討を行なった。

固相共重合直後の重合粒子には数パーセントの未反応モノマーや未安定化ポリマー部分を含んでおり、また、開始剤であるヨウ素から生成する微量の酸性不純物、ホルムアルデヒドの酸化物である蟻酸などの不純物も含まれている。これらの酸性不純物は急速に生成ポリマーを劣化させる。そこで、製造方法の検討にあたっては重合粒子内の未反応モノマー、生成ポリマー中の未安定化ポリマー部分、および、開始剤の残渣や微量の酸性不純物の除去や中和を含めた洗浄方法の検討が重要である。本章では、固相共重合ポリマーを重合直後、アンモニアガスで処理して開始剤残渣や酸性不純物を中和し、その後、重合系を減圧することによって昇華性を有する未反応モノマー、開始剤残渣、および、ポリマー中の未安定化部分を除去する工程を考えた。この方法によれば、モノマー精製、重合、酸性物質の中和、未反応モノマー除去、そして、ペレット化のすべての工程において、まったく溶媒を使用せず、さらに、未反応モノマーを容易に回収できるなど、固相共重合によるオキシメチレンコポリマーの新しい製造工程が提案された。

### 5.2 実験方法

#### 1) 試料ポリマー

1回、および連続添加重合によって得られた生成ポリマーを用いた。重合条件は1回添加重合では1,3-ジオキソラン, 3.0 (vol/wt)%, メチラール, 0.25 (vol/wt)%, ヨウ素, 30 ppm, 重合温度 105 °C, 重合時間 60 分であり、連続添加重合では表 5.5 以外は、すべて 1,3-ジオキソラン 3.5 (vol/wt)%, メチラール, 0.18 (vol/wt)%, ヨウ素, 30 ppm, 重合温度, 107 °C, 重合時間 60 分であった。

また、物性測定に用いた重合物試料は特に粒度を明記しない場合には重合したまゝの粒度分布の粒子を四分法により採取し、さらに、必要な場合には、これを粉碎して用いた。篩分した粒子の大きさは前章の粒度別の重合挙動の節で示したと同様である。さらに、ペレット試料の物性測定には試料をすべて粉碎してから行なった。

#### 2) 重合物洗浄方法

洗浄方法が特に明記されていない場合は、以下に述べる方法を用いた。重合終了後、重合物を 2 wt % のチオ硫酸ナトリウムを含む水、アセトン混合溶液（容積比 1 : 1）に浸漬し、つづいて、水およびアセトンで数回洗浄後、室温減圧下にて乾燥した。

### 3) 洗浄液の pH 測定

重合直後の粒子に精製水を加えて一晩放置したのち、pH（三田村理研製、10-255 V 型 pH メーター使用）を測定した。

### 4) アンモニアガス処理

重合終了後、直ちに重合物を常圧のアンモニアガスで満された容器中に投入した。反応温度は重合温度以下の任意の温度で、処理時間は 5 ~ 10 分であった。

### 5) 減圧による未反応モノマーの除去

重合終了後、直ちに重合機に回転型真空ポンプ（日立製 3VP-C<sub>3</sub>、排気速度 50 l/min）を 2 台並列に接続して機内を減圧にし、未反応モノマーおよび開始剤残渣を昇華により除去した。重合機内の圧力は 50 ~ 70 mmHg 程度であった。また、機内温度は重合温度に保った。

### 6) ペレットの製造

重合したまゝの粒子、または、重合粒子を洗浄、乾燥した後のポリマー粒子に抗酸化剤 0.6 部（ヨシノックス BB、吉富製薬）とアルデヒドスカベンジャー 1 部（CM-4000、東レ製）を加え、ヘンシェルミキサー（三井三池製作所製、FM-20 B 型）で 3000 r.p.m.、15 分間これらの粉体を混合した。その後、ベント式押出機（田辺プラスチック機械製、VE-40-26 型）によってペレット化した。図 5.1 に示したが、操作条件はベント本体 200 ~ 210 °C、ダイ、190 °C、ベント口減圧度 ~ 10 mmHg、スクリー回転数、50 rpm（樹脂圧 ~ 50 kg/cm<sup>2</sup>）であった。

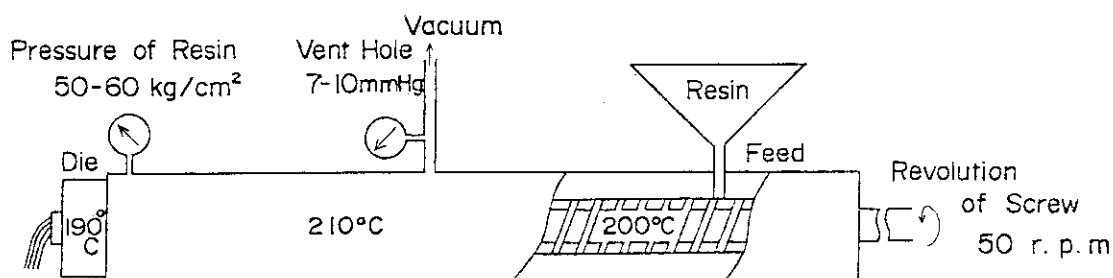


図 5.1 ベント式押出機の概略図とその操作条件

### 7) 物性値の測定

重合収率、生成ポリマーの固有粘度  $[\eta]$ 、および熱安定性  $R_{222}^{60}$  値、高分解能 NMR によるポリマー中のエチレンオキシド単位濃度の測定、ガスクロマトグラフによる溶媒中の溶出テトラオキサン量の測定等はすべて前章（第 3、4 章）で詳述した通りである。

## 5.3 重合物の劣化と中和

重合終了後のポリマーの熱安定性  $R_{222}^{60}$  値の低下の原因を調べた。1 回添加重合物（重合収率 89 %）の試料を重合後、空气中に放置した場合の重合粒子の  $R_{222}^{60}$  値の変化を測定したものを表 5.1

表 5.1 重合後の放置（空气中）によるポリマーの劣化

1) 室温 (25 °C)

放置時間	重合収率 (%)	粒子径	$R_{222}^{60}$ (%)	$[\eta]$ (dl/g)	Remarks
0		70mesh以下	97.2	1.5	洗浄液中にサンプリング
30 min	93.6	"	95.0	1.3	
1.5 hr		"	95.8	1.2	
2.5 "	94.3	"	95.0	1.3	
3.5 "	94.8	"	95.1	1.3	
18 "		"	95.0	1.2	
0		70mesh以上	96.8	2.0	
30 min	93.6	"	93.5	1.6	
1.5 hr		"	94.0	1.5	
2.5 "	94.3	"	93.0	1.5	
3.5 "	94.8	"	93.2	1.4	
18 "		"	92.2	1.4	

2) 100 °C

放置時間	重合収率 (%)	粒子径	$R_{222}^{60}$ (%)	$[\eta]$ (dl/g)	Remarks
0	89.3	70mesh以下	97.2	1.5	洗浄液中にサンプリング
1 hr		"	97.3	1.5	
2 "	95.4	"	96.5	1.4	
3 "	96.4	"	95.7	1.3	
4 "	96.0	"	94.7	1.2	
5 "	96.9	"	94.1	1.3	
18 "	98.2	"	70.3	0.9	
0	89.3	70mesh以上	96.8	2.0	
1 hr		"	96.0	1.9	
2 "	95.4	"	94.9	1.7	
3 "	96.4	"	94.1	1.5	
4 "	96.0	"	93.6	1.4	
5 "	96.9	"	92.1	1.4	
18 "	98.2	"	86.4	1.1	

に示す。室温に放置した場合、70メッシュ以下の粒子では $R_{222}^{60}$ 値、および〔 $\eta$ 〕ともに放置時間30分で各々若干の低下が認められるが、放置時間30分以上18時間まではほとんど変化が認められない。また、室温下に放置された70メッシュ以上の粒子では $R_{222}^{60}$ 値、〔 $\eta$ 〕ともに放置時間18時間まで単調に減少していった。一方、100℃の加熱下に放置された試料では $R_{222}^{60}$ 値、〔 $\eta$ 〕ともに粒子の大きさにかかわらず、ほぼ放置時間の増加と共に単調に低下した。このように、本固相共重合物は重合後、空气中に放置することによって劣化することが分かった。この理由として、テトラオキサンの重合時に活性末端から生成したホルムアルデヒドが酸素と反応して蟻酸などの酸性物質となり、これがポリマーの主鎖を切断する、または、開始剤であるヨウ素が水分等と反応してヨウ化水素を生じ、これにより主鎖切断反応が起こるなどが考えられる。そこで、重合直後の粒子を蒸留水で十分洗浄し、その洗浄液のpHを測定した。表5.2に各重合時間における試料の洗浄液のpH値を示す。表から、重合が進行するに従って明らかにpHの値が小さくなり、何らかの酸性物質が生成していることを示している。従って、本固相重合においては重合後、すみやかに酸性物質を中和するような洗浄方法を用いることが必要である。

表5.2 洗浄水のpHの経時変化

重合時間	洗浄水のpH値	
2 min	6.38 a)	6.18 a)
12 "	6.39	6.16
22 "	6.22	6.05
35 "	6.21	5.97
45 "	6.19	5.99
60 "	6.00	5.91

連続添加重合粒子使用

a) 各々重合のバッチが異なる。

そこで、酸性物質の中和効果を調べるために洗浄液を種々かえて重合粒子の洗浄を行なった。洗浄方法は洗浄液を30分毎に交換し、1時間洗浄を行なった。図5.2に1回添加重合の各粒子を各種の溶媒にて洗浄した時の $R_{222}^{60}$ 値の変化を示す。アセトン、メタノール等の有機溶媒のみの場合は洗浄後のポリマーの $R_{222}^{60}$ 値が低下し、アンモニア水、または、チオ硫酸ナトリウム、水、アセトン混合液などの弱アルカリ液ではポリマーの $R_{222}^{60}$ 値が明らかに高い値に保たれる傾向を示した。なお、重合粒子の粒度が大きくなるほど $R_{222}^{60}$ 値が低くなるのは、粒子径が大きいために洗浄液が粒子内部まで浸透しにくいこと、さらに、前章でのべたように1回添加重合では大きな粒子の中心部ではエチレンオキッド単位の非常に低いポリマーが生成していることによる。

固相共重合法の特長を生かし、溶媒を使用せずに酸性物質を中和する方法としてアンモニアガスを用いることを試みた。連続添加重合によって得られた重合物をチオ硫酸ナトリウム、水、アセトン混合液で洗浄した場合と重合物を重合終了後、直ちに重合温度にてアンモニアガスと10～20分接触させ、その後、チオ硫酸ナトリウム、水、アセトン混合液で洗浄した場合の $R_{222}^{60}$ 値、

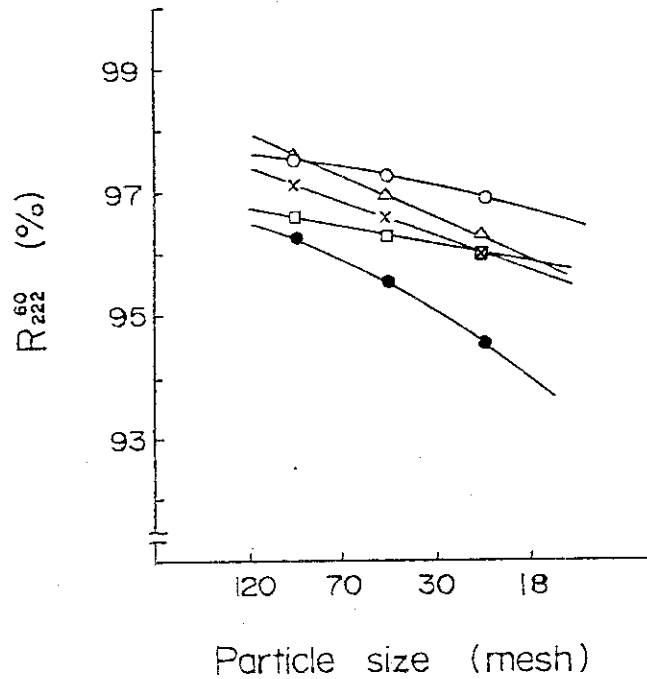


図 5.2 各溶媒による洗浄効果

1回添加重合粒子使用

洗浄温度, 室温; 洗浄時間, 1時間

(但し, 30分で洗浄液交換)

(○), チオ硫酸ナトリウム-水, アセトン混合液

(△), アンモニア水 (4 mol%)

(×), 水

(□), メタノール

(●), アセトン

[ $\eta$ ] を表 5.3 に示す。この結果, アンモニアガスを使用した場合は使用しない場合と比較して, ポリマーの  $R_{222}^{60}$  値, [ $\eta$ ] とともに高い値となった。特に, 各粒度について  $R_{222}^{60}$  値がすべて 99% 以上となり, ポリマーの熱安定性の点から実用に供し得るオキシメチレンコポリマーと認められた。<sup>1-3)</sup> このアンモニアガスの作用はすでに述べた蟻酸やヨウ化水素などの酸性不純物を中和し, ポリオキシメチレン主鎖の切断を抑制する, さらに, 液体で洗浄する場合にくらべ気体であるために, より容易に重合粒子内部へと拡散し, すみやかに酸性不純物を中和することによると考えられる。

表 5.3 重合物のアンモニアガスによる中和 (連続添加重合粒子使用)

a) チオ硫酸ナトリウム, 水, アセトン  
混合溶液による洗浄

b) アンモニアガスに接触させた後,  
チオ硫酸ナトリウム, 水, アセトン  
混合溶液による洗浄

粒子径	$R_{222}^{60}$ (%)	[ $\eta$ ] (dl/g)
-120 mesh	98.3	1.5
+ 70/-30 "	98.4	1.6
+ 30/-18 "	97.9	1.7
平均粒子	98.6	1.6

粒子径	$R_{222}^{60}$ (%)	[ $\eta$ ] (dl/g)
-120 mesh	99.1	1.6
+ 70/-30 "	99.3	1.7
+ 30/-18 "	99.1	1.8
平均粒子	99.3	1.7



## 5.4 未反応モノマーの除去

本重合では固相反応でもあり、重合粒子内部の未反応モノマーの除去が困難であると考えられるので、重合粒子の洗浄方法の検討が必要である。洗浄液として重合物の50倍重量のメタノールを用い洗浄液を一定時間毎に取替えて重合粒子を繰返し洗浄を行なった結果を図5.3に示す。洗浄液中の未反応モノマーの濃度はガスクロマトグラフによって測定し、これと洗浄回数を片対数でプロットした。図5.3(a)は室温にて洗浄した場合で60分毎に洗浄液を取替えた。重合粒子中の未反応モノマー量を初期の値の1%程度にするには18メッシュ以上の粒子では5回以上の繰返し洗浄を必要とすることが分かった。特に、18メッシュ以上の粒子では洗浄回数2～3回目頃より、1回の洗浄で除かれる未反応モノマー量、即ち、溶出モノマー量の直線の傾きが急に小さくなった。このことは、大きな粒子では未反応モノマーの除去が困難であることを示している。図5.3(b)は50℃にて洗浄した場合で30分毎に洗浄液を取替えた。(a)との比較から50℃で洗浄を行なうと室温で行う場合のほぼ半分の時間で同様の効果が得られた。以上のことから、本系では、特に粒度の大きな重合粒子中の未反応モノマーを除去することは困難であり、多くの洗浄回数を必要とすることが分かった。

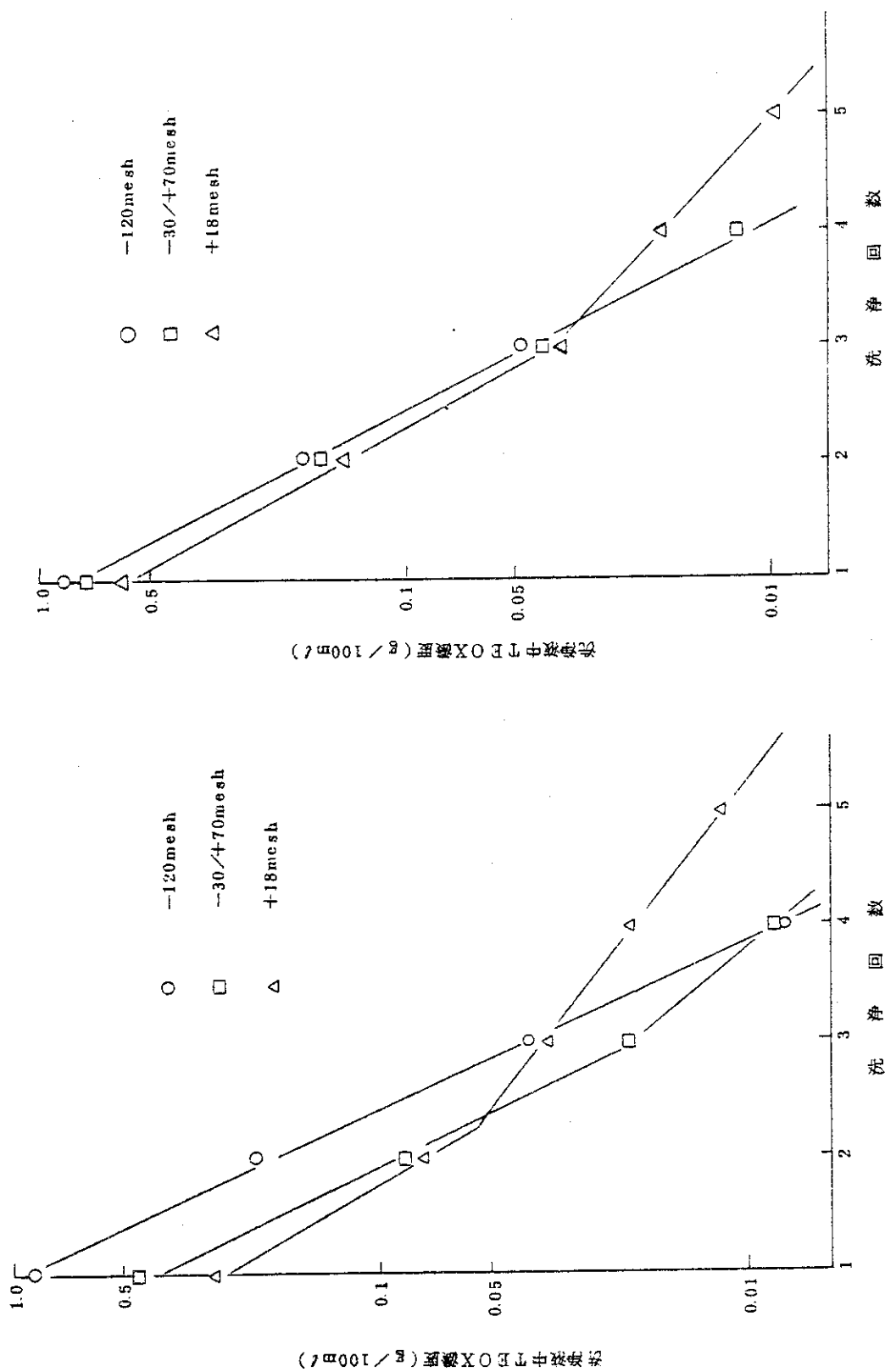
本系はテトラオキサン、および開始剤であるヨウ素とともに昇華性があり、しかも重合に際しては、ヨウ素、1,3-ジオキソラン、メチラールが重合の進行とともに粒子内部へと容易に拡散していくことが明らかにされた。この特徴を利用して、逆に重合粒子内の未反応モノマーや開始剤残渣を減圧にすることによって除去することを試みた。連続添加重合を重合時間60分まで行ない、その後、直ちに重合機内を重合温度107℃のままで50～70 mmHgの減圧に保った。この時の重合粒子中のポリマー含有率、重合粒子の熱安定性 $R_{222}^{60}$ 値、および $[\eta]$ を各減圧時間対して測定した値を表5.4に示す。先の第2章の付図より107℃でのテトラオキサンの蒸気圧は80 mm Hgと高く、未反応モノマーが減圧により容易に除去された。即ち、約30分間減圧に保つことによって、ポリマーの含有率は91%から99%へ、 $R_{222}^{60}$ 値は97.4%から98.8%まで上昇した。また、 $[\eta]$ は若干大きな値となった。以上のように、重合終了後、減圧に保つことによって溶媒を全く使用せずに重合粒子から未反応モノマーをほぼ完全に除去することができた。

表5.4 減圧による未反応モノマーの除去

	減 圧 時 間 (min)				
	0 <sup>*a)</sup>	5	10	20	30
ポリマー含有率(%)	91.4	95.1	97.0	98.4	99.4
熱安定性 $R_{222}^{60}$ (%)	97.4	98.5	98.7	99.1	98.8
$[\eta]$ (d l/g)	1.4	1.5	1.4	1.5	1.5

連続添加重合粒子使用

\* a) 重合終了時の値



a) 室温 (25°C) 洗浄  
 洗浄時間; 5 時間 (但し, 60 分毎に洗浄液交換)

b) 50°C 洗浄  
 洗浄時間; 2 時間 (但し, 30 分毎に洗浄液交換)

図 5.3 洗浄時の溶出テトラオキサン (TEOX) モノマーの定量  
 1 回添加重合粒子使用; 洗浄液, メタノール使用

## 5.5 固相共重合法における製造工程

前節まで述べたことから、重合終了後、重合粒子をアンモニアガスと接触させ、その後減圧に保つことによってモノマーを除去する方法を併用すれば、溶媒を一切使用せずにすべて固相のまま熱安定性  $R_{222}^{60}$  値 99% 以上、ポリマー含有率 99% 以上のオキシメチレンコポリマーが得られることが期待される。そこで、連続添加重合を行ない生成した重合粒子をアンモニアガス処理した後、直ちにベント式押出機によりペレットにした。未反応モノマーはベント式押出機のベント口から減圧にて除去され、回収された。この結果を表 5.5 に示す。重合粒子を直接ペレットとしたものの  $R_{222}^{60}$  値、 $[\eta]$  は重合粒子をチオ硫酸ナトリウム、水、アセトン混合液にて十分に洗浄を行なった後ペレットとしたものの  $R_{222}^{60}$  値、 $[\eta]$  とほぼ同等の値となった。また、これらの値は市販のオキシメチレンコポリマーであるジュラコン 90-02 ペレットの  $R_{222}^{60}$  値、99.8% と同じ値であった。

以上、本固相共重合法によれば重合からペレット化までの工程を従来の溶液重合法にくらべ大巾に短縮し、さらに、固相重合であるために各装置の縮小化をはかることができる。図 5.4 にテトラオキサン固相共重合法によるモノマー精製からペレット化までの製造工程と特許<sup>4)</sup> などから推定される溶液重合法による工程のブロックダイアグラムを比較して示す。重合、アンモニアガス処理後、直接ペレット化工程に進むことのできる固相重合法では、溶液重合で必要な重合溶媒と生成ポリマーの分離、ポリマーの洗浄、未安定化末端の処理、洗浄、ポリマーの乾燥の各工程が不要となり、大巾な製造工程の短縮となることが分かる。

## 5.6 結 言

固相共重合の特徴を生かしたポリオキシメチレンの製造工程の検討を行なった。そして、モノマーの精製や重合工程ばかりでなく、重合後の、残存酸性物質の中和工程や未反応モノマー除去工程においても、一切溶媒を使用せず、固体のまま処理する工程が考案された。この結果、本系では重合後、直ちに重合物をアンモニアガスで短時間処理してベント式押出機で未反応モノマーを除去しつつペレットにすることができた。

固相共重合物の洗浄や中和工程を検討した結果、

- 1) 固相共重合後、重合物を空気中に放置するとポリマーが劣化し、熱安定性  $R_{222}^{60}$  値、 $[\eta]$  が低下した。これは重合時に生成する微量の酸性不純物に起因する。
- 2) これらの酸性不純物の中和を弱アルカリ性の洗浄液で行なうとポリマーの劣化が防止できた。さらに、この中和は重合物を単にアンモニアガスと接触させるだけで短時間に行うことができることが分かった。
- 3) また、重合物中の未反応モノマー除去も洗浄溶液を使用せずにテトラオキサンの昇華性を利用して、単に重合系を減圧にすることによって容易に除かれた。
- 4) (2)と(3)から、本系の重合物を重合後、アンモニアガスに短時間さらした後、直ちにベント式押出機にてペレット化した。得られたペレットの熱安定性  $R_{222}^{60}$  値は 99.8%、 $[\eta]$  は 1.4 であった。これは十分に実用に供しうる値である。
- 5) 固相共重合系での製造工程は溶液重合のそれに比べて、生成ポリマーの分離、ポリマーの

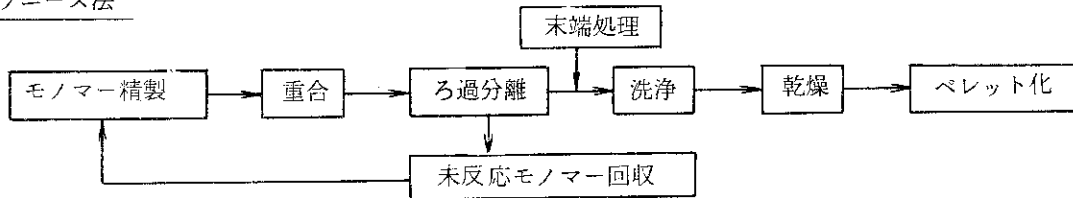
表 5.5 ベント式押出機による固相共重合粒子のペレット化

	重合終了後, チオ硫酸ナトリウム — 水 — アセトン溶液で洗浄しペ レットとした場合		重合終了後, アンモニアガスと 接触させただけでペレットとし た場合	
	重合粒子	ペレット	重合粒子* a)	ペレット
重合収率 (%)	93.6	—	100	—
熱安定性 $R_{222}^{60}$ (%)	99.4	99.8	94.2	99.85
$[\eta]$ (dl/g)	1.1	1.5	—	1.4

連続添加重合粒子使用

\* a) 未反応モノマーを含んでいる

セラニーズ法



固相共重合法

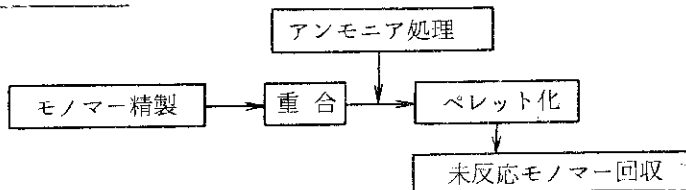


図 5.4 ポリオキシメチレン製造工程のブロックダイヤグラム

洗浄，未安定化末端処理，洗浄，ポリマーの乾燥の各工程が不要となり，大巾な製造工程の短縮となる。

ことが明らかとなった。

## 文 献

- 1) C. E. Schweitzer, R. N. MacDonald, J. Appl. Polym. Sci., 1 (2), 518 (1959)
- 2) 伊藤彰彦, 石垣功, 西村浩一, 鈴木伸武, 他, 日本原子力研究所未公開資料 (1979)
- 3) 藤田正雄「ポリエーテル」P. 24, 日刊工業新聞社 (昭和 36 年)
- 4) U.S.P. 3,027,352; U.S.P. 2,951,059 (1962)

## 6. 固相共重合ポリオキシメチレンの機械的性質とポリオキシメチレン結晶繊維を強化材とした複合材料

### 6.1 ポリマーの機械的性質

#### 6.1.1 緒言

ポリオキシメチレンはその優れた引張り強さと剛性、繰返し負荷に対する耐疲労性、さらに優秀な耐溶剤性などの特徴を有し、金属代替樹脂として機械の歯車や軸受けなどに使用されている。しかしながら、ホモポリマーと異なりコポリマーはその共重合組成等によりポリマーの機械的性質が影響<sup>1)</sup>をうけることが知られている。そこで、本章では本固相共重合によって製造されたコポリマーの機械的性質について測定し、市販のオキシメチレンコポリマーやホモポリマーと比較した。

本固相共重合法では1,3-ジオキソランやメチラールの添加方法により、1回、2回、連続添加重合法などがあるが、これらにより生成した各コポリマーの共重合組成や分子量分布がそれぞれ異なることが第4章で示された。そこで、これらの共重合組成や分子量分布と機械的物性の関係について考察した。さらに、本固相共重合ポリマーとすでに市販されているオキシメチレンコポリマーであるジュラコン（日本ポリプラスチック社製）とデルリン（デュボン社製）との機械的性質の値<sup>1)</sup>を比較検討し、テトラオキサン固相共重合ポリマーの特徴を明らかにした。

#### 6.1.2 実験方法

##### 1) ポリマー試料

使用した1回、2回、連続添加重合ポリマーの重合条件は1,3-ジオキソラン、3.5 (vol/wt) %、メチラール、0.25 (vol/wt) %、ヨウ素、30 ppm、重合温度 105 °C、重合時間 60 分、但し、連続添加のみ重合温度 107 °Cで行なった。

以上の方法で所定時間重合を行なった後、反応混合物を2 wt %のチオ硫酸ナトリウムを含む水、アセトン混合液（容積比1：1）に浸漬し、さらに、水およびアセトンで数回洗浄した。洗浄後、ポリマーは60 °Cにて熱風乾燥した。特に、1回添加重合ポリマーは熱安定性が悪いためアルカリ処理を行なった。アルカリ処理の方法<sup>2)</sup>はオートクレーブ中にポリマー、イソプロピルアルコール 600 vol/wt %（ポリマー重量当り）、1 %チオ硫酸ナトリウム水溶液 400 vol/wt %（同）を仕込み、反応容器を窒素置換した後、反応温度 150 °C、反応時間 5 分以内で行なった。

##### 2) ペレット製造

1回添加重合ポリマーはアルカリ処理を行なった後、2回、および連続添加重合ポリマーは洗浄、乾燥したものをそのまま用いてペレットを製造した。各添加重合で得られたポリマーを1 mm以下の粒子に粉碎後、これらに抗酸化剤、アルデヒドスカベンジャーをヘンシェルミキサーで混合し、ついでベンド式押出機によってペレットにした（操作条件については前章に述べた）。

ジュラコンおよびデルリンペレットは日本ポリプラスチック社およびデュボン社製の市販品をそのまま用いた。

## 3) 機械的物性測定試料の作製

4-オンス射出成型機(日鋼アンカーブルクV 15-75)を用いて表 6.2 に記載の規格通りの試験片を得た。試験片の成型条件は、(イ)シリンダー温度(後部 160°C, 中部 180°C, 前部 190°C), (ロ)ノズル温度, 190°C, (ハ)金型温度, 90°C, (ニ)射出圧, 740 kg/cm<sup>2</sup>, (ホ)成型サイクル, 射出18秒, 冷却20秒であった。

## 4) 溶融粘度の測定

ポリオキシメチレンペレットの溶融粘度の圧力依存性は高化式フローテスター 301 型(島津製作所製)を用い, 190°Cの温度で測定した。

## 6.1.3 ポリマーの機械的性質および溶融特性

表 6.1 に1回, 2回, 連続添加重合によって得られたポリマーの物性値, さらに, ベント式押出機を用いてペレットにした後のポリマーの物性値を示す。1回添加重合によって得られたポリマーは熱安定性  $R_{222}^{60}$  値が 93.2% とペレット化するには低い値なのでアルカリ処理をした後, また, 2回, 連続添加重合では  $R_{222}^{60}$  値が 98% 以上を示したので, そのまゝペレットにした。ベント式押出機によるペレット化で, ポリマーの  $R_{222}^{60}$  値は押出機中でポリマーの未安定化部分が除去されるため, 約 1% の向上が認められた。このため値は 99% 以上となった。ポリマーの平均分子量に関する  $[\eta]$  は各添加重合ポリマーについて, ペレット化前後でほとんど変化しない。また, 1回, 2回添加重合ポリマーは連続添加重合のものに比べ, 前述したようにポリマー中のエチレンオキシド単位濃度が高い。

表 6.2 に同じく 1回, 2回, 連続添加重合によって得られたポリマーの機械的性質を示す。1回, 2回, 連続添加重合ポリマーの順に引張り破断点強度, 引張り弾性率, および剪断強度の値が順次低下し, 逆に引張り破断点伸び, 衝撃強度の値が順次増大していく傾向をはっきりと示している。また, 曲げ降伏点強度, 曲げ弾性率の値は 2回, 連続添加重合ポリマーではほぼ同じ値を示すが, これらに比べ 1回添加重合で得られたポリマーはかなり低い値を示した。これらの機械的物性値から 1回添加重合で得られたポリマーは硬くて強いが脆い性質を有し, 連続添加重合ポリマーはこれに比べ軟かい性質を有していると言える。また, 2回添加重合ポリマーは両者の中間の性質を示した。そこで, 2回添加重合ポリマーをえらび, これとほぼ同等の  $[\eta]$  を示す市販品のオキシメチレンコポリマーであるジュラコン 90-02, およびホモポリマーであるデルリン 500 のペレットの物性値を表 6.3 に示す。特許<sup>3)</sup>から, ジュラコンはトリオキサソとエチレンオキシドの液相共重合によって得られたと推定される。ジュラコンのエチレンオキシド単位濃度は 2.0 mol% とテトラオキサソ固相共重合物の 1.4 より高い。また, コモノマーとしてエチレンオキシドを使用した場合, ポリマー中に生成する連続するエチレンオキシド単位量 (EEF) または (FEE) 量も多い。これに対し, 固相共重合系ではコモノマーに 1,3-ジオキサソランを使用しているためエチレンオキシド diad の量は少ない。オキシメチレンポリマー中にエチレンオキシド単位やこれの連続した diad などが共重合によって導入されると, 高結晶性のオキシメチレン結晶構造を乱し, 結晶化度の低下, ポリマー融点の低下をもたらす。エチレンオキシド単位濃度の高い, また, この diad の多いジュラコンの融点は 165°C と低い。これに対し, デルリンは特許から, ホルムアルデヒドの溶液重合によって得られたポリマーの両末端を無水酢酸等でアセチル安定化し

表 6.1 固相共重合ポリマーの物性値

		1回添加重合	2回添加重合	連続添加重合
重合粒子	$[\eta]$ (dl/g)	1.6	1.5	1.5
	熱安定性 $R_{222}^{60}$ (%)	93.2	98.4	98.3
	融点(°C)	170	170	173
ペレット	$[\eta]$ (dl/g)	1.65 <sup>*a)</sup>	1.5	1.45
	熱安定性 $R_{222}^{60}$ (%)	99.8	99.3	99.2
	エチレンオキッド単位濃度(mol%)	1.3	1.4	1.0

\*a) 1回添加重合のみアルカリ処理を行ってからペレットにした。  
この処理により重合粒子のR値は99.8%,  $[\eta]$ は1.65となった。

表 6.2 固相共重合ポリマーの機械的物性

機械的物性値		測定方法		1回添加重合	2回添加重合	連続添加重合
		単位	ASTM法			
引張り試験	降伏点強度	kg/cm <sup>2</sup>	D-638 -61T	644(661) 527)	637(651) 621)	644(665) 640)
	破壊点強度	"	"	627(637) 623)	570(599) 528)	554(578) 535)
	破壊点伸度	%	"	21(28) 17)	35(48) 20)	48(59) 33)
	弾性率	kg/cm <sup>2</sup>	"	24,200(27,000) 21,900)	23,600(24,200) 22,800)	21,800(22,400) 21,400)
曲げ試験	降伏点強度	kg/cm <sup>2</sup>	D-790 -49	620(630) 611)	970(982) 959)	946(967) 910)
	弾性率	"	"	24,110(32,100) 22,700)	27,200(28,100) 26,400)	26,700(27,800) 25,000)
圧縮強度(1%def)		kg/cm <sup>2</sup>	D-695 -54	130(146) 124)	123(139) 113)	120(132) 110)
剪断強度		"	D-732 -46	595(623) 575)	580(596) 555)	575(581) 568)
衝撃強度 IZOD notch付		kg-cm/cm <sup>2</sup>	D-256 -56	75(9.9) 5.9)	11.2(15.3) 5.5)	13.6(17.7) 7.7)
ロックウェル硬度			D-785	117(118) 116)	118(119) 117)	118(119) 116)
メルトインデックス		g/10min			11.9(12.0) 11.6)	5.1(5.3) 4.8)

平均値(最大値)  
最小値)



たオキシメチレンホモポリマーと推定される。従って、分子中にエチレンオキシド単位はなくその融点は高い。

表 6.4 にはと同様の  $[\eta]$  を示すホモポリマー、デルリン 500 とコポリマー、ジュラコン 90-02 の機械的性質を引用した。<sup>1)</sup> ホモポリマーは引張り降伏点強度、破壊点強度、弾性係数、圧縮強度、曲げ強度、剪断強度などの値がコポリマーよりも高い。一方、コポリマーは破壊点伸度のみがホモポリマーの倍以上の値となっている。即ち、ホモポリマーは硬くて脆い性質を示すが、これに比較してコポリマーは軟かい性質を有することが分かる。ホモポリマーとコポリマーの機械的性質の相違は先の融点の違いで述べたと同様に、オキシメチレンポリマーの非常に密な結晶構造の中にエチレンオキシド単位が入ることによって乱れを生ぜしめることに起因する。

ホモポリマーとコポリマーの物性値や機械的物性値の違いをもとに、先の 1 回、2 回、連続添加重合ポリマーの物性値や機械的物性値の相違について、さらに考察した。前述したように、1 回添加重合ポリマーと連続添加重合ポリマーの機械的物性値の比較から、前者がより硬くて脆い性質を示すことが分かった。これは 1 回添加重合ポリマーがコポリマーよりもホモポリマーであるデルリン 500 に似た性質であることを示している。また、連続添加重合ポリマーは破壊点伸度やアイゾット値が大きいことから、ジュラコン 90-02 に似た性質を示す。一方、表 6.1 から 1 回添加重合ポリマーのエチレンオキシド単位濃度は 1.3 mol % であり、連続添加重合ポリマーの濃度 1.0 mol % よりも多い。したがって、単にコポリマー中のエチレンオキシド単位濃度だけを考慮すれば、1 回添加重合ポリマーの方が連続添加重合ポリマーに比べ、ジュラコン 90-02 により似た性質を示すと予想されるが、実際にはホモポリマーの性質に近い。この不一致の原因は次の様に考えられる。即ち、第 4 章で述べたように、1 回添加重合のポリマー粒子は主に重合初期に生成するエチレンオキシド単位濃度の高い低分子量のポリマーと重合後半に生成するエチレンオキシド単位濃度の低い高分子量のポリマーの二つの部分から成っており、GPC や DSC 曲線から明らかに前者の方が多量に存在することが示された。このことから、1 回添加重合のコポリマーの機械的性質はこれらの非常に相異なる物性をもつポリマーの混合状態の表出と見なされる。上述した 1 回添加重合ポリマーの硬くて脆い性質、引張り破壊強度の大きいことや引張り破壊伸度の小さいこと、などはホモポリマーに似た性質であることから、このポリマーの機械的性質は量的には少ないにもかかわらず、むしろ、エチレンオキシド単位の少ない高分子量のポリマーによる影響が大きい。一方、連続添加重合ポリマーはエチレンオキシド単位の分布、分子量分布ともに均一なコポリマーである。このため、エチレンオキシド単位濃度が 1.0 mol % と低いにもかかわらず、ポリマーの機械的物性値はコポリマーの特徴を示し、ジュラコン 90-02 の物性値により近い値を示した。また、2 回添加重合ポリマーはこれら 1 回、および連続添加重合ポリマーの中間の性質を示したが、各々の機械的物性値は明らかに連続添加重合ポリマーにより近い値を示している。このことは先の GPC や DSC 曲線からも、2 回添加重合ポリマーは 1 回添加重合ポリマーのように明らかな 2 重ピークを示さず単一ピークとなることから、エチレンオキシド単位分布や分子量分布はより均一化され、このため機械的物性値は連続添加重合により似たものと考えられる。

ポリマーの溶融粘度はプラスチックの成形加工にとって重要な指標である。ここでは通常簡便的に使用されるメルトインデックスではなく、固相共重合ポリマーの 190℃ の溶融粘度の圧力（または、ずり速度）依存性を図 6.1 に示す。一般には、溶融粘度 = 剪断応力 / 圧力、として与えら

表 6.3 ポリオキシメチレンペレットの物性値

	ジュラコン 90-02	テトラオキサン 固相共重合(2回 添加)ポリマー	デルリン 500
安定化方法	トリオキサンとエチレンオキシドの液相共重合	TEOXとDOL固相共重合	ホルムアルデヒドの液相重合によるホモポリマー末端をアセチル安定化
エチレンオキシド 単位濃度 (mol %)	2.0	1.43	—
熱安定性 R <sub>222</sub> <sup>60</sup> (%)	99.4	99.3	99.7
[η] (dl/g)	1.4	1.5	1.5
融点 (°C)	165	170	176
(EEF)または(FEE)濃度(mol %)	0.9	—	—

表 6.4 ホモポリマーとコポリマーの機械的物性値<sup>1)</sup>の比較

	単 位	ASTM 法	ホモポリマー (デルリン)			コポリマー (ジュラコン)	
			100	500	900	25	90-02
[η]	(dl/g)		2.2	1.5	1.2	1.4	
引張り降伏点強度	kg/cm <sup>2</sup>	D 638		703		620	
” 破壊点強度	”	”		703		560	
” 降伏点伸度	%	”		12		12	
” 破壊点伸度	”	”	7.5	25	15	75	60
” 弾性係数	kg/cm <sup>2</sup>	”		36,400		28,100	28,800
圧縮強度(1% def)	”	D 695		370		320	
曲げ強度	”	D 790		990		910	
曲げ弾性係数	”	”		28,800		26,400	
剪断強度	”	D 732		670		540	
IZOD衝撃強度 notch 付	kg-cm/cm	D 256	12.5	7.6	7.1	7.62	6.53
ロックウェル硬度	R-Scale	D 785		M 94 R 120		M 78	M 80 R 115

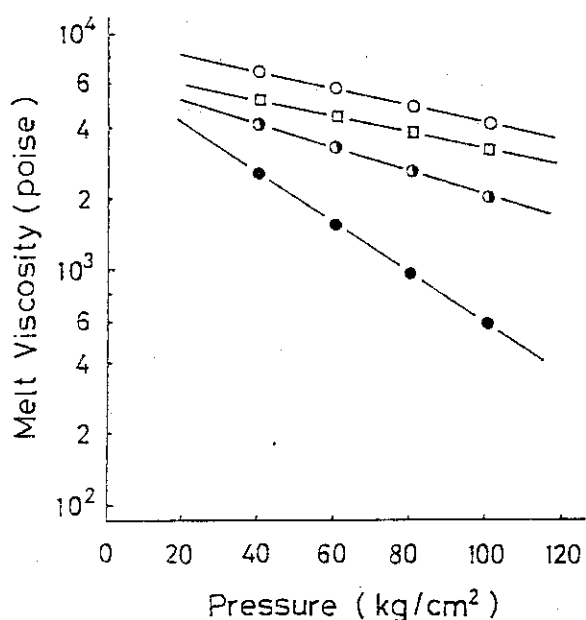


図 6.1 固相共重合ポリマーの熔融粘度の圧力依存性

- (●), 1回添加重合ポリマー,  $[\eta] = 1.65 \text{ dl/g}$
- (◐), 2回添加重合ポリマー,  $[\eta] = 1.5 \text{ dl/g}$
- (○), 連続添加重合ポリマー,  $[\eta] = 1.4 \text{ dl/g}$
- (□), ジュラコン 90-02,  $[\eta] = 1.4 \text{ dl/g}$

れるが、ポリマーが単純な溶液とは異なり、粘弾性を有するために流動時の通路や形状、圧力、剪断応力にも依存する。通常、熔融状態のポリマーでは剪断応力は分子量に依存して大きくなる<sup>5)</sup>、即ち、熔融粘度も大きくなる。また、圧力依存性も分子量が大きいほど大きな値を示す。図 6.1 のなかの 1 回添加重合ポリマーは  $[\eta]$  が  $1.65 \text{ dl/g}$  と大きいにもかかわらず、熔融粘度の値は他の  $[\eta] = 1.4 \text{ dl/g}$  のポリマーに比べて小さい。熔融時の物性は共重合組成のような分子構造の小さな変化には、ほとんど影響を受けないので、1 回添加重合ポリマーの熔融粘度の値が小さいのはこのポリマーが平均の分子量は大きい、一部にかなり分子量の低いポリマーを含んでおり、これが潤滑作用を示すためと考えられる。即ち、先の GPC 曲線で示された分子量分布の不均一性が熔融特性にも現われている。一方、連続添加重合ポリマーは液相重合で得られたジュラコン 90-02 より若干大きな熔融粘度を示すが、この圧力依存性はほとんど同じであった。これは両者の GPC 曲線が第 4 章で示したように、互いにほぼ同様な鋭い単一の曲線であったことから妥当と考えられる。

#### 6.1.4 結 言

機械や電気部品の機構部品として使用されるポリオキシメチレンの機械的性質は実用的見地から非常に重要である。そこで、本固相共重合オキシメチレンコポリマーの機械的物性を測定し、1,3-ジオキソランやメチラルの添加方法による違い、溶液重合で得られたポリマーとの比較を行なった。その結果、

- 1) 固相共重合によって得られたポリマー、特に連続添加重合ポリマーは市販のオキシメチレンコポリマーと比較して十分に実用的な機械的物性値を示した。

2) 固相重合ポリマーは1,3-ジオキソラン、メチラルルの添加方法によって異なった機械的性質を示した。1回添加重合ポリマーは硬くて強いが脆い性質を示し、ホモポリマーに似た性質を有した。これに対し、連続添加重合ポリマーは伸びや衝撃強度値が大きいことから、市販のコポリマーに似た性質を示した。2回添加重合物はこの両者の中間の性質を示した。

3) 1回添加重合ポリマーの上述した性質はこのポリマーが低分子量で高エチレンオキシド単位濃度のポリマーと高分子量で低エチレンオキシド単位濃度のポリマーの混合物であることによると考えられる。一方、連続添加重合ポリマーは分子量分布、エチレンオキシド単位分布がともに単一であり、このため溶液重合で得られた市販のコポリマーに似た性質を示した。

4) また、1回添加重合ポリマーは他の添加重合ポリマーにくらべ熔融粘度も低く、さらに、この圧力依存性も大きい。これもこのポリマーが上記のような混合物であることに起因する。

などが明らかとなった。

## 6.2 ポリオキシメチレン結晶繊維を強化材とした複合材料

### 6.2.1 緒言

テトラオキサンやトリオキサンなどの放射線、または、開始剤による固相重合において重合がモノマーの結晶軸にそって進行するため、軸方向の揃ったポリオキシメチレン結晶が容易に得られる。<sup>6~9)</sup> この結晶のC軸方向の強度は非常に大きく、その引張り強度はガラス繊維には匹敵する<sup>10)</sup>ものもある。そこで、固相重合の特徴を生かしたポリオキシメチレンの一つの利用法として、この結晶繊維を複合材の強化材とすることを試みた。さらに、テトラオキサン固相共重合によって得られたものばかりでなく、大結晶が比較的容易に得られるトリオキサンの固相重合によって得られたポリオキシメチレンについても同様の試みを行なった。

通常の複合材に最も広く使用されているガラス繊維にくらべて、ポリオキシメチレン結晶繊維は、1)軽量、2)造り方が容易、3)原料が安価、4)可燃性、などの特徴を有する。特に、可燃性であるために、廃棄された複合材を焼却処理できるという特徴がある。一方、ポリオキシメチレンは一般のマトリックス樹脂との接着性が悪く、<sup>11)</sup>また、ポリオキシメチレン結晶をつくる場合の重合条件によって、その強度が大きく変る<sup>10)</sup>ことが考えられる。そこで、固相重合によって得られたポリオキシメチレンの利用の観点から、針状などの結晶、または繊維状のポリオキシメチレンを強化材とした複合材料の可能性を検討した。

### 6.2.2 実験方法

#### (I) 材料および製法

##### (A) ポリオキシメチレン (強化材)

##### (1) ポリオキシメチレン共重合体結晶繊維 (以下、POM-TEOX)

なるべく結晶性の高いものを得るために、1,3-ジオキソラン、メチラルル量を減らして重合を行なった。重合条件はテトラオキサンの大粒子 (粒子径2 mm以上) のみを用い、連続添加重合で1,3-ジオキソラン、2.5(vol/wt)%, メチラルル、0.1(vol/wt)%, ヨウ素、30 ppm、温度102.5°C、3時間重合させた。重合後、常法に従いチオ硫酸ナトリウム、水、アセトン混

合溶液で十分に洗浄後、乾燥してポリマー大粒子を得た。収率 80%,  $[\eta] = 1.4 \text{ dl/g}$ ,  $R_{222}^{60}$  値 = 86.2% であった。これをカッティングミル (朋来鉄工所製, 3 馬力 B 型) によって, 十分に粉碎し細かいワタ状のポリオキシメチレン繊維 ( $\sim 0.1 \text{ mm } \phi \times \sim 1 \text{ mm}$ ) を得た。

### (2) ポリオキシメチレン結晶繊維集合体 (または大結晶)

強化材として有用な C 軸方向の揃ったポリオキシメチレン大結晶を得るために, より容易に大結晶の得られるトリオキサンを放射線固相重合した。モノマーであるトリオキサンの大結晶を得るために以下に述べる二つの方法を用いた。

(a) ゾーンメルティング法; 精製したトリオキサン (m.p.  $62^\circ\text{C}$ ) を内径 30 mm, 長さ 300 mm のガラスアンプルに入れ溶融固化による脱気を 3 回繰返した後, 熔封した。このガラスアンプルを上部, 約  $80^\circ\text{C}$ , 下部, 約  $20^\circ\text{C}$  の円筒形の温度勾配管 (内径  $40 \text{ mm } \phi \times 1500 \text{ mm}$ ;  $80^\circ\text{C}$  の溶解部, 400 mm,  $80 \sim 63^\circ\text{C}$  の中間部 200 mm,  $63 \sim 58^\circ\text{C}$  の結晶化部 300 mm,  $58 \sim 20^\circ\text{C}$  の冷却部 600 mm) 中を  $12.5 \text{ mm/hr}$  程度の速度でゆっくり降下させた。特に, トリオキサンが結晶化する  $63 \sim 58^\circ\text{C}$  の温度域における勾配管の温度勾配は  $1/60^\circ\text{C/mm}$  であった。この方法によって得られたトリオキサンはほぼ透明な軸方向の揃った結晶であった。

(b) 自然冷却法; トリオキサン約 25 kg をポリエチレン製容器 (容量 30 l) に入れて密栓し, これを温水タンク (容量約 200 l) に投入し,  $80^\circ\text{C}$  に加熱してトリオキサンを完全に融解させた。ついで, 温水タンクを自然放冷することによって, トリオキサンを徐冷して結晶化させた。温水タンクの冷却速度は約  $2^\circ\text{C/hr}$  であった。この方法によって, 厚さ 30 ~ 50 mm の大きな板状のトリオキサンの透明な結晶がポリエチレン容器の内壁に生成した。

そこで, (a) および (b) の方法にて得られたトリオキサン大結晶を密閉容器に入れ室温にて  $^{60}\text{Co}-\gamma$  線を  $5 \times 10^5 \text{ rad}$  照射した後,  $55^\circ\text{C}$ , 24 時間, 後効果重合させた。重合終了後, アセトンで洗浄して未反応モノマーを除去し, さらに, 加温 (約  $35^\circ\text{C}$ ) 下にて減圧乾燥してポリオキシメチレン大結晶を得た。

### (3) ポリオキシメチレン針状結晶

トリオキサンを塩化メチレン, ベンゼン, イソプロピルアルコール等の溶媒に 10 ~ 30 wt% の濃度で溶解させた。ついで, このトリオキサンを含んだ溶液から溶媒を気化させて徐々にのぞくことによって, トリオキサン針状結晶を系中に析出させた。こうして得た結晶を (2) と同様の方法にて, 照射重合後, 洗浄乾燥してポリオキシメチレン針状結晶を得た。これらは約  $0.5 \sim 2 \text{ mm } \phi$ , 5 ~ 30 mm の長さの結晶であった。

### (4) ポリオキシメチレン繊維

方法 (2) によって得たポリオキシメチレン大結晶物を以下の三つの方法によって, ポリオキシメチレン繊維とした。

(a) 綿状繊維 (以下, POM-A); カッティングミルによって, 非常に細かい綿状のポリオキシメチレン繊維 ( $\sim 0.1 \text{ mm } \phi \times \sim 1 \text{ mm}$ ) を得た。

(b) フィブリル状繊維 (以下, POM-B); 衝撃式粉碎機, たとえばヘンシェルミキサー (三井三池製作所製, FM 20 B 型) によってポリオキシメチレン大結晶を叩解し, ポリマー繊維軸がそろった比較的細長いポリオキシメチレン繊維 ( $0.2 \sim 2 \text{ mm } \phi \times 50 \sim 200 \text{ mm}$ ) を得た。ウレタン系樹脂をマトリックス材とした複合材の製造に, この繊維を用いた。また, 必要に応

じてポリオキシメチレン繊維を所定の長さに切りそろえて、繊維長を一定として強化材に使用した。

(c)その他(以下、POM-C)；ポリオキシメチレン大結晶からナイフ等によって必要な大きさの繊維を切り出して使用した。

(5) 接着剤処理したポリオキシメチレン繊維

ポリオキシメチレン繊維とマトリックス樹脂の接着性を高めるために、繊維に以下に述べる二つの方法によって接着剤処理を行なった。

(a)クロロプレン系接着剤処理；市販のクロロプレン系接着剤、セメダイン575(セメダイン(株)製)を所定量溶解した塩化メチレン溶液にポリオキシメチレン繊維(POM-B)を浸し、室温に約12時間放置した。ついで、塩化メチレンを減圧にて完全に除去した後、接着剤を含んだ繊維を室温から40℃に約12時間保ち、接着剤を硬化させた。

(b)ウレタン系接着剤処理；市販のウレタン系接着剤セメダイン700(セメダイン(株)製)を用いて、上と同様の操作を行なった。

(B) マトリックス樹脂

(1) 不飽和ポリエステル樹脂

市販の不飽和ポリエステル系プレポリマー、リゴラック2025C(ライニング用、昭和高分子(株)製)、および、リゴラック2004W(注型用、同上)を用いた。粘度は各々25℃にて2および5ポイズであった。

(2) ウレタン系樹脂

市販の注型用ポリウレタン系プレポリマー、タケネートL-2710(武田薬品(株)製)を用いた。樹脂の硬化剤として、市販のイハラキュアミンM<sup>#</sup>103(4,4'-メチレンビス-2-クロルアニリン、イハラケミカル(株)製)およびイハラキュアミンMT(同上)を使用した。

(II) 複合材の成型方法

強化材であるポリオキシメチレンとマトリックス材を混合するか、または、ポリオキシメチレン結晶にマトリックス材を含浸させるなどの操作を行なった後、マトリックス材をキュアすることによって複合材を得た。本報ではポリオキシメチレンの形状により以下に述べる方法を用いた。

(1) ポリオキシメチレン繊維、または針状結晶を用いた場合

(a)キャスト法；2板のガラス板によって厚さ5mmの型枠を造り、強化材をいれた後、開始剤を溶解させたマトリックス樹脂を所定量流し込んだ。さらに、簡単に脱気して室温に24時間ほど放置し、室温硬化させた後50～60℃にて24時間硬化させた。

(b)Bulk Molding Compound法<sup>12)</sup>(B.M.C.法)；所定量のマトリックス樹脂をニーダー型攪拌機に入れ、攪拌を行ないつつ順次、組成比にしたがって硬化剤、充填機、強化機等を混練した。強化機は一番最後に仕込み、強化材投入後、約5分間混合を行なった。これは長時間の攪拌は強化材の切断を起し好ましくないためである。以上の混練を行なった後、組成物を型枠に入れ所定の成形条件のもとで熱プレスによって硬化させた。熱プレスによって複合材を硬化させた後、さらに、50～80℃、24時間のキュアを行ないマトリックス樹脂を完全に硬化させた。

(2) ポリオキシメチレン大結晶を用いた場合

ポリオキシメチレン大結晶をバルブ付側管2本を備えたステンレス製容器(50mmφ×300

mm円筒型)に仕込み、 $10^{-3}$ mmHgの減圧下、60分間脱気した後、一方の側管よりマトリックス樹脂と硬化剤からなる混合液を注入した。ついで、窒素ガスで $15\text{ kg/cm}^2$ に加圧下、60分間保持してポリオキシメチレン大結晶にマトリックス樹脂を含浸させた。容器中から残存マトリックス樹脂を除去した後、容器内の窒素圧を $10\text{ kg/cm}^2$ に落とし、 $80^\circ\text{C}$ 、4時間、および $50\sim 60^\circ\text{C}$ にて24時間加熱し、マトリックス樹脂を完全に硬化させた。

### (III) 物性測定

#### (1) ポリオキシメチレン繊維の引張試験法

ポリオキシメチレン結晶繊維(繊維軸配向)試料は結晶の大きさによって物性試験用試料片の大きさが限定される。このため、一定の規格をもった試料片をつくることはできなかった。これら繊維状試料は両端を2板のアルミ板にアラルダイト接着剤(チバカイギー(株)製)ではりつけ、このアルミ板を引張試験機のノッチにはさんで測定した。この方法<sup>13)</sup>により細い繊維状、および針状ポリオキシメチレン結晶試料の引張強度も測定することができた。試験片は最大厚さ $2\text{ mm}\times$ 巾 $10\text{ mm}\times$ 長さ $70\sim 80\text{ mm}$ (ポリオキシメチレン大結晶より切出した)から長さ $40\sim 50\text{ mm}$ の針状ポリオキシメチレン結晶まで種々行なった。

#### (2) 複合材の物性測定法

主にアイゾット衝撃試験、引張試験を行なった。これらの測定方法はJISに規定されている積層板の試験方法<sup>14)</sup>に従った。また、使用した測定装置はアイゾット衝撃試験装置(東洋精機製作所製)、曲げ、および引張試験は島津オートグラフIS-2000(島津製作所製)を用いた。

### 6.2.3 ポリオキシメチレン結晶繊維の強度

ポリオキシメチレン大結晶から切り出した試料、および針状結晶の引張強度を測定し、表6.5に示す。針状結晶の強度は $2100\sim 3200\text{ kg/cm}^2$ の値となった。大結晶から切り出した試料の強度は細い針状結晶試料の約 $1/2$ であり、かつ、引張応力に対する歪曲線が鋸歯状となった。このことは、切り出した試料片では結晶の繊維軸方向の弱い部分に応力が集中し、次々に繊維の切断が起きていることを示している。このような現象は、例えばガラス繊維などの繊維束の引張強度を測定する際に観察<sup>15)</sup>される。従って、大結晶から切り出した試料は多くの結晶繊維の集合体と見なされる。事実、大きな試料の切断面は非常にささくれだった状態となり、互いに細い繊維を引き抜いたような状態を示した。一方、試料が完全結晶であればヤング率と引張強度はほぼ同じ値となることが理論的に予想<sup>16)</sup>されている。換言すれば、強度の理論的上限はヤング率に近い値である。固相重合ポリオキシメチレン結晶の場合においても、ヤング率と引張強度の比をとることによって、理論強度からのずれの目安としうる。J. Sohmaら<sup>13)</sup>のヤング率の値を用いると、この比は針状結晶において約 $1\times 10^{-2}$ であり、ポリオキシメチレン結晶が比較的完全結晶に近い構造を示していると考えられる。

A. Shutskerら<sup>10)</sup>は、精製されたトリオキサン針状結晶の放射線重合によって得たポリオキシメチレン結晶の強度を測定した。この針状結晶は長さ数ミリメートル、直径 $2.4\ \mu$ 、および $2.8\ \mu$ でその引張強度は各々 $35,000\text{ kg/cm}^2$ 、 $20,000\text{ kg/cm}^2$ であった。さらに、針状結晶の直径が増大するとともに、その強度は減少する傾向を示した。例えば、直径 $12.0\ \mu$ で強度は $3,600\text{ kg/cm}^2$ となる。彼らは、この強度の減少する理由として、結晶が大きくなるにつれて欠陥の数が増

大すること、および、大きな針状結晶は小さな針状結晶の集合体であることなどを挙げている。これらの結果は上記の大結晶から切り出したポリオキシメチレン試料と同様の結果となっている。

表 6.6 にポリオキシメチレン繊維とガラス繊維の強度の比較を示す。これによれば、A. Shutsker らの径の細いポリオキシメチレン針状結晶の上限値の場合には、その引張強度はガラス繊維 (E ガラス) の値<sup>17)</sup>とほぼ同じである。従って、この場合はポリオキシメチレンの方がガラスに比べて比重が小さいため、その比強度がかなり大きくなることが期待される。一方、表 6.5 との比較から、大結晶から切り出した試料ではガラス繊維の強度の 1/10 程度となっている。しかし、大結晶はすでに述べたように多くの結晶繊維の集合体と考えられるので、マトリックス材がこれらの繊維間に浸透するならば、大きな結晶でも複合材の強化材として有用と考えられる。

表 6.5 固相重合ポリオキシメチレンの強度

ポリオキシメチレン繊維	引張強度 *1) (kg/cm <sup>2</sup> )	ヤング率 (kg/cm <sup>2</sup> )	(引張強度) (ヤング率)
針状結晶 (長さ 4 mm)	3200	—	約 1 × 10 <sup>-2</sup> *2)
大結晶より切り出したもの	1470	—	
針状結晶 (長さ 5~6 mm) *3)	2100	実数部分 *4) 2.12 × 10 <sup>5</sup> 虚数部分 2.71 × 10 <sup>3</sup>	約 1 × 10 <sup>-2</sup>

\* 1) 引張速度 33.3 mm/min, 室温測定

\* 2) ヤング率として、J. Sohma らの値を用いて計算した。

\* 3) J. Sohma, T. Hideshima 文献 (6)

\* 4) 振動リード法にて測定 (測定温度 20 ~ 100 °C)

表 6.6 固相重合ポリオキシメチレン繊維とガラス繊維の比較

項 目	ポリオキシメチレン繊維	ガラス繊維 (E ガラス) *3)
密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.40 ~ 1.45	2.55
直 径		9 ~ 13 μ
引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	3200 ~ 35000 *1)	20000 ~ 35000
比強度 (× 10 <sup>6</sup> cm) <sup>*2)</sup>	2.5 ~ 24	8 ~ 14

\* 1) 表 1 および文献 (3) より

\* 2) 比強度 =  $\frac{\text{強度}}{\text{密度}}$

\* 3) 文献 (10) より



#### 6.2.4 不飽和ポリエステル系複合材料

マトリックス材として一般に用いられている不飽和ポリエステルを使用し、キャスト法によってポリオキシメチレン繊維を強化材とした複合材料を作成した。これらの衝撃強度、引張強度の測定結果を表 6.7 に示す。テトラオキサン固相共重合体から得られた綿状ポリオキシメチレン繊維 (POM-TEOX) とトリオキサンの固相重合から得られた同じく綿状繊維 (POM-A) を強化材として使用した複合材の衝撃強度、引張強度は不飽和ポリエステル単独の試料のそれと比べて、いずれの場合も低下した。一方、比較的長いポリオキシメチレン繊維 (POM-B) の軸方向を揃えて入れた複合材の場合には高い衝撃強度が得られが引張強度はかえって不飽和ポリエステル単独試料よりも減少した。また、大結晶から径 1 mm 角のものを切り出した試料 (POM-C) では衝撃試験による複合材試料の破断面でポリオキシメチレン結晶が繊維軸と平行方向に割れていた。即ち、ポリオキシメチレン繊維は軸と直角方向の強度が小さいことを示している。さらに、比較のために、ガラス繊維を強化材とした複合材料では明らかに衝撃強度、引張強度ともに増大した。ポリオキシメチレン結晶それ自体は前述したように、大きな引張強度を有することから、これらの複合材の強度がほとんど向上しない理由として以下のことが考えられる。1) ポリオキシメチレン繊維と不飽和ポリエステル樹脂の間の接着性が悪い 2) ポリオキシメチレン結晶はその結晶軸方向 (C 軸方向) の強度は大きい、これと直角方向の強度が小さい 3) 複合材を作成する際に、ポリオキシメチレン繊維はマトリックス樹脂に混入された後加熱処理されるので、この間にポリオキシメチレン繊維が劣化しその強度が低下する 4) (3) に関連して、ポリオキシメチレンの分解によって生じたホルムアルデヒド等の気体が微少な気泡となって複合材中に存在して、強度の低下を引き起こす、等である。また、表 6.7 で POM-TEOX と POM-A を用いた複合材の測定値はほぼ同様な値を示した。これらの繊維は外観も綿状で似ているので、以下の実験には粉碎工程の容易な POM-A を用いることとした。

表 6.8 に B.M.C. 法によって得た複合材料の衝撃強度、および曲げ試験の測定結果を示す。綿状ポリオキシメチレン繊維 (POM-A)、およびポリオキシメチレン針状結晶を用いた複合材の強度はブランク試料 (不飽和ポリエステル単独試料) に比べて若干高い値にすぎない。また、大結晶から切り出した繊維 (POM-C) を用いた複合材ではアイゾット衝撃値がブランク試料に比べて明らかに高い値を示した。Kelly<sup>18)</sup> は複合材の補強効果についての考察から、強化材の繊維径を小さくするほど、繊維が切断しにくくなる、また、表面積が大きくなることから、複合材の強度がこれに従って大きくなることを示した。しかし、ポリオキシメチレン大結晶から細かい綿状繊維と太い角柱状試料を造って複合材を作製した場合、細かい繊維を用いたものの方が低い物性値を示した。さらに、強化材としてはよりすぐれた性質を示した針状結晶が複合材とした場合に、わずかな物性の向上しか示さなかった。一方、表 6.8 に比較例として示したガラス繊維を用いた複合材はポリオキシメチレン繊維と同等の充填率 15 wt % で顕著な物性値の向上が認められた。B.M.C. 法においても、ポリオキシメチレン繊維の強化材としての効果が、わずかしこ認められないのは前述したキャスト法と同様の理由によると思われる。

以上のように、ポリオキシメチレン繊維をそのまま用いて強化材とした場合、複合材の物性の向上がきわめて少なかった。この主要な原因の 1 つとして、ポリオキシメチレン繊維とマトリックス材である不飽和ポリエステル樹脂の間の接着性が十分でないことが考えられた。

表 6.7 不飽和ポリエステル系複合材料（キャスト法）の物性値

強 化 材			強化材充填方法	マトリックス樹脂	アイゾット値 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
材 質	長 さ	充 填 率				
-	-	-	-	リゴラック 2025C	7.8 13.0 8.2 10.4	468 531 511 491
				平均 値	9.9	500
ポリオキシメ チレン繊維 (POM-A)		4.49wt%	ワタ状繊維；減圧にて樹脂を含浸させた。	リゴラック 2025C	6.3 6.4 6.3 6.4	236 212 242 271
				平均 値	6.4	240
ポリオキシメ チレン繊維 (POM-B)		4.57wt%	比較的長い繊維の方向を揃えた；減圧にて含浸。	リゴラック 2025C	15.7 32.2 14.4 19.7	377 410 377 456
				平均 値	20.5	405
ポリオキシメ チレン繊維 (POM-C)	≒10cm	2.31wt%	径 1mm角の繊維を格子状に組む。	リゴラック 2025C	15.2 9.9 14.0 9.7	
				平均 値	12.2	
ガラス繊維	≒1.5cm	3.75wt%	ガラス繊維の方向はランダム；減圧にて含浸	リゴラック 2025C	13.6 10.6 9.6 10.5	542 492 517 491
				平均 値	11.1	511
ガラス繊維	≒15.0cm	8.16wt%	ガラス繊維の方向を揃えた；減圧にて含浸。	リゴラック 2025C	26.5 26.8 24.2 24.6	655 720 867 849
				平均 値	25.5	773

## マトリックス樹脂の重合方法

触 媒；メチルエチルケトンパーオキサイド

促 進 剤；ナフテン酸コバルト

重 合；25℃、12時間、60℃にて12時間キュア

表 6.8 不飽和ポリエステル系複合材料 (B.M.C. 法) の物性値

強 化 材		アイゾット値	曲げ強さ	曲げ弾性率
材 質	性質並びに充填率	(kg-cm/cm <sup>2</sup> )	(kg/cm <sup>2</sup> )	(kg/cm <sup>2</sup> )
—	*	151	471	80800
		153	262	42100
		153	369	59800
		152	341	53300
	平均値	152	361	59000
ポリオキシメチレン繊維 (POM-A)	放射線重合大結晶ポリオキシメチレンをワタ状にぼぐしたもの; 充填率 15wt %	242	476	98700
		240	461	96400
		277	445	90200
		279	427	98600
	平均値	260	452	96000
ポリオキシメチレン繊維 (POM-C)	放射線重合大結晶ポリオキシメチレンを軸方向に長さ 15mm, 約 1mm 角柱状に切りだしたもの; 充填率 15wt %	5.47	388	95400
		6.78	462	104000
		8.40	349	93000
		9.18	455	104000
	平均値	7.46	414	99100
ポリオキシメチレン繊維 (針状結晶)	針状ポリオキシメチレン結晶; 充填率 15wt %	243	243	87000
		3.13	257	89200
		3.07	201	83600
		2.75	255	90800
	平均値	2.85	239	87700
ガラス繊維	1/4インチチョップドストランドを混練; 充填率 15wt %	42.7	1420	108000
		42.1	1340	105000
		40.5	1190	113000
		39.2	1240	102000
	平均値	41.1	1300	107000

## 組成及び組成比

強 化 材; ポリオキシメチレン繊維及びガラス繊維

マトリックス樹脂; ポリマール (不飽和ポリエステル)

触 媒; パーブチルZ

離 型 剤; ステアリン酸亜鉛

そ の 他; 炭酸カルシウム

成形条件; 温度, 130°C; 時間, 5min; 圧力, 1500kg/cm<sup>2</sup>

\* ブランク (マトリックスのみ)

そこで、ポリオキシメチレン繊維の表面処理を試みた。処理剤の一例として、熱硬化性樹脂接着剤のウレタン系、クロロプレン系、フェノール系、フラン系接着剤の中から比較的ポリオキシメチレン樹脂と親和性の良かったウレタン系、およびクロロプレン系接着剤を選んだ。ウレタン系接着剤処理した繊維を用いて、B.M.C. 法によって複合材とした場合の結果を表 6.9 に示す。ポリオキシメチレン繊維 (POM-B) の処理方法は接着剤を酢酸エチルに溶解し、この溶液に繊維を浸した後、酢酸エチルを除去することによって接着剤を繊維表面に均一分散させた。この処理は室温下で行なわれるため、繊維の劣化はほとんどないと考えられる。また、これらの複合材においてはアイゾット衝撃値と引張強度は同じ傾向を示したので、ここでは衝撃値で評価した。表 6.9 からウレタン系接着剤処理繊維を用いた複合材は同じ充填量の無処理の繊維を用いたものより 6~7 倍のアイゾット衝撃強度を示した。しかも、これはポリオキシメチレン繊維 160 g に対し、わずか 8 g の接着剤成分 (不揮発成分) の使用によって達成された。また、繊維の充填率を 12.0, 26.6, 40 wt % と増加させるにつれて、複合材のアイゾット値が向上した。しかし、ポリオキシメチレン繊維はガラス繊維にくらべてその比重が小さく嵩だかであるため、40 wt % 以上の充填は混練が著しく困難となり、試料を作製することができなかった。また、ウレタン系接着剤量を増しても効果はなかった。

表 6.10 にクロロプレン系接着剤処理ポリオキシメチレン繊維を用いた複合材のアイゾット衝撃値を示す。クロロプレン系接着剤を用いた場合はウレタン系のものを用いた時より、さらに若干ではあるが良好な値を示した。

以上の結果から、ポリオキシメチレン繊維と不飽和ポリエステル樹脂の接着性を高めることによって、この複合材の強度が顕著に改良されることが示された。また、接着剤が繊維の表面をおおうことによって、加熱成形して複合材を作製する際の繊維の劣化を保護する役割をはたしていることも考えられる。

#### 6.2.5 ウレタン系複合材料

上述したように、ウレタン系接着剤による表面処理によって複合材の物性の向上が認められたので、マトリックス材としてウレタン系樹脂そのものを用いて複合材を作製しポリオキシメチレン繊維 (POM-B) の長さや充填量を変化させた時の物性値を調べた。Kelly ら<sup>18)</sup> は単繊維で補強された樹脂の強度に対する理論的考察から、複合材の強度を大きくするには強度の大きな強化材を用い、繊維長さを大きくとり、また、繊維含有率を高めること、強化材と樹脂との界面の接着強度を向上させることが有効であることを示した。

表 6.11 にマトリックス材としてウレタン系樹脂を用いた場合の結果を示す。ウレタン樹脂単独の試料のアイゾット値は  $25 \text{ kg-cm/cm}^2$  であるが、ポリオキシメチレン繊維により強化することによって  $45 \sim 47 \text{ kg-cm/cm}^2$  と約 2 倍の値となった。また、ポリオキシメチレン繊維を用いたものとガラス繊維を用いたものがほぼ同様の値となった。これはポリオキシメチレン繊維とウレタン樹脂の間の接着性が良いことに起因すると考えられる。単繊維強化理論において臨界繊維長は直径の約 40~80 倍<sup>19)</sup> とされている。一般に使用されているガラス繊維の直径は  $9 \sim 13 \mu$  であるので、臨界繊維長は  $0.35 \sim 1.0 \text{ mm}$  となる。ポリオキシメチレン繊維-ウレタン系樹脂複合

表 6.9 接着剤処理を行なった不飽和ポリエステル系複合材料 (B.M.C.法) の物性値 (I)

接着剤処理組成			混練組成 (wt%)				成形条件			Izod 衝撃強度 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	備考	
ポリオキシ メチレン (POM-B)(g)	ポリウレタン系接着剤 *1 (g)	酢酸エチル (mL)	ポリオキシ メチレン*2 (POM-B)	不飽和ポリ エステル*3	ベンゾイル パーオキシ ド	炭酸カルシ ウム	ステアリン 酸亜鉛	温度 (°C)	時間 (min)			圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )
160	40(8)	400	26.6	57.6	1.33	1.11	3.33	120	20	250	233	
"	"	"	"	"	"	"	"	"	10	"	187	
"	"	"	"	"	"	"	"	"	30	"	25.1	
"	"	"	"	"	"	"	"	110	20	"	183	
"	"	"	"	"	"	"	"	130	"	"	242	
"	"	"	40.0	46.9	1.08	8.98	2.96	120	"	"	35.2	
"	"	"	12.0	6.88	1.58	13.2	4.35	"	"	"	16.9	
160	100(20)	400	26.5	57.6	1.33	11.1	3.33	"	"	"	27.0	
160	160(32)	400	"	"	"	"	"	"	"	"	21.5	
			26.6	57.6	1.33	11.1	3.33	120	20	250	3.7	比較例
			40.0	46.9	1.08	8.98	2.96	"	"	"	5.2	"

\*1 表中( )値は不揮発成分

\*2 ポリウレタン系接着剤処理したポリオキシメチレン

\*3 リゴラック1057

表 6.10 接着剤処理を行なった不飽和ポリエステル系複合材料 (B.M.C. 法) の物性値 (II)

接着剤処理組成			混練組成 (wt%)				成形条件			Izod 衝撃強度		備考
ポリオキシンメチレン (POM-B)(g)	クロロブレン系接着剤 <sup>*1</sup> (g)	塩化メチレン (mℓ)	ポリオキシンメチレン <sup>*2</sup> (POM-B)	不飽和ポリエステル <sup>*3</sup> ポリマー	ベンゾイルパーオキシド	炭酸カルシウム	ステアリン酸亜鉛	温度 (°C)	時間 (min)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	(kg-cm/cm <sup>2</sup> )	
160	40(0)	400	26.5	57.5	1.32	11.0	3.63	120	20	250	25.4	
"	"	"	"	"	"	"	"	"	10	"	19.8	
"	"	"	"	"	"	"	"	"	30	"	27.5	
"	"	"	"	"	"	"	"	110	20	"	20.2	
"	"	"	"	"	"	"	"	130	"	"	28.3	
"	"	"	40.0	46.9	1.08	8.98	2.96	120	"	"	38.1	
"	"	"	12.0	68.8	1.58	13.2	4.35	"	"	"	18.0	
160	100(0)	400	26.5	57.5	1.32	11.0	3.63	"	"	"	30.3	
160	160(0)	400	"	"	"	"	"	"	"	"	28.2	
-	-	-	26.5	57.5	1.32	11.0	3.63	120	20	250	3.7	比較例
-	-	-	40.0	46.9	1.08	8.98	2.96	"	"	"	5.2	"

\*1 クロロブレン系接着剤：セメダイン(株) No 575, 表中( 値は不揮発成分

\*2 接着剤処理ポリオキシンメチレン

\*3 リゴラック 1057

材の物性値に対する繊維長の影響を表 6.12, および図 6.2 に示す。これらの結果から, ポリオキシメチレン繊維長が 1.0 cm 以上になると複合材の物性値はほぼ一定となった。即ち, 実験上の臨界繊維長はポリオキシメチレン繊維 (POM-B) では 1 cm である。したがって, 繊維の有効直径は 0.0125 ~ 0.025 mm と推定される。しかしながら, ガラス繊維にくらべポリオキシメチレン繊維は繊維径に広い分布をもっていることを考慮すべきであろう。さらに, 図 6.3, 6.4 にポリオキシメチレン繊維の種類と充填率を変えた場合の複合材の物性値を示す。ウレタン樹脂への繊維の混練は繊維の比重が小さく, 嵩だかいこと, ウレタン樹脂の粘性が大きいことから, 繊維充填率 35 wt % 以上では非常に困難であった。図からガラス繊維強化複合材とは逆にポリオキシメチレン繊維を用いた複合材では繊維の充填率が 25 wt % 以上になると, アイゾット衝撃値は低下することが認められ, また, 引張強度は充填率 20 wt % 以上ではほぼ一定となった。一方, ガラス繊維強化複合材ではこの充填率範囲 (30 wt % 以下) では物性値はほぼ一定の値を示した。ポリオキシメチレン繊維の充填量が 20 ~ 30 wt % で複合材の物性が飽和, あるいは低下するのは, 以下に述べる理由によると考えられる。即ち, 繊維充填量が増すにしたがって, 樹脂との混練の不均一や空孔が増加すること, さらに, ポリオキシメチレン繊維は C 軸方向と直角方向の強度が弱いため, この方向に作用する力に対しては補強効果をほとんど示さないためなどである。一方, ポリオキシメチレン繊維の種類による相違では, 特に綿状繊維 (POM-A) は不飽和ポリエステル樹脂をマトリックス材とした時にはほとんど強化材としての作用を示さなかったが, ウレタン系樹脂では明らかに補強効果を示した。これも繊維と樹脂との接着性の向上によるものと思われる。

#### 6.2.6 ポリオキシメチレン結晶繊維集合体 (または大結晶) を強化材とした複合材料

ポリオキシメチレン繊維をマトリックス材に混練するのではなく, 大結晶をつくり, これに種々の樹脂を含浸させた複合材を作製した。これに用いたポリオキシメチレン結晶はトリオキサンの大結晶を放射線重合して得たもので, 直径 2 ~ 3 cm  $\phi$ , 長さ 20 cm の円柱状であり, C 軸方向の揃った繊維束の集合体であった。これに種々のマトリックス材を含浸させて得られた複合材のアイゾット値を表 6.13 に示す。得られた複合材は非常に硬いもので, 試験片はダイヤモンドカッターで切り出した。これらの複合材のアイゾット値は接着剤処理したポリオキシメチレン繊維を不飽和ポリエステル樹脂と混練して得た複合材より, さらに高い物性値を示した。大結晶を用いた複合材の場合における衝撃値の向上は強化材である結晶繊維の C 軸が揃っていることによるものと考えられる。また, 種々のマトリックス樹脂中ではポリオキシメチレン繊維と接着性が最もよいと考えられるアクリル酸メチル複合材が最も高いアイゾット衝撃値を示した。

トリオキサン大結晶から異なった重合収率でポリオキシメチレンを得, これを強化材とした大結晶の複合材のアイゾット衝撃値を表 6.14 に示す。重合収率 22 % のポリオキシメチレンは手で容易にほぐれる繊維束の集まりであり, 重合収率 71.5 % のそれは非常に硬く密な円柱状物であった。しかし, 比較的粘度の高い不飽和ポリエステル樹脂が円柱状体の中心部まで浸透していることが複合材の断面の観察により認められた。表 6.14 より複合材のアイゾット値はポリオキシメチレンの重合収率が増加するにつれて増大した。これは単に, 繊維強化材の量が増したことばかりではなく, ポリオキシメチレン繊維の質 (分子量大, 強度大) の向上によるものと考えられる。

表 6.11 強化材の相違によるウレタン系複合材強度の比較

## 組成及び組成比

強化材	ポリオキシメチレン繊維 (POM-B) 及びガラス繊維	11.7 wt %
マトリックス樹脂	タケネート, L-2710	75.7 wt %
樹脂硬化剤	イハラキュアミンM#103	12.6 wt %

強化材	強化材		成形条件 (温度, 時間)	アイゾット衝撃値 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張破断強度* (kg-cm/cm <sup>2</sup> )
	長さ	直径				
ポリオキシメチレン繊維	~10cm	0.5mm以下	120°C, 60min	53.6	69.5	68.2
	1~1.5cm	"	" "	57.0	86.0	222.0
ガラス繊維	~5cm	~10μ	120°C, 60min	51.0	61.0	97.7
	~1cm	"	120°C, 60min	48.3	116.0	56.8

成形圧力 300kg/cm<sup>2</sup>

\*テストピースが破断するまでに要したエネルギー, (応力×伸び/断面積)

注1. 表中の各測定値は6個の測定値の平均値である。

注2. 樹脂のみのアイゾット値は, 120°C, 60minの成形条件で 25.2 kg-cm/cm<sup>2</sup>であった。組成は L-2710, 90wt%; M#103, 10wt%。

表 6.12 ポリオキシメチレン繊維長の影響 (ウレタン系複合材)

## 組成及び組成比

強化材	ポリオキシメチレン繊維 (POM-B)	10 wt %
マトリックス樹脂	タケネート, L-2710	81 wt %
樹脂硬化剤	イハラキュアミンM#103	9 wt %

ポリオキシメチレン繊維		成形条件 (温度, 時間)	アイゾット値 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	伸び (cm)	引張破断強度 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )
長さ	直径					
0.1~0.05 cm	-	120°C, 60min	41.2	-	-	-
0.25 cm	0.5mm以下	" "	45.3	-	-	-
0.5 cm	"	" "	53.5	74.0	~30	~1900
1~1.5 cm	"	" "	57.0	86.0	3.2	222
10 cm	"	" "	53.6	69.5	1.7	88.2

成形圧力 300kg/cm<sup>2</sup>



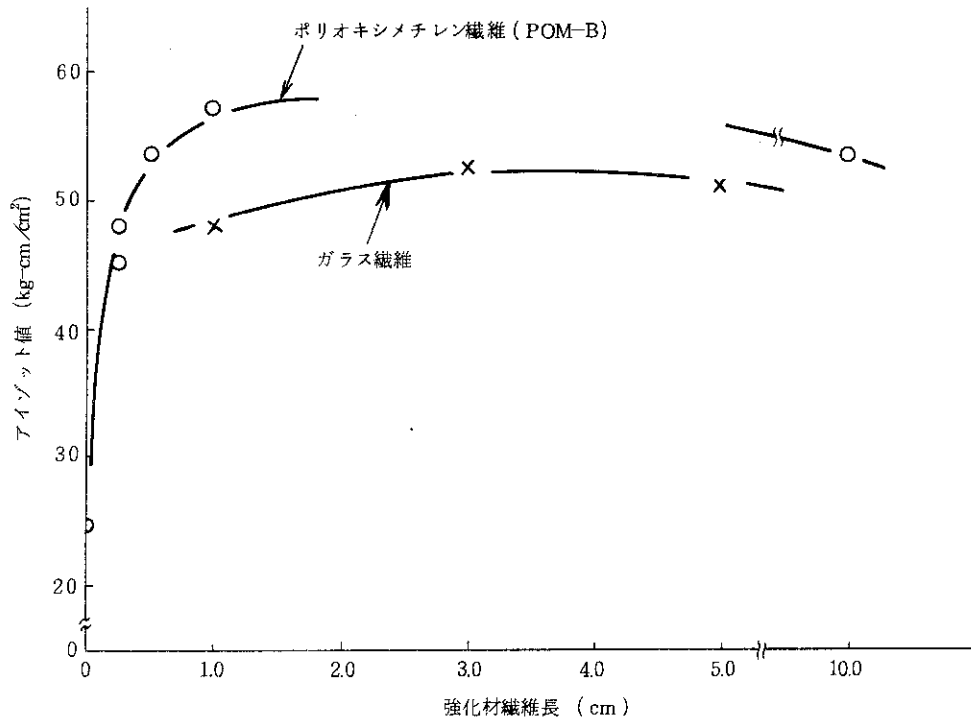


図 6.2 ポリオキシメチレン繊維長の影響 (ウレタン系複合材)  
強化材充填率 10wt%

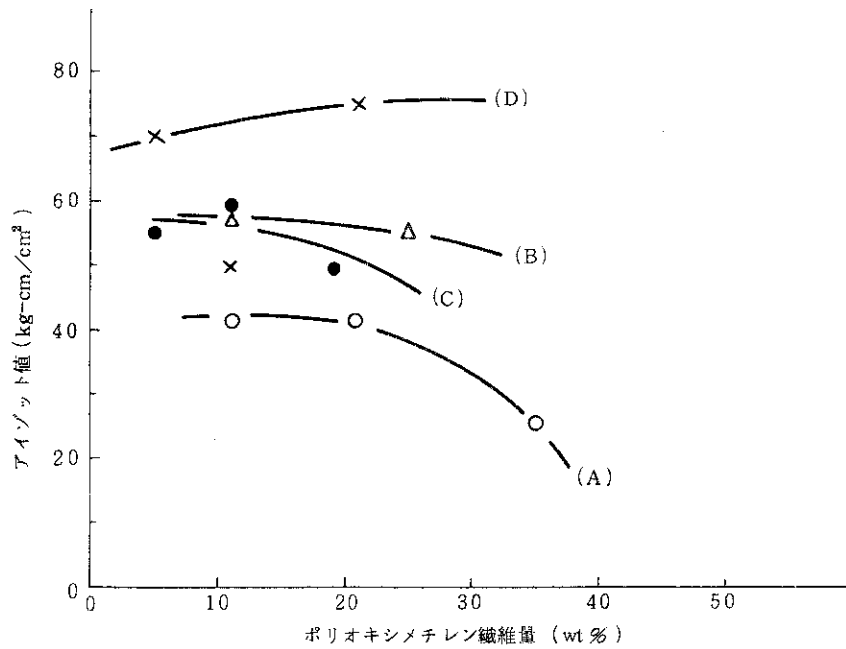


図 6.3 ポリオキシメチレン繊維充填量の影響 (ウレタン系複合材)

組成; マトリックス樹脂; タケネート L-2710

樹脂硬化剤; イハラキュアミン M#103

強化材; (A) ポリオキシメチレン繊維 (POM-A)

(B) ポリオキシメチレン繊維 (長さ 0.5~1.0 cm; POM-B)

(C) ポリオキシメチレン繊維 (POM-B)

(D) ガラス繊維 (長さ 1cm)

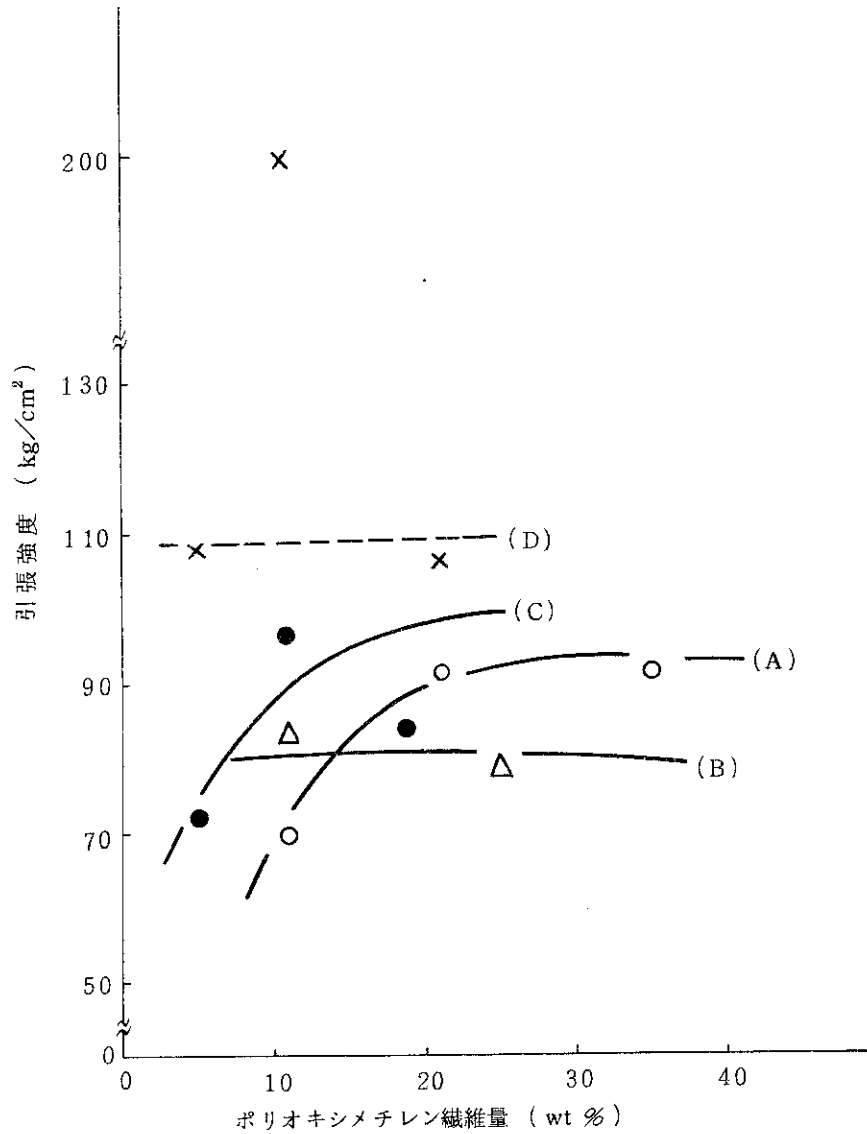


図6.4 ポリオキシメチレン繊維充填量の影響 (ウレタン系複合材)

組成; マトリックス樹脂; タケネート L-2710

樹脂硬化剤; イハラキュアミン M#103

強化材; (A) ポリオキシメチレン繊維 (POM-A)

(B) ポリオキシメチレン繊維 (長さ 0.5~1.0cm; POM-B)

(C) ポリオキシメチレン繊維 (POM-B)

(D) ガラス繊維 (長さ 1cm)

表 6.13 マトリックス樹脂含浸ポリオキシメチレン大結晶複合材のアイゾット値

マトリックス樹脂	マトリックス樹脂のみの アイゾット値	ポリオキシメチレン複合材 のアイゾット値
リゴラック 1057*	3.7 kg-cm/cm <sup>2</sup>	47.5 kg-cm/cm <sup>2</sup>
アクリル酸メチル	9.9 "	55.2 "
スチレン	7.1 "	42.5 "
メタクリル酸メチル	6.8 "	51.3 "
グリンジルメタクリレート	-	42.3 "

\* 不飽和ポリエステル樹脂 (昭和高分子KK製)

ポリオキシメチレンの重合収率; 50%

マトリックス樹脂の含浸率; 90%以上 (ポリマーの重量に対し)

表 6.14 ポリオキシメチレンの収率とポリオキシメチレン大結晶複合材のアイゾット値

トリオキサン重合時間 (hr)	ポリオキシメチレン		不飽和ポリエステル含浸量* (g)	ポリオキシメチレン複合材 のアイゾット値 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )
	収率(%)	収量(g)		
2	22	32.6	82.7	37.2
20	50	74.0	53.0	47.5
48	71.5	106.0	30.3	58.9

\* リゴラック 1057 (昭和高分子KK製)

## 6.2.7 結 言

テトラオキササンやトリオキササンの固相重合によって得られた高い結晶性を有するポリオキシメチレンの一つの利用方法として、これを複合材料の強化材として用いることを試みた。そして、種々のポリオキシメチレン結晶繊維をつくり、これを用いた複合材の物性を評価した。

その結果

1) 固相重合によって得たポリオキシメチレンの針状結晶、および大結晶から切り出したポリオキシメチレン試料の引張強度を測定したところ、各々  $3200 \text{ kg/cm}^2$ 、および  $1470 \text{ kg/cm}^2$  の値を得た。この強度は結晶の生成条件によって大いに異なる。

2) ポリオキシメチレン結晶繊維を強化材とし、不飽和ポリエステルをマトリックス材とした複合材料においては、これらの間の接着性が悪いため物性値の向上は認められなかった。

3) そこで、ウレタン系、およびクロロブレン系接着剤を用いて表面処理したポリオキシメチレン繊維と不飽和ポリエステル樹脂の複合材では明らかに物性値の向上が認められた。これは繊維と樹脂の間の接着性が向上したためである。

4) ポリオキシメチレンと接着性の良いウレタン樹脂をマトリックス材として用いた複合材料では、ポリオキシメチレン繊維の補強効果はガラス繊維のそれと同等の値を示した。

5) ポリオキシメチレン大結晶にアクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどのマトリックス樹脂を含浸させて得た複合材の物性値は顕著に向上する。

などが明らかとなった。

## 文 献

- 1) 松島哲也著「ポリアセタール」P.26~27, 日刊工業新聞社(昭和45年)
- 2) 特昭44-11906(東レ)
- 3) U.S.P. 3,027,352; U.S.P. 2,951,059 (1962) Celanese Co. Ltd.
- 4) U.S.P. 2,768,994 (Du Pont Co. Ltd.)
- 5) 神原 周, 編集「高分子の成形と加工」P.180, 高分子実験学講座13, 共立出版社(昭和33年)
- 6) K. Hayashi, M. Nishii, S. Okamura, J. Polym. Sci., C4, 839 (1964)
- 7) K. Hayashi, H. Ochi, M. Nishii, Y. Miyake, S. Okamura, J. Polym. Sci., B1, 427 (1963)
- 8) Y. Chatani, T. Uchida, H. Tadokoro, K. Hayashi, M. Nishii, S. Okamura, J. Macromol. Sci. Phys. B2, 567 (1968)
- 9) Y. Chatani, K. Kitahama, H. Tadokoro, T. Yamauchi, Y. Miyake, J. Macromol. Sci. Phys., B4, 61 (1970)
- 10) A. I. Slutsker, A. E. Gromov, V. S. Pshezhetskii, Soviet Physics-Solid State, 6 (2), 362 (1964)
- 11) 松島哲也著「ポリアセタール」P.144, 日刊工業新聞社(昭和45年)
- 12) 牧広, 島村昭治, 編集「複合材料技術集成」P.353, 産業技術センター(昭和51年)

- 13) J. Sohma, M. Hideshima, Unpublished results
- 14) JIS -K-6911「熱硬化性プラスチック一般試験法」(1962)
- 15) 日本化学会編「複合材料」P.97, 化学総説8, 東京大学出版会(1975)
- 16) A. Kelley, "Strong Solid" Oxford Univ. Press, Oxford (1966);  
村上訳「複合材料」丸善(1971)
- 17) 島珪次「プラスチック」26(7), 13(1975)
- 18) A. Kelley, R. W. Tyson, "Fiber Strengthened Materials" Chap.13,  
John Wiley & Sons., New York (1965)
- 19) D. M. Schuster, E. Scala, "Fundamental Aspects of Fiber Reinforced  
Plastic Composites" P.52, Interscience, New York (1968)

## 7. 総 括

固相共重合法による実用的なオキシメチレンコポリマーの製造を目標として行なわれた、開始剤としてヨウ素、共単量体として1,3-ジオキソラン、連鎖移動剤としてメチラールを用いたテトラオキサンの固相共重合に関して、本論文で明らかにされた点を以下に総括する。

第2章では、テトラオキサンの固相共重合を研究するにあたり、まず、モノマーの純度と精製法を検討した。モノマー（三井東圧(株)より入手）中の不純物の定量を行ない、主に不純物として、メタノール、水分、トリオキサン、オリゴマー等が含まれていることが分かった。そして、重合収率や生成ポリマーの熱安定性や分子量への影響を考慮すると、モノマー中のこれらの不純物に関して、メタノールは50ppm以下、水分は100 ppm以下、トリオキサンは400 ppm以下にモノマーを精製する必要がある。高純度の精製モノマーを得るにはテトラオキサンの特徴を生かした昇華精製が良いことが分かったので、昇華精製装置（4 kg/hr, 90 kg/day）を作製して上記の基準にあった精製モノマーを大量に得ることができた。

第3章ではテトラオキサンの固相共重合を行うために、ニーダー型重合機（内容積15ℓ）を作成した。ヨウ素を溶解させた1,3-ジオキソランとメチラールの混合溶液を、あらかじめ重合温度に予熱したテトラオキサンモノマー粒子に噴霧させて固相共重合を行なった。これらの混合液を重合開始時に一度に全量添加して重合させると、生成ポリマーの熱安定性や分子量などの物性が重合の初期と後期とで大きく変化した。しかし、本系のような固相共重合においても、テトラオキサンの重合速度にあわせて1,3-ジオキソランやメチラールを分割、または連続的に重合系へ添加することによって、重合時間によらず、一定の物性を有するポリマーを得ることができた。さらに、4回分割添加重合において、固相重合速度が添加ヨウ素濃度の1.8乗、および1,3-ジオキソラン濃度の0.8乗に比例した。特に、本系では共単量体である1,3-ジオキソラン量に重合速度が大きく依存することが分かった。また、1,3-ジオキソラン量2.0～5.0 (vol/wt) %の範囲で97～98%の高い熱安定性度 ( $R_{222}^{60}$  値) を示すポリマーが得られた。一方、生成ポリマーの固有粘度 ( $[\eta]$ ) はメチラール添加量の-0.64乗に比例し、添加量を0.1～0.25 (vol/wt) %と変化させると  $[\eta]$  は1～2の範囲の値、即ち、粘度平均分子量  $8.9 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$  の値となった。以上のことから、本固相共重合法により、高収率できわめて高い熱安定性のポリマーが容易に製造することができることが明らかとなった。

また、本固相共重合系におけるポリマー粒子内の重合状態を知るために、1回添加重合粒子を溶媒による溶解分別によって粒子の表面部と内部とに分離し、各々の分子量や共重合組成を調べた。この結果、粒子表面では1,3-ジオキソランやメチラールのきわめて多い状態で重合が進み、粒子内部ではこれらが非常に希薄な状態で重合していることが分かった。顕微鏡による重合粒子の観察から重合は粒子表面から内部へとコア状に進行し、さらに、電子顕微鏡観察から表面と内部とでは生成ポリマーの形態も異なっていることが認められた。

一般に、固相反応では粒度によって重合収率等が異なることが予想される。そこで、造粒が起きないような重合条件、即ち、重合温度を下げ、機内のモノマー充填率を低くし、連続添加重合

によって、粒度別の重合挙動を調べた。この結果、本系では重合が粒子表面から内部へとコア状に進行することが確められたので、低分子の無機物で行なわれたコアモデルによる解析を本系に適用した。この理論から、小粒子では反応が、中、大粒子ではヨウ素や1,3-ジオキソランなどの境膜拡散が反応の律速過程であるとの結論となった。しかし、これらから推定された境膜拡散係数は気体の通常の相互拡散係数の値に比べて小さく、実際にどのような状態で拡散抵抗となっているのか、今後、実証していく必要がある。また、粒子内のこれらの拡散が特に顕著な抵抗とならないことについても、同様である。

第4章では、結晶性が高く溶媒にきわめてとけにくいポリオキシメチレンのGPC測定をジメチルホルムアミド溶媒にて高温(145℃)で行い、生成ポリマーの分子量分布曲線を求めた。また、ガスクロマトグラフや高分解能NMR測定から、ポリマー中のエチレンオキシド単位量、および、示差熱量計によるポリマーの融解挙動を調べた。これらの結果、生成ポリマーの分子量分布、共重合組成、融解挙動などの諸物性と重合条件との関係が明らかとなった。即ち、1,3-ジオキソランやメチラールを重合開始時に一時に全量添加する方法(1回添加重合法)では生成ポリマーの分子量分布、エチレンオキシド単位分布、および、ポリマーの融解挙動が主に二つの成分から成っていた。つまり、ポリマーは低分子量でエチレンオキシド単位濃度の高い成分と高分子量でエチレンオキシド単位濃度の低い成分とに明瞭に区別された。これに対し、重合速度にあわせて1,3-ジオキソランやメチラールを分割ないし連続的に添加した系では生成ポリマーの分子量分布、および、融解曲線は単一の鋭い曲線となった。つまり、単一の分子量分布とエチレンオキシド単位分布のポリマーが生成していることが確められた。また、粒度によっても、1回添加重合では小粒子は単一の分子量分布、エチレンオキシド単位分布を有するが、大粒子は二つのピークを示す広い分布を有するポリマーが生成していることが分かった。これに対し、分割添加や連続添加重合ポリマーは粒度にかかわらず単一のきわめて分布の狭いポリマーが生成した。これらのことから、本系は固相重合にもかかわらず、添加した1,3-ジオキソランやメチラール等が粒子内、即ち、重合して生成したポリマー層内を容易に拡散して反応することが分かった。これは本重合系の特徴であり、このことが熱安定性の高い実用に供しうるオキシメチレンコポリマー製造法として、本系が着目された理由である。

なお、上述のこの他に、本系では2回分割添加重合でのGPC曲線の経時変化から、メチラール等が主鎖切断反応をも引き起こしていること、また、2回、4回添加重合の高分解能NMRによるエチレンオキシド単位を含むポリマーの構造解析から、これらの重合方法では活性末端への1,3-ジオキソランの連続的付加が起こっていると考えられた。

第5章では固相共重合後のポリマーの処理方法について検討した。重合中に生成する酸性不純物によって重合後ポリマーが劣化するので、中和する必要があった。この中和工程は本系では重合粒子をアンモニアガスに単に接触させるだけで行なえること、また、重合粒子中に残存する未反応モノマーもテトラオキサンの昇華性を利用して単に重合系を減圧することによって除かれることを明らかにした。以上のことから、本固相共重合法の特徴を生かしたポリオキシメチレンの製造方法が考案された。固相において高収率で高い熱安定性のポリマーが得られることから、重合後の処理として溶媒を使用せずにアンモニアガス処理と減圧による未反応モノマーの除去を試みた。この方法によって、熱安定性 $R_{22}^{60}$ 値、99.8%、 $[\eta] = 1.4$ のオキシメチレンコポリマーが

得られた。これは現在、市販されているコポリマー（ジュラコン等）と同等の値である。溶液重合法によるポリオキシメチレンの製造には重合後、ポリマーの分離、洗浄、乾燥などの多くの工程を必要とする。これに対し、本系は溶媒を一切使用せず、重合後アンモニアガスに数分間接触させるだけで、未反応モノマーを除去しつつ直ちに重合物をペレット化することができる。以上ことから、本固相共重合法は製造工程が非常に簡単であり、ポリオキシメチレンの製造方法としてきわめて有効、かつ、特異な方法であることが明らかとなった。

第6章では金属代替樹脂として使用されるポリオキシメチレンにとって重要な機械的性質を、各添加重合によって得られたポリマーについて測定した。同じ固相共重合で得られたものでも、1回添加重合ポリマーは連続添加重合のそれに比べて硬いが脆い性質を示した。これは第4章で明らかにされた分子量分布や共重合組成分布の相違が機械的物性に影響を与えたものとされた。また、連続添加重合ポリマーは溶液重合で得られたコポリマーと同等の機械的物性を示した。

さらに、テトラオキサンやトリオキサンの固相重合によって得られた高い結晶性のポリオキシメチレンの一つの利用方法として、複合材の強化材として用いることを検討した。固相重合によって得たポリオキシメチレン針状結晶の強度はその上限値ではガラス繊維に劣らない値を示したので、これを強化材とし、マトリックス材として不飽和ポリエステルやウレタン系樹脂を用いた。結晶を粉砕した綿状、結晶をほぐした繊維状ポリオキシメチレンを充填した複合材はこれらとの接着性が良好でない不飽和ポリエステル樹脂では効果が認められなかったが、接着性の良いウレタン系樹脂を用いると、特に長繊維の場合はガラス繊維を強化材とした複合材と同等の機械的物性値の向上が認められた。しかし、本固相共重合で得られた綿状繊維では顕著な補強効果は認められなかった。なお、トリオキサンの放射線固相重合で得られたポリオキシメチレン大結晶にアクリル酸メチルなどのモノマーを含浸させた後、重合させて得た複合材料は著しい物性の向上が認められた。

以上述べたように、本研究ではポリマーの製造方法として、きわめて特異な固相共重合による実用的なポリオキシメチレンの製造法を検討し、ヨウ素開始によるテトラオキサン-1,3-ジオキソラン-メチラール固相共重合系の重合挙動や得られたポリマーの諸物性を明らかにした。また、現在行なわれている溶液重合によるポリオキシメチレン製造法にくらべて、本固相共重合系は製造工程が著しく簡単であり、かつ、短縮化され、さらに、モノマーの精製からペレット化まで溶媒を一切使用する必要がないという特異な製造方法であることを示した。

ホルムアルデヒドやトリオキサンなどを原料とするポリオキシメチレンは石油を原料としない数少ないポリマーとして注目されている。本固相共重合法の問題点であるテトラオキサンモノマーの安価な製造法の研究が望まれる。

## 謝 辞

本研究をまとめるにあたり、終始変らぬ熱心な御指導と有益な御指示を賜った北海道大学工学部 相馬純吉教授、日本原子力研究所東海研究所 伊藤彰彦博士、同高崎研究所 石垣功博士に厚く御礼申し上げます。伊藤博士、石垣博士には上司として、共同研究者として惜みない御協力をいただいた。



得られた。これは現在、市販されているコポリマー（ジュラコン等）と同等の値である。溶液重合法によるポリオキシメチレンの製造には重合後、ポリマーの分離、洗浄、乾燥などの多くの工程を必要とする。これに対し、本系は溶媒を一切使用せず、重合後アンモニアガスに数分間接触させるだけで、未反応モノマーを除去しつつ直ちに重合物をペレット化することができる。以上のことから、本固相共重合法は製造工程が非常に簡単であり、ポリオキシメチレンの製造方法としてきわめて有効、かつ、特異な方法であることが明らかとなった。

第6章では金属代替樹脂として使用されるポリオキシメチレンにとって重要な機械的性質を、各添加重合によって得られたポリマーについて測定した。同じ固相共重合で得られたものでも、1回添加重合ポリマーは連続添加重合のそれに比べて硬いが脆い性質を示した。これは第4章で明らかにされた分子量分布や共重合組成分布の相違が機械的物性に影響を与えたものとされた。また、連続添加重合ポリマーは溶液重合で得られたコポリマーと同等の機械的物性を示した。

さらに、テトラオキサンやトリオキサンの固相重合によって得られた高い結晶性のポリオキシメチレンの一つの利用方法として、複合材の強化材として用いることを検討した。固相重合によって得たポリオキシメチレン針状結晶の強度はその上限値ではガラス繊維に劣らない値を示したので、これを強化材とし、マトリックス材として不飽和ポリエステルやウレタン系樹脂を用いた。結晶を粉碎した綿状、結晶をほぐした繊維状ポリオキシメチレンを充填した複合材はこれらとの接着性が良好でない不飽和ポリエステル樹脂では効果が認められなかったが、接着性の良いウレタン系樹脂を用いると、特に長繊維の場合はガラス繊維を強化材とした複合材と同等の機械的物性値の向上が認められた。しかし、本固相共重合で得られた綿状繊維では顕著な補強効果は認められなかった。なお、トリオキサンの放射線固相重合で得られたポリオキシメチレン大結晶にアクリル酸メチルなどのモノマーを含浸させた後、重合させて得た複合材料は著しい物性の向上が認められた。

以上述べたように、本研究ではポリマーの製造方法として、きわめて特異な固相共重合による実用的なポリオキシメチレンの製造法を検討し、ヨウ素開始によるテトラオキサン-1,3-ジオキソラン-メチラル固相共重合系の重合挙動や得られたポリマーの諸物性を明らかにした。また、現在行なわれている溶液重合によるポリオキシメチレン製造法にくらべて、本固相共重合系は製造工程が著しく簡単であり、かつ、短縮化され、さらに、モノマーの精製からペレット化まで溶媒を一切使用する必要がないという特異な製造方法であることを示した。

ホルムアルデヒドやトリオキサンなどを原料とするポリオキシメチレンは石油を原料としない数少ないポリマーとして注目されている。本固相共重合法の問題点であるテトラオキサンモノマーの安価な製造法の研究が望まれる。

## 謝 辞

本研究をまとめるにあたり、終始変らぬ熱心な御指導と有益な御指示を賜った北海道大学工学部 相馬純吉教授、日本原子力研究所東海研究所 伊藤彰彦博士、同高崎研究所 石垣功博士に厚く御礼申し上げます。伊藤博士、石垣博士には上司として、共同研究者として惜みない御協力をいただいた。

また、本実験に関し御指導いただいた大阪大学工学部林晃一郎教授、宇部興産(株) 岩井正博士に厚く御礼申し上げます。

さらに、実験を行うにあたり御指導、御協力いただいた宇部興産(株) 横大路誠氏、日本原子力研究所高崎研究所 西村浩一氏、三菱油化(株) 清水晃博士、三井東圧(株) 藤田義男氏に深く感謝いたします。また、ガスクロマトグラフ測定、溶液粘度測定、高分解能NMR測定で御協力いただいた日本原子力研究所高崎研究所、熊倉稔博士、森下憲雄氏、および、第三開発室の諸氏、ならびに、宇部興産(株) 研究所分析室の方々に感謝いたします。