

Title	$\alpha$ -クロル・アクリル酸エステルに関する研究
Author(s)	平井, 浩
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/28795">https://hdl.handle.net/11094/28795</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	平 井 浩 ひら い ひろし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 6 2 7 号
学位授与の日付	昭 和 4 0 年 3 月 1 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	$\alpha$ -クロル・アクリル酸エステルに関する研究 (主査)
論文審査委員	教授 堤 繁 (副査) 教授 石野 俊夫 教授 松田 住雄 教授 小森 三郎 教授 大河原六郎 教授 大竹 伝雄 教授 戸倉仁一郎 教授 新良宏一郎 教授 桜井 洸 教授 三川 礼 教授 守谷 一郎 教授 坪村 宏

### 論 文 内 容 の 要 旨

急激に進歩発展を遂げた合成樹脂工業の一類をなす不飽和脂肪酸およびそのエステル類に関する研究開発は、近年特に活発におこなわれ、特にアクリル酸およびそのエステル類と、その $\alpha$ 位の炭素に結合する水素がメチル基によって置換されたメタクリル酸およびそのエステル類については研究開発も十分にされて、わが国高分子化学界に重要な役割を演じている。本研究はその同族である $\alpha$ -クロルアクリル酸エステル、すなわちアクリル酸エステルの $\alpha$ 位の水素を塩素によって置換したものについての工業の確立を終局的な目標とし、そのために必要とする諸条件解明のための基礎研究および応用研究を展開することを研究目的とした。 $\alpha$ -クロルアクリル酸エステルの合成方法については、三塩化エチレンを出発原料とする方法が原料資源的にみても最も有利なことより、工業的に最良の収率を得るための合成方法および合成条件について研究し操作方法、反応時間、反応温度、触媒副原料使用方法および蒸留方法などについての諸条件を明らかにし最適の条件を決定した。ついで重合体の製造方法について研究を行ない、単独重合および他のビニル系モノマーとの共重合について工業化に必要な再現性のある重合条件決定のための諸因子について基礎的に解明することを実験方針にした。まず溶液重合において重合開始剤として使用される過酸化物の分解挙動を明らかにし、みかけの活性化熱を測定し、分析方法すなわち重合収率および極限粘度数の測定方法を決定し、ついで重合におよぼす諸因子、たとえば酸素、モノマーの純度、濃度、重合温度、時間、触媒の濃度、溶媒などの影響について重合収率および極限粘度数との関係を解明し $\alpha$ -クロルアクリル酸エステル重合反応の特徴

を基礎的に解明した。

また塊状重合において反応中に過酸化物より生成するオキザリルハライドが重合物の着色をうながす原因であることを立証し、添加物による着色防止方法を研究して有用な成型材料合成樹脂としての用途を確立した。乳化重合収率および極限粘度数におよぼす乳化剤の影響を実験的に解明して重合中凝塊を生ずることなくかつ安定な乳化物を得るための乳化剤の選択を決定し、また触媒の使用量、重合温度、乳化剤の濃度、不純物の影響などと、凝塊の生成率、重合収率および極限粘度数との関係を基礎的に解明して工業的に安定な乳化重合物を製造するための諸条件を明らかにした。

またアクリル酸メチルエステル、酢酸ビニルおよび塩化ビニリデンとの共重合体製造についての研究を行ない、各々の場合の共重合については原則的に従来認められている一般共重合理論が適用されること、また酢酸ビニルとアクリル酸メチルエステルとの共重合温度の上昇とともに組成が不均一化することより従来の理論が適用されないことを確認した。また重合物の物理的、化学的性質をメタクリル樹脂と比較すると共に耐候性試験その他の実用試験をおこなって成型材料としてきわめて有用であることを認めた。また乳化物についてもその物理的性状を明らかにした。

以上の研究の成果は  $\alpha$ -クロルアクリル酸エステルについての合成方法、重合方法および重合体の性状を体系的に追求し工業化のための基礎資料を提供しえた点にある。

## 論文の審査結果の要旨

アクリル酸およびそのエステルは地下道工事の時の地下水の漏洩防止に最近積極的に使用されはじめている。すなわち、これらの単量体に適当な重合促進剤を加え、地中にこれを注入することによってその目的が達成される。

本論文は上記のアクリル酸エステルに塩素を導入した  $\alpha$ -クロル・アクリル酸に関するもので、その合成、重合および重合体の性状の3章にわけて記述してある。一般にハロゲン含有重合体はそれを含まないものに較べて、耐熱性、耐薬品性について、優れた性状をもっており、本論文も従来のアクリル酸エステルの性状改良を主目的としてなされたものである。

まず第1章の $\alpha$ -クロル・アクリル酸エステルの合成に関する研究では、工業的に有利使用できる3塩化エチレンとホルマリンとの反応に関し、触媒反応条件について詳細検討し、 $C_1 \sim C_{12}$  のアルコールに相当するエステルを60~70%の収率をもって得ている。

第2章は前章の研究で得られた $\alpha$ -クロル・アクリル酸エステルの重合に関するもので、溶液重合、塊状重合および乳化重合の3項に分けて記述しており、さらにアクリル酸メチルエステルまたは塩化ビニリデンとの共重合に関する2項が加えられている。

これらの研究において、特に検討されたものは重合体の着色の原因の追求とこれに対する対策である。すなわち、 $\alpha$ -クロル・アクリル酸エステルは酸素と反応し、ヒドロペルオキシドを中間体としてチメル・クロル・グリオキサレートを生成することに着眼し、これを添加して得られた重合物は着色が

著しいことを見出した。よってこれに対する処置としてアルコール類を添加した結果、着色を著しく減少せしめることに成功したが一方得られた重合物の硬度は減少する欠点を認め、ついにエチレン・グリコールが着色の減少、硬度の上昇に有効であるとの結論に到達した。

第3章は重合体の性状に関するもので、かつ従来のアクリル酸エステルの重合体との比較を行ない、硬度、耐熱性、耐薬品性について優れた性状を有しかつ透明性樹脂として将来有望であるとしている。

本論文は3塩化エチレンとホルマリンとの反応によって得られる $\alpha$ -クロル・アクリル酸エステルについて、その合成、重合および重合体の物性について詳細検討し、特にハロゲン含有重合体によくみられる着色の現象について、その原因の追求とこれに対する対策を確立した点からみて、博士論文として十分価値あるものと認められる。