Osaka University Knowledge Archive

Title	プロピレンオキシド付加重合反応に関する研究
Author(s)	五藤, 芳和
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38604
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 83 】

氏　　名	五藤芳和（ごとうよしかず）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　11026　号
学位授与年月日	平成 5 年 12 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	**プロピレンオキシド付加重合反応に関する研究**
論文審査委員	（主査）教授 大城 芳樹 教授 園田 昇　教授 黒澤 英夫　教授 村井 眞二 教授 甲斐 泰　教授 坂田 祥光

論文内容の要旨

本論文は，プロピレンオキシド（1,2-エポキシプロパン，以下 PO と略記）付加重合反応に関して，PO の基本的特性の解明，反応速度解析，副生物である末端不飽和（TU）成分と重合条件との関係さらに反応暴走時の安全対策についての研究をまとめたものである。

第 1 章緒言では，本研究の背景，目的，およびその内容についての概略を述べている。

第 2 章では，PO の液体，および気体としての基本的特性および PO 重合物への溶解挙動について明らかにし，反応液相中の PO 濃度を求める算定式を確立している。

第 3 章では，PO 重合の反応解析を行い，反応液相中の PO 濃度と反応速度との関係を検討し，この結果と理論的に得られる結果との関連性を明らかにしている。

第 4 章では，プロポキシレーションにおける副生物の構造を解析するとともに，不飽和成分測定法として従来法よりも優れた分析法を確立している。

第 5 章では，TU 値と重合条件の関係について検討し，PO ポリマーの分子量から見た不飽和成分の量と PO 濃度や触媒濃度との関係を検討している。

第 6 章では，重合触媒の種類と PO ポリマーの品質について検討し，高分子量化，分子量分布の単分散化，および低 TU 値化のために有効な触媒を明らかにしている。

第 7 章では，精製法と品質の関係を検討し，不飽和成分の低減化および低分子量成分の除去方法を明らかにしている。

第 8 章では，PO 重合反応の暴走挙動，および安全対策について検討し，暴走反応を効果的に停止できる方法を見出している。

第 9 章総括では，本研究で得られた成果をまとめている。

論文審査の結果の要旨

プロピレンオキシド（以下POと略記）の付加重合体は，ポリウレタン関連材料をはじめシーラント基材，高性能塗料，接着剤などに活用され，工業的に非常に重要な基質となっている。しかるに，その合成反応については不明な点が多く，生産の効率化，品質の向上，および暴走反応について解決しなければならない問題点が多く残されている。本論文は，POの基本的特性の解明に基づき，反応の速度論的解析，副生成物の解明，および反応暴走時の安全対策に関する研究をまとめたもので，その成果を要約するとつぎのとおりである。

1）POの液体および気体としての基本的特性，およびPO重合物への溶解挙動を解明し，反応液相中のPO濃度を求める算定式を確立している。

2）PO重合反応の解析により，反応液相中のPO濃度が33.3wt%に保たれるとき最大の反応速度が得られることを明らかにし，この結果が，反応速度式から理論的に得られる結果と一致することを見出している。

3）プロポキシレーションにおける副生成物の解析により，その殆どがアリルエーテル化合物であり，その他ごく少量のプロペニルエーテル化合物，ジオキサン誘導体，ポリプロピレングリコール等を含むことを明らかにしている。また，末端不飽和値（TU値）の測定方法として従来の酢酸第二水銀法よりもNMR法が有効な分析法であることを明らかにしている。

4）TU値と重合条件の関係について，POポリマーの分子量から見たTU値はPO濃度，触媒濃度にほぼ無関係であることを見出し，品質を保持したままの生産能力の向上が可能であることを明らかにしている。

5）重合触媒として水酸化セシウムが高分子量化，分子量分布の単分散化，および低TU値化に対して有効であることを明らかにしている。

6）アリル化合物のプロペニル化合物への熱転位処理，つづくリン酸によるプロペニル化合物の加水分解によりTU値が大幅に低減し，かつ，熱水水洗処理により低分子量成分が除去され，分子量分布の単分散化が達成できることを明らかにしている。

7）PO重合反応の暴走挙動，および安全対策について検討し，シミュレーションを行うとともに，リン酸水溶液の転化により暴走反応を効果的に停止できることを明らかにしている。

以上のように，本論文はプロピレンオキシド付加重合反応の本質を明らかにしたもので，工業的に重要な化合物の効率的にして安全な合成法を確立している。本研究で見出されたプロピレンオキシド付加重合反応に関する新しい知見は，工業化学および合成化学分野の発展に寄与するところが大きい。よって，本論文は博士論文として価値あるものと認める。