(昭和38年3月25日受理)

ポリカーボネートの合成に関する研究 (第4報)

重縮合反応について

野口 昭雄*・小関 孝次*・谷本 公明*
本名 幸作*・島田 芳美*・袖山 英明*

Studies on the Synthesis of Polycarbonates. IV.

Polycondensation Reactions.

Akio NOGUCHI, Kōzi KOSEKI, Kimiaki TANIMOTO
Kōsaku HONNA, Yoshimi SHIMADA, Hideaki SODEYAMA

The conditions for condensation-polymerization of oligomer which was prepared from Bisphenol A and phosgene by the addition of caustic soda have been investigated. The results indicated that the molecular weight of polymer can be adjusted to any desired extent by addition of a small amount of monohydric alcohols or phenols. Also, the rate of formation of polymer was increased by vigorous agitation, raising temperature and increasing concentrations of oligomer and caustic soda.

Addition of methanol and catalyst was effective to complete condensation-polymerization reaction, and separation into two layers after the reaction and the removal of salt as the by-product became easy.

Vigorous stirring and increasing the concentration of catalyst resulted in the increase of the molecular weight of the polymer.

I. 緒 言

前報では主としてビスフェノールAのホスゲン化およびホスゲン化と重縮合条件との関連性について述べたが、本報では主としてホスゲン化を一定条件で行って一定組成のオリゴマーとなし、第2段でこれに再びアルカリを加えて重縮合せしめる際の条件について種々検討を加えた。この重縮合は有機溶剤にとけているオリゴマーと水にとけているカセイアルカリとの界面反応によって進行するものと考えられ、アルカリの種類、アルカリ濃度、両液の混合状態、界面活

性剤の有無、ポリマー濃度、反応温度、触媒の有無などによって重縮合速度が影響をこうむることが予想された。また成型および物性から当然分子量の調節が要求されるのでこれについても検討を行った。

II. 実験の部

1. 実験方法

i. ポリマーの合成法は第2報と同様であり、分子量の測定は平均分子量1万以下はラスト法により行い、それ以上は第2報のごとく粘度法により行った。

ii. ハギンス定数¹⁾ 次の式はいわゆるハギンスの式といわれる式である。ここで k' はハギンスの定数といわれ、一定溶媒、一定温度のもとでは、そのポリマー構

* 出光興産株式会社徳山製油所研究課 (山口県徳山市新宮町)

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k'[\eta]^2C$$

η_{sp} : 比粘度, $[\eta]$: 極限粘度, C : ポリマー濃度 g/l
造のみに関係し, 重縮合度にはあまり影響されないとされている。しかも良好溶媒中の線状高分子については, その値は 0.3~0.4 ぐらいであるとされている。そこで塩化メチレンを溶剤として 3~15 g/メチクロ 1 l 濃度のポリマー溶液を 4~5 種つくり, その濃度と η_{sp}/C の関係を図上にプロットし, その曲線の勾配より k' を求めた。

iii. 界面張力は Donnan ピペットを用いて液滴数を測定し, 次式により界面張力を求めた²⁾。

$$\tau_{12} = v(\rho_1 - \rho_2) \frac{g}{r} \cdot F$$

v : 液滴の容量, ρ_1, ρ_2 : 液体の密度, g : 重力定数

r : ピペット先端の外径, F : 補正項

2. 分子量抑制剤について いずれも純粋な原料を使用してホスゲン化, 重縮合を行わせると, 最終分子量は 10 万以上になってしまう。しかしこうなると溶液粘度はかなり高くなって反応後の洗浄処理などが困難となり, かつ溶融粘度も非常に高くなって加工がむずかしくなってしまうので分子量を目的に応じ適当に調節しなければならない。もちろん調節の方法は種々考えられる。たとえば前報で指摘したごとくホスゲン吹込時のアルカリ濃度, ホスゲン吹込速度などによっても調節できるわけであるが, これによると収率, 再現性の低下, 運転条件の変更などがあるので好ましくない。そこで著者は主としてホスゲン吹込時または重縮合時にメタノール, フェノールなどの一価のアルコール類またはフェノール類を抑制剤として添加して, この目的を達しようと考えて実験をすすめた。

i. 抑制剤添加と分子量 ホスゲン吹込前に抑制剤を反応系に添加しておく方法と, ホスゲン化されてできたオリゴマーに再びカセイソーダを加えて重縮合を行う際に添加する方法の二つについて検討したところ, いずれ

図1 メタノール添加量とポリマー分子量

ビスフェノール A NaOH H ₂ O	吹込	3,000 g 1,600 g 17.73 l	達	CH ₂ Cl ₂ 温度 吹込時間	12.86 l 25°C 104 min
	重縮合	910 g 18.84 l	TMBAAC 温度	3 g 25°C	

もほぼ満足すべき結果が得られた。その一例を示せば図1, 表1に示すごとくである。この抑制剤の作用は, ポリマー末端基の比 $-O \cdot COCl/-OH$ を変化せしめ, 分子量を抑制するものと考えられるが, 詳細は第5, 6報で論ずることとする。

ii. 添加時期, 添加剤の種類 添加時期, 添加剤の種類と添加必要量との関係を表1に示した。これによれば添加を重縮合時に行うと添加量はいずれも吹込前添加に比しほぼ5倍必要であることがわかった。これはポリマーの成長反応と抑制反応とは競争反応である故一定の分子量のものをうるには添加がおくれるほど多量に加えなければならないものと考えられる。また表1から抑制剤の種類により必要量に差違が認められる。たとえばメ

表1 抑制剤の添加時期と重縮合成績

吹込 ビスフェノール A 11.4 g, NaOH 5.0 g, H₂O 40 cc を加熱, 溶解, 冷却し, CH₂Cl₂ 68 cc を加う。
重縮合 NaOH 4.8 g, H₂O 91 cc (抑制剤なし: $M=8.13 \times 10^4$)

抑制剤	メタノール		フェノール		n-ブタノール	
	添加量* mol	ポリマー分子量	添加量* mol	ポリマー分子量	添加量* mol	ポリマー分子量
吹込前添加	11.1	3.10×10^4	1.01	4.01×10^4	1.01	3.31×10^4
重縮合開始時添加	同上	6.88×10^4	同上	6.37×10^4	同上	7.54×10^4
	55.5	3.27×10^4	5.05	3.03×10^4	5.05	3.43×10^4

* 添加量はビスフェノール A 100 mol 当り

タノールはブタノールの 10 倍必要であるが、この差違は反応性の差違の外に水、塩化メチレンに対する溶解度の相異、したがって水層と溶剤層間への分配定数がことなるためと考えられた。そこでこれら抑制剤の純水—塩化メチレン系における分配定数を常法にしたがい測定したところ、次のごとくかなりの差が認められた。添加量

メタノール $K_{25^\circ\text{C}} = C_{\text{塩化メチレン}}/C_{\text{水}} = 0.08$

n-ブタノール $K_{25^\circ\text{C}} = C_{\text{塩化メチレン}}/C_{\text{水}} = 3.1$

フェノール $K_{25^\circ\text{C}} = C_{\text{塩化メチレン}}/C_{\text{水}} = 3.0$

と分配定数から計算すると、塩化メチレン中の n-ブタノールの濃度は、メタノールのその約 0.9 倍となりあまり大差がない。したがってこの事実と、表 1 の添加量—分子量との関係から推定すると、 CH_2Cl_2 中に存在する方が、分子量におよぼす影響が強いと判定される。この推論は、たとえば重縮合時のメタノール量を一定にして、水量を変化させると生成ポリマーの分子量が変動するという事実からも肯定できると思う（後述 7 項、図 17 参照）。一方フェノールは n-ブタノールと同程度に大きな作用効果を示したが、このフェノールはカセイソーダの存在下ではナトリウム塩となって全部水層中にあるはずである。このように抑制剤が塩化メチレン層、水層いずれに存在しても有効であるのは、重縮合停止反応したがって重縮合反応自体が両層の界面で起る反応であるからだとしてよく説明できる。

iii 洗浄時の分離性の改善 分子量の調節方法としてはこのほかに、抑制剤を使用せず重縮合を開始してから、所望の分子量に達した時ただちに水洗を開始し、アルカリを除去してやるとか、酸で中和する方法なども行ってみたが、洗浄時二液の分離が極端に困難となってしまった。これに反し抑制剤としてメタノールなどを使用し、最終点まで重縮合を進行させる場合には、洗浄時の分離は非常に良好であった。なお抑制剤の種類を変えてもポリマーの安定度、物性などはほとんど変りないことがわかったので、本研究では以下主としてメタノールを使用した。また前述のごとく吹込後に添加すると抑制剤の所要量は多くなるが、オリゴマーの平均分子量が変化しても抑制剤の添加量を調節することによってポリマーの分子量を制御できるから、重縮合時に抑制剤を加える方が好ましいと考えられる。

3. かくはん効果について この重縮合反応は上述のごとくポリマーの塩化メチレン溶液とカセイソーダ溶液との界面で起きる反応と考えられるが、もしそうであればかくはん効果があらわれるはずだと考え、各種かくはん機を用いて検討した。

図 2 かくはん効果と重縮合時の分子量変化

ビスフェノール A	吹込 11.4 g	込	CH_2Cl_2	81 cc
NaOH	5.0 g		CH_3OH	4 モル/ビス A 100 mol
H_2O	40.0 cc		温度	25°C
上記を加熱溶解後冷却				
NaOH	重縮合 4.8 g	触媒	0	
H_2O	91 cc	温度	25°C	

i. ガラス製かくはん機 図 2 に示すごときかくはん棒を普通の四つ口コルベンに内装して使用した。図 2 に示すごとく相当大きい影響がみとめられ、800 r.p.m. では 2 液が安全に乳化して約 20 hr で最終分子量に達したが、300, 100 r.p.m. とおとして行くと乳化しにくくなり、重縮合速度も急速に低下してしまった。なおこと

図 3 かくはん効果と重縮合時の分子量変化

1. ミキサー CH_3OH 2 mol/ビス A 100 mol
 2. " " 4 mol/ "
 3. " " 10 mol/ "
 4. ホモジナイザー 2 を 264 倍にスケールアップ
- その他条件は図 2 と同一

わらない限り、本報告においてビスフェノール A 1/20 mol 使用した基礎実験では、すべてこの種かくはん機を用い 800 r.p.m. でかくはんした。

ii. 家庭用ミキサー ナショナル製 MX-100 型を使用し、無負荷時 5,000 r.p.m. に調整した後、別途ホスゲン化したオリゴマーとカセイソーダなどを添加した。負荷時はかなり回転速度はおちているものと思われる。構造上冷却が困難なために温度コントロールが不十分となったので、図2と図3を正確に比較できないが、回転数の大きいミキサーの場合は約 1 hr ですでに最高分

子量に成長していることがわかる。

iii. ホモジナイザー 次に後述V項の 30 l 回転式かくはん機を用い 図4 のごとき条件でホスゲン化した後、ホモジナイザーにかけて重縮合を行った。ホモジナイザーは国産精工社製第1号型であって、運転時回転速度を、8,000~10,000 r.p.m. 回転カムのギャップを、0.1~0.2 mm に調節した。図4はその一例である。また図3の4は2を264倍にスケールアップしてホスゲン化したオリゴマーを同じホモジナイザーにかけて重縮合した場合である。運転条件にもよるがミキサーとほぼ同

図4 かくはん機の種類と重縮合時の分子量変化

吹 込		重 縮 合	
ビスフェノールA	3,000 g	NaOH	910 g
NaOH	1,530 g	H ₂ O	6.75 l
H ₂ O	17.65 l	CH ₃ OH	35 cc
CH ₂ Cl ₂	18 l	TMBAC	1.5 g
温 度	25°C	温 度	25°C
吹込時間	102~5 min

図5 かくはん効果と重縮合時の分子量変化

吹 込		重 縮 合	
ビスフェノールA	2,000 g	NaOH	606 g
NaOH	1,050 g	H ₂ O	12.63 l
H ₂ O	11.74 l	TMBAC	2 g
CH ₂ Cl ₂	8.58 l	CH ₃ OH	30 cc
温 度	25°C	温 度	25°C
吹込時間	102~5 min		

程度の効果をもつものと思われる。

iv. 反転式かくはん機 これは図5の略図に示すようなかくはん棒が往復運動する型であり、島崎製作所製 PM-50V 型を使用し 240 c.p.m. に調節した。ホモジナイザーなどと比較するため結果の一部を図4の曲線2に示した。次に本機によるかくはん効果を検討するためかくはん翼を 1~4 枚の範囲で変化させてみた。

イ) かくはん翼 1, 2 枚では乳化不十分で、かくはんをとめるとすぐに水層と塩化メチレン層に分離し、両層とも粘稠にもならなかった (以下非乳化型と称す)。そして図5, 6に示すように重縮合速度はかなり小さい。

図6 かくはん効果と重縮合速度，収率
条件は図5に示す

これに反し 3, 4 枚とふやしてかくはん効果を大にすると簡単に完全乳化して粘稠となり，かくはんをとめて静置しても分離せず，重縮合速度も格段と大きくなった (以下乳化型と称す)。なお図6は図5の各反応において，重縮合を開始してから分子量3万になるまでの分子量の平均増加速度をプロットしたものである。

図7 かくはん効果とポリマー分子量
1: CH₃OH 30 cc, 2: CH₃OH 25 cc
他は図5に示す

ロ) 最高分子量は図7に示すごとく，かくはんがはげしく，重縮合速度大きい程大きくなった。

以上要するにかくはんをはげしくすると，重縮合速度，ポリマーの最高分子量はいずれも大きくなったが，前者はかくはんをはげしくしたために水層と CH₂Cl₂ 層間の接触面積が大きくなったためであり，後者は競争反応である重縮合反応と抑制反応とのバランスが変化したためと考えられる。後者については第5, 6報で総括的に論ずることとする。

なおことわらないかぎり本報告におけるビスフェノール A 2~3 kg 使用の実験は，後述 V の 30 l かくはん機を用いてホスゲン吹込みを行った後，反転式かくはん機に 3 枚の翼をつけて重縮合したものである。

v. 回転式かくはん機 図4の略図に示すようなかくはん翼を回転する方式であり，池袋珪瑯工業 K. K. 製 30 l のものを使用し，回転数を 150 r.p.m. にした。図4に本機による実験例を示すが，邪魔板がないためかくはん効果小さく分子の成長はおそかった。

vi. かくはん効果と分子量分布 各実験で得られた試料につきスペンサー法によりその分子量分布を求めたところ，どちらかという図5に示すように非乳化型でゆっくりと成長させた方が分子量分布範囲はせまいことがわかった。

4. ポリマー濃度 ポリカーボネートの溶剤としては，塩化メチレンのほかにクロロホルム，ジオキサンなどもあるが，溶解度が小さかったり，水にとけて後処理ができなくなったりするので好ましくない。そこで本実

図8 ポリマー濃度と重縮合時の分子量変化

ビスフェノール A	吹 込	CH ₂ Cl ₂	12.86 l
NaOH	3,000 g	温 度	25°C
H ₂ O	1,550 g	吹 込 込	97~9 min
	17.65 l	重 縮 合	
NaOH	910 g	温 度	25°C
H ₂ O	6.75 l	CH ₂ Cl ₂	変 化
TMBAC	1.5 g		

験ではすべて塩化メチレンを使用した。ポリカーボネートは 25°C で 100 g の塩化メチレンに 30 g 位とけるが、実際の場合このような高濃度で行うとアルカリ液とエマルジョンを形成してかくはん、移送などに非常な困難を伴うので、これより低濃度のところで行わざるを得ない。分子量にもよるが大体 10~17% の濃度にするのが適当である。図 8 は各種ポリマー濃度における重縮合時の分子量変化をプロットしたものである。全体の液量が増えるのでかくはん翼の枚数、大きさをかえてほぼかくはん効果が同一となるようにし、またメタノールの両層への分配が変化するのでメタノールの量をかえて最高分子量が同一となるように調節した。また図 9 の曲線 1 は図 8 の各反応の重縮合開始時より分子量 25,000 までの平均増加速度をプロットしたものである。図 9 によれば重縮合速度はポリマー濃度に比例して増大し、収率は無関係であることがわかる。なお図 8 に示したポリマー濃度 17% の CH_2Cl_2 溶液とカセイソーダ水溶液とのエマルジョンの粘度は 600~1,000 cp であって、かくはんできる限度に近かった。

5. 触媒について ホスゲン化してできたオリゴマ

図 9 ポリマー濃度と重縮合速度, 収率
反応条件は図 8 に示す

一にカセイソーダを添加した時進行する反応には脱塩酸反応が含まれており、このような反応には従来第四級アンモニウム塩基が触媒として効果的であるとされていたので、その一例としてトリメチルベンジルアンモニウムクロリド (略称 TMBAC) について検討したところ、種々の利点が見出された。

i. 反応時間の短縮 図 10 は各重縮合条件下における分子量変化をプロットしたものであり、これより触媒添加により重縮合時間を大巾に短縮できることがわかった。なお触媒添加量はビスフェノール A に対する重量%であらわした。

ii. 洗浄時の分離性の改善 触媒を入れて重縮合を速め最終分子量に到達させると、反応後水洗浄を行うさい

図 10 触媒添加量と重縮合時の分子量変化

ビスフェノール A	3,000 g	CH_2Cl_2	12.86 l
NaOH	1,530 g	温度	25°C
H_2O	17.68 l	吹込時間	96~99 min
重 縮 合			
NaOH	910 g	メタノール	28 cc
H_2O	6.75 l	温度	25°C

の水層と塩化メチレン層の分離は非常に良好となる。しかし TMBAC をビスフェノール A に対し 0.1% 以上添加すると再び分離は悪くなるので、これ以上入れるのは好ましくない。なお TMBAC は陽イオン活性剤の一種なので、触媒濃度と界面張力との関係を求めてみたが、図 11 に示すように本重縮合条件範囲ではほとんど影響のないことがわかった。なお反応後水洗浄を行う際の水層と塩化メチレン層の分離の難易については、次のべるような事実から末端に $-\text{O} \cdot$

図 11 TMBAC 水溶液— CH_2Cl_2 系における触媒濃度と界面張力

COCl 基を有する分子とアルカリの共存がその要件をなすものと判定される。すなわち前述2項でのべたごとく抑制剤を加えて重縮合反応を停止させると分離はよくなり、また重縮合度の低いものほど乳化しやすく（塩化メチレン溶液の粘度を同一にした）、さらに吹込終了時水溶液がアルカリ性だと乳化しやすく、中性または酸性では分離性がよい。

iii. 図10に示すごとく触媒を入れると無添加の場合に比し、最高分子量はしだいに大きくなり、さらに多量に入れると逆にまた小さくなっていくことがわかった。大きくなるのは恐らく抑制反応に比し成長反応の方が触媒の影響を強くうけるためであり、余り多く入れると分解が多くなって再び分子量は小さくなるものと考えられる。なお TMBAC およびトリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド (TMBAC と略称する) の一定量をとって、塩化メチレン、水と共に分液ロート中で 15 min 振盪した後、塩化メチレンへのこれら触媒の溶解度を測定したところ、ほとんど零であることが確認された。したがってこれら触媒は水層に溶存し、界面で触媒作用を発揮するものと一応推定されるが、これについては第6報で詳論する。

6. カセイソーダ量 重縮合反応は、水層にとけて

いるカセイソーダと塩化メチレン層にとけているオリゴマーが両層の界面で反応していくものと推定される。したがってカセイソーダ水溶液の濃度と量が当然重縮合速度に影響することが考えられる。

図13 重縮合時カセイソーダ濃度と分子量変化

ビスフェノール A	吹込 3,000 g	込 CH ₂ Cl ₂ 18 l
NaOH	1,560 g	温度 25°C
H ₂ O	17.63 l	吹込時間 97~99 min
	重縮合	
H ₂ O	17.23 l	TMBAC 1.5 g
CH ₃ OH	50 cc	温度 25°C

i. 重縮合速度 (小規模実験)

吹込条件をそれぞれ一定にして重縮合時のカセイソーダ水溶液濃度を変化させた。結果を図12に示す。図よりカセイソーダ溶液の使用量によりそれぞれことなった濃度付近で分子量が急激に上昇することがわかった。ここで屈折点の向って右側では反応系が完全に乳化し、左側では乳化しなかった。すなわちメチクロ使用量一定の場合、水使用量が少ないほど低濃度（カセイソーダ量も少ない）でも乳化し、重縮合は順調に進むことがわかった。

ii. 重縮合速度 (中規模実験)

この場合は小規模実験とことなり抑制剤および触媒としては TMBAC を入れたので図13に示すごとく比較的短時間で最高分子量に達した。次に図14は図13の各実験において、重縮合開始時より分子量 25,000 になるま

図12 重縮合時カセイソーダ濃度とポリマー分子量

吹込	込	重縮合
ビスフェノール A	11.4 g	NaOH
NaOH	5.0 g	H ₂ O
H ₂ O	40 cc	CH ₃ OH
CH ₂ Cl ₂	81 cc	触媒
温度	25°C	温度
吹込	75~8 min	時間
以上を加熱、溶解、冷却する		15 hr

図 14 重縮合時カセイソーダ濃度と重縮合速度
反応条件は図 13 に示す

での平均増加速度をプロットしたものである。これよりカセイソーダ水溶液の濃度が大きいほど重縮合速度は大となることわかり、また前述の屈折点は 1% と 2% との間にできた。このように図 12 の曲線 I よりもさらに屈折点が低濃度側に移行しているが、これは次のごとく考えられる。すなわち図 13 と図 12 の曲線 1 との重縮合条件はほぼ同じであるが、前者は触媒を使用し、かつかくはん効果が大いという二つの好条件をそなえているためと考えられる。

以上要するに水量をへらしたり、触媒を添加したり、あるいはかくはん効果を大きくしたりすると、屈折点は低濃度側に移行することがわかった。

iii. ハギンス定数 前述のごとく重縮合速度を大きくするにはカセイソーダ濃度の高いほどよいことがわかったが、ここで重縮合時のカセイソーダ濃度と生成ポリマーのハギンス定数 k' との関係を求めた。その結果図 15 に示したように、図 13, 17 のポリマーは $k' \cong 0.5$ という正常値を示したが、図 12 の曲線 3 (無触媒) のポリマーの k' は、カセイソーダ濃度が 5 から 12% に増加するにつれて、0.3 から 0.95 に増大するという異常な結果を示した。この原因としては、ポリマーの分枝化³⁾ など一応考えられる。

iv. 分子量分布 図 16 は図 13 に示すごとき条件下で重縮合したポリマーについて、スペンサー法で求めた分子量分布である。カセイソーダ濃度の高い方が分布範囲はせまくなっている。

図 15 重縮合時カセイソーダ濃度とポリマーのハギンス定数

曲線 1: 図 12 の 3 曲線 3: 図 17
* 2: 図 13

7. 水量 今度は前項 6 と逆にカセイソーダ量を一定にして、水量をかえて濃度変化せしめた実験結果を図 17 に示す。

i. 重縮合速度 図 17 に示すごとく重縮合時使用するカセイソーダ量が一定であれば、乳化型領域の重縮合速度は水の量に関係なく一定値を与えている。これは分子の成長速度 dM/hr はカセイソーダ溶液の濃度と 2 液相の界面積、したがってカセイソーダ溶液の容積との積に比例するとすれば説明できる。

分子成長速度 $\propto [\text{NaOH 溶液濃度}][\text{NaOH 溶液容積}]$

図 16 重縮合時カセイソーダ濃度と分子量分布
試料は図 13 のポリマー

図 17 重縮合時の水使用量と分子量変化

吹 込		重 縮 合	
ビスフェノールA	2,000 g	NaOH	657 g
NaOH	1,110 g	TMBAC	2 g
H ₂ O	13.4 l	温 度	25°C
CH ₂ Cl ₂	8.58 l	かくはん翼	3 枚
温 度	25°C	CH ₃ OH	16~40 cc
		(水量により変化)	

ただし塩化メチレン量に比し水量が余り多すぎると前述のようにちょっとした違いで乳化型となったり、非乳化型となったりして重縮合速度に大差を生じ実験結果の再現性が大巾に低下する。

ii. ハギンス定数 図 17 の試料を用いてハギンス定数 k' を求めたところ、図 15 の曲線 3 に示すように水量をへらして濃度を高くすると k' は多少大きくなる。

iii. 分子量分布 図 18 にスペンサー法で求めた分布曲線を示す。図中の曲線の番号は図 17 の曲線番号と対応するものであり、重縮合時カセイソーダ濃度が 1 は

12.7%, 3 は 4.4% であっていずれも乳化型である。前項 6 の場合と同様濃度を高くした方が比較的分布範囲はせまい。図 18 の 3 と 4 とは全然同一条件で反応させたものであるが、水量多く再現性の悪い領域の実験であって、図 17 に示すごとくいわゆる乳化型と非乳化型とにわかれ、重縮合速度に大きな開きのでたものである。図 18 に示すように乳化型の方が分布がやや広がっている。

8. 重縮合温度 今までの実験は吹込、重縮合ともして 25°C で行ってきたが、ここで重縮合時の温度の

図 18 重縮合時水使用量とポリマーの分子量分布

図 17 の試料について行った。

図 19 重縮合温度と分子量変化

吹 込		重 縮 合	
ビスフェノールA	3,000 g	CHCl ₃	18 l
NaOH	1,530 g	温 度	25°C
H ₂ O	17.65 l	CH ₃ OH	35 cc
		TMBAC	1.5 g

図 20 重縮合温度と重縮合速度

影響を検討してみた。

i. 図 19 は重縮合時の分子量変化曲線である。いずれの場合も分子量が 10,000 から 27,000 になるまでの分子量の平均増加速度 $\Delta M/hr$ はほぼ一定であるから、この対数値と温度の逆数との関係をプロットすると図 20 のごとくになる。図 20 より見掛けの活性化エネルギーを計算すると約 5 kcal/mol という小さい値が得られた。この重縮合反応は界面反応が主であるとすれば、拡散が律速過程に相当寄与しても差支えないと思われるので、妥当な値と思われる。

ii. 分解にもとずく収率の低下は、この程度の温度、時間内では認められなかった。

図 21 重縮合温度とハギンス定数
図 19 の試料について

iii. ハギンス定数の変化は図 21 に示すごとくであり、温度を高くすると 0.5 からの偏位がやや大きくなる。

iv. 反応後洗浄時の両層の分離は、高温程重縮合の終了が完全なため良好であった。

9. 酸化防止剤 反応中溶液は強アルカリ性で空気にふれるのでフェノール類の酸化にもとずく着色が一応考えられたので、亜硫酸ナトリウム、ヒドロサルバイトなどをビスフェノール A に対し 1~5% 添加してみたところ若干の効果がみとめられた。

III. 結 語

1. 一価のアルコール類またはフェノール類を吹込時または重縮合時に加えることによってポリマーの分子量を任意に調節できることがわかり、また反応後の水洗などに際し二液の分離が非常によくなることがわかった。

2. 各種型式のかくはん機について検討したところ、重縮合におよぼすかくはん効果の大小は

ホモジナイザー ≧ ホームミキサー > 反転式 > 回転式

の順となった。かくはんの激しいほど重縮合速度、最高分子量は大となった。

3. ポリマー濃度の大きいほど重縮合速度は大きくなった。

4. 触媒としては TMBAC などがいちじるしい効果があることがわかった。すなわちビスフェノール A に対し 0.05% (重量) 程度加えることによって、重縮合速度はいちじるしく大となり、また反応後水洗時に二液層の分離は非常によくなり、精製は容易となった。

5. 分子の成長速度 $\propto [\text{NaOH 溶液濃度}][\text{NaOH 溶液容積}]$ であることがわかった。しかし水を多量に添加しすぎたり、カセイソーダをへらしすぎたりすると反応は非乳化型となり、重縮合速度は極端に小さくなった。

6. 温度が高い程重縮合速度は大となり、反応後の洗浄、精製は容易となった。また温度をあげても収率低下は、本実験条件下では認められなかった。また重縮合反応の見掛けの活性化エネルギーは約 5 kcal/mol であったから、界面における反応物質の拡散が律速過程に相当寄与しているものと思われる。

終りに懇篤なご助言を賜った東京工大資源化学研究所長森川清教授、本研究の発表を許可された会社当局、ならびにご助言をいただいた製造部次長北脇金治博士、研究課長小林黎人博士に厚く感謝致します。

文 献

- 1) M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.* **64** 2711 (1942)
- 2) 実験化学講座 7 界面化学 29 (丸善)
- 3) H. Schnell, *Angew. Chem.* **68** 635 (1956)