

氏 名	沢 本 光 男 さわ もと みつ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 616 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	STUDY ON THE PROPAGATING CARBOCATIONS IN CATIONIC POLYMERIZATION (カチオン重合における生長炭素カチオンに関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 東 村 敏 延 教 授 今 西 幸 男 教 授 伊 勢 典 夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ビニル化合物のカチオン重合において、不安定反応中間体である炭素カチオンの溶液中での性質と反応性を明らかにすると共に、カチオン重合開始剤としての超強酸の挙動を検討した結果をまとめたものであって、緒論および2編10章からなっている。

第1編は、一連のプロトン酸によるスチレン類のカチオン重合において、主として重合速度と生成ポリマーの分子量分布に基づいて、生長鎖の溶液中の解離状態について検討したものである。

第1章では、トリフルオロメタンスルホン酸などの超強酸を開始剤としてスチレンを重合すると、適当な条件では明確な二つのピークからなる分子量分布をもつポリマーが生成することを見出した。溶媒の極性の影響から、生長鎖には解離と非解離の2種類が存在し、両者が同時に独立に生長するため二峰性の分子量分布をもつポリマーを生成することを明らかにした。

第2章では、プロトン酸による重合では重合速度と生成ポリマーの分子量分布が重合系の誘電率および共通イオンの存在によって変化し、両者に明確な相関関係が存在することを見出した。そして、解離した生長鎖は遊離イオンおよび溶媒分離型イオン対であって、反応性が大きく、高分子量ポリマーを生成すること、移動反応の様式も非解離の生長鎖と異なることを明らかにした。

非解離の生長鎖の性質を検討するため、第3章では、トリフルオロ酢酸を開始剤とするスチレンの重合において、重合系の<sup>19</sup>F-nmr スペクトルを測定し、トリフルオロ酢酸のスチリルエステルは重合を開始しないことを確認した。これより非解離生長鎖は共有結合種(エステル)でなく、イオン対であることを結論した。

第4章では、種々のスチレン誘導体を超強酸により重合し、一般のスチレン誘導体の重合においても解離状態の異なる2種の生長鎖が存在することを明らかにした。また、スチレン誘導体の共重合から、2種の生長鎖はモノマーの選択性においても明確に異なることを見出した。

第5章では、スチレンのプロトン酸とハロゲン化金属による重合を比較した。二峰性の分子量分布をも

つポリマーはハロゲン化金属による重合では生成せず、独立に生長する生長鎖が共存するためには、生長炭素カチオンと強く相互作用する対イオンが存在することが必要なことを明らかにした。

第2編では、生長鎖（炭素カチオン）の反応性をストップフロー・ラピッドスキャン分光法を用いて検討した。第6章においては、p-メトキシスチレンのジクロロエタン中でのヨウ素およびハロゲン化金属による重合において、ストップフロー法を用いて生長炭素カチオンの吸収スペクトルを直接観測することに成功し、従来測定が困難であった生長鎖濃度の定量と生長反応速度定数 ( $k_p$ ) を決定する一般的な方法を確立した。

第7章では、前章と同様の測定を無極性溶媒中で行ない、分光学的に検出できる生長鎖に加えて、吸収スペクトルを示さない新たな生長鎖が存在することを初めて見出し、生長鎖の多様性を分光学的にも明らかにした。この分光学的に検出されない生長鎖は非ハロゲン化金属開始剤からのみ生成し、遊離イオンと明らかに異なる性質をもつことが示された。

第8章では、重合の初期過程をストップフロー法で追跡することにより、これまで測定されていなかった開始速度定数 ( $k_i$ ) と生長鎖の寿命を測定することに成功した。これより、 $k_p$  の値は開始剤の種類により大きく変化しないのに対し、 $k_i$  の値は開始剤の活性を直接反映するため開始剤の種類で大きく変化することを見出した。

第9章では、超強酸による p-メトキシスチレンの重合における  $k_p$  と  $k_i$  を測定した。超強酸ではハロゲン化金属に比して、生長鎖を極めて急速かつ効率よく生成することが著しい特徴であることを明確にした。

第10章では、ストップフロー法による  $k_p$  および  $k_i$  の測定を、生長炭素カチオンがより不安定なスチレンおよび p-メチルスチレンに拡張し、生長鎖の吸収スペクトルを観測することに成功した。これらモノマーの  $k_p$  と  $k_i$  の値から、生長炭素カチオン、モノマーおよび開始剤の反応性が定量的に比較された。

## 論文審査の結果の要旨

ビニル化合物のカチオン重合は、モノマーから生成した炭素カチオンを中間体（生長鎖）とする求電子付加反応の一つであり、高分子合成の重要な手段として工業的に利用されている例も多い。本研究は、カチオン重合において溶液中の生長炭素カチオンの構造と反応性を明らかにし、さらにそれを通して一般の不安定炭素カチオンの挙動を解明しようとしたものであって、得られた注目すべき成果は次のようにまとめられる。

1. 超強酸類を開始剤として一連のスチレン誘導体を重合すると、適当な条件では高分子量部と低分子量部からなる二峰性の分子量分布をもつポリマーが生成することが見出された。これらの結果より、カチオン重合では解離と非解離の2種類の生長鎖が独立に存在し、生長炭素カチオンと対イオンとの相互作用が強い場合には、二峰性の分子量分布をもつポリマーが生成することを明らかにした。

2. ポリマーの分子量分布におよぼす溶媒の極性および共通イオンの影響から、高分子量のポリマーを生成するのは反応性の大きい遊離イオンであることを明らかにした。また、トリフルオロ酢酸を開始剤と

する重合系の  $^{19}\text{F}$ -nmr スペクトルを測定し、低分子量のポリマーを生成するのは非解離の生長鎖であって、これは共有結合種でなくイオン対であることを示した。

3. ハロゲン化金属による重合では反応条件に無関係に二峰性の分子量分布をもつポリマーが生成しないことから、ハロゲン化金属から生じた対イオンと超強酸などのオキソ酸から生じた対イオンとでは、生長炭素カチオンとの相互作用の大きさに差のあることを明らかにした。

4. 種々のスチレン誘導体のカチオン重合において、ストップフロー法を用いることによって生長炭素カチオンの吸収スペクトルを測定することに成功し、これに基づいて従来求められていなかった生長反応速度定数 ( $k_p$ ) を決定する一般的な方法を確立した。ジクロロエタン溶媒中、 $30^\circ\text{C}$  での重合では、 $k_p$  の値はスチレンの置換基の種類で余り大きく変化せず、 $10^4 \sim 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  の範囲であった。

5. *p*-メトキシスチレンの無極性溶媒中の重合では、紫外吸収スペクトルで検出できない生長鎖が存在することを初めて見出し、生長鎖の多様性を分光学的に明らかにした。

6. スチレン誘導体の重合の初期過程をストップフロー法で追跡することにより、開始速度定数 ( $k_i$ ) と生長鎖の寿命を測定する方法を確立した。 $k_i$  の値は開始剤の種類で  $10^6$  倍も変化し、特に超強酸で大きいことが明らかとなった。

以上要するに本論文は、カチオン重合の生長鎖の性質と反応性について有益な知見を与えると共に、溶液中での不安定炭素カチオンの反応性を定量的に明らかにしたものであって、高分子合成の研究に大きな貢献をしている。従って、学術上はもとより工業上にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。