

氏名	辻康之 つじ やす し
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第709号
学位授与の日付	昭和56年3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	工学研究科石油化学専攻
学位論文題目	Anionic Polymerization of Phenylbutadienes- Microstructure and Characterization of Active Species (フェニルブタジエン類のアニオン重合-ポリマーのマイクロ構造と 重合活性種の特性)

論文調査委員 (主査) 教授 武上善信 教授 福井謙一 教授 鍵谷 勤

論文内容の要旨

本論文は1-フェニル-1,3-ブタジエン (1PB と略記) および2-フェニル-1,3-ブタジエン (2PB と略記) のアニオン重合物のマイクロ構造を ^1H -および ^{13}C -NMR を用いて検討し、ついでアニオン重合活性種の構造と反応性について研究し、さらにアニオン重合を用いる新しい型の重合物の合成を試みているものであって、緒論および3編8章からなっている。

緒論は共役ジエン系モノマーのアニオン重合物の構造と重合活性種に関する研究の概要を記し、本研究の目的を述べたものである。

第1編は ^1H -および ^{13}C -NMR を用いて1PB および2PB のアニオン重合物のマイクロ構造を明らかにしているものである。第1章では炭化水素溶媒中アルキルリチウムを開始剤とする1PB の重合物の構造はトランス-1,4ユニット50~60%、シス-1,4ユニット24~28%、3,4ユニット8~24%であり、テトラヒドロフラン (THF と略記) 中ナトリウムナフタリンまたはアルキルリチウムを開始剤とする1PB の重合物の場合はトランス-1,4ユニット78~84%、シス-1,4ユニット8~13%、3,4ユニット8~10%であることを示し、 ^{13}C -NMR のダイアッド連鎖分布はベルヌーイ統計に従うことを明らかにしている。

第2章は2PB の場合について重水素化モノマーの重合物のNMR データなどを参考にマイクロ構造を決定し、重合温度の影響が大きいことを認め、57℃での重合ではシス-1,4ユニット98%であるが、重合温度を下げると、1,2ユニットの含量が増し、-100℃での重合ではシス-1,4ユニット67%、1,2ユニット33%であること、 ^{13}C -NMR データからのダイアッド、トリアッドの連鎖分布は1次マルコフモデルによる計算結果とよく一致することを示している。

第2編は1PB および2PB の重合におけるリビングアニオン末端の構造を明らかにしたものである。第3章はオリゴ1PB のリビングアニオン末端およびそのモデル化合物の構造を研究し、1PB の重合の生長末端構造は4,1アニオンであること、末端構造部における電荷分布については、負電荷は α -炭素と

ベンゼン環に局在化し、 γ -炭素への非局在化は溶媒の種類にかかわらず小さいこと、重合においてモノマーは α -炭素を攻撃し、そのために THF 中であっても 1, 4 ユニットの生じることを明らかにし、ポリマー鎖中の 1, 4 ユニットの構造は末端構造の影響を受けること、THF 中では末端構造はトランス-4, 1 のみであること、炭化水素溶媒中ではトランス-4, 1 とシス-4, 1 がほぼ等モル存在することなどを結論している。

第 4 章は 2 PB のオリゴマーのリビングアニオン末端の構造およびそのモデルアニオンと考えられる 3-フェニル-1-ブテンのリチウム化物の構造を明らかにしたものである。生長末端構造は 1, 4 型であること、負電荷は π -アリル系およびベンゼン環に非局在化して分布していること、末端構造は E 体であることを示し、ブタジエンやイソプレンの場合には末端構造のイオン性が主鎖中で 1, 2 ユニットの主体とさせているが、2 PB の場合にはモノマーが γ 位を攻撃することはそのフェニル基の立体障害のために不可能となり、主鎖中で 1, 4 ユニットの主体となるようになったことを述べ、NMR 測定の温度を下げると α -炭素から、 γ -, β -炭素へ若干の電子密度の移動があり、このことが重合温度が低い場合の主鎖中の 1, 2 ユニットの増加させたことと関係していると結論している。

第 5 章は前章および前々章で扱ったフェニルアリルリチウムの 2, 3 の求電子試薬との反応性について検討したものである。メタノールとの反応（プロトン化）では α -位置での反応が最も起り易いこと、ヨウ化メチルとの反応では π -ベンジル型アニオンでは α -位置での反応が高い選択率で進むが、 π -アリル型アニオンではその選択性が低下すること、この原因は負電荷の分布の差にあると考えられること、トリメチルクロルシランまたはトリメチルクロルスズの場合は立体障害の影響が強 γ -位置での反応が起りにくいこと、アセトン、エチレンオキシドとの反応では、 π -ベンジル型アニオンでは α -位置、 π -アリル型アニオンで γ -位置での反応が進みやすいことなどを明らかにしている。

第 6 章では 1 PB のベンゼン環のパラおよびオルソ位置にメトキシ基を導入してベンゼン環の共鳴効果を変化させたときの結果を述べている。重合物は 3, 4 ユニットの含量が高く、環化反応を伴う場合が多く、生長末端の集合状態の影響があるものと推論している。

第 3 編ではアニオン重合を用いた新しい型の共重合物の合成を行っている。第 7 章は 1, 4-ポリ 1 PB および 1, 4-ポリ 2 PB の水素添加物がスチレン-エチレン交互共重合物相当の構造であることから、これらの構造を NMR により検討しているものである。THF 中での重合で得られた 1, 4-ポリ 1 PB と 1, 4-ポリ 2 PB との水素添加物はアタクチック、ベンゼン中での重合で得た 1, 4-ポリ 1 PB の水素添加物はヤキシジオタクチックであった。

第 8 章は 1 PB および 2 PB とブタジエンまたはスチレンとのアニオン開始剤によるブロック共重合について研究し、1 PB および 2 PB の THF 中での生長末端はスチレン、ブタジエンの重合活性が小さいが、逆にスチレンまたはブタジエンの生長末端の 1 PB または 2 PB に対する重合活性は大きく良い収率でブロック共重合体が得られ、トルエン溶媒中ではいずれのリビング末端についても重合活性が大きく、ブロック共重合体が好収率で得られることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

共役ジエンの重合物のマイクロ構造については多くの研究が行われているが、本論文はポリマーのマイクロ構造とポリマー末端の重合活性種の構造とを合せて取り扱うことにより重合反応過程をより明確にするとともに、重合生長末端の化学反応性を明らかにすることを目的としてフェニル置換ブタジエンのアニオン重合について系統的に研究したものであって、得られた成果を要約すると次のとおりである。

(1) 1-フェニル-1,3-ブタジエン (1PB) のアルキルリチウムを開始剤とする重合では、重合物の構造は溶媒の種類の影響を受けやすいこと、 ^{13}C -NMR から得たダイアド連鎖分布はベルヌーイ統計に従うことなどを明らかにした。

(2) 2-フェニル-1,3-ブタジエン (2PB) の重合の場合には重合温度の影響が大きく、重合物はス-1,4ユニットを主体とするものであるが、重合温度を低下させると1,2ユニットの含量が増加すること、 ^{13}C -NMR からのダイアド、トリアッドの連鎖分布は1次マルコフモデルによる計算結果によく合うことを明らかにした。

(3) 1PB の重合生長末端は4,1⁻アニオンであり、末端構造における電荷分布は α -炭素とベンゼン環に局在化し、重合に際してモノマーは α -炭素を攻撃して1,4ユニットを生じることを明らかにし、さらに末端構造に対する溶媒の効果を解明した。

(4) 2PB の重合生長末端は1,4⁻アニオンであること、末端構造で負電荷は π -アリル系およびベンゼン環に非局在化して分布していること、重合においてモノマーは α -炭素を攻撃して1,4ユニットを生じることを示し、重合温度と電子密度の関係について考察を加え、重合温度による2PBポリマーのマイクロ構造の変化を説明している。

(5) リビングアニオン末端と若干の求電子試薬との反応を行い、電子密度の影響および試薬の立体的影響を明らかにした。

(6) 1PB および 2PB のアニオン重合物の水素添加で得られたスチレン-エチレン交互共重合体相当の構造物につき NMR により構造解析を行い、若干の立体特異性の存在を明らかにすることができた。またアニオン重合を用いる 1PB または 2PB とスチレンあるいはブタジエンとのブロック共重合体の合成を行い、溶媒の選択、重合の順序の選択によって良い収率で目的物を得ることができることを明らかにしている。

これを要するに本論文は1-フェニルおよび2-フェニルブタジエンのアニオン重合について ^1H - および ^{13}C -NMR を用いてポリマーのマイクロ構造を明らかにするとともにポリマー構造と重合条件との関係を詳しく検討し、さらに重合生長末端の構造をモデル化合物を合用して解明し、末端構造における電子分布の状態によって重合反応挙動ならびにポリマーのマイクロ構造に差異を生じることを示し、アニオン重合を利用したブロックポリマーの生成条件をも明らかにしているものであって、ジエン系モノマーのアニオン重合に基礎的かつ系統的な新知見を加えており、学術上はもとより実際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。