

氏名 吉村利夫
 学位(専攻分野) 博士(工学)
 学位記番号 論工博第3467号
 学位授与の日付 平成11年9月24日
 学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当
 学位論文題目 Polymerization and Polymer Properties of Halogen-Containing Acetylenes
 (ハロゲン含有アセチレンの重合および生成ポリマーの性質)

論文調査委員 (主査) 教授 増田俊夫 教授 澤本光男 教授 中條善樹

論文内容の要旨

置換基を有するアセチレンは6族遷移金属であるモリブデン、タングステン触媒および5族遷移金属であるニオブ、タンタル触媒によって重合することが明らかになっている。しかし、従来は炭化水素モノマーが主に用いられ、ヘテロ原子を有するアセチレンとしてはケイ素を含有するもの以外は充分には検討されていなかった。また、以前にはアセチレン類のリビング重合は達成されていなかった。本論文では種々のハロゲンを含有する置換アセチレンの重合およびリビング重合について検討し、ハロゲンが重合挙動や生成ポリマーの性質にどのような影響を及ぼすかを明らかにしたものであり、緒論および3編7章から成っている。

緒論では、ハロゲンを含有するアセチレンの重合およびアセチレン類のリビング重合を検討する目的、意義などについて考察し、本研究の概要を述べている。

第1編は、塩素を含有する脂肪族アセチレンとして塩素原子がアセチレン炭素に直結した1-クロロ-1-アルキンに注目し、その重合挙動、生成ポリマーの特性、さらにはリビング重合についての検討結果をまとめたものである。

第1章では、1-クロロ-1-アルキンがアルキル鎖長にかかわらずモリブデン触媒によってほぼ定量的に重合する一方、生成ポリマーの特性はアルキル鎖長に依存することを明らかにした。生成ポリマーはいずれも有機溶媒に可溶で、対応する炭化水素ポリマーであるポリ(1-アルキン)やポリ(2-アルキン)よりも熱安定性に優れていた。

第2章では、 MoCl_5 、 $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 、および EtOH からなる3成分触媒が1-クロロ-1-アルキンのリビング重合触媒として有効であることを見出し、その重合挙動を明らかにした。即ち、生成ポリマーの数平均分子量は重合率に比例して増加し、その間分子量分布は狭く保たれていた。さらに、重合がほぼ終了した時点で新たにモノマーを添加すると数平均分子量は増大したが、活性種の一部失活のために分散比はやや増大した。これは、アセチレン類のリビング重合の最初の例である。

第3章では MoOCl_4 、 $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ および EtOH からなる3成分触媒による1-クロロ-1-アルキンのリビング重合を検討した。この触媒は対応する MoCl_5 触媒よりもリビング重合性に優れていた。即ち、モノマーを繰り返し添加しても活性種の失活なく重合は進行し、分子量分布は狭く保たれていた。アルキル鎖長の異なる1-クロロ-1-アルキンをを用い、アセチレン類では初めてブロック共重合体を合成した。さらに、リビング重合の反応機構についても考察を行った。

第2編は、芳香族置換アセチレンとして、ベンゼン環のオルト位をフッ素、塩素、臭素など立体効果および電子効果の異なる種々のハロゲンで置換したフェニルアセチレンの重合と生成ポリマーの特性について検討したものである。

第4章では、両方のオルト位がフッ素で置換されたフェニルアセチレンの重合について検討した。このモノマーはタングステン触媒によって高収率で重合した。さらにフェニル基の4位にブチル基を有するモノマーからは種々の溶媒に可溶な高重合体を得られることを明らかにした。

第5章では、オルト位の一方または両方が塩素や臭素で置換されたフェニルアセチレンについて検討した。いずれもタングステンまたはモリブデン触媒を用いることにより高収率でポリマーが得られ、生成ポリマーはポリ(フェニルアセチレン)よりも耐熱性に優れていた。

第3編はフッ素を含有する芳香族二置換アセチレンの重合について検討したものである。

第6章では、パーフルオロアルケニル基を有するジフェニルアセチレンの重合について検討した。このモノマーからはタンタル触媒によって高分子量ポリマーが得られた。生成ポリマーはフッ素系溶媒にのみ溶解し、ポリ(ジメチルシロキサン)に匹敵する高い酸素透過性、ポリ(テトラフルオロエチレン)に匹敵する高いはっ水はっ油性を示した。

第7章では1-(ペンタフルオロフェニル)-1-アルキンの重合について検討した。タンタル触媒によって不溶、不融のポリマーが得られ、対応する炭化水素ポリマーであるポリ(1-フェニル-1-アルキン)よりも耐熱性に優れていた。

論文審査の結果の要旨

本論文は種々のハロゲンを含有する置換アセチレンの重合およびリビング重合について検討し、ハロゲンが重合挙動や生成ポリマーの性質にどのような影響を及ぼすかについて検討した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 塩素を含有する脂肪族アセチレンである1-クロロ-1-アルキンがアルキル鎖長にかかわらずモリブデン触媒によってほぼ定量的に重合し、生成ポリマーが対応する炭化水素ポリマーよりも熱安定性に優れていることを明らかにした。

2. MoCl_5 (または MoOCl_4)、 $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 、および EtOH からなる3成分触媒が1-クロロ-1-アルキンのリビング重合触媒として有効であることを見出した。これはアセチレン類のリビング重合の最初の例である。この技術を利用してアセチレン類では初めてブロック共重合体の合成に成功した。

3. ベンゼン環のオルト位をフッ素、塩素、臭素など立体効果および電子効果の異なる種々のハロゲンで置換したフェニルアセチレンの重合を検討し、両方のオルト位がフッ素で置換されたフェニルアセチレンから高重合体を得られることを明らかにした。

4. 種々の芳香族二置換アセチレンの重合を検討した結果、パーフルオロアルケニル基を有するジフェニルアセチレンからタンタル触媒によって高重合体を得られることを明らかにした。生成ポリマーは高い酸素透過性と高いはっ水はっ油性を示した。

以上要するに本論文は、種々のハロゲンを含有するアセチレンから高重合体を得られることを明らかにし、さらに、アセチレン類では初めてリビング重合を達成したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成11年8月4日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。