

【241】

|         |   |
|---------|---|
| 氏名      | 川 端 成 彬<br>かわ ばた なり よし  |
| 学位の種類   | 工 学 博 士   |
| 学位記番号   | 工 博 第 88 号  |
| 学位授与の日付 | 昭 和 40 年 6 月 22 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 工 業 化 学 専 攻   |
| 学位論文題目  | <b>Reactivity of Vinyl Monomers in Polymerization Reactions</b><br>(重合反応におけるビニル単量体の反応性) |
| 論文調査委員  | (主 査)<br>教 授 古 川 淳 二 教 授 小 田 良 平 教 授 岡 村 誠 三  |

論 文 内 容 の 要 旨

ビニル化合物の重合反応性については実験的および理論的研究が多くあり学問の体系化も進んでいる。本研究はこの方面の知見をさらに加えるためモノマーの反応性についてとくに経験則と理論との関連を明らかにすることに重点を置き、また重合開始の素反応の解明に努めている。

論文は三篇より成っている。

第1篇はモノマーの共重合性に関するものである。共重合反応によってモノマーのラジカル反応性を知ることができるが、経験的には Price-Alfrey によって提案されたいわゆる Q-e 法がある。ここに Q はモノマーの共鳴安定性に関する尺度とされ、e はモノマーの極性の尺度とされている。一方量子化学的には局在化エネルギーやラジカルとモノマーとの反応遷移状態における共役安定化エネルギーより反応性を評価する方法がある。後者が理論的にも実際的にも正しいことが明らかになっているが、ラジカル反応では反応性をモノマーやラジカル固有の値として簡単に表現することが難しく、実用的には依然として Q-e 法が用いられているのが現実である。著者はラジカルおよびモノマーのいずれかに置換基のある場合、遷移状態の共役安定化エネルギーを摂動法で計算し、ラジカルおよび置換基の固有の反応性と見なし、これをラジカルおよびモノマーの Q 値と比較して、計算値と Q 値との平行性を見出した。また、ラジカルおよびモノマーの両者に同時に置換基のあるときの遷移状態における共役安定化エネルギーよりそれぞれに単独に置換基のある場合の値を差引いて、その過剰の安定化エネルギーを両置換基の相互作用の寄与と見なし、これを e-値からの値と比較して両者の平行関係を見出した。また類似  $\pi$  電子骨核をもつモノマーではこの相互作用は従来の経験則と同様にモノマーやラジカル特有の e-値に分割できることを証明した。かくして従来単なる経験則であった Q-e 法と量子化学的計算値との対応関係を明らかにし、理論的に Q, e 値を計算できることをのべている。また従来の Q-e 法の基準点として用いられるスチレンの  $e = -0.8$  はむしろ  $e = 0$  とする方が理論値と対応する場合すぐれていると考え多くのモノマーの修正 Q, e 値を新たに制定した。修正値ではメチルラジカルの親和力などの重合以外のラジカル反応性との平行関係も改善

されることを指摘している。

第2篇はビニルエステル的一种であるビニルシュウ酸エチルの合成と共重合性の研究であって、このQ, e 値をそれぞれ 0.1 および -0.3 と定め量子化学的計算値と比較している。また有機金属触媒による重合も試みている。

第3篇はアクリルエステルの重合におけるブチルリチウムの作用機構を解明したものである。元来、この種の重合では重合の生長反応や停止反応については詳細な研究が多いが開始段階でブチルリチウムがどのように作用してゆくかについてはほとんど研究がない。著者は開始反応で生ずるモノマーとブチルリチウムの反応生成物を有機化学的に研究している。すなわちモノマーにアセトン混在させてブチルリチウムに対する競争反応を調べている。その結果、重合反応の如きブチルリチウムの希薄、低温の条件では一般の有機合成の如き単なる付加反応の他にモノマーの水素との置換反応がかなり起ること、また付加にはビニル付加とエステル付加の両方のあることを実測している。すなわちヘキサン中ではメチルメタクリレートではブチルリチウムの50%は置換に費やされ、残りがモノマーへ付加してその一部が重合を引越し、メチルアクリレートではその割合は30%対70%となること、ブチルリチウムを多く用いると置換反応が減少することを認めている。またテトラヒドロフランを溶媒とするとブチルリチウムの効率はメチルメタクリレートでは減少、メチルアクリレートでは増加し、溶剤により両モノマーの開始反応の反応性が逆転するのとべている。またアクリロニトリルおよびメタクリロニトリルについても同様の研究を行ない、ヘキサン中では効率は前者が40%、後者が90%であるが、テトラヒドロフランではそれぞれ0%および10%位であることを認めた。なおブチルリチウムのモノマーに対する付加には1.4付加とカルボニル付加(またはニトリル付加)の両方があり重合は前者によりおこることを低重合体の末端基構造より推定している。

### 論文審査の結果の要旨

本研究はビニルモノマーの生長反応の反応性およびブチルリチウムによる重合の開始機構を解明したものである。すなわちモノマーの生長反応の反応性を示す経験的尺度であるQ(共鳴安定性尺度)とe(極性尺度)を量子化学的計算値と対応させることを試みた。これにより表現の簡潔な古典的なQ-e法に量子化学的な意義をもたせることに成功した。新しい方法によると従来極性による相互作用と見なされていたe値の寄与は遷移状態におけるモノマー置換基の相互作用による共役安定化への寄与と考えることができた。またQ-e法におけるeの基準値を改め新しいQ-e値群に改訂し、これによりメチルラジカルの親和性などの他のラジカル反応性との関連性を改良した。また、これに関連しビニルシュウ酸エステルの合成と重合を行ないその反応性を定めている。最後にブチルリチウムによるアクリルエステルのイオン重合において開始反応におけるブチルリチウムの役割を研究している。すなわちモノマーの他にアセトンを混在させてブチルリチウムとの競争反応を起させその生成物を調べて、開始反応を有機化学的に調べたところ、モノマーへの付加反応の他にモノマーの水素との置換反応が付加反応と同程度におこること、また付加反応の中重合を引起すのはカルボニル付加ではなく、1.4付加であることを低重合体の末端基の構造より推定している。この開始反応はアクリルエステル、メタアクリルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのモノマーの種類やヘキサン、テトラヒドロフランの溶剤の種類や触媒の濃度によ

て副反応の割合が大きく変ることを明らかにした。

これを要するに重合反応におけるビニルモノマーの反応性に関し特に重要と考えられる生長反応におけるモノマーの反応性や開始反応におけるアルキルリチウムの反応について理論的・実験的に有用な知見を与えたもので、学術上工業上貢献するところがすくなくない。よってこの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。