

【229】

| | |
|---------|---|
| 氏名 | 伊 津 政 壽 い づ まさ つぐ |
| 学位の種類 | 工 学 博 士 |
| 学位記番号 | 工 博 第 132 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 42 年 11 月 24 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 燃 料 化 学 専 攻 |
| 学位論文題目 | A KINETIC STUDY OF SOLID STATE POLYMERIZATION (固相重合反応の速度論的研究) |
| 論文調査委員 | (主 査) 教 授 福 井 謙 一 教 授 新 宮 春 男 教 授 多 羅 間 公 雄 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、固相重合反応について速度論的に研究した結果をまとめたもので、3編8章からなっている。

第1編は、3,3-ビス(クロルメチル)オキセタンのコバルト60を線源とする放射線固相重合反応を速度論的に研究したものである。

まず、第1章において、本重合反応と放射線分解反応との関連について研究し、放射線照射により水素、一酸化炭素および二酸化炭素が副生すること、ならびにポリマー生成のG値はこれらの副生成物のそれと同程度であることを明らかにしている。また、注意深く精製したモノマーを用いると重合速度が増大し、それと同時に従来の研究にみられた収率の飽和現象が観測されなくなると述べている。

第2章では、本重合反応の特徴の一つである収率の飽和現象の原因を、モノマーに含まれる微量不純物との関連において研究している。その結果固体内に溶解している気体を除くと飽和現象がみられないが、この操作を行わない場合には飽和現象が認められること、およびモノマー中に1,3-ジクロルアセトンを含むことを確かめている。また、精製モノマーに、この物質あるいは水を微量添加するとふたたび飽和現象が出現することをみだし、本重合反応における収率の飽和現象が、これらの不純物の存在ときわめて密接に関係するものであることを明らかにしている。

さらに第3章においては、本重合反応に及ぼす各種化合物添加の影響を調べている。酸化バリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、金属ナトリウムなどの塩基性化合物を添加すると、重合の速度が増大し、不純なモノマーを用いた場合にも収率の飽和現象が観測されないこと、二酸化炭素の発生がみられないことなどの事実をみいだしている。また、これらの添加物を用いた場合には、従来微結晶状モノマーを原料とする重合において得られなかったような高い重合度のポリマーが得られること、および高収率で得られたポリマーほどその重合度も大きいことなどの興味ある結果を得ている。さらに著者は、速度論的研究を行なうことによってこれらの添加物の効果は、停止反応を抑制する作用にもとづくものであると

推論している。

第4章においては、本重合反応を構成している素反応の速度を定量的に明らかにするための研究を行っている。すなわちまず、生成ポリマーの極限粘度と数平均分子量との関係式を実験的に求め、その関係を利用して重合の進行に伴う収率および生成ポリマーの数平均重合度の変化を測定し、反応の進行に伴って数平均重合度が減少することを認めている。つぎに、この特徴的な現象の内容を明らかにするために、ポリマーの放射線解重合反応について研究し、その結果ポリマーの数平均重合度は照射時間とともに減少することを確認している。また、本重合反応の速度およびポリマーの数平均重合度が、重合温度およびモノマーの結晶化温度によって著しく異なることをみだしている。すなわち $-78\sim+20^{\circ}\text{C}$ の範囲における反応温度の影響に関して詳細な研究を行なった結果、生成ポリマー鎖数は照射温度が低いほど多いが -10°C 以下になると急激に減少することを認め、この温度以上では見かけの活性化エネルギーが -15 kcal/mole となるが、これは開始反応速度の負温度効果にもとづくとしている。また結晶化温度が低下するにつれて生成ポリマーの収率および重合度が減少することを認めている。著者は、これら一連の事実を定量的に説明し得る素反応の性質について考察するとともに、本固相重合反応の重合特性を支配する因子としての停止反応の重要性を指摘している。

第2編は、固相におけるマレイミドの放射線重合およびラジカル重合の反応を速度論的に研究した結果について記述したものである。すなわち著者は、固体状のマレイミドが放射線あるいはラジカル開始剤によって重合する事実を発見し、その速度論的特質を詳しく研究している。まず第1章において、放射線照射によって生成したポリマーの構造と物性を調べている。すなわちこのポリマーは、ジメチルホルムアミドに可溶であり、 400°C で熱分解する非晶性のポリマーであることを明らかにし、ついでこの重合がベンゾキノンによって禁止される事実から、本反応がラジカル機構に従うものと推論し、さらに被照射モノマーの電子スピン共鳴吸収スペクトルを調べてラジカルの存在を確認している。なお、液相重合と固相重合との相違を速度論的に検討し、液相重合の速度はモノマー濃度と線量率との積に、固相重合のそれはモノマー濃度の零次および線量率の1次に、それぞれ比例することを明らかにしている。

第2章においては、放射線重合の機構の解明に関連して、ラジカル開始剤による固相重合反応について研究している。著者は、固体状のモノマーがアゾビスイソブチロニトリルによって重合することをみだし、その重合反応の性質を調べるにあたって固体状の開始剤と固体状モノマーとを別の容器に収め、両者を連通管で結ぶという新しい実験方法を採用し、その重合特性をしらべている。すなわち、本重合の速度はモノマーの結晶化状態によらないこと、および重合の途中で連通管を閉じると重合はそれ以上進まないことなどの事実を明らかにしている。さらに、ポリマー収量が開始剂量に無関係であること、および分解しつつある開始剤からラジカルは検出されないことから、本固相重合は気化したラジカル開始剤の分解によって開始されると推定している。さらに、固相および液相重合の収率および数平均重合度ならびに開始剤分解率の経時変化を詳細に調べ、これらを定量的に再現する重合機構を提出している。また、重合反応の電子スピン共鳴吸収を調べ、重合の生長鎖ラジカルとは異なるラジカルの存在を認め、これは重合反応における破壊的連鎖移動によって生成したものであろうと推論している。

第3編は、前2編の速度論的研究に関連して、重合反応の速度解析法を一般に論じたものであって、重

合収率およびポリマーの数平均重合度の経時変化の実測値から重合反応を構成する各素反応の速度を定量的に評価する一般的方法について述べたものである。

第1章においては、まず重合反応を速度論的特徴にもとづいて分類している。すなわち、開始反応と生長反応との相対速度差によって、注目する生長期間内に開始と生長とがともに起こっている緩慢開始型重合と、もはや開始反応は起こっていない迅速開始型重合とに分類し、つぎに、活性生長鎖の数が反応時間とともに変化する非定常重合と、反応時間に無関係に一定である定常重合とに分け、さらに、ポリマーの数平均重合度が反応の進行に伴って変化する逐次重合と、これが変化しない連鎖重合とに分類している。著者は、これらの組合せによる $2^3=8$ 種の重合反応の型について、活性生長鎖および重合収率の経時変化ならびにポリマーの数平均重合度と収率との関係におけるそれぞれの特徴を提示し、さらに、それぞれの重合型式に属する反応として、ラジカル開始剤、放射線、カチオン触媒あるいはアニオン触媒による各種重合反応の実例を挙げている。

著者はある一つの重合反応が、上述した各重合型式のいずれに該当するかは、重合反応を組み立てている素反応速度の相対的な大きさによって決まるとし、第2章において、これらの素反応速度の値をそれぞれ定量的に評価する方法を明らかにしている。すなわち、まず、各素反応速度の相対的な大きさと重合速度およびポリマーの数平均重合度との関係性を誘導し、つぎに重合収率と数平均重合度の経時変化についての実測値を用い図式微分法および図式積分法を用いてうえの関係式に代入すべき諸数値を求める方法を示すことによって、各素反応の速度を定量的に評価する一般的方法を提出している。著者は、この速度解析法が、単に固有重合反応の解析に役立つのみでなく、方式を異にする各種の重合反応の解析にも適用し得る一般的方法であることを実例をもって明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

固相における重合は、反応原料物質および反応生成物の移動が制限された特殊な環境における複雑な化学反応であり、その研究は、重合反応の機構解明という基礎的意義をもつのみでなく、反応工学的見地からも実際の意義をもつものである。著者は、この問題を主として反応速度論の立場から研究している。すなわち、環状モノマーのイオンの開環重合およびラジカルのビニル重合を題材に選んでその固相重合につき実験を行ない、その結果を解釈するため独自の解析方法を提案し、機構の解明に利用して顕著な成功を収めている。

著者が環状モノマーとして選んだのは、3, 3-ビス(クロルメチル)オキセタンとマレイミドの2種であって、まず、3, 3-ビス(クロルメチル)オキセタンの放射線固相重合が、モノマー中に存在する微量物質によって著しく抑制される事実をみだし、その微量成分の本体を明らかにしている。未精製のモノマーを原料とした場合、あるいは精製したモノマーに問題の物質を添加した原料を用いた場合には重合の収率が一定の低い値を超えない、いわゆる飽和現象を示すのにたいして、注意深く精製したモノマーを用いた場合には飽和現象が消失することを明らかにしているが、これは本重合反応における収率の飽和現象が、この種の固相重合に本質的に伴われる現象ではなく、モノマー中に含まれる微量の不純物に起因するものであることを確かめたものといえる。さらにこのような抑制物質の存在下においても、一連

の塩基性無機化合物を添加することにより、飽和現象は観測されず、しかも反応速度が顕著に増大することを発見しているが、これは未精製のモノマーを用いて高重合度のポリマーを合成する実際的方法を確立したものと述べている。さらに、本反応において開始反応の活性化エネルギーが負値を示すこと、重合の進行に伴って数平均重合度が減少すること、およびモノマーの結晶化条件によって重合特性が変化することなどの諸事実を、各素反応の性質と速度とから定量的に解釈することに成功している。

著者は、うえの開環重合と対比されるものとして、ラジカル固相重合に注目し、マレイミドが開始剤あるいは放射線によってラジカル的に重合する事実を発見し、独自の反応容器による実験方法を用いて素反応の速度を規制することにより、この反応では活性生長鎖の寿命が短いことを明らかにし、反応系に存在の認められるラジカルは破壊的連鎖移動によって生成したものであろうと解釈している。

固相重合に関するこれらの研究においては、いわゆる定常状態法を用いる従来の解析法では解釈し得ない非定常重合の例が多くみられるが、著者はこのような場合にも適用しうるもっとも一般的な解析方法を案出した。すなわち、重合速度およびポリマーの数平均重合度の経時変化にもとづいて重合反応の速度論的分類を行なってそれぞれの特徴を明らかにし、とくに非定常重合反応の測定値を解析して各素反応速度を定量的に評価する図式解析法を提案した。著者はこの分類および図的解析法を固相重合にかんする自己の研究結果の解釈に役立てたほか、他の研究者による各種の重合反応の研究結果にも応用し、この方法が重合特性を明らかにする一般的な方法となりうることを確かめている。

以上述べたように、この論文は、3, 3-ビス(クロルメチル)オキサタンおよびマレイミドの放射線あるいはラジカル開始剤による固相重合反応を研究の題材とし、重合反応機構の究明に寄与する多くの新しい事実を発見するとともに、重合反応を組み立てている各素反応の速度を評価する一般的な方法を提案したものであって、学術上ならびに工業上貢献するところが多いと考えられる。

よって本論文は工学博士の学位論文としての価値を有するものと認める。