

【173】

氏名	溝手敦信 みぞてあつのぶ
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第141号
学位授与の日付	昭和43年9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	工学研究科繊維化学専攻
学位論文題目	α , β -二置換オレフィン類のカチオン重合性に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 岡村誠三 教授 堀尾正雄 教授 古川淳二

論文内容の要旨

本論文は「 α , β 二置換オレフィン類のカチオン重合性に関する研究」と題し5編12章より成っている。ビニル化合物の重合反応に関する研究は今日まで詳細に行なわれており多くの研究結果が集積されている。ところが α , β 二置換オレフィン類の重合反応に関する研究はビニル化合物に比べて極めて少ない。その重合活性が一般に低く単独重合においては高重合度のポリマーを生成しないものと従来から考えられており、工業的にも興味の少ないものとされていた。広く採用されているラジカル重合によっては α , β 二置換オレフィンが高重合度のポリマーを与える例は殆んど知られていない。

他方カオチン重合によれば容易にポリマーを生成する α , β 二置換オレフィンも知られており、たとえばインデン・クマロン樹脂は今日でも安価な樹脂として工業的にも利用されている。ところがそれらも純粋な状態でのカチオン重合の研究はなくまた従来の研究はいずれも極めて定性的なものであった。

このような背景のもとに著者は α , β 二置換オレフィンのカチオン重合における重合反応性の系統的な研究に着手した。ここで重合反応性を規定する因子を解明することは反応機構を知るという学術の見地からも、また新しいポリマーを合成するという工業的な見地からも興味ある問題であると考えられる。

本論文では α , β 二置換オレフィンとして、1) 直鎖状 α , β 二置換オレフィン 2) 環状オレフィンを研究の対象モノマーとして次の五つの問題点 i) β 置換基の立体障害の大きさ、ii) β 置換基の電子論的効果、iii) 幾何異性体の反応性の差異、iv) 幾何異性体の立体規則性重合および、v) 環状オレフィンモノマーの反応性と立体障害、を明らかにすることを目的として研究が進められた。第1編ではこのような研究の目的と研究内容の概要とが緒言としてまとめられてある。

第2編では β 置換スチレン誘導体のカチオン重合性におよぼす β 置換基の効果を立体障害の効果と電子論的な効果とに分離して検討することを試みている。

第1章では β -メチルスチレン類のカチオン重合における β 位メチル基の立体障害の大きさを定量的に評価することを試み、カチオン重合においても β 位置換基の立体障害はスチレン誘導体の場合には相当に

大きいことがわかった。

第2章では β -メチルスチレン類のうちでもモノマー反応性の大きいp-メトキシ- β -メチルスチレン(アネトール)について、その単独重合速度ならびに生成ポリマーの重合度におよぼす重合条件の影響を検討した。 β 位メチル基の立体障害を反映してその単独重合速度ならびに重合度はスチレンの場合より小さいことが定量的に明らかとなった。

第3章では種々の β 置換基(塩素, メチル, メトキシ)をもつ β 置換スチレンを合成し、これらのモノマーとスチレンとの共重合から β 置換基の電子論的な効果がモノマーの反応性におよぼす影響を検討し、これらの置換基がいずれも反応性を低下させることを実験的に明らかにした。

第4章では前章で検討した β -メトキシスチレンの重合挙動が β 置換スチレンとしては特異的であったので、種々のアルコキシ(メトキシ, エトキシ, n-プロポキシ, n-ブトキシ)スチレンを合成し、重合挙動を検討することにより、これがビニルエーテル型モノマーであることを明らかにした。すなわち β 置換基の種類によって重合におけるモノマーの頭尾関係が反転するという興味ある結果を示した。

第5章では種々の β 置換スチレン誘導体のモノマー反応性を解釈するために分子軌道法により種々の反応性指数を求め β 置換基のモノマー反応性におよぼす効果を検討した。これらの理論的な計算結果は上記実験結果とよく一致しており主として β 置換基のモノマー反応性におよぼす電子論的な効果を明確にすることが出来た。

つぎに第3編では α , β 二置換オレフィンのシス, トランス異性体の反応性を取扱っている。ラジカル共重合においてはマイレン酸エステルとフマル酸エステルなどのいくつかの幾何異性体の反応性の差異が共重合から議論されている。しかしカチオン重合ではこの問題の実験例はきわめて少い。

まず第6章では β -メチルスチレンおよびp-メトキシ- β -メチルスチレン(アネトール)の幾何異性体の反応性の差異を、異性体間およびスチレンとの共重合によって検討している。

スチレンとの共重合では β -メチルスチレンの場合トランス異性体の方が、アネトールの場合シス異性体の方がそれぞれ対応する異性体より反応性が大であることが明らかとなった。

第7章ではプロペニル n-ブチルエーテルの幾何異性体の反応性の差異を検討している。すなわちプロペニルエーテルの場合にはシス異性体の反応性がトランス異性体より大であることが明らかとなった。またスチレン誘導体の場合と異なりプロペニルエーテルでは β メチル基による立体障害は認められず対応するビニル化合物である n-ブチルビニルエーテルよりもモノマー反応性は大であることが明らかとなったわけである。

第8章ではプロペニル n-ブチルエーテルの幾何異性体の立体規則性重合を均一系触媒と不均一系触媒とで行なっている。均一系触媒によってはトランス異性体からのみ、また不均一系触媒によってはシス異性体からのみ結晶性ポリマーが生成するという特徴的な実験結果を得ている。

第4編では環状オレフィン類のカチオン重合性を規定する因子を検討するために、インデン, ベンゾフランおよび1, 2-ジヒドロナフタリンのカチオン重合に関する実験結果をまとめている。ここでは基底状態のモノマーの性質と重合結果を比較することにより重合反応性を規定する因子についても種々考察が行なわれている。

第9章ではインデンの、第10章ではベンゾフランのそれぞれ重合について、第11章ではインデン、ベンゾフランおよびスチレンのうちの二者の共重合について実験結果が記述されている。

第12章で、1, 2-ジヒドロナフタリンのカチオン重合についての実験結果を加えて、要するに環の歪、環の共鳴安定化および環状オレフィンの重合における付加の遷移状態での立体障害などの見地から、これらの環状オレフィンの重合反応性を規定する因子を明確にしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は α , β 二置換オレフィン類のカチオン重合性に関する研究と題し5編、12章より成りこの論文で明らかにすることのできた事項は主として次のようである。

1. 立体障害について

β メチルスチレン類のカチオン重合において生長末端の β 炭素上の置換基であるメチル基と攻撃モノマー中の β メチル基との間の立体障害の大きさは、対応するスチレン類の生長速度を1/10~1/20に低下させる程度のものであることが明らかとなった。

一方、スチレンの生長末端に β -メチルスチレンモノマーが付加する場合、あるいは反対に β -メチルスチレンの生長末端にスチレンモノマーが付加する場合、立体障害は殆んど認めることができなかった。

同様な立体障害は1, 2-ジヒドロナフタリンのカチオン重合においても認められた。インデン、ベンゾフランの場合、このような生長反応における立体障害は存在しないことが明らかとなった。

またプロペニル n -ブチルエーテルの場合にはそのような立体障害は存在しないことが示された。なお、実際の重合反応では β -フェニルビニルアルキルエーテルとして挙動するところの β -アルコキシスチレン類のカチオン重合ではフェニル基間の立体障害のために対応するビニルエーテルの生長速度を約1/10程度に低下させることがわかった。これは β -メチルスチレンの β メチル基による立体障害の大きさと同程度または若干小さい程度のものであり、メチル基よりはるかにかさ高いフェニル基の立体障害としては予想よりも著しく小さいものであった。

2. 置換基の電子論的效果について

スチレンの共重合により、 β -クロルスチレン、 β -メチルスチレンおよび β -メトキシスチレンのモノマー反応性を β 置換基の効果と関連させ評価することを試み、 α , β 二置換オレフィン類の重合反応性が β 置換基の立体障害のみならず電子論的な効果によっても著しく影響されることが明らかになった。

また、種々の β -アルコキシスチレン類を種々の重合条件下で重合し、その重合挙動をしらべた結果 β -アルコキシスチレンがビニル・エーテル型モノマーであることを確認した。このように β 置換基の性質によりモノマーの頭尾関係がスチレン型からビニルエーテル型へ転換する場合もあることを具体的に示すことができた。次にスチレン誘導体とビニルエーテル誘導体とで β 位メチル基の効果が著しく異なることが明らかとなった。すなわちメチル基をスチレン類の β 位に導入するとモノマーの反応性はもとのスチレン類より若干低くなる。他方ビニルエーテルの β 位にメチル基を導入するとモノマー反応性はもとのビニルエーテルより大きくなることを確かめ得た。

3. 幾何異性体の反応性の差異について

α , β 二置換オレフィン類にはトランス異性体, シス異性体の幾何異性体が存在する。 β -メチルスチレンの場合, 生長末端に対するモノマー反応性はトランス異性体の方がシス異性体より大であった。アネトールの場合, β -メチルスチレンの場合とは反対に生長末端に対するモノマー反応性はシス異性体の方がトランス異性体より大であった。 β -メチルスチレン誘導体のオレフィン部分の反応性はシス異性体の方がトランス異性体より大である。カチオン共重合において β -メチルスチレンのトランス異性体のモノマー反応性がシス異性体より大となったのはシス- β -メチルスチレンの分子内の立体障害によるものと推定される。

また, プロペニル n -ブチルエーテルの場合でもシス異性体の反応性がトランス異性体よりも反応性が大きい結果となった。プロペニルエーテルのシス異性体はエンタルピー的にトランス異性体より不安定であるためと思われる。

4. 幾何異性体の立体特異性重合について

プロペニル n -ブチルエーテルのトランスおよびシス異性体を均一系触媒である三フッ化ホウ素エーテルおよびアルミニウムモノエチルクロライド, 不均一系触媒である硫酸アルミニウム・硫酸触媒を用いて重合させて生成するポリマーの立体規則性を検討し, 均一系触媒によれば Natta の報告にみられるようにトランス異性体からは結晶性ポリマーが生成するが, シス異性体からは無定形ポリマーが得られるのみであることを確かめた。ところが不均一系触媒ではシス異性体から高度の結晶性ポリマーを生成することが始めて明らかになった。

このようにして得られたトランス異性体からの結晶性ポリマーの X線図とシス異性体からの結晶性ポリマーの X線図は明らかに異なっており, 別のポリマー構造の結晶性ポリマーが得られることを示した。

5. 環状オレフィンのカチオン重合性について

ここでは, 直鎖状 α , β 二置換オレフィンに対し環状オレフィンのカチオン重合性を規定する諸因子を明らかにすることを目的として研究された。環状オレフィンのカチオン重合性はモノマー反応性としては環の歪の大きさ, あるいは環の共鳴安定化によるオレフィン性の低下により規定される。重合反応性はオレフィン部分の陽性試薬に対する反応性の他に, 直鎖状の α , β 二置換オレフィンの場合と同様生長末端と攻撃モノマーとの間の置換基の立体障害が重要な因子となることを明らかにした。このような立体障害は平面構造をとる 5員環環状オレフィンであるインデン, ベンゾフランには認められない。6員環環状オレフィンである 1, 2-ジヒドロナフタリンでは生長末端が β -メチルスチレン生長末端と同様な立体的な構造をとるため立体障害があらわれることを示した。ベンゾフランは骨格的にはインデンと同じ構造をとっているが, 環がフラン環を形成しているためオレフィン部分の反応性が著しく低下していることを示した。

これを要するに本論文は α , β 二置換オレフィン類の重合反応性を規定する基本的な因子を従来より一層明確に示したものであって, このようにしてカチオン重合によってのみ得ることのできるポリアルキリデン単位を主鎖にもつ新しい高分子化合物の合成の可能性を示し, そのカチオン重合における重合反応性

を規定する因子を解明したことは学術上もまた工業的にも貢献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。