

氏名	塩田哲也 しお た てつ や
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第262号
学位授与の日付	昭和44年3月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	β -プロピオラク톤のイオングラフト重合に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 岡村誠三 教授 堀尾正雄 教授 小野木重治

論文内容の要旨

本論文は従来ほとんど研究のなかったイオン反応機構によるグラフト重合について、 β -プロピオラク톤をモノマーとして使用して広範囲かつ詳細に研究を行なった結果をまとめたものである。

第1編では高分子化合物の改質の一手段としてグラフト重合が工業的にも重要であることを述べ、従来の研究ではすべてラジカル反応機構のみによって行なわれていたために、ラジカル重合はしないがイオン重合をするモノマーではグラフト重合せしめる手段がなかった事情を説明して、本研究の必要性を明らかにしている。またグラフト・ポリマーは低分子化合物に比べて分別や分離が容易であるために生成物の組成分析から反応機構を吟味する上に一つの新しい手段を提供する可能性があり、ラジカルグラフト反応、カチオン・グラフト反応およびアニオン・グラフト反応の区別は重合機構の解析手段とも成り得る事を述べ、本研究が学術上も重要な意義を持ち得る事を明らかにしている。

第2編はグラフト重合の予備的研究としてクロール・スルホン化およびスチレンなどによるグラフト重合を高エネルギー放射線を利用して調べた結果をまとめている。

まず第1章ではポリエスチレン、ポリプロピレンおよびポリスチレンを空気中で γ -線照射して活性ラジカルを作り、これを塩素の四塩化炭素溶液に浸漬して塩素化を行なうことを試み、ポリプロピレンの場合に反応は極めて容易に進行することを確認した。

また同様の方法で二酸化いおうと塩素の四塩化炭素溶液によって効率よくクロール・スルホン化することを知った。またスチレンと二酸化いおうの混合系からスチレンポリスルホンのグラフト・ポリマーが得られる条件を求めている。

第2章ではポリエスチレンおよびポリプロピレンへのスチレンの放射線グラフト重合について主として各種の有機溶剤の効果について調べている。この場合アルコール類は著しい促進効果をもっていることを確認した。

第3編では普通の触媒すなわち低分子状触媒による β -プロピオラク톤のイオン重合を次編の高分子

状触媒によるイオン・グラフト重合と比較するために詳細に行なった結果がまとめられている。

第1章では従来から重合実験結果の再現性に乏しいと考えられていた β -プロピオラクトンについて、その精製法と熱重合について調べ、塩化カルシウムによる脱水蒸留が最も効率が良いことを知った。

この方法によると水分含有率は10ppm以上となり、またアクリル酸などの不純物も少なくなるので熱重合が比較的小さいことになる。またアニオン重合によれば連鎖移動も少なく、比較的高重合度のポリマーが得られることを確かめ、本研究においてはすべてこの精製法によって得られたモノマーを使用している。

次に第2章ではカルボン酸ナトリウムによる β -プロピオラクトンの重合について吟味した。これは後にカルボン酸ナトリウムを幹ポリマーにもつ高分子状触媒を用いた β -プロピオラクトンのイオン・グラフト重合を行なうための予備実験である。すなわちモノマーを十分に精製することによってカルボン酸塩を触媒とする塊状重合でも従来の実験報告と異なり、かなりの高重合度のポリマーが得られ、またポリマーの赤外線吸収スペクトルも従来いわれていたI型でなくII型を示すことが明らかとなった。またトルエン中での重合では特に連鎖移動がおこり難いため高重合度のポリマーが得られ、この結果は高分子触媒の結果とよく対応していることを知った。

第3章は酢酸、p-トルエンスルホン酸およびそれらの塩による β -プロピオラクトンの重合を比較した研究結果である。求核性の異なるアニオンと求電子性の異なるカチオンの組み合わせよりなる4種のイオン対触媒として酢酸ナトリウム、酢酸、p-トルエンスルホン酸ナトリウムおよびp-トルエンスルホン酸をアニオン重合型、中間型およびカチオン重合型の触媒として選んだ。

β -プロピオラクトンに対する重合活性は見かけ上次の順序に減少することがわかった。

p-トルエンスルホン酸 > 酢酸ナトリウム > p-トルエンスルホン酸ナトリウム > 酢酸、

また塊状重合で生成するポリマーの平均重合度は次の順序に低くなることがわかった。

酢酸ナトリウム > p-トルエンスルホン酸 \approx p-トルエンスルホン酸ナトリウム。

なおそれぞれの触媒によって生成するポリマーの末端構造と重合機構ならびに連鎖移動の可能性との関係を吟味して妥当な結果の得られることを述べている。

第4編は本論文の中で主要部分となっているもので、高分子状触媒による β -プロピオラクトンのイオングラフト重合と題し4章より成っている。

第1章ではアクリル酸とアクリロニトリルをラジカル共重合せしめて得られるコポリマーをアクリル酸と等モルの苛性ソーダを含むメタノール中に沈殿せしめ、この様にして得られるカルボン酸ナトリウム含有のポリアクリロニトリルへ β -プロピオラクトンをイオングラフトさせる研究を行なっている。まず塊状グラフト重合では反応初期に連鎖移動がおこり易くグラフト効率は比較的低いことがわかった。このことは酢酸ナトリウムの重合結果と対比して理解できる結果である。さらに極性溶媒中ではやはりグラフト効率は低かったが非極性溶剤中では連鎖移動がおこり難くグラフト効率は極めて高いことがわかった。グラフト重合した枝の部分は連鎖移動で生成すると考えられるホモポリマーよりも重合度は高く、またグラフト部分のポリマーの赤外線吸収スペクトルはII型を示すに対し、ホモポリマーのそれはI型であることを認めている。

第2章は前編第3章で研究した酢酸ナトリウム、酢酸、p-トルエンスルホン酸ナトリウムおよびp-

トルエンスルホン酸による β -プロピオラク톤の重合挙動と比較して、ここでは求電子性の異なる数種のカチオンよりなるカルボン酸塩およびスルホン酸塩を幹ポリマーに含有するスチレン・ジビニルベンゼン・コポリマーを使用して β -プロピオラク톤のグラフト重合を試みた結果をまとめたものである。

その結果、まず全重合速度はカルボン酸塩ではカチオン求電子性の小さい方が大きく、スルホン酸塩では逆にカチオンの求電子性が大きい方が大きいことがわかった。次にグラフト効率は一般にカルボン酸塩の方がスルホン酸塩より大きく、またアニオン重合性が小さいほどまたカチオン重合性が大きいほどグラフト効率は減少する傾向を認めた。

第3章ではイオン対触媒のアニオン重合性とカチオン重合性の大小を更に詳細に吟味するためにカルボン酸ナトリウム、カルボン酸、スルホン酸ナトリウムおよびスルホン酸の4種の幹ポリマーを触媒として使用し、 β -プロピオラク톤と N-ビニルカルバゾールとの共グラフト重合を行なっている。まず両モノマーの混合系を典型的なカチオン触媒である三沸化硼素エーテルコンプレックスで重合せしめると主として N-ビニルカルバゾールよりなるポリマーが生成し、また典型的なアニオン触媒であるブチルリチウムで重合せしめると主として β -プロピオラク톤よりなるポリマーが生成することを確かめた後、さらに幹ポリマーへのグラフト重合反応生成物からトルエン可溶部として主として N-ビニルカルバゾール含有量の高いポリマー、トルエン不溶でクロロホルム可溶の部分として β -プロピオラク톤含有率の高いポリマーさらに両溶媒共に不溶のグラフトポリマーに分離する方法によって吟味できる条件を確立した。まずスルホン酸ナトリウムを有する幹ポリマーへの β -プロピオラク톤、N-ビニルカルバゾールの共グラフト重合では生成するグラフト重合物とポリ β -プロピオラク톤主成分物とはアニオン重合により生成したものであり、大量に生成するトルエン可溶部中には両成分が共に含まれていることよりアニオン重合とカチオン重合が同時に関与して生成している可能性を示している。このことはカルボン酸を含有する幹ポリマーへの共グラフト重合においても同様の可能性が考えられた。つまり比較的共有結合性の大きい中性触媒例えばカルボン酸あるいはイオン結合性の中性触媒例えばスルホン酸ナトリウムなどによる重合ではカチオン重合とアニオン重合が同一の重合系内で共存し得る可能性が考えられる。

第4章においてはカチオン機構とアニオン機構の同時重合の可能性をさらに吟味するために、まず固体状混合触媒として充分乾燥した p-トルエンスルホン酸と酢酸ナトリウムの当量混合物をさらに溶液系としては酢酸ナトリウム触媒で重合が進行している系に後から p-トルエンスルホン酸を添加する試みを β -プロピオラク톤と N-ビニルカルバゾールの混合モノマーを用いて行ない、重合速度と生成ポリマーの組成分析から詳細な吟味を行なった。

アニオン触媒とカチオン触媒の固相混合物による重合では不均一性の大きいほど、また分散媒の透電定数の大きいほどアニオン機構とカチオン機構とが共存し易いことを知った。また反応が均一であっても適当な条件ではカチオン重合とアニオン重合とが同一系内に共存し得ることがわかったが、これはそれぞれのカチオン生長末端とアニオン生長末端がかなり安定であるためであると考えられ、i-ブチル、ビニルエーテルと β -プロピオラク톤の混合系でも同時重合の進む条件が見出された。

第5編ではイオングラフト重合の新しい一つの試みとしてラク톤環を分子内に結合する幹ポリマーと β -プロピオラク톤をイオン共重合せしめる実験を行なった結果を述べたものである。これは高分子

状のモノマーとの共重合であって従来からイオン機構による研究は少ない。ラクトン環としてはジケテンを使用し、アクリロニトリルまたはメチルメタクリレートとの混合系をアゾビスイソブチロニトリル触媒によってビニル・ラジカル重合を行なって幹ポリマーを作る。次にこの幹ポリマーと β -プロピオラクトンとを混合して酢酸ナトリウムを触媒としてアニオン機構により開環共重合を試みた。

この方法によりグラフト重合することを確認すると共に、グラフト効率は反応系中のジケテンと β -プロピオラクトンの比が大きくなるほど大であることを認めた。またアクリロニトリル・コポリマーの場合のグラフトはほとんど開環反応のみによっているが、メチルメタクリレート・コポリマーの場合にはエステル基部分への反応もおこっていることが認められた。

第6編はグラフト重合に対するその他の種々の試みを行なった結果をまとめた部分である。

第1章では4-ビニルピリジン、アクリルアミド、スルホン酸クロライド、ホウ素エーテルコンプレックス、および無水マレイン酸を含有する幹ポリマーへの β -プロピオラクトンのイオングラフト重合を吟味した。4-ビニルピリジンをもつ幹ポリマーへのグラフト重合は幹ポリマーの乾燥度が高いほどグラフト効率が低いことを認め、反応機構についても考察している。無水マレイン酸を含有する幹ポリマーと β -プロピオラクトンは共重合によってグラフト反応がおこり同時に架橋反応も平行しておこることが認められた。

第2章ではラジカル触媒による β -プロピオラクトンの重合可能性について吟味した結果が述べられている。 β -プロピオラクトンは副成するアクリル酸によって熱重合するが、放射線重合や過酸化ベンゾイルのようなラジカル重合開始剤によっては熱重合収率以上には重合が進行しないことを確かめた。無水マレイン酸やアクリロニトリルのような電子受容体が共存すると過酸化ベンゾイルでもかなりの速度で重合が進行することを確認した。また無水マレイン酸共存下にポリエステレングリコールのような電子供与性の幹ポリマーをラジカル触媒と共に β -プロピオラクトンに反応せしめるとグラフト重合が進行する。スチレン・無水マレイン酸コポリマーを電子受容体とし β -プロピオラクトン、N-ビニルカルバゾールなどの電子供与性のモノマーを相手とする系では共重合によって効率よくグラフト重合が進行することを認めている。このような系のグラフト重合は新しい型式の反応であって今後詳細な研究が必要なものと考えられる。

論文審査の結果の要旨

高分子化合物に新しい高分子鎖を枝として結合させることによってこれを改質するという所謂グラフト重合の研究は最近盛んに行なわれているが、従来から行なわれている研究はほとんどすべてラジカル反応機構によるものである。

本論文は主としてイオン反応機構による β -プロピオラクトンのグラフト重合を中心とした研究結果を、序論、総括のほか5編12章に分けて記述したものである。

第2編では予備的研究としてポリエチレンやポリプロピレンの放射線照射による塩素化、クロール・スルホン化およびグラフト重合について調べ、この中でもスチレンと二酸化イオウによるスチレンポリスルホンのグラフト重合が効率よく進行することを確認した。

第3編ではグラフト重合の基礎資料を得る目的から種々の低分子触媒による β -プロピオラク톤の重合について吟味している。従来から再現性の悪いモノマーとして知られている β -プロピオラク톤の精製法についても研究し、塩化カルシウムによる脱水精製法が最も効果的であることを見出した。再現性の悪かった理由としてモノマーの熱転位によって生成するアクリル酸が混在し、このものによる重合のためであることを明らかにし、本研究ではこの精製法によったモノマーを使用して再現性の良い結果を得ている。まず種々のカルボン酸塩による重合挙動から4種類の代表的な触媒に分類できることを知った。すなわちアニオン触媒(例えば酢酸ナトリウム)比較的共同結合性の大きい中性触媒(例えば酢酸)、イオン結合性触媒(例えばp-トルエンスルホン酸ナトリウム)およびカチオン触媒(例えばp-トルエンスルホン酸)である。何れの場合も生成ポリマー分子の片末端はカルボキシル基であることが認められた。なおp-トリエンスルホン酸ナトリウムによるトルエン中での重合ではアクリル酸が共存すると重合が加速されることがわかった。

第4編ではアニオンが高分子鎖上に結合している高分子状のイオン対触媒を使って β -プロピオラク톤のイオングラフト重合を調べている。この場合に連鎖移動のおこり難い条件を選ぶとアニオン重合が進行すればグラフトポリマーが、またカチオン重合が進行すればホモポリマーがそれぞれ生成するので、グラフト効率の比較から重合機構を検討することができる。求電子性および求核性の異なる数種のカチオンとアニオンを組合わせた幹ポリマー触媒によるグラフト効率はアニオン性触媒では大きく、中性触媒に近づくと小さくなり、カチオン性触媒では非常に小さいことを確かめた。次に典型的なアニオン触媒によっては主として β -プロピオラク톤が、また典型的なカチオン触媒では主としてN-ビニルカルバゾールのみが重合する条件を選び、両モノマーによる共グラフト重合に試みている。生成ポリマーを分別してトルエン可溶の主としてポリN-ビニルカルバゾールよりなる部分の中になんかの量のポリ β -プロピオラク톤組成が含まれる場合があり、特に中性ポリマー触媒を使用するとアニオン重合とカチオン重合が共存すると考えられる結果を得ている。

次にアニオン触媒とカチオン触媒の共存における両モノマー混合系の重合を試み、両方の触媒および両方のポリマーを溶解し難くその上透電定数の大きい溶媒を使用するとアニオン重合とカチオン重合が共存する可能性のあることを示した。また両モノマー混合系を最初にアニオン重合させ次いでカチオン触媒を後測する方法も試みて共存重合の条件を求めている。

第5編では高分子状のモノマーと β -プロピオラク톤を共重合させることによってイオングラフト重合せしめる方法についての実験結果をまとめている。ここでは少量ジケテンをアクリロニトリルとビニル共重合せしめて得られるジケテン含有ポリアクリロニトリルを使用して β -プロピオラク톤のラク톤環開環共重合を行なってポリアクリロニトリルへのグラフト・ポリマーが得られることを確認した。しかし β -プロピオラク톤の重合性に比べ幹ポリマー中のジケテンの環構造の重合性が低いためにグラフト効率は低いことがわかった。

第6編では種々の極性基を含む幹ポリマーへの β -プロピオラク톤のイオングラフト重合、ラジカル重合機構によるグラフト重合の可能性さらに電子受容体の共存下でのラジカル開始剤によるイオングラフト重合の可能性などについて研究した結果をまとめた。ここでは無水マレイン酸を含む幹ポリマーと β -

プロピオラクトンを共重合せしめると高い効率でグラフト重合し、また架橋反応も認められることを知った。また β -プロピオラクトンは通常のラジカル機構では重合またはグラフト重合しないが、電子受容体が共存するとラジカル触媒によってもグラフト重合することを確認している。また電子受容体の存在下で電子供与性幹ポリマーへのイオングラフト重合および電子受容性幹ポリマーへの電子供与性のモノマーのグラフト重合についても検討しグラフト・ポリマーの得られる条件を求めている。

これを要するに本論文は従来研究の殆んどなかったイオン・グラフト重合について β -プロピオラクトンを使って詳細に研究しグラフト重合の問題に新しい一つの分野を開いたものであり学術上はもとより工業上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。