

氏名	高 倉 孝 一 たか くら こう いち
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 335 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 3 月 23 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	Studies on Initiation of Polymerization of Cyclic Ethers and Vinyl Compounds.

(環状エーテルおよびビニール化合物の重合開始に関する研究)

論文調査委員 (主 査)
教 授 岡 村 誠 三 教 授 西 島 安 則 教 授 古 川 淳 二

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、環状エーテルのカチオン・電荷移動重合を取扱った第1篇と、電子スピン共鳴吸収法によるビニール重合の研究を取扱った第2篇とより成っている。

第1篇では環状エーテルおよび親核性ビニールモノマーの電子受容体による重合を取扱い、とくにその開始機構が普通のカチオン重合と異り電荷移動に基づいている点を明らかにしている。

すなわち第1章ではトリオキサソおよび3,3-ビス(クロロメチル)オキサソの無水マレイン酸共存下の γ -線、紫外線およびラジカル開始剤による重合について研究した。この系では無水マレイン酸の共存しない場合に重合が起らない液相でも共存する場合には重合が容易に起る事を認めた。

生成するポリマーにはマレイン酸単位は含まれていない。少量のラジカル捕捉剤の添加で重合は禁止される。また過酸化ベンゾイルのようなラジカル開始剤の添加で加速される。なおクロロマレイン酸無水物も同様な重合を開始する事ができる。これらの結果から環状エーテルと無水マレイン酸との間に特殊な反応が起ってラジカル過程を経てカチオン活性種が生成するものと推定した。

次いで第2章ではこの系の開始機構について詳しく取扱っている。すなわち無水マレイン酸共存下でのこの特殊な系の開始種を知るために反応中の着色現象とさらにオキサソ類の共重合について実験している。環状エーテルと無水マレイン酸の等モル溶液を γ -線又は紫外線で照射して得られる着色した溶液をイソブチルビニルエーテルやN-ビニルカルバゾールに添加すると急激な重合がおこって夫々のホモポリマーが生成する事を認めた。

ジオキサソと無水マレイン酸の等モル混合液の電気伝導度が紫外線照射によって10倍も増大する事が認められた。これらの系で何れもカチオン種が実際に生成しているとして説明される。従って電子供与体・受容体錯体が原因となってラジカル過程を経てカチオン種が生成するものと思われる。つまり、まず水素引きぬきによりエーテルからラジカルが生成し、次に生成したラジカルから無水マレイン酸に一電子移動が起り、カチオン種と無水マレイン酸のアニオン・ラジカルとが生成する。この点から、この系はラジカル

によって開始されるカチオン重合と云う事ができる。なお普通の三ふっ化ほう素エテラートによる環状エーテルのカチオン重合が無水マレイン酸の存在で加速される事がわかった。従って無水マレイン酸は開始に与かると共に良溶剤としてカチオン生長にも関与している事が推定される。

さらに第3章ではガス状の電子受容体によるトリオキサンおよびN-ビニルカルバゾールの重合を取扱った。塩素ガスで固相のトリオキサンやN-ビニルカルバゾールが25°C以上で重合し、またSO₂ではより高温で液相重合する。またトリオキサンとビニルカルバゾールの共融混合物は塩素ガスで重合してオキシメチレンとビニルカルバゾールのブロック・コポリマーが生成する。ビニルカルバゾールの重合開始機構をESRで研究しシングレットのスペクトルが得られた。これはビニルカルバゾールと塩素などの受容体との電荷移動錯体から生成するモノマーのカチオン・ラジカルに帰属された。このカチオン・ラジカルが原因と成りカチオン生長をして重合するものと推定された。

次の第4章は無水マレイン酸を電子受容体とするN-ビニルカルバゾールの重合について研究した結果を記載しているビニルカルバゾールと無水マレイン酸の混合液を70°Cで、またトルエン溶液を50°Cで重合せしめると収率よくポリマーが得られ、何れも無水マレイン酸はコポリマーとしては反応に関与していない。その場合両者の接触電荷移動錯体が生じて強い黄褐色の呈色が起る。ラジカル捕捉剤の共存で重合速度は変化しない。またアセトンのような極性溶媒で著しく加速される事がわかった。次いでESRによる研究で電子移動によって生成するモノマーのカチオン・ラジカルに基づくシングレットのスペクトルが認められた。従って無水マレイン酸のラジカル・アニオンが生長連鎖末端の対イオンとして作用するカチオン生長の重合であると推定された。

最後に第5章として取扱ったのはよう素によって開始されるアセナフチレンの固相重合であって、両者の間に生成する供与体・受容体錯体によって重合が開始するものと思われる。この反応系のESRスペクトルはフリースピンのそれに相当するg値をもつシングレットであった。またラジカル捕捉剤の添加によって重合に本質的な変化はなく、この系に無水マレイン酸を添加しても共重合せず、アセナフチレンのホモポリマーを与えた。この様な事からアセナフチレンの酸化で生成するラジカル・カチオンが開始機構に与り、生長はカチオン機構で進行する事が推定されている。

第2篇ではレドックス系でのビニル重合および水溶液でのビニルエステルの共重合を、それぞれ流動ESR法で研究し、とくに重合の開始に与る遊離ラジカルの構造について詳細な知見を得ている。

すなわち第1章では水溶液でのビニルエステルのレドックス重合における中間ラジカルをESRで追跡した結果を述べている。ここで用いているのは迅速混合による流動法である。重合の開始は塩化チタン・過酸化水素系および塩化チタン・ヒドロオキシルアミン系より生成する水酸ラジカルによった。モノマー濃度0.05モル/lの低濃度では開始ラジカルにモノマーが附加したモノマー・ラジカルが認められたが、モノマーのより高濃度では生長ポリマーのラジカルも観察できる。また水酸ラジカルは酢酸エチルとか酢酸イソプロピルとかのモデル物質の α -および β -水素を優先的に攻撃する事がわかった。

次に第2章では水溶液でのビニル共重合の開始過程をESRの流動法を使用して調べている。酢酸ビニルをM₁として用い、M₂としてはアクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアמיד、マレイン酸およびフマル酸を用い、過酸化水素・塩化チタン系レドックス触媒による水酸ラジカルを開始

系に選んだ。何れにおいても酢酸ビニル・ラジカルは認められず M_2 を末端とする共重合体ラジカルに変化している。この HO-VAC- M_2 ・ラジカルの生成速度はマレイン酸<アクリル酸<アクリロニトリル<フマル酸の順に増大する。この事は従来の共重合におけるモノマー反応性比の順序と一致している。また得られる ESR シグナルからラジカル構造について幾つかの知見が得られた。

第3章ではチタニウム(III)・イオンと過酸化水素の過性水溶液において生成する中間体の ESR について調べ、 $g=2,0140$ の主ピークと $g=2,0125$ の副ピークについて研究した結果をまとめた。鉄IIイオン- H_2O_2 系およびセリウエ・イオン(IV)・イオン- H_2O_2 系で生成する中間体の比較からこの2つのピークが夫々 $HO_2\cdot$ および $HO\cdot$ ラジカルに対応するものであることを知った。もっとも重合反応などで実際にモノマーと反応する中間体はもっと寿命の短い遊離の $HO\cdot$ ラジカルであろうと推定されている。

最後に第4章では固相で酢酸ビニルを電子線照射して得られる中間体の ESR を調べ、とくに $-196^\circ C$ で照射して $-100^\circ C$ までの昇温中に起る ESR の変化について追跡した。 $-196^\circ C$ では $CH_3CH(OCOCH_3)$ ラジカルに帰因する4本線が得られる。 $-130^\circ C$ までの昇温で生長ラジカルと考えられる3本線に変化する。酢酸ビニルの融点である $-100^\circ C$ 附近で ESR シグナルは完全に消失する。照射された酢酸ビニル固体の放射線熱ルミネッセンスについても調べ重合との関連が調べられている。

論文審査の結果の要旨

この論文では、環状エーテルのカチオン・電荷移動重合と、電子スピン共鳴吸収法によるビニル重合の研究とが取扱われており、本研究で明らかになし得た事項は次のようである。

まず環状エーテルおよび親核性ビニルモノマーの電子受容体による重合ではその開始機構が普通のカチオン重合と違う電荷移動に基づくものである事を種々の電子受容体共存系で明らかにしている。すなわちトリオキサンおよび3,3-ビス(クロロメチル)オキサランの無水マレイン酸共存下の γ -線、紫外線およびラジカル開始剤による重合が、ラジカル過程を経てカチオン種が生成して進行するものである事を認めた。またガス状の電子受容体として塩素や亜硫酸によるトリオキサンやN-ビニルカルバゾールの固相重合についても研究し、モノマーのカチオン・ラジカルが生成してそれがカチオン生長の原因となっている事を推定している。またN-ビニルカルバゾールと無水マレイン酸の混合液は加熱するだけで重合してビニルカルバゾールの単独重合体を与える事がわかった。この場合の生長末端でも無水マレイン酸のラジカル・アニオンが対イオンとして存在するカチオン生長が推定された。さらによろ素によるアセナフチレンの固相重合を調べこの場合にもモノマーの酸化で生成するラジカル・カチオン開始機構によるカチオン生長がおこる事を ESR 法による研究からも確かめている。

次にレドックス系でのビニル重合および共重合を流動 ESR 法によって研究し重合に与る遊離ラジカルの構造について次の様な点を明らかにしている。すなわちまず塩化チタン・過酸化水素系などによって生成した水酸ラジカルとビニルエステルとの反応を迅速混合による流動 ESR で調べモノマー濃度の小さい所ではモノマー・ラジカルが、またモノマー濃度の高い所では生長末端型のラジカルが観察される事を確認している。次に酢酸ビニル (M_1) の共重合について相手モノマー (M_2) としてアクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、マレイン酸およびフマル酸を用い、レドックス系で生成する

水酸ラジカルとの反応を流動 ESR 法で調べた。何れの場合にもビニルエステル ($\text{HO}-\text{M}_1\cdot$) ラジカルは認められず $\text{HO}-\text{M}_1-\text{M}_2\cdot$ 型のラジカルが認められた。この場合 $\text{HO}-\text{M}_1-\text{M}_2\cdot$ 型ラジカルの生成速度はマレイン酸<アクリル酸<アクリロニトリル<フマル酸の順に増大し共重合におけるモノマー反応性の順と一致した。またチタニウム(III)・イオンと過酸化水素 (H_2O_2) 系, 鉄(II)イオン- H_2O_2 系, セリウム(IV)・イオン- H_2O_2 系について流動 ESR の研究を行ない $\text{HO}_2\cdot$ および $\text{HO}\cdot$ の挙動を調べた。

また固相の状態で酢酸ビニルを -196°C で電子線照射して得られる中間体の ESR を調べまたその昇温による変化を追跡した。すなわちまず -196°C ではモノマーに水素の附加した $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)$ 型のラジカルが認められ -130°C で $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)$ 型で生長ラジカルに変化し酢酸ビニルの融点に近いほぼ -100°C 附近で ESR シグナルは完全に消失した。これらの結果は放射線熱ルミネッセンスの測定と共に重合結果と対比されて合理的な解釈に達し得た事を述べている。

これを要するに本論文は環状エーテルならびにビニル化合物の重合開始に関して研究し, 電子受容体による電子移動に基づく新しい重合開始機構を明らかにし, また流動 ESR 法によって開始ラジカルの構造などに関する知見を深めたものであって, 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。