

氏名	廣原日出男 ひろ はら ひ で お
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第260号
学位授与の日付	昭和46年5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	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	<b>KINETIC STUDY ON THE LIVING ANIONIC POLYMERIZATIONS OF STYRENE AND ITS DERIVATIVES UNDER AN ELECTRIC FIELD</b> (電場下におけるスチレンおよびその誘導体のリビングアニオン重 合の速度論的研究)
論文調査委員	(主査) 教授 伊勢典夫 教授 東村敏延 教授 西島安則

### 論文内容の要旨

この論文はリビングアニオン重合に対する強電場の影響をスチレンおよびその二、三の誘導体を用いて実験的に研究したもので、8章からなっている。

第1章においては、リビングアニオン重合反応系の特色が、いわゆる停止反応、移動反応の欠除によるものであり、したがって、この種の反応系が重合反応機構、特に生長反応機構の基礎的研究に適している点が種々の事例をあげて説明されている。さらに、この系を用いることにより、重合反応に対する強電場の影響を定量的かつ明確に議論できることが指摘され、筆者が当該研究を開始するにいたった主要な理由が述べられている。

第2章においては、リビングアニオン重合による速度論的研究に必要とされる実験操作が詳述されている。この重合反応は、極めて微量の水、炭酸ガス、酸素により鋭敏に影響されるため、通常の実験方法では不十分であり、このため  $10^{-6}$  mmHg の真空ラインを用いる必要がある。また使用する試薬の脱水にあたっては Na-K 合金、金属ナトリウムミラーを使用しなければならない。また真空ラインを用いる結果、試薬の蒸溜、分配、混合等の操作は、いわゆるブレーカブルシールを用いて行なわれる。重合反応速度は単量体および活性末端の紫外吸収スペクトルを利用して決定された。

第3章第1節では、以上の実験操作を用いて行なわれた予備実験の結果が述べられている。n-ブチルリチウム (n-BuLi) を開始剤とし、ベンゼン-テトラヒドロフラン (THF) を溶媒とするスチレンの重合が行なわれたが、得られた速度定数値 (kp) は文献値と良好な一致を示した。また kp 値は電場印加により増大すること、さらに電場による加速効果は溶媒の誘電率が大きくなるにしたがって増大した。

第3章第2節では、上記の予備実験において用いられた系をさらに詳細に考察している。まず kp 値の活性末端濃度 ([LE]) 依存性を検討し、いわゆる Szwarc-Schulz の関係式  $[kp = k'p + k''p K^{1/2} / [LE]^{1/2}]$ 、ここに k'p, k''p はイオン対型活性末端と自由イオン型活性末端の生長速度定数) が成立することを再確認し、ついで強電場の印加による kp の増大が、k''pK<sup>1/2</sup> の増大によること、また k'p は電場の影響を受

けないことを見出した。さらに反応系の導電率が電場強度に影響されないことから、 $k'p$  値が電場強度とともに大となり、 $3\text{kv/cm}$  以上において  $10^{-6}\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$  の飽和値を示すことが指摘されている。筆者はこの飽和値の出現が強電場下における活性末端の脱溶媒和によるという解釈を与えた。

第3章第3節ではベンゼン-ジメトキシエタン (DME) を混合溶媒とする系が考察されている。この系では、電場による加速効果は無視できる程小さく、かつ DME 含量40%以下において、Szwarc-Schulz の関係式が成立せず、 $kp$  値は活性末端濃度の上昇に伴い増加することが見出された。筆者はこの傾向が分子間三重イオンの生成によるものと推定し、導電率の値から、三重イオンとイオン対型活性末端の解離定数を決定し、さらに三重イオン型活性末端の生長速度定数  $kp'''$  の値を確定している。

第4章では、逆イオンと反応速度との関連が取り扱われている。すなわちテトラヒドロピラン (THP)、2-メチルテトラヒドロフラン (2-MTHF) を溶媒とし、ポリスチリルアニオンのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩の  $kp$  値を決定し、いずれの塩においても電場強度の上昇にともない  $kp''$  が一定の飽和値 ( $1.2 \times 10^6 \text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ) を示すことを見出している。またこの飽和値が溶媒の種類にもよらないことから、上述した脱溶媒和説の妥当性を主張している。

第5章では、スチレンの誘導体の重合挙動に対する置換基効果が検討されている。すなわち THF 中におけるスチレン、メタメチルスチレン (m-MS)、パライソプロピルスチレン (p-iPS)、パラメチルスチレン (p-MS) のセシウム塩の反応速度定数が決定されている。これらの置換単量体の  $kp''$  値は、スチレンの値よりいずれも小さく、この差異はメチル基の電子供与性、イソプロピル基の立体的因子に帰せられている。さらに m-PS' および p-MS のナトリウム塩の MTHF 中での重合反応も検討され、類似の実験結果が得られている。以上の反応系において得られた実験結果、すなわち  $kp'$ 、解離定数 (K) および  $kp''$  はいわゆる Hammett プロットにより整理考察されている。

第6章ではオルト置換スチレンが検討されている。オルトメチルスチレンのナトリウム塩の MTHF 中での重合実験の結果、この系がスチレンよりも小さい  $k'p$  と大きい K 値を有することが見出され、置換基の立障害との関連が考察されている。さらに、リチウム塩、ナトリウム塩、セシウム塩についても研究を行ない、電場による加速効果が他のモノマー類に比しはるかに小さいこと、また  $kp''$  は  $2 \sim 3 \times 10^4 \text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$  であってスチレンのそれより大幅に小さいことを見出している。以上の結果はオルト置換基による立体効果によるものと結論し、立体効果と対イオンの大きさの関係を議論している。

第7章においては、入念に精製した試薬に故意に微量の不純物を混入させ、不純物が速度定数にいかに関与するかを検討している。すなわち THF もしくは MTHF を溶媒としポリスチリルセシウム塩の単独重合系を選び、不純物の存在により  $kp$  が大きく低下することを認め、さらに導電率の測定により  $kp$  のこの減少が  $kp''$  の減少によることを確認している。他方  $k'p$  は大きくは影響を受けないことが明瞭にされた。

第8章は要約である。

## 論文審査の結果の要旨

イオン重合反応機構を詳細に理解するため、これまで種々の実験的方法が用いられ、いくつかの観点か

ら議論が行なわれている。その一つとしてイオン重合反応系の電解質的特性に着目し、電気化学的方法を応用する考案がなされ、重合速度、重合度に対する強電場の影響を調査する試みが報告されている。従来この方法はカチオン重合系にのみ応用されてきたが、この種の系が数種の素反応を含んでいるため電場効果の一義的解釈が困難であった。筆者はこの難点を克服するため、リビングアニオン系を選び、これに対する電場効果を系統的に研究し、それより以下に述べるがごとき有用な知見を得ることに成功したものである。

第1に、スチレンおよびその誘導体のリビングアニオン重合の成長速度定数  $k_p$  は、わずかの例外を除いて、電場印加により増大することを見出した。さらにリビングアニオン系の特長を利用し、イオン対型活性末端の生長速度定数  $k'_p$  は電場印加により変化しないことをみとめ、他方自由イオン型活性末端の生長速度定数  $k''_p$  が増大し、溶媒および逆イオンの種類によらない一定の飽和値に達することを確認した。またイオン対—自由イオン間の解離定数  $K$  は、使用された電場強度範囲内では一定であり、いわゆる Wien 効果の寄与が無視できることを見出し、この結果電場による加速効果は  $k''_p$  が電場強度とともに増大することに由来するものであり、さらに  $k''_p$  のこの電場強度依存性は自由イオン型活性末端の脱溶媒和に起因するものと結論した。また  $k''_p$  の飽和値が完全に脱溶媒和した自由イオン型活性末端の速度定数であると推論している。従来の常識からすれば、アニオン末端は溶媒和されないと考えられており、この結果説明困難な幾多の事例が見出されていたが、筆者の研究はこれら問題点を解明する上での有用な手掛りを与えたといえる。さらに筆者は、溶媒和力の強いジメトキシエタン (DME) を溶媒として用いると、電場による加速効果が認められないことを見出した。これは脱溶媒和によって  $k_p''$  が増大するという筆者の解釈を支持する有力な知見である。また筆者は DME を溶媒の一成成分として用いた場合、分子間三重イオンが形成することを導電率の測定から確認し、さらにこの種の活性末端の生長速度定数  $k_p'''$  を決定することに初めて成功した。この結果によれば  $k_p'''$  は  $k_p''$  よりも大きい。従来、自由イオンは種々のイオン種の中において最大の速度定数を有するものとされていたが、筆者の得た結論はこの考えが誤りであることを示し、自由イオン型活性末端が溶媒和され得るとの筆者の見解がさらに強い支持を得たといえよう。

さらに筆者はスチレンの二、三の誘導体についても研究を行ない、メタ、パラ位に導入されたメチル基の影響を組織的に検討し、 $k_p'$ 、 $K$ 、 $k_p''$  のいずれもがスチレンの場合より減少することを見出し、さらにオルト置換体についても速度定数に関して類似の結果を認め、これを置換基の電子供与性と立体障害の二つの因子により説明することに成功している。

以上要するにこの論文はスチレンおよびその誘導体のリビングアニオン重合に対する強電場の影響を詳細に研究し、自由イオン型活性末端の溶媒和および脱溶媒和の可能性、また三重イオン型活性末端の寄与を指摘するなど幾多の重要な結果を得たものであり、工業上、学術上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。