

氏名	高谷克彦
	たか や かつ ひこ
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第357号
学位授与の日付	昭和49年3月23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	KINETIC STUDY OF THE LIVING ANIONIC POLYMERIZATIONS OF STYRENE AND p-METHOXY-STYRENE (スチレンおよびパラメトキシスチレン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 岡村誠三

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はスチレンおよび p-メトキシスチレンのリビングアニオン重合反応機構に関する実験的研究をまとめたもので、3編10章よりなり、第1編では当該分野の現状の概観と問題提起、第2編ではリビング重合反応速度に対する電場印加の影響、第3編では成長活性種としての三重イオンの寄与について述べている。

まず第1章において、イオン重合成長末端として、従来、自由イオンおよびイオン対の二種のイオン種が提案されていたが、著者は電気化学的な根拠に基づいて三重イオンおよび四重イオン等の寄与を予想している。さらに、イオン対に溶媒分離型および接触型の二種の型式が存在すると同様、三重イオンについてもこれら二つの型式のものが区別できることを予想している。また三重イオンに関しては、さらに分子間、および分子内の二つの型式のものが考えられること、および自由イオン型成長末端もまた溶媒和され、この溶媒和分子が外部電圧印加のもとにおいて脱離し、その結果、自由イオンの反応性が增大することを示唆している。

第2章では、著者が用いた実験技術が詳細に記述されている。

第3章において、テトラヒドロピラン中でのスチレンのアニオン重合が、電場印加によりいかに影響を受けるか、とくにいわゆる電解重合との関連が議論されている。周期的に電場の方向を交換しても、活性末端濃度に変化が見られず、また電場印加効果そのものも全く影響を受けないことが明らかにされた。

第4章において、ポリ p-メトキシスチレンのリビング重合が検討されている。すなわち逆イオンを Na, K, Cs として自由イオンとイオン対の速度定数 ($k''p$ および $k'p$) および解離定数 K を決定し、スチレンのそれより小さいことが明らかにされた。この差異はメトキシ基の電子供給能に基くものである。また p-メトキシスチレンの重合反応では、比較的大きな電場印加効果が観察された。

第5章では、2-メチルテトラヒドロフラン中での Li, Na, K を逆イオンとするスチレンのリビング重合に対する温度および電場印加による影響が調査されている。この結果、電場加速効果は 25° および 35°C

では顕著に認められたが、 0° 、 -70°C においては観察されなかった。さらに、 $k'p$ の活性化エネルギーは $k''p$ のそれよりも大きく、自由イオンの低温における溶媒和の可能性が示唆されている。

第6章では、ジメトキシエタン (DME)-ベンゼン混合系におけるリビングアニオン重合が検討され、一活性および二活性ポリスチレンの反応性と解離挙動が決定されている。そして二活性型の C_3^+ 塩が分子内三重イオンを形成することを明らかにし、その速度定数を決定した。

第7章では DME よりさらに溶媒和能の大きいと考えられるトリグリムを溶媒の一成分に用い、リビングスチレンの反応性に対する影響を検討し、Li, Na のいずれを逆イオンとする場合でも、いわゆる Szwarc-Schulz プロットは正の勾配を示すこと、したがって三重イオンの寄与が認められないことを見出した。

第8章、第9章にあっては、DME-ベンゼン中での接触型イオン対、溶媒分離イオン対の構造と分率を温度を変えて決定し、また分子内三重イオンの反応性、解離挙動の活性化エネルギーを測定した。

第10章は要約である。

論文審査の結果の要旨

イオン重合機構については、従来種々の反応系を対象に多くの方法に基づいた研究が報告されている。しかし通常の反応系は多くの素反応過程を含む結果、一般的な結論を導き出すことは困難である。本論文の著者は、停止反応、移動反応を欠除し、成長過程のみを含むいわゆるリビングアニオン重合系をえらび、特にスチレンおよび *p*-メトキシスチレンについて組織的な速度論的、電気化学的研究を行って、以下に述べるような有用な知見を得たものである。

第1に、従来の研究において認められていた電場印加によるイオン重合反応加速現象についての理解を深めた。すなわち、スチレン-テトラヒドロフラン (THF) 系でのリビング重合において、周期的に電場極性を変化させた結果、活性末端濃度は全く影響を受けず、また電場加速効果の大きさは、極性を変化させない従来の研究において見出された値と一致することを示した。このことは電場加速効果が電気化学的な反応に基づく重合活性種の生成によるものでないこと明確に示したものである。さらに従来詳細に研究されているスチレンと比較する目的で、*p*-メトキシスチレンの重合速度論を研究し、自由イオン型およびイオン対型活性末端の速度定数 ($k''p$ および $k'p$)、またイオン対型成長末端の解離定数 K を決定した。この結果、 $k'p$ 、 $k''p$ 、 K はいずれもスチレンに対し見出されている値より小であることが明らかとなった。この差異は、活性末端の電子密度が置換基の影響により上昇する結果、活性末端と逆イオンとの間の相互作用が変化するためである。この置換基効果は特にイオン半径の小さい逆イオン (例えば Li^+) において顕著に認められた。また脱溶媒和された自由イオンの速度定数として、スチレンに関する従来の研究では、 $1.2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ なる値が得られているが、本研究では *p*-メトキシスチレンに対し、 $6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ が得られており、置換基の効果を明瞭に裏付けている。

本著者はさらに電場効果の温度依存性についても検討を加えた。この結果、 $\sim 25^{\circ}\text{C}$ においては従来報告されているように電場加速効果が認められたが、この効果は温度低下とともに減少した。電場強度 $E = 0$ において、 $k'p$ の活性化エネルギーは 7 K cal/mol と決定され、電場印加時はやや低下した。

ジメトキシエタン (DME)-ベンゼン混合系において、スチレンの Li^+ 塩は分子間三重イオンを形成することが知られており、 Li^+ の DME による特殊溶媒和によると説明されている。著者はこの解釈の妥当性を検討するため、 Li^+ に代り Na^+ 、 Cs^+ を用いて特殊溶媒和が起らぬこと、したがって、 Na^+ 、 Cs^+ の場合には分子間三重イオンが生成しないことを実験的に確認した。また成長点を二つ有するいわゆる二活性ポリマーと、一活性ポリマーの反応性、解離状態を比較検討し、これより二活性ポリマーの Cs^+ 塩の場合、分子内三重イオンが生成していることを確認し、その成長速度定数 $k''p$ を $\sim 10^3 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ (25°C) と決定した。この値は Li^+ 塩に対して見出されている溶媒分離型分子間三重イオンの速度定数 ($10^5 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$) より小で、 Cs^+ 塩における三重イオンが接触型であることを示している。

次に著者は、DME より溶媒和力の大きいトリグリムを用いて三重イオン形成の可能性を調査した。ベンゼンとの混合溶媒系で DME と同一の混合割合においては、トリグリム系でスチレンはより大きな反応性を示すことが明瞭にされた。しかし DME の場合と異り、 Li^+ 塩においても分子間三重イオン形成の徴候は認められなかった。これは上述した三重イオン生成の原因が DME と Li^+ との特殊溶媒和によることを再確認した結果として重要である。

本論文の興味ある結論の一つは、三重イオン型成長末端の反応性の温度依存性である。 Li^+ を逆イオンとし DME-ベンゼン系で、 0°C 、 25°C 、 35°C において見掛けの速度定数 kp が活性末端濃度の平方根 $[\text{LE}]^{1/2}$ に比例することを確認した。これは分子間三重イオンの寄与を物語る。イオン対速度定数 ($k'p$) の温度依存性は DME 含量に依存し、高い DME 含量および低温において溶媒分離型イオン対が大きい寄与をしていることが示された。温度の低下に伴い、イオン対の解離定数は増大し、三重イオンの解離定数は減少した。イオン対の解離熱は約 10 K cal/mol 。さらに分子間三重イオンのそれはほぼ 0 となり、当該三重イオンが溶媒分離型であることを示している。また自由イオンの速度定数の活性化エネルギーは約 6 Kcal/mol 。と決定され、三重イオンのそれは約 3 K cal/mol 。であったが、この差異は三重イオンに溶媒和した DME 分子が、自由イオンに溶媒和した DME 分子より labile であることに対応しており、従来の解釈を支持するものとして注目される。

以上、要するにこの論文はスチレンおよび p-メトキシスチレンのリビングアニオン重合機構を詳細に研究し、これにより電場加速効果の解釈の実験的裏付けを行い、三重イオン型活性末端の生成条件、反応性、その構造を明確にするなど多くの貴重な基礎的結果を得たもので工業上、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。