

氏名	新井吉弘 あら い よし ひろ
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第448号
学位授与の日付	昭和51年1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	工学研究科合成化学専攻
学位論文題目	<b>STUDIES ON ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF 1, 3-DIOLEFIN AND ACRYLIC MONOMER</b> (1, 3 ジオレフィンとアクリルモノマーの交互共重合に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 古川淳二 教授 三枝武夫 教授 東村敏延

## 論文内容の要旨

この論文はエチルアルミニウム二塩化物 ( $\text{EtAlCl}_2$ ) とバナジルクロライド ( $\text{VOCl}_3$ ) の存在下でブタジエンとアクリルモノマーが交互共重合する反応をとりあげて、その重合機構を調べるために重合の動力学的研究、モノマー組成を連続的に変化させて重合速度の変化を調べる方法、得られた共重合体の構造を核磁気共鳴吸収や赤外吸収スペクトルで研究する方法について述べている。

第1章は動力学的研究である。重合体はモノマー組成の広い範囲でブタジエン (BD) とメタクリル酸メチル (MMA) の 1:1 の共重合体となることを明らかにした。重合速度は  $(\text{EtAlCl}_2)^{3/2}$ ,  $(\text{VOCl}_3)^{1/2}$ ,  $(\text{BD})^0$ ,  $(\text{MMA})^0$  に比例する。一方、重合度が重合時間とともに増大すること、重合体量を分子量で割った重合体のモル数が重合体量と直線関係となることより迅速開始、緩慢生長、無停止であるが遅い移動反応より成ることを考えた。これらの事実を総合して開始反応は  $(\text{VOCl}_3)^{0.5}(\text{EtAlCl}_2)^{0.5}$  に比例し、生長反応は  $(\text{EtAlCl}_2)$  に比例するが (MMA) や (BD) にはゼロ次となること、その理由として  $\text{EtAlCl}_2 \cdot \text{MMA} \cdot \text{BD}$  の三元錯体の生成平衡定数が大きく、三元錯体の濃度が  $\text{EtAlCl}_3$  の濃度と等しいとして説明した。

第2章はモノマー組成を連続的に変えたときの重合速度の変化を調べている。あるモノマー組成で重合速度に極大を生ずるが、その組成は  $\text{EtAlCl}_2$  の量には無関係で、モノマー濃度により変わることを見出した。このことは三元錯体が中間体とする説でよく説明されるが、 $\text{MMA} \cdot \text{EtAlCl}_2$  の二元錯体と BD との単なる共重合では説明されない。なぜなら後者の場合は  $\text{MMA} \cdot \text{EtAlCl}_2$  と BD とのある割合で極大速度を与えることが理論的に予想されるので  $\text{EtAlCl}_2$  の量を変えるとそれに応じて BD の量も変わるはずであり、逆にモノマーの総量には無関係のはずであるからである。このことより三元錯体が中間的であるという説を支持した。

第3章は紫外線照射下での交互共重合の研究を述べている。BD-MMA- $\text{EtAlCl}_2$  系および BD-MMA- $\text{AlCl}_3$  系で波長を変えた光照射による重合実験を行い、いずれも三元錯体の吸収波長に相当する光で重合

速度が最大となることを見出した。また、MMA-AN-BD の三成分の共重合では光照射下でも暗所でも BD50%のポリマーが得られるが MMA と AN の割合が光照射下と暗所では異なること、また温度の影響も両条件で異なることを見出した。光照射の影響が  $\text{VOCl}_3$  の添加効果や  $\text{EtAlCl}_2$  の添加効果とも似ていることより、光照射下では  $\text{EtAlCl}_2$  の再生が促進され、MMA の錯体がより大量に生じるためと推察した。

第4章は BD-AN 交互共重合体の 220 MHz NMR の研究で AN のメチンプロトンよりトリアドの解析を行い交互度98%,  $\gamma(\text{BD})=0.35$ ,  $\gamma(\text{AN})=0.05$  と求めた。

第5章は BD-MMA 交互共重合体で同様の研究を行い,  $\gamma(\text{BD})=0.62$ ,  $\gamma(\text{MMA})=0.18$  と求めた。

第6章はイソプレンやクロロプレンの交互共重合体の NMR の研究で共重合はジオレフィンの 1-位とアクリルモノマーの  $\alpha$  位との結合で起ることを明らかにした。これはジエン環状付加物の頭尾関係とは異なる。

第7章は偏光赤外スペクトルと X 線による BD-MMA 交互共重合体の研究で  $7.17 \text{ \AA}$  の繊維周期を得た。

#### 論文審査の結果の要旨

ルイス酸を錯化剤とするアクリルモノマーとジオレフィンの交互共重合はバナジウム塩の助触媒が発見されて以来、可溶性の重合体を得られ、重合動力学や共重合体の構造解析ができるようになった。著者はブタジエン (BD) とメタクリル酸メチル (MMA) との交互共重合を中心にして重合動力学、光照射の影響、共重合体の 220 MHz NMR による交互度の測定、頭尾構造の決定などを行った。ことに交互共重合が  $\text{EtAlCl}_2$ -MMA と BD との単なる共重合か、 $\text{EtAlCl}_2$ -MMA と BD が三元錯体を形成し、これが中間体となって進む重合であるかについて研究した。主な成果は次の通りである。

1. BD-MMA 交互共重合の速度は  $\text{EtAlCl}_2$ - $\text{VOCl}_3$  錯体の分解による開始反応と  $\text{EtAlCl}_2$  を 1 モル含むモノマー錯体による生長反応よりなる。
2. モノマー組成を変えた実験では MMA が 30%~50% で速度が最大になるが、これは  $\text{EtAlCl}_2$  の量には無関係で、モノマー量により影響を受ける。この事実は BD-MMA- $\text{EtAlCl}_2$  三元錯体を中間体とする機構には一致するが、BD と MMA- $\text{EtAlCl}_2$  の単なる共重合機構には合わない。
3. 二種のアクリルモノマー (AN と MMA) とブタジエンの三成分モノマーの重合では BD は 50% であるが AN と MMA の割合は光照射により変わり、この効果は  $\text{VOCl}_3$  の添加や  $\text{EtAlCl}_2$  の添加による効果と似ており、光や  $\text{VOCl}_3$  による  $\text{EtAlCl}_2$  の再生と関係があり、MMA-三元錯体と AN-三元錯体との割合が変わるためと推測した。
4. BD-AN, BD-MMA, イソプレン-MMA, クロロプレン-MMA などの交互共重合体の 220 MHz NMR の研究を行い、98% くらいの高い交互度であることや、頭尾結合の構造を定めた。ジエン環状付加とは頭尾構造が異なることを見出した。
5. 偏光赤外スペクトルや X 線解析で交互共重合体結晶のねじれや、繊維周期を定め、トランス 1.4 ブタジエンユニットとの交互共重合体であることを確認した。

これを要するに、この論文はルイス酸を錯化剤とする交互共重合について動力学、共重合体の構造解析を行い、重合機構を明らかにし、とくに最大の未解決問題であるブタジエン・アクリルモノマー・ルイス酸の三元錯体を中間体とする重合であるかどうかという問題に三元錯体説に重要な支持を与えたもので、学術的にも工業的にも寄与するところが少なくないものである。

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。