

氏名	今西幸男 いまにしゆきお
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第46号
学位授与の日付	昭和39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	TRANSFER REACTIONS IN CATIONIC POLYMERIZATION (カチオン重合における移動反応)
論文調査委員	(主査) 教授 岡村誠三 教授 桜田一郎 教授 堀尾正雄

論文内容の要旨

アニオン重合やラジカル重合に比べ、カチオン重合は一般に重合速度が大きく生成物の重合度が低いと言う特徴がある。本論文はこのようなカチオン重合の特徴を明らかにするために移動反応をとり上げて研究した結果をまとめたもので5編11章よりなっている。

第1編は緒論であって従来の研究結果を総括して記述し、本研究の目的を明らかにしている。例えばスチレンのカチオン重合において重合度を決定する素反応としてモノマー移動反応（その速度定数 k_{lm} ）と一次停止反応（その速度定数 k_t ）とが考えられ、重合度の逆数が速度定数比 k_{lm}/k_p と k_t/k_p （生長速度定数 k_p ）の値の大小に比例することはよく知られている。ここでこれらの値がモノマー、触媒および溶剤の種類によってどのような変化をするかを詳しく吟味することはカチオン重合の本質の一部を解明する上に役立つであろうという立場から本研究が始められた事情が述べられている。

第2篇では9種類のモノマーについて活性度の相異なる触媒ならびに誘電率の異なる溶剤を使用して重合させた時に出来る生成物の重合度を粘度測定値より推算して求めさらにそれらの値から算出された k_{lm}/k_p と k_t/k_p の値の増減から移動ならびに停止機構について論じている。

まず第1章では α -メチルスチレンをモノマーに三弗化硼素エテラートを触媒に用い種々の溶剤ならびに混合溶剤中で重合をおこなってスチレンの場合と比較吟味している。この場合の挙動は溶剤の誘電率約6の所で大別せられることが明らかとなった。すなわち誘電率約6以下の溶剤では誘電率の増大と共にモノマー移動定数比の値は減少して重合度は上昇する。またこの範囲では一次停止の定数比は極めて小さい。このような傾向はスチレンのカチオン重合の場合の傾向に等しい。所が溶剤の誘電率約6以上の範囲では誘電率の増大と共にモノマー移動定数比の値は増大し重合度は低下する。なお一次停止定数比の値も大きくなりこの方の寄与も無視できなくなる。従って誘電率約6以上の範囲での挙動はスチレンの場合と逆になる。このような相異の理由として α -メチルスチレン分子中の α -メチル基が考えられるので、つぎにモノマーとしてイソブテンを遡って吟味をおこなった。

第2章ではイソブテンのカチオン重合をスチレンおよび α -メチルスチレンと比較しながら吟味した。イソブテンの場合には触媒の活性度が小さいほどまた溶剤の誘電率が大きいほど k_{tm}/k_p の値は増大することを認めた。これはスチレンの場合と逆であり誘電率約6以上の溶剤中での α -メチルスチレンの場合と同一傾向にある。このことは α -メチルスチレンがスチレン型とイソブテン型の間中型であるとしてよく理解出来ることである。ここで他の研究結果をも考慮して移動反応の内容について考察し、イソブテン型のモノマー移動反応はモノマーによる生長末端からのプロトン引抜き反応であることを推定した。この観点に立って移動反応に対する溶剤効果が生長イオン対の考え方で満足に説明出来ることが述べられている。

第3章では電子供与性の置換基としてメトキシ基をもつスチレン誘導体である *o*-および *p*-メトキシスチレンを用い三弗化硼素エテラートによる重合を種々の溶剤中でおこない、 k_{tm}/k_p に対する溶剤の誘電率の影響がスチレンのカチオン重合の場合と同一傾向にあることを知った。なお分子軌道法による反応位置の推定ならびに生成ポリマーの赤外線吸収スペクトルによる吟味からスチレン型のモノマー移動反応はモノマーのフェニル基が生長イオン対によってフリーデル、クラフツ型のアルキレーション反応をおこすことにあることを推定している。

つぎに第4章では電子吸引性の置換基として塩素原子をフェニル基に置換した *o*-および *p*-クロルスチレンをモノマーとして用い、触媒に四塩化錫・トリクロル酢酸を使用してカチオン重合をおこない主としてモノマー移動反応について吟味した。この場合にも k_{tm}/k_p の値に対する溶剤の誘電率の影響はスチレンやメトキシスチレンで見出された傾向と一致することを認め、スチレン型のモノマー移動反応機構を確認した。さらに k_{tm}/k_p に対する重合条件の影響の吟味からスチレンおよびその誘導体の場合には生長末端のイオン対が生長反応よりも移動反応において一層重要な影響をもつことが明らかとなった。

第5章ではメチルビニルエーテルのカチオン重合を取り扱っている。この場合の k_{tm}/k_p の値は溶剤の誘電率の増大および触媒活性度の増大と共に増大することが明らかとなった。この傾向はスチレン型ともまたイソブテン型とも異なるものである。モノマー移動反応の重合条件による変化や生成ポリマーの末端構造に対する詳細な吟味から、モノマー分子のエーテル結合が生長イオン対の作用で切断される反応がモノマー移動反応の主要部分であることを推論している。

第6章では他のビニルエーテル類としてイソブチルおよび *t*-ブチルビニルエーテルをモノマーに並びカチオン重合における重合度低下からモノマー移動反応を吟味しメチルビニルエーテルの場合と同様に溶剤が極性になるほどまた触媒の活性が増すほどモノマー移動定数比が増大することを認めた。さらにその増加の程度はモノマー置換基の極性と立体因子からメチル<イソブチル<*t*-ブチルの順に顕著になることがわかりメチルビニルエーテルの場合に推定したエーテル基切断による移動反応機構を確かめることが出来た。

第3篇では前篇の吟味に用いられた分子量算出の基礎となった粘度-分子量関係式や分子量の分布状態に対する考察をおこなっている。

まず第7章では従来報告のなかったポリ α -メチルスチレンの極限粘度数と分子量との関係式を分別滲透圧測定ならびに粘度測定により実験的に求め、なおその際溶液挙動をポリスチレンのそれと比較した。

またベンゼン不溶性のポリマーについてはポリマーのX線図的解析や比重測定から立体構造についても吟味している。

第8章ではカチオン重合で出来るポリスチレンの重合度と収率の関係を種々の重合条件で吟味している。普通の溶剤での重合では収率の増加と共に重合度は一定であるか或いは僅かに減少することはあっても分枝による重合度の上昇は認められなかった。但しニトロベンゼンを含む溶剤中でカチオン重合をおこなうと明瞭に分枝構造をもったポリスチレンが生成することを確認している。

第9章はポリPおよびo-メトキシスチレンの粘度—分子量関係式およびポリマーの溶液挙動について吟味した記述である。メトキシ基の置換によりポリマー鎖は溶液中でポリスチレンより伸びた形にあり、この効果はp-置換の方がo-置換よりさらに大きい。このことは第3章で考察した反応における立体因子と比較して吟味される。

第4篇では移動反応の考察から吟味出来るカルボニウムイオンの反応性について論及したものが集録されている。

生長末端イオンの反応性はモノマーの種類によって変わらずほぼ一定であるものと考えられていたのが数年前の状態であったが詳細は今日においてもなお明らかにされていない。この篇で著者は移動反応を使って生長末端イオンの反応性を定量的に求め新しい知見を得ている。

まず第10章で生長イオンの反応性を推定することが理論的に可能であることを示した。すなわち2種以上の生長カチオンの或種の移動剤に対する移動定数比を実験的に求める。その結果スチレンを含めてメトキシおよびクロルスチレン誘導体6種についてはモノマー反応性の大きいものほどカチオン反応性は小さいことが見出された。

第11章では共重合でしばしば認められる所の重合度低下現象を詳しく吟味した。まずイソブテンとスチレンとのカチオン共重合で重合度低下がとくに顕著である事実を確認した。つぎにイソブテンとスチレンの生長イオンに対するメタノールの移動定数比を求め、共鳴安定化効果の少ないイソブテンカチオンの方が共鳴安定化効果の大きいスチレンカチオンよりも異種モノマーによる交代移動反応がおこり易くそのために共重合で低分子量生成物が得られ易いことを明らかにした。なお種々の混合溶剤中でイソブテン、スチレンの共重合をおこないモノマー反応性比が溶剤の誘電率によって大幅に変化することを認めている。これはイソブテンカチオンが反応性に富むためにイソブテンカチオンからスチレンモノマーへの交代移動反応が溶剤組成によって大きく変化する事実と考え合わせてカチオン重合機構の解明に役立つものであることを述べている。

第5篇は総括である。

論文審査の結果の要旨

イオン重合はラジカル重合に比べて一般に重合速度が大きい特徴がある。またカチオン重合はアニオン重合に比べて同温度の重合では重合度が低い。これらの特徴はまだ動力学的には明らかになっていない。本論文はこのようなカチオン重合の特徴の一つを明らかにするためにモノマー移動反応ならびに停止反応をとり上げて研究したものであって、移動反応速度定数比の算出、ポリマー末端構造の吟味、分子量分布

と分枝構造の有無，移動反応を利用する生長イオンの反応性の吟味および共重合における重合度低下現象を説明するためのモノマー交代移動反応の提唱などを内容としている。

まずスチレン， α -メチルスチレン，*o*- および *p*-メトキシスチレンならびに *o*- および *p*-クロルスチレンの5種類のスチレン誘導体，イソブテン，さらにメチル，イソブチルおよび *t*-ブチルビニルエーテルの3種類のビニルエーテル計9種類のモノマーについて触媒および溶剤の種類を変えて移動定数比を求めた。触媒活性度および溶剤の誘電率の変化によって移動定数比の変化する傾向に三つの型があることを認めている。

すなわち α -メチルスチレンを除くスチレンおよびその誘導体にあつては活性度の低いほど誘電率の大きいほど移動定数比は小さく高重合度が得られ易い。つぎにイソブテンでは活性度が大きく誘電率の小さいほど高重合度は得られ易くスチレン型とは逆の傾向である。また α -メチルスチレンでは誘電率約6以下の範囲ではスチレン型の，また6以上の範囲ではイソブテン型の傾向を示している。重合条件の吟味やポリマーの末端構造の解析からスチレン型のモノマー移動は生長イオンによるモノマー，フェニル基のアルキレーションであり，イソブテン型の移動反応はモノマーによる生長末端からのプロトン引抜き反応であることが推定された。つぎにビニルエーテル誘導体では上の何れの型とも異なり，活性度の小さい触媒を使用し誘導率の小さい溶剤を用いるほど移動定数比は小さく高重合度物が得られ易いことがわかった。この場合にはモノマー分子のエーテル結合が生長イオンの作用で切断される反応がモノマー移動反応となっていることを末端構造の吟味などから推定している。

つぎに移動反応を利用して生長カチオンの反応性を吟味しスチレン，メトキシおよびクロルスチレン計6種類のモノマーでモノマー反応性の大きいモノマーから出来るカチオンほどそのカチオン反応性が小さいことを見出している。

最後にスチレンとイソブテンのカチオン共重合で生成共重合物の重合度が著しく低下する現象に注目し，これは反応性の大きいイソブテン・カチオンとスチレン・モノマーとの間の交代移動反応が著しくおこるとして満足に説明できることを認めている。

これを要するに本論文はカチオン重合の移動反応について詳細に研究したもので，従来明瞭でなかった高重合度生成物を得るためのカチオン重合での触媒や溶剤の選択に明らかな指針を与えたものであって学術上はもとより工業上にも貢献するところがすくなくない。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。