

氏 名	松 田 正 まつ だ ただし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 360 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 7 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	ビニル化合物の触媒固相重合に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 岡 村 誠 三 教 授 西 島 安 則 教 授 小 野 木 重 治

論 文 内 容 の 要 旨

固相重合に関する研究は、今日までおもに高エネルギー放射線を使用してかなり詳細に行なわれてきたが、触媒固相重合についてはトリオキサンのカチオン触媒による重合のほかはほとんど研究されていない。従来ビニル化合物を触媒で固相重合することは不可能であるとさえ考えられてきた。またビニル化合物の固相重合により結晶性ポリマーを得ることができないのは少なくとも普遍的な現象であるともいわれてきた。本論文の著者はカチオン触媒およびラジカル触媒を用いてビニル化合物の固相重合を研究し、次の5項目の問題点について検討した。1) ビニル化合物の触媒による固相重合の可能性、2) 触媒の種類の固相重合反応への影響、3) 偏光顕微鏡による固相重合の進行の追跡、4) 触媒固相重合で得られたポリマーのX線回折による構造解析、5) 固相重合ポリマーのゲル透過クロマトグラフィによる分子量分布の解析。

すなわち、まずN-ビニルカルバゾール (VCar) を種々のカチオン触媒により固相で重合させ、ビニル化合物の触媒固相重合の可能性を検討した。

第1章ではビニル化合物の触媒固相重合の可能性を検討するため、 BF_3 および $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ を気体状態でVCarのモノマー結晶と接触させて重合をおこなった。その結果モノマー結晶の外観は変化することく重合反応が進行し、ポリビニルカルバゾールを得ることができた。またX線回折図からは生成ポリマーは非晶性のハローを示すが、未反応モノマーに基づく配向性のスポットは重合率が80%になってもなお明確に残っていることが示された。

第2章では種々の酸性ハロゲン化金属を触媒とするVCarの固相重合を行ない、この場合にも触媒の蒸気をモノマー結晶に接触させることにより固相重合が可能であることが示された。またこの場合の生成ポリマーの分子量は触媒の種類や重合温度に関係なくほぼ一定であることがわかった。このことから著者は固相重合では主としてモノマーの結晶配列が生成ポリマーの重合度を規定しているものと推定している。

第3章ではカチオン重合活性が小さいと考えられているハロゲンを触媒としてVCarを重合させ、固相

重合での触媒分子の大きさの影響を検討した。

その結果、溶液重合で求められた触媒活性の順序と固相重合での順序が一致しないことが示された。

すなわち溶液重合速度はヨウ素、臭素、塩素の順に増大するのに対し、固相重合ではヨウ素の次に分子が小さい塩素の方が臭素よりも大きい重合速度を与えている。この事実は触媒の化学的な性質のみでなく、触媒分子の大きさによる拡散速度の相違が重合反応に影響していることを暗示している。

第4章では一連のハロゲン化ホウ素触媒によるVCarの重合を固相重合と溶液重合とで比較した。重合速度は溶液重合ではハロゲン化ホウ素の方が、それに対応するハロゲンよりも大きいものに対し、固相重合ではハロゲンの方が大きかった。さらに偏光顕微鏡による観察で触媒固相重合の進行が追跡され、触媒固相重合においては重合はモノマー結晶の表面から結晶内部に向かって進行していることと、さらにポリマー層では分子はある程度配向していることが示された。次にラジカル触媒による固相重合が可能かどうかを知るためVCarの重合を行なった。

すなわち第5章ではレドックス系触媒を用いて水相でVCarの固相重合を行ないポリマーを得ることができた。ラジカル触媒による固相重合においては、さきのカチオン重合とは異なり生成ポリマーの分子量は触媒濃度の増加により減少し、固相重合で得たポリマーの分子量は溶液重合のそれより大きいことがわかった。また重合中ポリマー層にはラジカル重合の方がより鮮明な分子配向が認められた。また重合したままの未処理のポリマーのX線回折図には、ポリマーに基づく結晶性の環が始めて認められた。

第6章ではこれまで種々の重合条件によって生成されたポリビニルカルバゾールの分子量分布をゲル透過クロマトグラフィにより検討した。全般に溶液重合で得られたポリマーは一つの極大値をもつ比較的狭い分子量分布を示すのに対し、固相重合で生成したポリマーは分布が広く重合条件によって低分子量側に数個の極大値が現われ、ポリマーとともにオリゴマーも多く生成していることがわかった。

第7章ではVCar以外のビニル化合物で触媒固相重合が可能であるかどうかを検討するため、カチオン触媒およびラジカル触媒によりアセナフチレンの重合を行なった。カチオン触媒による固相重合ではその重合挙動はVCarのそれとよく類似していることがわかった。また固相でのラジカル重合速度は非常におそく、ポリマーのX線回折図は非晶性で、偏光顕微鏡による観察においても複屈折は認められなかった。またゲル透過クロマトグラフィによって分子量の分布を調べたところ、溶液重合では1つの極大値をもつ分布を示すが、固相重合では広い分布を示した。次にビニル化合物としてアクリル系モノマーを使用して固相重合を行なっている。

すなわち、第8章ではまず紫外線—塩素系におけるアクリルアミドの固相重合を試みた。重合は塩素の存在下で紫外線照射によりかなりの速度で進行するが、紫外線を照射しなければ全く重合せず、また塩素が存在しなければこん跡のポリマーしか得られない。重合速度は塩素濃度に比例した。

第9章では第8章で得られたポリアクリルアミドの結晶性の検討を詳しく行なった。未反応モノマーを昇華法で除くと薄膜状のポリマーが得られることにより重合は結晶の表面から進行していることが明らかとなった。この膜状ポリマーを偏光顕微鏡で観察すると非常に鮮明な分子配向が認められ、またX線回折図は鋭い結晶性のパターンを与えた。

第10章ではメタクリルアミドを紫外線—塩素系で重合させ前述のアクリルアミドの場合と対比した。ポ

リマーのX線回折図にはアクリルアミドの場合と同様に、結晶性ポリマーによるものと思われるリングが認められた。

論文審査の結果の要旨

本論文「ビニル化合物の触媒固相重合に関する研究」において明らかにすることのできた事項は次の項目に総括することができる。

(I) ビニル化合物の触媒固相重合, 1. (a) カチオン触媒固相重合, (b) ラジカル触媒固相重合, 2. 紫外線-塩素系による固相重合, (II) 触媒固相重合に影響する諸因子, (III) 固相重合で生成したポリマーの構造, (IV) 触媒固相重合機構。

I. ビニル化合物の触媒固相重合; ここではビニル化合物の触媒固相重合の可能性を検討し, カチオン触媒およびラジカル触媒により種々のビニル化合物の固相重合が可能なることを明らかにした。

すなわち, 1. (a) カチオン触媒による固相重合; モノマーの融点が高く重合反応性の大きいビニルカルバゾール (VCar) をモノマーに選んで固相重合を試みた。重合は重合温度 $30\sim 50^{\circ}$ の範囲でモノマー結晶を乱すことなく固相で進行した。またアセナフチレンの BF_3 触媒による固相重合をも行ない, この場合にも外観上結晶を乱すことなく固相で重合し, ポリアセナフチレンを生成することがわかった。(b) ラジカル触媒固相重合; レドックス触媒の水溶液中にVCarの結晶を分散させ, 融点以下の温度で反応させると結晶の外観は変化せず, 固相のまま重合することがわかった。分子量は重合温度の上昇に伴って, また触媒濃度の減少に伴って大きくなることがわかった。また分子量分布の測定からオリゴマーが生成していることもわかった。

2. 紫外線-塩素系による固相重合; アクリルアミド (AAm) およびメタクリルアミド (MAAm) のラジカル触媒固相重合について調べた。すなわち重合系に塩素を低温で添加して紫外線を照射し, 発生した塩素ラジカルによる固相重合を試みた。

その結果AAmおよびMAAmは固相のまま重合し, それぞれポリアクリルアミドおよびポリメタクリルアミドを生成することがわかった。この場合の生長および停止反応は通常のラジカル重合の機構で進行するものと推定した。

II. 触媒固相重合に影響する諸因子; 種々のカチオン触媒による固相重合で生成したポリマーの分子量は重合温度が上昇しても溶液重合の場合のように低下することはない。また触媒の種類によっても分子量はほぼ一定であった。従ってモノマー結晶の配列の仕方がポリマーの分子量を規制するのに重要な役割を演じているものと思われる。一方このことはラジカル触媒による固相重合においても同様であった。またハロゲンによるVCarの固相重合においてその重合速度は $\text{I}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2$ の順に小さくなるのに対し, 溶液重合では $\text{I}_2 > \text{Br}_2 > \text{Cl}_2$ の順であった。さらにハロゲン化ホウ素による重合を行ない, 溶液重合では重合速度が $\text{BBr}_3 > \text{Br}_2; \text{BCl}_3 > \text{Cl}_2$ であるのに対し, 固相重合では $\text{Br}_2 > \text{BBr}_3; \text{Cl}_2 > \text{BCl}_3$ となった。

III. 固相重合で生成したポリマーの構造; VCarを種々のカチオン触媒により固相重合させ, 残存モノマーをメタノールで抽出して得られたポリマーは一枚の膜として得られ, このポリマー層には弱い複屈折が観察され, ポリマー分子はある程度配向しているものと思われる。なおレドックス触媒による固相重

合でもモノマー結晶の表面から重合が進行していることが認められた。ポリマー層にはカチオン触媒固相重合で観察されたものよりもさらに強い複屈折が認められた。この重合中の結晶のX線回折図では残存モノマーに基づくスポットのほかに、触媒固相重合においては始めて、生成ポリマーに基づく結晶性の環が認められた。

AAmの固相重合で重合中の結晶から残存モノマーをメタノールで抽出すると、薄膜状のポリマーが得られた。また重合中のAAmの結晶から残存モノマーを昇華法により除去して得られた薄膜状のポリマーを偏光顕微鏡で観察すると、モノマーが存在しなくても非常に強い複屈折が認められ、ポリマーは配向していることがわかった。この複屈折は、試料を加熱すると約40度で消滅し、徐冷しても再び現われなかった。溶媒により残存モノマーを除去して得られたポリマー膜には複屈折は観察されなかった。また紫外線一塩素系により重合されたMAAmの結晶からメタノールで残存モノマーを除いて得られたポリマーは弱い複屈折を示した。また重合中の結晶のX線図は生成ポリマーが結晶性であることを示した。しかし残存モノマーを除去したポリマーは非晶性であった。

IV. 触媒固相重合機構；触媒はまず結晶表面のモノマーを攻撃し重合を開始する。そして重合はモノマー結晶の表面の面内で進行し、重合の進行に伴い体積が収縮し、その結果結晶表面に隙間が生じる。この隙間を通して触媒分子は結晶内部に拡散し、モノマー結晶の重合が進行するものと推定された。

要するに本研究によってビニル化合物の触媒固相重合が可能であることがわかり、またこのような固相重合において重合反応に影響する触媒、重合温度などの諸因子および生成ポリマーの構造について幾多の新しい知見を加えたもので、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。