

氏 名	新 野 昭 伍 にい の しょう ご
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 690 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 5 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	フェニルラジカルによる可溶性ポリフェニレンならびにフ ェニレンービニル共重合体の合成

(主 査)
論文調査委員 教 授 岡 村 誠 三 教 授 東 村 敏 延 教 授 西 島 安 則

論 文 内 容 の 要 旨

ポリ-p-フェニレンの合成については、たとえばベンジジンのテトラゾ化液に、アンモニア性の銅(Ⅰ)溶液を作用させて、少量のアゾ基を含むポリマーが得られるという報告もあるが、生成物は一般に有機溶媒に溶けずそのため重合度や特性の検討も困難であった。

本論文では ベンジジンのテトラゾニウム塩の水溶液に、中性ないし 弱酸性で塩化銅(Ⅰ)または 塩化鉄(Ⅱ)を加え、これを加熱するとベンゼン、クロロホルムなどの溶媒に溶解するポリマーが得られることが確められた。この場合にもアルカリ性で反応させると不溶性のポリマーを生成するので酸性側での反応はアルカリ性の反応とは異なる機構で反応するものと考えられる。

第1編は序論でこの研究の目的を詳述した。

次に第2編では、ベンジジンのテトラゾ化液から塩化ビフェニルテトラゾニウム(以下 BTC と略記する)を単離し、これを原料としてアゾ基を含む可溶性ポリフェニレンの最適合成条件ならびに生成機構の検討を行なった。

まず第1章では、BTC と塩化銅(Ⅰ)や塩化鉄(Ⅱ)のコンプレックスからベンゼンやクロロホルムなどの溶媒に可溶性のポリフェニレンが得られる条件を定性的に検討した。

次に第2章では種々の条件で得られたポリマーの溶解性などを調べた。BTC は常温で安定な黄色針状結晶であってアルカリ試薬の水溶液中では低温でも重合するが、生成物は有機溶媒にほとんど溶解しない。また、BTC 水溶液に塩化銅(Ⅰ)または塩化鉄(Ⅱ)を作用させると褐色沈殿を生成し、加熱すると窒素ガスを発生しながら反応して有機溶媒に溶解する黒褐色のポリマーが生成する。

また塩化スズ(Ⅱ)および塩化チタン(Ⅲ)との反応では有機溶媒に溶解するポリマーは得られなかった。

なお BTC 水溶液に塩化銅(Ⅰ)を作用させて生成する沈殿はジアゾ基と等モルの銅(Ⅰ)を含み、塩化鉄の場合も同様であって、何れも BTC のジアゾ基と銅(Ⅰ)または鉄(Ⅱ)が1対1に配位した付加化合物(以下コンプレックスと記す)であることがわかった。これらのコンプレックスを加熱して得られたポリ

マーは大部分ベンゼンに溶解し、フェニレン基約10ヶに対し、アゾ基1ヶを含むポリ-p-フェニレンのアゾ化合物（以下可溶性ポリフェニレンアゾ化合物と略記した）であることが確められた。

第3章では反応機構を1) コンプレックスの生成, 2) 分解（フェニルラジカルの生成）, 3) 結合および4) 停止の素反応に分けて検討した。BTC と塩化銅(Ⅰ)や塩化鉄(Ⅱ)のコンプレックス生成率は、いずれも平衡定数 $K=63.0$ の計算曲線にそって BTC 濃度の増加にともない変化した。またこれらのコンプレックスを数種のビニルモノマーに作用させると、高分子量のビニルポリマーを生成した。ラジカル重合禁止剤を添加すると重合は完全に禁止された。なおそのさい反応で生成する塩化銅(Ⅱ), 塩化鉄(Ⅲ)は結合禁止作用を示し、停止反応にあずかることがわかった。

次に第4章では、アンモニアに懸濁した塩化銅(Ⅰ)を作用させてベンジジンのテトラゾ化液から生成した不溶性のポリマーの組成や構造を調べた。これらの不溶成分は酸素を含み、赤外線吸収スペクトルには末端フェノールの吸収が認められ、また結晶性を示さずポリマーが架橋を含む複雑な構造をとっているものと考えられる。

第5章では、3, 3'-ジカルボキシベンジジン, 3, 3'-ジクロルベンジジン, 3, 3'-ジメチルベンジジンのテトラゾニウム塩を単離し、これらのコンプレックスから置換基をもつポリフェニレンの合成を行い反応とポリマーの特性に対する置換基の効果を検討した。

ポリカルボキシ-1, 4-フェニレンはアルコールやアセトンなどの有機溶媒に溶解した。ポリクロル1, 4-フェニレンおよびポリメチル-1, 4-フェニレン（ポリマーⅢ）はベンゼン, クロロホルムに溶解し易かった。ポリマーⅢは塩素含有率が高く、末端基以外のフェニレン核にも塩素を含むことがわかった。これは遊離テトラゾニウム塩の分解で生成する塩素ラジカルの作用によるものと考えた。

さらに第6章では、ポリマーの組成や分子量と特性との関係を検討した。可溶性ポリフェニレンアゾ化合物は空気中で 350°C 以上に加熱すると一部酸化分解をうける。 500°C に加熱したときの重量減少率は15%以下であった。また分子量900以上の成分は薄膜状に成形することができ、比較的良好な電導性を示した。

第7章は、第2編の結論である。

次に第3編は、コンプレックスによるビニルモノマーの重合開始反応について調べ、またコンプレックスを多くした場合にそれが共重合成分としてもはたらき、フェニレンービニル共重合体が得られることを知った。

第1章では、コンプレックスによるビニルモノマーの重合開始機構について検討を加えた。アクリロニトリルとはメタノール中で、メタクリル酸メチルとは乳化液中で、アクリルアミドとは水溶液中で重合し易く、室温でも高分子量のビニルポリマーを生成した。ラジカル重合禁止剤を添加すると、重合はほぼ完全に禁止された。重合速度は BTC と塩化鉄(Ⅱ)のモル比が1:1.4のとき最も大きく、また重合の活性化エネルギーは 11.0Kcal/mol で、コンプレックスの分解の活性化エネルギーとほぼ一致した。

次に第3章では、コンプレックスと数種のビニルモノマーの共重合を行ない、共重合体の最適合成条件を検討した。生成物をそれぞれの溶媒に溶かし、分別して分子量の異なる成分に分離することができ元素分析、赤外線吸収スペクトルから、これらの分別成分はいずれもフェニレン核と各ビニル化合物の共重合体であり、両者のホモポリマーはほとんど含まれないと考えられた。この場合フェニレン核のモル分率は

コンプレックスの仕込比に近い値になった。

第4章では、共重合体の赤外吸収スペクトルおよび紫外最大吸収波長の測定から、共重合体中のフェニレン核のプロック鎖長は比較的短かいことがわかった。

次に第5章でフェニレン核の含有率によってポリマーの特性が著しく異なることを示した。一般にフェニレン核の増加にともなっていずれも黄色から褐色になり溶媒に溶け易くなった。またフェニレン核の増加とともに、融点や分解温度が上昇した。

第6章は、第3編の結論である。

論文審査の結果の要旨

ポリフェニレンの合成法についてはこれまでに多数報告されているが、有機溶媒に溶解する高分子量のポリマーは得られていない。

この論文はフェニルラジカルによる可溶性ポリフェニレンならびにフェニレンービニル共重合体の合成を目的として行った実験結果をまとめたもので、ほぼ明らかにすることのできた事項は次のようにまとめられる。

1) 塩化ビフェニルテトラゾニウム（以下 BTC と略記）と塩化銅(Ⅰ)や塩化鉄(Ⅱ)のコンプレックスを加熱すると、ベンゼンに溶解する高分子量のポリマーが生成する。

なお純水中で得られたコンプレックスはジアゾ基に対し等モルの銅(Ⅰ)や鉄(Ⅱ)が配位しており、これを加熱して得られる生成物はポリ-p-フェニレンのアゾ化合物で、フェニレン基とアゾ基の割合は約 10 : 1、塩素含有率は 3 % 以下で、また結晶性を示した。

2) BTC と塩化銅(Ⅰ)や塩化鉄(Ⅱ)のコンプレックスを加熱すると窒素を発生して分解し、ポリマーと銅(Ⅱ)や鉄(Ⅲ)を生成する。また、コンプレックスにビニルモノマーを作用させると室温でも重合開始作用を示し、高分子量のビニルポリマーを生成する。

なお、反応系にラジカル重合禁止剤を添加すると、重合の進行は禁止されるので、コンプレックスの分解で生じるフェニルラジカルによる作用による重合であることが確められた。

3) アンモニアにケン濁した塩化銅(Ⅰ)を BTC に作用させると低温で反応して有機溶媒に溶けない褐色ポリマーが得られる。

なお、この不溶性ポリマーは酸素を含み、末端フェノールが認められ、また分子間架橋を含む複雑な構造をとっているようである。

4) 3, 3'-ジカルボキシベンジジン、3, 3'-ジクロロベンジジンおよび 3, 3'-ジメチルベンジジンのテトラゾニウム塩と塩化銅(Ⅰ)や塩化鉄(Ⅱ)のコンプレックスを加熱するとポリカルボキシー-1, 4-フェニレン、ポリクロロ-1, 4-フェニレンおよびポリメチル-1, 4-フェニレンが得られる。

5) 得られたポリマーを検討した。すなわち、空气中で 350°C 以上に加熱すると酸化分解され、組成、化学構造が変化することや分子量 900 以上の成分は 20°C でかなり高い電導性を示すことなどがわかった。

6) ビニルモノマーにこのコンプレックスを充分多量に作用させ、フェニレンービニル共重合体を得られる。

なお、フェニレンとメタクリル酸メチル、アクリロニトリルおよびアクリルアミド共重合体中のフェニレン核の含有率は、コンプレックスの仕込比に近い値を示した。また、フェニレン含有率の増加とともに黄色から褐色になり、ポリフェニレンの溶媒に溶け易くなった。

以上述べたように、本論文では BTC と塩化銅(I)などのコンプレックスから高分子量の可溶性ポリフェニレンアゾ化合物を合成し、その最適合成条件とポリマーの特性の一部を明らかにしたもので、反応機構の詳細など、なお明らかにすべき点も残されているが独創性に富む幾多の研究成果を含んでおり、学術上はもとより工業上に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。