

氏 名	志 賀 哲 雄 し が てつ お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 614 号
学位授与の日付	昭 和 48 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	Studies on the Primary Processes in radiation-induced ionic Polymerization of 1, 3-dienes by ESR measurement (電子スピン共鳴測定による 1,3 ジエン化合物の放射線イオン重合の初期過程に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 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

放射線重合反応については最初にラジカル重合機構が明らかにせられ次いでイオン重合機構も明瞭になって来たが、何れにおいても研究の重点は連鎖重合機構の中で成長過程にあったといえよう。本論文では、カチオン、アニオンあるいはラジカルの何れの反応機構によっても重合可能であることが確かめられているところの 1,3-ブタジエンを使用することによって、放射線重合の際に生成する開始種について電子スピン共鳴吸収 (ESR) 法を用いて研究している。なお反応中間体は短かい寿命をもつので、これを安定に捕促する手段としてはシリカゲル上の吸着状態、有機剛性溶媒マトリックス中での状態ならびに単結晶状態の 3 法が採用されている。

第 1 編は本論文の序論をなすもので、まず関連する従来の研究結果を集約し本論文の目的とする所を要約している。

第 2 編はシリカゲル上に吸着させることによって安定化されて観測できるように成る反応中間体に関するもので 5 つの章よりなっている。まず第 1 章では γ -線を照射したシリカゲルに観測される 4 つの活性中心の挙動を、添加物効果などから吟味し、またそれらと吸着分子との反応から 3 つの種類の移動反応、すなわちゲルの内部から表面への電子移動、正孔の移動さらに水素原子の移動がおこっていることが認められた。次に第 2 章ではシリカゲルに吸着した 1,3-ブタジエンに γ -線を照射することによっておこる反応が予備的に調べられた。すなわち ESR 法でブタジエンのカチオンラジカルと 2 つのアリル型ラジカルが確認されている。

第 3 章ではシリカゲル上に吸着させた 1,3-ブタジエン -1, 1, 4, 4- d_4 の γ -線照射で生成するカチオンラジカルの ESR およびそのモノマー濃度による変化やカチオン捕促剤添加効果などが研究され、ブタジエンカチオン、アリル型ラジカルおよびシリカゲルの正孔について吟味が加へられた。次いで第 4 章では重合反応との関連で重要視されるところの吸着状態でのモノマーのコンホメーション、あるいは分子の可動性を知る目的から、シリカゲル上に吸着したメチル、エチルおよびアリル型ラジカルの ESR スペク

トルについてその超微細構造の異方性が調べられた。すなわち前2者のような単純ラジカルでは、実験結果は固定軸まわりの比較的早い再配列を仮定して十分に説明できるが、アリル型のような大きいラジカルでは比較のおそい運動がおこるために定量的には説明し難いことがわかった。このような問題についてさらに第5章では、シリカゲル上のメチル、エチル、*n*-プロピル、アリルおよびメタリルラジカルの ESR を広い温度範囲 (4~200 K) にわたって吟味している。すなわち吸着相と比較して固相において5種のラジカルを5段階の温度範囲にわたって吟味し、それらのラジカルの再配列の様子が調べられた。

第3編では有機剛性溶媒マトリックス中での1,3-ブタジエンの放射線イオン反応の初期過程が ESR 法で追跡されており、4つの章よりなっている。まず第6章では従来認められなかった正孔の存在が実験条件を吟味することによって確認された経過が述べられている。すなわち3-メチルペンタン、3-メチルヘキサンおよび2-メチルテトラヒドロフランの各剛性溶媒マトリックス中で捕捉電子および溶媒ラジカル以外の ESR パターンとして正孔が観測されている。次いで第7章では有機剛性溶媒マトリックス中での1,3-ブタジエンの放射イオン反応を吟味するために、2-メチルテトラヒドロフラン、*n*-ブチルクロライド、3-メチルペンタンおよび3-メチルヘキサンを用い ESR 観測を行っている。すなわち*n*-ブチルクロライドの場合にカチオンラジカルによる重合が、2-メチルテトラヒドロフランではブタジエンアニオンが、また残りの炭化水素溶媒中ではカチオンとアニオンの両種の開始反応種が夫々観測された。第8章では2-メチルテトラヒドロフランのガラス中での1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、1,3-ペンタジエンおよび2,4-ヘキサジェンの ESR が詳しく研究された。これらのジェン類のアニオンラジカルの不對電子と数種のプロトンとの双極子相互作用因子を計算し、これが観測される超微細構造の異方性とよく符合することを認めている。さらに第9章においては*n*-ブチルクロライド・ガラスおよび四塩化炭素多結晶マトリックス中でのイソプレンおよび1,3-ペンタジェンのカチオン反応について ESR パターンが吟味されている。

最後に第4編では固相反応を解明する1つの手段として単結晶を使用する ESR 法の研究をブタジエンの場合に応用している。すなわち第10章では広い温度範囲 (77~153 K) でのブタジエンの単結晶の γ -線照射で生成する ESR パターンの温度変化を追跡している。143 K で結晶の再配列に基づくスペクトルの変化を観測し、この際得られる超微細構造の異方性からラジカルの構造や重合の生長反応の方向性などにかなりの推察の加え得ることを知った。

論文審査の結果の要旨

本論文はカチオン、アニオンあるいはラジカルの何れの反応機構でも重合することが知られている所の1,3-ブタジエンの放射線重合について主としてその反応の初期過程、とくに重合反応の開始種の分子構造を明らかにするために、シリカゲル上での吸着状態、有機剛性溶媒マトリックス中ならびに単結晶状態で短寿命活性種を捕捉することにより電子スピン共鳴吸収法 (ESR) を適用して研究したものであって、得られた成果のうち主要なものは次の通りである。

1) シリカゲル上に吸着した状態での1,3-ブタジエンの挙動に関する研究から、シリカゲルの正孔、捕捉電子、ブタジエンカチオンラジカルさらに末端アリル型ラジカルや1-メチルアリルラジカルの存在が確

認された。なおこの場合の重合はブタジェン，カチオンラジカルから開始し，次いでアリル型カチオン末端によって重合反応が生長し，最後に電子との再結合反応によって生長が停止するものと推定した。

2) シリカゲル上に吸着した状態でのメチル，エチル，*n*-プロピル，アリルおよびメタリルラジカルの ESR，その温度依存性および超微細結合定数の異方性項などから吸着軸回りの回転や自由運動などのラジカルの運動状態やその再配列について吟味を加えた。

3) 有機剛性溶媒マトリックス中の放射線反応の開始過程はマトリックスの種類によって大きく異なることがわかった。すなわち *n*-ブチルクロライドなどのアルキルハライドではジェンカチオンラジカルが，2-メチルテトラヒドロフラン，マトリックス中ではアニオンラジカルが，さらに3-メチルペンタンなどの炭化水素マトリックス中ではカチオンラジカルとアニオンラジカルが共存し得ることが確かめられた。

4) 徐冷によって作った 1,3-ブタジェンの単結晶中に認められる ESR スペクトルの異方性に関する研究から重合はトランス 1,4-付加で生長しポリマー分子は平面ジグザク構造をとることを認めた。なお昇温によって分子内水素移動のおこることも認められた。

以上これを要するに本論文は元々寿命の極めて短い活性種を吸着状態や剛性溶媒マトリックス中に閉じ込めることにより安定化し，ESR 法を応用して詳細に吟味を加えることにより放射線重合の開始種について通常的手段では得難い詳細な知見を明瞭にし得たものであって，学術上はもとより工業上にも貢献するところが大きい。

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。