

氏 名	池 田 弘 治 いけ だ ひろ はる
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 687 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 49 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	STUDIES ON ISOMERIZATION POLYMERIZATION OF 2-OXAZOLINE (2-オキサゾリンの異性化重合に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 三 枝 武 夫 教 授 古 川 淳 二 教 授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は5員環イミノエーテルである2-オキサゾリンの重合および共重合に関するものをまとめたもので、8章からなっている。

第1章は無置換の2-オキサゾリンの重合をはじめて行った成果をまとめている。この研究以前、2の位置に置換基をもつオキサゾリンの重合はかなり研究されていたが、無置換体の重合は全く報告されておらず、それは重合性を持たないとさえ考えられていた。本研究では、無置換体の合成法を改善して、純度の高いものを単離したところ、カチオン重合開始剤によって円滑に重合することを見出したものである。重合は異性化をとまなう開環によって進む。生成ポリマーは、ポリー N-ホルミルエチレンイミンの構造をもつ融点約 210°C の結晶性白色固体である。新しい高分子材料の一つである。重合開始剤としては、金属塩化物をのぞくルイス酸、硫酸、スルホン酸、硫酸エステル、スルホン酸エステルおよびヨウ化アルキルが活性をしめす。また、重合溶媒としては、非プロトン性の極性溶媒が適していることも示された。

第2章はポリー N-ホルミルエチレンイミンのアルカリ加水分解によるポリエチレンイミンの合成を述べている。加水分解は水中、等モル量以上のアルカリと加熱することによって、円滑に、かつ、完全に進行する。生成するポリエチレンイミンは結晶性の白色固体で無水物の融点は 58.5°C である。それは熱水 (60°C 以上) にはとけるが冷水に溶けず、水からの再結晶によって精製される。通常のエチレンイミンは冷水に易溶の非晶性半固体であり、これとくらべると、本研究のエチレンイミンの性質は著しく異なる。この相違は分子構造のちがいによる。すなわち、本研究で合成されたものは、枝わかれのしない線状構造をもつものに対して、通常のエチレンイミンは、エチレンイミンのカチオン開環重合によって合成されるために、極度に枝わかれている。

第3章では2-オキサゾリンの重合における生長種の性格をあきらかにしている。メチルトシレートおよびヨウ化メチルをそれぞれ、2-オキサゾリンと等モル反応させ、生成物をしらべた。その結果、トシレートの場合は、N-メチルオキサゾリニウムトシレートが定量的に生成し、ヨウ化メチルの場合には、1:1

付加物として、N-(β -ヒドロキシエチル)-N-メチルホルムアミドが生ずる。また、この 1:1 付加物を開始剤としてオキサゾリンを重合させると、ヨウ化メチルを用いたときとほぼ同様の速度で重合が進む。これらの結果から、トシレートを開始剤としたときには、イオン性のオキサゾリニウムトシレートが生長種になっており、ヨウ化メチルを開始剤としたときには、ヨウ化アルキル型の共有結合性の生長種によって重合が進行すると結論した。

第4章では、無置換の 2-オキサゾリンの重合反応性を、2-メチルおよび 2-フェニル置換体と比較している。メチルトシレート開始剤による重合速度の順は 無置換体>2-メチル体>2-フェニル体 であるが、ヨウ化メチル開始剤のときには、 2-メチル体>無置換体>2-フェニル体 の順になる。これら反応性の順序は、種々のモデル反応の速度の解析から合理的に説明された。すなわち、トシレート開始剤では、いずれのモノマーも、イオン性のオキサゾリニウム生長種によって重合するが、その速度の順序は、モノマーの求核反応性 (2-メチル体>無置換体>2-フェニル体) とオキサゾリニウム生長種の開環反応性 (無置換体>2-メチル体>2-フェニル体) とが総合された結果である。一方、ヨウ化メチル開始剤の場合は、2-メチル体だけがイオン性のオキサゾリニウム生長種で重合するためその速度が一番大きく、無置換体と2-フェニル体はヨウ化アルキル型の共有結合生長種で重合し、その順は主として共有結合性の生長種に対するモノマーの求核反応性によって支配されることを示した。

第5章では、メチルトシレートおよびヨウ化メチルを開始剤とする2-オキサゾリン (CD_3CN 中) の速度論的研究を NMR スペクトルを用いて行なっている。重合の開始反応と生長反応の速度定数をもとめられ、また生長反応の活性化パラメーターが算出されている。それらの結果は、前の2つの章であきらかにした知見、すなわち、メチルトシレート開始剤の場合には、オキサゾリニウム生長種で、ヨウ化メチル開始剤の場合は共有結合生長種で重合がすすむことを支持するものである。さらに、速度定数の値自身も、ポリエチレンイミン鎖の重合度コントロールに重要である。

第6章は、前章と同じ開始剤による2-メチルオキサゾリンの重合 (CD_3CN 中) の速度論的解析の結果をのべている。いずれの開始剤の場合でも、オキサゾリニウム塩を生長種とすることがあきらかにされ、また、開始と生長反応の速度定数、ならびに活性化パラメーターが決定された。そして、無置換体と2-メチル置換体の反応性が、開始と生長の両反応について比較され、メチル基の効果が考察されている。

第7章は 2-オキサゾリンと β -プロピオラクトンとの無触媒交互共重合をのべている。この共重合は、室温のような低温においても開始剤なしでおこること、ならびに、1:1 の交互共重合体が生成することを特徴とする新しいタイプの重合である。その機構として、両モノマーから生ずるベタインを活性種とし、マクロ双性イオンを生長種とするスキームが提案されている。

第8章の研究は 2-オキサゾリンの重合を応用した ABA 型のブロックポリマーの合成に関するものである。両末端に OH 基をもつポリブタジエンをトシル化したものを開始剤として 2-オキサゾリンを重合させると、ポリ-N-ホルミルエチレンイミンブロック (A ブロック) とポリブタジエンブロック (B ブロック) からなるブロックポリマーが生成するが、その組成や各ブロックの長さを正確に分析している。この結果は、ポリエチレンイミンブロックをもつブロックポリマーの合成に有用な知見を提供するものである。

論文審査の結果の要旨

機能性高分子の設計と合成は、最近の高分子合成の重要な研究テーマである。本研究は、機能性高分子の一つであるポリエチレンイミンの新しい合成法として、無置換2-オキサゾリンの異性化開環重合をとりあげ、重合機構の解明、重合速度の測定ならびにそれらの結果にもとづくブロックポリマーの合成を行ったものである。さらに、2-オキサゾリンと β -プロピオラクトンとの無触媒交互共重合を発見し、開環共重合の新しい形式を提案している。論文は、8章から成っているが主な成果をまとめるとつぎの通りである。

1. 無置換オキサゾリンの重合にはじめて成功した。本研究以前には、2の位置に置換基をもつオキサゾリンの重合はかなり研究されているが、無置換体の重合は全く報告されておらず、それは重合性をもたないとさえ考えられていた。本研究では、無置換体の合成法を改善して高純度のものを単離したことによって、そのカチオン異性化重合にはじめて成功した。生成ポリマーはポリ-N-ホルミルエチレンイミンの構造をもち、融点約 210°C の結晶性白色固体である。

2. 上記のポリ-N-ホルミルエチレンイミンのアルカリ加水分解によって、線状構造のポリエチレンイミンをはじめて合成した。エチレンイミンの開環重合によってつくられてきた通常のポリエチレンイミンが高度に枝わかれした構造の非晶性固体であるのに対して、本研究で合成されたものは、融点 58.5°C の結晶性固体で、安定性もかなりすぐれている。

3. 2-オキサゾリンのカチオン重合機構を解明し、開始剤の種類によって、イオン性のオキサゾリニウム生長種によって重合が進行する場合と、求電子性の共有結合生長種による場合のあることをあきらかにした。たとえば、メチルトシレートを開始剤とするときにはイオン性の生長種となり、ヨウ化メチルを開始剤とするときには、ヨウ化アルキル型の共有結合生長種となる。この結果は、求電子性の共有結合生長種によるカチオン重合をはじめてあきらかにしたものとして、興味深い。

4. 2-オキサゾリンの無置換体の重合反応性を 2-メチルおよび 2-フェニル置換体と比較し、この重合に対する置換基の効果をしらべた。

5. 2-オキサゾリンと β -プロピオラクトンとの共重合で、“無触媒 1:1 交互共重合”の新しい形式の開環重合を見出した。その機構として、まず、両モノマーからベタインが生じ、それがマクロ双性イオン生長種に順次付加して行くスキームを提案した。この考え方は、これ以外の開環交互共重合の組みあわせの可能性を示唆しており、将来、開環共重合の新分野に発展するものと思われる。

6. 2-オキサゾリンの重合の応用例として、ブタジエンとのブロックポリマーの合成を行った。両末端に OH 基をもつポリブタジエンを塩化トシルでエステル化し、それを開始剤としてオキサゾリンを重合させた。生成物は、ポリ-N-ホルミルエチレンイミンブロック (A ブロック) とポリブタジエンブロック (B ブロック) からなる ABA 型のブロックポリマーである。アルカリ加水分解すれば、A ブロックはポリエチレンイミンブロックとなる。

以上要するに本研究は無置換オキサゾリンの重合と共重合によって新しい高分子材料を合成し、また開環重合の新しい形式を開拓したものであって、学術上、工業上寄与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。