

氏 名	三 木 哲 郎
	み き てつ ろう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 414 号
学位授与の日付	昭 和 46 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 CATIONIC POLYMERIZATION OF CYCLIC FORMALS
	(環状ホルマルのカチオン重合に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 岡 村 誠 三 教 授 古 川 淳 二 教 授 三 枝 武 夫

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は環状ホルマルとくにトリオキサンとテトラオキサンの高重合反応、それからのオリゴマーの生成ならびにそれらとビニル化合物との共重合について研究した結果を記述したもので第1部序論、第5部総括のほか3部より成っている。

まず第2部ではトリオキサンのカチオン触媒による高重合反応について調べ、その特徴を明らかにしている。すなわち第1章でトリオキサンの三弗化ほう素エーテル錯合体による重合を各種の溶剤中で比較し、溶剤が極性であるほど水による重合の加速が小さいこと、また重合速度の触媒濃度依存性が小さいことを認めた。これらの結果からこの系の重合が、無極性溶剤中ではプロトンにより、また極性溶剤中ではエチルカチオンにより開始されるものと推定した。

次に第2章ではこの重合系で得られるポリマーの分子量を推算し、重合機構との関連について考察した。すなわち重合の初期において分子量は増加し後かなりの間一定の値を保った後に重合の後期で再び上昇するという一般的な傾向が認められた。このことは開始反応よりも生長反応が比較のおそくおこり、その上重合の進行と共に消費される水分によって連鎖停止がおこるとして定性的に説明された。

さらにカルボニウム・イオンより安定と考えられるオキシニウムイオンが連鎖生長末端であらうと推定している。また第3章はこの系の重合挙動をモノマー濃度の観点から考察した部分である。例えばニトロベンゼン中の重合では重合の進行にともなうモノマー濃度の減少から見る重合速度のモノマー濃度依存性は2次で表現できるが、他方モノマー初濃度を変えた実験からはその次数が6次という高い値が得られた。またこの系の分子量は普通のビニル重合と同じように重合の経過によってほとんど変化しなかった。

第4章では重合中のホルムアルデヒド生成量の測定を行っている。三弗化ほう素エーテル錯合体触媒の場合共存する水分の増加でホルムアルデヒド生成量とポリマー生成量は減少した。三弗化ほう素触媒の場合にも水分の増加で重合の誘導期は増大した。何れの触媒でも重合系にホルムアルデヒドを添加しても誘導期は短かく成らなかった。従って重合系には重合と解重合が共存し、トリオキサンの重合を開始するの

にホルムアルデヒドが必要であるために誘導期が生じるという考え方は成立しないと結論している。

次に第5章では溶媒と重合温度の影響を中心として研究している。例えばモノマー濃度の高い場合には重合速度はより極性の高い溶剤中で大きい、モノマー濃度の低い場合には逆に無極性溶剤の方が重合速度が大きい。その他の実験結果を考え合わせて、低モノマー濃度の場合には開始種へはモノマーよりも溶剤による選択的溶媒和がおこっていることが推定された。第6章では開始機構を明らかにするために、三弗化ほう素とジエチルエーテル、エチルアルコールおよび酢酸との配位錯合体を用いて重合挙動を比較した。その結果重合速度では $\text{BF}_3 \cdot \text{EtOH} > \text{BF}_3 \cdot \text{AcOH} > \text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 分子量では $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} > \text{BF}_3 \cdot \text{EtOH} \approx \text{BF}_3 \cdot \text{AcOH}$ の順位が得られた。これらの結果および添加物の影響から開始反応は BF_3 分子とトリオキサンの反応ではなく $\text{BF}_3 \cdot$ 配位錯合体から生成するカチオンのトリオキサンへの付加であることが推定された。最後に第7章では四塩化すずによるトリオキサンの重合を三弗化ほう素エーテル錯合体の場合と比較し重合速度は四塩化すずの方が大きく分子量は低いことを見出した。

次に第3部はトリオキサンのカチオン重合を環状オリゴマー生成という観点から研究した部分である。まず第8章では三弗化ほう素エーテル錯合体触媒によるトリオキサンの溶液重合でメタノール不溶性ポリマーの量とガスクロマトグラフィーによって求められるモノマー残存量の和がトリオキサン初濃度と一致しないことから、重合中にテトラオキサンなどの環状オリゴマーが生成することを見出し、これが著者のいう back-biting 機構による解重合として説明されることを明らかにした。次に第9章ではトリオキサンの重合過程におけるテトラオキサン生成量の変化に着目して実験し、ポリマー生成に関する誘導期の間にかなりの量のテトラオキサンが生成し、また重合温度が高いほど、またトリオキサンの濃度が高いほど生成テトラオキサンの量は増加することを認めた。種々の実験から重合の初期ではテトラオキサンの生成と消費とが平衡にあることも推定している。第10章ではテトラオキサン生成量の、溶剤の種類による変化に注目して実験し類似の条件ではテトラオキサンの生成量はニトロベンゼン > エチレンクロライド > ベンゼンと成り、この順位はテトラオキサン生成のための活性末端の平均寿命の長い順であると説明している。次に第11章ではテトラオキサンの重合の間にもトリオキサンが生成することを認め、ポリマー生成のためのテトラオキサンの臨界濃度があることを認めた。すなわちこの臨界濃度以下では重合はおこらずトリオキサンのみが生成する。第12章では種々の触媒によるトリオキサンの重合が試みられ、テトラオキサンの生成量は $\text{SnCl}_4 > \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 \approx \text{BF}_3 \cdot \text{EtOH} > \text{BF}_3 \cdot \text{AcOH}$ であることを知った。さらに固相重合やジオキサランの重合においても環状オリゴマーの生成を認めた。

第4部は環状ホルマールとビニル化合物のカチオン共重合が取扱われている。まず第13章ではスチレンとトリオキサンのカチオン共重合が取扱われ、三弗化ほう素エーテル錯合体を触媒とする場合に共重合すること、さらにこの場合にも副反応として環状オリゴマー、すなわち 4-フェニル-1,3-ジオキサン生成を認めた。次に第14章ではスチレンとテトラオキサンのカチオン共重合を行ないこの場合にはかなり多量の 4-フェニル-1,3-ジオキサンとトリオキサンが生成した。この場合にはトリオキサンとの共重合と異り、テトラオキサンの重合速度はスチレンのそれに近いので、ランダム共重合物の生成が期待される。最後に第15章では種々のオレフィン類とテトラオキサンとの共重合が試みられ、共重合におけるテトラオキサンの消費速度は次の順であった。トランス・スチルベン > スチレン > 1,1-ジフェニルエチ

レチレン>2-クロロエチルビニルエーテル>シクロヘキセン $\geq$ インデン $\geq$ α -メチルスチレン。また1,1-ジフェニルエチレンとの共重合では4,4-ジフェニル-1,3-ジオキサンの生成が確認された。

論文審査の結果の要旨

この論文は環状ホルマールとしてトリオキサンとテトラオキサンのカチオン触媒による重合ならびにそれらとビニル化合物とのカチオン触媒による共重合について、重合反応機構ならびに環状オリゴマー生成機構の2点に問題をしばって詳細に研究した結果をまとめたもので、得られた成果の中で最も重要と考えられる点をあげると次のようになる。

1) トリオキサンやテトラオキサンのフリーデル・クラフツ型触媒による溶液重合で重合速度や重合度に対する溶剤の極性の影響から、これらの系の重合がビニルモノマーのカチオン重合と異り、その生長活性末端は比較的安定なオキシニウムイオンであろうと推定した。

2) トリオキサンやテトラオキサンのカチオン触媒による重合で、重合と共にテトラオキサンやトリオキサンが夫々生成することが分離確認された。またそれらとスチレンとのカチオン触媒による共重合では、共重合物と共に4-フェニル-1,3-ジオキサンの副成することが分離確認された。なおこれが、back-biting機構と著者のよんでいる解重合として理解されることを示した。

3) トリオキサンやテトラオキサンはカチオン触媒によってビニルモノマーやオレフィン類と共重合することがわかった。スチレンの重合速度はトリオキサンのそれより大きく、テトラオキサンのそれに近い。スチレンとの反応で何れも同じくオキシメチレン単位とスチレン単位とを含む共重合物を与えることが明らかにされた。

これを要するにこの論文はトリオキサンおよびテトラオキサンのカチオン触媒による重合機構について極めて詳細に研究し、実験結果の僅かな相異に着目することから出発して、重合と同時に進行している解重合を見出し環状オリゴマーの生成などの新しい事実に到達するなど幾多の重要な結果を得たものであり、工業上はもとより学術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。