

【247】

氏 名	岩 崎 浩 一 郎 いわ さき こう いち ろう
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 160 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 7 月 24 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	ビニルエーテルの重合に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教授 岡村誠三 教授 古川淳二 教授 桜田一郎 教授 堀尾正雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ビニルエーテルから工業的に有用な性質をもつポリマー、とくに結晶性ポリマーを製造することに主要な目的をおいて研究した結果をまとめたもので、7章よりなっている。

第1章はビニルエーテルの低温多相重合と題し、従来ビニルエーテルの重合に用いられてきたいわゆる多相重合の反応機構を、触媒の不溶化条件の確認という立場から研究したもので、得られた主要な実験結果は次のようなものである。(i) 石油エーテルを稀釈剤として3フッ化ホウ素・エテラートを触媒として、 -70°C を中心としてi-プロピルおよびi-ブチル・ビニルエーテルの重合を行ない、a) モノマー濃度に対して重合速度に極大値が存在し、またb) 重合温度に対して重合速度に極小値が存在し、この温度以下でいわゆる多相重合がおこることを確かめた。(ii) 生成するポリビニルエーテルの結晶化度を、X線回折強度・密度・室温におけるメチルエチルケトン抽出量およびメチルエチルケトン溶液の沈殿温度で比較し、これらの値の間に相互に相関関係のある事を認めた。(iii) 触媒の重合系に対する溶解状態をしらべ、モノマーの低濃度範囲では相分離して液粒となって存在するが、モノマーの高濃度範囲では相分離が解消してしまうことを認め重合活性の消失と関係していることを知った。(iv) 重合開始の活性点の構造として、モノマーと3フッ化ホウ素との複合体に、フリー・イオン、イオン・ペアー、および会合イオンの三つの状態を仮定し、低温では主としてイオン・ペアーと会合イオンが存在し、また会合イオンによる重合速度定数がイオン・ペアーによるものよりも著しく大であると仮定して実験結果の定性的な説明を試みている。

第2章はこのような仮定に立って行なった反応機構の考察をとりまとめたもので、3フッ化ホウ素・エテラートによる立体特異性重合機構の理論的考察と題した部分である。ここで著者は3フッ化ホウ素・エテラートから生成する活性体として、4極子型の複合体を仮定し、これを前章で考えた会合イオンに相当するものとしている。そして生長反応におけるモノマー付加の遷移状態ではビニルエーテルの両炭素が分極して付加し生長末端と共に6員の環状構造をとるものと考えた。ビニル二重結合の開鎖はシス型式でお

こりアイソタクチック・ポリマーが生成するものと解釈している。この考え方は、前章で得た実験結果を理解するのに役立っている。すなわちモノマー濃度が高くなると4極子型の複合体はイオン・ペアーを経てフリー・イオンの方向に変化するために重合性も生成ポリマーの結晶性も共に低下するものと考えられる。このことは系の誘電率を高めても同様の結果になる事が理解できる。触媒濃度が高い場合にいわゆる多相重合が容易におこることもこの形の複合体生成の仮定から説明される。ただし触媒のこのような形の複合体の存在がここで直接には証明されていないので、この考え方は一つの可能性を示すに止まっている。

第3章は固体触媒によるビニルエーテルの重合と題し、前章までに多相重合で得られた実験結果を参考として比較的高温でもかなりの高収率で結晶性のポリマーを得るために行なった固体触媒の探究実験結果をとりまとめたものである。得られた主要な実験結果は次のようなものである。(i) 3フッ化ホウ素をMgOなどの担体に吸着させて不溶化した触媒を使用して *i*-ブチルビニルエーテルの重合を試みたが重合度や立体特異性で予期した結果は得られなかった。(ii) 金属酸化物の重合触媒作用をしらべ MgO, Al₂O₃ など弱い重合作用を、また V₂O₅, MoO₃, CrO₃などは強い重合作用を示すことを知った。(iii) CrO₃は重合温度 30°C 以上でも比較的高重合度で結晶性のポリマーを与え、この場合にはポリマーの結晶性が重合温度やモノマー濃度に依存せず、メチルエチルケトン不溶部の方が可溶部より粘度数が大であるなど、いわゆる多相重合の場合と著しく異なる結果を示した。

第4章ではグリニヤール試薬を中心とするマグネシウム化合物による重合を取り扱っている。MgO, MgX₂ および RMgX は重合能があり、とくにその重合作用が緩慢であって各種低級アルキルのビニルエーテルの重合速度の定量的な比較が可能であることを知った。たとえば臭化マグネシウム・テトラハイドロフラン系触媒で見かけの重合速度の大小および生成ポリマーの粘度数の大小を比較するとビニルエーテル類の重合性は次の順位にあることを知った。イソプロピルー、エチルー、イソブチルー、メチルービニルエーテル。またマグネシウム化合物による重合では3フッ化ホウ素系の触媒の場合と異なり、高温度における重合でより高重合度のポリマーを与える場合が多いことも認められた。

第5章ではグリニヤール試薬などと3フッ化ホウ素・エテラートなどのフリーデルクラフツ型触媒との複合触媒によるビニルエーテルの重合結果をまとめている。得られた主要な実験結果は次のようなものである。(i) フリーデルクラフツ型触媒に対するグリニヤール試薬の添加モル比が増加すると、見かけの重合速度は低下するがポリマーの粘度数は増加することを認めた。(ii) グリニヤール試薬と3フッ化ホウ素エテラートの複合触媒を用い重合温度 0°C で重合せしめて得られるポリメチルおよび *i*-ブチル・ビニルエーテルからそれぞれかなりの量の結晶性ポリマーが得られることを知った。(iii) 複合触媒系で得られるポリマーは同一条件のフリーデルクラフツ型触媒単独による重合によって得られるものにくらべて一般にその粘度数は増加することを認めた。(iv) このようにして複合触媒系で得られるポリメチルビニルエーテルの中には、水およびメタノールの何れにも不溶性の部分の含まれている場合があり、赤外線吸収スペクトルでも従来のポリマーと異なるものであることがわかった。(v) この複合触媒系はイソブチレンの重合にも有効であることを知った。

第6章はこのようにして得られるポリイソブチルビニルエーテルの物理的性質に関して調べた結果をま

とめたものである。まずX線回折線図より、 $2\theta=13^\circ$ の干渉を非晶領域の干渉のみの露出する部分と考え、求めたX線結晶化度と実測密度との比例関係を調べ、そのずれから試料のアニーリングなどの効果について考察した。次に赤外線吸収スペクトルについて結晶性バンドと非晶性バンドの強度比として($I_{835\text{cm}^{-1}}/I_{815\text{cm}^{-1}}$)の値よりも($I_{985\text{cm}^{-1}}/I_{960\text{cm}^{-1}}$)の値の方が、X線結晶化度との対応が良好であることを知った。またメチルエチルケトンへの溶解性においては、溶液よりの折出法が溶剤による抽出法よりもX線結晶化度との対応がよくつくことを認めた。なお表面硬度や抗張力、ヤング率なども密度や結晶化度と直接関係のあることも知った。また他のポリマーとのポリマー・ブレンドの物理的性質も測定されている。

第7章ではビニルエーテルの工業的応用研究の一つとしてシクロペンタジェンとの共重合が取り扱われている。この場合に得られる共重合物の分子中に二重結合が残留し空気酸化で乾性油と同様に酸化重合がおこることを認めた。さらにこの共重合物の床材料としての性質についても表面硬度や充填剤配合の結果などについて調べられた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ビニルエーテルから工業的に有用な性質をもつポリマーを製造することに目的をおいて研究したもので、従来は主として低温多相重合法に限られていた研究を拡張して、比較的高温の重合でもポリマーの重合度と結晶性の充分に高いものの得られる条件を見出すことに努力した実験結果をまとめている。本論文で得られた主要な実験結果と考察を述べると次のようである。

(i) 低温多相重合で見かけの重合速度が低温側で増加することから従来から考えられているフリー・イオンとイオン・ペアーの外に、会合イオンを活性点の一つと考えて実験事実を整理し得た。

(ii) 会合イオンの構造について考察し立体特異性重合の立場から反応様式のモデルを提出した。この考え方から従来の多相重合の形式を保持して反応条件を変化させるよりも新しく触媒の構造を変える方が、比較的高温度の重合で目的とするポリマーを得るのに容易であろうと判断して研究の方向が決められた。

(iii) そこで新しい触媒系を見出すことを主目的として実験が行なわれ、次の結果が得られた。a) CrO_3 触媒を用いることにより、従来 -70°C の低温でしか得られなかった高結晶性のポリビニルイソブチルエーテルが $+80^\circ\text{C}$ の重合温度で得られた。b) 3フッ化ホウ素・エテラートとマグネシウム有機金属化合物との組合せ触媒によって水に不溶性の高結晶性ポリビニルメチルエーテルが得られた。c) グリニヤール試薬そのものには重合活性はほとんどないが、これを酸素、アルデヒドあるいは4塩化炭素などと組合せると室温以上でも高重合度のポリビニルエーテル類が得られた。

(iv) このようにして得られたポリビニルイソブチルエーテルの物理的性質を市販の各種熱可塑性樹脂と比較した。

(v) ビニルエーテルとシクロペンタジェンとの共重合物は空気による酸化重合性をもっていることがわかった。

これを要するに本論文は従来低温多相重合法を中心に研究されていたビニルエーテルの重合法について、多相重合の反応機構の研究から出発して、新しい複合触媒系の発見に努力し比較的高温の重合で高結

晶性で高重合度のポリマーを得る条件の一部を明らかにし得たものであり、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よってこの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。