

| | |
|--------------|--|
| Title | ANIONIC COPOLYMERIZATIONS INVOLVING 1,1-DIPHENYLETHYLENE OR TRANS-STILBENE AS PRINCIPAL COMPONENTS |
| Author(s) | Okamoto, Yoshio |
| Citation | |
| Issue Date | |
| Text Version | ETD |
| URL | http://hdl.handle.net/11094/118 |
| DOI | |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

| | |
|---------|---|
| 氏名・(本籍) | 岡 本 佳 男 <small>おか もと よし お</small> |
| 学位の種類 | 理 学 博 士 |
| 学位記番号 | 第 1604 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 44 年 3 月 28 日 |
| 学位授与の要件 | 理学研究科高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当 |
| 学位論文題目 | 1,1-ジフェニルエチレンあるいはトランス-スチルベンを 一成分とするアニオン共重合 |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 谷 久也 (副査) 教授 結城 平明 教授 萩原 信衛 |

論 文 内 容 の 要 旨

共重合反応は新しいポリマーの合成およびモノマーの反応性の検討という点で有力な手段の一つであり、ラジカル共重合については今までに多くの研究がなされてきた。しかしアニオン共重合に関する研究例はあまり多くない。岡本君は

1) 停止反応, 連鎖移動反応のないいわゆるリビング重合を比較的容易に行ないうるというアニオン重合の特長の一つを利用することによりラジカル共重合では得られないような新しい形式の共重合体の合成を試み,

2) 特に, それ自身では単独でアニオン重合をしない 1,1-ジフェニルエチレンまたはトランス-スチルベンを一方のモノマーとすることによる交互共重合体の生成反応を調べ,

3) さらにその共重合反応の解析によって各モノマーのアニオン共重合にもおける反応性を検討し, それらの構造との関連を明らかにしようと試みた。

本研究ではモノマーとして, 1,1-ジフェニルエチレンおよびトランス-スチルベン(これらを M_2 とする)とこれらに対してブタジエン, イソプレン, 2,3-ジメチルブタジエン, スチレン, *o*-メトキシスチレンおよび *p*-メトキシスチレン(これらを M_1 とする)を選び, M_1 と M_2 のそれぞれの組合せについて, トルエンのような炭化水素または THF を溶媒とし, *n*-ブチルリチウム, ナトリウム, またはカリウムを触媒として共重合反応を行なった。

以下本研究で得られた結果の概略を述べる。

1. 1,1-ジフェニルエチレンとスチレンまたは共役ジエンとの共重合

1,1-ジフェニルエチレンを M_2 として用いた場合にはいずれもリビングポリマーの形式で重合は進行し, THF 中では常に交互共重合体を得られた。この場合, M_2 アニオンと M_1 モノマーの反応が律速であるということを示し, この反応の速度定数を求めた。その結果, モノマーの反応性は

ブタジエン>イソプレン>2,3-ジメチルブタジエン となりメチル基が増すとその反応性は減少した。また M_2 が単独で重合しないことを利用して反応の解析を行い、モノマー反応性比 r_1 を求めた。 r_1 はいずれも約 ~ 0.2 であった。

一方炭化水素溶媒中 n -ブチルリチウムを触媒とした時にはブタジエン、イソプレンの反応性が圧倒的に大きくなるのに対して2,3-ジメチルブタジエン、スチレンでは THF 中とあまり異ならなかった。

2. トランス-スチルベンとスチレンおよび共役ジエンとの共重合

THF 中では共役ジエンは容易に、スチレンでは条件を適当に選ぶことにより交互共重合体を与えることがわかった。スチレンを M_1 とした場合には M_2 への連鎖移動反応がおこるが、この連鎖移動の結果1,2,3-Triphenylpropenyl アニオンの生成することをトランス-スチルベンとブチルリチウムとの反応生成物および紫外吸収スペクトルより推定した。イソプレン、2,3-ジメチルブタジエンを M_1 とする場合には共重合反応は途中で停止するが、これはこのアニオンが共重合反応を再開しないからであると考えられた。ブタジエンが M_1 となる場合には連鎖移動も停止反応もほとんど起らなかった。

一方炭化水素溶媒中ブチルリチウムを触媒に用いた場合には、いずれも M_1 の反応性が高く M_2 含量の少ないポリマーが得られ、特にイソプレン、ブタジエンを用いた場合に著しかった。なおこの系では停止反応も連鎖移動反応も存在しなかった。

3. 交互共重合体中の共役ジエンの結合様式

交互共重合体中におけるブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエンの結合様式を NMR スペクトルで調べ、同一条件で重合させたそれぞれの単独重合体中の各モノマーの結合様式に比べて1,4-結合が非常に増大し、これがジエンの立体障害に基づくことを明らかにした。

4. 1,1-ジフェニルエチレンと *o*-メトキシスチレンおよび *p*-メトキシスチレンとの共重合

o-および *p*-メトキシスチレン共に THF 中では交互共重合体を与え、*p*-メトキシスチレンとの交互共重合体は結晶性であった。一方、炭化水素中 n -ブチルリチウムを触媒にすると、*p*-メトキシスチレンはスチレンと類似の重合反応性を示すのに対し、*o*-メトキシスチレンは著しく反応性が増加しイソプレンやブタジエンと同様の傾向を示した。この原因としてメトキシ基とリチウムイオンとの相互作用を考えた。

なおこの共重合に関連して各メトキシスチレンの単独重合を検討した結果、*o*-メトキシスチレンはトルエン中低温で n -ブチルリチウム触媒によって結晶性の高度にイソタクトなポリマーを与えることを見出した。またポリ-*o*-メトキシスチレンの NMR-スペクトルはメトキシ吸収について pentad による分裂を示すことが明らかになった。

論文の審査結果の要旨

不飽和化合物のアニオン重合反応に関する定量的な研究は、かなり高度の実験技術を必要とするところが一因となって未開拓の問題が多く残されている。

岡本君は 1,1-ジフェニルエチレンおよびトランス-スチルベンのような単独重合しないモノマー (M_2) を、ブタジエン、イソプレン、ジメチルブタジエンなどの共役ジエンならびにスチレン、*o*-および *p*-メトキシスチレンのようなモノマー (M_1) とのアニオン共重合反応を詳細に研究した。

これらの共重合は多くの場合に交互共重合体を与えるが、それら自身が新しい型の高分子化合物である。これらの生成条件を明らかにする一方、 M_2 が単独では重合しない性質を巧みに利用して、共重合反応性比 r_1 および $\sim M_2^-$ アニオンに M_1 が付加する反応速度定数 k_{21} を求め、また共役ジエンを用いた共重合では生成共重合体の構造をも検討して、種々の条件下における各モノマーの反応性とそれらの化学構造との関連を明らかにした。

o-メトキシスチレンが 1,1-ジフェニルエチレンとの共重合で特異な反応性を示す原因がこの化合物の *o*-位に存在するエーテル結合にあることを明らかにした。この共重合反応と関連して行なわれた *o*-メトキシスチレンの単独アニオン重合で極めて特異な立体特異性重合が起ることを見出し、その機構を検討するとともに重合体の NMR スペクトルが立体規則性に基づくペンタドの分裂を示すことを明らかにし、その完全な解析を行なった。これは、この種の研究における先駆的な業績である。さらに *p*-メトキシスチレンと 1,1-ジフェニルエチレンの共重合で結晶性の交互共重合体がえられているが新しい立体規則性高分子として価値高いものと考えられる。

以上、本研究はアニオン重合の分野で多くの新しい知見を加えただけでなく、いくつかの特徴ある開拓的な成果により高分子化学に寄与するところ大きく、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。