



Title	重水素化モノマーを用いる重合反応機構の研究
Author(s)	北山, 辰樹
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1322">https://hdl.handle.net/11094/1322</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	きた 北	やま 山	たつ 辰	き 樹
学 位 の 種 類	工	学	博	士
学 位 記 番 号	第	5	5	1
学位授与の日付	昭和 57 年 1 月 19 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 該当			
学 位 論 文 題 目	重水素化モノマーを用いる重合反応機構の研究			
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 結 城 平 明			
	(副査) 教 授 中 崎 昌 雄 教 授 坪 村 宏 教 授 笛 野 高 之			
	教 授 野 桜 俊 一 助 教 授 畑 田 耕 一			

## 論 文 内 容 の 要 旨

高分子の構造をその末端を含めて正確に捉えることは、重合反応機構を解明するうえで重要な手法の一つであるが、末端基の量はポリマーの量に比べて極めて僅かであるため、その探索と正確な定量が困難である。本研究では、重水素化モノマーを重合させ、フーリエ変換 NMR の持つ高い感度を利用して、生成ポリマー中に結合した開始剤、停止剤あるいは重合溶媒の断片等の微量成分を捉え、これら断片の吸収位置やその NMR 緩和時間の測定から、その構造とポリマー鎖中での結合位置を明らかにし、その量を定量した。この方法をビニル化合物の種々の重合反応に適用して、未解決の問題を明らかにし、新しい知見を得た。

メタクリル酸メチル (MMA) のラジカル重合に本方法を適用し、ポリマー中の開始剤断片の数を定量し、停止反応における不均化と再結合の割合を求めた。トルエン中の重合ではテトラヒドロフラン (THF) 中での重合より不均化の割合が低く、停止反応に対する溶媒効果のあることが認められた。また過酸化ベンゾイルによる THF での重合反応では、THF のラジカルから重合が開始されることを見出した。さらにスチレンのラジカル重合に本方法を適用し、従来 100% 再結合停止であるとされていた。この系でも 30% は不均化であることを明らかにした。

重水素化スチレンのカチオン重合を種々の芳香族溶媒中で行ない、ポリマー鎖末端に溶媒の断片が結合していることを明らかにし、その定量から連鎖移動定数を動力学的手法によらず、直接的分析手段で求めることができた。また二塩化エチレン中の重合では溶媒への移動反応は起らず、生成ポリマーの末端はインデン型構造であることがわかった。

重水素化 MMA の  $C_6H_5Li$  による低温での重合をまずトルエン中に行ない、生成したポリマーおよ

びオリゴマーの $^1\text{H}$  NMR スペクトルを調べたところ、それぞれにブチルイソプロベニルケトン(BIPK)の単位が1個ずつ結合していた。NMR 緩和時間の測定、オリゴマーのマススペクトルの解析、初期重合体のNMR 分析等の結果から、BIPK の単位はオリゴマーではその停止末端に、ポリマーでは開始末端近傍にそれぞれ存在していることを明らかにした。これら新たに見出した生成重合体の構造上の知見と BIPK の反応性に関する知見をもとに、この重合の反応機構を解明し、従来単なる副反応生成物の1つとしか見られていなかった BIPK が重合反応の進行の鍵になっていることを示した。また  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  の一部は未反応のまま系中に残存しており、これが反応停止時にブタンになることを明らかにし、使用した  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  の行方をすべて把握することができた。

THF 中の重合では、トルエン中で生成するものと同様の構造を有するオリゴマーとともに3~4個の BIPK 単位を含むポリマーが生成した。NMR スペクトルの解析、NMR 緩和時間の測定等をもとにポリマーの構造を明らかにし、さらにポリマーの生成量の時間変化、系中の BIPK の消費速度を調べて、この重合の反応機構を解明した。またトルエン中と THF 中とで異なる構造のポリマーを与えるのは、反応初期における MMA と  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  の反応様式のわずかな違いによるものであることを示した。

重水素化 MMA を共重合の一方のモノマーとして用いることにより、生成共重合体中のもう一方のモノマー単位に関する NMR 情報のみを取り出す方法を開発した。この方法により、ラジカル共重合の交差生長における立体規制因子  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{21}$  を区別して求め、両者が大きく異なる系を見出した。また  $^1\text{H}$  の NMR スピン-格子緩和の機構の解明にも種々の重水素化モノマーを共重合させる方法が有効であることを示した。

本法は、従来の $^{14}\text{C}$  ラベル法等の末端基定量法に比べて汚染の影響を受け難く、生成物の取扱いが容易であり、また NMR を分析手段としているため、観測している吸収が高分子に結合したものかどうかを正確に判断することができるので、重合反応機構を解明するうえで重要な手法の一つになるものと期待される。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は重水素化モノマーを用いる新しい重合反応機構の研究方法を提唱したものである。ビニルモノマーを重合させた場合、使用した重合開始剤の行方を明らかにすることは、その重合反応の機構を解明する直接の手掛りを与えるものであるが、生成する大量のポリマーに比べてその量は極めて少く、その検知、定量は困難である。従来この目的のために放射性同位元素によるラベル法が用いられてきたが、取扱い上の制約のためにあまり一般化されていない。本研究は重水素化したモノマーを重合させ、高分解能 NMR によってポリマーを分析し、ポリマーに結合した開始剤や重合溶媒の断片を正確に定量するとともにその結合位置と様式をも明かにして、重合反応機構を解析したものである。モノマーとしてはスチレンまたはメタクリル酸メチルを用い、そのラジカル重合、カチオン重合およ

びアニオン重合にこの方法を適用して、従来必ずしも明確でなかった反応機構を明かにすると同時に、他の方法では検知し得なかったいくつかの新しい事実を見出している。特にメタクリル酸メチルのブチルリチウムによるアニオン重合では副生成物であるブチルイソプロペニルケトンが重合反応に関与していることを見出し、これまで多数の研究が行はれているにも拘らずその複雑さのために未解決であったこの重合反応の機構を解明することに成功した。本研究ではこのほか共重合の一方のモノマーに重水素化物を用いることによって、これまで区別することの出来なかった交差生長におけるモノマー間の結合順序の違いを区別する方法を見出し、また部分重水素化モノマーと全重水素化モノマーの共重合体を用いて $^1\text{H}$ のスピン格子緩和の機構を巧みな方法で解明している。これらの研究はいずれも独創的な着想に基づいており、応用の広い新しい手法を開発したもので高分子化学に貢献するところが大きく、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。