

Title	ジカルボン酸ジアリルエステルの重合に関する研究
Author(s)	松本, 昭
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1989">https://hdl.handle.net/11094/1989</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	まつ 松	と 本	あき 昭			
学位の種類	工	学	博	士		
学位記番号	第	2690	号			
学位授与の日付	昭和47年12月27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	ジカルボン酸ジアリルエステルの重合に関する研究					
論文審査委員	(主査) 教授	吉川	彰一			
	(副査) 教授	小森	三郎	教授	三川	礼
		教授	田村	英雄	教授	戸倉仁一郎
		教授	松田	住雄	教授	竹本 喜一
					教授	田中 敏夫
					教授	新良宏一郎

### 論文内容の要旨

本論文は、種々の芳香族および脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルの単独重合およびビニル化合物との共重合をラジカル開始剤の存在下で行ない、動力学的手法を駆使してその重合機構を明らかにし、同時に、これら化合物を有効に利用するための基礎資料を求めたもので、7章からなっている。緒論では、アリル化合物の重合について従来の研究を総括し、本研究の目的と意義について述べている。

第1章では、ジカルボン酸ジアリルエステルの重合に対して分子内環化反応および退化性連鎖移動反応を考慮した重合機構を提出し、重合速度論の展開を行なった後、フタル酸ジアリルの重合実験で得られた実験値が誘導した理論式と良く一致することを確認し、同時に、ジアリルエステルの重合機構の特徴を明確にしている。また、フタル酸ジアリルの3種の異性体を比較した結果、分子内環化反応の様相に差異が見られることを認めている。

第2章では、前章で提出した理論式の脂肪族ジカルボン酸ジアリルエステルの重合に対する適用性について詳細に検討し、環化能 $K_c$ と分子内環化反応によって形成される環の員数あるいは同一モノマーユニット内の2個のアリル基間の平均二乗距離との間には良好な相関関係が成立することを認めている。

第3章では、芳香族ジカルボン酸ジアリルエステルと安息香酸アリルとの共重合について詳細に検討した結果、単独重合で得た知見を拡張した環化共重合機構によって十分に解析できること、未環化ラジカルと環化ラジカルとではその反応性に差異が見られること、さらには第1章で指摘したフタル酸ジアリルの3種の異性体間の差異をより明確に説明できることなどを認めている。

第4章では、ジアリルエステルの中でも分子内環化反応が特に起こり易く、工業的にも重要なフタル酸ジアリルと種々のビニル化合物との共重合を、前章で明らかにした環化共重合の観点から詳細に

検討しており、その共重合性、共重合速度あるいはコポリマーの極限粘度（分子量）と仕込みモノマー組成との関係、未環化ラジカルと環化ラジカルの反応性の差異等の結果をモノマーの共役性と関連づけながら考察している。

第5章では、種々のジカルボン酸ジアリルエステルとスチレンとの共重合について検討しており、ジアリルエステルの構造と共重合性の関係、ジアリルエステルの分子内環化反応のスチレンによる抑制、さらにはポリスチリルラジカルのアリル水素の引き抜き易さ等を重合機構と関連させて考察している。

第6章では、フタル酸ジメタリルの単独重合および酢酸ビニルとの共重合を取り上げて詳細に検討した結果、前記のジアリルエステルに対する重合機構がこの場合にも十分に適用でき、両者の環化能には全く差異が見られないことを明らかにしている。

第7章では、第3および第4章で示した環化共重合の取り扱いを2種のジカルボン酸ジアリルエステル間の共重合にまで拡張し、その共重合挙動を動力学的に検討した。また、ジアリルエステル間の共重合の結果から、単独重合あるいはビニル化合物との共重合の際の分析結果をチェックできることを明らかにしている。

総括では、以上の結果をまとめて述べている。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は一連のジカルボン酸ジアリルエステルの単独重合およびビニル化合物との共重合を環化重合の観点から詳細に検討し、動力学的手法を駆使して重合機構の解明を行なったもので、ジアリルエステルの重合挙動の特徴を明らかにし、環元能と分子構造との関係、環化ラジカルと未環化ラジカルとの反応性の差異および環化共重合反応の機構などを明確にしている。

本研究の成果は高分子合成化学の環化重合の分野に貴重な知見を提供するとともに、合成樹脂工業の発展に理論的な基礎資料を与えるもので、化学工業全般の開発に寄与するところが少なくない。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。