

Title	NEW COMPOSITE CATALYSTS FOR RING OPENING POLYMERIZATION OF EPOXIDES AND PROPIOLACTONES
Author(s)	Hayase, Shuji
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/27754">https://hdl.handle.net/11094/27754</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	はや 早	せ 瀬	しゅう 修	じ 二
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	5948	号	
学位授与の日付	昭和58年3月17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	複合触媒系によるエポキシドとラクトンの開環重合			
論文審査委員	(主査) 教授 中村 晃			
	(副査) 教授 野桜 俊一 教授 小高 忠男			

### 論 文 内 容 の 要 旨

電気電子部品に用いられ、反応後イオン性不純物となりにくいエポキシドの新しい開環重合触媒を見出す事を目標に研究を行ないアルミニウム錯体とシラノール化合物からなる新複合触媒を見出した。

新複合触媒の活性を上げるために重合機構を検討した。各触媒成分の触媒活性に対する置換基効果から、反応機構はアルミニウム錯体とシラノールが相互作用し、その結果生じた $H^{\oplus}$ がエポキシドをカチオンのように重合させるものと推定された。活性部位はシリカアルミナ触媒のブレンステッド酸点と類似したものであろうと考えられる。

反応機構から触媒の活性を上げるためにはシラノールの部分的酸性度の増大やアルミニウム錯体とシラノール化合物の間の相互作用を強くする事が必要と考えられた。部分的酸性度を上げるために多孔質シリカに担持されたシラノールや分子内水素結合が可能なポリシラノールを用いた触媒系が検討された。また触媒成分間の相互作用を強くするために、UV照射下における重合を検討した。いずれの場合も触媒の活性は増大した。

これらの複合触媒によりエポキシ樹脂を硬化させ、硬化樹脂板の電気特性を測定したところ、高温(150℃以上)で特に電気特性が良好であり、本触媒系がイオン性不純物となりにくい事が実証された。

本触媒系をベースにしてモノマーに触媒を溶かしただけの状態ではまったく反応しないが、熱UV光等のトリガーを触媒系に与えることによりその不活性触媒が活性触媒に分解し急激に活性を示すようになる触媒(潜在性触媒)の分子設計および活性検討を行なった。本研究ではトリガーによりシラ

ノールを生成するケイ素化合物を検討した。トリガーとして熱を用いる場合にはアルコキシシランが有効であり、UV光をトリガーとする場合には、トリフェニルベンゾイルシランやオルトニトロベンジルトリフェニルシリルエーテルがシラノール生成成分として有効であった。これらのケイ素化合物を用いた触媒系は良好な潜在性触媒であった。さらにこれらの潜在性触媒で硬化させたエポキシ樹脂も高温で良好な電気的特性を示した。

$\beta$ - (2-アシロキシエチル)- $\beta$ -プロピオラクトンは $\text{AlEt}_3/\text{H}_2\text{O}$ 触媒により通常の開環重合が起こり主にポリ- $\beta$ -エステルが生成する。一方 $\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$ 触媒では異性化重合が起こりポリ- $\delta$ -エステルが生成することを見出した。ポリマーの構造は $^{13}\text{C}$ -NMR,  $T_1$ 値,  $T_g$ , 熱分解生成物によって決定された。モノマーと触媒との相互作用を調べる事により, その重合様式の相異は触媒がラクトン環エステルに主に配位するか, それとも側鎖エステル基に主に配位するかで決定される事がわかった。

## 論文の審査結果の要旨

酸素を含む炭素環化合物の開環重合は高分子合成法として基礎的に重要であるばかりか, 応用面でも広く用いられている。三員環のエポキシドの重合ではこれまで単純なルイス酸触媒などが用いられて来たが, 重合後少量の触媒がイオン種として重合体中に残り, 高分子の物性(例えば高温での電気的性質)を悪化させる原因となって来た。早瀬君はこの様な欠点のない新しい触媒系を有機金属を含む複合触媒を用いて見出した。

有機金属化合物例えばジフェニルシランジオールと金属錯体例えばアルミニウム・アセチルアセトナートを混合すると, エポキシドの重合活性が現れ, 重合終了後, 触媒は次第に化学的に不活性のジフェニルシロキサンに変化し重合体を劣化させるイオン性不純物を全く生じない。早瀬君は各種の同型複合触媒系について重合反応及び生成する重合体の性質を調べ最適の系を見出し, 電気絶縁性の良好な重合体を合成する事に成功した。また複合系での重合触媒活性の発現の機構について基礎的に詳しく研究して居り, こうして発見した活性化機構を応用して光または熱によって活性化する latent catalystをいくつか新たに見出した。

四員環ラクトンの重合においても,  $\beta$ -位にアセトキシエチル基を持つモノマーの場合, 有機金属化合物例えば $\text{AlEt}_3$ 又は $\text{ZnEt}_2$ と水の複合系触媒が有効であり, 新しい型の異性化開環重合が $\text{ZnEt}_2$ を用いた時に見られるが, この反応機構について詳しく研究している。

これらの研究成果は, 有機金属化合物の独得の化学的性質を巧みに重合反応に利用したものであって理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める