Osaka University Knowledge Archive

Title	ビニル系高分子に関する研究
Author(s)	河合, 和三郎
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28811
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【31】

氏名・(籍本)	河合和三郎（かわいわさぶろう）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 624 号
学位授与の日付	昭和40年3月1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	**ビニル系高分子に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 堤 繁 (副査) 教授 石野 俊夫　教授 松田 住雄　教授 小森 三郎 教授 大河原六郎　教授 大竹 伝雄　教授 新良宏一郎 教授 桜井 洸　教授 三川 礼　教授 守谷 一郎 教授 坪村 宏

論文内容の要旨

グラフト重合に関する研究では，ポリスチレンの酸素酸化により，ヒドロペルオキシ基を導入し，レドックス法によってアクリロニトリルをグラフト重合させ，元素分析，溶液中の性質からグラフト重合体の生成を確認した。またアイソタクチックポリプロピレンのグラフト重合法として，ナフテン酸コバルト触媒下にトルエン中で第三級ブチルヒドロペルオキシドとの反応により生成したペルオキシ化ポリプロピレンにスチレン，酢酸ビニル，アクリロニトリルなどのビニルモノマーがグラフト重合することを認め，更にこの方法はアタクチックポリプロピレンにも適用出来ることを確認した。さて，ポリプロピレンのグラフト重合はラジカル反応を用いて行なわれる場合が多いが，著者はチーグラー触媒でプロピレンを重合させるとき，ポリメチルヒドロシロキサンの添加の下に行なうと，触媒へのヒドリドイオン移動によって生じたシリルカチオンが生長ポリマーイオンと結合して珪素を含むポリプロピレンを生成することを，元素分析，赤外線吸収スペクトル，分子量，流動特性などから確認した。

有機金属触媒によるビニル重合に関する研究では，著者はトリエチルアルミニウムまたは n-ブチルリチウムと三フッ化ホウ素エーテラートの組合せ触媒はスチレン，アクリロニトリル，酢酸ビニル，メタアクリル酸メチルおよび塩化ビニルの重合触媒として極めて有効であり，特にアクリロニトルの場合にはlivingなポリマーとなりこれに他のモノマーを添加すると再び重合を起こし，ブロック重合となることが確かめられた。更に本触媒によって得られたポリマーについて立体特異性を調べた結果トリエチルアルミニウム，三フッ化ホウ素エーテラート系ではポリメチルメタアクリル酸エステル

のatacticと syndiotacticなポリマーを生成すること，n－ブチルリチウムと三フツ化ホウ素エーテラート系ではポリ塩化ビニルの syndiotacticity に富むポリマーの得られることが赤外線吸収スペクトルの測定から結論出来た。更にトリエチルアルミニウム，三フツ化ホウ素系による触媒を用いて，スチレン，アクリロニトリルを共重合させ，モノマー反応性比を求めた所，過酸化ベンゾイル触媒によるモノマー反応性 r_1(アクリロニトリル)＝0.04±0.04，r_2(スチレン)＝0.41±0.08の値に近似し，従ってトリエチルアルミニウム，三フツ化ホウ素エーテラート系触媒でラジカル的に重合が進むものと推論した。

論文の審査結果の要旨

プラスチックスのひとつの大きな欠点は熱耐性が弱いことであるが，最近アルミニウム・トリエチルを主体とする触媒を用いて重合する方法が発達し，それによって得られた高分子はいわゆる立体特異性を有し，耐熱性について優れた性質をもっていることが認められている。

本論文はグラフト重合および有機金属触媒によるビニル重合に関するもので，緒論，第1～2章および総括に分けて研究の成果を記述している。その目的とするところは，いずれも特殊重合法によって立体特異性に優れた熱耐性高分子を合成せんとするものである。特に第1章に記述してあるポリプロピレンに対する珪素の導入に関する研究は本論文の最も大きな特徴とみることができる。

第1章(グラフト重合に関する研究)では最初ポリスチレンに対するアクリロニトリルのグラフト重合を試み，ポリスチレンの酸素酸化によるヒドロペルオキシ化を検討した後，ここに得られたヒドロペルオキシドとアクリロニトリルとのグラフト重合反応についての研究成果を述べている。ここに得られた成果をさらにポリプロピレンに応用し，グラフト重合の相手としてアクリロニトリル，酢酸ビニル，スチレン，アクリル酸ブチルを用いた結果同様な重合反応が進行することを認め，さらにポリプロピレンに珪素を導入することに成功したことを述べている。ちなみに珪素含有ポリプロピレンはメチルヒドロポリシロキサンの存在下でプロピレンを重合せしめることによって得られる。

第2章では有機金属触媒についての検討の結果を述べ従来用いられていたアルミニウム・トリエチルに新たに三フツ化ホウ素エーテラートを組合せた触媒を用い，従来至難とされていた塩化ビニル，酢酸ビニルなどの立体特異性的重合を可能ならしめ，さらにn－ブチルリチウムと三フツ化ホウ素エーテラートとを組合せた触媒もまた有効であることを認め，さらにこれらの成果をメタアクリル酸メチルの立体特異性的重合に応用している。

本論文は立体特異性重合体の合成に対して新しい分野を開拓したものと思われ，特にポリプロピレンに対して珪素の導入に成功したこと，また従来至難とされていた酢酸ビニル，塩化ビニル特に後者に対して立体特異性的重合を可能ならしめたことからみて，博士論文として十分価値があるものと認められる。