



Title	液体亜硫酸中における重合反応
Author(s)	飯野, 雅
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28963
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	飯野 雅
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 922 号
学位授与の日付	昭和 41 年 3 月 28 日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	液体亜硫酸中における重合反応
論文審査委員	(主査) 教授 戸倉仁一郎 (副査) 教授 小森 三郎 教授 松田 住雄 教授 堤 繁 教授 新良宏一郎 教授 大河原六郎 教授 守谷 一郎 教授 桜井 洋 教授 三川 礼 教授 大竹 伝雄

論文内容の要旨

本研究の目的は、液体亜硫酸中（液化二酸化イオウ）においてビニル単量体のカチオン重合およびラジカル重合を行なうことにより重合反応における液体亜硫酸の挙動を明確にすることである。

即ち、第一編においてカチオン重合における溶媒としての液体亜硫酸の特異的な効果について研究し、第二編においてラジカル重合における単量体としての液体亜硫酸の挙動（ポリスルホンの生成）ならびに溶媒としての液体亜硫酸の挙動をしらべた。

第一編ではビニル単量体としてスチレンを選び、液体亜硫酸中において、スチレンのカチオン重合（第二章）、スチレンと P-ブロムスチレン（第三章）、スチレンとイソブテン（第四章）、スチレンと α -メチルスチレン（第五章）のカチオン共重合を行なった。なお液体亜硫酸中のスチレンのカチオン重合における重合速度に関しては、戸倉、松田等によって詳細に研究されている。

第一編第二章においては、液体亜硫酸中、 $BF_3O(C_2H_5)_2$ を触媒とし、スチレンのカチオン重合を行ない、分子量と重合条件との関係について検討し次のような結果を得た。(1)、重合率約 10%までは重合率が増加すると分子量も増加するが、重合率 10%以上では分子量は重合率に関係なく一定であった。(2)、液体亜硫酸濃度/スチレン濃度、の比を増加させると重合速度は速くなり、分子量も又増加した。

第一編第三章においてはスチレンと P-ブロムスチレンのカチオン共重合を液体亜硫酸中および四塩化炭素等の一般の溶媒中で行ない（触媒、 $BF_3O(C_2H_5)_2$ ），単量体反応性比 r_1, r_2 を比較検討した結果、液体亜硫酸が生長反応におけるスチレン、P-ブロムスチレン単量体の反応性に大きな影響を与えており、液体亜硫酸中では P-ブロムスチレン単量体の反応性が大きくなることがわ

かった。

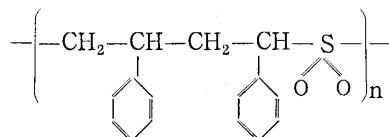
第一編第四章ではスチレンとイソブテンのカチオン共重合を液体亜硫酸中および液体亜硫酸とベンゼン等の溶媒との混合溶媒中で, -78°C にて行ない (触媒, SnCl_4), 混合溶媒系では添加した溶媒により r_1, r_2 , が異なることおよび液体亜硫酸中ではスチレンカルボニウムイオンとイソブテンカルボニウムイオンの反応性に相異があることがわかった。

第一編第五章ではスチレンと α -メチルスチレンのカチオン共重合を液体亜硫酸中およびメチレンクロライド中で行ない (触媒, $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), r_1, r_2 を求めた。その結果, 液体亜硫酸中においては α -メチルスチレンの反応性が大きくなることがわかった。又, 共重合物の核磁気共鳴スペクトルを検討した結果, メチレンクロライド中で生成した共重合物は各単量体単位が無秩序に配列した共重合物であり, 一方液体亜硫酸中で生成した共重合物はブロック性の強い共重合物であると推定した。

最後に (第一編第六章), 第三章, 第四章, 第五章の結果を検討した結果, スチレンカルボニウムイオンに対する各単量体の反応性は, 四塩化炭素等の非極性溶媒中では α -メチルスチレン>イソブテン (文献値を使用) >スチレン> P-ブロムスチレンの順であり, 一方液体亜硫酸中では, α -メチルスチレン> P-ブロムスチレン>スチレン>イソブテンの順であった。

第二編では液体亜硫酸中ビニル単量体をラジカル重合させると何故組成比一定の共重合物 (ポリスルホン) が生成するのかについて検討するために, ビニル単量体としてスチレンを選び, スチレンポリスルホンの化学構造 (第二章), スチレン誘導体 (P-ニトロスチレン) の共重合物組成 (第四章), 液体亜硫酸, スチレン, アクリロニトリルの三元共重合 (第五章) についてしらべた。又液体亜硫酸のラジカル重合における溶媒効果を第三章で検討した。

第二編第二章ではスチレンポリスルホン (共重合物組成比, スチレン: 2 モル : SO_2 : 1 モル) の化学構造は, アルカリによる分解によって頭尾構造をもったスチレン二量体が得られることからおよびポリスルホンの核磁気共鳴スペクトルを詳細に検討した結果, 次に示すような構造を有しているものと推定した。



第二編第三章ではポリスルホンを生成しないビニル単量体であるアクリロニトリル, メチルメタクリレート, α -メチルスチレンを用いて液体亜硫酸中でラジカル共重合を行なった結果, 得られた r_1, r_2 , が, 溶媒を用いない時の r_1, r_2 , と実験誤差を考慮すると大体同じ値であり, 従って, ラジカル重合における溶媒としての液体亜硫酸の挙動は, カチオン重合の場合とくらべると, それ程, 特異でないことがわかった。

第二編第四章ではスチレンのパラ位に電子吸引性のニトロ基をもった P-ニトロスチレンを液体亜硫酸中でラジカル重合させ, 次の結果を得た。主鎖に SO_2 のはいった P-ニトロスチレンポリスルホンが生成したが, その共重合物組成は, スチレンの場合と異なり, 一定とならず共重合物中の SO_2

の割合は5～16モル%であった。又、液体亜硫酸-P-ニトロスチレン系の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、スチレンの場合と異なり電荷移動型錯合体の生成は認められなかった。

第二編第五章では液体亜硫酸中スチレンのラジカル重合においてスチレンと SO_2 との1:1電荷移動型錯合体が単量体として重合に関与しているという機構が Barb によって提出されているが確実なものではないので、液体亜硫酸、スチレン、アクリロニトリルの三元ラジカル共重合を行ない、共重合組成および共重合速度について詳細に検討した結果、電荷移動型錯合体が単量体として重合に関与しているという機構が妥当であるという結論を得た。

論文の審査結果の要旨

本論文は液体亜硫酸中におけるカチオン重合およびラジカル重合によるビニル高重合体およびポリスルホンの生成に関するもので、緒論、本文（2編13章）および総括からなっている。緒論では、本研究の目的を概説している。第1編では、ビニル単量体としてスチレンを選び、液体亜硫酸中においてカチオン重合ならびにカチオン共重合を行ない、カチオン重合における液体亜硫酸の溶媒としての効果について述べ、その生成速度は速く、極めて高分子量の重合体が生成することを認めた。また、分子量が溶媒である液体亜硫酸の濃度に強く依存していることを見出している。スチレンを一成分とするカチオン共重合を種々のスチレン誘導体やイソブテンについて行ない、単量体反応性比 r_1, r_2 を求め、得られた r_1, r_2 を比較検討することにより、生長反応における各単量体の反応性に液体亜硫酸が他の溶媒にみられない特異的な影響を与えていていることをみいだし、この現象を液体亜硫酸の単量体に対する溶媒和より説明している。

第2編では、ラジカル重合における液体亜硫酸の挙動（ポリスルホンの生成）ならびに溶媒としての液体亜硫酸の挙動を述べている。単量体としてスチレンを用いた場合、スチレンポリスルホンの構造は、アルカリによる分解およびポリスルホンの核磁気共鳴スペクトルを検討することにより、スチレン単位は頭尾構造を有し、又各単量体単位は規則正しく配列していることが分った。また、スチレン誘導体として、P-ニトロスチレンのラジカル重合を液体亜硫酸中で行ない共重合組成の異なるポリスルホンを得ている。液体亜硫酸中スチレンのラジカル重合においてはスチレンと液体亜硫酸との1:1電荷移動型錯合体が単量体として、重合に関与しているという機構が妥当であることが液体亜硫酸、スチレン、アクリロニトリルの三元ラジカル共重合の動力学的研究によって明らかにされた。

結論は以上の結果をまとめたものである。

本論文は、工業的に重要なビニル重合体および耐熱性樹脂ポリスルホンの製造にあたって液体亜硫酸を溶媒として用いる場合の基礎的研究を行なったもので、次のような重要な知見を得ている。

- (1) カチオン重合において、液体亜硫酸は他の溶媒とくらべて、非常に特異的であり、反応速度が速いだけでなく、高分子量の重合体を与える。ラジカル重合においては、耐熱性をもつ高重合体ポリスルホンを与える。

(2) これらポリマー生成の動力学的研究からそれらの生成機構を推定し、また、その構造を明らかにした。

以上の結果は、高分子工業における基礎的理論の解明に貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。