

Title	ビニール化合物及び関連化合物に生成する遊離基のESR : 光重合反応との関連
Author(s)	錦田, 晃一
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29102
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

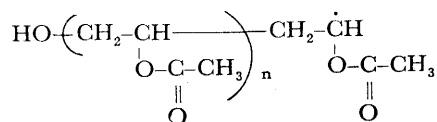
【 14 】

氏名・(本籍)	錦 <small>にしぎ</small> 田 <small>だ</small> 晃 <small>こう</small> 一 <small>いち</small>
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 1 2 9 号
学位授与の日付	昭 和 4 2 年 3 月 2 8 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	ビニール化合物及び関連化合物に生成する遊離基の ESR —光重合反応との関連—
論文審査委員	(主査) 教授 広田 鋼蔵 (副査) 教授 加藤 俊二 助教授 桑田 敬治

論 文 内 容 の 要 旨

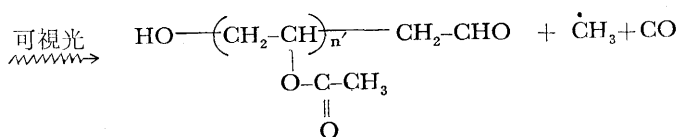
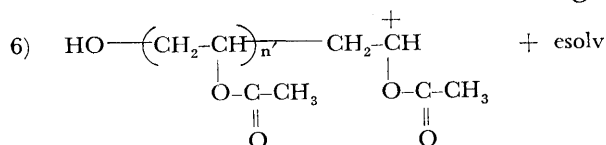
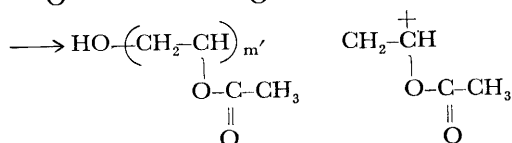
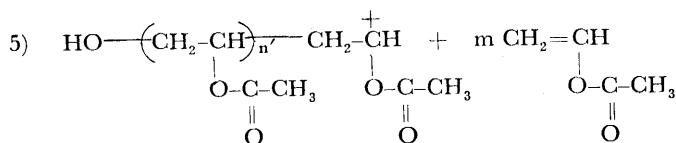
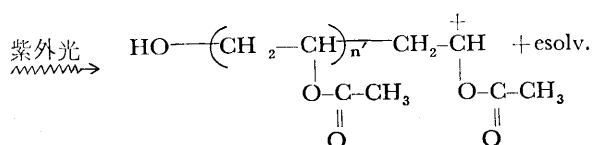
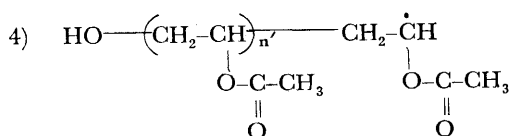
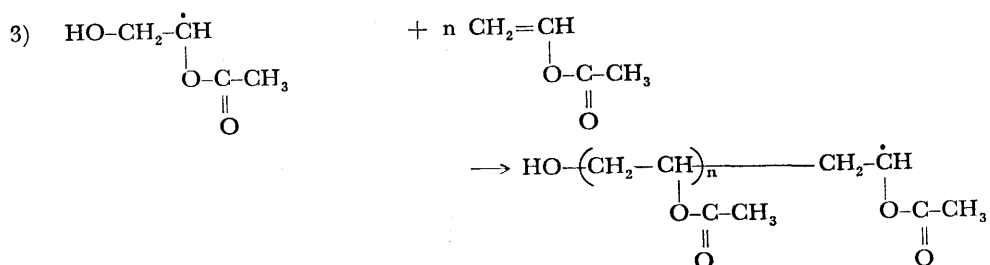
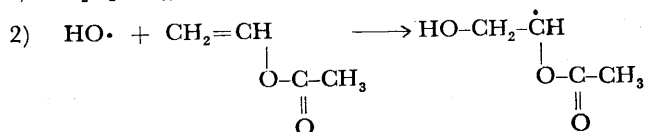
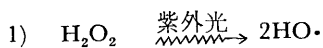
ビニール単量体の遊離基機作による光重合反応の研究については、生成重合物の分析、反応禁止剤の影響等有機化学的手段により、その重合機作、単量体の反応性、遊離基の単量体への反応性等、多数の研究が報告されている。しかし、物理化学的方法による反応機作の詳細な研究は未だに充分行なわれていないと云えない。物理化学的研究の例として、電子スピン共鳴吸収法 (ESR法) による重合開始機作の研究が行なわれて来た。この様な初期の研究に於いてはラジカル重合の中間体としてその存在が予想されていたような遊離基種の実在を証明し、又開始機作に対する情報を与えて来た。著者は酢酸ビニールの低温に於ける光重合反応に於いて、その ESR スペクトルが著しい波長効果を示す事を見出した。

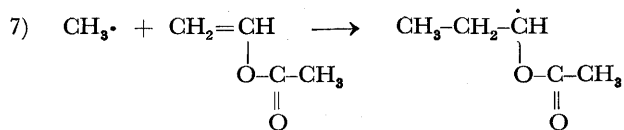
開始剤に過酸化水素を少量加えて紫外線 (2400 Å~3200Åの光) を照射すると遊離基の ESR ではなくて溶媒和電子の ESR スペクトルが観測される。そしてこのスペクトルを示す試料に可視光線を照射すると、溶媒和電子のスペクトルが減少して、 $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ラジカル、及び



ラジカルのスペクトルが観測される。この様な事は遊離基がイオン化される機作が光重合反応に含まれる事を示している。又遊離基がイオン化される現象が一般的な現象である事は試料に、酢酸エチルプロピオン酸ビニール、プロピオン酸エチル、ジエチルエーテル、エチルビニールエーテル、エチルアルコール等、エステル、エーテル、アルコールを選んだ場合にも同じように溶媒和電子のスペクトルが遊離基のスペクトルと同時に観測された。そして、溶媒和電子のスペクトルは酢酸ビニールに N N N' N' tetramethyl paraphenylenediamine (TMPD...照射によりイオン化され、溶媒和電子の

ESR スペクトルを与える事が既に知られている。)を加えて照射した時の ESR スペクトルとの比較及びその他の理由により確認された。可視光線を照射する事により溶媒和電子が減少して $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ラジカル等が観測される事は溶媒和電子が反応する事を示している。この反応は溶媒和電子の性質から考えて溶媒和電子とカルボニウムカチオン (遊離基がイオン化される事により生成した) とが反応して元の遊離基に戻る時にその反応熱のために遊離基が分解する事を示している。この様な現象の光重合反応に於ける役割は次の様を書くことが出来る。





この様に(4)式によりラジカル末端はカチオン末端に変る。従ってもしカチオン重合をする単量体であれば、この様なカチオン重合の機作で重合すると考えられる。従って光開始のラジカル重合はイオン重合へと変化する可能性がある。

論文の審査結果の要旨

ビニル化合物の重合反応の機作を ESR 法で研究することは Ingram (1598), Hotta-Anderson (1951) により開始されたが幾多の不明な点が残っていた。錦田君は桑田君とこの研究を始めたが (1963), 本論文は酢酸ビニル, プロピオン酸ビニル, エチルビニルエーテルのエチルアルコールに関する結果を三部にとりまとめたものである。

第一部では, ビニル化合物の光重合反応の機作を解明する目的で, 酢酸ビニルに過酸化水素を開始剤として加えた系について, 剛性溶媒法を用い, ESR 法による研究を行なった。低温における光照射と ESR 測定の方法を改良し, 遊離基の定量法を確立して中間体遊離基の変化を追跡し, 重合反応の動力学的研究を行なっている。

第二部では, 酢酸ビニルを始め, プロピオン酸ビニル, エチルビニルエーテルなどビニル化合物及びアルコール, エーテル, エステルなど類縁化合物と過酸化水素の系において遊離基に起因する ESR 吸収に重なり, 新たに一本の ESR 吸収線が現れることを見出し, この新たな吸収線にみられる種々の特徴を念に検討し, これが溶媒和電子に起因することを推論した。更にこの溶媒和電子の生成機作に関する考察を行ない, 遊離基中間体の光イオン化によって生成することを帰納した。

第三部では, 光重合の際に, 上述の如き生長遊離基末端の光イオン化による溶媒和電子の生成と, その可視光照射による遊離基への転換が見出される事実を重視し, 全重合機作におけるその役割を検討した。その役割は, 主として遊離基重合の連鎖移動と, 光イオン化により生成したカチオン末端からの新たなカチオン重合連鎖の開始であることを指摘し, 新たに興味深い重合機作を提出した。

更に, 溶媒和電子の生成に与える添加剤の効果を検討し, 連鎖移動による重合速度の低下の可能性を確認し, またビニルエーテルについて, カチオン機構によると推定される重合速度の増大を見出し, 光イオン化の過程が光重合において占める役割の重要性を証明した。

以上を要するに, 錦田君は, この種の研究で不明だった点を明らかにすると共に, きわめて新しい事実を発見し, 新しい重合開始説を提出した。よって, この論文は理学博士の学位論文として十分な価値があると認める。