



Title	立体規則性ポリビニールアルコールの合成
Author(s)	鷺見, 正雄
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29611">https://hdl.handle.net/11094/29611</a>
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">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	鷲見正雄 す み まさ お
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 1299 号
学位授与の日付	昭和 42 年 12 月 21 日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文名	立体規則性ポリビニールアルコールの合成
論文審査委員	(主査) 教授 村橋 俊介 (副査) 教授 谷 久也 教授 田所 宏行

### 論文内容の要旨

#### 第Ⅰ報 ビニルトリメチルシリルエーテルを用いる立体規則性ポリビニールアルコールの合成。

ビニルトリメチルシリルエーテル (VOSi) は炭素同族体と同様にカチオン重合性である。重合体を取り出すことなく、重合混合物にメタノールを加えると重合体は加溶媒分解を受け、容易にポリビニールアルコール (PVA) を与える、その際、VOSi のカチオン重合を非極性溶媒中で行なうと PVA の赤外吸収スペクトルにより判定して、イソタクト PVA が生成しやすく、極性溶媒中に行なえばシンジオタクト PVA が得られやすい。PVA の立体規則性に及ぼす VOSi のカチオン重合の諸条件、触媒、溶媒、重合温度、モノマー濃度の影響を検討した。極性溶媒中のシンジオタクト重合においては  $\text{EtNO}_2\text{-SnCl}_4\text{-VOSi}$  系で、モノマー濃度、5~10%、 $-78^\circ\text{C}$  で行なうのが最適であり、また、非極性溶媒中でのイソタクト重合においては  $\text{Toluene-EtAlCl}_2\text{-VOSi}$  系でモノマー濃度、5%、 $-95^\circ\text{C}$  で行なうのが最適であった。さらに溶媒の極性を適当に選ぶことにより、イソタクトからシンジオタクトまで任意の立体規則性をもった PVA が合成可能である。VOSi の重合から得られた種々の立体規則性をもった PVA の IR スペクトルの比較から高度のイソタクト度の尺度としては  $D_{916}/D_{849}$  比より  $D_{1450}/D_{2930}$  比の方が適当と考えられる。

#### 第Ⅱ報 高分解能 NMR によるポリ酢酸ビニルの立体規則性の研究

定性的にイソタクトからシンジオタクトへ連続的に変化していると考えられる PVA から誘導された一連のポリ酢酸ビニルの高分解能 NMR の測定から、次のことが明らかとなった。1.) クロロホルム溶液を用い、100 Mc/sec で  $60^\circ\text{C}$  での測定から、アセトキシメチル共鳴吸収の三重線に対し、低磁場側からイソタクト、ヘテロタクトおよびシンジオタクトと帰属される。この帰属はさきに報告された Ramey らのそれと逆である。新しい帰属に基づいて立体規則性の定量を行なった。2.) もとの PVA の IR の  $D_{916}/D_{849}$  比は NMR より求められた立体規則性度とよい対応関係があり、シン

ジオタクト (diad) (%) =  $72.4 \times (D_{916}/D_{849})^{0.43}$  を用いて定量が可能である。3.) 従来, 最もシンジオタクトと考えられていたポリ(三フッ化酢酸ビニル)から誘導された PVA は市販と PVA 同様アタクトであることが明らかにされた。4.) ビニルトリメチルシリルエーテルのカチオン重合で誘導された高イソタクト, およびシンジオタクト PVA の立体規則性度はそれぞれ 91% イソタクト, および 74% シンジオタクトで, これまで報告されている立体規則性 PVA より高い立体規則性度をもっている。5.)  $\alpha$  および  $\beta$  プロトン共鳴吸収をそれぞれデカップルすると, 両者とも一重線になった。

### 第Ⅲ報 立体規則性の定量値に基づくビニルトリメチルシリルエーテルの立体規則性カチオン重合機構の考察

ビニルトリメチルシリルエーテルのカチオン重合について, 誘導 PVAc の NMR Triad の分布を理論値と比較することによって次のことが推論された。

1) 極性溶媒中のシンジオタクト重合(ニトロエタン— $\text{SnCl}_4$ 系)ではその立体規制機構はラジカル重合における同様に単純な末端効果である。非極性溶媒中のイソタクト重合(トルエン— $\text{EtAlCl}_2$ 系)では末端ユニット以外の効果があると思われる。この場合, 笹野らの提唱する触媒規制の可能性もある。

2) ポリマーのステレオブロック性はイソタクト重合で大きく, ジクロロメタン— $\text{SnCl}_4$ 系のアタクト重合では僅かに存在し, シンジオタクト重合およびビニルエステルのラジカル重合ではほとんど認められない。このことは上述の立体規制の機構とよく一致している。

### 第Ⅳ報 イソタクトおよびシンジオタクトポリビニルアルコールとその誘導体の性質

ビニルトリメチルシリルエーテルのカチオン重合における最適条件を検討して, 高度のイソタクトおよびシンジオタクト PVA を合成した。これらの PVA の性質を従来の立体規則性 PVA のそれと比較検討した。

I R スペクトルにおいて高イソタクト PVA は結晶性バンド  $1145\text{ cm}^{-1}$  の他に  $1160\text{ cm}^{-1}$  に新しい弱い吸収がある。シンジオタクト PVA では立体規則性に関係のある  $916\text{ cm}^{-1}$  の吸収が  $849\text{ cm}^{-1}$  より強くなっている。また, 熱処理すると  $D_{916}/D_{849}$  比が小さくなることが見出された。

シンジオタクト diad (%) が増すにつれ, 水に溶けにくくなり, とくに 74% diad のシンジオタクト PVA は  $150^\circ\text{C}$  の熱水に不溶で  $160^\circ\text{C}$  で溶解した。高イソタクト PVA は従来のイソタクト PVA より溶けにくくなることがわかった。

DTA から求めた融点はシンジオタクト diad (%) の増加につれ, 顕著に高くなり, また, 高イソタクト PVA は従来のものより高い融点をもっていて, 20% 付近に極小がある。このような融点の上昇, I R および溶解性における特異な現象は高イソタクトポリマーにおける新たな結晶状態の徴候を示唆するように思われる。TGA データーから, 高イソタクトおよびシンジオタクト PVA のいずれでも熱安定性のよいことがわかったが, 両者には差異は少ない。

誘導されたポリ酢酸ビニル (PVAc) の I R には立体規則性による明確な差異は認められなかった。しかし, 溶解性では異なり, 高イソタクトおよびアタクト PVAc はアセトン, ベンゼンに可溶であるが, シンジオタクト PVAc は不溶で, クロロホルム, クロロベンゼンに可溶であった。

### 第Ⅴ報 ジビニロキシジメチルシランのカチオン重合と誘導ポリビニルアルコールの立体規則性

ジビニロキシジメチルシラン (DVOSi) は既報のビニロキシトリメチルシラン (VOSi) と同様にカチオン重合する。得られた重合体は MeOH-MeONa で加溶媒分解され、PVA を与える。DVOSi の場合、環化重合の可能性が期待されたが、重合挙動およびポリ (DVOSi) の重合率とペンダント二重結合量の関係から、トルエンあるいはニトロエタン中の重合は主としてビニル重合であり、環化重合していないと推定された。

PVA の立体規則性に及ぼす DVOSi のカチオン重合の諸条件、触媒、溶媒、触媒およびモノマー濃度、重合温度の影響を検討した。DVOSi の場合、得られた PVA の立体規則性は VOSi の場合と非常に異なり、重合条件の影響をほとんど受けず常に  $I \sim H \gg S$  の triad 分布をもち、やや、イソタクトの多いアタクトである。これらの triad の値は Bovey のプロットに、ほぼ載った。また、PVA の重合度は一般に低く、重合条件による影響も少なかった。

### 論文の審査結果の要旨

合成繊維ビニロンの主原料であるポリビニルアルコール (PVA) の立体化学構造は、アタクト構造と考えられていた。鷺見君は、ビニルトリメチルシリルエーテル (VOSi と略す) をカチオン触媒で重合させ、得られたポリマーを加溶媒分解して PVA を合成することに成功した。この際、反応条件、溶媒 (極性、非極性) をかえることにより種々 tacticity (立体構造の) 異なる PVA を合成することができた。(第1報)

次いで高分解能を用いての立体規則性の測定 (第2報) に成功し、イソタクト、ヘテロタクト、シンジオタクト、それぞれのトリアド (triad) % を定量的に測定し、市販の PVA がアタクト構造であり、ポリ (三弗化酢酸ビニル) から誘導される従来シンジオタクト構造と考えられていた PVA もまたアタクト構造であることの新事実のほかに 91 % イソタクト、24 % シンジオタクトの現在最も高い tacticity をもつ PVA ができていることを証明した。

第3報においては、以上の立体規則性の定量値にもとづき VOSi の立体規則性カチオン重合機構の考察を行ない、各触媒、溶媒における重合機構について知見を得ている。同君は、更に第4報において、上記によって得られたイソタクト、シンジオタクト、ポリビニルアルコールとその誘導体の性質について詳細な測定を行ない。更に第5報においては新らしい種の PVA を目的とし、ジビニロキシジメチルシランのカチオン重合について研究し、上記の PVA と立体構造と非常に異なった PVA の合成に成功している。

以上、鷺見君の研究は PVA 立体規則性重合において重要な多くの新知見を得、PVA の化学に寄与した功績は大きく、他に副論文7篇あり、理学博士の学位論文として十分 価値あるものと認めた。