OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	イソプレンのアニオン重合における分子量分布の調節
Author(s)	田中, 康之
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29918
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

【12】

氏名・(本籍)	田中康之
学位の種類	理学博士
学位記番号	第1780号
学位授与の日付	昭和44年6月25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	**イソプレンのアニオン重合における分子量分布の調節**
論文審査委員	(主査) 教授 村橋俊介 (副査) 教授 谷久也 教授 藤田博

論文内容の要旨

アルキルリチウムを開始剤として炭化水素溶媒中でイソプレンを重合すると，主として Cis-1.4 構造のポリイソプレンが得られる。この重合系については数多くの動力学的研究が行なわれているが，重合の素反応はまだ十分明らかにされていない。一方，極性溶媒中で重合を行なうと，3.4 構造を多く含むポリイソプレンが得られる。この重合系はテトラヒドロフラン溶媒以外はほとんど検討されていない。このような有機リチウム化合物を用いて n- ヘプタン中およびエチルエーテル中でイソプレンの重合を行なった場合の生成ポリマーの分子量および分子量分布が，どのように変化するかを知るために本研究を行なった。このため，まず重合の素反応を明らかにし，素反応の速度定数を求めた。次に素反応から分子量分布を計算し，素反応速度定数と分子量分布の関係を明らかにすることを試みた。

重合開始剤として n- ブチルリチウム (n-BuLi)，sec- ブチルリウム，(sec-BuLi)，ポリイソプレニルリチウム (PIP-Li) およびポリメチレンジリチウム ($Li(CH_2)nLi$) の中，n=4, 5, 6,10 のものを用いて実験を行ない，次の結果を得た。

1. n- ブチルリチウムによる重合の素反応

n-BuLi を開始剤として n- ヘプタン中で重合し，重合中のポリマー末端リチウム濃度 〔Pt〕 の変化とポリマー数平均分子量の変化を比較した結果，重合の停止と連鎖移動反応のないことがわかった。ポリマー末端リチウムの生度速度 ($d〔Pt〕/dt$) を求めて開始反応を調べたところ $d〔Pt〕/dt$ は会合していない n-BuLi 濃度に1次，モノマー濃度については1次以上となることが認められた。次に，生長反応速度 ($-d〔M〕/dt = kp〔P^*〕〔M〕$) について調べるため，重合中の $-d〔M〕/dt/〔M〕$ と 〔Pt〕 の関係を求めた。この結果，$kp〔P^*〕$ は 〔Pt〕 に比例し，また一方，開始剤初濃度 $〔C〕_0$ に反比例することがわかった。

生長反応を更に明らかにするため，n-BuLi を含まないポリイソプレニルリチウムおよびsec-BuLi を開始剤とする重合系をモデルとして重合速度を調べた。この場合の生長反応速度はモノマー濃度1次，会合していないポリマー末端リチウム濃度に1次となり，ポリマー末端リチウムは6分子会合することが認められた。

以上の結果から重合の素反応として，二段階の開始反応，会合していないポリマー末端リチウムによる生長反応，n-BuLi とポリマー末端リチウムの会合による重合の阻害反応および n-BuLi とポリマー末端リチウムそれぞれの会合反応を推定した。

2. n-ブチルリチウムによる重合の素反応と分子量分布

前章で明らかにした重合の素反応をもとにして，素反応速度定数を求め，これから生成ポリマーの分子量分布についての計算を試みた。

ポリマー末端リチウム〔Pt〕は，変数 τ ($\tau=\int[M]dt$) の増加とともに正比例して増加し，一方消費モノマー濃度 $[M]_0-[M]$ は τ^2に正比例する関係式が得られた。前者の比例係数は，n-BuLi およびモノマー初濃度とともに増加し，後者の比例係数は n-BuLi 初濃度を増すと減少し，モノマー利濃度を増すと増加する関数となった。これらの関係式は実験結果を十分満足し，S字型収率曲線および n-BuLi の増加による重合速度の低下現象を説明することができた。これらの関係式から求めた各速度定数を用いて，素反応から誘導した分子量分布式をプロットした。この結果はカラム分別による実測の分布とよく一致し，この系の分子量分布は低分子側に裾をひく特異な分布となることを見いだした。

3. sec- ブチルリチウムおよびポリイソプレニルリチウムによる重合の素反応と分子量分布

第1章でこの系の重合速度はモノマー濃度について1次，会合していないポリマー末端リチウム濃度について1次となり，ポリマー末端リチウムは6分子会合していることを明らかにした。この場合，平衡定数 $K=7.0\times10^{-3}$ $(l/mol)^5$ と生長反応速度定数 $kp=10$ (l/mol min) となった。この章では，これに続いて全素反応を明らかにし，素反応速度からポリマーの分子量分布の計算を試みた。

開始反応を明らかにするため，重合中のポリマーの数平均分子量と消費モノマー濃度からポリマー末端リチウム濃度〔Pt〕の変化を求めた。〔Pt〕と変数 τ($\tau=\int[M]dt$) の間に次の関係が成りたつことを見いだし，開始剤初濃度を $[C]_0$ を変えて重合を行ない，開始反応速度定数 ki を求めた。

$$[Pt]=[C]_0(1-e^{-ki\tau})$$

$ki=7.4\times10^{-2}$: sec-BuLi, 6.1×10^{-2} : PIP-Li (l/mol min)

開始，生長および会合の三種の素反応からポリマーの分子量分布式を求めた。カラム分別による実例の分子量分布と計算値はよく一致し，この系のポリマーはわずかに低分子側に裾をひく狭い分布となることがわかった。

4. ポリメチレンジリチウムによるエチルエーテル中の重合

重合開始剤としてポリメチレンジリチウム $Li(CH_2)nLi$ の中，n=4, 5, 6 および10の化合物を用いてエチルエーテル溶媒中でイソプレンの重合を行なった。比較のため n- ブチルリチウム

も用いた。いずれの場合も，重合の素反応は開始と生長反応のみで，連鎖移動，停止およびC-Li 結合間の会合の反応は認められなかった。

テトラメチレンジリチウム以外の場合は開始反応が早く，生長反応と区別されず，重合速度はモノマー濃度〔M〕とポリマー末端リチウム濃度〔Pt〕にそれぞれ1次となった。この場合の生長反応の速度定数は，$kp=1.27$(1/mol min) となった。テトラメチレンジリチウムによる重合の場合のみ収率曲線はS字型となり，非常に開始反応の遅いことが認められた。この場合のポリマー末端リチウム濃度と消費モノマー濃度〔M〕$_0$−〔M〕について，変数 $\tau(\tau=\int[M]dt)$ を用いて次の関係式を導いた。

$$[Pt]=2[C]_0(1-e^{-ki\tau})$$

$$[M]_0-[M]=kikp[C]_0\tau^2$$

上式のプロットから求めた開始反応の速度定数は，$ki=3.73\times10^{-3}$(1/mol min) 生長反応の速度定数は，$kp=1.15$(1/mol min) となった。後者は他のポリメチレンジリチウムおよびn- ブチルリチウムの場合の kp とよく一致した。

各開始剤による生成ポリマーをカラム分別し，分子量分布を調べた。テトラメチレンジリチウムの場合のみ広い分布となり，他は狭い分布となった。上記の素反応速度定数を用いて計算した分子量分布は実測結果とよく一致した。

論文の審査結果の要旨

ジエンポリマーのゴムとしての性質が分子量分布に著しく依存する事が近時明らかになってきている。分子量分布を自由に調節する一つの方法は速度論的方法である。即ち，重合機構を明らかにし素反応速度を求めることができれば，分子量分布の予測が可能となる。

本研究の目的はポリイソプレンの分子量分布を自由に調節する方法を見出すための素反応の解析である。イソプレンを n- ヘプタン溶媒あるいはエーテル溶媒中でアルキルリチウムによる重合を行うと，それぞれ cis-1.4- および 3.4-ポリマーを生成する。これらの素反応を明らかにし，その速度定数を求め，これと分子量分布との関係を明らかにしたものである。

まづ，第1章においては，n- ヘプタン中 n- ブチルリチウムによる活性末端の生成速度から，開始反応が数段階よりなる複雑な反応であることを知り，また重合速度から n- プチルリチウム相互間とポリマー末端リチウム相互間および両者の間にも会合の存在することを明らかにし，会合度および平衡定数を求めた。

第2章では，第1章で求めた素反応に基づいて分子量分布を計算し実測値との対応から，推定した素反応および速度定数の確かさを示した。分布は低分子側に裾を引く特異なものであった。

第3章ではこれまでの n- ブチルリチウムと異り，第2級カルバニオン構造の Sec- プチルリチウムおよびポリイソプレニルリチウム（3，4構造）による n- ヘプタン中の重合素反応を解析した。この系では開始反応速度は小さいにもかかわらず，開始剤に会合がないために分子量分

布はかなり単分散に近いものとなる。

第4章はエチルエーテルの極性溶媒中でのポリメチレンジリチウム $Li(CH_2)nLi$ による重合を解析した。n- ブチルリチウムおよびn=5, 6, 10 では重合速度は開始剤の種類によらぬ通常の挙動で，分子量分布は狭い。 n=4 のテトラメチレンジリチウムでは開始反応速度が異常に小さく，恐ら開始剤の分子会合のために，ポリマーは低分子量側に裾を引く広い分布を与えた。

このような結果から分子量分布を調節する方法として開始剤の選択，および開始剤や成長末端の会合状態をかえるような重合条件の選択を提唱している。

以上のように本研究はイソプレンのアニオン重合における素反応を明らかにしたものである。分子量分布の調節という工業的見地のみでなく，アニオン重合の分野に重要な知見を提供したもので，理学博士の学位論文として十分な価値を認めるものである，