



Title	ビニルシクロプロパン化合物の重合に関する研究
Author(s)	高橋, 高子
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29978
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	高 橋 高 子
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1906 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 3 月 10 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	ビニルシクロプロパン化合物の重合に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 結城 平明 (副査) 教授 守谷 一郎 教授 笛野 高之 教授 大塚齊之助 教授 寺西士一郎

論 文 内 容 の 要 旨

ビニルシクロプロパン化合物の重合に関してはそのビニル基による重合について二、三の報告例が知られているが、それらにおいては一方のシクロプロパン環は単なる置換基としてのみ取扱われていた。シクロパラフィンは一般に重合(開環重合)しにくいものとされているが、そのうち最も環員数の少ないシクロプロパン環は、不飽和結合に類似した性質を有すること、開環重合の可能性のあることなどが種々の観点から論じられている。

ビニルシクロプロパン化合物はこのシクロプロパン環に、ビニル基が結合した特殊な重合モノマーの一種とみなすことができ、このような観点からこの化合物の重合に関して検討した。その結果、従来の 1.2- 重合(ビニル基による重合)と異なった、二重結合とシクロプロパン環の両方が開いて進む新しい型の重合様式を見出し、1.5- 重合と名付けた。モノマーの付加反応はまず二重結合の方で起こり、その結果シクロプロピルカルビニルラジカルあるいはイオンが生じるが、それらの有する安定性、立体配位、置換基の性質、などの特性がこの化合物の重合性、重合様式、あるいは生成するポリマーの構造に影響を与えることを明らかにした。

まず第1章では 1.5- 重合を最初に見出すに至った 1.1- ジクロル-2-ビニルシクロプロパンの各種触媒による重合の実験結果を述べ、これがラジカル開始剤によって選択的に 1.5- 重合することを示した。

第2章ではビニルシクロプロパンの重合を検討した結果を述べ、カチオン重合では主として 1.2- 重合をするが、ラジカル重合では主として 1.5- 重合をすることを明らかにした。

第3章では、立体異性体を持つ 1-ハロ-2-ビニルシクロプロパンのカチオン重合において見出した異性体間の挙動の違いを、シクロプロピルカルビニルカチオンの立体配位を考察することによって説明した。

その他数種のビニルシクロプロパン化合物について重合を検討したが、それらの結果を第4章にまとめた。

第5、6章は共重合に関する研究について述べたもので、ラジカル重合において選択的に1.5-重合をする1,1-ジクロル-2-ビニルシクロプロパンを一成分とするラジカル共重合について検討した。まず無水マレイン酸を相手モノマーとして得られたポリマーの組成と構造から、生長反応の過程を推定して動力学的考察を試み特殊な共重合組成式を導いた。さらに、得られた結果をもとに通常のビニルモノマー（モノ置換エチレン）を相手モノマーとする場合を検討した。

論文の審査結果の要旨

本論文は従来ほとんど試みられていなかったビニルシクロプロパン誘導体の重合を系統的にしかも詳細に研究して多くの興味ある新しい知見を見出し、これに統一的解釈を与えたものである。著者はビニルシクロプロパンの二重結合に隣接するシクロプロパン環の反応性に着目し、新しい型の重合性化合物としてその反応性および生成ポリマーの構造を詳しくしらべ、その結果通常の二重結合による重合のほかに、シクロプロパン環の開裂を伴う新しい型式の重合が起こることを見出した。また一連の化合物について、その構造と重合性およびとり得る重合型式との間の関係を検討し、その重合型式の導かれる機構を明らかにし、さらに他のビニル化合物との共重合においてもシクロプロパン環の開裂が容易に誘発されて、その結果特異な型式の共重合体が生成することを明らかにした。

以上本研究はビニルシクロプロパンの重合にいろいろの角度から検討を加えて、その反応の特徴を明らかにしたもので、高分子化学だけでなく有機化学の分野にも極めて価値の高い多くの知見を加えた。