



Title	高分子金属錯体によるビニル重合に関する研究
Author(s)	木村, 恵一
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31500
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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

【4】

氏 名・(本籍)	木 村 恵 一
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 3 5 8 9 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 月 25 日
学位授与の要件	工学研究科石油化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	高分子金属錯体によるビニル重合に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 竹 本 喜 一 (副査) 教 授 笠 井 暢 民 教 授 林 晃 一 郎 教 授 園 田 昇 教 授 大 河 原 六 郎 教 授 阿 河 利 男 教 授 桜 井 洸

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、重合反応の開始過程における高分子効果の解明を目的として、高分子及び低分子の金属錯体を開始剤とするビニル重合を系統的に研究し、特に重合活性、錯体の生成反応及び重合開始機構についての研究成果を述べたもので、その内容は緒言と本文 4 章及び結語からなっている。

緒言では、本研究の目的とその内容についての概略について述べた。

第 1 章では、銅錯体の高分子配位子としてポリビニルアミン、ポリビニルアルコール及びビニルアミン-ビニルアルコール共重合体を、またこれらの低分子モデル化合物として、1,3-ジアミノプロパン、1,3-プロパンジオール及び3-アミノプロパノールを用いて、これらの銅錯体水溶液によるビニル重合を四塩化炭素存在下で行ない、その重合活性、錯体生成及び開始機構について述べた。本重合反応において、高分子銅錯体は低分子銅錯体よりも高活性であることを見出しこの高分子効果は開始過程における隣接基効果及び高分子の収縮によって促進される高分子鎖中の錯体部と還元基との容易な分子内反応に基づくものと推察された。また pH 滴定及び電子スペクトルによって錯体生成を追跡し重合活性との関連を明らかにした。さらに pH 滴定により錯体生成定数を求め錯体生成における高分子効果についても考察した。

第 2 章では、均一系溶媒としてジメチルスルフォキシドを選びポリビニルアミン及び1,3-ジアミノプロパンの銅錯体によるビニル重合を四塩化炭素存在下で行い、その重合活性、重合反応中の銅錯体の挙動及び開始機構について考察し、水溶液中でのビニル重合と比較検討した。この均一重合系では、低分子錯体の方が高分子錯体よりも大きな重合活性を示し、いわゆる負の高分子効果が認められ、その銅錯体の構造及び重合開始機構が水溶液中でのビニル重合の場合と異なることを明らかにした。

第3章では、 α , ω -ジアミノアルカン及びビニルアミン-ビニルアセトアミド共重合体の銅錯体によるビニル重合をジメチルスルフォキシド中で行い、銅錯体の安定性と重合活性との関連について検討した。これらの重合系では必ずしも安定な銅錯体は高活性を示さず、重合開始には、銅錯体の適度な不安定性が必要であることが明らかになった。また重合反応中の銅(II)の還元速度を電子スペクトルにより求め、その重合活性との関連について考察した。

第4章では、高分子金属錯体を用いるビニル重合の開始機構に関してさらに ESR スペクトル、グラフト重合法などを用いて詳細に検討し、主な開始種を同定した。

結語は、本論文の総括で以上の結果をまとめて述べた。

論文の審査結果の要旨

本論文は、いままで主として低分子金属錯体を中心に数多くの研究が行われてきたラジカル重合開始系とは異なり、金属酵素の触媒活性に注目して一連の高分子金属錯体を用いるビニル重合の新しい開始系を開発し、それを用いる重合開始機構を明らかにしたものである。特に窒素及び酸素配位子をもつ合成高分子の銅錯体が大きい重合開始活性を示すこと、水中ではその開始活性が系の pH に依存すること、水系での重合と、極性溶媒中での均一重合とでは錯体構造や開始機構が異なること、などが明らかにされたほか、開始種が同定されるなど、一連の新しい知見を得ている。これらの開始系を用いる重合反応の開始は、反応系の種類や条件を変えることによって容易に制御することが可能であり、高分子合成のための新しい開始系としての応用が期待される。

以上の結果は、高分子合成化学に数々の知見を与えとともに新しい高分子触媒反応への道を開いたもので、学術的にも工業的にも寄与するところが大きいものと考えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。