



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | 交互ラジカル共重合反応に関する研究                                                                                                                               |
| Author(s)    | 吉村, 求                                                                                                                                           |
| Citation     | 大阪大学, 1977, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/31632">https://hdl.handle.net/11094/31632</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">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)    | 吉 村 求                                                                                           |
| 学 位 の 種 類   | 工 学 博 士                                                                                         |
| 学 位 記 番 号   | 第 3 9 4 7 号                                                                                     |
| 学位授与の日付     | 昭 和 52 年 3 月 25 日                                                                               |
| 学位授与の要件     | 工学研究科 応用化学専攻<br>学位規則第 5 条第 1 項該当                                                                |
| 学 位 論 文 題 目 | 交互ラジカル共重合反応に関する研究                                                                               |
| 論 文 審 査 委 員 | (主査)<br>教 授 三 川 礼                                                                               |
|             | (副査)<br>教 授 吉 川 彰一 教 授 庄 野 利之 教 授 塩 川 二 朗<br>教 授 田 中 敏夫 教 授 田 村 英 雄 教 授 戸 倉 仁 一 郎<br>教 授 永 井 利一 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、芳香族ビニルモノマーを一成分とする新しい交互共重合体を合成すること、ならびにこれまで未解決であった交互ラジカル共重合反応機構を定量的に解明することを目的としておこなった研究結果をまとめたもので内容は緒言と本論 3 編および結論とからなっている。

緒言では、本研究の意義、目的、研究展開にあたっての着眼点、および研究内容についての概要を述べている。

第 1 編では、N-ビニルカルバゾール (VCZ) ならびにビニルフェロセン (VFe) と種々の電子受容性モノマー (フマロニトリル、ジエチルフマレート、その他) とのラジカル共重合反応を検討し、VCZ ならびに VFe をそれぞれ一成分とする新しい 1 : 1 交互共重合体の合成に成功している。それらのなかで特に VCZ の交互共重合体は光電導性物質として注目されているポリ N-ビニルカルバゾールの光、電気物性の理解のための良好なモデル物質として、それらの物性の検討からポリ N-ビニルカルバゾールの光、電気物性に関する重要な知見を得ている。

第 2 編では、第 1 編の結果に基づいて交互ラジカル共重合反応機構の考察をおこない、交互ラジカル共重合反応一般を満足に説明する機構として、遊離モノマーと錯体モノマーの双方の交互反応からなる新しいモデルを提出し、そのモデルに基づき反応機構を定量的に解明する新しい解析法を確立している。

第 3 編では、第 2 編で記述した定量解析法を各種交互共重合系に適用し、本研究において提出したモデルとその定量解析法の妥当性を明らかにしている。その結果、交互ラジカル共重合反応における遊離モノマーと錯体モノマーの関与の割合、遊離モノマーと錯体モノマーの反応性比、停止過程の諸

量を定量的に解析することにはじめて成功し、これまで未解決問題であった交互ラジカル共重合反応機構に結論を下している。

結論においては、以上の結果をまとめている。

## 論文の審査結果の要旨

本論文はこれまでほとんど研究されていなかった芳香族ビニルモノマーと電子受容性モノマーとのラジカル共重合反応を検討し、芳香族ビニルモノマーを一成分とする新しい交互共重合体の合成ならびにこれまで未解決であった交互ラジカル共重合反応機構の定量的解明に関する研究をまとめ、以下に述べる新しい知見または結論を得ている。

芳香族ビニルモノマーとしてVCZおよびVFeを用い、これらと種々の電子受容性モノマー（フマロニトリル、ジエチルフマレート、その他）とのラジカル共重合反応挙動を明らかにするとともに芳香族ビニルモノマーを一成分とする新しい交互共重合体の合成に成功している。さらに、VCZの交互共重合体の光、電気物性の研究から光電導材料として注目されているポリ-N-ビニルカルバゾールの光、電気物性に関する重要な知見を得ている。すなわち、ポリ-N-ビニルカルバゾールにおける励起二量体の生成は高分子主鎖に沿う側鎖の隣接カルバゾール環の相互作用に基くこと、またキヤリヤーの移動のためには高分子主鎖に沿う側鎖カンバゾール環の重なりが不可欠であることを明らかにしている。

上述のラジカル共重合反応の研究から得た知見に基き、これまで未解決であった交互ラジカル共重合反応機構に対して、遊離モノマーと錯体モノマーの双方の交互反応からなる新しいモデルを提出し、そのモデルに基き反応機構を定量的に解明する新しい解析法を確立している。この定量解析法を実際に各種交互共重合系に適用し、本研究において提出したモデルとその定量解析法の妥当性を明らかにしている。その結果、交互ラジカル共重合反応における遊離モノマーと錯体モノマーの関与の割合、遊離モノマーと錯体モノマーの反応性比、停止過程の諸量を定量的に解析することにはじめて成功している。

以上の結果は、新しい有機材料としての交互共重合体を合成するとともに合成高分子化学における未解決問題の一つであった交互ラジカル共重合反応機構をはじめて定量的に解明したもので、学術ならびに応用の両面において合成高分子化学、有機材料化学の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。