



|              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | ラジカル重合における溶媒効果                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Author(s)    | 廖, 徳章                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Citation     | 大阪大学, 1978, 博士論文                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Version Type |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/32167">https://hdl.handle.net/11094/32167</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 href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">&lt;/a&gt;</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)    | 廖 德 章                                         |
| 学 位 の 種 類   | 理 学 博 士                                       |
| 学 位 記 番 号   | 第 4356 号                                      |
| 学位授与の日付     | 昭和 53 年 6 月 13 日                              |
| 学位授与の要件     | 理学研究科 高分子学専攻<br>学位規則第 5 条第 1 項該当              |
| 学 位 論 文 題 目 | ラジカル重合における溶媒効果                                |
| 論文審査委員      | (主査)<br>教授 野桜 俊一<br>教授 中村 晃 教授 萩原 信衛 教授 林 晃一郎 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

ビニル化合物の全重合速度に芳香族溶媒の影響があることは古くから知られていたがその原因が何れの反応段階(開始, 生長, 停止)にあるのか明白ではなかった。生長速度定数 ( $k_p$ ) に対する溶媒効果はメタクリル酸メチル (MMA) およびスチレンで行われていたが何れの場合も  $k_p$  に対する溶媒効果は僅差であり重合速度の溶媒効果の原因は生長よりもむしろ停止過程にあると考えられていた。本論文は親電子ラジカルを生じるメタクリル酸エステル類 (MMA, メタクリル酸フェニル) 及び親核性ラジカルを生じる酢酸ビニルを用い, それらの生長ラジカルの反応性に対し芳香族溶媒の影響を検討したものである。芳香族溶媒としてはベンゼン及びモノ置換ベンゼンを使用し, 素反応速度定数の決定は回転セクター法を使用した。これらの溶媒で速度定数を測定するとメタクリル酸フェニルでは生長速度定数は  $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{C}_6\text{H}_4\text{-F} < \text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl} < \text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3 < \text{C}_6\text{H}_4\text{-Br} < \text{C}_6\text{H}_4\text{-CN}$  の順に増加し酢酸ビニルでは  $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{C}_6\text{H}_4\text{-CN} < \text{C}_6\text{H}_4\text{-COOC}_2\text{H}_5 < \text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3 < \text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl} < \text{C}_6\text{H}_4\text{-F} < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  の順に増加した。両者の間には逆の溶媒依存性が存在しその傾向は MMA 及び安息香酸ビニルを用いた結果とも一致している。これらの結果は生長ラジカルの反応性に溶媒効果があることを示している。更にこれらの系の各過程の素反応速度を検討すると何れの場合も重合速度に対する溶媒の影響は生長段階にあると結論できる。従って溶媒効果の原因を次の 4 つの点から検討した。

1. 生長ラジカル反応性に対する溶媒の極性効果。
2. モノマーと溶媒との相互作用によるモノマーの反応性の変化。
3. 溶媒への連鎖移動反応および生じるラジカルの再開始反応。
4. 生長ラジカルと溶媒とのコンプレックス形成。

若し生長ラジカルの極性に対する溶媒の極性効果が重要であれば溶媒の極性又は溶媒の分極率と相

関がなければならない。しかし生長速度定数と溶媒の $1/\epsilon$ および $\epsilon-1/2\epsilon+1$ との間に何の相互作用も見られずこの点は否定できる。また類似の極性を示す酢酸エチルと安息香酸エチルを溶媒に用いた際の $k_p$ 値を比較すると酢酸ビニルで前者は後者の15倍、安息香酸ビニルで4倍の変化が観測された。その結果は極性よりもその芳香環が反応の抑制に関与していることを示している。次にモノマーと溶媒の相互作用をNMRにより検討した。モノマーと溶媒間に相互作用が存在することは認めたが何れも反応性を変化させるほど大きな相互作用はなくこの点も否定される。3番目の可能性として連鎖移動反応および生じたラジカルの再開反応が溶媒効果をもたらしたものと考えられるが連鎖移動定数、連鎖移動反応で生じた溶媒ラジカルの極性、安定性と生長速度定数の間に相関がなくこの点も否定できる。更に分子量測定の結果から連鎖移動がほぼ0であるMMAにおいても $k_p$ の溶媒効果が観測され、この点も溶媒効果の原因が連鎖移動以外の事実にもとづくことを示している。最後に生長ラジカルと芳香環との錯体形成が考えられる。その際メタクリル酸エステルより生じるラジカルは溶媒に対し電子受容体となりビニルエステルより生じるラジカルは電子供与体となるものと考えられる。芳香環の電子密度をマクロな視野でみるとアニソールの異常性が説明できないが軌道の対称性を考慮した錯体形成の安定化エネルギーを算出すると何れの系も実験事実と極めてよい相関となり素反応速度定数に対するビニル化合物の溶媒効果を統一的に説明することが可能である。また各モノマーの溶媒効果のうけ易さに目を向けるとメタクリル酸エステルでは生長末端の電子密度の小さいと考えられるメタクリル酸フェニルの方がMMAより溶媒効果が大きくなっておりその生長末端がMMAより強い電子受容体になることとよい対応を示している。一方酢酸ビニルと安息香酸ビニルを比較すると前者がより大きい溶媒効果を示すが酢酸ビニルの生長末端がより大きな電子密度を有し芳香環に対し強い電子供与体となり得ることおよび安息香酸ビニルは自ら芳香環を有しそれ自身が錯体形成に関与することを考慮するとこれらの溶媒効果を矛盾なく説明することが可能である。以上本論文はビニル化合物の素反応速度定数を種々の芳香族溶媒で測定しラジカル重合にも生長末端の反応性に顕著な溶媒効果があることを明らかにし、その原因を芳香環と生長末端の錯体形成により統一的に説明した。

## 論文の審査結果の要旨

ビニル化合物のラジカル重合において、重合速度が芳香族溶媒により大きく変動することは古くから知られていた。本論文はその原因を明らかにしたものである。

まず、回転セクター法を用いてメタクリル酸エステルおよびビニルエステルについて重合素反応速度定数の解析を行い、溶媒が成長反応に影響を及ぼしていることを明らかにした。次に、芳香族溶媒の置換基と成長速度定数 $k_p$ との関係を求めると、親電子性のラジカルであるメタクリル酸エステルでは $\sigma_p \sim 0$ で $k_p$ 最小となり、親核性の成長ラジカルであるビニルエステルでは $\sigma_p \sim 0$ で $k_p$ 最大となった。このような関係は置換基の単なる極性効果や連鎖移動によるものではなく、芳香核の $\pi$ 電子との相互作用による成長ラジカルの安定化によるものであることを結論した。相互作用における共役安

定化エネルギーの計算もこの考えを支持している。

このような成長ラジカルと  $\pi$ 電子との相互作用では、ラジカルは電子供与体としてもまた受容体としても働いている筈である。このラジカルの二様性を、メタクリル酸メチルラジカルについて共重合の手法により確かめている。

以上のように、本論文はラジカル重合における溶媒効果の原因を明らかにし、ひいては成長ラジカルの性質の一端を示したものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。