

Title	アクロレインオキシムの重合に関する研究
Author(s)	増田, 精造
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32937">https://hdl.handle.net/11094/32937</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"〉</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">〈/a〉</a> をご参照ください。

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	増田精造
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 5102 号
学位授与の日付	昭和 55 年 10 月 28 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	アクロレインオキシムの重合に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 竹本 喜一
	(副査) 教授 笠井 暢民 教授 松田 治和 教授 園田 昇
	教授 大平 愛信 教授 阿河 利男 教授 桜井 洸
	教授 林 晃一郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文はアクロレインオキシムの熱重合機構を解明することを目的とし、あわせて、ポリマーの利用という観点から、その性質について検討を行ったものであり、その内容は緒論と本文10章および結論から成っている。

諸論では、本研究の意義、目的および内容の概要を述べている。

アクロレインオキシムは理論的には4種の幾何異性体の存在が可能であるが、実際には、最も安定なトランス・シン型しか存在しないとされていた。しかし、新たに合成したアクロレインオキシムにはこのほかにトランス・アンチ型も存在することを認め、第1章ではそれぞれを分取して、その性質を明らかにしている。

第2章では、従来、ラジカル重合可能なモノマーとして取扱われていたアクロレインオキシムについて、その熱重合は非ラジカル的であり、むしろ、アクロレインオキシムはビニル化合物のラジカル重合における禁止剤として作用することを明らかにしている。

第3章では、アクロレインオキシムとビニル化合物の熱共重合と触媒共重合との比較から、アクロレインオキシムの熱重合がアニオン機構で進行することを明らかにしている。

第4章では、種々の溶媒中でアクロレインオキシムの熱重合を行い、動力学的考察より、重合機構を確かめている。

第5章では、熱重合機構をさらに詳細に検討するために、ブチルリチウム触媒によるアクロレインオキシムの重合を行い、得られるポリマーと熱重合ポリマーの構造の比較から、熱重合が無触媒アニオン重合であることを明らかにするとともに、触媒アニオン重合の動力学的挙動についても検討して

いる。

第6章では、塩酸触媒によるアクロレインオキシムのカチオン重合を行って、迅速開始-非定常状態法を適用することにより、各素反応の速度定数を決定している。また、水は重合停止剤として作用しないのみならず、連鎖移動剤としての作用も無視できることを明らかにしている。

第7章では、アクロレインオキシムの放射線重合を行い、重合機構を支配するのは温度因子であり、 $-23^{\circ}\text{C}$ 以下ではカチオン重合が、また、室温以上ではアニオン重合が優先し、その中間の温度では両機構が競争的に起ることを明らかにしている。

第8章では、アクロレインオキシムの水溶液重合を行い、動力学的解析を通じて、水は連鎖移動剤としてのみ作用することを明らかにしている。

第9章では、アクロレインオキシムポリマーの性質を調べる目的の一つとして、オキシム-銅錯体の錯安定度定数を求め、高分子効果を明らかにするとともに、錯体が酸素吸収能を有することを認め、その機構について検討している。

第10章では、メタクロレインオキシムの重合を行い、アニオン機構によって進行して、三量体が優先的に生成することをみとめ、その三量体の化学構造および結晶構造の解析を行っている。

結論は、本論文の総括で、以上の結果をまとめたのべている。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、工業化学上その展開がまたれている原料化合物アクロレインオキシムについてその熱重合機構の解明と、生成ポリマーの性質および利用を目的として系統的な研究を行い、その結果をまとめたもので、その成果を要約するとつぎの通りである。

- (1) まずアクロレインオキシムの構造は、従来トランス・シン型のものしか存在しないとされていたが、本研究により、トランス・アンチ型の幾何異性が存在することを明らかにし、またそれぞれの性質を決定している。
- (2) アクロレインオキシムは、従来ラジカル重合性のモノマーと考えられてきたが、熱重合は非ラジカル的であり、むしろ、アニオン機構で進行することをみとめ、各種溶媒中で動力学的研究を行って重合機構を提示している。
- (3) ブチルリチウムや塩酸を触媒とする重合を詳細に検討し、その結果との比較から、アクロレインオキシムの熱重合は無触媒アニオン機構で進行することをみとめている。また放射線重合では、重合機構を支配するのは温度因子であることを明らかにしている。
- (4) ポリマーの性質および応用性についての研究として、銅錯体の安定定数をもとめ、高分子効果を明らかにしている。さらに、錯体が酸素吸収能をもつことを認め、その反応機構について検討している。
- (5) 同様の重合をメタクロレインオキシムについても行い、得られた三量体の性質および機構について

て解析している。

以上の結果は高分子化学だけでなく合成化学上にも数々の重要な知見を与えるとともに、新しい薬学的応用への道をも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。