



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | スチレン, メタクリル酸メチル, 酢酸ビニルおよびアクリル酸エチルのラジカル重合における溶媒効果                                                                                                |
| Author(s)    | 山本, 統平                                                                                                                                          |
| Citation     | 大阪大学, 1983, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/33474">https://hdl.handle.net/11094/33474</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)  | 山 本 統 平                                                            |
| 学 位 の 種 類   | 理 学 博 士                                                            |
| 学 位 記 番 号   | 第 5 9 5 0 号                                                        |
| 学位授与の日付     | 昭 和 58 年 3 月 17 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 | スチレン, メタクリル酸メチル, 酢酸ビニルおよびアクリル<br>酸エチルの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>(副査)<br>教 授 中 村 晃 教 授 小 高 忠 男 助 教 授 蒲 池 幹 治 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

ラジカル重合における溶媒効果はよく研究されているが, まだ不明な点も多い。本研究は, 種々の溶媒中でのスチレン (St), メタクリル酸メチル (MMA), 酢酸ビニル (VAc) およびアクリル酸エチル (EA) のラジカル重合の各素過程の速度定数等をもとめることにより溶媒効果を解明しようとしたものである。

いずれのモノマーの重合速度 ( $R_p$ ) も溶媒の種類により変化し, 特に非共役型モノマーの VAc や EA で著しく変化した。

禁止剤法により開始速度 ( $R_i$ ) をもとめたが, いずれのモノマーでも溶媒による変化は小さく,  $R_p$  変化の主因でないことがわかった。これは開始剤 (AIBN) の分解速度定数 ( $k_d$ ) は極性溶媒であるほど大きい, 逆に開始効率 ( $f$ ) は極性溶媒ほど (粘度が高いため) 小さくなるためであることがわかった。

次に回転セクター法を適用して生長速度定数 ( $k_p$ ) と停止速度定数 ( $k_t$ ) をもとめた。

共役型モノマーの St や MMA では溶媒による  $k_p$  の変化は小さく, 生長ラジカルやモノマーの反応性への溶媒の影響は重要でないことがわかった。しかし  $k_t$  は溶媒により変化し,  $R_p$  変化の主因であり, これは溶媒の粘度の変化に基くことがわかった。このような粘度効果は, St と MMA の共重合においても認められた。一方 VAc や EA では,  $k_t$  の変化は重要でなく,  $k_p$  の変化が溶媒による  $R_p$  の変化の主因であることがわかった。この  $k_p$  の変化は生長ラジカルの溶媒との相互作用による安定化によることを推定した。

さらに生長過程における溶媒の関与を調べた。生成ポリマーの立体規則性をもとめたが poly (MMA),

poly (VAc) とも溶媒による立体規則性の変化は認められなかった。また生長ラジカルによる連鎖移動剤からの引抜き反応速度定数 ( $k_{abs}$ ) をもとめたが、StやMMAでは溶媒による変化は見られなかった。しかしVAcでは著しい $k_{abs}$ の変化が見られ、溶媒による生長ラジカルの反応性の変化が原因と考えた。

また $R_p$ のモノマー濃度依存性の溶媒による変化も、種々の溶媒中、種々のモノマー濃度で $R_i$ ,  $k_a$ ,  $f$ ,  $k_p$ および $k_t$ をもとめた結果、これらの値の変化で簡明に説明できた。

以上のようにラジカル重合において、溶媒は単なる稀釈作用のみでなく、混合により粘度、極性等を変化させることにより、 $k_a$ ,  $f$ ,  $k_p$ ,  $k_t$  および $k_{abs}$ 等を変化させることがわかった。また $R_p$ のモノマー濃度依存性の溶媒による変化もこれらの速度定数の変化として説明できた。

### 論文の審査結果の要旨

ビニルモノマーのラジカル重合速度が溶媒の種類によって複雑に変ることが実験的に確かめられてきたのは比較的最近のことである。その原因として、重合媒体の粘度変化による停止反応速度定数の変化やラジカルと溶媒分子との錯体形成による生長反応速度定数の変化が個々の例において提唱されてきた。

山本君は、代表的な性格を有するモノマー4種について、多種類の溶媒中で、回転セクター法による素反応速度定数の解析を行い、素反応への溶媒効果をしらべることによって、その原因を追及した。特にこの論文では、従来検討の行われなかった開始反応について詳細な解析を行ったところに一つの特長がある。

解析の結果、溶媒は1) 極性効果、2) 粘度効果、および3) 錯体生成効果をそれぞれの局面において発揮していることが明らかとなった。重合系の極性増大は開始段階における開始剤分解速度定数の増大をもたらす。粘度増大は開始段階での開始剤効率の減少および停止反応速度定数の増大をもたらす、ひいては見掛けの重合速度およびモノマー次数の変化となってあらわれる。さらに錯体形成効果は共役安定化の少ないモノマーで顕著にあらわれて、生長速度定数の減少をもたらす、見かけの重合速度を低下させることを明らかにした。このように、実際の重合操作において、溶媒の種類を変えたり、モノマーとの混合比を変えたりすると、これら三つの溶媒効果が錯綜してあらわれるために、見掛け上極めて複雑な現象となるものと解釈している。

以上のように、山本君の論文はラジカル重合反応における複雑な溶媒効果の解明に重要な貢献を行ったもので、理学博士の論文として十分価値あるものと認める。