

Title	ラジカル重合における成長ラジカルの反応性と構造のESRによる研究
Author(s)	吉永, 曜子
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/35309">https://hdl.handle.net/11094/35309</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

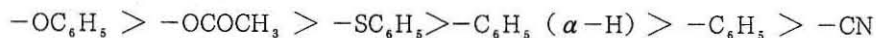
氏名・(本籍)	吉 永 曜 子
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 7 6 3 8 号
学位授与の日付	昭 和 62 年 3 月 26 日
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ラジカル重合における成長ラジカルの反応性と構造の ESR による研究
論文審査委員	(主査) 教授 野櫻 俊一 (副査) 教授 中村 晃 教授 畑田 耕一 助教授 蒲池 幹治

### 論 文 内 容 の 要 旨

本研究では光反応用空洞共振器 (TM110モードキャビティ) を開発し、室温におけるアゾ化合物の光分解生成ラジカル及びメタクリル酸エステル、ビニルエーテル、酢酸イソプロペニル、酢酸ビニル等の成長ラジカルの ESR スペクトルを観測した。これをもとに重合反応速度、成長ラジカルの構造及びその反応性を研究した。

今回開発した共振器では通常のラジカル重合条件に近い条件下で ESR 測定ができるため、従来の回転セクター法を用いた間接的な方法ではなく直接的に上記モノマーの成長速度定数、停止速度定数を求める事が出来た。その結果、酢酸イソプロペニル、及びビニルエーテルがラジカル重合により高分子量ポリマーを生成しない原因はモノマー及びポリマーへの連鎖移動にある事を明らかにした。

さらにラジカル反応における極性因子について知見を得るために種々の置換基を有する炭素ラジカルの水素及びハロゲン引き抜き反応をスピントラッピング法を用いて検討した。その結果、四ハロメタンからのハロゲン引き抜き反応では各ラジカルに対し、四臭化炭素 > トリクロロプロモメタン > 四塩化炭素の順となった。また各四ハロメタンに対するラジカル  $((\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{X})$  の反応性は置換基 (X) の種類に応じて、



となった。 $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CN}$  によるチオフェノール類からの水素引き抜き反応においてはパラ位の置換基に応じて、メチル基 > 水素 > 塩素の順に反応性が低下した。これらの結果をラジカル反応における電子移動を考慮して説明した。

新しいキャビティーによるESR測定は成長ラジカルの構造にも新しい知見を与えた。従来メタクリル酸メチルの成長末端ラジカルのコンホメーションについては種々の議論がなされていた。メタクリル酸エステル及び酢酸イソプロペニルのESR測定を行ったところ、両者は2つのコンホメーションよりなり、2つのコンホメーション間を相互交換していることが明らかになった。

### 論文の審査結果の要旨

ラジカル重合の研究に電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いることができれば、ラジカル濃度の見積りができるだけでなく、生長ラジカルの構造に関する直接的な情報が得られる。しかし、ラジカル重合条件下での定常ラジカル濃度は低く、通常の装置によるESRの観測は困難であった。そのため、従来のESRによるラジカル重合の研究は低温凍結状態または流通法のような特殊な条件下で行われ、重合条件下での測定は特殊な装置を用いた塊状重合での例があるに過ぎなかった。

吉永君の研究では、新たに工夫した空洞共振器を用いることによって、種々のビニル化合物の生長ラジカルのESRスペクトルの観測に成功している。これは溶液重合の生長ラジカルを観測した最初の例である。これより、ラジカル濃度を見積り、生長速度定数を求めた。従来の生長速度定数の測定は、間接的で面倒な回転セクター法に頼ったため、測定条件に制約があり、測定できるモノマーの範囲に限られていたが、本研究によりその範囲が拡がり、酢酸イソプロペニルやビニルエーテルでも測定できるようになった。

つぎに、ESRによるラジカル末端構造の研究では、 $\alpha$ -メチル基を有するビニルモノマーの生長末端には2つの安定なコンホメーションがあることを明らかにした。この結果はメタクリル酸メチルの生長ラジカルを凍結したとき観測される9本線スペクトルの解明につながった。

吉永君はさらにスピントラッピング法を応用して、連鎖移動反応の速度定数を求める方法を開発した。この方法を種々の生長ラジカルモデルに利用し、速度定数の比較より、ラジカルの引き抜き反応に電荷移動錯体や電子移動が含まれる系が存在することを指摘した。

以上、吉永君の研究はラジカル重合における多くの未解決問題を解明し、高分子化学に重要な寄与を行ったものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。