



Title	有機錫－リン酸エステル縮合物によるオキシランの重合ならびに生成ポリマーの構造と物性
Author(s)	三浦, 克人
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/39185">https://hdl.handle.net/11094/39185</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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	三 浦 克 人
博士の専攻分野の名称	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	第 1 1 5 8 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 6 年 10 月 19 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	有機錫-リン酸エステル縮合物によるオキシランの重合ならびに生成ポリマーの構造と物性
論 文 審 査 委 員	<p>(主査) 教 授 畠田 耕一</p> <p>(副査) 教 授 村橋 俊一 教 授 松村 道雄 教 授 中村 晃</p> <p>助教授 北山 辰樹</p>

### 論 文 内 容 の 要 旨

有機錫-リン酸エステル縮合物がオキシラン化合物の重合に対して有効な開始剤となることが報告され、この開始剤を用いたエピクロロヒドリン-エチレンオキシドゴムの工業生産が行われている。本論文は、この有機錫-リン酸エステル縮合物による重合で得られるポリオキシランの構造解析およびオキシラン共重合体の固体電解質ならびに特殊ゴムとしての応用について述べたものである。

第1章では、有機錫-リン酸エステル ( $Bu_2SnO - Bu_3PO_4$ ) 縮合物で得た光学活性なポリプロピレンオキシドの異種結合の帰属を  $^1H$  および  $^{13}C$  NMR スペクトルならびに 2 次元 NMR スペクトルを用いて行い、この帰属を基にして、この重合系で得られるポリマーに含まれる異種結合連鎖およびラセミのプロピレンオキシドに含まれる立体規則性による連鎖が他の配位重合開始剤で得たポリマーの場合とは異なる特異なものであることを見出した。さらに、有機錫-リン酸エステル縮合物の縮合度あるいはリン/錫比による重合活性の違い、生成重合体の分子量ならびに立体規則性への影響を明らかにした。また、この開始剤による重合機構についての知見を得ることを目的として、少量のメタノールあるいは重メタノールの存在下、ラセミおよび光学活性なプロピレンオキシドの重合を行い、生成重合体の開始および停止末端の構造を  $^1H$  および  $^2H$  NMR を用いて解析した。その結果、殆どのポリマー分子は開始末端に  $\beta$ -開裂で生成したメトキシ基を含み、停止末端はすべて第2級水酸基であった。このことから、メトキシアニオンでの(再)開始反応は主に  $\beta$ -開裂で起こり、成長反応はほとんど  $\beta$ -開裂で進行することを明らかにした。

第2章では、 $^{13}C$  NMR によるポリエピクロロヒドリンの立体規則性ならびにエチレンオキシド-エピクロロヒドリン共重合体の連鎖の解析について述べた。ポリエピクロロヒドリンの立体規則性については 2 連子または 3 連子、共重合体のモノマー連鎖については 4 連子までの配列構造を帰属することができた。

第3章第1節では、エチレンオキシド-エピクロロヒドリン共重合体エラストマーに、 $LiClO_4$  をドープして導電率を測定し、固体電解質材料としての評価を行った結果について述べた。 $LiClO_4$  をドープした共重合体エラストマーは 40 °C で約  $10^{-6} S/cm$  のイオン伝導度を示した。ポリエチレングリコールモノメチルエーテルを共重合体/ $LiClO_4$  複合系に混合するとイオン伝導度が約  $10^{-5} S/cm$  に増加することが明らかになった。第2節ではプロピレンオキシド-アリ

ルグリシジルエーテル共重合体ゴムに新たなモノマー成分を導入することによる諸物性の改善について述べた。プロピレンオキシドの一部をエチレンオキシドに代えて耐油性の向上を検討し、エチレンオキシド成分を25モル%導入した三元共重合体が優れた低温特性を保持するとともにクロロプロレンゴムに匹敵する耐油性を示すことを明らかにした。さらに、エピプロモヒドリンを架橋サイト成分として導入した四元共重合体はハロゲン系ゴム架橋剤によって有効に架橋され、前記三元共重合体の硫黄架橋物と比べ、未反応のアリル基が存在するため耐熱老化性、耐オゾン性が改善された。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、有機錫-リン酸エステル縮合物による重合で得られるポリオキシランの構造解析を通して、この開始剤による重合の特色を明らかにするとともに、オキシラン共重合体の固体電解質への応用ならびに架橋反応を利用した特殊ゴムとしての応用について述べたものである。

第1章では、有機錫-リン酸エステル縮合物によるプロピレンオキシドの重合について述べている。まず、光学活性プロピレンオキシドを重合し、得られたポリマーの<sup>1</sup>H NMR と<sup>13</sup>C NMR ならびに2次元 NMR スペクトルを用いて異種結合の帰属と定量を行った。その結果、他の配位重合開始剤で得られるポリマーでは異種構造がポリマー鎖内で孤立して存在するのに対して、この重合系で得られるポリマーには孤立した異種構造とともに1つ置きに異種構造単位を含む連鎖が存在することを明らかにした。R体とS体のモノマーの重合で得られるポリマー中のR単位とS単位の並び方についても同様の結果を得ており、 $\alpha$ -開裂/ $\beta$ -開裂の選択性ならびにR/Sモノマーの選択性に見られるこの重合の特異性をもとに bimetallic な活性種構造を提案している。ついで、少量のメタノールあるいは重メタノールの存在下での重合で生成するポリマーの末端構造解析から、停止末端には2級水酸基が存在することを明らかにし、この重合の成長反応はほとんど $\beta$ -開裂で進行することを実証した。

第2章は、実際に有機錫-リン酸エステル縮合物を用いて工業的規模で生産されているエピクロロヒドリン-エチレンオキシド共重合体の構造解析の結果を述べたものである。まず、エピクロロヒドリンの単独重合体を<sup>13</sup>C NMR で調べ、異種構造を殆ど含まず、立体規則性の高いポリマーであることを明らかにした。この結果を踏まえ、エピクロロヒドリン-エチレンオキシド共重合体のモノマー連鎖についてモノマー単位4連子までの解析を可能にし、重合条件の変化に伴う共重合体の連鎖構造の変化を調べる手法を確立している。

第3章では、有機錫-リン酸エステル縮合物による重合で得られる共重合体の高分子材料としての応用を目指した研究について述べている。まず、ポリエチレンオキシドとアルカリ金属イオンの複合体が固体電解質として利用できることに着目し、これまでエラストマーとして利用してきたエピクロロヒドリン-エチレンオキシド共重合体の固体電解質としての最適構造を明らかにし、帯電防止剤など実用に耐える固体電解質の開発に成功している。また、従来その耐油性の低さのために用途の限られていたプロピレンオキシド-アリルグリシジルエーテル共重合体の物性改善を目指して、プロピレンオキシドの一部をエチレンオキシドに替えた3元共重合体が優れた低温特性を保持しつつ、クロロプロレンゴムに匹敵する耐油性を示すこと、さらにエピプロモヒドリンを架橋サイト成分として導入した4元共重合体がハロゲン系ゴム架橋剤によって効果的に架橋され、耐熱老化性、耐オゾン性に優れたゴムになることを見出している。

本論文は、NMR 法によるポリマーの精密構造解析をもとに、標題の開始剤によるオキシランの開環重合の特徴ならびにその重合機構を明らかにするとともに、この開始剤によるオキシランの共重合によって新しい高分子材料の開発に成功しており、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。