

氏 名(本籍)	長 井 勝 利(三重県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 2 3 8 号
学位授与年月日	昭和 4 5 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)応用化学専攻
学位論文題目	シクロオレフィン類の共重合に関する研究

(主査)

論文審査委員	教授 山口 格	教授 徳久 寛
	教授 三井生喜雄	助教授 松田 実

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

シクロオレフィン類は環構造と不飽和結合の二つの特性を有し、種々の興味ある反応性および物理的性質を示し、近年その製造法も種々開拓され、工業的なレベルで豊富に得られるようになってきた。しかしながらその有機化学工業における利用はエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーのジエン成分としてみられる位で非常に少い現状である。

一般にシクロオレフィン類は脂肪族内部オレフィン類と同様、その重合性および共重合性とも 2・3 の共役ジエンを除いては低いようであるが、SO₂ や無水マレイン酸(MAn) とは比較的良好的な共重合性を示し、ともに交互共重合体を生成する。しかしオレフィン類と SO₂ とのラジカル共重合によって得られるポリスルホンアルカリ水溶液や熱などによって分解され易く、またその溶解性も乏しいなどの難点を有するために比較的安価に得られるにもかかわらず、その用途はいま

だ見出されないままになっている。

本研究ではこのような観点からシクロオレフィン類の利用の一環として、ベンゼンのパーチ還元生成物である1,4-シクロヘキサジエン(1,4-CHD)を出発原料とし、1,3-CHDへの異性化、1,3-CHDとSO₂との共重合、さらにポリスルホンの性質改良による耐熱、耐アルカリ性ポリスルホンの製造を目的として1,3-CHDポリスルホンの脱水素によるポリフェニレンスルホンの合成について検討した。

さらに従来SO₂やMANなどとオレフィン類との共重合による交互共重合体の生成に対して両成分間で形成される錯体の重合反応への関与が論議されてきたが、本研究では種々のシクロオレフィン類のSO₂あるいはMANとの共重合性および反応性の差異を検討することによって、このような錯体の重合反応における挙動についての知見を得ることをも目的とした。

第2章 環状オレフィン類の異性化

本章では次の章で使用するモノマー(1,3-CHD)の原料合成に先立って環状非共役ジエン類(1,4-CHD, 1-Me-1,4-CHDおよび1,5-シクロオクタジエン(1,5-COD))の共役ジエンへの異性化について検討した。

本章で検討したジメチルホルムアミド(DMF)およびジメチルスルホキシド(DMSO)等の非プロトン溶媒中での塩基性触媒による異性化法は従来のプロトン溶媒や液体アンモニアなどの溶媒を用いて行なう方法に比して比較的穏和な条件で速やかに二重結合の異性化を行なうことができ、従来の異性化法の種々の難点を改良することができた。

第3章 1,3-シクロヘキサジエンと二酸化イオウの共重合

六員環1,3-ジエンである1,3-CHDとSO₂とを混合すると濃黄色を呈し、無触媒で共重合する。生成共重合体の組成は重合温度および仕込組成に関係なく1:1で、その構造は3,6-ジ置換シクロヘキセン環とSO₂からなる構造単位を有するものと推定された。

重合温度の影響について検討した結果、約-35℃で重合速度が最大値を示し、-60℃~-40℃での重合の全活性化エネルギーは約4.7 Kcal/molで、天井温度は90°~100℃の範囲にあることが推定された。さらにポリマーのSO₂への溶解性と重合系の変化が約-35℃で起ることが観測され、先に示した-35℃付近以上での重合速度の低下はこのようなポリマー-SO₂間の相互作用の温度変化によるもので、天井温度現象によるものではないと考えられる。重合は溶媒の影響を大きく受け、また重合速度のモノマー濃度依存性は-40℃では1,3-CHD初濃度に関し2次、SO₂初濃度に関し3次で、0℃ではともに2次という結果が得られ、1,3-CHDとSO₂との錯体が重合反応に関与しているものと考えられる。

1.3-CHD ポリスルホン はアルカリ水溶液によって分解され、また約 180℃ より熱分解しはじめる。

第 4 章 1.3-シクロオクタジエンと二酸化イオウの共重合

八員環 1.3-ジエンである 1.3-COD と SO₂ との系も濃黄色を呈するが、無触媒では共重合せず、特に A_gNO₃ の添加により 1 : 1 組成のポリスルホンを生成し、その構造は 1.3-CHD の場合と異なり共役二重結合に対して SO₂ が 1.2-付加した構造単位からなるもので、このような反応性および構造上の差異は 1.3-COD の共役二重結合の共役性が 1.3-CHD のそれに比して大きく低下していることによるもので、このような差異も錯体の関与を裏付けるものと考えられる。

A_gNO₃ を開始剤とした場合の液体亜硫酸中での重合速度は A_gNO₃ 濃度の 0.5 乗に比例し -10°~15℃ での重合の全活性化エネルギーは約 8.5 Kcal/mol で、また天井温度は 35°~40℃ と得られた。

次に 1.3-COD の SO₂ 溶液への弱塩基性物質の添加効果について検討した結果、水、アルコール、DMF 等では酸素のない状態でもポリスルホンは生成するが、アミン、ピリジン等では酸素雰囲気下でのみポリスルホンを与える。一方シクロヘキセン(CH)や 1.5-COD では酸素雰囲気下でピリジンを添加した場合にのみポリスルホンが得られる。

1.3-COD ポリスルホンもアルカリ水溶液によって分解し、熱的には約 160℃ 迄安定である。

第 5 章 1.3-シクロオクタジエンと無水マレイン酸の共重合および 1.3-シクロオクタジエン、無水マレイン酸、アクリロニトリルの三元共重合

本章では第 3, 4 章で述べた 1.3-CHD と 1.3-COD の反応性の差異に関連して、環状 1.3-ジエンと MA_n の反応性について、さらにその錯体の関与について三元共重合により検討した。

1.3-COD は 1.3-CHD と異なり MA_n とは環状付加物を生成せず、ラジカル開始剤により 1 : 1 組成の共重合体を生成する。

共重合体の収率および還元粘度は 1.3-COD と MA_n の仕込組成比が約 1 : 1 でともに最大値を示し、さらに三元共重合でも三成分の仕込組成に関係なく生成ターポリマー中の 1.3-COD と MA_n の組成比は約 1 : 1 で、また全モノマー濃度およびアクリロニトリル(AN)濃度一定で、1.3-COD と MA_n の仕込組成比を変化させた場合でも両成分の仕込組成比が約 1 : 1 の所で生成ターポリマー中の AN 含有量は最小となり、さらに溶媒の種類によっても AN 含有量に差がみられることから、1.3-COD-MA_n 系でも 1 : 1 錯体を形成するが、その相互作用は 1.3-CHD

に比してかなり低くなっており、このことも先の反応性および両者のポリスルホンの構造上の差異の原因となっているものと考えられる。

第6章 シクロオレフィン類添加による液体亜硫酸中でのスチレンの重合

液体亜硫酸中でのスチレンの溶液に微量の1,3-CHDを添加するとカチオン機構によるポリスチレンとラジカル機構による1,3-CHDとスチレンのコポリスルホンが得られ、酸素は前者の生成を促進し、後者の生成を抑制する効果を示した。この場合には誘導期はみられず、ポリスチレンの生成速度は1,3-CHD添加量の約一次に比例する。また重合温度の影響について検討した結果、ポリスルホンの生成は低温ほど増大するが、ポリスチレンの生成はこの逆の傾向を示し、その全活性化エネルギーは約8.5 Kcal/molであった。一方1,3-CODおよびCH等添加の場合には酸素雰囲気下でのみ、その添加効果がみられ、誘導期後ポリスチレンが生成する。

第7章 1,3-シクロヘキサジエンポリスルホンよりポリフェニレンスルホンの合成

本章ではポリスルホンの性質改良の一方法として耐熱、耐アルカリ性ポリスルホンの合成を目的として検討した。

1,3-CHDポリスルホンの二重結合に臭素付加して後、250°~300°Cに加熱することによって、また1,3-CHDポリスルホンとN-ブロムコハク酸イミドとの反応によるアリル位水素の臭素置換後LiCl-DMF系により脱HBrすることによってポリ-p-フェニレンスルホンを得ることができ、生成物は10% NaOH水溶液には全く侵されず、約300°C迄比較的安定な性質を有している。これらの方法でN-ブロムコハク酸イミドとの反応では解重合が、また臭素付加物の熱分解では部分的なSO₂の脱離が伴うことがみられた。

以上第2, 3および本章で、ベンゼン→1,4-CHD→1,3-CHD→1,3-CHDポリスルホン→ポリフェニレンスルホンの合成経路について検討してきたわけである。

第8章 総括的考察

本章では第3, 4, 5, 6章で示した結果をもとに主にシクロオレフィン類のSO₂との共重合性および共重合機構について考察した。

1,3-CHDはラジカル機構によりポリスルホンを生成し、またその添加によりカチオン機構による液体亜硫酸中でのスチレンの重合を開始し、さらにシクロペンタジエンの液体亜硫酸中での重合においてもこのような二つの機構によるポリマーが得られることから、シクロオレフィンとSO₂との間で電荷移動錯体を形成し、そのdative構造のラジカルカチオン中間体を通してラジカル

およびカチオン重合が進行し、一方電子供与性の低い1,3-CODやCH等ではno-bond構造の寄与が大きく、また重合反応に伴うひずみエネルギーの減少量が小さいために無触媒ではSO₂と共重合せず、酸素の存在下でdative構造の寄与が増大してはじめて、スチレンのカチオン重合を開始しえるものと考えられ、このような共重合ではシクロオレフィン類の電子供与性と環のひずみエネルギーが共重合性を支配する大きな因子であることがわかった。

また先に示したシクロオレフィンとSO₂との溶液に対する弱塩基性物質の作用については、アルコールやDMF等と上述したラジカルカチオン中間体のカチオンとの相互作用によるカチオンへの電荷の供給効果によりラジカルの電荷が増大し、SO₂との共重合が起るものと考えられる。一方ピリジンやアミン類ではSO₂との相互作用がカチオンとのそれに比して大きいためにこれら単独ではその添加効果はなく、酸素の存在下でアミン-SO₂-O₂系から開始ラジカルが生成し、シクロオレフィンの構造に関係なく、その共重合を開始するものと考えられる。

このようにシクロオレフィン類とSO₂との共重合において、従来推定の域を出なかったラジカルカチオン中間体を通しての共重合機構を系統的に示すことができた。

審査結果の要旨

シクロオレフィン類は環構造と不飽和結合の二つの特性を有し、芳香族化合物や脂肪族化合物とは異った種々の興味ある化学反応性および物理的性質を示す。しかし近年シクロオレフィン類がかなり安価大量に得られるようになったにもかかわらずその有機化学工業における利用は芳香族炭化水素や脂肪族炭化水素に比して非常に少ない。本研究はシクロオレフィン類から、新しい高分子化合物の製造を目的として行なわれたものであり全編8章よりなる。

第1章は緒論である。第2章では環状非共役ジエンの共役ジエンへの異性化に際し、使用する溶媒の効果が大きいことに着目し、非プロトン溶媒中で塩基性触媒を用いて異性化を行ない、従来のプロトン溶媒を用いた場合の種々の難点を解決することが出来た。第3章、第4章においては、シクロオレフィン類と SO_2 との共重合を行なった。1,3-シクロヘキサジエン(1,3-CHD)の場合(第3章)には無触媒で、1,3-シクロオクタジエン(1,3-COD)の場合(第4章)にはラジカル開始剤または水、アルコール類、DMF等の添加により共重合し、それぞれ1:1のポリスルホンを生成する。さらに共重合反応の動力学および共重合体の性質の検討を行なった。第5章では1,3-CODと無水マレイン酸との共重合および1,3-COD、無水マレイン酸、アクリロニトリルの3元共重合の検討を行なった。第6章ではシクロオレフィン類存在下、液体亜硫酸中でスチレンの重合を行なった。シクロオレフィンの種類により、スチレンのカチオン重合開始能に差異のあることを見出し、諸条件の検討を行なった。

第7章では第3章で得られた1,3-CHDポリスルホンを出発物質として、耐アルカリ、耐熱性樹脂の合成を試みた。1,3-CHDポリスルホンの二重結合に臭素を付加し、熱分解することによって、また二重結合のアリル位水素の臭素置換後、脱臭化水素にすることによって、アルカリ熱水溶液にも分解されない約300℃迄安定なポリ-p-フェニレンスルホンを合成することが出来た。

第8章は第6章迄に得られた結果を総合し考察を加えたものである。シクロオレフィン類とモノマーとの共重合においては電荷移動によるラジカルカチオンの生成に対して環の大きさおよび構造が大きく影響していることが推定された。

以上要するに本論文はシクロオレフィン類の共重合反応を行ない、高分子化学に新たな知見を与え、高分子化学工業に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の論文として合格と認める。