

氏名	嘉悦勲 か えつ いさお
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第973号
学位授与の日付	昭和52年3月23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	共晶系および過冷却状態における放射線重合とその応用に関する研究

(主査)

論文調査委員 教授 岡村誠三 教授 東村敏延 教授 伊勢典夫

論文内容の要旨

本論文は共晶や過冷却状態での重合反応を基礎的に研究し、これを実用的な反応プロセスに応用しようとしたもので、3編9章よりなっている。

第1編では、ビニルモノマーと非重合性の化合物よりなる共晶系の放射線重合反応を採りあげた。第1章では、アクリル系モノマーと非重合性成分よりなる共晶系の放射線固相重合を取扱い2成分間の相互作用が大きい系ほど共晶組成の結晶の大きさは小さく、乱れの大きい結晶になるために固相放射線重合速度が大きくなることを見出した。また、アクリルアミドとクロトン酸との共晶では、重合の際にクロトン酸による著しい重合加速と共に連鎖移動がおり、ポリマーのゲル化が抑制され分子量も低下し、またヒドロキノンやベンゾキノンの共晶系でも重合が抑制されるという結果が得られた。第2章では、ビニルモノマーと種々の長鎖化合物よりなる共晶系の重合反応を検討し、メタクリル酸メチルの場合固相で照射した後に共融点まで昇温させてモノマーを融解させると著しい後効果重合がおこることを見出した。

第2編は安定な過冷却状態およびガラス状態になり易いメタクリル酸エステルなどのモノマーを選び、ガラス転移点に近い低温で放射線重合をおこなったものである。第3章では、酸とアミドのように成分間相互作用が強いために過冷却状態になる混合モノマー系や、単一成分でも安定な過冷却状態をとるヒドロキシエチルメタクリレートやグリンジルメタクリレートのようなモノマーについて過冷却状態での放射線重合をおこない、ガラス転移点 (T_g) 以上の温度でのみ照射中の重合がおこり、また T_g 以下で照射した後反応系を T_g 以上に昇温させると著しい後効果重合がおこることを認めた。なお T_g 以上の過冷却状態では重合初期速度は低温になるにつれて急激に増大し、一定の温度 (T_v) で極大になった後に温度低下と共に再び減速して T_g 以下では重合がおこらなくなることを知った。第4章では、ヒドロキシエチルメタクリレートについて過冷却状態での重合を全重合過程にわたって調べた。重合速度が増加から減少に移る変曲点の重合率について吟味し、ポリマー・モノマー混合系の T_g と類似に考えて求められた T_v が、丁度その重合温度に等しく成る場合の混合系のポリマー分率が変曲点の重合率に相当することを見出した。

また、飽和重合率はポリマー・モノマー系の T_g が丁度その重合温度に等しく成る場合の混合系のポリマー分率に相当することを知った。第5章では、ガラス化性のモノマーを T_g 以下の温度で照射し、 T_g 以上に昇温するときにおこる後効果重合を調べ、 T_g より僅かに高い温度域で重合速度も分子量も極大を示すことを認めた。第6章では、ヒドロキシエチルメタクリレートやグリシジルメタクリレートのような安定なガラス化性モノマーとトリアセチンのようなガラス化性溶媒による2成分混合系で、過冷却状態での放射線重合の初期反応速度を吟味した。ここで重合速度の組成依存性は、 T_g および T_v の組成依存性と溶液重合速度の組成依存性を組み合わせて考察することができることを示した。さらに第7章では、上記系の全重合過程について吟味し、ヒドロキシエチルメタクリレートとプロピレングリコール系で重合の進行中に重合速度が極大になる重合率は、重合温度が反応系の T_v に等しくなる重合率に一致することを認めた。さらに飽和重合収率は重合温度が反応系の T_g に等しくなる重合率に一致することがわかった。

第3編では、これまでの研究で見出された共晶および過冷却状態における放射線重合反応の特徴を、2, 3の実用的な高分子材料の製造プロセスに応用することを試みている。すなわち第8章では、ヒドロキシエチルメタクリレートをモノマーとして用い酵素と水を懸濁し、過冷却状態で放射線重合を行うことにより種々の酵素の固定化を行った。この方法によると、水が結晶化しモノマーが過冷却状態になる温度付近から固定化酵素の活性が急激に上昇し、また重合の際に氷が占める多孔構造の容積が活性と密接な関係にあることを認めた。

第9章では、ヒドロキシエチルメタクリレートをモノマーとし、低温過冷却状態の放射線重合で板状有機ガラス成型品としての注形重合を試み、光学歪の少ない重合物を効率よく製造できることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文はアクリルモノマーを1成分とする混合系の共晶やガラス化し易いメタクリル酸エステルなどの過冷却状態での放射線重合を研究し、その特徴を明らかにするとともに、これを実用的な反応プロセスに応用しようとして行った実験的研究をまとめたもので、得られた成果の主なもの次のようにまとめられる。

- 1) 過冷却状態の放射線重合は系のガラス転移点 (T_g) 以上でおこる。ヒドロキシエチルメタクリレートでは温度の低下につれて粘度が増大し重合速度も増加するが、一定温度 (T_v) で極大となった後温度低下と共に減速して T_g 以下で重合はおこらない。このことは著しい粘度増加のためにまず2分子停止反応が、続いて成長反応が抑制されるために起る現象であることを明らかにした。
- 2) ヒドロキシエチルメタクリレートの過冷却状態での放射線重合速度は、重合の進行につれて最初は増加し、極大を経て減少し遂に飽和値に達する。この際ポリマー・モノマー混合系で算出される T_v が、丁度その重合温度に等しくなる場合の混合系のポリマー分率によって極大重合率があらわされることを見出した。また、飽和重合率はポリマー・モノマー混合系の T_g が丁度その重合温度に等しいことを認めた。
- 3) ヒドロキシエチルメタクリレートとプロピレングリコールの2成分混合系などの過冷却状態での放射線重合でも、重合の進行中重合速度が極大となる重合率は重合温度が反応系の T_v に等しくなる重合率と

一致し、また飽和重合率は重合温度が反応系の T_g に等しくなる重合率に一致することが認められた。

4) アクリル系モノマーを含む共晶系の放射線固相重合では、成分間の相互作用の大きい系ほど共晶組成の結晶の大きさが小さく重合速度が大きくなることを認めた。

5) これらの系の特徴を応用する実用的なプロセスの第1として、ヒドロキシエチルメタクリレートによる酵素の固定化を過冷却状態での放射線重合によって試み、有効に固定化できることを見出した。さらにその第2として、ヒドロキシエチルメタクリレートなどの低温過冷却状態での放射線重合を板状有機ガラスの注形重合法に応用し、光学歪の極めて少ない重合物を収率よく製造できることを認めた。

以上要するに本論文は、従来研究の少なかった過冷却状態ならびに共晶系での放射線重合を、主として系の粘性による連鎖素反応の抑制作用と言う観点から詳細に研究し、酵素の固定化ならびに歪の少い注形重合法に応用した結果をまとめたもので、その成果は学術上はもとより工業上も貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。