

氏名	前川輝彦 まえかわてるひこ
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第1018号
学位授与の日付	昭和52年11月24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	Studies on Radiation-Induced Polymerization of Acrylonitrile in the Frozen State (凍結状態でのアクリロニトリルの放射線重合の研究)

論文調査委員 (主査) 教授 東村敏延 教授 西島安則 教授 伊勢典夫

論文内容の要旨

本論文は、アクリロニトリルが尿素との包接化合物あるいはハロゲン化金属との錯体を生成することによって、低温での放射線固相重合が促進されることを明らかにすると共に、これら分子化合物の凍結媒体中での重合挙動を研究した結果をまとめたものであって、緒論および2編9章からなっている。

第1編は、アクリロニトリルの尿素包接化合物の放射線重合および共重合を検討し、さらに凍結溶媒中での尿素包接化合物の重合で媒体の形状が固相重合におよぼす影響を明らかにしたものである。第1章では、アクリロニトリル—尿素包接化合物の熱安定性を検討し、この包接化合物が -48°C で崩壊することを明らかにした。アクリロニトリルは低温では放射線によりほとんど重合しないが、包接化合物は長寿命のラジカル活性種を生成して容易に重合すること、上記の崩壊温度より僅かに低い温度で重合速度が著しく大きくなること、生成ポリマーの立体構造が液相で得られたものと異なることが見出された。

第2章では、包接化合物中でのアクリロニトリルとアクリル酸エチルとの共重合を行なった。これらのモノマーはそれぞれ各モノマー成分に富む尿素との包接化合物を形成し、固相重合によりそのままの組成の共重合体が見出された。この組成は液相で得られる共重合体の組成と著しく異なり、反応が包接化合物のまま進行することが明らかにされた。

第3章では、凍結したエチレングリコールおよびt-ブチルアルコール媒体中で形成したアクリロニトリル—尿素包接化合物の重合を行なった。アクリロニトリル—尿素包接化合物は重合が進行すると崩壊して重合速度が低下するが、凍結媒体中では重合に伴う包接化合物の崩壊が抑制されて重合速度も生成ポリマーの重合度も低下しないことが見出され、凍結媒体による包接化合物の安定化効果が明らかにされた。

第4章では、エチレングリコール—尿素混合媒体中でのアクリロニトリルの重合を行ない、媒体の凍結状態の重合反応におよぼす影響を検討した。重合速度、生成ポリマーの重合度共に過冷却状態の方が固体状態より大きいことから、包接化合物を生成していないと固体状態より柔軟な過冷却状態の方が反

応速度が大きいことが明らかにされた。

第2編では、アクリロニトリルと金属塩、主として塩化亜鉛 ($ZnCl_2$) との金属塩錯体の放射線重合を検討し、金属塩錯体生成による反応の加速効果の原因を明らかにした。さらに凍結水媒体中での重合を行ない、媒体の固化が重合におよぼす影響を検討した。第5章では、結晶性のアクリロニトリル- $ZnCl_2$ 錯体 (2 : 1 モル比) および非晶性錯体 (1 : 1 モル比) の重合性を比較し、1 : 1 型が 2 : 1 型よりも速やかに重合することを明らかにした。また、水、メタノールを添加すると重合が加速されることを見出し、これは添加物が開始種の生成を促進するためと推定した。

第6章では、凍結した $ZnCl_2$ 水溶液中でのアクリロニトリルの重合を行ない、アクリロニトリル- $ZnCl_2$ 錯体が固化、安定化される低温において重合速度も生成ポリマーの重合度も共に大きくなることを見出された。これは $ZnCl_2$ がモノマーと錯体を形成すると共に開始ラジカルを生成するためであることを明らかにした。さらにプロピオニトリルなどの $ZnCl_2$ と錯体を生成する非重合性の化合物を添加すると、アクリロニトリルの錯体生成が妨げられ重合速度が低下することが示された。

第7章では、 $NiCl_2$, $AlCl_3$ のような種々の金属塩とアクリロニトリルの錯体が、固化温度よりやや低い温度で大きい重合速度で分子量の大きいポリマーを生成することが見出され、金属カチオンの性質と錯体の重合活性の関係が検討された。

第8章では、アクリロニトリルと $ZnCl_2$ の錯体生成の基礎的性質である安定度定数が赤外吸収スペクトルにより求められた。

第9章では、 $ZnCl_2$ 濃厚水溶液中でのアクリロニトリルの放射線重合の速度論的研究を行ない、前章で求めた錯体安定度定数から算出した錯体濃度と重合速度との関係が求められた。これより錯体を生成したアクリロニトリルが、生長過程だけでなく開始種を生成する過程にも関与することが明らかにされた。

論文審査の結果の要旨

高エネルギー放射線は高い透過性により固相重合を開始するすぐれた手段となる。本研究は代表的なビニル化合物であるアクリロニトリルと尿素との包接化合物および金属塩との錯体などの分子化合物の放射線固相重合を行ない、特にこれらの分子化合物の凍結媒体中での重合反応の挙動を明らかにしたものであって、得られた成果は次のようにまとめられる。

1. アクリロニトリルは尿素との包接化合物を形成することにより、アクリロニトリル単独では重合しがたい低温において、放射線固相重合が速やかに進行することを見出した。液相重合と異なり生成ポリマーがアイソタクチック構造に富むことより、包接化合物中でアクリロニトリルが適当な配列をとるため重合することが推定された。

2. アクリロニトリルとアクリル酸エチルは尿素包接化合物を形成し、放射線重合により包接化合物中でのモノマー組成に等しい組成の共重合体を生成することを見出した。これは共重合体の組成を規制する新しい手段として重要である。

3. 凍結した媒体中で包接化合物を重合すると、高重合率においても包接化合物は崩壊せず高分子量

のポリマーが高収率で得られることを明らかにした。この結果は凍結溶媒による包接化合物の安定化効果として注目される。

4. アクリロニトリルと金属塩との固体錯体は、包接化合物と同様に放射線により低温で容易に重合することを見出した。金属塩錯体による加速効果は、生長反応だけでなく放射線によりこれら錯体から開始種が生成されるためであることを明らかにした。

5. 水媒体中での金属塩錯体の生成は低温程有利となり、重合速度も生成ポリマーの分子量も低温になると増大し、特に金属塩錯体が氷との共晶を形成して固化する場合、その固化温度より僅かに低い温度で重合速度もポリマーの分子量も著しく増大することを見出した。これにより金属塩錯体は化学的性質だけでなく物理状態によっても重合反応性が著しく変化することが明らかにされた。

6. 凍結したt-ブチルアルコール中での包接化合物の重合で得られたポリアクリロニトリルは繊維状構造を、凍結した水中での金属塩錯体の重合で得られたポリアクリロニトリルは海綿状構造をもつことを見出した。前者は単純工程による不織布などの製造の可能性を、後者は多孔性重合体の製造の可能性を示したものとして重要である。

以上要するに本論文は、アクリロニトリルの尿素包接化合物および金属塩錯体の放射線固相重合の機構を解明すると共に、凍結媒体中での分子化合物の重合の挙動および一定の形状を有するポリマーの製造法の可能性を明らかにしたものである。したがって、学術上はもとより工業上にも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学位論文として価値あるものと認める。