

氏名	木村藤子 きむらふじこ
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第55号
学位授与の日付	昭和38年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科繊維化学専攻
学位論文題目	<b>放射線による高分子の照射効果とグラフト反応に関する研究</b>
論文調査委員	(主査) 教授 櫻田 一郎 教授 辻和 一郎 教授 岡村 誠三

### 論文内容の要旨

本論文は2編9章よりなり、第1編ではポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコールなどの高分子固体の $\gamma$ 線照射による物性の変化を、第2編では電子線の前照射による木綿へのスチレンのグラフト重合において、前照射条件、重合条件を変化し、あるいは照射後グラフト重合までに種々の処理を行なうなどして、グラフト重合速度やグラフト活性などを研究した結果をとりまとめたものである。

第1編第1章から第3章には、種々の程度に延伸した低密度ならびに高密度ポリエチレンを真空中ならびに空气中で照射し、その物性の変化を調べた結果が誌るされている。照射線量は最高99Mrであった。

第1章には、照射による試料の溶解度、膨潤度の変化などが述べられている。真空中で照射した場合には低密度、高密度ポリエチレンとも、放射線による橋かけ反応によって生じる不溶性のゲル部分は、照射線量とともに増加した。また、ゾル分率と、線量の関係は延伸倍率のいかんにかかわらず一本の曲線であらわすことができた。この曲線は Charlesby の理論による  $f=0.5$  付近の理論値にほぼ一致する。ただし  $f$  は一定の照射によって生じる橋かけ数に対する切断数の比である。また、ゲル点における橋かけの  $G$  値は低密度ならびに高密度ポリエチレンに対し、それぞれ、4.2および4.6であった。膨潤度の測定から求めた橋かけの  $G$  値はいずれの場合にも照射線量とともに減少した。比重は照射により増加したが、その割合は僅かであった。

空气中照射の場合は、酸素が反応に参加し、しかも、その参加の仕方は、試料の延伸にともなう繊維度の変化によっても異なり、事情は複雑であった。高密度ポリエチレンは、この実験の範囲内では全く不溶性のゲルを生ぜず、低密度ポリエチレンの場合には中間の線量で、一時不溶性ゲルを生じ、さらに線量を増加すると、低延伸倍率の試料を除いては、再び全部可溶性となった。

第2章においては、低密度ポリエチレンについて、照射による強伸度、ヤング率、弾性度、熱収縮性の変化などが研究せられた。強度は10Mr程度までの照射では未照射のものと変わらなかったが、それ以上照射すると、真空中照射では増加し、空气中照射では減少した。伸度はいずれの雰囲気でも、

10Mr までは増加するが、それ以後は減少した。また 20°C でヤング率、弾性度の変化が調べられたが、照射によりほとんど変化が認められなかった。またこれらの機械的性質の変化には延伸倍率の相異も大きい影響を与えなかった。熱収縮性は照射により減少した。流動点は真空中照射の場合は上昇したが、空气中照射の場合には線量の多いところではかえって低下することが明らかになった。

第3章においては、高密度ポリエチレンを用い前章におけると同様の実験が行なわれた。強度は真空中照射の場合、延伸倍率の低いものは照射量にしたがい減少したが、延伸倍率の高いものはほとんど変化しなかった。空气中照射の場合には強度は急激に減少し、35Mr 以上の照射では測定に耐えなかった。ヤング率、弾性度も一般に照射により変化せず、熱収縮性、流動点の変化は低密度ポリエチレンの場合と類似であった。

第4章においては、アイソタクチックポリプロピレンを用いて実験が行なわれた。強、伸度は真空中、空气中いずれで照射しても低下するのみであり、ポリエチレンの場合ほど橋かけ反応が起こらないことを物語る。また、真空中照射により熱収縮性は減少し、流動点は低下した。空气中照射の場合には、いずれの機械的性質に対しても、酸化による分裂の影響が顕著であった。

第5章においては、熱処理したポリビニルアルコールならびに熱処理後ブチラール化あるいはベンザール化された皮膜について  $\gamma$  線の照射効果が研究せられた。140°C で熱処理したポリビニルアルコール皮膜では、真空中照射であると空气中照射であるとかかわらず、最初少量の照射のときに強度は増大し、極大をへて減少したが、150Mr の大量照射をしても強度はほとんど元の皮膜のそれと同じであった。200°C で熱処理した皮膜は大量照射しても強度には著しい変化は認められなかった。伸度は、熱処理の程度、照射の雰囲気のかんにかかわらず急激に減少した。これらの事実は照射により分子の切断と、分子間の橋かけの反応が同時に起こることを示すものと思われる。

ブチラール化ならびにベンザール化皮膜では、真空中照射の場合には徐々に、空气中照射の場合には急激に、強、伸度の減少を示した。これらの場合には、主鎖の切断が圧倒的に大きい役割を演じているものと思われる。

第2編においては、放射線による木綿へのグラフト重合に関する研究が行なわれており、その第1章は、電子線前照射による木綿へのスチレンのグラフト重合がとり扱われている。木綿を空气中で、電子線で 1Mrad~15Mrad の前照射を行ない、含水スチレンメタノール溶液で重合を行なう場合、重合操作を真空中 30°C で行なえば、ほとんどグラフト重合は進行しなかったが、50°C においてはグラフト重合反応は円滑に進行した。温度を 80°C に高めると、グラフト反応は起こったが、その速度は 50°C の場合より低かった。空气中で重合操作を行なうとグラフト反応はほとんど起こらなかったが、反応液に鉄塩を微量加えると、80°C ではグラフト反応はかなり順調に進行した。ここで行なわれた実験の範囲内では、前照射の際の線量率はグラフト反応に大きい影響を与えなかった。

第2章においては、前照射した木綿へのスチレンのグラフト重合における溶剤の影響その他に関して研究が行なわれた。溶剤としては、水を加えないメタノールもこれを加えた場合に劣らず有効であり、エタノール、プロパノール中においてもグラフト反応は順調に進行した。ブタノールおよび、より高級なアルコール類中ではグラフト反応はほとんど進行しなかったが、これに少量の水を加えると、反応は順調に進

行した。アセトンあるいはベンゼン中でもグラフト反応はほとんど起こらなかった。

真空中で前照射を行ない、真空中でグラフト反応を行なう場合がグラフト率最も高く、空气中前照射、真空中重合の場合がこれに続き、真空中で前照射した後、空气中にさらした場合は反応性は最も劣った。なお本章において、グラフト活性に及ぼす雰囲気、温度などの影響もかなり詳細に検討せられた。

第3章においては、20数種の染料で染色した綿布を用い、前照射法によるグラフト重合反応を行ない、適当な染料を選んで染色された綿布は、この方法でグラフト重合され得ることがわかった。

第4章には、前照射によるグラフト重合に際し、セリウム塩、コバルト塩などの触媒を加えた場合の効果について研究が行なわれている。

### 論文審査の結果の要旨

高分子に対する放射線効果の研究においては、ポリエチレンは最も多くの研究対象になった物質であるが、低密度ポリエチレンと、高密度ポリエチレンに対する照射効果の比較、特にその機械的性質に及ぼすそれは研究の公表されたもの少なく、また、ポリエチレン分子の配列が、照射効果に及ぼす影響についても、明らかにされたことは少ない。著者はまず、これらの点に関し、真空中  $\gamma$  線照射と空气中照射の両面から詳細な検討を行ない多くの疑問を解決することができた。ついで著者は、同一研究方法を用いて、配列度の異なるアイソタクチックポリプロピレンについて実験を行ない、この高分子がポリエチレンに比べて、放射線による橋かけ反応を、より起こし難いために放射線効果として、主として、性質の劣化のみを起こすことを明らかにした。

また、ポリビニルアルコールおよびそのブチラールならびにベンザールに対する放射線効果の研究においては、ポリビニルアルコール自身は少量の照射により、その機械的性質はむしろ向上し、大量照射しても、その強度は原試料のそれに比べて減少しないが、上記のアセタール類は、ベンゼン核を有するベンザールといえども、照射により劣化の一途をたどることを明らかにすることができた。

次に、高分子に対する放射線グラフト重合反応は、高分子に対する放射線効果とならんで放射線高分子化学における大きい研究領域であるが、著者は、主として電子線による前照射法を利用する木綿へのスチレンのグラフト重合反応に関し開拓的研究を行ない、前照射条件、グラフト重合反応の実施条件、グラフト活性の生命などについて詳細な基礎データを確立するとともに、さらに工業化に際し問題になる染色布に対する放射線グラフト重合反応にまで研究を進め、所期の結果を得ている。

以上のごとく、この研究は放射線高分子化学における2個の領域にわたる問題を、それぞれ具体例に関し研究吟味したものであり、学術上ならびに工業上寄与するところが少なくない。したがって、この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。