

氏名	鈴木 公 宏 すず き きみ ひろ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 680 号
学位授与の日付	昭 和 49 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	人 造 繊 維 対 する ビ ニ ル モ ノ マ ー の 触 媒 法 グ ラ フ ト 共 重 合 に 関 する 研 究
論文調査委員	(主 査) 教 授 辻 和 一 郎 教 授 東 村 敏 延 教 授 岡 村 誠 三

論 文 内 容 の 要 旨

グラフト共重合は繊維その他の高分子物質の改質の有用な手段であるが、本論文はグラフト共重合の主な一つである触媒法について、酸化剤である第二セリウム塩と還元剤であるポリマーとのレドックス反応によるいわゆる第二セリウム塩法を主として、繊維に対するグラフト共重合に関する基礎的知見を得る目的をもって行なった研究結果をまとめたもので2編、11章から成る。

第1編は種々の人造繊維を構成するポリマーおよびそのモデル低分子化合物についての第二セリウム塩触媒による均一系（溶液系）グラフト共重合反応に関する主として動力学的研究である。

第1章では触媒として硝酸セリウムアンモニウムを用い、酢化度を異にする酢酸セルロースとのレドックス反応およびメタクリル酸メチル（MMA）のグラフト反応を、系中の各成分を溶解する75%酢酸水溶液中で行ない、水酸基の減少とともにグラフト率は低下し、またグラフト重合量、グラフト率はあるセリウム塩濃度で極大を示し、この極大濃度は水酸基濃度と対応して変化することを認めた。低酢化度の酢酸セルロースと第二セリウム塩のレドックス反応において、第二セリウムイオンの消費反応は反応初期の急速な消費反応と緩慢な後期反応から成り、それぞれ酢酸セルロースと第二セリウムイオンのコンプレックスを経る逐次反応で、1次反応速度式が成立し、速度の大きい第一段階の反応は酢酸セルロースの分子末端の還元性水酸基によることを明らかにした。またこの系におけるMMAのグラフト共重合速度式を求め、素反応について考察し、第二セリウム濃度の低濃度では成長ポリマーラジカル間の2分子停止、高濃度では生成酢酸セルロースラジカルの第二セリウムイオンによる酸化停止機構によることを明らかにした。

第2章においては非晶性セルロースに対するアクリロニトリルのグラフト共重合を5%酢酸を含む70%塩化亜鉛水溶液中で行ない、グラフト重合速度式を求め、素反応について考察し、第1章におけると同様な二つの停止反応があることを認めた。

第3、4章ではセルロース、酢酸セルロースのモデル化合物としてグルコースおよびn-ブチルアルデヒドと第二セリウム塩とのレドックス系によるMMAの重合を75%酢酸水溶液中で行ない、レドックス

反応および MMA の重合反応の速度論的研究を行なっている。レドックス反応の第二セリウムイオン消費反応は第二セリウムイオンとグルコースあるいは n-ブチルアルデヒドとのコンプレックスを経る逐次反応で、1次反応速度式の適合を認めた。グルコース、n-ブチルアルデヒド、酢酸セルロースについて初期反応では還元性基、還元性水酸基が易反応性であることを認め、またこのレドックス系の MMA の重合速度式を求め、重合の停止反応について酢酸セルロース、セルロースの場合と同様な機構を認めた。

第5章はポリエチレンテレフタレートモデル化合物であるテレフタル酸-β-ヒドロキシエチル(BHT)と第二セリウム塩のレドックス系によるアクリルアミドの重合を0.1N硝酸水溶液中で行った研究結果である。レドックス反応の第二セリウムイオン消費反応は第二セリウムイオンとBHTとのコンプレックスを経る逐次反応で1次反応速度式が適合し、またこのレドックス系でのアクリルアミドの重合についても上と同様な停止機構を認めた。また生成ポリマー分子末端にBHTが結合していることを赤外、紫外吸収スペクトルにより確認し、ポリエチレンテレフタレート分子末端水酸基からグラフト共重合が起る可能性を述べている。

第6章は高分子アルコールのモデル化合物として脂肪族、脂環族、芳香族の10種の1価アルコールと第二セリウム塩とのレドックス反応およびアクリルアミド、アクリル酸の重合を0.2N硝酸中で行なったもので、10種のアルコールとも第二セリウムイオンの消費反応は第二セリウムイオンとアルコールとのコンプレックスを経る逐次反応で、1次反応速度式が適合し、またこのレドックス反応にアルコール置換基の分極効果が及ぼす影響が大きいことを見出している。

第7章はナイロン6と第二セリウム塩とのレドックス反応およびこの系によるMMAのグラフト共重合を80%酢酸中で行った研究結果である。このレドックス反応で第二セリウムイオンの消費反応はMMAの有無にかかわらず急速な初期反応と緩慢な後期反応から成り、それぞれナイロン6と第二セリウムイオンとのコンプレックスを経る逐次反応で、1次反応速度式の適合を認めた。MMAが存在する重合系におけるこれらの反応の諸定数から初期反応はアミノ末端基により、後期反応はアミド結合との反応が優位であると推定している。

第2編は第1編で得られた知見を参考にして、種々の人造繊維に対するビニルモノマーの触媒法による主として気相法繊維状(不均一系)グラフト共重合を行なった研究結果である。

第1章はビスコースレーヨンに第二セリウム塩触媒でアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、MMA、アクリロニトリルなどの気相繊維状グラフト共重合を行なった結果で、第二セリウム塩硝酸水溶液による前処理液中のセリウム濃度によりグラフト率は極大を示し、その濃度は前処理レーヨンのカルボニル含有量が增大するセリウム濃度と一致することから、過剰のセリウム塩は生成セルロースラジカルを酸化シグラフト率を低下するためグラフト率極大を示すセリウム塩濃度が存在するものと推定した。また各種モノマーの気相法グラフト共重合の活性化エネルギーを求め反応性を比較した。さらにアクリル酸ブチルなどのグラフト共重合により織物の引裂強力を低下することなく湿しわ回復性を向上し得ることを示している。

第2章はアセテート繊維に関する研究結果であり、第二セリウム塩の酢酸水溶液による前処理液中の第二セリウム塩濃度によりグラフト率に極大を生じ、このセリウム濃度は繊維中の水酸基の増加とともに高濃度に移行し、第1編の均一系における酢化度の影響と一致することを認めている。またアクリル酸プロ

ピルあるいはブチルのグラフト共重合により織物の引裂強力を低下することなく湿しわ回復性を向上させることが示された。

第3章はナイロン6繊維に第二セリウム塩触媒で MMA およびアクリル酸の気相および液相グラフト共重合を行った研究結果である。第二セリウム塩の酢酸水溶液による繊維の前処理がグラフト重合に及ぼす影響について検討し、前処理反応は第二セリウムイオンの収着と還元が引続いて起る逐次反応で、第二セリウムイオンの収着は均一系におけるナイロン6とのコンプレックス生成に相当することを明らかにし、飽和収着量を求め、また MMA 重合系のレドックス反応の機構について考察している。さらにアクリル酸グラフト布を Na 塩、Ca 塩で処理したものの親水性、融点の向上を認めた。

第4章はポリエチレンテレフタレート繊維にアクリル酸、アクリルアミドなどのグラフト共重合を行った結果で、ベンジルアルコールによる 150°C の前処理がグラフト重合性の増大に有効であることを認め、また第二セリウム塩はポリエステル分子末端の水酸基とレドックス系を形成して重合を開始することを推定した。グラフト共重合による繊維の親水性、染色性の向上を認め、また過酸化ベンゾイル触媒についても検討を行なっている。

論文審査の結果の要旨

本論文は繊維その他の高分子物質の改質の有用な手段であるグラフト共重合の主旨の一つである触媒法について、酸化剤である第二セリウム塩と還元剤である高分子とのレドックス反応によるいわゆる第二セリウム塩法を主として、繊維に対するグラフト共重合に関する基礎的知見を得る目的をもって行なわれた研究結果をまとめたもので、2編、全11章から成っている。その主な成果は次のとおりである。

第1編は種々の人造繊維を構成する高分子およびそのモデル低分子化合物についての均一系（溶液系）グラフト反応の動力学的研究を主としたものである。

触媒として硝酸セリウムアンモニウムを用い、酢化度を異にする酢酸セルロースとのレドックス反応およびメタクリル酸メチル(MMA)のグラフト反応を、系中の各成分を溶解する75%酢酸水溶液中で行ない、酢化度の増大（水酸基の減少）とともにグラフト率が低下し、グラフト率の極大を示すセリウム塩濃度が水酸基濃度と対応して変化すること、レドックス反応における第二セリウムイオンの消費反応は酢酸セルロースとのコンプレックス生成を経る逐次反応で、1次反応速度式が成立し、速度の大きい初期反応は酢酸セルロースの分子末端の還元性水酸基によることなどを認め、またこの系による MMA のグラフト反応において、第二セリウムイオンの低濃度では成長ポリマーラジカル間の2分子停止、高濃度では生成酢酸セルロースラジカルの第二セリウムイオンによる酸化停止機構によることを明らかにした。

次に非晶性セルロースに対するアクリロニトリルのグラフト共重合を5%酢酸を含む70%塩化亜鉛水溶液中で行ない、その素反応について考察し、上と同様な二つの停止反応を認めた。さらにセルロース、酢酸セルロースのモデル化合物としてグルコース、*n*-ブチルアルデヒドと第二セリウム塩のレドックス系による MMA の重合を行ない、酢酸セルロース、セルロースについて得た結果を裏付ける結果を見出している。

またポリエチレンテレフタレートのモデル化合物としてテレフタル酸ビス- β -ヒドロキシエチル(BHT)

と第二セリウム塩のレドックス系によるアクリルアミドの重合を 0.1 N 硝酸中で、また高分子アルコールのモデル化合物として10種の 1 価アルコールと第二セリウム塩のレドックス反応およびアクリルアミド、アクリル酸の重合を 0.2 N 硝酸中で行ない、いずれの場合にも第二セリウム塩の消費反応は BHT あるいはアルコールとのコンプレックスを経る逐次反応であることなどを認め、また BHT が生成ポリマーの末端に結合していることを確認してポリエステルの分子末端の水酸基からグラフト反応が起る可能性を推定し、またアルコールの場合重合速度に及ぼす置換基の分極効果を明らかにした。ナイロン 6 についても 80 %酢酸を溶剤として、第二セリウムイオンの消費反応機構を究明し、MMA 重合系における反応定数からセリウムイオン消費の初期反応はアミノ末端基、後期反応はアミド結合との反応が優位であることを推定している。

第 2 編は第 1 編で得られた知見を参照して人造繊維に対するビニルモノマーの触媒法による主として気相法グラフト共重合を行なった研究結果である。第二セリウム塩触媒によりビスコースレーヨン、アセテート繊維に種々のアクリル酸エステル、アクリロニトリルなどの気相法グラフト共重合を行ない、第二セリウム塩の硝酸あるいは酢酸水溶液による前処理液中のセリウム濃度によりグラフト率が極大を示すことを認め、その機構を究明した。またアクリル酸ブチルなどのグラフト共重合により布の引裂強力を低下することなく湿しわ回復性を向上できることを認めた。またナイロン 6 に対する MMA およびアクリル酸の気相および液相グラフト共重合について研究し、第二セリウム塩の酢酸水溶液による前処理や MMA 重合系の反応機構を究明した。ポリエチレンテレフタレート繊維についてもアクリル酸、アクリルアミドなどのグラフト共重合を行ない、ベンジルアルコールによる高温前処理が重合性増大に有効であることを認め、また第二セリウム塩はポリエステル分子末端の水酸基とレドックス系を形成して重合を開始することを明らかにしている。これらのグラフト共重合によりナイロン、ポリエステル繊維の親水性、染色性が向上することを認めた。

これを要するに本論文は人造繊維に対するビニルモノマーの主として第二セリウム塩触媒法によるグラフト共重合に関する基礎的知見を得る目的をもって、均一系および不均一系（繊維状）反応の機構およびグラフト繊維の性質などについて広汎な研究を行ない、多くの新しい知見を得たものであって、学術上、工業上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。