

氏 名	宗 伊 佐 雄 むね い さ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 424 号
学位授与の日付	昭 和 46 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	溶媒過酸化物およびモノマー過酸化物に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教授 中島章夫 教授 西島安則 教授 東村敏延

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、溶媒あるいは重合性ビニルモノマーの自動酸化の過程で生成する溶媒過酸化物あるいはモノマー過酸化物の関与する重合、架橋、分解、脱色など各種の高分子化学反応について検討した結果をまとめたもので3編、14章より成りたっている。

第1編は熱分解により着色したポリ塩化ビニルが種々の有機溶媒中で脱色する機構を溶媒過酸化物の関与する反応として解明したものである。第1章では、ポリ塩化ビニルの分解着色構造として共役二重結合の長い連鎖、すなわちポリエン構造を考え、このポリエン構造の生成、ならびに溶媒による脱色過程におけるポリエンの消失を、紫外および可視部の吸収スペクトルの測定で検討し、脱色に溶媒過酸化物が関与していることを確認し、種々のラジカル源による脱色反応と比較しながら、脱色に及ぼす過酸化物量、温度の影響、脱色物中の二重結合数、過酸化物量を調べることにより、溶媒過酸化物に基づく溶媒ラジカルが熱分解ポリ塩化ビニル分子中のポリエンと反応し、共役系を破壊することにより脱色が起こると結論している。第2章は熱分解ポリ塩化ビニルの着色原因と考えられるポリエン構造に対する低分子モデル化合物として、1,8-ジフェニル-1,3,5,7-オクタテトラエンを用い、溶媒による脱色機構を検討したもので、前章の結論を支持する結果が得られた。

第2編はモノマー過酸化物および溶媒過酸化物による重合反応を、塊状重合(第1章)、溶媒重合(第2～第4章)、乳化重合(第5～第7章)、懸濁重合(第8～第9章)のそれぞれについて検討したものである。

塊状重合では、メタクリル酸メチル(MMA)の熱重合に及ぼす酸素およびMMA過酸化物の寄与が検討され、MMAは微量の酸素の存在で容易に自動酸化してヒドロ過酸化物やポリパーオキシドなどのMMA過酸化物を生成し、これが通常の重合開始剤とほぼ同様の挙動を示すこと、開始剤としてはポリパーオキシドよりもモノマー過酸化物の方が有効であることが明らかにされた。

溶液重合では、自動酸化により形成される溶媒過酸化物の重合開始機構が、主としてテトラヒドロフラ

ン (THF) を溶媒とする MMA の重合で検討され、初期重合速度は THF 過酸化物濃度の $1/2$ 乗、MMA 濃度の $3/2$ 乗に比例し、重合開始速度は THF 濃度の 1 乗、MMA 濃度の 1 乗に比例するという結果が得られ、溶媒過酸化物により MMA の重合が可能で、溶媒過酸化物が通常の重合開始剤とほぼ同様の挙動をとることが明らかにされた。さらに、重合が進行しても系中の過酸化物濃度が減少しないという現象が、重合温度、モノマー濃度、開始剤濃度、モノマーの種類に関係なく見出され、一方、ポリマー分子中には約 1.8 個の二重結合の存在が定量された。これらの実験事実から、著者はこの重合の開始機構として THF 過酸化物と MMA モノマーがコンプレックスを形成し、 $-O-O-$ 結合を切断することなくモノマーラジカルや溶媒過酸化物ラジカルを生成し、これらから重合が開始されると推論した。

乳化重合では、ポリメタクリル酸 (PMAA) あるいはラウリル硫酸ナトリウム (SLS) を乳化剤とする MMA の水系乳化重合の機構が検討された。重合の開始は誘導期間中に生成する MMA 過酸化物によることが明らかにされた。PMAA 添加の場合、重合速度の増大が認められたが、これは水相中の PMAA に吸着された MMA が吸着 MMA-PMAA 系を形成し、これが乳化剤的に挙動することに起因すると推定された。また PMAA の乳化剤としての挙動については電子顕微鏡によって生成粒子の粒子数、粒子径分布が併せて検討され、PMAA が水に対するモノマー可溶性と生成粒子の安定化能を与えること、またその安定化能は SLS に比し若干劣るが SLS とほぼ同様の乳化剤挙動、重合機構を与えることが明らかにされた。

懸濁重合では、クレーの存在下での MMA の重合が検討され、重合の開始にはクレー、水、MMA 過酸化物の三者が必要で、MMA はクレーのラメラ間隙に吸着され、そこで新たな MMA 過酸化物が形成され、水はこの過酸化物の分解に必要であることが明らかにされた。また、水媒体懸濁重合では重合初期における重合の場合はクレーのラメラ間隙であるが重合率 20% 以上では重合の場がクレー表面になることも指摘されている。

第 3 編は溶媒過酸化物およびモノマー過酸化物による高分子の架橋あるいは主鎖切断反応を論じたものである。

第 1 章は SBR ゴムの溶媒過酸化物による架橋をゴム溶媒ゲル化現象から検討したもので、THF、ジオキサン過酸化物ではゲル化が認められたが、トルエン、テトラリン、シクロヘキサノン過酸化物では逆にゴム分子の切断が確かめられた。ゲル化は THF を含む混合溶媒中では溶媒が貧溶媒であるほど速く、また過酸化物濃度、温度の増大とともに速くなることが指摘された。

第 2 章は、MMA のポリパーオキシドをつくり、これを用いて SBR その他のゴム類の架橋を検討したものである。その結果、ポリパーオキシドが二重結合を含むゴム類の架橋に有効であり、その架橋物は破断強度、破断伸度が大きく、かつ架橋が進行しても伸度は低下しないという特性があることが見出され、架橋構造についても示唆が与えられた。

第 3 章は溶媒中での SBR ゴムの劣化を取扱ったもので、紫外線劣化 SBR のトルエン溶液を水と混合した際、安定なエマルジョンを形成する事実を解明している。エマルジョンの形成は SBR の分子量低下やカルボキシル基を主体とする極性基の生成に起因し、SBR が一種の油性高分子界面活性剤として挙動するためであると説明された。

論文審査の結果の要旨

ラジカルの関与する高分子化学反応については古くから多くの研究があるが、溶媒あるいはビニルモノマーを空気と接触させて放置した場合に自動酸化の過程で生成する過酸化物が、重合、架橋、崩壊、脱色など各種の高分子化学反応に関して本質的な役割を果たしていることを指摘したのは著者を以て嚆矢とするという点で、本論文の価値は大きい。自動酸化は酸素分子のラジカルの性質によって誘発され、溶媒過酸化物はヒドロ過酸化物、またモノマー過酸化物はヒドロ過酸化物のほかにモノマーと酸素との交互共重合体とみなされるポリパーオキシドを含む。本研究によって得られた注目すべき成果は次のようにまとめられる。

1) 熱分解着色ポリ塩化ビニルの溶媒による脱色機構については従来ほとんど研究がなされていなかったが、著者はこれが溶媒過酸化物に基づくものであることを指摘し、この機構を明らかにした。すなわち、ポリ塩化ビニルの分解着色構造がポリエンであり、溶媒過酸化物に基づくラジカルがこのポリエンと反応し、共役系を破壊することにより脱色が起こることが明らかにされ、この結論はポリエンのモデル化合物と考えられるジフェニルオクタテトラエンについても確かめられた。脱色能の大きい溶媒としてテトラヒドロフラン (THF)、メチルエチルケトン、ジオキサンがあげられた。

2) メタクリル酸メチル (MMA) の塊状熱重合において、MMAは微量の酸素の存在で容易に自動酸化されて MMA酸化物を形成し、これが通常のコモニシエーション開始剤とほぼ同様の挙動をする。

3) THFを溶媒とするMMAの溶液重合において、THF過酸化物とMMAモノマーがコンプレックスを形成し、これからできるモノマーラジカルや溶媒過酸化物ラジカルが重合を開始することを指摘し、重合開始機構を明らかにした。

4) ポリメタクリル酸 (PMAA) あるいはラウリル硫酸ナトリウム (SLS) を乳化剤とするMMAの水系乳化重合において、重合の開始は誘導期間中に生成するMMA過酸化物によることを明らかにし、かつ乳化剤の挙動と重合機構の関係を生成粒子の形態因子を併せ観測することにより検討した。

5) クレーの存在下でのMMAの水系懸濁重合の重合機構の解明は、ユニークな研究領域として注目されるので、重合の開始にはクレー、水、MMA過酸化物の三者が必要で、クレーのラメラ間隙が重合の場を与えるなど興味ある結果が導かれた。

6) SBRゴムの架橋にTHFやジオキサンの溶媒過酸化物、MMAのポリパーオキシドが有効であることを見出し、ポリパーオキシドによる架橋物については架橋物の機械的性質についても検討を行なった。

以上要するに、本論文は各種の高分子化学反応における溶媒過酸化物およびモノマー過酸化物の役割について基礎的かつ斬新な解明を与えたもので、学術上はもちろん工業的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。