

氏 名	上野捷二
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第220号
学位授与の日付	昭和45年7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	スチレンなどの放射線カチオン重合に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 岡村誠三 教授 西島安則 教授 古川淳二

論文内容の要旨

この論文はスチレンを中心とする2, 3のモノマーの放射線カチオン重合について研究した結果をまとめたもので6章より成っている。

第1章は緒言であって、この方面の従来の研究結果を総括した後、この研究の目的を述べている。

次に第2章ではスチレンの低温カチオン重合の開始種について詳細な知見を得ようとして、溶剤の効果やスチレン、イソブテン共重合について調べその結果を触媒イオン重合と対比して考察を試みている。

まず第1節ではスチレンの低温(−78°C)放射線カチオン重合が二硫化炭素、臭化エチル、あるいはモノフルオロトリクロロメタンを溶剤とする場合にも起ることを認め、従って開始イオン種は溶剤の放射線分解から生成する酸や溶剤からのプロトン移動によって生成するものでなく、スチレン・カチオン・ラジカルが直接の開始種であることを推定している。

次に第2節ではイソブテンの重合とイソブテンとスチレンの共重合を種々の溶剤を使って調べている。イソブテンも低温で放射線カチオン重合がおこることを認めた。またイソブテンとスチレンの共重合のモノマー反応性比の値は触媒カチオン重合で見出されているものとほとんど同じ値を示した。

第3章はこの論文の主要部分をなすものであり、無水系スチレンの室温放射線カチオン重合の研究結果がまとめられている。

まず第1節ではナトリウム・カリウム合金を用い極度に脱水したスチレン、モノマーの室温における放射線重合を検討し、この無水系の重合の動力学的挙動が従来の通常の方法で脱水したモノマーの重合機構と非常に異っていることを見出している。すなわち重合速度が非常に早く、またごく微量のアンモニアの添加で重合速度が著しく低下し、重合速度の活性化エネルギーが極めて小さく、さらに得られる分子量は線量率に無関係であった。

次に第2節では塩化メチレンとトルエンの溶剤効果を室温で検討している。この場合ポリマーの平均分子量は塊状重合より塩化メチレン溶液重合の方が高く、トルエンでは逆に低くなることを認めた。

第3節では亜酸化ちっ素や塩化メチレンのような典型的な電子捕捉剤の添加効果を検討し、いずれも放射線重合速度にはほとんど影響がないことを知った。スチレンと亜酸化ちっ素および塩化メチレンの電子捕捉効果を3-メチルペンタンを溶剤として比較したところ、ほぼ同じ相対速度をもつことがわかった。このことはスチレンに微量の亜酸化ちっ素や塩化メチレンなどを添加しても放射線重合の開始効率にはほとんど影響しないことを示すものである。

また第4節では高電圧印加の効果について予備的な実験を行ない重合速度の増加を認め、開始イオン濃度の増加として解釈している。

第5節ではナトリウム・カリウム合金による脱水法を、さらに焼成した酸化バリウムによる脱水法にかえて厳密にモノマーを精製する方法について詳しく研究した。放射線重合速度はモノマーの精製を厳密にするにつれてさらに増加し、それとともに線量率依存性 ($R_p \sim I^n$, R_p : 重合速度, I : 線量率) における n の値は1.0という値から減少し最小の値として0.62にまで低下することを知った。このことは停止機構が不純物による停止 ($n=1.0$) から電荷の再結合による2分子停止 ($n=0.5$) に移ることを意味しているものと解釈した。さらにこの場合の成長速度定数は拡散律速を仮定した動力学解析と電気伝導度の測定から $10^6 \sim 10^8 \text{ l. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ の範囲にあることを知った。

第4章は無水系の α -オレフィンおよび環状モノマーの放射線カチオン重合について研究結果をまとめた部分である。

まず第1節では無水系のイソブテンの重合について研究し、重合温度を -78°C から 0°C までの間に変化してもその重合速度はほとんど変わらないことを認めた。またイソブテンを3-メチルペンタンに溶かし冷却しガラス相にすると低温で放射線カチオン重合がおこることを認めた。

次に第2節では種々の条件下での3-メチルブテン-1と4-メチルペンテン-1の放射線重合について実験している。いずれも油状の低分子オリゴマーしか得られなかった。この場合の重合はラジカル重合であろうと推論している。

第3節では α -オレフィン類と無水亜硫酸との共重合について調べ、得られたポリマーの構造は等モル宛の交互共重合ポリスルホンであることを推定している。

次に第4節では環状モノマーの液相放射線重合について研究している。従来固相では放射線重合するが液相では重合しないといわれてきたトリオキサソランや3,3-ビスクロロメチルオキサタンを注意深く精製脱水すると、液相でも放射線重合することを初めて見出している。 β -プロピオラクトンやジケテンのように無水系にしても液相では放射線重合し難いものもあり、脱水効果かモノマーの反応性の相異かいまのところははっきりしていない。

第5章ではパルス照射法を放射線重合反応の研究に応用した予備的な実験例について述べている。

まず第1節ではバンデ・グラフ型加速機の電子線をパルス化して用い、イソブチルビニルエーテルの放射線重合について適用して調べた。重合速度とパルス繰り返し時間の関係から重合の成長活性分子の平均寿命が約0.2Secであることを認めた。これから成長速度定数として $10^6 \text{ l. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ オーダーの値が得られ、さきに動力学的方法から得られた下限値と一致することを知った。

第2節ではスチレンの放射線重合の中間体を調べる目的で行ったパルスラジオリシスの予備的な実験結果

をまとめている。活性種として波長 5460Å に過渡的吸収のあることを知った。

第 6 章は総括である。

論文審査の結果の要旨

この論文はスチレンなどの放射線カチオン重合について研究した結果をまとめたもので、得られた重要な研究結果を簡単に総括すると次のように成る。

(1) スチレンの低温放射線カチオン重合の開始種はスチレン・カチオン・ラジカルであり、その生成の G 値は 0.1~0.2 のオーダーにある。これは種々の文献に報告されている放射線によるフリーイオン生成の G 値と一致する。

(2) ナトリウム・カリウム合金を用い極度に脱水するとスチレンは室温でも放射線カチオン重合をおこしてポリスチレンとなる。この場合にごく微量のアンモニア水を添加すると重合度は著しく低下した。また重合の活性化エネルギーは $-20^{\circ}+80^{\circ}\text{C}$ の間で非常に小さかった。

(3) 焼成した酸化バリウムを用い脱水をさらに嚴重におこなうと放射線重合速度がさらに増大すると共に速度の線量率依存性 ($R_p \sim I^n$; R_p : 重合速度, I : 線量率) の n の値が 1.0 から 0.5 に近づくことを認めた。このことは停止機構が不純物による停止 ($n=1.0$) から電荷の再結合による 2 分子停止 ($n=0.5$) に移ることを意味している。

(4) 動力学的解析によって得られる成長速度定数の値は $10^6 \sim 10^8 \text{ l. mol}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$ であった。

(5) 無水系のイソブテンについてもスチレンの場合とほぼ同様の結果が得られた。すなわち重合温度 -78° から 0°C までの間で放射線重合速度はほとんど変らないことを認めた。

(6) トリオキサンや 3,3 ビスクロロメチルオキセタンをここに用いた方法で注意して脱水すると液相でも放射線カチオン重合がおこることを認めた。 β -プロピオラクトンやジケテンなどでは容易には放射線液相重合が認められなかった。

(7) 放射線カチオン重合についてパルス状の照射を行ない、成長活性種の平均寿命を求めイソブチルビニルエーテルで約 0.2sec. の値が得られた。

(8) スチレンの放射線重合の中間体をしらべるためにパルスラジオリシスを行ない波長 5460Å に過渡的吸収のあることを知った。

これを要するにこの論文は主としてスチレンについて極度に脱水する手段を応用することによって従来低温でしか認められていなかった放射線カチオン重合が室温以上の高温でもおこり得ることを見出し、その反応機構について立入って研究したものであって、工業上はもとより学術上も貢献するところがすくない。

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。