

氏 名	辻 孝 三 つじ こう ぞう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 221 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 纖 維 化 学 専 攻
学位論文題目	ESR による放射線重合の初期過程に関する研究

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

本論文は放射線重合の初期過程に関して主として ESR 法によって研究した結果が取扱われておりその大要は次のようである。

まず第1編は序論で放射線重合の初期過程について今までに得られた結果を総括し ESR 法による研究の必要性を強調して本論文の目的を明らかにしている。

第2編においては剛性溶媒中の捕捉電子について研究した結果を扱っている。

まず第1章では捕捉電子の減衰について研究している。すなわち3・メチルペンタン(3MP)中の捕捉電子は吸収スペクトルで観測するとその半減期は約45分であるにもかかわらず、ESRで観測すると約5分であった。この相違は試料管の大きさの違いによることを見出し、結晶化の程度の違いによると推定した。従って捕捉電子の安定性はガラスの構造に大きく依存することがわかった。なおメチルシクロヘキサン(MCH)など多結晶になり易い試料ではG値は小さかった。

次に第2章では捕捉電子の種々の性質について研究している。3MP中の捕捉電子の減衰速度はカチオンの種類に依存しないことがわかった。従って減衰は捕捉電子の拡散運動によると考えられる。

また炭化水素ガラスに微量のアミンを添加すると捕捉電子のG値が増大し、熱安定性も増加することがわかった。この効果は極性分子の添加によって電子のトラップの数が増加することおよび電子の拡散運動が制限されると考えることによって説明された。

第3章では捕捉電子のESRスペクトルのマイクロ波電力による飽和現象について研究している。3・メチルヘキサン(3MHX)中の捕捉電子のESRスペクトルの飽和曲線を測定し、それから求めた(T_1 , T_2)の値〔スピン格子緩和時間(T_1)およびスピンスピン緩和時間(T_2)〕は線量の増大とともに減少することがわかった。また捕捉電子の局部濃度を求めると、均一分布を仮定して求めた濃度よりかなり大きい値がえられた。このように飽和現象の実験からは、捕捉電子の初期分布がかなり複雑であることがわかった。

次に第4章では2メチルテトラヒドロフラン (MTHF)—CH₃CN 系中の捕捉電子の挙動について研究している。この系を γ 線照射すると捕捉電子による1本線スペクトルが観測されるが、この系を光励起すると1本線スペクトルは消滅してメチルラジカルによる4本線スペクトルが現われた。この結果はCH₃CNによる“励起電子”の共鳴的捕獲であるとして解釈を行なった。

最後に第5章では γ 線照射とテトラメチルp-フェニレンジアミン (TMPD) の光イオン化で生成した捕捉電子の挙動を比較している。 γ 線照射の場合、捕捉電子濃度は最初線量に比例して増加するが、高線量になると減少することがわかった。これは電子トラップが破壊されるためと考えて説明された。一方光イオン化の場合には紫外線照射開始後、急速に定常濃度に達する。紫外線照射を停止すると急速に減衰する部分がみられる。この結果と光電導度の結果とを対比してTMPDの光イオン化および γ 線照射によるイオン化の機構を提出している。

第3編においては γ 線照射で生成する活性種と重合反応との関係について研究した結果を取り扱っている。

まず第1章ではアニオン重合するニトロエチレンについて研究している。ニトロエチレンを少量加えたMTHFガラスを低温で γ 線照射すると、MTHF分子のイオン化によって生成する電子をニトロエチレンが捕獲してできるアニオンラジカルのESRスペクトルが観測された。またこのアニオンラジカルはガラス中でおこる放射線・後効果重合の開始種であることを明らかにしている。

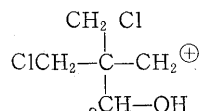
次に第2章ではカチオン重合するイソブテンについて研究している。イソブテンを3MPにとかし γ 線照射すると捕捉電子のESRスペクトルおよび(15本+8本線)スペクトルが観測された。捕捉電子は純粋の3MPの場合よりも安定であり、(15本+8本線)スペクトルは2つの異った立体配置を持ったR—CH₂—C(CH₃)₂ラジカルと同定された。これは3MP⁺とイソブテン分子が電荷交換を行なって生成したイソブテンカチオンラジカルがカチオン機構で重合を開始した時、他端に残った連鎖生長型ラジカルであると解釈している。

第3章ではスチレンをとりあげて研究している。スチレンをMTHFまたは3MPにとかして γ 線照射すると、もはや捕捉電子のESRスペクトルは観測されず、いくらか幅広い1本線スペクトルが観測された。この1本線は可視光照射により消滅し、また電子捕捉剤を添加すると現われないことからスチレンアニオンラジカルと考えられた。

また第4章では α -メチルスチレンについて検討している。この場合にはスチレンと同様にMTHFおよび3MP中で γ 線照射してアニオンラジカルが観測された。これは昇温に伴い、 α 、 α -ジメチルベンジルラジカルに変化した。

次に第4編においては3,3ビス(クロロメチル)オキセタン (BCMO) の固相重合機構について研究した結果が取扱われている。

まず第1章ではBCMOモノマーを-196°Cで γ 線照射して生成するラジカルのESRスペクトルについて検討している。観測されたESRスペクトルのうち2本線スペクトルは主として



によるものと考えられ重合反応と密接な関係を持つことがわかった。

次に第2章では BCMO のモノマー単結晶およびそれを放射線重合して得られたポリマーを γ 線照射して観測される2本線スペクトルの異方性を解析して、フリーラジカルを同定しその立体構造について考察した。その結果、ポリマーは一軸配向していることを確認し、重合の際の開環および生長はモノマー分子面に垂直な方向におこることを明らかにしている。

第5編においては種々の化合物を放射線照射して生成するフリーラジカルの ESR スペクトルを観測した研究をまとめている。

まず第1章ではピリジンについて研究し、3種のスペクトルを観測している。

次に第2章ではピリジン錯体について研究し、ラジカル生成に対する金属アニオンおよびピリジン誘導体の種類の影響について検討している。

第3章では11種の環状エーテルについて研究した。殆どどの環状エーテルでは主として酸素に隣接した炭素上の水素原子が引抜かれてラジカルが生成したが、2個の酸素原子が1個の炭素原子でへだてられている時には、ラジカル生成は主として開環によるものであることがわかった。

第4章ではポリ BCMO を放射線および紫外線照射して生成するラジカルを比較し、両者で明らかな相違が見られた。

最後に第5章ではポリオキシメチレンについて研究した結果がまとめられている。

論文審査の結果の要旨

この論文では初めに剛性溶媒法を用いて放射線重合の初期過程について検討し、続いて放射線固相重合の機構について、いずれも主として ESR 法によって研究した結果がまとめられている。得られた結果の概要を次のように要約することができる。

(1) 非極性溶媒の3-メチルペンタンで非常に安定な捕捉電子の ESR スペクトルが迅速な測定で観測されることを見出した。

(2) γ 線照射および光イオン化で生成した捕捉電子のマイクロ波電力による飽和現象を測定し、両系での類似性を見出した。

(3) 剛性溶媒に種々のモノマーを添加し γ 線照射した時に生成する常磁性種を ESR 法で研究し、ニトロエチレンのアニオンラジカル、イソブテンのカチオンラジカルがそれぞれ観測された。

(4) 3,3-ビス(クロロメチル)オキセタン (BCMO) の固相重合について ESR 法で検討し、観測されるラジカルを同定してイオン重合機構と関係のあることを知った。

(5) BCMO モノマー単結晶およびそれを放射線重合して得られたポリマー結晶を γ 線照射して得られる2本線スペクトルの異方性を解析し、モノマー結晶からポリマー結晶に変化する機構を明らかにすることができた。

(6) ピリジンを -196°C で照射することによってピリジンカチオンラジカルの ESR スペクトルが得られることがわかった。

(7) 種々の環状エーテルを -196°C で照射し生成するラジカルについて検討し、主として酸素原子に

隣接した炭素上の水素原子が離脱したラジカルが生成することを知った。

これを要するにこの論文は剛性溶媒法を放射線化学に応用し放射線照射で生成した活性種の ESR スペクトルを観測することによって直接に重合機構の解明を試み、また放射線固相重合ではモノマーを放射線照射した時に生成するラジカルの ESR スペクトルを観測することによって、固相重合の重合機構を論じたものであって、学術上はもとより工業上にも貢献するところがすくなくない。

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。