

氏 名	原 田 享 はら だ すすむ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 399 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 1 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	ジアリル化合物と二酸化イオウとの共重合に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 古川淳二 教授 三枝武夫 教授 吉田善一

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は二酸化イオウをジアリルアミン系化合物と共重合させて交互共重合体を得、その重合方法、構造、性質、応用等につき研究したもので序論および総括をふくめ11章より成っている。

第1章は序論で、従来の二酸化イオウとオレフィンの共重合体の欠点と利点とをのべ、つぎに著者が新しく見出したジアリルアミンと二酸化イオウの環化交互共重合によるポリスルホンが熱安定性もかなりよく水溶性のカチオンであり、有用なポリマーであることを述べている。

第2章より第5章にこの種の環化共重合の詳細を述べている。すなわちジアリルアミンを塩酸塩にしてこれに二酸化イオウを加え有機過酸化物を用いて0~60°Cで容易に重合される。溶剤としてジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、メタノールなどが用いられ、過酸化物としてはアゾビスイソブチロニトリル、ジラウロイルパーオキシド、第3ブチルヒドロパーオキシド、過硫酸アンモンなどが用いられた。このようにして極限粘度1 dl/g 以上の白色のポリマーを得ている。

このモノマーも多くの誘導体が合成され重合された。N—メチル、N—エチル、N—n—プロピル、N—イソプロピル、N—第3ブチル、N—ベンジル、N—シクロヘキシルなどの他、N—シアノエチルやN、N—ジメチル、N、N—ジエチル、モルホリニウム、ピペリジウム塩など誘導体が重合された。また、光照射の重合への効果も見出された。とくに400m μ 前後の光が有効なことも発見された。

第6章は共重合体の構造に関する研究を述べている。まず、元素分析により1:1の組成のポリマーであるが、二酸化イオウのモノマーの多い重合では1:1より僅かに二酸化イオウが多くなることが判った。赤外スペクトルより二重結合が残っていない事を確かめた。考えられる構造から核磁気共鳴吸収に合致する構造として6員環のジアリルアミン環化構造と二酸化イオウとの交互共重合型であることを結論した。

第7章ではジアリルスルファミンと二酸化イオウとの共重合、第8章では(3—スルホ)プロピルジアリルアルキルアミンとの共重合を行っている。このようにしてスルホン酸アニオンとアンモニウムカチオ

ンの両方をもつスルホベタイン型のポリマーを得た。また、第9章はホルムアミド基を含むポリスルフォンの合成を述べている。

これらのポリマーの工業的利用についても詳細に研究し第10章にまとめている。すなわち、カチオン性ポリマーとして水中懸濁物の凝集沈降促進剤、直接染料の固着剤、パルプスラリーのフィルター性向上剤、合成繊維の後処理用帯電防止剤、農業用土壌改良剤などにつき実用的にも試験し工業的に価値あることを確認した。

論文審査の結果の要旨

二酸化イオウとオレフィンの交互共重合やジアリル化合物の環化重合は既に知られているが著者はジアリル化合物と二酸化イオウとの環化交互共重合が起ることを初めて見出した。この重合は単なる環化重合と異なり、重合が速く、且高重合体を与え、30万の分子量をもつポリマーも得られる。N-アルキルジアリルアミン塩酸塩のポリマーは典型的な高分子電解質の性質を示し工業的な多くの用途が考えられ、事実、工業化試験を行ない、実用化に成功した。この論文の成果のうち重要なものを列挙するとつぎの通りである。

1. ジアリルアミン塩酸塩の環化単独重合に比べて二酸化イオウとの環化共重合の方が重合がはるかに容易で高重合度のポリマーが得られる。
2. 種々の過酸化物系ラジカル重合開始剤が用いられる。重合の光の作用と波長依存性がある。
3. ジメチルスルフォキシド、ジメチルホルムアミド、アセトンなどが溶媒として用いられる。
4. N-アルキル、N-シアノエチル、N-ホルミル化モノマーの環化共重合により熱安定性のよい、水溶性の新しいポリマーが得られる。
5. これらのカチオン性ポリマーは高分子電解質としての特性を持っている。
6. 工業的応用として、水中懸濁物の凝集沈降促進剤、直接染料の固着剤、抄紙時のパルプのフィルター性向上剤、合成繊維の後処理用帯電防止剤、農業用土壌改良剤の研究を行い、実地試験の結果工業化に成功した。

以上要するに、この論文は新しい有用なポリマーを発明し、重合化学的、高分子物性的に詳細に研究するとともに、応用的にも新しい工業的価値を見出したもので、学術的にも工業的にもその価値は少ない。

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。