

氏 名	池 田 富 樹 いけ だ とみ き
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 587 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 1 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 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Photo-and Radiation-Induced Degradation of Poly- α -methylstyrene in Solution (光および放射線によるポリ- α -メチルスチレンの溶液中に おける分解に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 東 村 敏 延 教 授 西 島 安 則 教 授 今 西 幸 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ポリ- α -メチルスチレン (PaMS) の溶液中における光および放射線による分解について、不安定反応中間体の生成からポリマー鎖の切断に至るまでの過程を明らかにした結果をまとめたものであって、緒論および3編7章からなっている。

第1編は、PaMS の溶液中でのベンゾフェノンを増感剤とする光分解を検討し、励起ベンゾフェノン分子によってポリマー主鎖のメチレン基の水素が引抜かれ、主鎖の切断が起ることを明らかにしたものである。第1章では、300 nm 以上の長波長領域の光ではほとんど分解しない PaMS が、ベンゾフェノンの添加により長波長領域の光照射でランダムに主鎖が切断され、急激に分子量の低下が起ることが見出された。真空中でのベンゼン溶液に 366 nm の単色光を照射すると、分解の量子収率 (ϕ_s) はポリマー濃度と共に増大するが光強度に依存しないこと、三重項消光剤であるナフタレンにより PaMS の分解が抑制されることから、PaMS の分解に関与するのは励起三重項状態のベンゾフェノンであることが示された。

第2章では、ベンゾフェノンによる PaMS の光増感分解の機構を、閃光分解法による反応中間体の検出と反応生成物から検討した。PaMS とベンゾフェノンのベンゼン溶液に半値幅約 18 μ s, 330 nm 以上の波長の閃光を照射すると、ケチルラジカルが反応中間体として存在することが見出された。また、光照射後ベンゾピナコールの生成が確認された。ケチルラジカルは励起されたベンゾフェノンのポリマー鎖水素の引抜き反応により、ベンゾピナコールはケチルラジカルの一量化によって生成することが明らかにされた。

第3章では、ラジカルトラップ剤として 2-メチル-2-ニトロプロパンを用いたスピントラッピング法により、PaMS の主鎖のメチレン水素が励起ベンゾフェノンで引抜かれ、ポリマーラジカルが生成することを確認した。また、PaMS の主鎖の切断はこのポリマーラジカルの一分子的分解により進行することを明らかにした。

第2編では、ベンゾフェノン以外の増感剤による PaMS の光分解を検討した。第4章では、塩化トリ

フェニルメチルを増感剤として PaMS の分解を試みた。1, 2-ジクロロエタン中では、塩化トリフェニルメチルが光照射によって安定なトリフェニルラジカルと反応性の高い塩素原子に解離し、励起ベンゾフェノンの場合と同様に塩素原子が PaMS の主鎖のメチレン水素を引抜いてラジカルを生成し、それが主鎖の切断を誘起することを明らかにした。

第5章では、PaMS の光分解におよぼす酸素の影響を検討するため、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) の存在下で PaMS のベンゼン溶液の光分解を行なった。AIBN または酸素の何れか一方のみでは PaMS は光分解しないが、AIBN と酸素が共存すると急速に分解することが見出された。この場合フェノールがポリマーの分解を禁止することから、AIBN の分解で生じた 2-シアノ-2-プロピルラジカルが酸素と反応してペルオキシラジカルを生成し、ペルオキシラジカルが PaMS の主鎖のメチレン水素を引抜いて分解を誘起するものと推定された。

第3編では、光分解との比較のため、PaMS の溶液中での放射線分解が検討された。第6章では、種々の溶媒中で PaMS の γ 線による分解を行なった。ベンゼン中では主鎖切断の G 値は塊状の PaMS の γ 線分解での値とはほぼ同じ値であった。これに対して塩化物を添加すると、G 値が増大して PaMS の分解が著しく促進されることが見出された。スピントラッピング法により、塩化物からは塩素原子が脱離した残基のラジカルが、PaMS からは主鎖のメチレン水素が塩素原子で引抜かれたラジカルが生成することが確認された。また、PaMS の分解は後者のラジカルの一次分解により進行することが示された。

第7章では、PaMS と構造の類似したポリメタクリロニトリル (PMAN) の溶液中での γ 線分解が検討され、ジメチルホルムアミドなどの溶液中では γ 線照射により PMAN が急速に分解することが認められた。さらに、他のビニリデン型ポリマーの分解との比較から、溶媒あるいは添加剤から生成する反応性の大きいラジカル種がこれらのポリマーと反応し、主鎖の切断を誘起することが確かめられた。

論文審査の結果の要旨

ポリマーの分解反応は、巨大分子の切断という面で学術的に興味があるだけでなく、実用的な面でも極めて重要な問題である。しかし、光および放射線によるポリマーの分解については反応の過程がほとんど明確にされておらず、その機構の解明が期待されている。本研究は、ポリ- α -メチルスチレン (PaMS) の光および放射線による溶液中の分解について反応の過程を明らかにしようとしたものであって、得られた注目すべき成果は次のようにまとめられる。

1. PaMS はベンゼン溶液中、ベンゾフェノンを増感剤として、300 nm 以上の長波長領域の光で、容易にランダムな主鎖の切断が起ることが見出された。ナフタレンなどの消光剤により分解が抑制されることから、励起三重項状態のベンゾフェノンが PaMS の分解を誘起することを推定した。

2. 上記の反応において、励起三重項状態のベンゾフェノンがポリマーから水素原子を引抜いて生成したケチルラジカルが反応中間体として存在することを、閃光分解法およびベンゾピナコールの生成から初めて明らかにした。さらに、励起ベンゾフェノンによって引抜かれるのは、PaMS の主鎖のメチレン基の水素であることを、2-メチル-2-ニトロプロパンをラジカルトラップ剤として用いたスピントラッピング法により直接的に証明することに成功した。そしてこれらの反応が速度論的研究で得られる結果と一

致することを確認し、PaMS の光増感分解の過程を明らかにした。

3. PaMS はベンゾフェノン以外にも塩化トリフェニルメチルおよびアゾビスイソブチロニトリル-酸素系などを増感剤として、溶液中で容易に光分解することを見出した。前者では光分解で生成した塩素原子が、後者ではペルオキシラジカルが、励起ベンゾフェノンと同様に PaMS の主鎖のメチレン水素を引抜いて分解反応を誘起することを明らかにした。

4. PaMS を種々の溶液中で γ 線により分解し、塩化物を添加すると主鎖切断のG値が大きくなり、ポリマーの分解が著しく促進されることを見出した。また、スピントラッピング法を用い、 γ 線照射中に生成するラジカルの構造を求めた。塩化物では塩素とその残基のラジカルが先ず生成し、光増感分解と同様に活性な塩素原子が PaMS の主鎖のメチレン基の水素を引抜いてラジカルを生成し、それが1分子的に反応して主鎖の切断を引起すことを見出した。さらに PaMS と類似の構造をもつポリメタクリロニトリルなどについても、同様の機構によって放射線分解がおこることを明らかにした。

以上要するに本論文は、PaMS および類似の構造をもつポリマーの光および放射線による溶液中の分解の過程を、反応中間体および生成物などから明らかにしたものであって、ポリマーの分解を研究する上に大きな寄与をしている。従って、学術上はもとより工業上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。