

氏 名	酒 井 五 十 治 さか い そ じ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 1113 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 11 月 24 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	高分子～粉体系の界面現象に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 島 章 夫 教 授 東 村 敏 延 教 授 伊 勢 典 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高分子と粉体が関与する物理化学的相互作用、界面動電現象、化学反応、ならびにそれらの応用について界面化学の見地から研究した成果をまとめたもので、3編17章より成りたっている。

第1編は高分子～粉体間の相互作用を評価する各種の方法を検討し、これらの方法を総合的に用いて電離基を含む高分子の吸着挙動を研究したもので、第1章および第2章では高分子(固体)–粉体–溶媒系ならびに高分子(固体)–粉体–高分子溶液系について、高分子固体に吸着した粉体の数を測定する方法、すなわち付着数法によって高分子固体–粉体、高分子固体–溶媒、粉体–溶媒間の各相互作用を評価した。第1章では各種高分子フィルムと $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の相互作用に対して、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面上の吸着水が大きく関与すること、第2章では溶媒に高分子を添加することによって添加高分子によって橋かけ効果が現われることを見出している。第3章は傾斜角法による相互作用の検討である。粉体としては前出同様に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を、高分子フィルムとしてはポリエステルを用い、溶媒系ならびに高分子を添加した溶媒系で実験を行ない、この方法で得られた結果が付着数法の結果とよい相関性を示すことを明らかにしている。第4章では前同様の粉体を各種ポリマーの2成分、および多成分混合溶液中に分散させ、系の相分離後における粉体の各相への分配から、高分子–粉体間の相互作用を評価しうることを明らかにしている。第5章では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体表面がモデル的に水相でおきかえられるとし、粉体–液界面における高分子の吸着を、水–高分子溶液界面における界面張力変化から取り扱い、前章でえられた粉体に対する高分子の偏在能を高分子の競争吸着の観点から検討している。さらに第6章では、界面張力の測定に加えて、接触角の測定および拡張Fowkes式の導入により、水–高分子溶液界面における高分子の界面占有率を求め、水–高分子溶液界面と、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ –高分子溶液界面とにおける高分子吸着量に関する定量的類似性を指摘している。

第7～9章は、第6章までに確立された評価法を用いて固–液および液–液界面への含電離基高分子の吸着を検討したもので、まず第7章では、紫外線あるいはオゾンにより劣化させたSBRの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に対する吸着挙動を、吸着量と吸着高分子層の厚み、ならびに相分離における偏差挙動から検討した。第8章では末端にのみカルボキシル基をもつポリブタジエンを用い、水–油界面の界面張力測定より、吸着界面

における高分子と粉体の結合機構を検討した。第9章は相分離における $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の転送現象を取扱ったもので、転送は高分子によって吸着された $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が、いずれの高分子のマイクロドメインとして挙動するかによって決定され、高分子の水-トルエン界面の界面張力低下量の差の大きい系ほど生じやすいことを明らかにした。

第2編は高分子-粉体系の界面動電現象に関するものである。第1章では微結晶セルロースをモデル粉体として取上げ、その電気泳動を検討することにより、加水分解過程で生成した分子末端のカルボキシル基の解離が粒子荷電の主因子であることを明らかにした。第2章ではカチオン性高分子単独の電気泳動電着の基本的なメカニズムを、また第3章では前章で得られた知見をもとに、カチオン性高分子とビグメント（粉体）が共存する系での共電着機構について検討した。

第3編は高分子、単量体および粉体の関与する化学反応とその応用に関するものである。第1章では粉体が重合開始剤として作用する系として、クレーによるスチレンの重合機構を検討し、この重合がBrønsted酸基によって開始されるカチオン重合であることを明らかにした。第2章では単量体と粉体の中和反応の見地からメタクリル酸によるセメントサスペンションのゲル化機構を検討し、さらに第3章ではこのゲル中のメタクリル酸カルシウムを高線量率電子線照射により重合させ、新規材料合成への展開を試みている。第4章はセメントによるポリアクリル酸エチル（PEA）のケン化反応を取扱ったもので、熱プレス成形-短時間水蒸気養生法という新規の方法でPEA-セメント複合材を作製することに成功した。第5章では、第4章での固体論的取扱いを固-液および液-液界面での取扱いにおきかえ、PEAとセメントとの相互作用を詳細に検討している。

論文審査の結果の要旨

高分子と粉体の相互作用の解明はゴム、塗料、インキ、磁気テープなど高分子複合材の工業において重要な問題であるにもかかわらず、その定量的な取扱いは極めて僅かである。本論文は、界面化学の見地から高分子-無機系複合材のモデルとして高分子-粉体系をとりあげ、成分間の相互作用、界面動電現象、界面化学反応などを詳細に検討し、さらにそれらの応用についても考察を加えたもので、得られた注目すべき成果は次のようにまとめられる。

1. α 型酸化第二鉄($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)その他の粉体と高分子の間の、媒体中での相互作用を、付着数法、傾斜角法で評価し、両方法による結果の相関性を指摘するとともに、相互作用に与える高分子の極性効果、粉体の吸着水の効果を定量的に明らかにした。

2. 媒体に高分子を溶解した系についても同様の測定を、主としてポリエステルフィルム- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系について行ない、高分子フィルム-粉体相互作用に与える添加高分子の効果を検討し、添加高分子としてポリ酢酸ビニルを用いる場合、添加高分子の橋かけ作用によって高分子-粉体相互作用が著しく増加することを明らかにした。

3. 共通溶媒に溶解した2種以上の高分子の混合溶液に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体を分散し、相分離後における粉体の分配から高分子-粉体相互作用を評価する新しい方法を提案し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は溶解性パラメータが大きく、かつ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に対する吸着量の多い高分子相に、より多く分配することを明らかにした。

4. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面が親水性であることに注目し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と高分子溶液の界面を模型的に水-高分子溶液(油)界面でおきかえ、この界面張力から、親水性粉体-高分子相互作用を評価する新しい方法を見出すとともに、水-油界面における吸着高分子の界面占有率を求める熱力学式を導き、この界面占有率から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -油界面における高分子の吸着量を定量的に評価した。

5. 工業的応用例の少ないカチオン性のジメチルアミノエチル共重合体と粉体系の界面動電現象を詳細に検討し、電着塗装において基礎となる荷電機構および電着機構を明らかにした。

6. 粉体と高分子あるいは単量体とが、重合反応、中和反応、ケン化反応などを生起する系について、その反応機構を解明するとともに、これらの反応を巧妙に応用し、高分子-無機系の新規な複合材を合成することに成功した。

以上を要約するに、本論文は界面高分子化学的見地から、高分子と粉体の関与する物理化学的相互作用、界面動電現象、界面化学反応について独創的な解明を加えたもので、学術上ならびに工業上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。