OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	放射線によるグラフト重合の研究
Author(s)	梅沢, 正男
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29041
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【32】

氏名・(本籍)	梅沢正男（うめさわまさお）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第817号
学位授与の日付	昭和40年12月15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	**放射線によるグラフト重合の研究**
論文審査委員	(主査) 教授 広田 鋼蔵 (副査) 教授 音在 清輝　教授 村橋 俊介　教授 田所 宏行 教授 伊勢村寿三

論文内容の要旨

第1章では，2次アルファ線を利用する共重合につき種々検討を加え，特にポリマーの被照射面積を大きくすれば2次アルファ線がグラフトに有用であることを明らかにした。すなわち，高分子化合物の秀れた物理的性質はできるだけ損なわずに，しかも透過力の弱いアルファ線でポリマーの表面のみグラフトし，染色性が十分に改善できることを示した。また，本研究は世界的にまったく新らしい試みであり，しかも2次アルファー線がグラフト共重合に利用できることを明らかにしたところに意義がある。なお，将来原子炉をグラフト共重合等の目的に利用する場合に，多量に存在する緩中性子をも利用できることを明らかにした。

次ぎにセルロース,ポリビニルアルコールへのグラフト共重合の場合,水等の膨潤剤がグラフト反応を促進さすのに有効であることが知られている。また難染性の合成繊維を染色する場合，ポリマーを膨潤させて染料を繊維内部に拡散させるためにフェノールおよび有機酸が染色助剤として使用されることも知られている。そこで，疎水性ポリマーのグラフト率を増すために，染色に用いられる染色助剤をグラフト共重合に応用することを試みた。その結果，ポリプロピレンおよびポリエチレンにスチレンをグラフトする場合，スチレンモノマーに無水マレイン酸を添加するとグラフト率が著しく増すことを見出した。

第2章では，ポリエチレン，ポリプロピレンにスチレンをグラフトする際に，スチレンモノマーに無水マレイン酸および無水イタコン酸を添加するとグラフト率が著しく増加するので，この反応機構を解明するために次の考察を加えた。第1に無水マレイン酸のグラフト共重合を試みたが，このモノマー単独ではグラフトは起こらなかった。第2スチレン－無水マレイン酸の添加量の80～95%がグラフト率の増加に寄与する。従って，酸無水物の特異反応である芳香族化合物の水素と酸無水物が反応すると考え，飽和の酸無水物をスチレンモノマーに添加してグラフト重合を試みた。その結果，酸

無水物の特異反応は起こらなかった。第3にスチレンと無水マレイン酸系とスチレンの放射線重合を試みた。その結果，スチレン単独よりもスチレン－無水マレイン酸の重合速度が極めて速いことがわかった。第4にスチレン－無水マレイン酸のグラフトおよび共重合物の赤外吸収スペクトルを測定したところ，両試料共 5.8μ にスチレンの特性吸収が認められた。以上のことからスチレン－無水マレイン酸系のグラフトでは共グラフト重合が起こることを明確にした。

次に，ポリエチレン，ポリプロピレンは染色性および耐熱性が悪く，これが繊維として使用する上に大きな問題になっている。そこでこの欠点を共グラフト重合により改善することを試みた。すなわち，カチオン染料に親和性のある無水マレイン酸で染色性の改善，スチレンで耐熱性を改善する目的で一層実用的な共グラフト重合を行なった。その結果，グラフト率30～40%あれば繊維としての強伸度は十分に持ち，しかも染色性と耐熱性が同時に改善できることを明らかにするとともに，共グラフト重合が繊維の改質に利用できることも明らかにした。

以上本研究は新らしいアイデァによりまったく新らしい分野を開拓したものであり，将来わが国で放射線によるグラフト重合物の製造が工業的に行なわれる際に大いに役立つと考えられる。

論文の審査結果の要旨

梅沢正男君の学位請求論文は，放射線による表面グラフト重合の研究で，その内容は2部よりなっている。

論文の前半は α 線の飛程が極めて短かいことに着目し，$^{10}B(n, \alpha)^{7}Li$ の核反応により生ぜしめた α 線により表面へのグラフト重合を行なった研究である。試料としてはポリエチレン，ポリプロピレンのフィルムおよびポリプロピレン繊維を用い，これにホウ酸をぬりつけて，原子炉 TRR-1（中性子束約 $3\times10^{11}n/cm^2/sec$）に入れ照射した。被照射試料には，常法により，アクリロニトリルその他のビニルモノマーをグラフトさせた。

照射効果は，重量比をもってグラスト率とし，これをホウ酸をぬりつけなかったため，γ 線と若干の反跳プロトンの照射のみをつけたブランク試料のそれと比べた。その結果は，予想のように，ホウ酸ぬりつけの効果があらわれて，特にポリプロピレン繊維の場合にブランク試料の数十倍も認められた。つぎにグラフト重合物が試料の表面に局在することを確かめるために被照射繊維を染色し，その断面を写真にとり，これを証明した。また，強度および伸度は，必ずしも γ 線のみの場合に比し改善されなかった。

本論文の後半には，前期実験中，たまたま発見した無水マレイン酸の添加によるグラフト重合率の著しい増加の研究をしるしてある。試料としてはポリプロピレンおよびポリエチレン繊維を放射線源としてはバンデグラフ加速機よりの電子線を用いた。この結果，無水マレイン酸の添加効果は，きわめて特殊で，無水フタール酸，マレイン酸，フマール酸ジエチル，無水酢酸，無水安息香酸にみられぬ効果であることを確認した。しかし，これが如何なる理由によるかは確定しなかったが，本論文発表後，共重合反応に無水マレイン酸効果の研究がいくつか発表されていることは注目すべきであろ

う。

以上を要するに，梅沢君の論文は，やや工学的色彩のあるといえるが，初めて α 線照射の高分子合成反応に利用し特に2次線を利用して繊維表面グラフトに成功した点および無水マレイン酸添加の共重合反応における重要性を見出した点において理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。