



Title	二, 三のメタクリート類の光増感ラジカル重合
Author(s)	西原, 貢二
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31312
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	西 原 貢 二
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 3 2 7 3 号
学位授与の日付	昭和 50 年 2 月 25 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	二、三のメタクリート類の光増感ラジカル重合
論文審査委員	(主査) 教 授 三 川 礼
	(副査) 教 授 竹 本 喜 一 教 授 吉 川 彰 一 教 授 戸 倉 仁 一 郎 教 授 林 晃 一 郎 教 授 田 中 敏 夫 教 授 庄 野 利 之 教 授 塩 川 二 朗 教 授 田 村 英 雄 教 授 永 井 利 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、二、三のメタクリートの光増感ラジカル重合に関する研究を行なった結果をまとめたもので、2編からなっている。

第1編では、チオシアノラジカルによるメタクリル酸メチルの光ラジカル重合について述べている。すなわち、1章ではチオシアノーゲンのメタクリル酸メチルの光重合における増感作用を検討し、チオシアノーゲンが光によってラジカル的に分解してチオシアノラジカルを生成し、これから当モノマーがラジカル重合することを明らかにしている。しかし dead-end 重合となるため必ずしも良好な光増感剤でないが、ピリジニウムチオシアン酸は良好な光増感剤となり得ることを認めている。

第2章では、トリチオシアナートトリピリジン鉄(Ⅲ)錯塩は、メタクリル酸メチルと錯体を形成して光によって容易にチオシアノラジカルを生成し、有効な光増感剤であることを明らかにしている。

第2編では、メタクリレートが添加物と錯体を形成して、光増感剤になる場合として、メタクリルアミドの誘導体であるメタクリロイル-L-バリンメチルエステルと無水マレイン酸の系について述べている。すなわち、1章では両モノマー間の電荷移動錯体の生成によって、主鎖に不斉導入された1:1共重合体が得られることを明らかにしている。

また第2章では、側鎖バリン残基の立体配置によって主鎖の立体配置が100%規制されることを明らかにしている。

さらに第3章では、共重合体の立体構造をNMRスペクトルと円偏光二色性から検討し、1:1共重合体がジスレオトリイソタクチック構造のものであることを明らかにしている。

第4章では、バリン誘導体の立体配座解析の一端として、メタクリロイル-L-プロリンの立体配座

解析を行ない、メタクリロイル-L-プロリンメチルエステルと無水マレイン酸との共重合体の立体配置との関連性を裏付けている。

このように、第2編の研究でメタクリレート的一种である、メタクリロイル-L-バリンメチルエステルが光照射下ジオキサン中で無水マレイン酸と電荷移動錯体を生成することを明らかにし、完全に立体配置が規制された1:1交互共重合体を得ることに成功している。

論文の審査結果の要旨

光増感系を用いるラジカル重合については、従来詳細な研究が行なわれてはいるが、工業的にも重要な一連メタクリル酸エステル類を対象とする研究は比較的乏しい。本論文は、各種のメタクリル酸エステル類について光照射によって容易に重合を開始し得る系を系統的、かつ有機化学的立場より開発し、その重合反応機構を明らかにしたものである。とくにチオシアノラジカルがビニル重合を容易に開始し得ることを見出して、緩和条件下での重合体合成法に新しい方向を提供したことは興味がある。また、メタクリル酸エステルが添加物質と電荷移動型の錯体を形成し得る場合には、側鎖基の立体配置によって、主鎖の立体配置が100%規制された1:1共重合体の得られることに成功したことは、高分子の分子設計の可能性に新しい道を開いたものとして注目される。

以上の結果は、高分子合成化学の分野において学術的な意義を有するのみでなく、工学的にも寄与するところが大きいものと考えられ、博士論文として価値あるものと認める。