



Title	天然高分子材料のグラフト重合による改質に関する研究
Author(s)	田中, 善蔵
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31378
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、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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)	田 中 善 蔵
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 3 4 1 0 号
学位授与の日付	昭和 50 年 5 月 6 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	天然高分子材料のグラフト重合による改質に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 三 川 礼 (副査) 教 授 吉 川 彰一 教 授 田 村 英雄 教 授 庄 野 利之 教 授 竹 本 喜一 教 授 塩 川 二郎 教 授 田 中 敏夫 教 授 戸 倉 仁 一 郎 教 授 永 井 利一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高分子の存在下でメタクリル酸メチル (MMA) の重合におよぼす重合条件の影響について広範な検討を行うとともに開始機構の解明を試み、モノマー中に痕跡量存在するモノマー過酸化物が開始剤として作用することを動力的に明らかにしている。またグラフト重合物の物理的性質をしらべ、繊維の改質に関する基礎知見を与えている。

論文は緒言、本論 (2 編) と総括から成る。

緒言ではグラフト重合全般およびいわゆる無触媒グラフト重合の最近の研究の概要を述べ無触媒グラフト重合は従来の他の研究とはことなる開始機構で起こることを強調した。

第 I 編第 1, 2 および 3 章では、セルロース (原綿, レーヨン, 麻) の存在下での MMA の重合におよぼす重合条件の影響について検討した。すなわち、重合はセルロースの種類, 乳化剤の種類と濃度の影響をうけ、全重合率は麻の場合が高く、麻や原綿では低い。乳化剤に関しては非イオン性界面活性剤の方がイオン性界面活性剤よりもグラフト化に有効であり、また全重合率も比較的高く、重量増加率はある濃度で最高を示した。グラフト繊維内部のポリメチルメタクリレート (PMMA) の重合度は外部のそれより高く 10^4 のオーダーであり、分枝数はセルロースの種類により大きな差異が認められた。重量増加率は分枝数に依存することを明らかにしている。セルロースの組織, 乳化剤のミセルの形成状態の重合に与える影響についても論じている。

第 4 章では、羊毛の存在下における重合について論じている。全重合率はアニオン性界面活性剤を用いると、高い値を示すが、グラフト化には非イオン性界面活性剤が有効であることが明らかになった。動力的研究から、重合速度 (R_p) は次のようにあらわされる。

$$R_p = k [\text{羊毛量}]^{1.0} [\text{MMA}]^{1.0} [\text{乳化剤溶液量}]^{1.0}$$

羊毛存在下では、重量増加率は非常に高い値を示し適当な条件下では 1000% を越えており、時間温度、乳化剤溶液量ならびに MMA 量に依存するが、羊毛量には依存しない。繊維内部の PMMA の重合度は外部のそれより低い。このような特徴は、羊毛では非晶領域が多く、また羊毛が連鎖移動剤的役割を演ずるからであると論じている。

第 5 章では、羊毛と有機溶媒存在下の重合について論じている。4 種の有機溶媒を用い、重合は溶媒の種類と濃度によりことなることを明らかにしている。特に四塩化炭素の効果は顕著であり、その少量の存在でほぼ 100% 近い重合率がえられ、重量増加率、グラフト効率も高い値を示した。四塩化炭素量が一定の場合、重合速度 (R_p) は次のようにあらわされる。

$$R_p = k [\text{羊毛量}]^{1.0} [\text{H}_2\text{O}]^{0.0} [\text{MMA}]^{0.0}$$

PMMA の重合度の測定から四塩化炭素は連鎖移動剤として作用することが、この重合の特徴であると論じている。

第 6 章は、重合機構を解明するため、原綿—水—MMA 系におけるモノマー過酸化物の影響について検討している。原綿存在下では重合速度 (R_p) は次式のように

$$R_p = k [\text{原綿}]^{1.0} [\text{MMA}]^{1.0} [\text{MMA 過酸化物}]^{0.55}$$

あらわされ、ラジカル機構における開始剤濃度の $\frac{1}{2}$ 次則が適用されることを明らかにし、重合開始はモノマー過酸化物であることを強調している。

第 II 編では、第 I 編第 1～3 章でえられたグラフト重合物の物理的性質を測定し、それら重合物の利用に関する基礎的知見を与え、物理的性質と重合条件との関係を論じている。

論文の審査結果の要旨

本論文は天然高分子材料特に繊維用の天然高分子材料の改質による性能の向上を目的として、その基礎研究を行ったものである。

その方法として、各種天然繊維材料にメタクリル酸メチル (MMA) をグラフト重合する方法をとりあげ、繊維素系高分子として原綿、レーヨン、麻を、蛋白系繊維として羊毛を研究している。これらの高分子が存在すると、二三のビニルモノマーは何ら重合開始剤を添加しない場合でも重合が進行する事は既知であり、高分子化学の分野ではその原因が十分明らかでないままに、かかる重合を無解媒重合と呼んでいる。論文提出者は、この重合開始の原因が、十分精製を行った MMA 中に尚残存している痕跡の過酸化物に起因する事を明らかにした上で、特に重合開始剤を添加することなく、無觸媒重合によってグラフト重合を行っている。

重合を左右する因子を広範に変化させて、前述した各種高分子改質の基礎データを得ており、例えば羊毛の場合などは、羊毛分子へのグラフト重合により 1000% を越す重量増加をもたらす条件を見出している。また、このようにして得られた改質繊維の物理的性質についても広範な測定を行い新

らしい繊維材料の開発に対する基礎データを得ている。

これらの研究成果は、合成高分子化学の進歩ならびに高分子材料の開発に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。