

Title	熱測定法による光重合反応の速度論的研究
Author(s)	池田, 満
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/32378
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

氏名・(本籍)	池 田 瀧
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4 3 3 7 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 6 月 13 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	熱測定法による光重合反応の速度論的研究
論文審査委員	(主査) 教授 関 集三 教授 桑田 敬治 教授 林 晃一郎 助教授 菅 宏

論 文 内 容 の 要 旨

高分子反応化学の分野で、ラジカル重合反応に関する研究はその工業的重要性からも盛んに行われて来た。本研究で扱う光重合反応性材料もそれらの一つである。現在まで、種々のラジカル重合反応様式に関する動力学的実験結果及び理論が蓄積される中で特に光により引き起こされる塊状光重合反応についての詳細な基礎研究が、とりわけ少ないのが現状である。その理由として、塊状光重合反応の動力学的研究において用いられたいくつかの物理化学的手段(例えば、体膨張測定法やスペクトロメトリー)は重合反応過程を連続的に正確に追跡できない等があげられる。一方、重合反応がモノマー内の二重結合の単結合への変化に伴う発熱反応であり、その発熱量及び発熱速度が各々重合率と重合速度に比例する点で、重合熱を直接測定する熱的方法は、光重合反応過程を連続的に追跡することが出来る。

上述の観点から、塊状光重合反応の動力学的解析を対象にした熱量計が今までいくつか報告されたが、その発熱速度や発熱量を正確に求める点でこれらの熱量計は不満足なものであった。本研究の目的は、反応の動力学的解析を正確に行なう為の高感度熱漏洩型熱量計を試作し、それを用いて 2, 3 のモノマー(ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ブチルアクリレート)の等温下での塊状光重合反応の動力学的解析を行ない、その結果と分子構造との関係を議論することであり、もう一つの目的は、2成分系光重合開始剤(4,4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノンと3-クロルベンズアンスロン)がラウリルアクリレートの塊状光重合反応速度定数とその組成比に対する関係を明らかにすることにある。

本装置は、光照射部、熱量検出部、温度制御系統、真空系統、記録部から成り、光源には500 Wの

超高圧水銀ランプを用い、 $365 \pm 15 \text{ nm}$ の波長光を 298.0 K で試料に照射しながら、測定を行なった。本熱量計の熱量感度はノイズレベルで $\pm 0.15 \mu \text{ Js}^{-1}$ であり、得られた重合速度定数の再現性は約4%の誤差を有した。本装置の一つの特徴は、検出部における熱応答遅れを記録部において補正できることであり、反応過程での反応速度をその発熱速度から直接求めることができる。もう一つの特徴は、微量試料の測定が可能であることである。

各々のモノマーの重合初期の重合速度定数を本装置を用いて求めた結果、開始剤濃度及び光強度の平方根値とそれらの関係はすべて直線性を示し、従来のラジカル重合理論を満足した。また、塊状光重合反応過程には溶液に希釈された試料の重合反応過程と異なり、反応系の粘度増加に伴って生ずる重合速度の急激な増大がなく、アクリレートとメタクリレートでは後者の方が重合後期における自動抑制現象が顕著に現われ、生長ラジカル鎖の試料中での拡散速度が後者で小さいことが示された。

また、2成分系重合開始剤を含んだモノマーの塊状光重合反応の速度論的解析結果より、重合開始剤間の光による化学相互作用（エキサイプックスの形成）の存在が明らかになった。

論文の審査結果の要旨

これまで高分子のラジカル重合反応については多くの研究があるが、池田君は研究例の少ない光により引き起こされる塊状重合反応を研究するため、新たに光重合反応熱を直接測定する高感度の熱量計を開発した。すなわち、熱量変化は他の物理化学的測定法に比べ、全体としての反応進行過程を連続的にしかも全過程にわたって測定しようという立場に立っている。

この目的のため、微量の試料でしかも反応進行に伴う熱応答の遅れの小さい、しかも出来るだけ一定温度での反応速度論的解析に応じうる装置条件をみだし、光照射による反応熱以外の熱効果を小さくする工夫、或いは熱量の較正の出来るよう考慮した装置を完成することに成功した。この装置はそのいみで従来の測定対象および精度向上の範囲を拡大した全く新しいものと云える。

この装置を用いラウリルアクリレート、ラウリルメタアクリレート、ブチルアクリレート等の分子構造の変化にもとづく光重合速度の時間的变化をくわしく追跡し、初期過程での速度定数および後段階における分子構造依存性をくわしくしらべた。それらの結果はまたモノマーの希薄溶液下のものと大きく挙動のことなることも明らかにした。

さらに、この装置の特長を生かして、従来測定例のない二成分系塊状光重合を4,4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノンと3-クロルベンズアンスロンの重合速度定数の組成依存性をしらべ、それがほぼ等モル比でいちじるしい速度定数の最大値をしめす興味ある現象も発見した。

以上、同君は高分子塊状光重合反応の速度論的研究の新しい研究手段を開発して種々、これまで知られなかった新知見を見出している。副論文6篇と併せ理学博士の学位論文として十分価値あるものと認めた。