



|              |  |
|--------------|--|
| Title        | スチレン誘導体の放射線カチオン重合における塩添加効果に関する研究   |
| Author(s)    | 馬, 錫一  |
| Citation     | 大阪大学, 1986, 博士論文   |
| Version Type |  |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/35017">https://hdl.handle.net/11094/35017</a>  |
| 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=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">大阪大学の博士論文について</a>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) | 馬                                | 錫        | 一        |
| 学位の種類   | 工                                | 学        | 博 士      |
| 学位記番号   | 第                                | 7140     | 号        |
| 学位授与の日付 | 昭和                               | 61年3月7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  | スチレン誘導体の放射線カチオン重合における塩添加効果に関する研究 |          |          |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授 林 晃一郎                 | 教授 高椋 節夫 | 教授 松田 治和 |
|         | 教授 竹本 喜一                         | 教授 大平 愛信 | 教授 笠井 暢民 |
|         |                                  |          | 教授 園田 昇  |

### 論文内容の要旨

本論文は、スチレン誘導体の放射線カチオン重合における塩の添加効果とそのカチオン重合の促進機構の解明を目的として、塩化メチレン中のスチレン誘導体の放射線重合にトリフェニルスルホニウムやジフェニルヨードニウムヘキサフルオロリン酸を添加し、その効果を $\gamma$ 線照射による重合とパルスラジオリシスの実験により検討したもので、その内容は緒言と本文4章および結語からなっている。

第1章では、スチレンの放射線カチオン重合におけるスルホニウム塩の添加効果を検討している。その結果、この塩の添加により重合は著しく促進されることを見出し、このような重合の促進は、カチオン重合の開始種であるモノマーとダイマーのラジカルカチオンが塩から供給される求核性の低いコンプレックス・メタル・ハライド・アニオンとイオン対を形成し、求核性の高い $C_6^-$ との中和反応が抑制されるためである事を明らかにしている。

第2章では、スチレンの放射線カチオン重合におけるヨードニウム塩の添加効果について検討した。その結果、この系のカチオン重合の促進にはスルホニウム塩を添加した場合の効果の他にも塩による遅いダイマーラジカルカチオン生成の寄与がある事を見出している。

第3章では、塩による遅いラジカルカチオンの生成機構を塩化メチレン溶媒中のビフェニルラジカルカチオンの生成過程から確かめ、塩によるラジカル種のカチオン種への酸化反応を明らかにしている。

第4章では、 $\alpha$ -メチルスチレンの放射線カチオン重合におけるスルホニウム塩とジフェニルヨードニウム塩の添加効果を検討している。これらの塩の添加により $\alpha$ -メチルスチレンのカチオン重合も著しく促進され、またこの促進効果も、スチレンの場合と同様に、ダイマーラジカルカチオンの収率と寿命の増加による事が明らかになった。また、ヨードニウム塩を添加した場合は、生長カチオンの収率の増

加によるカチオン重合の促進効果がある事を見出し、これは塩によるベンジルタイプラジカルの成長カチオンへの酸化に起因する事を明らかにしている。

結語では本論文で得られた結果を総括して述べた。

#### 論文の審査結果の要旨

放射線によるイオン重合はモノマーを極度に脱水精製するか、又は非常に高い線量率の放射線を照射する場合に起ることが知られている。生長反応はフリーイオン機構であることが明らかにされている。従って、極めて微量の水分などの不純物により反応が禁止されるので工業的な条件下では重合が困難であり放射線によるイオン重合は実用的ではない。本研究はオニウム塩の存在下における放射線イオン重合の詳しい動力学的検討を行うとともに、パルスラジオリシス法と云う、最新の技術を用いることにより開始反応の機構を明らかにしたものである。即ち放射線による重合反応において生成したラジカルが塩の存在によりイオン対に変換し、イオン対機構で生長反応が起ることを明らかにしている。対イオンのために生長カチオンに対する不純物による攻撃から保護され、イオン重合が容易に起ることを明らかにしている。さらに重合開始種の量と安定性は添加塩の量と共に増大することも明らかにしている。

以上のように本論文の成果は放射線高分子化学、特に放射線重合反応の発展に学術上、実用上寄与することが大である。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。