

Title	スルホン化ポリエチレンの合成と光化学
Author(s)	井畑, 穰二
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36557
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	井 畑 穰 二
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 8 2 8 9 号
学位授与の日付	昭 和 63 年 6 月 16 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	スルホン化ポリエチレンの合成と光化学
論文審査委員	(主査) 教 授 中村 晃
	(副査) 教 授 小林 雅通 助教授 蒲池 幹治 教 授 畑田 耕一

論 文 内 容 の 要 旨

スルホン化ポリエチレン (SPE) は、石油類のガスに対する不透過性、親水性、制電性、イオン交換性、等の優れた特性を有するため工業的に広く応用研究がなされている。

我々は、親水性および寸法安定性の優れた焼結体の成形に適した新しい工業材料を開発すべく、SPE粉末の製造研究を行っていた。この研究において、偶然にもSPEは優れた親水性を示すが、キセノン光またはレーザー光の照射を受けるとこれらの照射された部分は親油化した。この新しい現象は工業的に重要な意味を有しており、コンピュータから出力される情報により変調されたレーザー光を用いて直接にオフセット印刷版を製造するシステムに応用する研究に展開したが、以下に述べる新しい研究の出発点になった。

- (1) ポリエチレンフィルムに SO_3 ガスを反応させてSPEフィルムを得た。このフィルム表面の化学構造を主にスペクトル法により解析した結果、スルホン化反応に伴って亜硫酸 (SO_2) を脱離して、不飽和結合を生成し更に反応が進むに従い共役二重結合が成長したことを確認した。即ち、ラマンスペクトルではポリエチレンに特有のシフトが認められ、少なくとも8~26ヶの共役二重結合が生成していると推定された。赤外吸収スペクトルでは共役二重結合に隣接したスルホン酸基の伸縮振動に帰属されるバンドを認めた。吸収スペクトルではポリエチレンの増加に伴い濃色効果および深色移動を認めた。
- (2) SPEフィルムの表面に生成したポリエチレンスルホン酸は感光性を示すことをスペクトル解析により確認した。即ち、ESR法では紫外光および可視光に感応した。照射されたフィルムのIRスペクトルではスルホン酸基が脱離してカルボニル基が生成した。また照射により生成したガスのマススペクトルでは SO_2 を認めた。

(3) SPEのモデルとして、 n -ヘキサンを SO_3 と反応させ、1, 3, 5-ヘキサトリエン-1, 6-ジスルホン酸 (HTDS) を合成した。HTDSは紫外光に感応して、ラジカル機構により、スルホン酸基と隣接する二重結合の一組を消失してアルデヒド基を生成した。ジエン-，モノエン-，またはアルカンスルホン酸のような共役二重結合が3ヶ以下のスルホン酸では紫外光に感応しなかった。

論文の審査結果の要旨

ポリエチレンのスルホン化物は、その特異な吸湿性やガス不透過性のために色々な用途が拓かれている。井畑君はスルホン化ポリエチレン (SPE) の製造研究中に、たまたま、SPEに光が当たるとその表面の親水性が減少する現象を見出した。このような表面性質の変化は印刷技術に応用の可能性があるため、技術的な検討を加えている。一方、光によって何が起こったのかを調べたのが本論文の内容である。

まず、ポリエチレンを含む各種の高分子材料のスルホン化反応と生成物の光反応についての幅広い予備的研究を通じて、最適スルホン化反応条件の設定を行った。つづいて、ポリエチレンフィルムについて SO_2 ガスによるスルホン化反応を詳細にしらべた。その結果、スルホン酸基の生成に伴って二重結合が生成し、最終的には、連鎖長の長い共役二重結合に隣接してスルホン酸基が存在することを推定した。

次に、この様なポリエチレン共役型のスルホン酸基は光に弱く、 SO_2 を放出してカルボニル基を生成することを明らかにし、この反応が、前述の光疎水化の中身と考えた。これらの推定を確かめるために、ポリエチレンのスルホン化のモデル反応として、1, 3, 5-トリエン-1, 6-ジスルホン酸を単離確認することが出来た。さらに、このものの光反応によりスルホン酸基の一つが脱離反応することを確かめた。

以上のように、井畑君の研究はポリエチレンのスルホン化反応およびその生成物の光反応を明らかにしたものであり、理学博士の学位論文として十分価値があると認める。