

|             |   |
|-------------|---|
| 氏 名         | 小 野 堯 之   |
| 授 与 学 位     | 工 学 博 士   |
| 学位授与年月日     | 昭和51年11月11日   |
| 学位授与の根拠法規   | 学位規則第5条第2項  |
| 最 終 学 歴     | 昭和38年3月<br>秋田大学鉱山学部燃料化学科卒業  |
| 学 位 論 文 題 目 | アクリル系高分子化合物と無機物質との分散系複合<br>体の合成に関する研究   |
| 論 文 審 査 委 員 | 東北大学教授 山口 格      東北大学教授 岡部泰二郎<br>東北大学教授 橋本 春吉      東北大学教授 天野 泉<br>東北大学教授 松田 実 |

## 論 文 内 容 要 旨

### 第1章 緒 論

合成高分子材料はその成形加工の容易なこと、軽量であること、着色可能なこと、耐腐蝕性、電気絶縁性を有することなど一般の金属材料や無機材料の持ち得ない優れた諸特性を有することから戦後、飛躍的な伸展を遂げ今日に至っている。

近年、材料として要求される物性が多様化したこと等から、合成高分子と無機物質とを組合せた複合材料の研究が行なわれ、種々の形態の複合材料が製造されている。しかし、これらの複合材料は有機高分子と無機物質という性質の著しく異なる物質の組合せであるためにその相互間の親和性に乏しく、分散系複合材料の製造の場合には一般に界面における接着性を得る目的で高分子および無機物質表面を種々の方法で改質し、混練することが行なわれている。このような表面

の改質処理あるいは混練の工程には高度の処理技術を必要とし、さらに多大な設備費、動力費を要している現状である。

しかし、このような複合材料の製造方法によらず、例えば無機物質存在下で重合反応を行なうことにより、無機物質と生成ポリマーとが何んらかの相互作用を有する複合体が得られるならば、表面処理、混練等の工程を簡略化でき、さらに複合材料としての物性の向上も期待され、また全く新しい材料の開発にもなり得よう。

本研究はこのような考えの基に種々の無機物質粉体を水に分散させた状態で反応系に亜硫酸を添加してメタクリル酸メチル(MMA)等のアクリル系モノマーの重合を行ない、これらの無機物質が生成ポリマーによって被覆された複合体を容易に合成すること、とくに無機物質の種類のかんにかかわらず、ほぼ同一の、通常の重合条件で複合体を得ることを目的とし、得られた種々の分散系複合体を新しい材料として供すると共に、その重合反応機構等の解明を試みたものである。

## 第2章 アクリル系高分子化合物—金属酸化物分散系複合体の合成

本章ではまず種々の金属酸化物の存在下におけるMMAの重合性を亜硫酸水溶液中で検討した結果、遷移金属を含む化合物の場合にMMAの重合が容易に進行し、生成ポリマーがこれらの金属酸化物表面を被覆することを明らかにした。次に酸化鉄を用いて重合に影響をおよぼす諸因子につき検討し、重合は主として亜硫酸水素イオンと酸化鉄および酸素とのレドックス反応によって生成する亜硫酸水素ラジカルが関与して開始されることが示唆された。本重合系で得られたポリマーの分子量は大きく、分子量分布も広く、その末端に $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ 基の存在すること、立体規則性は通常のラジカル重合によるものとほぼ同様であること、一部ベンゼン等の溶媒で抽出されずに酸化鉄表面上に残るポリマーが存在すること等が明らかになった。また、ポリマーの他に分子量が4000~8000程度のMMAオリゴマー、MMAスルホン酸誘導体(副生成物)が少量生成した。

これらの知見を基に、酸化鉄をその主な成分とする永久磁石材料である、バリウム・フェライト粉末に本複合体合成法を応用し、ポリアクリル酸メチルで良好に被覆された分散系複合体を得た。これをロール成形加工でバリウム・フェライトを配向させてシートとし、さらに積層することにより(BH)<sub>max</sub>の値が $1.45 \times 10^6$  GOeの磁気特性の非常に優れた異方性プラスチック磁石を容易に得ることができた。尚、従来の異方性プラスチック磁石の(BH)<sub>max</sub>の値は $0.5 \sim 0.9 \times 10^6$  GOe程度である。

さらに鉄鋼業の廃棄物として大量に副生される高炉スラグは酸化鉄等をその一成分として含み、セメント原料、コンクリート骨材、埋立用に用いられているがその他の有効利用の途がほとんど見い出されていないことから、本複合体合成法の応用を試みた結果、高炉スラグの場合も同様に

ポリマーによって被覆された分散系複合体を得ることができた。高炉スラグは複雑な化学組成からなるガラス状物質であるため、重合反応の解析はかなり困難であることから、別に単純な3成分系ガラスを合成して重合反応を行ない、高炉スラグの場合と比較検討し、重合には高炉スラグ中に含まれている  $Fe_xO_y$  成分の効果が大きいことを推定した。さらに重合反応に影響をおよぼす因子につき検討した。得られた分散系複合体はポリマー量が少なくても成形加工が容易であり、成形体の機械的強度は大きく、吸水率の小さい興味ある複合材料が得られた。

### 第3章 アクリル系高分子化合物—金属粉末分散系複合体の合成

近年、アルミニウム、銅、鉄、銀等の金属粉末を種々の高分子材料に充填し、高分子材料に熱伝導性、電気伝導性、その他の諸特性を付与する試みが行なわれているが、これらの界面の親和性を得ることはかなり困難とされている。本章では本複合体合成法を種々の金属粉末に応用した結果、金属酸化物と同様にポリマーで被覆された金属粉末複合体を得ることができた。重合諸条件の検討から本系の反応も先の金属酸化物の場合と類似の機構で進むことが推定されたが重合条件によっては金属粉末が一部変化を受け、重合が抑制される場合も認められた。本合成法で得た PMMA—アルミニウム分散系複合体は有機溶媒への分散も良好であり、また成形体の強度も大きく、優れた複合材料となり得ることが示された。

### 第4章 アクリル系高分子化合物—黒鉛分散系複合体の合成

黒鉛は種々の潤滑剤、耐火物、電気材料等に広範に用いられている工業材料であるが、有機高分子と組合せて抵抗体塗料、固体抵抗体、固体潤滑剤、構造材としての利用も見出されるようになってきた。黒鉛は化学的に安定な物質の一つであり、本複合体合成の反応機構を検討する上でも興味ある無機物質である。

種々の天然黒鉛、人造黒鉛を用いて先と同様の方法で MMA の重合を試みた結果、ポリマーで良好に被覆された分散系複合体を容易に得ることができた。重合反応は灰分量の多い黒鉛程速やかに進行し、これらの灰分を塩酸、沸酸等で処理すると重合が全く起らないことから、灰分中に存在する微量の金属化合物等が重合に影響をおよぼしていることが推定された。この分散系複合体もポリマー量が少なくても容易に成形加工ができ、成形体の機械的強度は大きく、また電気比抵抗も  $0.02\Omega\text{cm}$  程度と小さい値を示した。さらにこの分散系複合体は潤滑性および有機溶媒への分散性も良好であり、新しい複合材料として期待できると考えられた。

### 第5章 アクリル系高分子化合物—セッコウ複合体の合成

セッコウは安価で種々の優れた特性を持つ材料であるが、反面耐水性に乏しく、強度、脆性等

の面では欠点も有している。近年、公害問題に関連して排煙脱硫セッコウが急激に増加し、ここ1, 2年以内に数百万トンにもおよぶ供給過剰が予測されている。このような事情から、セッコウの持つ欠点を改良し、多量に供給されるセッコウの新しい用途を開発する目的でセッコウと合成高分子を組合せた複合材料が種々検討されているが、期待される程の優れた材料は未だ得られていない。

本章ではセッコウに本複合体系合成法を応用し、強度に優れ、耐水性に富む新しいセッコウ-高分子系複合体を得ることを目的とした。まず、亜硫酸と酸化還元反応をする硝酸鉄、水酸化マンガンの無機化合物を添加剤として少量含むセッコウ成形体に、亜硫酸および水を含むMMAを含浸し、重合させることにより樹脂含浸セッコウを得た。このものの曲げ、圧縮強度は元のセッコウ成形体の3~4倍に向上し、水/焼セッコウ比が55%のときは吸水率は1%以下と小さく、耐水性に富む複合体が得られた。しかしセッコウ成形体自体の気孔率が大きいことから得られた複合体はポリマーの含有量が比較的多いため、ポリマー量を減少せしめ、しかも実用上充分の性能を持つ複合材料を目的として豊浦標準砂を骨材として混入したセッコウ成形体を用いて同様の方法で含浸重合を行なった。その結果、樹脂含浸セッコウの約半分のポリマー含有量で燃焼性の低い、機械的強度および耐水性に優れた複合体を得ることができた。これらの複合体破断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、ポリマーがセッコウ結晶等を被覆し、空隙を充填していることが認められた。一方、セッコウの水和反応に基づくセッコウ成形体自体の強度が小さく、構造物としては極めて不満足であることを考慮して、セッコウを通常の充填剤として使用する目的で第4章までに述べたと同様の方法でMMAの重合を行なった。反応は条件によって影響を受け、ポリマーの付着状態も他の無機物質とは異なる点が多く認められた。また、セッコウとしては排煙脱硫セッコウが良好な結果を与えた。本法で得た分散系複合体も含浸法によるものと同様、強度、耐水性の面で優れた材料となることが明らかにされた。また、MMAモノマーにアクリル酸、メタアクリル酸等を添加するとさらに物性が向上することが認められた。

その他、同様の手法によってセメントモルタル成形体でも強度、耐水性に優れた複合体が得られた。

## 第6章 重合反応機構等の検討

本系では一般に性質を異にすると考えられる種々の無機物質でも、ほぼ同様の重合条件で容易にポリマーで被覆された複合体を得ることができた。本重合系の重合反応機構、ポリマーによる被覆機構について考察するために、かきませを伴わない静置重合、コロイド滴定法による無機物質表面の電荷量の測定、無機物質粉体およびポリマーで被覆された粉体へのMMAの吸着量の測定、反応生成物の重合系への添加の影響等について検討し、第2章から第5章までに得られた

結果と併せ重合機構等を考察した。

本重合系における開始反応は主として無機物質に基づく金属イオン（とくに遷移金属イオン）と亜硫酸水素イオンとのレドックス反応によって亜硫酸水素ラジカルが生成し、これにモノマーが付加して開始ラジカルとなることが推定された。重合の初期には系中の酸素等によって副生成物およびオリゴマーが生成し、これらは重合を加速する現象が認められた。重合の生長反応は水相および一部は無機物質表面で進み、水相で生長したポリマーあるいは生長中のポリマーおよびオリゴマー、副生成物は静電的作用によって無機物質に吸着し、ポリマー等を吸着した無機物質はより親油性となってポリマー相にさらにモノマーを溶解し、以後はポリマー相中で重合が進行して無機物質表面を被覆したポリマーが生成する反応機構を考察した。

第7章は第2章から第6章までの総括である。

## 審査結果の要旨

分散系複合材料の一種として、合成有機高分子化合物と無機物質粉体とよりなる材料の研究および製造が行われている。これらは元来性質の著しく異なる物質の組合せであるので、それらの相互間に親和性を付与するため、一般に高分子化合物、あるいは無機物質表面の改質を行った後、混練等の工程を経て、成形している場合が多いが、学問的にも技術的にも多くの未解決な点を有している。本論文はこれらの諸問題を解決することを目的とし、種々の無機物質粉体存在下でアクリル系モノマーの重合反応を行い、無機物質が生成ポリマーによって被覆された複合体を直接かつ容易に合成することを見出し、あわせてその重合反応機構等の解明を試みたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章においては種々の金属酸化物を水に分散させた状態で、反応系に亜硫酸を添加してメタクリル酸メチルの重合を行った結果について述べている。遷移金属の酸化物の場合にはいずれも重合反応が速やかに進行し、生成ポリマーのすべてが金属酸化物表面を被覆することを見出した。さらに酸化鉄(III)を用いて、本重合系に影響をおよぼす諸因子、および反応生成物について詳細な検討を行った。これらの知見に基づき、無機物粉体として磁性材料であるバリウムフェライトおよび産業廃棄物として、その有効利用の望まれる高炉スラグに対して本合成法を応用し、複合材料の製造を試みた。その結果ポリマー含有量が少ない場合も、成形加工が容易で、しかも性質のすぐれた成形体を得ることが出来た。

第3章、第4章、第5章においては無機物質粉体として、アルミニウム、鉄、銅等の金属粉末、種々の黒鉛およびセッコウ等を使用し、第2章と同様の方法で重合反応を行った結果について述べ、それぞれの化学的組成が重合反応におよぼす影響について解明した。

第6章では前章までに得られた結果にもとづき、本重合系の重合反応機構およびポリマーによる粉体の被覆機構について検討を行った。重合の開始は反応系中に微量溶解生成した金属イオンと亜硫酸水素イオンとのレドックス反応により生成する亜硫酸水素ラジカルによることが推定され、重合の生長反応は水相および一部は無機質表面上で進行し、水相で生成したポリマー粒子は静電的作用により無機物質表面に吸着され、これにさらにモノマーが溶解し、ひきつづき重合反応が進行し、ついには粉体表面を被覆すると考察した。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、無機物質粉体の存在下で、アクリル系モノマーを水媒体中で重合させ、分散系複合体の新しい合成を行ったもので、高分子合成化学およびその工業の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。