

氏 名	まき むら よういちろう 牧 村 洋 一 郎
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 131 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科 機能科学専攻
学 位 論 文 題 目	二軸押出機内でのリアクティブプロセッシングによる高分子の機能化
審 査 委 員	(主査) 教 授 北 尾 敏 男 教 授 前 川 善 一 郎 教 授 木 村 良 晴

論 文 内 容 の 要 旨

学位申請論文は、序章および研究の総括をも含めて、7章からなっている。

序章では、reactive processing に関する既往の研究を調査し、その長所を浮彫りにするとともに、機能化を目的とした高分子の化学的改質への応用の可能性について検討している。

第1章では copoly (vinylacetate-ran-vinylchloride) (PVAc-VC) を供試し、側鎖エステル基のアルコールシスによる改質から研究を始めている。二軸押出機の代わりにトルクレオメーターを使用し、反応温度、反応時間、触媒量などについて最適条件を決定している。アルコールとして1-octanol を用い、ナトリウムメトキサイド (Na-OMe) を触媒とした場合に、最大反応率74%が得られることを見いだしている。

第2章では、二軸押出機内で PVAc-VC のアルコールシスを行なった結果を述べている。前章とほぼ同様になるように反応条件を設定するとともに、吐出口にフィルム成形用ダイを取付け、反応生成物をフィルムとして得ている。VAc の反応率と押し出し条件との関係を明らかにするとともに、得られたフィルムの性質についても詳細に検討している。

引き続き第3章では、主鎖の化学修飾による機能化を取上げている。すなわち、ビスフェノールAポリカーボネイト (PC) の耐光性を向上させることを目的として、分子鎖端にベンゾフェノンの導入を試みている。

ここでも、トルクレオメーターを用いた実験により、反応条件と反応率との関係を明らかにしている。PC 鎖1本当たり1分子の2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゾフェノン (HHEBP) を加え反応を行った。

HHEBP の反応率は、0.8以上に達し、期待通り PC の耐光性が大幅に向上し、ウエザオメーターによる促進試験によってもまったく黄変が認められなかったとしている。

この結果を参考にして、第4章では、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン (DHBP) による PC のアルコールシスを二軸押出機内で行っている。反応率はスクリュエ回転速度、反応時間(押出機内滞留時間)により極めて顕著に変化し、押出機内での混練が、PC 中への DHBP の分散を支配するとともに、反応の律速段階となると結論している。

第5章は、汚染性の改善を目的として、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) へのアミノリシスによる α, ω -ジアミノポリジメチルシロキサン (PDMS) の導入を行っている。反応は二軸押出機内で行われている。PDMS に対して僅か 2×10^{-3} eq. の FeCl_3 を加えた系でも、交換反応はほぼ定量的に進むことを明らかにした。さらに特筆すべきは、反応系の雰囲気を二酸化炭素で置き換えることにより無触媒系でも、反応率はほぼ100%に達することを見いだした。

以上を総括して、主鎖または側鎖にエステル結合あるいはカードネイト結合を有する直鎖高分子は、リアクティブプロセッシングの手法により、新たに種々の機能を持つ化合物の導入が可能であることが判明したと結論している。

これらの研究成果は、既に下記の学術誌に掲載されている。

- i. 喜多泰夫、牧村洋一郎、田中千秋：リアクティブプロセッシング [I] エステル交換反応による塩化ビニル/ビニルアルコール共重合体の合成とその物性、科学と工業、67、375-382 (1993)
- ii. Y. Makimura, E. Yoshida, and T. Kitao; Modification of Polycarbonate Terminals with Benzophenone Derivatives via Transesterification, Polymer Journal, 29, 128-133 (1997)
- iii. 牧村洋一郎、吉田絵里、北尾敏男：二軸押出機内におけるポリカーボネートとベンゾフェノン誘導体とのアルコールシス、高分子論文集、54、79-86 (1997)
- iv. 牧村洋一郎、吉田絵里、北尾敏男：二軸押出機を用いたポリジメチルシロキサンとのポリメチルタクリレートとの溶融グラフト反応、成形加工、9、299-305 (1997)

論文審査の結果の要旨

学位申請論文に記されている研究成果は、高分子工学的視点にたつものである。従来は二段階あるいはそれ以上の工程により、高分子反応と成形とを別個に行ってきたのを、二軸押出機という単一の装置に反応機と成形機との役割を果たさせることにより、効率よく所期の分子構造を有する高分子の成形物を得ることが可能になったことは、特筆に値する。

さらに、学位申請論文に述べられている一連の研究では、汎用高分子を対象としており、機能を付与することにより付加価値を高めている。

第1章および第2章で用いた copoly (vinylacetate-ran-vinylchloride) は、本来パイプやシート用の成形材料として用いられてきた。申請者の研究は vinylacetate 成分をアルコールシスにより vinylalcohol に変換することにより、より高いガスバリアー性を備えたフィルム材料に変えている。第3章および第4章では、polycarbonate の数少ない短所の一つとなっている、紫外・可視光による劣化の防止に挑戦し、benzophenone 系の安定剤を polycarbonate と化学結合させ、耐光性に優れた光学材料の調製に所期の成果を挙げている。

第5章では、高分子間のアミノリシスによる機能化を研究している。poly (dimethyl-siloxane) のように凝集エネルギー密度の小さい高分子を、poly (methyl methacrylate) にグラフトすることにより、優れた耐汚染性を付与し、屋外構造物にまで用途を拡大し得る可能性を与えた。

以上本論文に述べられている研究は、極めて簡単な手法による高分子の改質可能性を示しており、今後他の高分子にも利用されることが期待される。