

# 学位論文の要旨

氏名	勝山 和樹
学位論文題目	高分子化合物および防汚塗料の長寿命化のための添加剤の開発

本論文は、樹脂あるいは塗料の劣化防止及び長寿命化に及ぼす各種の安定剤及び添加剤の開発に関する研究をまとめたものであり、全5章から構成されている。それぞれの章について、その要約を簡単に記載する。

第1章は、ポリオレフィンあるいは塩化ビニル樹脂の酸化防止剤および漁網防汚剤・船底塗料の長寿命化に関する現在までの研究を総括した。ここでは、上記樹脂の劣化がどのように進行するかを解説し、その中で空気中の酸化防止がもっとも重要であることを示した。また、漁網防汚剤・船底用塗料では、従来使用されていた有機スズ化合物が海洋環境汚染の原因になることから、漁網・船底への付着防止を行ないながら、海洋汚染を抑制できる塗料添加剤の防止機構および防止剤の構造と機能の関係について、過去の研究をまとめ、これに著者が大学院に入学前の研究結果についてまとめ、これらから本研究の目的およびその有用性について記載した。

第2章は、ポリプロピレンあるいはポリエチレン樹脂の熱的劣化に及ぼす酸化防止剤の効果をより一層高めるため、従来の酸化防止剤に微量のビタミンE類似化合物の添加を行なったものである。すなわち、ポリプロピレン(PP)あるいはポリエチレン(PE)のようなポリオレフィンの酸化防止効果を向上させる目的で、ビタミンE骨格をもつ2種類の化合物、S-13およびS-19を合成した。これをPPに対して0.005wt%添加して、酸化防止効果をメルトインデックス(MI)およびイエローインデックス(YI)を用いて評価した。その結果、これらの酸化防止剤は単独でも効果があるが、既存のフェノール系およびリン系防止剤と組み合わせることで相乗的な効果が得られることが分かった。また、この酸化防止剤はPEに対しても効果があった。

過去の酸化防止作用についての知見等から、今回合成した酸化防止剤のラジカルとの反応速度が非常に大きいため、PPあるいはPE内で生成した炭化水素ラジカルあるいはそのパーオキシラジカルと優先的に反応し、その後リン系あるいはフェノール系酸化防止剤により再生されることが、この相乗効果の原因であると考えられることを実験的に検討した。

第3章では、ポリオレフィン類とは、劣化機構の大きくことなる塩化ビニル樹脂の加工時における分解・劣化を抑制し、また塩化ビニル樹脂の透明性を大幅に改善する添加剤として各種サリチルホスファイト化合物類を合成し、その耐熱性及び透明性に及ぼす影響を調べた。

塩化ビニル樹脂は、分解温度に近い温度で加工する樹脂であり、加工中に脱塩酸反応により樹脂中に共役二重結合が生成する。この共役二重結合により、樹脂は微黄色から赤色、最終的には炭化し黒変する。加工中のこのような劣化は、製品の美観を損ない商品としての価値を減ずるものであり、また使用時にも分解が進行する。このような、美観の喪失は、樹脂本来の機械的強度とは異なる製品の寿命であり、この改善は塩化ビニル樹脂の長寿命に非常に有用であり、本技術は直ちに実用化に供されている。

第4章は、船底用塗料の防染剤の化学構造とその機能について検討した。近年開発された自己研磨タイプの防汚剤としてメタクリル酸エステルとメタクリル酸のトリブチルスズエステルを共重合させた樹脂を合成したものが使用されていたが、前述したようにスズ化合物の使用が禁止されたため、これに代わる新たな防汚剤としてトリフェニルボラン化合物を合成し、海洋性の付着生物であるフジツボ、イガイの蓄積が抑制されることを見出した。また、このトリフェニルボラン化合物をアクリル樹脂にペンダントすることにより、トリブチルスズ化合物のような自己研磨性を有するポリマーの合成にも成功した。

第5章は、総括であり、樹脂に微量の添加物を加えることにより、その酸化防止機能あるいは漁網防汚剤・船底塗料用の新規防汚剤を開発し、海棲生物からの防汚機能を向上させられることを示し、新たな有機化合物の利用分野についての研究の方向性を示している。

ここで示したクロマンあるいはキサントン化合物の薬品への応用についても解説した。すなわち、ガンあるいは脳梗塞が活性酸素やフリーラジカルに起因していることが指摘されている。ここで開発した化合物の新たな応用が期待される。

## 論文審査の要旨

報告番号	理工研 第215号	氏名	勝山 和樹
審査委員	主査	高橋 武重	
	副査	幡手 泰雄	甲斐 敬美
<p>学位論文題目 高分子化合物および防汚塗料の長寿命化のための添加剤の開発 (Development of Additives for Long Life of Polymers and Antifouling Paints)</p> <p>審査要旨</p> <p>本論文は、樹脂あるいは塗料の劣化防止及び長寿命化に及ぼす各種の安定剤及び添加剤の開発に関する研究をまとめたものであり、全5章から構成されている。</p> <p>第1章は、ポリオレフィンあるいは塩化ビニル樹脂の酸化防止剤および漁網防汚剤・船底塗料の長寿命化に関する現在までの研究を総括した。ここでは、上記樹脂の劣化がどのように進行するかを解説し、その中で空気中の酸化防止がもっとも重要であることを示した。</p> <p>第2章及び第3章は、ポリプロピレン(PP)あるいはポリエチレン(PE)樹脂の熱的劣化に及ぼす酸化防止剤の効果をより一層高めるため、従来の酸化防止剤に微量のビタミンE類似化合物の添加を行なったものである。すなわち、ポリオレフィンの酸化防止効果を向上させる目的で、ビタミンE骨格をもつ2種類の化合物を合成し、その酸化防止効果を調べたところ、この酸化防止剤は単独でも効果があるが、既存のフェノール系およびリン系防止剤と組み合わせることで相乗的な効果が得られることを示した。第3章では、過去の酸化防止作用についての知見等から、PPあるいはPE内で生成した炭化水素ラジカルあるいはそのパーオキシラジカルとこの防止剤が優先的に反応し、その後リン系あるいはフェノール系酸化防止剤により再生されることが、この相乗効果の原因であると考えられることを実験的に検討した。</p> <p>第4章では、ポリオレフィン類とは、劣化機構の大きくことなる塩化ビニル樹脂の加工時における分解・劣化を抑制し、また塩化ビニル樹脂の透明性を大幅に改善する添加剤として各種サリチルホスファイト化合物類を合成し、その耐熱性及び透明性に及ぼす影響を調べた。塩化ビニル樹脂は、分解温度に近い温度で加工する樹脂であり、加工中に脱塩酸反応により樹脂中に共役二重結合が生成する。この共役二重結合により、樹脂は微黄色から赤色、最終的には炭化し黒変する。加工中のこのような劣化は、製品の美観を損ない商品としての価値を減ずるものであり、また使用時にも分解が進行する。このような、美観の喪失は、樹脂本来の機械的強度とは異なる製品の寿命であり、この改善は塩化ビニル樹脂の長寿命に非常に有用であり、本技術は直ちに実用化に供されている。</p> <p>第5章では、船底用塗料の防汚剤の化学構造とその機能について検討した。近年開発された自己研磨タイプの防汚剤としてメタクリル酸エステルとメタクリル酸のトリブチルスズエステルを共重合させた樹脂を合成したものが使用されていた。そこで、新たな防汚剤としてトリフェニルボラン化合物を合成し、海洋性の付着生物の蓄積が抑制されることを見出した。また、このトリフェニルボラン化合物をアクリル樹脂にペンダントすることにより、トリブチルスズ化合物のような自己研磨性を有するポリマーの合成にも成功した。</p> <p>第6章は、総括であり、樹脂に微量の添加物を加えることにより、その酸化防止機能あるいは漁網防汚剤・船底塗料用の新規防汚剤を開発し、海棲生物からの防汚機能を向上させられることを示し、新たな有機化合物の利用分野についての研究の方向性を示している。</p> <p>ここで示したクロマンあるいはキサントゲン化合物の薬品への応用についても解説した。すなわち、ガンあるいは脳梗塞が活性酸素やフリーラジカルに起因していることが指摘されている。ここで開発した化合物の新たな応用が期待される。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と判定する。</p>			

## 最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第215号	氏名	勝山 和樹
審査委員	主査	高橋 武重	
	副査	幡手 泰雄	甲斐 敬美
<p>最終試験は、平成18年2月3日午後2時から1時間にわたり行われた。著者より40分間の論文の概要説明があった。概要説明は、本論文の中核をなす第2章から第5章を主にし、これに第1章を付け加えて発表した。この概要説明の後、副査及び出席者との質疑応答が行われた。</p> <p>著者が開発したビタミンE類似構造をもつ酸化防止剤の実用例について質問があった。これに対して、著者の勤務する企業では、従来の酸化防止剤にこれらを微量添加した製剤を販売しているとのことが報告された。</p> <p>既存の防止剤に対して、微量に添加した新規酸化防止剤がどのように作用して酸化を防止するのかについて質問があった。特に、既存の酸化防止剤と新規防止剤は単に混合しているだけであるか、あるいは新たな錯化合物が作られているかについて聞かれた。それに対して、新規化合物は単に混合しているだけで、この物質の酸化作用が大きいため、優先的に酸化される。そして、酸化された状態が既存の酸化防止剤によって還元される機構であることを実験的、計算化学的に説明した。</p> <p>船底塗料の防汚機能のメカニズムと今回合成した防汚剤が強い作用を有するかについて質問があった。船底塗料の防汚の考え方について、いくつかの例を示し、今回考えた自己研磨型防汚剤の特長を示し、これが他の防汚機構よりも少量でなおかつ、船底表面の滑らかさを失わない理由を説明した。</p> <p>魚網の防汚について、高分子材料と防汚剤とのマッチングについての質問があった。高分子材料は防汚剤を魚網に固定する作用があり、防汚剤は高分子材料に溶解するものでなければならぬことを説明した。また、今回の開発では防汚作用をもつ官能基を維持したまま、有機溶剤に溶解する化合物に変換するための基本的な考え方が示された。</p> <p>結論のところ、今回開発された自己研磨型防汚剤の医薬品への応用の可能性について質問があった。今回開発した材料は、海水(pH=8.4付近)によく溶解するが、酸性溶液内では溶解しない。そこで、腸に選択的な効かせたい薬品があるとき、この材料に包含して経口させれば、強酸性の胃で溶解することなく、弱アルカリ性の腸ではじめて溶解すると考えられることが説明された。また、酸化防止剤は皮膚中のメラニン色素と反応させることにより、日焼けした肌を元に戻すことが期待されることが報告された。</p> <p>これらの丁寧でしかも深い知識がわかる説明あるいは実際に化合物を合成し、それらを実用まで仕上げた実績からくる説明により、質問者の納得が得られた。</p> <p>よって、著者は本論文の周辺に対しても十分な知識と教養を持ち合わせていると判断し、最終試験を合格とした。</p>			