

【142】

| | |
|---------|---------------------|
| 氏名 | 二見成 ふたみ しげる |
| 学位の種類 | 工学博士 |
| 学位記番号 | 工博第46号 |
| 学位授与の日付 | 昭和37年6月19日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第1項該当 |
| 研究科・専攻 | 工学研究科繊維化学専攻 |
| 学位論文題目 | 放射線化学反応の基礎的過程に関する研究 |

(主査)
論文調査委員 教授 岡村 誠三 教授 櫻田 一郎 教授 堀尾 正雄

論文内容の要旨

この論文は、高エネルギー放射線による化学反応の基礎的過程として励起エネルギー移動、遊離ラジカルの生成およびイオン反応の可能性について主として有機化合物の分解ならびにビニル化合物の重合に例をとって実験的に研究したもので、6章よりなっている。

第1章は緒論で従来の研究結果における光化学と放射線化学の主な相異点が後者のイオン化に基づくことを説明し、放射線気相反応におけるイオン収率と光化学反応の量子収率との差についても考察し、従来の考え方が一般的な機構としては不十分であることを述べて、励起エネルギー移動などを考慮して行なう本研究の必要なことを強調している。

第2章では実験を行なうに当って必要な放射線エネルギー（線量率）の測定法について従来の方法を検討し、硫酸鉄水溶液を用いる化学的線量率測定法の詳細な条件を決定している。ここで採用した条件での測定可能限界は約 4×10^4 rep. であった。

第3章は放射線によるラジカル生成と重合反応について研究したもので4節よりなっている。すなわち第1節では有機液体の G_R -値（100電子ボルトの吸収エネルギー当りの遊離ラジカル生成量）測定に対するラジカル捕促剤の応用についてその必要条件と限界について考察している。第2節は重合法によるビニル化合物の G_R -値測定について行なった研究であって照射強度および照射温度の均一性について特に留意してメタクリル酸メチルの G_R -値として2.7ないし2.9が最も妥当な値であることを推定している。第3節では有機液体とビニル化合物の共存における G_R -値を吟味する目的で行なった放射線溶液重合理論に関する考察結果を述べている。すなわち溶剤およびモノマーの各々に吸収されたエネルギーが各々の励起状態で相互に移動し得るものと仮定して13種の溶剤中でのスチレンの溶液重合結果から各溶剤分子とスチレン分子間のエネルギー移動に関する定数が求められた。

次に第4節では放射線増感反応としてベンゼンおよび酢酸メチルの放射線分解に対する四臭化炭素の増感作用ならびにメタクリル酸メチルの放射線重合に対する四臭化炭素の増感作用が検討されている。いず

れにおいても被検液体から増感剤分子へのエネルギー移動を考慮する必要があり、酢酸メチルの場合にはベンゼンに比べてエネルギー移動の割合が非常に大きいことがわかった。後者の重合反応に対する増感作用が重合過程にのみ起因するものでなくラジカル生成過程以前のエネルギー移動機構による増感作用であることが推定された。

第4章は各種の有機過酸化物の放射線分解について行なった実験結果をとりまとめたもので3節より成っている。まず第1節では各種の溶剤中における過酸化ベンゾイルの放射線分解速度が過酸化ベンゾイル濃度の1次に比例し、かつ分解速度が溶剤の放射線分解における G_R -値よりもむしろ熱分解の容易さに関係することを認めた。この際励起溶剤分子から過酸化物分子へエネルギーが移動することを考慮して定量的な説明ができることを知った。次に第2節では同様の実験を過酸化ラウロイルの放射線分解について試み前節とほぼ同様の結論を得た。しかしながらエネルギー移動の割合は過酸化ベンゾイルの場合ほど顕著ではなく芳香族と脂肪族とのエネルギー移動に関する明瞭な差を現わしている。第3節では同様の実験をトピチルヒドロパーオキシドの放射線分解について試み、やはりエネルギー移動を考慮することによって実験結果を満足に説明し得ることを示している。

第5章では放射線によるイオン生成と重合反応について研究した結果を述べたもので本論文の主要部分をなすものである。著者は前章までに放射線によるラジカル生成反応について従来考慮されていなかったエネルギー移動機構を考慮に入れることによって2成分系の実験結果を満足に説明し得ることを示し得た。

そこで本章ではラジカル過程のみで満足に説明のつかない実験結果に対して放射線初期過程として生成するイオンが反応にあずかり得ることを考慮して新しい事実の認められたことを述べている。著者は放射線照射で生成するイオンの寿命を長くする目的で適当な溶剤を用い低温で照射することによって電子の安定化をはかる方法を吟味している。まず第1節ではスチレンの塩化メチレン溶液重合を -78°C の低温でおこない、重合動力学的には重合速度が線量率の1乗に比例し、重合度が線量率に無関係であり、また添加剤の影響としてはラジカル捕促剤の添加に影響されずまたカチオン重合を加速する溶剤の添加で加速されるなどの事実から、この重合がラジカル重合でなくイオン重合、この場合にはカチオン重合で進行していることを知った。第2節ではさらにこの事実を確かめるために行なった低温放射線共重合の実験結果が述べられている。実験はスチレン-メタクリル酸メチル系とスチレン-p-メトキシスチレン系とについて行なわれたがいずれにおいても明瞭にカチオン重合機構で重合していることが共重合物の組成分析から明瞭に認められた。この二つの節で著者が認めたイオン重合機構の実験結果はその後のこの方面の研究報告に常に引用されている。さらに第3節では前2節で溶剤として使用した塩化メチレン自体の放射線分解について研究し塩化水素の生成を確認したが、種々の添加剤の影響に関する実験から塩化水素生成と無関係な重合開始機構の可能性もあることを認めている。

第6章は以上の総括したものである。

論文審査の結果の要旨

放射線照射によっておこる化学反応はイオン化、励起および遊離ラジカル生成などの基礎過程を経て進行するものと考えられて来たがその各々に関する基礎的知識はまだ充分ではない。著者は有機化合物の2成分系での放射線分解反応やビニル化合物の溶液系での放射線重合反応を成分組成との吟味において定量

的に研究して従来の簡単なラジカル反応機構で説明し得ない実験結果を励起エネルギー移動とイオン重合機構で説明することを試みている。

すなわちまず捕促剤法による有機液体の G_R -値測定，四臭化炭素による増感放射線分解ならびに有機過酸化物の放射線分解において溶剤分子との間のエネルギー移動の方向および移動定数の推定を行ない，エネルギー吸収などに関する従来の考え方をさらに進展させることができた。

さらにスチレンの低温放射線重合を塩化メチレン溶液系で行なう場合にカチオン重合機構がおこっていることを見出しこのことをスチレンを1成分とする共重合系においても確認して，放射線イオン重合という新しい方面の開拓に役立たせることができた。その後低温放射線重合からさらに固相放射線重合へと研究は進展しつつあるが，最近の放射線重合の研究報告にあっても著者の実験結果はしばしば重要文献として引用されており，当時新しい事実として注目されたものである。これらの研究はいづれも学術上，実際上寄与するところが少なくなく，工学博士の学位論文として価値あるものと認める。