

氏 名	北 村 清 きた むら きよし
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 161 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 11 月 24 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	Studies on the Telomerization of Ethylene with Carbon Tetrachloride (エチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションに関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 杉 治 郎 教 授 田 中 正 三 教 授 後 藤 良 造

論 文 内 容 の 要 旨

溶媒が重合の連鎖移動にあずかるオレフィンの短鎖の重合をテロメリゼーションという。これに関する研究は、C. Walling らの先駆的な研究以来数多くの発表があるが、まだ多くの未知な点が残されている。

申請者の研究は、テロメリゼーションのうちでも簡単なエチレンと四塩化炭素との反応に関するものである。この反応は著明な反応例ではあるが、速度論的な詳しい研究はほとんど行なわれていなかった。

申請者は鎖長の異なる種々のフリーラジカルの付加および連鎖移動における反応性および高圧下の反応系の相状態を中心として研究を行なっている。

主論文第1部は、アゾビスイソプロチロニトリル (AIBN) を開始剤とする四塩化炭素のテロメリゼーションの反応速度論に関するものである。第1部の研究を行なうには、反応系の気液平衡に関する物理化学的な研究が必要であるが、これに関する研究は主論文第2部に報告されている。この研究結果によって、この反応を速度論的に取り扱うのに最も適した実験方法を定めた。すなわち、圧力を一定に保ち反応温度の制御を容易にし、均一系で反応させるには蛇管型の反応容器を用い、流通法によるのがよいと結論して、それに基づいて高圧蛇管型流通反応装置を設計製作して、反応速度の吟味を行なっている。そしてエチレンの重合率および生成物の重合度分布にたいする反応温度、反応時間の影響を調べ、従来のオートクレーブによる実験における相状態の複雑さを除いた定量的結果を得て反応機構と結び合わせて重合速度の実験式および生成物組成の検討を行なっている。

速度式は $-d[\text{C}_2\text{H}_4]/dt = k'[\text{C}_2\text{H}_4][\text{AIBN}]^{1/2}$

に従い、エチレンの反応率 x は

$$-\ln(1-x) = k''[\text{AIBN}]^{1/2}[1 - \exp(-k_{it}/2)]$$

でえられる。実験結果はこれとよく一致し、 k' および k'' より求められる生長の速度定数 k_p は鎖長 n によって異なる k_{pn} の平均値である。

生成物の重合度分布より n 量体の連鎖移動定数 C_n が求められ、これが実験事実をよく説明することを確かめている。

主論文第2部は、エチレンと四塩化炭素との反応系の反応条件付近における相平衡に関する物理化学的研究である。

エチレンに圧力を加えると容易に四塩化炭素に溶解吸収され、溶液の体積は増大し、もとの四塩化炭素の体積の数倍にも達する。エチレンの圧力と溶液中のそのモル分率とはかなり広範囲に比例し、体積増加は溶解量に比例する。しかし、エチレンの濃度がある値以上になると任意の割合で混合溶解して均一溶液になることを明らかにしている。また、生成物のテトラクロロアルカン $Cl(CH_2CH_2)_nCl_3$ へのエチレンの溶解についても同様に吟味し、 n がまずと溶解し難くなり、平衡圧力は高くなることを見出している。

このように反応に伴ってエチレンが消費されると反応系の体積は大きく変化するが、反応速度を扱うにはこの点の考慮が必要であり、この吟味を行っている。

参考論文8編は、いずれも圧力による蛋白質の変性ならびに酵素の不活性化に関して速度に重点をおいた物理化学的研究である。

論文審査の結果の要旨

重合反応の速度論的研究において、溶媒が反応に関与するテロメリゼーションにおいては、重合に伴う連鎖移動が重要な問題である。

申請者は、エチレンと四塩化炭素の短鎖の重合反応におけるこの問題を中心にして、あわせて反応系の物理化学的な研究を行なって本反応の解明を行なった。

主論文第1部の速度論的な研究は、従来のオートクレーブを用いた場合の反応系の相状態の複雑さを除くために、均一系で反応を進行させるように第2部に述べられている結果にもとづいて独自に工夫された反応装置を用いて行なわれている。そのためには圧力を一定に保ち、反応熱を制御することが必要であり、このために、申請者は蛇管型高压反応器を用いる流通法によっているのは適切な考慮である。

このような均一溶液相におけるエチレンの重合反応率および重合度分布に対する反応温度および反応時間の影響を調べて、はじめて反応機構と結びついた定量的な重合速度式、および生成物組成に関する知見を得ている。実験的に求められた速度定数、活性化エネルギーなどの知識に基づいて、鎖長によって異なる生長ラジカルの連鎖移動定数を決定し、重合度分布の実験値とよく一致することを確認している。

主論文第2部は、エチレンと四塩化炭素よりなる系の気液相平衡に関する物理化学的研究である。組成による平衡圧の変化、温度の平衡圧との関係、組成、圧力、温度、密度の関係が測定され、圧力-容積-温度の関係、部分分子容、熱膨脹係数、溶解熱などの化学熱力学的な知見を得ている。そしてエチレンと四塩化炭素との溶解現象の特異な性状を明らかにしている。

これらの知見をもとにして従来のオートクレーブによる実験を論議し、反応の進行に伴う系の体積の減少を吟味し、さらに本反応の爆発に関して基礎的な考察がなされている。

参考論文は圧力による蛋白質の変性、酵素の失活に関する興味ある物理化学的研究8編よりなっている。

要するに主論文，参考論文ともにそれぞれの分野の物理化学的研究としてすぐれたものであって，その分野の学術の進歩に寄与するところが少なくない。

よって，申請者北村清の論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。