

氏名	町末男 まちすえお
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第177号
学位授与の日付	昭和42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	エチレンの放射線重合反応に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 福井謙一 教授 岡村誠三 教授 新宮春男

論文内容の要旨

本論文は、エチレンの放射線重合反応に関する研究と題し、反応論にかんする部分と、構造および物性論にかんする部分との2編からなり、12の章にわけられている。

第1編は、放射線によるエチレンの重合反応について研究したものである。まず、第1章では、30°Cの温度において、70~400kg/cm²の加圧下における重合反応について研究し、重合の速度とポリマーの数平均重合度とが反応条件にいかんにかんして依存するかを明らかにしている。すなわち、重合の初期においては、ポリマーの収量は反応時間の2乗に比例し、重合度は反応時間に比例し、さらに重合速度は線量率の0.9次に、またエチレン濃度とそのフガシティーの2乗との積に比例すること、および重合度は線量率に無関係で、エチレンのフガシティーの2乗に比例することをみいだしている。これら一連の事実にもとづき、エチレンの濃度に比例する開始反応、エチレンの励起二量体の生成反応と生長鎖に対するその付加反応を考え、さらに連鎖移動および停止反応は無視される程度に小さいとすれば全実験事実を定量的に説明すると述べている。

第2章では、重合の素反応速度に及ぼす反応温度の影響を30~200°Cの温度範囲にわたって研究した結果について述べている。すなわち、一定時間におけるポリマー収量は、30~58°Cの範囲では反応温度が高いほど減少し、58~86°Cではほとんど一定で、86°C以上になると温度とともに増加するが、これにたいして、重合度は、温度が上昇するにつれて減少するという事実を明らかにしている。30°Cの場合には、重合速度および重合度は反応時間に比例して増加するが、それらの反応時間依存次数は反応温度が高くなるにつれて小さくなり、100°C以上では両者とも反応時間に無関係となる。著者はこれらの結果を速度論的に考察し、以上の特徴的变化は反応温度の上昇に伴う停止反応の増加にもとづくものであると結論している。また、100°C以上の温度における重合速度および分子量の線量率依存次数は、それぞれ0.8~0.7および-0.1~-0.2であることを認め、この事実に基づいて停止反応は主として活性生長鎖に関する1次反応によるものと結論している。

第3章においては、 30°C の重合では連鎖移動反応が起こっていない事実を利用し、開始反応の速度について得た知見を述べている。すなわち、重合体鎖数が反応時間に比例する事実は、開始反応が一定の速度で継続して起こっていることを示すとしている。開始反応の速度は、エチレンの濃度および線量率の0.9乗に比例し、 $30\sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲では温度によらず一定、すなわち開始反応の活性化エネルギーは零であることを確かめている。

第4章では、開始反応の本性の究明に関連して、微量生成する副生成物を検索し、微量のアセチレンと水素とが生成することをみだしてその量的関係を調べている。すなわち、アセチレンと水素の生成量は反応時間に比例し、アセチレンと水素のモル比は反応条件によらずほぼ2に等しいこと、両者の生成速度はエチレン濃度および線量率にそれぞれ比例し、みかけの活性化エネルギーはほぼ零であることを認めている。また、生成するアセチレンのモル数と生成重合体のモル数との比が、ほぼ1に等しいことから、エチレンの放射線分解過程に含まれる水素、アセチレンおよびエチル基の生成機構およびそれらの素反応速度の関係について論じるとともに、このような機構で生成したエチル基が生長反応の開始に与かるものと推論している。

第5章では、第1章の速度論的研究の結果にヒントを得て、二段照射方式による重合法を用いて研究を行なった結果を述べている。まず 30°C のような低温で高線量率（たとえば 2.5×10^4 rad/hr）で照射を行なったのち、照射を全く行なわない場合には重合は起こらないが、きわめて低線量率の放射線（たとえば300 rad/hr）を照射することによって、単に300 rad/hrを照射したときの重合の速度に比しはるかに大きい速度で重合が進行するという事実をみだしている。後段照射においては、重合体鎖数が増加しないこと、および後段の重合速度が前段の照射線量に比例することから、後段の重合反応においては、前段で生成した長寿命の生長鎖ラジカルに対するモノマーの付加のみが起こっているとしている。さらに、前段の重合を 100°C 以上の温度で行なった場合には、 30°C の温度においても後段重合が全く起こらないことから、高温では停止反応が起こるため長寿命ラジカルが存在できないと述べている。

さらに第6章では、この二段照射重合法を用いて、生長反応の速度論的研究を行なっている。後段重合では開始、連鎖移動、および停止反応が起こらず生長反応のみが起こることを利用し、 $51\sim 400\text{kg/cm}^2$ 、 $30\sim 92^{\circ}\text{C}$ の範囲で実験し、生長反応の速度はエチレンのフガシティーの2乗に比例し、見掛けの活性化エネルギーは -9kcal/mole 、線量率依存次数は0.3であることを認めている。以上の結果および全く照射を行なわない場合には生長が起こらない事実にもとづいて、生長反応の機構について示唆に富む仮説を提出している。すなわち生長反応は、励起エチレン分子と基底エチレン分子とからなる一種の励起二量体と生長ラジカルとの反応であり、その活性化エネルギーが負となるのはこの励起二量体生成反応が発熱であることおよびその値が付加反応の活性化エネルギーより大きいことによるとして説明している。

第7章は短分岐生成反応の機構を研究した結果を述べたものである。分岐度は反応圧力が増加すると減少し、反応温度が上昇すると増加すること、および分岐度は線量率に無関係であること、重合体1分子中に存在する分岐の数は重合度に比例すること、および分岐生成反応の速度定数は圧力とともに増大することなどの事実を認めている。この結果にもとづいて、分岐生成反応の活性化体積を -26.4cc/mole と求め、 n -ヘキサンとシクロヘキサンの分子容の差 -22.7cc/mole と比較し、分子内6員環水素移動機構を

支持する結果を得たとしている。

第8章では、この重合反応に及ぼす溶媒の影響を詳細に検討し、メタノール、エーテルおよび酢酸エチルなどラジカル生成のG値の大きい溶媒を用いた場合の重合速度が大きく、n-ヘキサン、シクロヘキサンおよびトルエンなどラジカル生成のG値の小さい溶媒を用いると重合速度が小さいことを明らかにしている。さらに、いずれの溶媒を用いた場合にも生成ポリマーの重合度は無溶媒の場合より小さい。これらの結果を速度論的に解析し、開始ラジカルは溶媒およびモノマーから生成し、その生成速度はラジカル生成のG値と関係があると述べている。

第2編においては、エチレンの放射線重合によって生成したポリマーの構造および物性にかんする特徴、および反応条件とポリマーの構造および物性との関係について研究した結果を記述している。第1章では、放射線重合によるポリエチレンの構造を赤外線スペクトルおよびX線回折法によって調べている。このポリエチレンはビニリデン型二重結合を含み、トランスビニレンおよび末端ビニル型二重結合をほとんど含まないこと、ならびに若干のメチル基が存在することを明らかにし、さらにX線回折干渉図による研究から、重合体が結晶構造をとっていることを明らかにしている。

第2章ではポリエチレンの構造および物性に及ぼす重合条件の影響を調べている。すなわち、重合体中に含まれるメチル基およびビニリデン型二重結合の濃度は、反応温度の上昇とともに増加する。固体重合体の結晶化度、密度および融点は、反応圧力および線量率の影響を受けないが、反応温度が上昇するとこれらはいずれも低下するという特徴を認めている。

第3章では、ポリエチレンの構造と基礎的な物性との関係を調べている。重合体の結晶化度は重合体に含まれる短分岐の濃度が増すと減少し、両者の間には負勾配の直線関係が成り立つこと、分岐度が等しい場合の結晶化度は重合度が増すほど減少すること、および重合体の密度は結晶化度が増すと増加することなどの関係を定量的に求めている。

第4章では、ポリエチレンの実用的性質の一部を調べ、本反応によってメルトインデックスが0.03~120の範囲にわたる各種のポリマーが得られること、分子量とメルトインデックスとのあいだには定量的な関係があること、および反応条件により平均粒径200~500 μ の微粉末状ポリエチレンが得られることなどを明らかにし、また降伏点応力、破断点応力、破断点伸び率などの諸数値を測定している。

論文審査の結果の要旨

ポリオレフィン製造工業への放射線エネルギーの利用は、石油化学工業、高分子化学工業および原子力利用工業の三者を結合させるものであって、将来の化学工業のあり方に関連して重要な意義をもつ。本論文は、エチレンの放射線重合について、このような観点からする総合的な知見をはじめて与えるものとして注目される。

この研究において、著者は一貫して反応機構を物理化学的に究明し、さらに得られた結論を実際面に応用するという工学的立場をとっている。すなわち、著者は、エチレンの放射線重合反応を速度論的に研究し、構成素反応の本性およびその速度を明らかにしているのであるが、重合反応に伴うモノマー分解反応の生成物の定量的研究結果にもとづいて開始反応の機構を提出して反応速度を増加させる研究の基礎と

し、また、速度論的研究結果にもとづいて長寿命の活性生長鎖ラジカルが存在すること、および条件により移動ならびに停止反応がほとんど起こらないことを結論し、その結論を基礎としてあらたに二段照射重合法を案出して各素反応を定量的に解析してその本性にかんする興味ある知見を得るとともに、放射線をきわめて有効に利用し得る実用的な製造方法を確立している。さらに、エチレンの放射線重合によって得られたポリエチレンの構造と物性について研究し、物性諸数値と反応条件との関係および分子構造と物性との関係および物性相互間の関係などについて詳細に調べるとともに、メチル基数と反応条件との関係から分岐生成反応を定量的に取りあつかってその機構を提出するなどの新知見を得ているほか、従来法によって製造されたポリエチレンと本法によるものとを比較してその物性上の特徴をも明確にしている。

以上述べたように、この論文は、放射線の化学反応への応用の一つとしてのエチレンの放射線重合反応を研究の対象とし、その重合反応を構成する各素反応の性質を、反応速度論を巧妙に駆使して解明し、精しい実験を行なって理論的帰結を実証的に確め、学術上貴重な新事実を明らかにするとともに、放射線エネルギー利用の効率を向上させる新方式を開発している。これらの内容は、単に反応機構を解明するという学術的な意義を有するのみでなく、放射線によるポリエチレン製造の合理的な方法を確立するための実際的な基礎資料を提供したものであって、学術上ならびに工業上寄与するところが大きいと考えられる。

よって本論文は、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。