

氏 名	林 香 苗 はやし か なえ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論工博第551号
学位授与の日付	昭和47年9月25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 Cationic Polymerization by Radiation Using Electrical Conductivity Measurement (電気伝導度測定による放射線カチオン重合の研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 岡村 誠三 教授 西島 安則 教授 東村 敏延

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は電気伝導度を測定することによってイオン化放射線によるカチオン重合について研究したもので4編8章よりなっている。

第1編は序論でありとくに従来放射線カチオン重合がフリーイオンによるものと想像されながらその確証の実験が少い現状を述べて、放射線照射有機液相系の電気伝導度測定がこの際必要である理由について詳しく論述している。

第2編では放射線による有機フリーイオン生成の初期過程を扱っている。一般に放射線照射によって分子はイオン化され電子と親イオンの対が生成する、このイオン対の一部は再結合をまねがれて媒体中に拡散して比較的長寿命のイオンを生じるがこれをここではフリーイオンと呼ぶ。

まず第1章ではペンタンからデカンに至る6種の n-アルカンにおける放射線照射によるフリーイオンの生成量を電気伝導度測定によって求めた。ここで Gzowski の易動度より計算した放射線エネルギー 100 eV 吸収当りのフリーイオン生成の G-値は、ペンタン: 0.11, ヘキサン: 0.065, ヘプタン: 0.045, オクタン: 0.036, ノナン: 0.04, デカン: 0.035, であった。このように G-値は鎖長が長くなるにつれて減少しオクタン以上ではほぼ一定と成る。ここでフリーイオン生成の3つの初期過程つまり分子がイオン化されて電子の放出される過程, 次に電子が媒体中を飛行して親イオンから遠ざかりながら熱化して行く過程, 最後に熱化した電子が親イオンとの再結合をのがれる確率的な過程の3つの初期過程のうち, 上述の系統的な G-値の変化は電子が熱化するまでの飛行距離の相異に帰せられるものと推論している。

つぎに第2章ではX線のパルス照射下における平均イオン電流の測定によりシクロヘキサン中でのフリーイオンの平均寿命を評価している。すなわち一定放射線線量率下での平均電流値はパルスのくりかえし時間が長くなるにつれて減少し, またパルスのくりかえし時間を一定にして線量率を上げると電流値も増加した。室温における線量率 $5 \times 10^{14} \text{ eV cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 下でのイオン寿命は 20 msec. と推算されこの値は定常電導度からの計算値と実験誤差内でよい一致を示した。

第3章では分子構造のかさ高い4種の縮合4員環化合物、1,2-ベンズアントラセン、1,2-ベンズフェナントレン、ピレンおよびナフタセンを非極性溶媒としてのn-ヘキサンに添加した際の定常電導度を、添加剤濃度の関数として調べた結果が述べられている。

すなわち電荷捕捉のための添加剤濃度を増してゆくとある濃度範囲から電導度の減少が観察されついで高濃度では一定値に成ることがわかった。このことはn-ヘキサン固有の荷電担体が易動度の小さい捕捉剤イオンに変換したためであり、またフリーイオンはその寿命の間常に捕捉剤分子と反応し得る活性をもつことが動力的考察から推定された。なお電荷の捕捉反応速度は1,2-ベンズアントラセン $\div$ 1,2-ベンズフェナントレン $\div$ ピレン(正)<ピレン(負)<ナフタセンの順であり、これは電子親和力やイオン化ポテンシャルの順からほぼ推定できる順位である。ナフタセンの場合の捕捉反応速度定数は $10^{11} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であってこれは拡散律速度に近い。

第3編ではモノマー系の電気伝導度測定結果と前編で得られた結果とにもとづき、初期再結合をのがれたフリーイオンが放射線イオン重合の活性種であると想定して重合過程の動力的挙動を解析している。

すなわち第4章ではよく脱水したシクロヘキサン、スチレン、 α -メチルスチレンおよびイソブチルビニルエーテルの定常電導度を線量率を変えて測定した結果が述べられている。カチオン重合の禁止剤であるエタノールやアンモニアを添加しても電導度に変化はなく、水を添加するとやや減少するなどの事実からモノマー系における荷電担体は不純物に捕捉されたカチオンおよび低分子のアニオン種であり、この際ポリマーカチオンの電導度に対する寄与はほとんど無視できると推定している。またイオンの寿命は $\epsilon/3.6 \times 10^{11} \pi \sigma$ (ϵ :誘電率, σ :電導度)で与えられるが、線量率 $10^{15} \text{ eV cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$ 下でのスチレン系のフリーイオンの寿命は約 50 msec. と算出された。

つぎに第5章では重合の停止機構として電荷の再結合および不純物への連鎖移動を考え、この2つの停止の競争反応を組入れた重合反応機構を提案して、不純物濃度の関数としての、重合速度と線量率との指数関係の変化が定量的に説明され得ることを示した。なお電導度より定常状態での平均寿命を算出し、この値と重合速度の実測値とから生長速度定数を求める一般式を提出した。その結果を用いて放射線カチオン重合の生長速度定数(何れも室温)としてスチレンおよび α -メチルスチレンで $\sim 10^6 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、イソブチルビニルエーテルで $\sim 10^5 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ が得られたがこれらの値は何れもラジカル重合の場合や対イオン機構によるカチオン重合の場合に比べてはるかに大きく、放射線イオン重合が触媒重合などと本質的に異なる機構で進行しているものと推定した。

第6章では前章で提案した生長速度定数の算出方法に対しさらに厳密な吟味を加えると共にイソブチルビニルエーテルの放射線塊状カチオン重合の生長速度定数について精確な評価を試みその結果 25°C において $(1.2 \pm 0.4) \times 10^5 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、活性化エネルギー、 $9.6 \pm 2.8 \text{ Kcal. mole}^{-1}$ という値を得た。

つぎに第7章では非常に厳密に脱水したスチレンについて放射線塊状重合の動力的研究を行った結果が述べられている。重合速度の線量率依存性は0.7、酸素共存の場合で0.6に止り0.5までには低下しなかった。なおこの際イオン電流と電圧の間にオーム則が成立せず重合系にはカチオンと共にアニオン重合も共存しているとして説明可能であることを述べている。酸素共存系で求め得た生長速度定数は 25°C で $(2.4 \pm 0.9) \times 10^6 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、活性化エネルギー、 $2.2 \pm 1.3 \text{ Kcal. mole}^{-1}$ と成り、他の機構による場合に

比べて速度定数は非常に大きくこれは頻度因子が大きく活性化エネルギーが小さいことに帰因している。また活性化エネルギーから見てもイソブチルビニルエーテルとスチレンとでは生長反応機構がかなり相異なるものと推定している。

最後に第8章ではスチレン (St) とイソブチルビニルエーテル (IBVE) の生長機構の相異を知る一助とするために両者の放射線塊状共重合が調べられている。共重合速度比から交互生長速度定数を算出しその結果カチオンの反応性としては $St^+ \gg IBVE^+$ モノマーの反応性としては $St < IBVE$ であることがわかった。また交互生長速度定数における活性化エネルギーおよび頻度因子共にそれぞれの単独重合の値のほぼ中間に位していることが明らかとなった。

第4編に研究結果の総括である。

論文審査の結果の要旨

この論文は放射線カチオン重合反応の機構を明らかにする目的で放射線照射系の電気伝導度を測定した結果をとりまとめたもので、得られた研究結果の主要なものは次のようである。

1) 一般に放射線照射によって分子はイオン化され電子と親イオンの対が生成し、その一部は再結合をまねがれて媒体中を拡散して行き比較的寿命の長いイオン、つまりフリーイオンを生成する。

本論文ではまず飽和炭化水素のフリーイオン生成の G-値を求め、つぎに光化学における回転セクター法と同じ原理にもとづく放射線（ここではX線）断続照射法によってフリーイオンの平均寿命を推算し、求められた値が定常電流より動力学的に計算した平均寿命とよく一致することを見出した。例へばシクロヘキサンでのフリーイオンの平均寿命は線量率 $5 \times 10^{14} \text{eV} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$ 下で室温で 20m sec. であった。

2) ベンズアントラセンやナフタセンなどの分子構造のかさ高い電荷捕捉剤を飽和炭化水素に添加して放射線照射系の電気伝導度を測定し、実測された電導度の減少から電荷捕捉速度を推定した。例へばナフタセンの電荷捕捉速度定数は $10^{11} \text{l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ となりこれは拡散律速反応に近い。フリーイオンをこのように化学反応の面からとりあつかった研究は今までにあまりないので注目すべきものと思われる。

3) モノマー系の電気伝導度の測定からモノマー系においても炭化水素系と同様に定常電流値よりフリーイオンの平均寿命を求めることができた。例へばスチレン系でのフリーイオンの平均寿命は線量率 $10^{15} \text{eV} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$ 下で室温で約 50 msec. であった。また放射線イオン重合の初期活性種が初期再結合をのがれたフリーイオンであるとの想定の下に重合反応機構を吟味した。このようにして生長反応速度定数を電気伝導測定より求める実験方法を確立した。例えば室温でのスチレン、 α -メチルスチレンで $10^6 \text{l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、イソブチルビニルエーテルで $10^9 \text{l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ の値が推定された。

4) スチレンとイソブチルビニルエーテルの放射線イオン共重合を行い交互生長反応の速度定数を求めた結果、放射線重合におけるカチオンの反応性は (スチレン) $^+ \gg$ (イソブチルビニルエーテル) $^+$ モノマーの反応性は (スチレン) $<$ (イソブチルビニルエーテル) であることが認められた。

これを要するに本論文では放射線イオン重合反応について電気伝導度を測定することによって直接にイオンの挙動を重合機構と結び付けることに或程度まで成功しており学術上はもとより工業上にも貢献するところがすくなくない。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。