

氏 名	萩 原 幸 はぎ わら みゆき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 381 号
学位授与の日付	昭 和 45 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	エチレンの放射線溶液重合反応に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 鍵 谷 勤 教 授 岡 村 誠 三 教 授 米 沢 貞 次 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はラジカル開始剤，光，あるいは放射線によるエチレンの気相重合反応と，放射線重合用の溶媒について研究した結果をまとめたものであって，2編14章から成っている。

まず，第1編においては，アゾビスイソブチロニトリルあるいは γ 線によるエチレンの気相重合反応の多段重合法を開発し，これらの重合反応を構成する各素過程の反応速度論的研究を行なった結果をまとめたものである。

第1章においては，アゾビスイソブチロニトリルを開始剤とするエチレンの気相重合反応を，開始剤を充てんする小容器を内蔵した特別な高圧反応器を用いて研究した結果が述べられている。

すなわち反応圧力400kg/cm²，温度40°Cの条件下で重合を行ない，一定時間後，新しい開始が起こらないように小容器を閉じて後段重合反応を行なわせると，40°C の場合には後段重合のポリマー収量および分子量が後段反応時間に比例して増大することから長寿命生長鎖ラジカルによる移動反応の少ない重合が起こっていると推論している。また，80°C においては，収量は増すが分子量は減少することから長寿命生長鎖ラジカルが移動反応を伴いつつ生長すると述べ，ポリマーの融点より高い140°Cでは後段重合が起こらないことから，この温度では長寿命ラジカルは存在しないと結論している。

第2章は，第1章の方法を用いて行なった開始反応を伴わない重合反応の速度論的研究の結果であって，ポリマー収量，および分子量の経時変化を解析して，生長および移動反応の速度は共にエチレンのフガシチーの2次に比例すること，および活性化エネルギーはそれぞれ5.7および23.4Kcal/molであることが明らかにされている。

第3章は，反応圧力100～400kg/cm²，温度25～80°Cの条件下で得られたポリマーの赤外線スペクトルに観測される1375cm⁻¹のメチル基による吸収強度からポリマーの分岐度を求め，この値と各種反応条件との関係を明らかにしたものであって，分岐度はエチレンのフガシチーの2次に比例して増大し，活性化エネルギーは10.9Kcal/molであると述べている。

第4章は、第2章および第3章の結果についてエネルギー的考察を行なったものであって、3つの素過程の速度がいずれもエチレンのフガシチーの2次に比例することからエチレンの2分子配位による6員環形成の遷移状態を考え、生長、移動および短分岐生成反応についてモノマーの付加、モノマーからの水素引き抜き、および生長鎖ラジカルの異性化反応モデルを提出し、活性化エネルギーおよび活性化エントロピーの大小関係を考察している。さらに移動反応によって生成したポリマーにビニル基が観測されないことから移動反応が環化反応を伴っていることを推察している。

第5章では、石英窓を有する高压容器を用い、反応圧力400kg/cm²、温度30°Cの条件下で、波長2700 Å以上の紫外線あるいは可視線を照射する気相光重合反応の研究を行ない、ポリマー収量は波長が短いほど多いこと、3900 Å以上の光では重合は起こらないこと、微量の酸素を添加すると収量が増すことなどを明らかにしたと述べている。また、高压下のエチレンの紫外線スペクトルを測定し、加圧下においてのみ現われる2700~3680 Åの新しい吸収を観測し、酸素の添加による吸収強度の増大などから酸素の摂動を受けた三重項励起エチレンの存在を明らかにし、三重項励起エチレンが関与する光重合の開始機構を提出している。

第6章では、 γ 線あるいはアゾビスイソブチロニトリルを用いた多段重合を研究してそれぞれの場合の活性生長鎖ラジカルの反応性を比較検討し、 γ 線照射によって生成したラジカルに γ 線を全く照射しない場合にはエチレンを付加しないこと、低線量率の γ 線を照射すると移動反応を伴わずに生長すること、この活性生長鎖ラジカルが存在する系ヘジカル開始剤から生じたラジカルを供給しても失活しないことなどを明らかにし、生長反応速度はエチレンのフガシチーの2次に比例し、線量率の0.3次に比例するが、7000rad/hr以上ではアゾビスイソブチロニトリルによる場合の約1/10の一定値となること、および活性化エネルギーは-9 Kcal/molであることなどを結論している。また、ラジカル開始剤による活性生長鎖ラジカルの反応性は γ 線を照射しても全く変化しないことを明らかにし、 γ 線重合による場合よりも大きな反応性を有することに注目して両者の差異を論じている。

第7章では、 γ 線重合の活性生長鎖ラジカルに波長3900 Å以上の紫外線を照射しても生長しないが3900 Å以下の紫外線を照射すると急速に生長することを見出し、エチレンが波長3680 Å以下の紫外線を吸収して励起すること、生長反応速度のフガシチー依存次数が2であること、および負の活性化エネルギーをもつ反応であることなどを考慮し、 γ 線重合の活性生長鎖ラジカルはやや活性の小さいラジカルであること、および励起エチレンが基底状態のエチレンに作用して励起二量体を形成し、生長鎖ラジカルにエネルギーを供与しつつモノマーを付加するモデルを提出している。

第2編は、ポリマーの連続取り出し、反応熱の除去、溶媒とポリマーの分解、さらに重合反応を促進する溶媒の開発など、エチレンの γ 線重合の工業化に際し最も重要な溶液重合法の確立のために必要な研究を行なったものであって、放射線と溶媒の作用および各素過程の速度と溶媒作用の関係を明らかにした一連の研究をまとめたものである。

まず、第8章では、安価にして大量に得られる液体二酸化炭素に注目し、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として液体二酸化炭素溶媒を用いた重合を行ない、可視型高压容器を用いてポリマーの生成状態を観察し、器壁への付着や溶媒とポリマーの分離など、反応操作の連続化、および反応熱除去などの工業

的に重要な問題を考察して液体二酸化炭素が実用的な溶媒として優れていると結論している。

第9章では、 γ 線によるエチレンの液体二酸化炭素溶液重合反応の速度論的研究を行ない、重合速度の線量率依存指数が0.85であり、分子量のそれは-0.20であることを明らかにし、図的解法を用いてこの非定常逐次重合反応の速度を解析して各素過程の速度を求め、一部停止反応が起こるという特徴を明らかにしている。また、開始反応速度が反応系の電子密度に比例する事実に基づき、溶媒の放射線分解によって生成する酸素原子が関与する開始反応が起こっているものと推論している。

第10章は、 γ 線によるエチレンの二酸化炭素溶液重合を二段重合法によって研究し、生長反応の速度論的特徴を明らかにしたものであって、生長反応速度がエチレンのフガシチーの2次に比例すること、および線量率依存次数が0.3であり、活性化エネルギーが-9 Kcal/molであることなどの事実から、この場合の生長反応は無溶媒の場合と同じ機構で進むと結論している。

第11章は、 γ 線によるエチレンの二酸化炭素溶液重合において少し起こる停止反応の内容を吟味したものであって、気相で前段重合を行なった後で液体二酸化炭素を供給して行なった研究から、900 rad/hrの低線量率照射では停止反応は起こらないが、 5×10^5 rad/hrでは停止反応が起こることを明らかにした。さらに、液体二酸化炭素を多量に用いた場合に得られるグリース状低重合体の赤外線スペクトル中にカルボニルおよび水酸基に基づく吸収があること、およびこのものの元素分析の結果から、停止反応は二酸化炭素の放射線分解生成物である酸素原子と生長鎖ラジカルとの反応であると結論している。

ついで第12章は、比較のためにアゾビスイソブチロニトリルを開始剤とするエチレンの液体二酸化炭素溶液重合を、液体二酸化炭素濃度0~84.1mol%，反応圧力400kg/cm²，温度45°Cの条件下で行なったものである。この反応の速度論的研究結果から光重合反応が停止反応を伴わない非定常逐次重合反応であって、溶媒は開始、生長、移動、停止などの素過程に関与せず、エチレンの希釈剤としてのみ作用していると結論している。

第13章と14章は、エチレンの重合反応を促進し、かつ分離など、工業化のための条件を満足する溶媒の開発に関するものである。まず第13章では、液体二酸化炭素を溶媒とするエチレンの γ 線重合に、放射線分解のG値が大きく、かつ電子密度の大きな液体である各種ハロゲン化炭化水素を選び、ヨウ素、臭素、あるいは塩素化合物を添加すると重合速度および分子量が減少すること、および含フッ素炭化水素類の場合には両者共に増大することを見い出し、生成ポリマーの赤外線スペクトルに溶媒から生じた原子あるいは原子団が結合していると述べている。また、これらの化合物の放射線分解生成物の質量分析学的研究を行ない、重合を促進する含フッ素炭化水素類の備えるべき条件を求めるために、エチレンに対するラジカルの付加反応性を論じ、含フッ素炭化水素ラジカルが反応性の大きなものであると結論している。さらに含塩素炭化水素溶媒を用いた場合に重合反応は抑制されるが、少量のテトラフルオロエチレンを添加すると重合速度が著しく増大する事実を見い出し、反応性の小さい含塩素ラジカルにテトラフルオロエチレンが付加して反応性の大きい含フッ素ラジカルに変換されるためであると結論している。さらに、含フッ素炭化水素溶媒を用いた場合には生長反応に対する促進効果があると推論している。これらの事実に基づき、フレオンが放射線重合用溶媒として優れたものであると結論している。

第14章は、エチレンのフレオン114（1,2-ジクロロテトラフルオロエチレン）溶液の γ 線重合反応を、反

応圧力 210~400kg/cm², 温度30℃, 線量率 9000~92000rad/hr の条件下で行なった結果であって, 重合速度は溶媒量とともに増し, 極大値を経て減少すること, および生成ポリマーの分子量は溶媒量とともに減少することを明らかにし, 重合速度およびポリマーの分子量は反応時間とともに増大するが, これらの依存次数, は溶媒量とともに減少すると述べている。つぎにこの重合反応の速度論的研究結果から, 開始反応速度は系の電子密度に比例すること, 見かけの生長反応速度がフレオンのフガシチーに比例して増大することを明らかにし, 見かけの停止反応速度は溶媒の放射線分解によって生成する反応性の小さいラジカルと活性生長鎖ラジカルとの反応であると結論し, 移動反応が溶媒からの塩素引き抜き反応であり, この素過程に励起分子が関与している可能性を推論している。さらに, テトラフルオロエチレンが移動反応を抑制し, 生長反応を促進していると述べ, テトラフルオロエチレンの共重合により生長鎖ラジカルの反応性が増大するものと推論している。

論文審査の結果の要旨

化学反応に対する放射線の有効な利用をはかるためには, 放射線と物質の相互作用の特徴を活かし, かつ能率のよい連鎖反応を起こすように反応を組み立てることが最も重要である。さらに, 放射線重合の工業化に注目する場合には, 連続化あるいはポリマーの分離など, 工学的な諸問題を解決することが必要となる。

本論文の著者はこのような観点に立って, 工業的な放射線重合技術を確立するための研究を行ない, 代表的な例としてエチレンの γ 線重合に注目し, ラジカル開始剤による重合, 光による重合, および γ 線による重合反応における開始, 生長, 移動および停止反応の差異を明らかにした。さらに, 放射線重合用溶媒が備えるべき条件を検討し, 重合速度が増大し, かつ連続化および分離操作の容易な溶媒を具体的に提案した。本研究によって得られた主な成果はつぎの通りである。

まず, ラジカル触媒開始法, 光開始法, 放射線開始法による重合反応の比較研究においては,

(1) 重合開始ラジカル供給用の特殊容器を内蔵した高压容器を製作して二段重合法という新しい方法を考案し, 加熱によって失活する長寿命生長鎖ラジカルの存在を明らかにした。また生長, 移動および分岐生成反応はエチレンのフガシチーの2次に比例し, 活性化エネルギーはそれぞれ5.7, 23.4, および10.9Kcal/molであることを明らかにし, これらの結果に基づいて遷移状態に関するモノマーの2分子配位モデルという新しい機構を提出した。

(2) 石英窓を有する高压容器を製作して光重合を行ない, 3900Å 以上の波長の光によってエチレンが重合し, 酸素を添加すると重合が促進される事実を見出し, 高压エチレンの紫外線スペクトル測定用セルを製作して加圧下においてのみ現われる 2700~3680Å の新しい吸収を観測し, この吸収強度が酸素の添加によって増大することから, 三重項励起エチレンが関与する光重合の機構を提出した。

(3) ラジカル開始剤による重合と γ 線照射重合を共に行なうと, 両者は全く無関係に起こることを観測し, γ 線重合の生長鎖ラジカルは弱い放射線によって活性化されて生長するが, ラジカル開始剤による場合の約1/10の反応性をもつことを明らかにし, γ 線重合の生長反応の活性化エネルギーが-9Kcal/molになることを確かめた。

(4) γ 線重合の生長鎖ラジカルに波長 3900Å 以下の紫外線を照射すると生長反応が起こることを見出し、基底状態のエチレンに励起状態のエチレンが作用して励起二量体を形成し、これが生長鎖ラジルにエネルギーを供与しつつモノマーを付加するという新しい機構を提出した。

放射線重合用溶媒に関する研究においては、

(5) 液体二酸化炭素溶媒中で放射線重合を行ない、各素過程速度に及ぼす溶媒の影響を解明し、ラジカル開始剤法では溶媒は素反応速度に全く影響しないこと、および γ 線重合の場合には溶媒の放射線分解によって生成した酸素原子などによっても重合が起こることを明らかにした。

(6) さらに各種ハロゲン化炭化水素を溶媒とする方法を研究し、含フッ素溶媒が開始反応を著しく促進することを明らかにし、含塩素溶媒の場合には少量のテトラフルオロエチレンを添加することによって反応性に富むラジカルに変換する方法を提出し、重合を著しく促進する新しい放射線重合用溶媒系が開発された。

以上要するに本論文は、エチレンの重合反応に関して、熱および光重合との関連において放射線開始法の特徴を明確にし、一連の系統的な基礎研究結果に基づいて、放射線重合反応を促進する溶媒を開発したものであって、学術上および工業上貢献するところが少なくない。

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。