

放射線による エチレンの高重合反応

1965年2月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

放射線によるエチレンの高重合反応

要　　旨

放射線によるエチレン高重合反応についての、基礎的および工学的研究を開始するにあたって、現在までにおこなわれてきた、放射線重合を含めたラジカルおよびイオン重合に関する基礎的研究ならびに工業的方法などを調査検討し、まとめた。

エチレンの重合は1933年にラジカル開始剤を用いた、高圧高温下の重合にはじまり、1953年にはいわゆるチーグラー触媒の発見でイオン重合も可能になった。一方、放射線による重合の研究は1952年に始められた。本報告では、第Ⅰ編には前2者についての研究を収め、第Ⅱ編には放射線重合の研究を紹介した。いずれも重合反応の基礎的研究とポリマーの物性および工業的製造法に大別してのべた。

1964年12月

日本原子力研究所 高崎研究所

後藤田正夫 町末男* 山本康夫* 藤岡修二** 萩原幸 健谷勤***

*丸善石油株式会社技術部 **東洋レーヨン株式会社中央研究所 ***京都大学工学部燃料化学教室

Survey on Gamma-ray Induced Polymerization of Ethylene

Abstract

In the survey, the polymerizations of ethylene including the gamma-induced are investigated and discussed, in the basic research and the industrial applications.

The purpose of the investigation is to make them help our planned research in this field.

Ethylene was, first, polymerized to the solid polymer in 1933, using the radical initiator, at high pressure and temperature. Later in 1953, the Ziegler catalyst was developed as the effective catalyst for the low-pressure and temperature polymerization.

The radiation-induced polymerization, on the other hand, has been studied in the past ten years.

The survey reported includes all the above three. The properties of the polyethylenes produced and the engineering aspects of the polymerizations are also described.

Dec. 1964

MASAO GOTODA, SUEO MACHI*, YASUO YAMAMOTO*,
SHUJI FUJIOKA**, MIYUKI HAGIWARA, and
TSUTOMU KAGIYA***.

Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment,
Japan Atomic Energy Research Institute

* Maruzen Oil Co. Ltd ** Toyorayon Co. Ltd. *** Kyoto Univ.

はじめに

原子力の研究開発に伴ない、原子力工業が発展するにつれ、大線量の放射線源としてのアイソープの供給および加速器の生産が容易になってきた。これにつれ、これらの放射線源を利用した放射線化学の研究開発が著しいテンポでおこなわれ、ついにアメリカ Dow Chemical 社でエチルプロマイドの合成が ^{60}Co ラ線を用い工業化をみるに至った。これは世界的に放射線化学工業化の先駆であり、今後、より大規模のものが続いて現わされてくるものと期待される。しかしながら、放射線化学反応の歴史はまだ浅く、工学的研究は緒についたばかりである。かかる現状において、わが日本原子力研究所にて、放射線化学の工業化をめざして高崎研究所が設立されたことは非常に時宜に適したものといい得よう。ところで、同所はその設立趣旨書により、民間には設置しがたい大施設をおき、有望な放射線化学に関する中間規模試験の放射線工学および線源の開発をおこなうとともに、大施設でおこなうに適當な基礎研究をおこなうことを目的としている。そして、中間規模試験では各選定テーマに対する放射線化学および工学の知見を総合して、工業化に必要なデータを得るとともに、製品の試験開発をもおこない、さらにこれらの結果を放射線工学の立場から解析して一般工業化の技術を確立することとなっている。放射線によるエチレンの高重合反応の研究は、かかる趣旨のもとに設定せられた研究テーマであり、この線に沿って研究を進めるべく、実験研究を開始するに当つて、従来のこの方面的総合調査をおこなった。

顧みると、エチレンの高重合反応の研究は古くからいわゆる高圧法ポリエチレン合成の研究がおこなわれ、その後低中圧法が発見されるに至ってさらに多数の研究がおこなわれてきている。また、ポリエチレン製造工業は石油化学工業的一大支柱として、われわれの身辺に多量の製品を供給している。これに対し、放射線によるエチレン重合の研究は、約10年前に始まったばかりであり、量、質ともに前者に比べていまだしのところがあるのは当然であろう。そこで、われわれはエチレンの放射線重合反応の調査研究を進めるに当つて、まず従来法すなわち、高圧法および低中圧法について、その反応ならびに得られるポリマーの物性、さらにその工業プロセスについて検討した。次いで放射線によるエチレンの重合についての現在までの基礎ならびに工学的研究を調査整理し、今後の研究方針樹立に資せしめんとした。

執筆に当つては、下記の諸氏の分担によつたが、さらに後藤田と町が全体の総括と統一を図つた。なお、本文を草するに当つては、下記の諸氏以外の当所第1研究室の諸氏の多くの援助があつたことをここに付記して感謝の意を表する。

このつたない調査報告がわれわれの今後の研究のみならず、広く放射線化学およびその工業化に興味を持たれる方々にも参考になることを期待する次第である。

1964年12月

後 藤 田 正 夫

本報告の執筆分担は、つぎのとおりである。

- I 触媒または開始剤による重合反応（鍵谷 勤、町 末男）
- II 放射線による重合反応
 - 2. 基礎的研究（後藤田正夫、藤岡 修二、町 末男）
 - 3. 工学的研究（山本康夫、萩原 幸）

目 次

I 触媒または開始剤による重合反応

1. 緒 論	3
2. ラジカル開始剤による重合	5
2.1 緒 言	5
2.2 基礎的研究	5
2.2.1 重合開始剤	5
(1) 酸 素	
(2) 過酸化物	
(3) アゾ化合物	
(4) オキシムおよびアミン酸化物	
2.2.2 重合反応の速度論	7
(1) 酸素を開始剤にする気相重合反応	
(2) 各種開始剤によるベンゼン中の重合反応	
(3) 各種開始剤による水共存下の重合反応	
(4) 重合反応の速度についての問題点	
2.2.3 生成ポリエチレンの分子構造と物性	13
(1) 分子構造	
(2) 結晶化度	
(3) 機械的性質その他	
(4) 諸物性間の関係	
2.3 工業的製造法	18
2.3.1 概 要	18
2.3.2 原 料	19
2.3.3 工業的重合法	20
(1) I.C.I. 法	
(2) デュポン法	
(3) U.C.C. 法	
2.4 結 言	22

II 放射線による重合反応

1. 緒 論	47
2. 基礎的研究	48
2.1 緒 言	48
2.2 気相重合	48
2.2.1 総 括	48
2.2.2 重合反応の速度論	49

3. 文 献	23
3. 金属触媒による重合反応	25
3.1 緒 言	25
3.2 基礎的研究	25
3.2.1 触媒とその作用機構	25
(1) チーグラー型触媒	
(2) スタンダード型触媒	
(3) フィリップス型触媒	
3.2.2 重合反応の速度論	28
(1) チーグラー型触媒による重合反応	
(2) スタンダード型触媒による重合反応	
(3) フィリップス型触媒による重合反応	
3.2.3 生成ポリエチレンの構造および物性	35
(1) 分子構造	
(2) 結晶化度	
(3) 分子量分布	
(4) 機械的性質その他	
3.3 工業的製造法	39
3.3.1 概 要	39
3.3.2 工業的重合法	40
(1) チーグラー法	
(2) スタンダード法	
(3) フィリップス法	
3.4 結 言	42
文 献	43
4. 結 論	44

- (1) 酸素およびその他の微量成分の影響
- (2) 初期過程
- (3) 重合反応速度式
- (4) 活性化エネルギー
- (5) 重合度

(6) 速度論についての問題点	
2.3 溶液重合.....	57
2.3.1 総括.....	57
2.3.2 溶媒のラジカル收率.....	58
2.3.3 重合反応の速度論.....	58
2.4 添加物の共存下における重合.....	62
2.4.1 総括.....	62
2.4.2 ラジカル開始剤共存下の重合.....	62
2.4.3 アルミナ, シリカ系添加物共存下の重合.....	63
2.4.4 チタン塩化物共存下の重合.....	65
2.4.5 銀塩共存下の重合.....	66
2.5 低温重合.....	68
2.6 共重合.....	69
2.7 生成ポリエチレンの分子構造と物性.....	73
2.7.1 分子構造.....	73
2.7.2 結晶化度, 比重.....	74
2.7.3 分子量.....	75
2.7.4 機械的性質その他.....	75
2.8 結言.....	76
文 献.....	77
3. 工学的研究.....	79
3.1 緒言.....	79
3.2 反応器の設計.....	79
3.2.1 反応速度の線量率依存性.....	79
3.2.2 反応器内の線量率分布と反応速度分布.....	79
(1) 線量率分布の基礎理論	
(2) 反応器内の線量率分布	
(3) 反応器内の反応速度分布	
(4) 平均線量率法と体積積分法	
3.2.3 経済性を考慮した反応器の設計.....	87
3.3 ブルックヘブン国立研究所における γ 線によるポリエチレン製造試験装置の設計.....	92
3.3.1 概要.....	92
(1) ポリエチレン中間規模装置設計の基礎条件	
(2) エチレン高重合以外の反応への利用	
(3) 装置容量の決定	
3.3.2 プロセスの詳細.....	93
3.3.3 運転法.....	95
(1) 運転開始法	
(2) 運転停止法	
(3) 運転上の安全管理	
3.3.4 建家および機器の配置.....	97
3.3.5 反応器.....	97
(1) 外部線源型の特徴	
(2) 内部線源型の特徴	
(3) 反応器に関する一般的な事項	
(4) 外部線源型反応器の設計	
(5) 耐圧容器の強度計算	
3.3.6 コスト計算.....	100
(1) 建設費	
(2) 原単位および運転費	
3.3.7 主要機器.....	104
(1) 材料	
(2) サイクロン	
(3) 生成物受槽	
(4) 循環圧縮機	
(5) 原料供給圧縮機	
(6) 配管およびバルブ	
(7) 原料の供給, 精製用の機器	
(8) 破裂板および安全弁	
3.3.8 計装.....	105
(1) 分析装置	
(2) プロセス制御	
(3) 放射線モニター	
3.3.9 保守管理.....	105
(1) ポリエチレンによる閉塞	
(2) コンプレッサー	
(3) エチレン精製装置	
3.3.10 検討を要する項目.....	106
(1) 反応器	
(2) サイクロン	
(3) 圧縮機	
(4) 流量計	
(5) 調節弁	
(6) 破裂板	
3.3.11 要約.....	107
3.4 放射線重合によるポリエチレンの価格の推算.....	107
3.5 結言.....	110
文 献.....	111
4. 結論.....	112

Contents

Part I Polymerization of Ethylene with Catalyst and Initiator

1	Introduction.....	3
2	Polymerization with Radical Initiator.....	5
2.1	Introduction.....	5
2.2	Basic Study.....	5
2.2.1	Radical Initiator.....	5
(1)	Oxygen	
(2)	Peroxides	
(3)	Azo compounds	
(4)	Oxime and amine oxides	
2.2.2	Kinetic Study.....	7
(1)	Polymerization in gas phase with oxygen	
(2)	Polymerization in benzene with various initiator	
(3)	Polymerization in water with various initiator	
(4)	Discussion	
2.2.3	Molecular structure and Properties of Polyethylenes	13
(1)	Molecular structure	
(2)	Crystallinity	
(3)	Mechanical and other properties	
(4)	Correlation among properties	
2.3	Industrial Processes.....	18
2.3.1	General	18
2.3.2	Low Material	19
2.3.3	Polymerization Processes	20
(1)	I.C.I. process	
(2)	du Pont process	
(3)	U.C.C. process	
2.4	Summary	22
	References	23
3	Polymerization with Metallic Catalyst	25
3.1	Introduction.....	25
3.2	Basic Study.....	25
3.2.1	Catalysts	25
(1)	Ziegler catalyst	
(2)	Standard catalyst	
(3)	Phillips catalyst	
3.2.2	Kinetic Study.....	28
(1)	Polymerization with Ziegler catalyst	
(2)	Polymerization with Standard catalyst	
(3)	Polymerization with Phillips catalyst	
3.2.3	Molecular Structure and Properties of Polyethylenes.....	35
(1)	Molecular structure	
(2)	Crystallinity	
(3)	Distribution of molecular weight	
(4)	Mechanical and other properties	
3.3	Industrial Processes.....	39
3.3.1	General.....	39
3.3.2	Polymerization Processes	40
	(1) Ziegler process	

(2) Standard process	
(3) Phillips process	
3.4 Summary	42
References	43
4 Conclusion	44

Part II Radiation Induced Polymerization of Ethylene

1 Introduction.....	47
2 Basic Study.....	48
2.1 Introduction.....	48
2.2 Polymerization' in Gas Phase	48
2.2.1 General	48
2.2.2 Kinetic Study	49
(1) Effect of oxygen and other impurities	
(2) Primary process	
(3) Rate expressions	
(4) Activation energy	
(5) Degree of polymerization	
(6) Discussion	
2.3 Polymerization in Solution	57
2.3.1 General	57
2.3.2 Radical Yield of Solvent.....	58
2.3.3 Kinetic Study.....	58
2.4 Polymerization in the Presence of Added Substance	62
2.4.1 General	62
2.4.2 Polymerization in the Presence of Radical Initiator	62
2.4.3 Polymerization in the Presence of Alumina and Silica	63
2.4.4 Polymerization in the Presence of Titanium Chloride.....	65
2.4.5 Polymerization in the Presence of Silver Salt	66
2.5 Polymerization at Low Temperature	68
2.6 Copolymerization	69
2.7 Molecular Structure and Properties of Polyethylenes.....	73
2.7.1 Molecular Structure.....	73
2.7.2 Crystallinity and Density.....	74
2.7.3 Molecular Weight.....	75
2.7.4 Mechanical and Other Properties	75
2.8 Summary	76
References	77
3 Engineering for Radiation Polymerization of Ethylene	79
3.1 Introduction.....	79
3.2 Reactor Design	79
3.2.1 Dependency of Polymerization Rate on Dose-Rate	79
3.2.2 Distribution of Dose-Rate and Polymerization Rate in Reactor	79
(1) Theory for distribution of dose-rate	
(2) Distribution of dose-rate in reactor	
(3) Distribution of polymerization rate in reactor	
(4) Mean dose-rate method and integral method	
3.2.3 Economical Consideration	87
3.3 Design of High Pressure γ -Loop for Ethylene Polymerization at Brookhaven National Laboratory	92
3.3.1 Introduction.....	92
(1) Basic criteria of polyethylene system	
(2) Other contemplated experiments	
(3) Selection of facility size	
3.3.2 Process Description.....	93
3.3.3 Operation Manual.....	95

(1) Start-up	
(2) Shut-down	
(3) Safety provisions	
3.3.4 Building and Layouts.....	97
3.3.5 Reaction Vessel.....	97
(1) Advantages of the external source	
(2) Advantages of the internal source	
(3) Features common to both designs	
(4) External source design	
(5) Pressure vessel design	
3.3.6 Cost Estimates	100
(1) Capital Investment	
(2) Operating Cost	
3.3.7 Major Equipment	104
(1) Metallurgical consideration	
(2) Cyclones	
(3) Product receivers	
(4) Circulating compressor	
(5) Supply compressor	
(6) Piping and valves	
(7) Ethylene supply and purification	
(8) Rupture discs and safety valves	
3.3.8 Instrument.....	105
(1) Analytical instrument	
(2) Process control	
(3) Radiation monitoring	
3.3.9 Maintenance	105
(1) Clogging of equipment by polyethylene	
(2) Compressor	
(3) Ethylene purification	
3.3.10 Items Requiring Further Study	106
(1) Reaction vessel	
(2) Cyclones	
(3) Compressor	
(4) Flowmeter	
(5) Control valves	
(6) Rupture discs	
3.3.11 Summary	107
3.4 Cost Estimation of Polyethylene Produced by Radiation Polymerization	107
3.5 Summary	110
References.....	111
4 Conclusion.....	112

I. 触媒または開始剤による重合反応

1. 緒論

現在のポリエチレンの工業的製法はすべて、重合開始剤もしくは重合触媒を用いる方法によるものである。これに対し放射線によるエチレンの重合反応は約10年前から研究に着手されたがいまだ工業化を見ておらず、基礎研究も前者に比較すればはなはだ少ない。したがって放射線によるエチレン重合反応の研究をおこなうにさいして、従来の方法による重合反応についての充分な調査と理解が不可欠である。すなわち、基礎的研究においては、従来の研究によって得られた重合反応速度論、重合反応機構、および生成ポリエチレンの分子構造などについての知見は放射線重合研究の方向を示唆し、一方、工業的製造法やその発展の途上に起ったであろう種々の困難や工学的问题についての知見は放射線重合のパイロットプラントの設計建設、ひいては工業化へと進む上に大きい力となるであろう。その意味から、まず従来のポリエチレン合成法について総合調査をおこない、I にまとめた。

ここにのべるエチレン重合法は大別して、ラジカル開始剤を用いる 1000~1500 気圧の高圧下での重合法と、金属化合物を主体とする触媒を用いた数十気圧から常圧の比較的低圧下の重合法との 2 つからなる。この 2 つ、あるいはそれ以上の重合反応は、その重合開始機構、生長機構等において非常に異なり、したがって生成したポリエチレンの構造や物性も相違している。本編では両者を別々の章にまとめ、それぞれ重合反応論、生成物の構造物性、および工業的製造法について論ずることとする。

2. ラジカル開始剤による重合

2.1 緒 言

ラジカル開始剤によるエチレンの高重合反応は、実際には高温高圧下における反応であって、高圧重合法として知られるものであり、ポリエチレン合成の先駆をなすものである。すなわち、1933年 I.C.I. の FAWCETT と GIBSON¹⁾によって初めて発見され、その後引き続き I.C.I. により強力に研究が推進された結果、工業化の目途を得たものである。こうして生成したポリエチレンはその性質が特に電気的機械的に優れ、また、レーダー用に適していたという理由もあって、第2次大戦を契機として、米英で著しい発展をとげた。したがって、この重合反応の研究は工業的にも学問的にもきわめて重要なものである。しかしながら、その具体的実施条件が高圧（1000～1500 気圧）であるという技術的困難さのため、この種の高圧重合反応の研究報告の数は比較的少なく、その反応機構もまだ充分に明確にされてはいない。

この研究の初期のものはわが国の久米²⁾、谷³⁾、児玉⁴⁾らによって発表されており、さらに京都大学児玉研究室においては連続式パイロットプラントによる製造に成功し、その結果は 1951 年に報告された⁵⁾。また I.C.I. の研究者である R.K. LAIRD⁶⁾ らは、ベンゼンを溶媒とした高圧下のエチレン重合反応の速度式を種々の開始剤を用いた場合について実験的に求めた。

最近、福井、清水らにより、水を攪拌剤とし、過酸化ジ-*t*-ブチル、アゾビスイソブチロニトリルおよび過酸化ジメチルによる重合の速度論的研究がおこなわれた⁷⁾⁸⁾。

本章では、まずこれらの研究を中心とした重合速度論的研究およびポリエチレンの物性についての研究を紹介し、次に工業的製造法の概略とその問題点について述べる。

2.2 基礎的研究

2.2.1 重合開始剤

エチレンは重合開始剤が存在しなくても、1000 気圧、200°C 程度の高温高圧下でラジカル重合するが、その重合速度はきわめて小さい。したがって、一般には重合をより速かにおこなわせるために、ラジカルを発生する物質を重合開始剤として添加使用する。現在までに用いられている代表的な開始剤を分類すれば下記のとおりである。

- (1) 酸 素
- (2) 有機過酸化物
- (3) アゾ化合物
- (4) オキシムおよびアミン酸化物

これらの開始剤は水または適当な有機溶媒、もしくはエチレンに溶解して用いられる。

(1) 酸 素

最初にポリエチレンを得た FAWCETT らの場合には微量の酸素が重合開始剤となっていたのであった。使用される酸素の量は重合条件によって異なるが、0.03～3%程度である。酸素の量が多くなると後述のようにエチレンの爆発的な炭化現象が起るので危険であり、その制御は工業化の 1 つの重要な問題となった。酸素を開始剤とした場合の重合開始機構についてはまだ充分に明確にされていないが LAIRD⁶⁾ は重合速度がモノマーの 1.2 乗つまり 1 乗以上に比例することから開始過程にモノマーが関与していることを推論した。高温高圧下でエチレンがまず酸素と反応して、ある種の酸化物を生成し、それが熱分解してラジカルが発生するのだろうと考えたのである。

また、酸素はこのように開始剤としての効果がある一方、140°C ぐらいでジ-*t*-ブチルパーオキサイド等を開始剤とした場合には逆に重合の禁止剤として作用する事は興味のある点である¹²⁾。

(2) 過酸化物

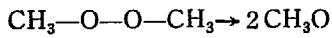
各種の過酸化物を開始剤として用いた特許が出されている。表記すると TABLE 1 のとおりである。

TABLE I エチレン高重合反応の過酸化物開始剤

開 始 劑	特 訸 番 号	所 有 者
アルキルハイドロパーオキサイド tri-butyl-hydroperoxide ethyl-hydroperoxide	U.S. 2,409,996	デュポン社
ジアルキルジオキサイド dimethyl-dioxide diethyl-dioxide dipropyl-dioxide	U.S. 2,425,638	デュポン社
ベンゾイルパーオキサイド (ソジウムジチオネイト ($\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_6$ $2\text{H}_2\text{O}$) を共存させる)	U.S. 2,391,218	I.C.I. 社
22-ビス (<i>t</i> -ブチルパーオキシ) プタン	U.S. 2,650,913	モンサント社
ポリパーオキサイド 2つ以上のパーオキシン結合を有するもの、ケトン、またはアルデヒドから作る	U.S. 2,511,480	デュポン社
パーオキシジカーボネート	U.S. 2,685,577	スタンダードオイル社

これらの過酸化物はある温度以上になると分解してラジカルを生成し、これが重合を開始すると考えられている。たとえば、

ジメチルジオキサイドは



ベンゾイルパーオキサイドは

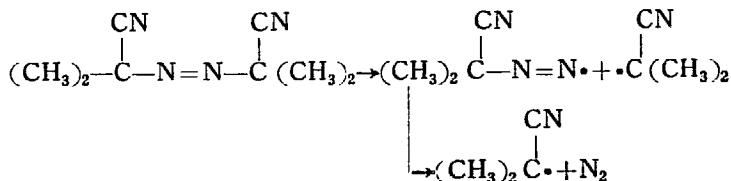


のごとく、熱分解反応によりラジカルを生成するものと考えられる。

(3) アゾ化合物

過酸化物系のものと並んで、アゾ化合物は非常にしばしば、ラジカル重合の開始剤として用いられる。過酸化物系のものが連鎖反応的に誘発分解するのに対し、アゾ化合物系のものは誘発分解を伴わないので研究上取扱いが簡単で便利である。

エチレンの重合に用いられているものは、 α,α' -アゾビス(α -メチル)- α -カルボオキシブチロニトリル⁹⁾、 α,α' -アゾジイソブチロニトリル¹⁰⁾、ジメチルアゾイソブチレート¹¹⁾、アゾジスルホネート¹²⁾、等がある。たとえば、アゾビスイソブチロニトリル(ABIN)は次のごとく分解してラジカルを生成する。



ABIN によるエチレン重合の速度論は LAIRD⁶⁾ および KODAMA⁷⁾ によって詳細に研究された。

(4) オキシムおよびアミン酸化物

オキシムがエチレン重合を開始することはデュポン社の ROEDEL によって発見された¹³⁾。これによればモノマーに対して 0.001~5 % の開始剤を用いる。たとえば、アセトオキシム ($\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$ を用いベンゼン溶液中で重合すれば 175°C, 850~990 気圧, 14時間で 29% 重合する。

その他 Benzoin, d-camphor, cyclohexanone, benzil のオキシムも用いられる。アミン酸化物としてはトリメチルアミン, トリエチルアミン, ジエタノールアニリン等の酸化物が有効である。

2.2.2 重合反応の速度論

(1) 酸素を開始剤とする気相重合反応

初期の研究として児玉⁵⁾らの酸素を触媒とした連続式ポリエチレン製造の報告は、すでに多くの文献で紹介されているが、簡単にその結果を紹介する。

この連続式パイロットプラントは日産 10kg の能力を有するもので、そのフローシートを Fig. 1 に示す。原料エチレンはアルコールをアルミナにより脱水し、冷却液化、精溜の過程を経て精製されたものを用い、酸素含有量は 0.002% 程度であった。

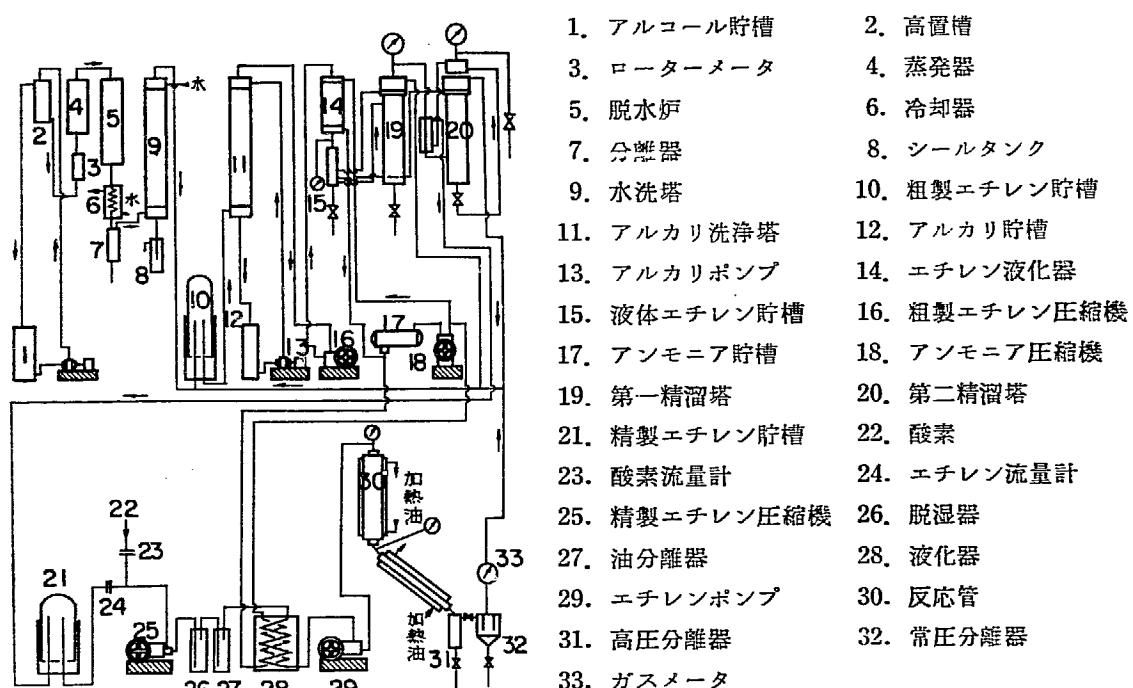
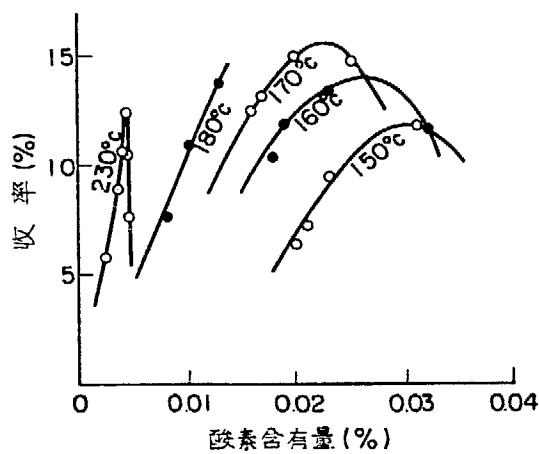
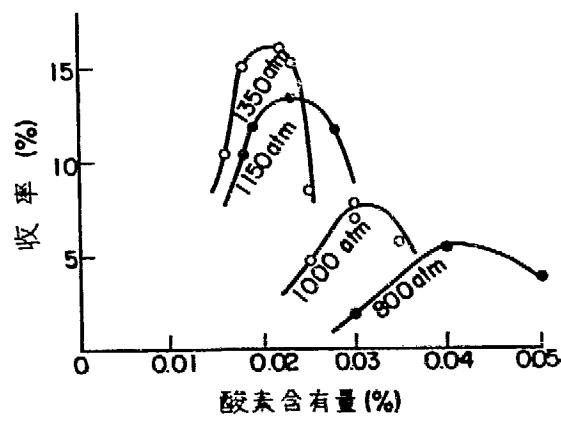


Fig. 1 ポリエチレン中間試験装置

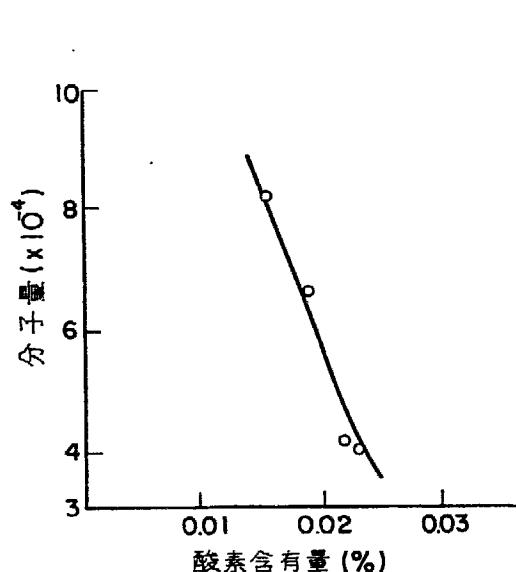
酸素量の影響：ポリエチレンの収量に及ぼす酸素量の影響は Fig. 2, Fig. 3 に示したように、各反応温度において、それぞれ、最適酸素量があり、ある量以上に増大すると、収量は急激に減少するとともに分子量



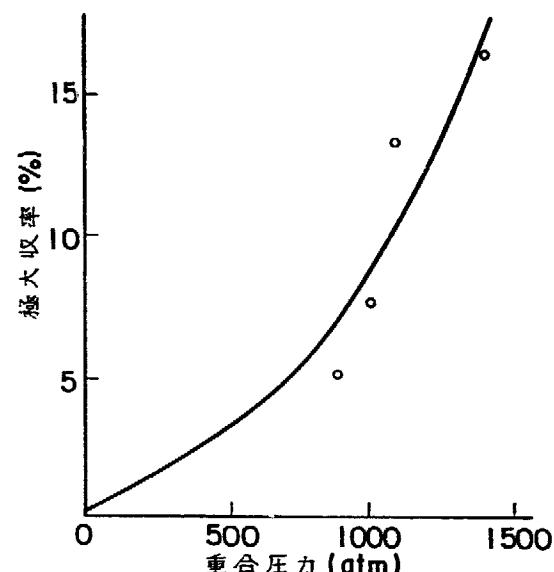
重合圧力 1150 atm
Fig. 2 反応温度の影響



重合温度 160°C
Fig. 3 反応圧力の影響



重合圧力 1350 atm 重合温度 160°C
Fig. 4 分子量とエチレン中の酸素量の関係



重合温度 160°C
Fig. 5 極大収率と重合圧力の関係

も低下し、ついに爆発的に $C_2H_4 = CH_4 + C$ なる炭化反応を起こす結果となる。また、反応温度や圧力が高くなるほど、爆発を起す限界の酸素量は少ないほうに移行する。生成物の分子量は酸素量の増大とともに低下する (Fig. 4)。

反応温度の影響：酸素量が同一ならばポリマーの収量は温度の上昇とともに増加し、極大収量も増加する。しかし 230°C になると逆に収量は低下する。また、生成ポリエチレンの分子量は温度の上昇とともに低下する傾向が見られた。

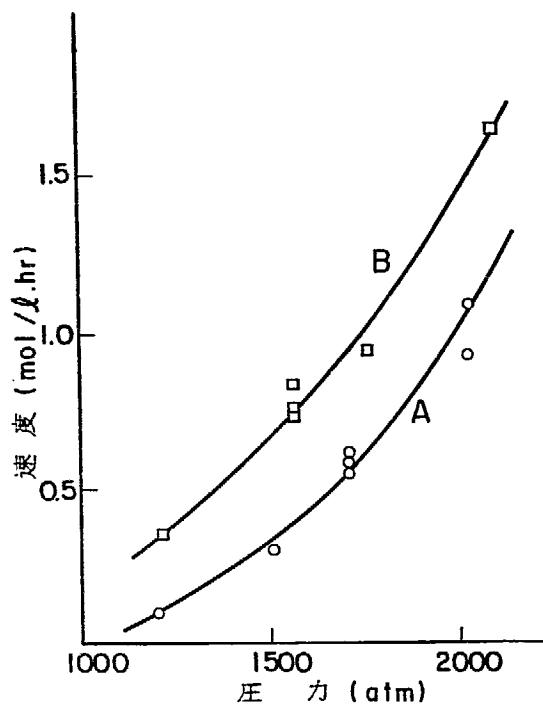
反応圧力の影響：Fig. 3 から明らかなように、同一酸素量における極大収量は反応圧力の上昇に伴い増加する。Fig. 5 に極大収率と圧力の関係を図示した。また、分子量も圧力の上昇に伴い増大する。

TABLE 2 エチレン高圧重合反応の速度式

開始剤	全重合反応速度式 (モル/l時)	実験範囲			95%確実範囲		
		p (atm)	T (°C)	C (モル/l $\times 10^3$)	p または f	C	E kcal/モル
(熱重合)	$1.32 \times 10^{-3} \exp\left[\frac{-30,600}{RT}\right] p^{4.9}$ $f^{2.1}$	1200— 2000	200—264	—	4.6—5.3 1.9—2.3	—	26.7—34.5
アセトキシム	$1.81 \times 10^7 \exp\left[\frac{-31,900}{RT}\right] p^{2.6} C^{0.4}$ $f^{1.1}$	1200— 2000	180—210	0.85—34.2 0.8—1.3	2.1—3.0 0.3—0.5	0.3—0.5 28.8—35.0	—
DTBP	$2.37 \times 10^{11} \exp\left[\frac{-29,100}{RT}\right] p^{2.2} C^{0.7}$ $f^{1.6}$	380— 1050	120—140	1.4—6.8 1.4—1.9	1.8—2.6 1.4—1.9	— 16.4—41.9	—
ABIN	$\alpha p^{1.2} C^{0.9}$ $f^{0.7}$	400— 1200	51	10.2—61.2 0.6—0.9	1.0—1.3 0.6—0.9	0.7—1.1 —	—
酸素	$\alpha p^{2.8}$ $f^{1.2}$	1100— 1800	230	—	2.1—3.5 1.0—1.5	— —	—
r 線	$\alpha \exp\left[\frac{-3,300}{RT}\right] p^{2.0} C^{0.9}$ $f^{1.8}$	473— 1185	20—125	0.45 と 4.2 キニリー	1.4—2.7 0.9—1.8	0.6—1.2 2.1—3.5	2.1—8.8
r 線	$\alpha \exp\left[\frac{-13,600}{RT}\right] p^{3.1}$ $f^{1.8}$	675— 1357	100—200	0.45 と 4.2 キニリー	2.6—3.6 1.4—2.1	0.04— 1.5	7.8—18.4

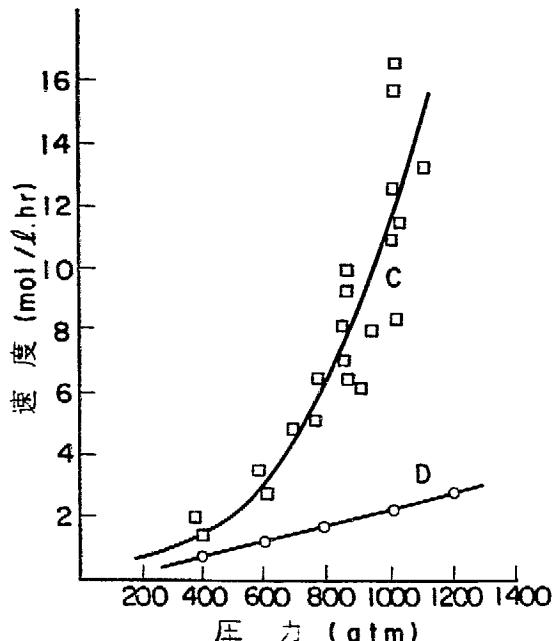
(2) 各種開始剤によるベンゼン中の重合反応

1956年に I.C.I. の研究所の R.K. LAIRD⁶⁾ らはエチレンの熱重合、開始剤重合、および γ 線重合をベンゼン中で 400~2,000 気圧、20~260°C の条件下で研究し、その重合速度式を提示した。開始剤は酸素、ジ-*t*-ブチルペーオキサイド (DTBP)、アゾービス-イソブチロニトリル (ABIN) およびアセトオキシムを用いている。結果の総括を TABLE 2 および Fig. 6, 7, 8 に示し、以下考察を加える。



A. 热反応 (23°C)
B. 開始剤、アセトキシム $17 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (200°C)

Fig. 6 エチレン重合速度に対する圧力の影響



C. 開始剤—DTBP $1.37 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (130°C)
D. 開始剤—ABIN $20 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (51°C)

Fig. 7 エチレン高圧重合速度に対する圧力の影響

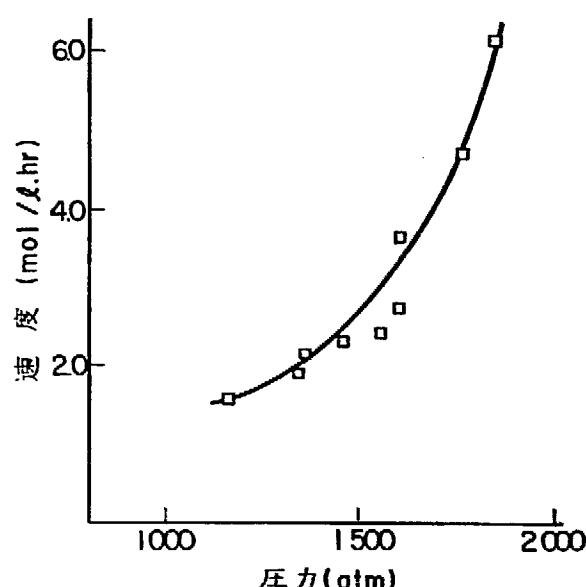
(250°C, 酸素量 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$)

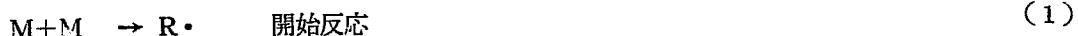
Fig. 8 酸素を開始剤とした場合の重合速度に対する圧力の影響

(a) 重合速度について

一般にこのような高圧下で気体は理想気体の挙動を示さないので、有効エチレン濃度として何を用いるべきかが問題となる。そこで、TABLE 2 にはエチレン有効濃度として圧力で表示したものと、フェガシティーによって表示したものとの両方の速度式を示した。これから明らかのように、この温度、圧力の領域では、圧力表示をした場合には、フェガシティー表示した場合に比べてその次数は大きくなり、従来の連鎖重合機構で導かれた理論的速度式とのずれが大きくなる。一方、フェガシティーを用いた場合には、より簡単な実験式となり、理論式との一致が見られるので、フェガシティー表示が適当であらうと LAIRD らは考えている。

a-1 熱重合反応

仮定される素反応は下記のとおりである。



ここで M はモノマー、 $R \cdot$ はラジカル（鎖長に無関係にすべて $R \cdot$ で示した）。 P は生成ポリマーを示し、 k_i 、 k_p 、 k_t はおのおの開始、生長、停止の反応速度定数を示す。

各素反応の速度は次式で表わされる。

$$R_i = k_i [M]^2 \quad (4)$$

$$R_p = k_p [R \cdot] [M] \quad (5)$$

$$R_t = k_t [R \cdot]^2 \quad (6)$$

ここで、 R_i 、 R_p および R_t は各素反応の速度、 $[M]$ 、 $[R \cdot]$ はモノマーおよびラジカルの濃度を示す。

今、 $[R \cdot]$ について定常状態を仮定すれば、

$$\frac{d[R \cdot]}{dt} = k_i [M]^2 - k_t [R \cdot]^2 = 0 \quad (7)$$

$$\text{したがって } k_i [M]^2 = k_t [R \cdot]^2 \quad (8)$$

$$[R \cdot] = (k_i/k_t)^{1/2} [M] \quad (9)$$

(7) 式の右辺第1項はラジカル発生速度、第2項はラジカルの消失速度である。

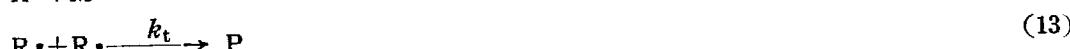
さて、見掛けの重合速度は、近似的に (5) 式で示した成長速度と等しいから

$$R = R_p = k_p [R \cdot] [M] = k_p (k_i/k_t)^{1/2} [M]^2 = k [M]^2 \quad (10)$$

ここで R は見掛けの重合速度、 k は $k_p (k_i/k_t)^{1/2}$ である。今、 $[M]$ すなわちモノマーの有効濃度としてフェガシティーを採用すれば、実験的に得られた速度式 (TABLE 2 参照) は (10) 式とほぼ一致する。これより、上の素反応の仮定、すなわち 2 分子のエチレン間の反応によってラジカルが発生し、停止はラジカル間の 2 分子反応により起るという仮定は、実験的に支持されたことになる。

a-2 開始剤による重合

1 次ラジカルは開始剤の 1 次分解によって生ずると考えると、仮定される素反応は、



ここで C は開始剤を示す。

各素反応の速度は

$$R_i = k_1 [C] \quad (14)$$

$$R_p = k_p [R \cdot] [M] \quad (15)$$

$$R_t = k_t [R \cdot]^2 \quad (16)$$

ここで $[C]$ は開始剤の濃度を示す。

定常状態の仮定により

$$d[R \cdot]/dt = k_1 [C] - k_t [R \cdot]^2 = 0 \quad (17)$$

したがって $[R \cdot] = (k_1/k_t)^{1/2} [C]^{1/2}$ (18)

(18) を (15) に代入すれば、

見掛けの重合速度は (19) 式で与えられる

$$R \approx R_p = k_p (k_t/k_1)^{1/2} [C]^{1/2} [M] \quad (19)$$

この理論式は、アセトオキシムを開始剤とした重合ではよく実験式と一致し、仮定した素反応が正しいことを裏づけている。DTBP を開始剤としたときは、実験的重合速度式はエチレンのフェガシティーの 1.6 乗となっているが、これは開始剤がラジカルを発生する際にエチレンが作用するか、あるいは発生したラジカルの重合開始効率が低いかの理由によるものであろう。酸素を開始剤とした場合は、重合速度はエチレンフェガシティーの 1.2 乗に比例する。このことから、開始過程にエチレンが関与していることが推定される。エチレンが酸素に作用して酸化物が生成し、これが分解して開始ラジカルが生ずるものと考えられよう。開始反応にエチレンが 1 分子的に関与しているとすれば、理論的には速度はフェガシティーの 1.5 乗となるべきであるが、実際にはそれより小さい 1.2 という指数が得られたのは、エチレンと酸素の反応は早く、酸化物の分解がむしろ律速段階となることによるものであろう。

DTBP, ABIN の場合、開始剤濃度と重合速度の関係は、実験的には開始剤濃度の $1/2$ 乗以上となって、(19) 式と一致しない。これは一部の停止反応が 2 分子的よりも 1 分子的に起っていることによるものと推定される。停止反応を 1 分子反応とすれば (19) は

$$R \approx k_p (k_t/k_1) [C] [M] \quad (20)$$

となるからである。

停止反応が 1 分子的に起るということは DTBP, ABIN での重合は比較的低温 (120~140°C および 51°C) でおこなわれており、反応系中に生成ポリマーが固相で分離してくるような不均一系となっていることに関係していると思われる。

(b) 活性化エネルギーについて

一般に重合反応の見掛けの総括活性化エネルギーと各素反応の活性化エネルギーとは、次のような関係がある

$$E = E_p + x E_i - x E_t \quad (21)$$

ここで、 E_p , E_i および E_t は、それぞれ成長、開始および停止反応の活性化エネルギーを示す。 x は $1/2$ ~ 1 の間を停止反応が 1 次か 2 次かによって変化する。 E_p はビニル重合では一般に 3~7 kcal/mol であり E_t は 0~5 kcal/mol¹⁴⁾ である。したがって、総括活性化エネルギーはほとんど E_i によって決まり、開始反応の機構に依存するところが大きい。

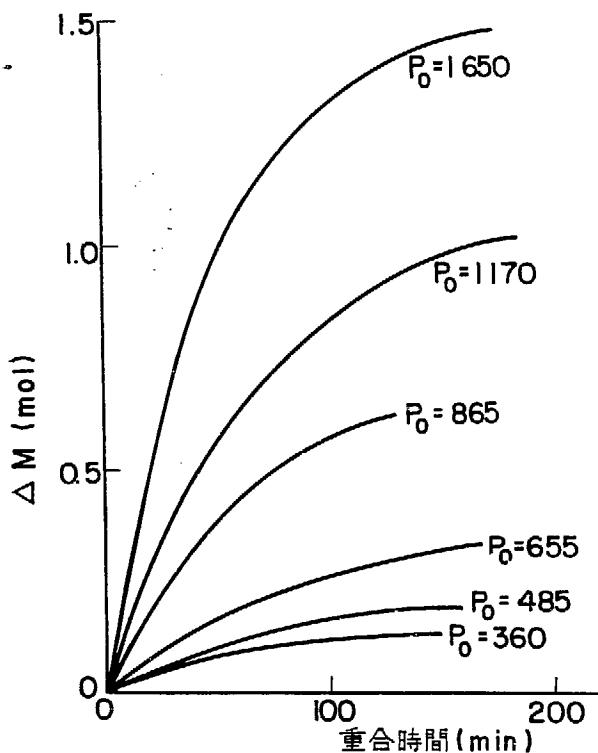
さて LAIRD らによって求められた活性化エネルギーの値は TABLE 2 に示してある。 γ 線重合では γ 線のエネルギーが非常に大きく、開始速度は温度に無関係と考えられているから $E_p - x E_t = 3.3$ (20~125°C), 13.6 (100~200°C) kcal/mol となる。そこで DTBP の場合 $E = E_p + 0.7 E_i - 0.7 E_t$ において放射線重合の結果から $E_p - 0.7 E_t = 3$ とすると、 $E = 0.7 E_i + 3$ 。しかるに E の観測値は 29.1 kcal/mol であるから $E_i = (29.1 - 3) \times \frac{1}{0.7} = 37$ kcal/mol となる。すなわち、開始反応の活性化エネルギーは約 37 kcal/mol と考えられる。この値は、DTBP の熱分解の活性化エネルギーに非常に近いことは興味深い。同様にしてアセトオキシムと熱重合の場合は、開始の活性化エネルギーは 50~55 kcal/mol となる。この値は N-O 結合の開裂によるアセトオキシムの分解の活性化エネルギーよりはだいぶ大きいように見える。

γ 線重合に関する議論は、放射線重合の章で詳述があるので、それに譲ることにする。

(3) 各種開始剤による水共存下の重合反応

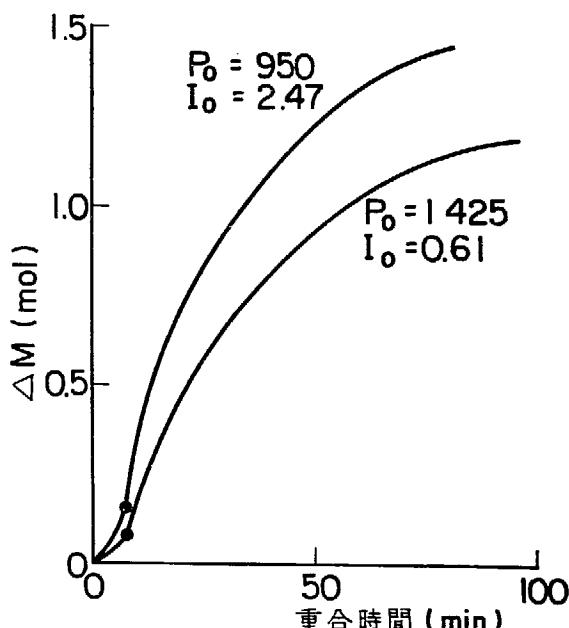
一方、児玉らは水の共存下で、DTBP⁸⁾ および ABIN⁹⁾ を開始剤として、高圧下の重合に関する速度論的研究をおこない LAIRD らとはかなり異なった結果を得ている。今、圧力降下から計算したエチレンの反応量と反応時間との関係を Fig. 9, 10 に示す。この結果を解析してみると、いずれの場合も重合速度が反応時間の指數関数的に減少していることが明らかとなり、筆者らはこれを開始剤から発生するラジカルの濃度

の時間的変化によるものと説明している。



重合温度 150°C
重合開始剤 DTBP, 1.37m-mol
反応容器 420ml
 p_0 : 重合初圧 kg/cm²

Fig. 9 重合時間と重合エチレン量の関係



重合温度 : 90°C
重合開始剤 : ABIN
反応容器 : 420ml
 p_0 : 重合初圧 kg/cm²
 I_0 : 開始剤量 m-mol

Fig. 10 重合時間と重合エチレン量の関係

実験から得られた見掛けの総括重合速度は

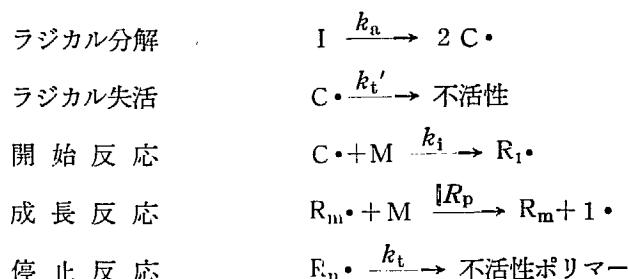
$$DTBP : R = 1.6 \times 10^{-5} I_0 \exp(-1.39 \times 10^{-2} t) p^{1.9} \quad (22)$$

(at 150°C)

$$ABIN : R = 3.7 \times 10^{-4} I_0 \exp(1.26 \times 10^{-2} t) p^{1.8} \quad (23)$$

(at 90°C)

これらの実験結果は次のとき素反応を仮定し、ラジカル濃度に関し定常状態法を適用することにより、ほぼ説明することができるとしている。



(4) 重合反応の速度論についての問題点

LAIRD らも児玉らも、重合反応の取扱いはすべて定常状態法の仮定を用いておこなっているが、LAIRD は DTBP および ABIN による重合において重合速度が時間とともに若干増加することを認めており、BUCHDAHL¹⁵⁾ は DTBP を用いた 100°C, 800~1700 気圧の実験において明瞭な加速現象を認めている。また、

児玉らの場合も ABIN を用いた重合ではその初期に重合速度が時間とともに増加する期間のあることを認めている。また、非常に興味あることであるが、BUCHDAHL¹⁵⁾の報告によれば重合の途中でいったんエチレンおよび開始剤を出してしまってから、ふたたび新しいエチレンを導入した場合、重合が継続するという (Fig. 11 参照)。

このようなことを考えると、この場合エチレン重合においては連鎖停止反応は非常に少なく、したがってラジカルの寿命はかなり長いものと考えられる。このような重合系では停止と開始の反応速度が等しいとするいわゆる定常状態の仮定は成立しない。それにもかかわらず現在までの取扱いはすべて定常状態法でおこなわれている点に問題がある。

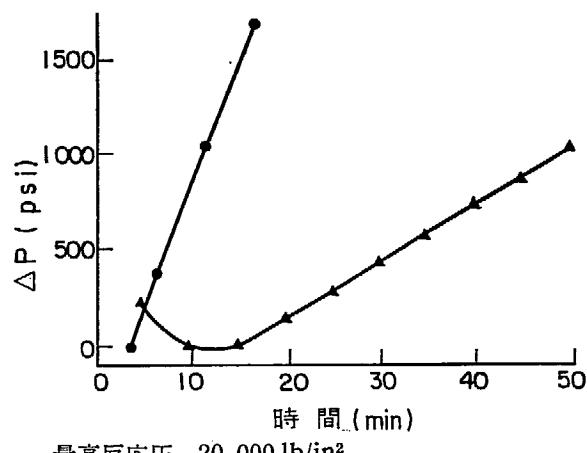


Fig. 11 反応時間と圧力降下量

2.2.3 生成ポリエチレンの分子構造と物性

ポリエチレンの物性については多数の研究報告が見られ、総説¹⁶⁾や単行本^{17a, 17b)}もある。ポリエチレンの物性はその重合条件によってかなり変化するが、これはポリエチレンの分子量、分子量分布、分子構造および結晶構造等の変化に起因するものである。

(1) 分子構造

ポリエチレンの分子構造の研究には他の高分子の場合と同様に、赤外線吸収スペクトルが有力な手段とし

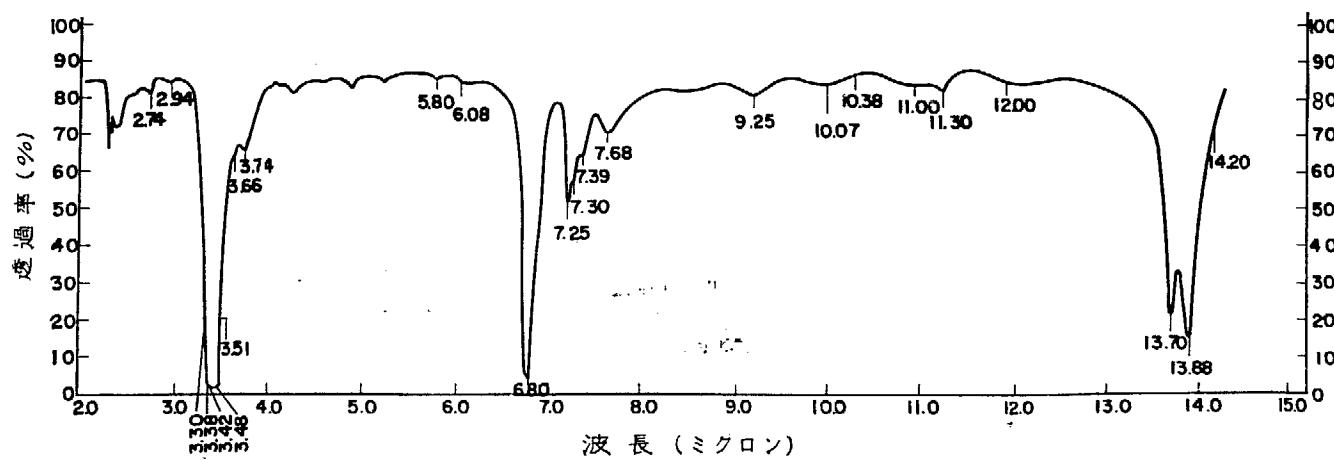


Fig. 12 ポリエチレンの赤外線吸収スペクトル¹⁶⁾

て用いられた。また、結晶構造には主としてX線回折法が用いられている。一例として開始剤重合によるポリエチレンの赤外線吸収スペクトルを Fig. 12 に示す。なお、このポリエチレンの吸収の帰属はほぼ明らかにされておりいくつかの総合紹介も出ている¹⁶⁾¹⁸⁾¹⁹⁾のでそれを参考されたい。

赤外線吸収スペクトルその他の研究結果により、ポリエチレンは単なるメチレン基の連結から成るものではなく、その中に2重結合、分岐、カルボニル基などを有することが明らかとなった。

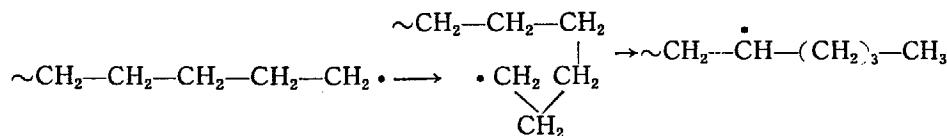
(a) 分岐

酸素および開始剤重合により生成したポリエチレンは TABLE 3 に示すように C—C の主鎖に長短各種の分岐構造を有する。

TABLE 3 ポリエチレン中の分岐³⁷⁾

試 料	全 数 (CH ₃ /1000C)	エ チ ル (Et/1000C)	ブ チ ル (Bu/1000C)	エチル+ブチル
Alkathene 200	33	23	10	33
Alkathene 70	31	19	7	26
Alkathene 20	30	20	8	28
Alkathene 7	28	19	6	25
Alkathene 2	24	15	8	23
Alkathene 0.2	22	11.5	8	19.5
Alathon 10	20	12	7	19
DE 2400	25	18.5	7	25.5
DYNH	27	17	9	26
Marlex 50	2.5	検出されず	検出されず	—
Hyfax	7	5	0	5
Hostalen (1)	7	5	0	5

TABLE 3 から明らかなように、主鎖の炭素 100 箇当たり約 2 ~ 3 箇の枝が存在する。このような分岐が生成する理由については必ずしも明確ではないが、ROEDEL²⁰⁾ は、短い分岐の生成は末端の 4 ~ 5 箇の炭素原子がシクロパラフィン構造をとることによって分子内連鎖移動が起ることによるものだと述べている。



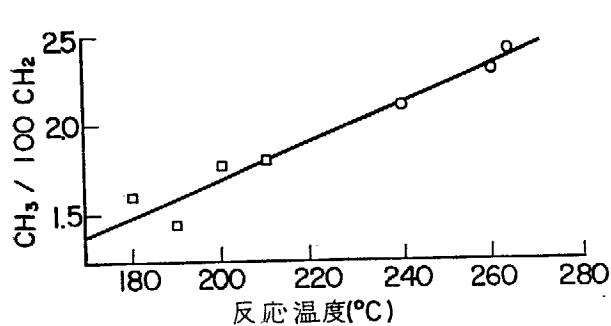
また、長い分岐の生ずる理由としては、次のような分子間連鎖移動が考えられている²¹⁾。



短い分岐は長い分岐よりも多く存在し、これがポリエチレンの結晶化度あるいは比重に直接影響を与える。すなわち、分岐の存在はポリエチレン分子の規則的な配列を妨げ、結晶化度および比重を低下させることになる。また、後述するように比重、結晶化度、短分岐の数との間にほぼ定量的な関係が得られている²²⁾。

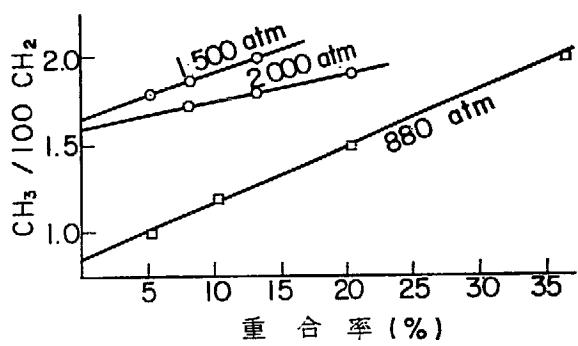
重合条件は当然生成ポリエチレンの構造に影響を与えるものと思われるが、これらの関係を明らかにした研究報告は比較的少ない。I.C.I. の A.G. MORRELL³⁸⁾ は、熱重合およびアセトオキシムを開始剤とした重合においては、温度の上昇とともにメチル基数は Fig. 13 のように増大することを報告している。類似の結果は清水ら³⁹⁾によって DTBP, ABIN を用いた場合に得られており、これらの結果から、連鎖分岐反応の活性化エネルギーは連鎖成長の活性エネルギーより大きいがその差は高々 5 kcal/mol であることが明らかとなった。Fig. 14 はやはり MORRELL によって求められたものであるが、重合率の増加とともにメチル基数は増大し、重合圧力の高いほどメチル基は少ないことが示されている。また、分子量の増加とともにメチル基の数は減少することが報告されている (Fig. 15)。

一般に長鎖分岐は短鎖分岐に比べて少ないといわれているが、赤外線吸収などの方法によって求めること



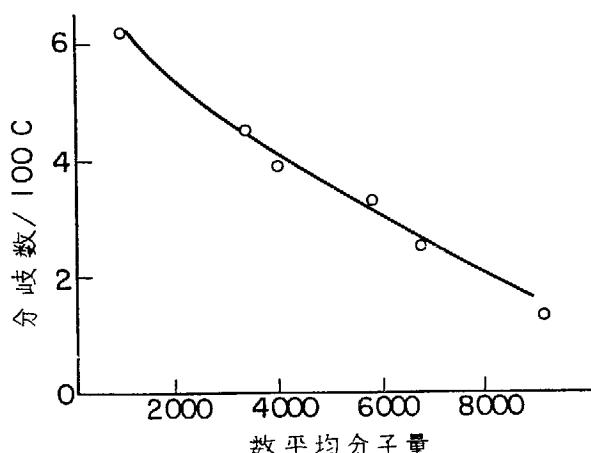
○：開始剤なし
□：アセトオキシム
反応圧力 1500 atm
転化率 10~20%

Fig. 13 分岐度の反応温度依存性



○：開始剤なし 230°C
□：DTBP 130°C

Fig. 14 分岐度と重合率の関係

Fig. 15 分子量と分岐度の関係
(J.Poly. Sci., 11.1 ('53))

はできず、信頼しうる定量方法がない。同一分子量では分岐の多いほど、極限粘度 [η] が低下することを考えて粘度と分子量の相関関係から長分岐を比較する試みがあるが²³⁾²⁴⁾信頼度には問題が残っている。高分子量のものほど長鎖分岐は多くなるという報告もある²⁵⁾。

(b) 二重結合

ポリエチレンには $RCH=CH_2$ (末端ビニル), $RR'C=CH_2$ (ビニリデン), $RCH=CHR$ (トランスビニレン) の 3 種の二重結合が存在することが赤外線吸収から明らかにされている。

TABLE 4 I.C.I ポリエチレンの二重結合

メルトイイン デックス	分子量 (数平均)	$R_1CH=CHR_2$	$C=C\%$	$RHC=CH_2$	$R_1R_2C=CH_2$	和	1 分子中の 二重結合
0.07		0.0022	0.0063	0.033	0.0415		
0.2	(48,000)	0.0059	0.0056	0.041	0.0525	0.90	
0.7		0.0065	0.0067	0.044	0.0572		
2	(32,000)	0.0051	0.0060	0.049	0.0601	0.69	
7	(28,000)	0.0056	0.0093	0.084	0.0989	0.99	
20	(24,000)	0.0081	0.0107	0.094	0.113	0.97	
70	(21,000)	0.0138	0.0177	0.107	0.139	1.04	
200	(19,000)	0.0163	0.0198	0.128	0.164	1.11	
200,000	3,500	0.038	0.066	0.215	0.319	0.40	
700,000	2,000	0.12	0.16	0.50	0.78	0.56	

() 内は二重結合の測定に用いたものと試料が異なる。

各種のグレードの I.C.I 法ポリエチレンの二重結合の含有量を TABLE 4 に示してある。これから明らかなようにこの種の高圧法ポリエチレンでは、一般に 1000 carbon 当り 0.4~0.6 頃の二重結合が存在し、かつほとんどはビニリデン型二重結合である。各種二重結合の割合は TABLE 5 のとおり中圧法、低圧法等重合法により著しく異なる。なお、二重結合と反応条件との関係についてごく最近報告が出た³⁹⁾。

TABLE 5 各種ポリエチレンの二重結合の割合 (%)

	$\text{RCH} = \text{CH}_2$	$\text{RR}'\text{C} = \text{CH}_2$	$\text{RCH} = \text{CHR}$
Ziegler 法	43	32	25
Phillips 法	94	1	5
高 壓 法	15	68	17

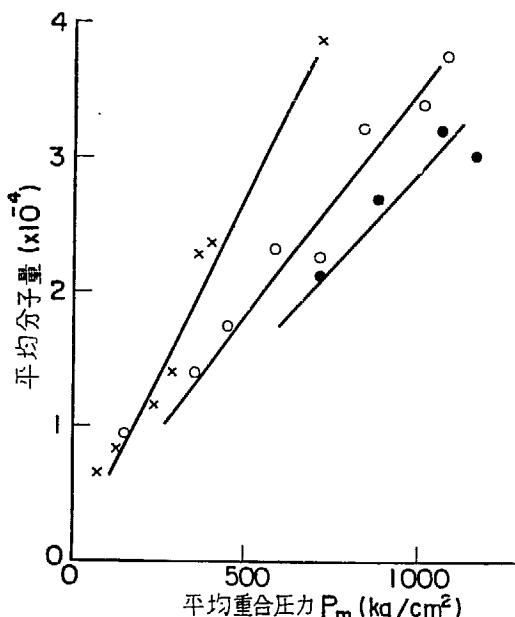
(c) 分子量および分子量分布

分子量は、滲透圧、光散乱、凝固点降下、沸点上昇、溶液粘度等によって測定することができる。最も簡単には溶液粘度法がよく用いられるが、これは数平均重合度を与える。ポリエチレンの重合度はもちろんその重合条件と密接な関係がある。児玉ら²⁶⁾によると、開始剤重合では、重合圧力を増加すると直線的に分子量が増大する。またエチルアルコール水系を溶媒として用いたときはアルコール分率の増加にしたがって分子量が低下することから、アルコールは連鎖移動剤として作用していると考えられる。

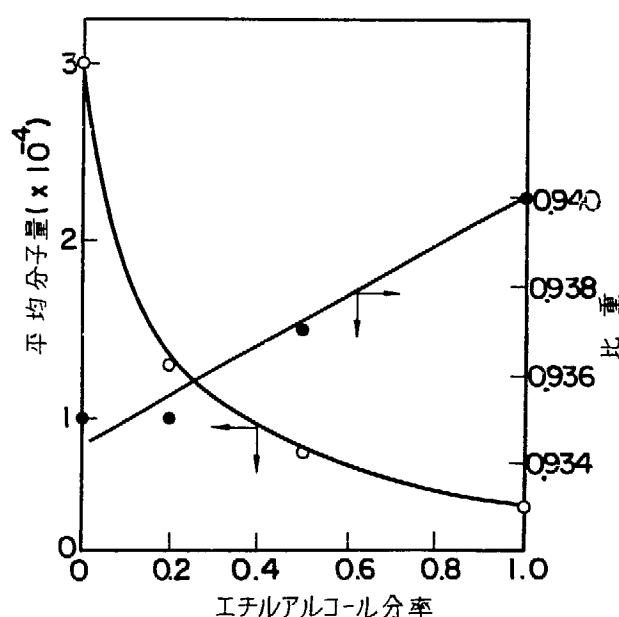
高圧法ポリエチレンは非常に広い分子量分布をもっている。重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比は分子量分布の広さを定性的に表わしているが、一例をあげれば、 $M_n=30,000$ もので $M_w/M_n=11\sim18$ という報告がある²⁷⁾。Fig. 18 に MUSSA ら³⁴⁾が求めた分子量分布図を例示した。

(2) 結晶化度

高圧法で得られた固体ポリエチレンは、結晶部分と無定形部分から成るが、結晶部分は斜方晶形で a 軸 7.4\AA 、b 軸 4.93\AA の単位格子から成っている。結晶化度の測定は密度、X線、赤外線吸収、N.M.R. 等によりおこなわれているが、測定法によりその値がかなり異なる場合が多い。結晶化度は分子中に存在する短



○ : DTBP 1.37m mol, 150°C
● : DTBP 0.60–0.68m mol, 170°C
× : AIBN 1.22m mol, 90°C



重合温度 150°C
平均重合圧力 800–1045 kg/cm²

Fig. 16 重合圧力と生成ポリエチレンの平均分子量の関係

Fig. 17 エチルアルコール水溶液を溶媒として用いたときの生成ポリエチレンの分子量と比重

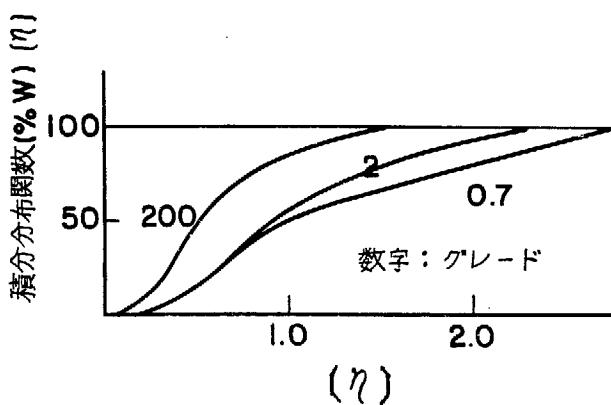


Fig. 18 高圧法ポリエチレンの分子量分布

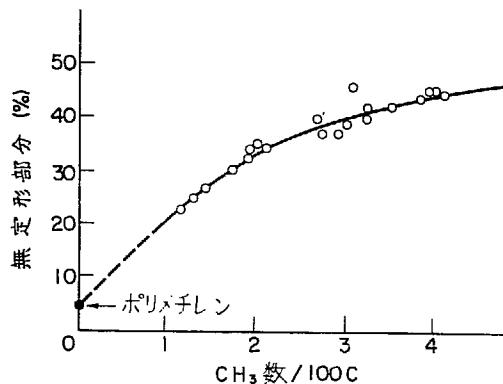
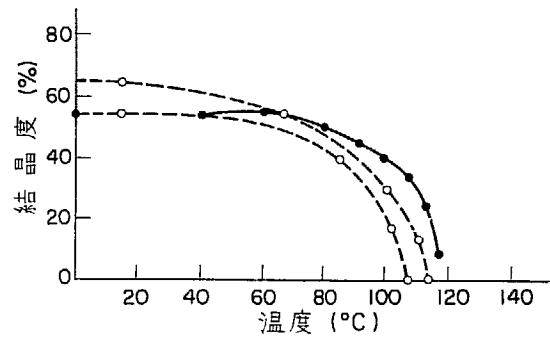
Fig. 19 結晶化度に対するメチル基の影響^{17b)}Fig. 20 結晶化度の温度変化
● : 比容積法 ○ : X線法

TABLE 6 ポリエチレンの物理的、機械的性質

数平均分子量	24,000~42,000
極限粘度 (キシレン, 75°C)	0.8~1.1
融点 °C	105~115
メルトイインデックス	2~7 (ASTM D-1238-57T)
溶融粘度 (192°C) ポイズ	10 ⁴ ~10 ⁵
結晶度 (X線)	50~70
密度	0.92~0.93 (D-1505-57T)
屈折率	1.52 (D-542)
熱膨張係数	0.00016~0.00018 (D-696)
比熱 (20°C, 120~140°C) cal/deg·g	0.55 0.70
熱伝導度 cal/(sec)(cm ²) (°C/cm)	0.0003 (C-177)
耐熱度 (連続) °C	100
熱変形温度 (66 psi) °C	40~50 (D-648-45T)
荷重変形 (50°C, 100 psi) %	5 (D-621-51)
圧縮率 (1%に対し) kg/cm ²	28~42 (D-695-54)
硬さ (Shore D)	43~50 (D-1706-59T)
ヤング率 (スチフネス) kg/cm ²	1,200~2,500 (D-747-58T)
降伏点応力 kg/cm ²	100
抗張力 kg/cm ²	120~160 (D-638-58T)
降伏点伸び %	50
切断伸び %	400~700
衝撃強度 (Izod) ft·lb/in of notch	>16
脆化温度 °C	~80以下 (D-746-55T)

分岐の度合によって大きい影響を受ける。Fig. 19 に結晶化度がメチル基数の増加とともに減少する様子を示した。このように分岐度が増すと結晶化度が下がるのは、分岐がポリエチレン分子の規則的な配列を乱すためである。

ポリエチレンの温度を上げていくと次第に Fig. 20 のように結晶化度は減少し、融点に至ってついに無定形となる。

(3) 機械的性質その他

ポリエチレンの機械的および電気的性質については詳細な研究があり、各所に発表されているのでここでは一括して TABLE 6, TABLE 7 に表示するにとどめることとする。

TABLE 7 高圧法ポリエチレンの電気的性質³⁶⁾

誘電率 ($50 \sim 10^{10}$ cps)	2.3
力率 (1.6×10^7 cps)	0.0001~0.0002
体積固有抵抗	約 10^{19} ohm-cm
表面固有抵抗	4×10^{14} ohms
耐電圧 (50 cps, 20°C)	1,000V/0.001", 400kV/cm

(4) 諸物性間の関係

SUPERAT²²⁾ は高圧法ポリエチレンの物性間の関連について広範な実験をおこない、TABLE 8 に示すような定量的な関係を求めた。

TABLE 8 諸物性間の相互関係²²⁾

関係式	95% 信頼限界	適用範囲
1. 密度 = 2.0×10^{-3} (結晶度) + 0.803		結晶度 30~85%
2. 密度 = $0.9312 \sim 5.2 \times 10^{-3}$ (CH ₃ /100C)	± 0.0019	HC ₃ /100C 0.4~5.0
3. log(溶融粘度) = 5.95 log(メルトイインデックス)	log(メルトイインデックス)	$10^{-3} \sim 10^3$
4. log(メルトイインデックス) = $5.09 - 1.53 \times 10^{-4} M_n$	± 1.085	M_n 15,000~50,000
5. log(溶融粘度) = $2.74 \times 10^{-2} \sqrt{M_n} + 0.64$	± 0.269	M_n 1,800~52,000
6. log(スティフネス) = 26,420(密度) - 19,889	± 0.139	密度 0.900~0.940
7. 降伏点応力 = 69,600(密度) - 62,300	± 400	"
8. くもり点 = 728(密度) - 586	± 5	"
9. log(濃硝酸吸収度) = 31.07 - 32.10(密度)	± 0.229	"
10. log(ラードの吸収度) = 47.07 - 50.18(密度)	± 0.357	"
11. log(溶融伸長度) = 4.752 - 0.609 log(溶融粘度)		log(溶融粘度) 5~6
12. 抗張力 = 346 log(溶融粘度) - 320	± 280	log(溶融粘度) 3~3
13. Vicat 軟化点 = 1,382(密度) + 9.29 log(溶融粘度) - 1,233	± 9	密度 0.91~0.94 log(溶融粘度) 0~7
14. 硬さ = 1,160(密度) + 2.80 log(溶融粘度) - 1,100	± 8	密度 0.91~0.94 log(溶融粘度) 1~7

単位 溶融粘度: ポイズ

スティフネス, 降伏点応力, 抗張力: psi

くもり点: 1%のパラフィン (mp. 56~57°C) 溶液が2相に分れる温度 °C

薬品吸収度: 2" × 0.5" × 0.06 の試片を 50°C 7日間浸したときの重量増加 mg

2.3 工業的製造法

2.3.1 概要

酸素、もしくは各種のラジカル開始剤を用いた高圧重合法は I.C.I. によって発明されたが、その後アメリ

カの Du Pont, U.C.C., ドイツの B.A.S.F. その他の各社によっても工業化され、現在では相当数の会社がそれぞれのノウハウを持っている。わが国では TABLE 9 のように住友化学をはじめとする各社がこれらの技術を導入して企業化している。これらの各社の方法は本質的には I.C.I. 法と同様であって、生成ポリエチレンの性質には大差はないが、使用する開始剤、溶媒、または反応器の構造や設計等の点でそれらの特徴を有する。

TABLE 9 高圧法ポリエチレンの工業化

製 造 者 会 社	能 力 (ト ン /年)	技 術 導 入 先
住 友 化 学	50,000	I.C.I. (英)
三 菱 油 化	50,000	B.A.S.F. (独)
三 井 ボ リ ケ ミ カ ル	24,500	Du Pont (米)
日 東 ニ ニ カ 一	27,000	U.C.C. (米)
旭 ダ ウ	10,000	Dow-SD (米)
宇 部 興 産*	20,000	Rexal (米)

* 計画中

製造法の詳細は当然各社とも秘密にしており、ほとんど発表されていないために不明な点が多い。この節では最近 *Petro. Ref.*²⁸⁾ に発表された調査報告および各社の特許をもとにして知り得た範囲のことをあつめ検討した。

2.3.2 原 料

エチレンは石油化学原料中最も重要なものであって、昭和38年1年間でわが国で約 347,000 トンが生産されている。その製法を原料的に大別すれば、①主として天然ガスからのプロパン、エタン等の分解、②製油所ガスの分離（主として F.C.C. ガス）③ナフサまたはそれ以上の重い留分の分解によるものとなるが、アメリカでは主として天然ガスから製造しているのに対して、わが国ではすべてナフサの分解によっている。このナフサ分解の方式には数種あるが、わが国ではほとんどすべてがストーンアンドウェブスター (S.W.) 方式を採用しており、丸善石油化学のみがルルギのサンドクラッキング方式を採用している。重合に用いる原料エチレンの純度は相当高いことが要求される。特に、一酸化炭素、酸素、等の含酸素化合物、オレフィン、ジオレフィン、アセチレン類についてはできるかぎり少ないことが望ましい。現在ではエチレン精製技術はかなり進歩しており、エチレンセンターから供給されるガスは非常に高純度である。たとえばアメリカの例を示すと TABLE 10 のようになっていて、不純物の量は重合反応には問題とならぬほど少ない。

TABLE 10 エチレンガスの純度²⁸⁾

成 分	含 有 量
エ チ レ ン	99.6%
ブ ロ ピ レ ン	< 0.02%
メ タ ン	0.1%
ア セ チ レ ン, チ エ ン	15 ppm
酸 素	4 ppm
炭 酸 ガ ス	12 ppm
一 酸 化 炭 素	< 1 ppm
水	2 ppm
硫 黄	1 ppm

2.3.3 工業的重合法

(1) I.C.I. 法²⁹⁾³⁰⁾³¹⁾

最も古く代表的な方法である。Fig. 21 はその簡単なフローシートである。精製されたエチレンにまず一定量の酸素または開始剤を加えてから第1段の圧縮機にて 200~300 kg/cm² まで昇圧する。圧縮機をすると、循環エチレンの一部と混合して2段目の圧縮機にはいる。ここで 1000~1500 kg/cm²、約 200°C に圧縮および加熱されて、反応器にはいり、張込量の 15~20% がポリエチレンに変化する。ポリエチレンと未反応ガスとの混合物は反応器を出ると2段に分れた分離機にはいる。第1段の分離機では 200~300 kg/cm² で分離可能なポリエチレンとエチレンとを分離し、エチレンガスの方はクーラーを経て第2段圧縮機の入口にもどす。一方、第1段分離機を出たポリマーはさらに第2段の低圧分離機にはいり、ここではほぼ大気圧まで圧を下げて完全にポリマー中のエチレンガスを分離する。このエチレンガスは原料ガスと混合されて第1段圧縮機の入口にもどる。一方、分離機をでたポリエチレンはすみやかに冷却されて固化し、チョッパーで切断され、貯槽に送られる。循環ガス中には若干不純物が蓄積していくので純度を保つために一部系外にページするがその量はごくわずかである。

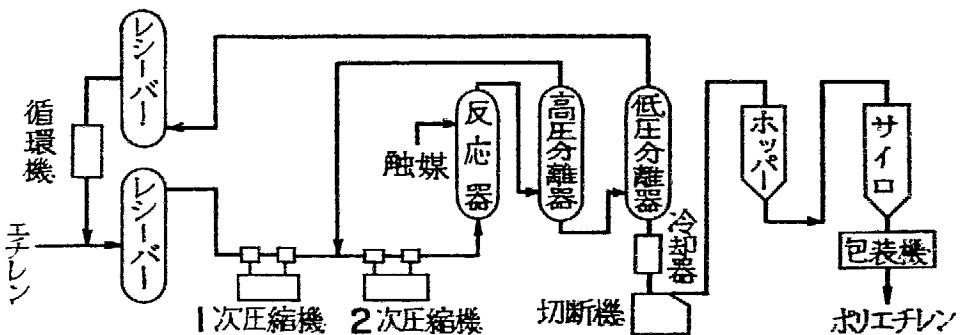


Fig. 21 I.C.I. 法工程図

I.C.I. 法で触媒として使用される酸素量は約 660 ppm、反応温度は 190°C 前後である。

ところで、本法に限らないが、高圧法ポリエチレン製造に際しての問題点の1つは、反応熱の除去であって、これをいかにスムーズにおこなうかが工業化における重要な点となった。エチレンの重合熱は1モル当たり 22.2 kcal もあり重合にはかなりの発熱をともなう。この反応熱の除去の困難さは反応が高圧下でおこなわれるため容器の壁が厚く、また生成物が高粘度のものであるために単位時間当たりの伝熱量が少ないとある。しかも温度が急激に上昇した場合には、爆発の危険があるために、温度の調節はいっそう重要なのである。

これを解決する方法として

- 1) エチレンガスの循環量を多くして、そのガスの入口、出口の頭熱 (sensible heat) の差によって反応熱を吸収する。
- 2) 適当な溶媒を加える。
- 3) 热の除去がすみやかにおこなわれるよう反応器の装置・形状その他に工夫を施す。

等が考えられるが、各プロセスによってそれぞれ工夫が加えられている。

I.C.I. 法に用いる原料ガスにはアセチレンができるだけ少ないことが要求され、酸素は 10 ppm 以下に押えることが必要であるとされている。

I.C.I. 法の改良法として比重 0.925 以上のポリエチレンを作る方法がある。これはラジカル開始剤と水素、4 塩化炭素、クロロホルム等の連鎖移動剤とを加えて 150°C 以下 (55~110°C といわれる) で 500 気圧にて反応をおこなうもので、開始剤としてはパーオキシジカーボネート、アルキルまたはアリルハイポニトリル等がエチレンに対し 5~100 ppm 添加されている。

(2) デュポン法

I.C.I. 法から発展した方法であるが、GREENWALT³²⁾が述べているように溶媒を用いる点に特徴がある。Fig. 22 のフローシートにしたがって説明すると、まずエチレンを 20~150 気圧に圧縮し、-37~15°C までに冷却し液化する。ここで、エチレンに対し 0.05~2.0 倍のベンゼンを加えた後、800~1500 気圧まで昇圧して 50~400°C に加熱し、反応器に張込み同時にエチレンに対し 0.1~10.0 倍の水を加える。この場合、反応中に存在する酸素量は 20~2,000 ppm 程度である。

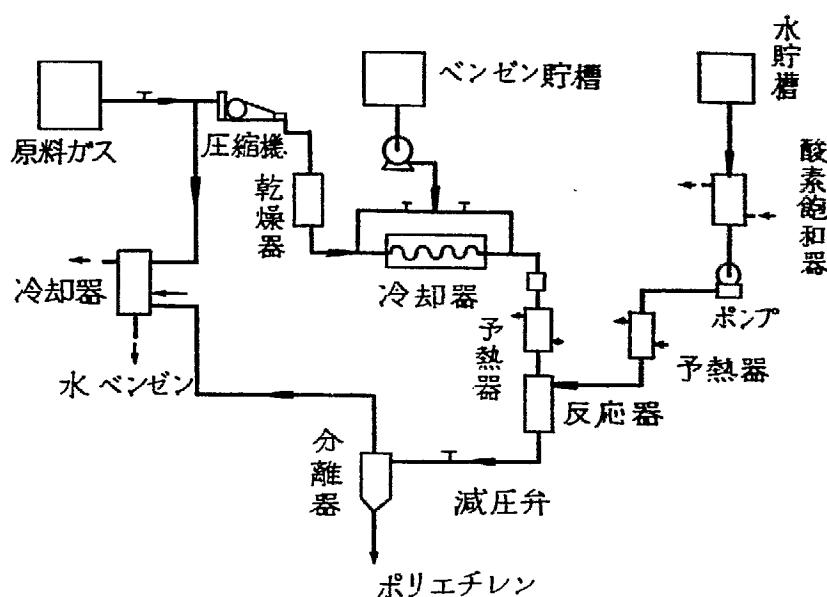


Fig. 22 デュポン法工程図

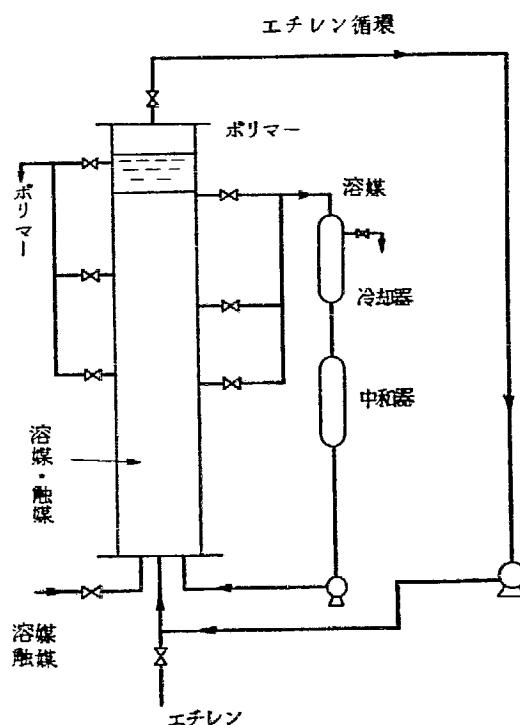


Fig. 23 デュポン法の反応系の一例

反応器を出たエチレンとポリエチレンの混合物は分離器で分離され、さらにエチレンガスは冷却器で水とベンゼンを分離し、原料ガスにもどして循環使用する。

触媒、溶媒に関して種々の工夫改良がなされている。たとえば、溶媒の pH を 11~14 とするとポリマー

の性質が改良される。水だけを溶媒とした場合にはポリマーの極限粘度が高くなるという。この場合溶媒回収の必要がないという点も経済的であろう。

デュポンプロセスの反応系の一例を Fig. 23 に示す。

(3) U.C.C. 法

本法は気相重合法であって I.C.I. 法と大差はない。U.C.C. 法の特徴は主として、①添加する酸素量が少ないとこと、②反応器が細長いチューブラー型であること、の 2 点にあるようである。BIDDLE の特許³³⁾によれば、エチレンを酸素触媒と共に 2,000 気圧に圧縮し、内径 4.7mm 長さ 20m の反応管に 29.3 lb/hr の速度で送入する。反応時間 45 秒で、ポリエチレンへの転化率 (one through conversion) は 21.7% である。添加酸素量は反応温度によって異なり、反応温度 160~220°C では 20~200 ppm, 220°C 以上では 20~50 ppm である。I.C.I. 法で 600 ppm 程度の酸素が添加されているのに比べ著しく少ない。そのために実際には反応速度が遅く、1 回通過の転化率は 5% 以下ともいわれる。しかし、添加酸素量が少ないため、電気的性質の特に優れた製品が得られており、これが U.C.C. 法ポリエチレンの特徴の 1 つとなっている。

2.4 結 言

以上、ポリエチレンの最初の合成法であり、現在なおポリエチレン製造法の主流をなしている開始剤による高圧下のエチレン重合反応につきその基礎的研究および工業的的製造について論述してきた。高圧ポリエチレンの工業的発展はめざましく石油化学工業の中心をなしている。一方、その発展に伴い基礎的研究も進められてきたが公表されているものは比較的少なく、重合機構を知る上に決して充分とはいえない。

重合反応の速度論に関しては、児玉らの研究および LAIRD 等の研究を紹介した。すなわち LAIRD は熱重合および DTBP, ABIN, アセトオキシム、酸素を用いて高圧重合をベンゼン溶液中でおこない、その総括重合速度式および活性化エネルギーを求めた。その結果、高圧下におけるエチレンの有効濃度をフェニルシティーで表現することにより比較的簡単な式が得られ、かつ従来の連鎖重合の素反応を仮定することにより、実験的速度式を説明することができた。他方、児玉らは水を攪拌剤として気相で DTBP, ABIN による重合をおこない、その速度式を提示した。彼らは重合速度が時間とともに低下することを観察しこれは開始剤濃度の時間的变化に原因するものだと説明した。重合反応の見掛けの全活性化エネルギーは主として開始反応のそれに起因するものであり、LAIRD らは熱重合およびアセトオキシム、DTBP による重合の場合約 30 kcal/mol の値を得ている。しかし、いずれの場合にもその解析の基礎となっている定常状態の仮定には疑問がある。また、高圧下におけるエチレンの有効濃度としていかなるパラメーターを採用すべきかという問題も残されている。いずれにしろ現在までのところ、重合の反応機構は明らかにされているとはいがたい。

生成ポリエチレンの構造および各種物性に関する研究は数多くおこなわれている。ポリエチレン中には長短の枝分かれ、および二重結合が存在することが赤外線吸収スペクトルから明らかにされ、かつ定量化されている。また、固体ポリエチレンは結晶性についての研究も多い。しかし、重合反応機構と物性または構造との相関関係はまだ不明な点が多く、今後の研究に待たねばならない。

高圧法ポリエチレンの工業的製法は種々あるが、いずれも I.C.I. 法の変型であり本質的には大差がない。1,000~1,500 気圧の高圧、しかも 200°C 以上の高温であり、爆発の危険性があるにもかかわらず、このような技術的困難を克服して現在ではきわめて順調に操業されている。これらについて具体的に I.C.I. 法、デュポン法、などを紹介した。いずれもわが国に導入されすでに工業化をみているものである。現在は特に中圧法、低圧法に近い中比重、または高比重のポリエチレンを高圧法のプロセスで作り出そうという点に努力が向けられており、その目的はある程度達成されつつある。

文 献

- 1) E.W. FAWCETT and R.O. GIBSON : *J. Chem. Soc.*, 386 (1934)
E.W. FAWCETT, R.O. GIBSON, M.W. PERRIN, J.G. PATON, E.G. WILLIAMS and I.C.I. : Brit. Pat. 471,590 (1937)
M.W. PERRIN : *Research (London)*, 6, 111 (1953)
- 2) T. KUME : *Rev. Phys. Chem. Japan*, SINKICHI HORIBA Commen. Vol. 198-107 (1946)
- 3) 谷, 佐藤 : 高分子化学, 5, 157 (1948)
- 4) S. KODAMA et al. : *Rev. Phys. Chem. Japan*, SINKICHI HORIBA Commen. Vol., 50-57 (1946)
- 5) 児玉, 谷口他 : 工化誌, 57, 439 (1954)
- 6) R.K. LIARD, A.K. MORRELL, and L. SEED : *Disc. Faraday Soc.*, 22, 126 (1956)
- 7) S. KODAMA et al. : *J. Polym. Sci.*, 41, 83 (1959)
- 8) 清水 : 京都大学学位論文 (1961)
- 9) J.A. ROBERTSON : U.S. Pat. 2,520,338
- 10) M. HUNT ; U.S. Pat. 2,471,954 (1949)
- 11) K. ZIEGLER : *Brennstoff-chem.*, 30, 181 (1949)
- 12) du Pont : Brit. Pat. 682,420
- 13) U.S. Pat. 2,462,678 (1949)
- 14) MELVILLE and BARNETT : *J. Polym. Sci.*, 13, 329 (1954)
- 15) R. BUCHDAHL : *Disc. Faraday Soc.*, 22, 138 (1956)
- 16) SUNDAR L. AGGRWAL, and ORVILLE J. SWEETING : *Chem. Rev.* 57, 665 (1957)
- 17a) RAFF and ALISON : "Polyethylene" Interscience Pub. Inc., (1956)
- 17b) 太田, 高橋, 中山 : ポリエチレン, 日刊工業新聞社 (1961)
- 18) 田所 : 高分子実験化学講座, 共立出版 2巻, 149 (1958)
- 19) 田畑 : 赤外線吸収スペクトル第10集, 化学の領域増刊号 No. 41, 55 (1960)
- 20) M.J. ROEDEL : *J.A.C.S.*, 75, 6110 (1953)
- 21) P.J. FLORY : *J.A.C.S.*, 59, 241 (1937)
- 22) C.A. SPERATI, W.A. FRANTA and H.W. STARKWEATHER : *J.A.C.S.*, 75, 6127 (1953)
- 23) Q.A. TREMMENTOZZI : *J. Polym. Sci.*, 22, 187 (1956)
- 24) B.H. ZIMM, W.H. STOCKMEYER : *J. Chem. Phys.*, 17, 1301 (1949)
C.D. TURMOND, B.H. ZIMM : *J. Polym. Sci.*, 8, 477 (1952)
- 25) J.K. BEASLEY : *J.A.C.S.*, 75, 6123 (1953)
- 26) 福井, 清水 : 京大化織研究所, 第18回講演集, p. 35 (1961)
- 27) L.T. MUUS and F.W. BILLMEYER : *J.A.C.S.*, 79, 5079 (1957)
- 28) THOMAS C.PONDER : *Petro. Ref.*, 39, 162 (1960)
- 29) R.B. RICHARDS : *J. Inst. Petr.*, 34, 237 (1948)
- 30) M.W. PERRIN : *Research*, 6, 111 (1953)
- 31) R.L. THOMASSON, J.J. Mc KETTA and T.C. PONDER : *Petro. Ref.*, 35 (No.12), 191 (1956)
- 32) C.H. GREENEWALT (to Du Pont) : U.S. Pat. 2,388,138 (1945)
- 33) J.W. BIDDLE, J.M. DAVISON (to U.C.C.) : U.S. Pat. 2,831,845 (1958)
- 34) C. MUSSA : *J. Polym. Sci.*, 23, 877 (1957) : 28, 597 (1958)
- 35) F.P. PRICE : *J. Chem. Phys.*, 19, 973 (1951)
- 36) "Alkathene" (I.C.I.) (1955)
- 37) A.H. WILLBOURN : *J. Polym. sci.*, 34, 569 (1959)
- 38) A.G. MORRELL : *Disc. Faraday Soc.*, 22, 152 (1956)
- 39) J.B. WOODBREY and P. EHRLICH : *J.A.C.S.*, 85, 1580 (1963)

3 金属触媒による重合反応

3.1 緒 言

1933年 FAWCETT らによって高圧高温においてエチレンの高重合が発見されて以来、長い間高圧法が唯一のエチレン重合法であった。しかるに、1953年にいたって、K. ZIEGLER は $TiCl_4$ と $AlEt_3$ の組合せを触媒とすると、常圧常温のエチレンから高融点の重合体が得られるという画期的発見をなした。ここに一般に第IV～VII族の遷移金属の化合物と第I～III族の金属、その水素化物、またはその有機金属化合物との組合せが有効な触媒となることが明らかにされ、これらの触媒系を Ziegler 型触媒と総称する。続いて1954年、イタリアの NATTA は Ziegler 型の触媒により各種の α -オレフィンを重合し、これらモノマーの立体規則性重合に成功したのである。この重合反応はポリプロピレン、cis-1, 4 ポリブタジエンの重合の工業化をもたらした非常に意義の大きなものである。これらの偉大な発見に対し、1963年ノーベル化学賞が両氏に贈られた。

このようにして、エチレンから高圧高温を要せずにきわめて容易に高重合体が得られるようになった。したがって、この方法を従来の高圧法に対し低圧法と呼んでいる。

さらに1956年 SiO_2-AlO_3 担体に Cr_2O_3 を付着させたいわゆるフィリップス触媒、および Al_2O_3 に MoO_3 を付着させたものまたは Ni-活性炭素によるスタンダード触媒がアメリカにおいて発見された。これらの触媒によれば 40～70 atm でエチレンを高重合させることができるので、この重合法は中圧法と呼ばれている。

これらの触媒系はすべて、2元系のものであり、しかも一方の成分は I～III族の金属を含み、他方の成分は、遷移金属を含む点で共通しており、また高圧法が一般的に均一系の触媒であるのに対し、これらは一般に固体の不均一系触媒であること、重合はともに比較的低圧でおこなわれるなど共通した点が多いので、一括してこの章にまとめて紹介した。

Ziegler 型触媒およびそれによる重合に関する研究報告および特許は非常に数多く発表されており、それについての総説や解説もいくつかある^{1～8)}。

本章では触媒、重合反応および得られるポリマーの物性について現在までに得られている知見を基礎研究の項にまとめ、次に工業的製造法についてその代表的なものを紹介し比較検討する。

3.2 基 础 研 究

3.2.1 触媒とその作用機構

これらの触媒は2成分の組合せからなり、かつ遷移金属を含んでいる点で共通している。触媒の作用機構に関しては数多くの研究があり、いろいろな説が主張されているが、まだ十分に明らかにされていない。まず、これらの触媒を大別すると TABLE 1 のようになる。

(1) チーグラー型触媒

1949年 ZIEGLER は $Al(Et)_3$ にエチレンが付加することを発見した。その後、Ni が共触媒として追出し反応を促進することを HOLZKAMP が発見し、さらに共触媒について研究中、BREIL が Zr -acetylacetone が著しく重合を促進することを発見、その後まもなく $TiCl_4$ との組合せが発見された。

Ziegler 触媒の活性は触媒の調整条件によって大きく変化する。特に Al 化合物と Ti 化合物の混合モル比が重合速度に及ぼす影響は大きい。最大活性を与えるモル比は重合するモノマーによって異なる。TABLE 2

TABLE 1 各種重合触媒の比較

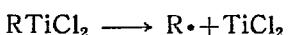
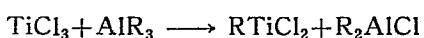
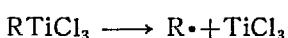
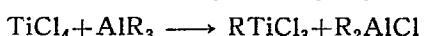
I～III族のアルキル化物および水素化物 AIR ₃ , ZnR ₂ , MgR ₂ , LiR これらの水素化物、または LiAlH ₄ 型	IV～VI族遷移金属のハロゲン化物 アルコラートアセチルアセトネートなど TiCl ₄ , TiCl ₃ , TiCl ₂ , ZrCl ₄ , Ti(OBu) ₄ ジルコニウムアセチルアセトネート	Ziegler
グリニヤール試薬、金属アルキル金属水素化物 RMgBr, LiAl(Alkyl) ₄		du Pont
I～III族の金属		福井, <i>et al.</i>
I～III族のアルキル化物	金属リン酸塩 (Ti, Zr, VO, V)	福井, <i>et al.</i>
アルカリ、アルカリ土類金属およびその水素化物	IV-a属金属酸化物 Mo, Cr, W, Ni, 等の酸化物	Standard
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Cr の酸化物	Phillips

TABLE 2 AIR₃-TiCl₄ 系触媒が最大の活性を示す Al/Ti のモル比

モノマー	重合温度 (°C)	Al/Ti
エチレン	室温	0.33
エチレン	100	3~5
ブロビレン	60	2
ブテン-1	50	1.7
イソブレン	室温	0.3~0.7
スチレン	50	3

にその様子を示す。

FRIEDLANDER⁹⁾ は TiCl₄ と AIR₃ は次のように反応すると考えている。



すなわち、4 塩化チタンはまず、AIR₃ によりアルキル化され、C-Ti の結合が弱いために切断されて、R-ラジカルを生ずると同時に Ti の還元が起る。したがって AIR₃ は Ti の還元剤として作用することになる。したがって、この触媒系ではこのような反応によって、使用する Al-Ti の比に応じ TiCl₄, TiCl₃, TiCl₂, AIR₃, R₂AlCl, RAiCl₂, AlCl₃ の中のいくつかがそれぞれの割合で存在することになる。またこれらのうちどれが真の触媒であるのか、またはどのような共同の作用によって活性がもたらされるのかについては、まだ明らかでない。

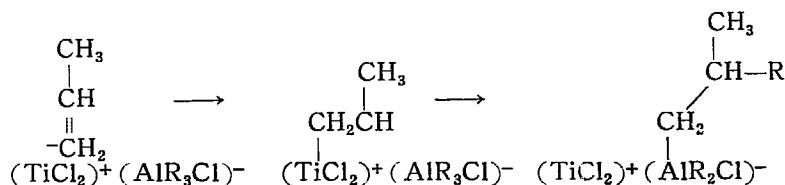
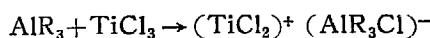
BADIN¹⁰⁾ は TiCl₄-C₆H₆Li 系で重合をおこない、生成ポリエチレン中に C₆H₅ 基が存在することからこの重合が触媒中の C₆H₅TiCl₃ から生じた C₆H₅• ラジカルによって開始されたものと考えた。しかし、NATTIA は、ラジカル機構には反対しており、この説はあまり有力ではない。Al が重合開始に有力であるという説もあるが、Ti が何らかの形で重合を開始するという説は、その多くの実験的証拠とともに最も有力であるように思われる。すなわち、BEERMAN¹¹⁾ らは RTiCl₃ または TiCl₃ 単独ではエチレンは重合しないが、両者が共存すると重合が起り、RTiCl₃ の R が消費されてしまうと重合が停止することから、重合には R-Ti の結合が必要であると考えた。また OITA¹²⁾ らは TiCl₄ または TiCl₃ の共存下でエチレンの放射線重

合をおこない、 $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ の存在しない場合の放射線重合よりも収量が大きいこと、使用した $TiCl_4$ の 12.5%が $TiCl_3$ に還元されていることを見いたした。

また、福井ら¹³⁾は $TiCl_4$ に γ 線を照射したものを用いてエチレンの重合をおこないポリエチレンを得た。しかもこのとき $TiCl_4$ は γ 線の照射によって還元されていることが明らかとなった。これらの事実から、エチレンの重合には Al は必ずしも必要ではなく、アルキルチタン化合物から重合が起っているのではないかと推定される。Hercules Powder 社の特許¹⁴⁾によれば、エチレン存在下で微粉末に粉碎した TiO によってもポリエチレンが得られるという。

NATTA は AlR_3-TiCl_3 触媒の場合にはアルキルアルミニウムを 2 値または 3 値のハロゲン化チタンから分離することができないことから考えて、これらはある種の complex を作っていて、まずモノマーが Ti 原子に配位して活性化され、ついで Al 上で生長反応が起るのであろうと推論した¹⁵⁾（配位アニオン重合説）。

現在ではだいたい次のように考えられている。すなわち、モノマーが Ti に配位して活性化され、生長反応は触媒コンプレックスの Ti と Al の間に橋架けをしているアルキル基（ポリマー鎖の末端）の半結合のところでおこなわれるというのである。

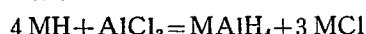


なお、これらの Ziegler 型触媒は α -オレフィンを立体規則性ポリマーに重合する作用を持っており、その重合の機構について、多くの研究者が報告していることを付記しておく。

(2) スタンダード型触媒

この触媒系は難還元性の担体、たとえば $\gamma-Al_2O_3$ に約 10% の VI-a 属金属酸化物を付着させ、少量のアルカリ金属を促進剤として作用するものであって、この触媒を用いれば $1,000 \text{ lb/in}^2$ 、 $130\sim260^\circ\text{C}$ でエチレン、プロピレンから固体ポリマーを得ることができる¹⁶⁾。VI-a 属金属の代表としては、モリブデンが使用されている。触媒は水酸化アルミニウムを脱水して得られる $\gamma-Al_2O_3$ に対し、共沈法などによって約 10% の M_2O_3 を担持せねばよく、 $40\sim400 \text{ in}^2/\text{g}$ の広い表面積を持つことが望ましい。使用前に $450\sim650^\circ\text{C}$ で乾燥水素を通じて十数時間還元する。

なお、促進剤としてはアルカリ金属の他にアルカリ金属水素化物、アルカリ金属ボロン水素化物、アルカリ土金属水素化物、 $MAIH_4$ で代表されるアルカリアルミニウムハイドライド、 $M(AIH_4)_2$ で代表されるアルカリ土類金属のアルミニウムハイドライドなどが使用される。 $MAIH_4$ は溶剤中で次の反応により生成する。酸化モリブデンに対し 5~50% 添加する。



促進剤は 6 値のモリブデンを中間原子価へ還元する作用があり、触媒を再活性する能力がある。

このほか、Ni、Co を活性炭上で使用する触媒もあるが、比較的低重合物しか得られないこと、再現性がよくないため実用的でない。

この Standard 触媒の作用機構についてはあまり研究がされておらず明らかでないが、ラジカル機構という説もある。

(3) フィリップス型触媒

この触媒は $SiO_2-Al_2O_3$ 担体に酸化クロムを 2~3 % 付着させたものである¹⁸⁾。担体としては SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ThO_2 も使用できるが、 $SiO_2-Al_2O_3$ にまさる点はない。 $SiO_2-Al_2O_3$ のモル比は特に影響はないので一般の石油の接触分解用の 90:10 のものを使用する。また、酸化クロムの量は 2~3 % 以上にしても活性は向上しない。なお、この触媒は使用前に空気中で約 500°C に加熱して活性化するが、これはクロムが 6 値の状態であることが必要なためで、3 値のクロムになると失活する。再生にも空気を用いる。Standard

法のごとき還元性の促進剤を用いない。重合機構はよくわからぬがカチオン的なものと考えられている¹⁹⁾。

3.2.2 重合反応の速度論

(1) チークラー型触媒による重合反応

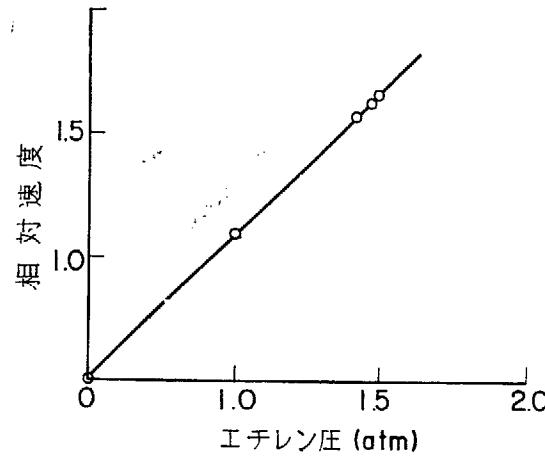
チークラー型触媒を用いたオレフィンの重合反応について多数の研究がおこなわれているが、その中でエチレンの重合に関するものを紹介する。

触媒の項でも述べたように、チークラー触媒は2成分系の触媒であり、その作用機構は複雑で十分明らかとはいえない。特に $TiCl_4-AlEt_3$ 等のように両成分とも液体であって、混合することにより固体の沈殿が生成しそれが触媒となるような場合には、触媒の調製条件等が微妙に影響して活性が変化し測定値の再現性が悪いため、速度論的研究を困難なものにしている。また、重合速度が時間的に変化する場合が多いため、測定値の取り扱いがむずかしい。

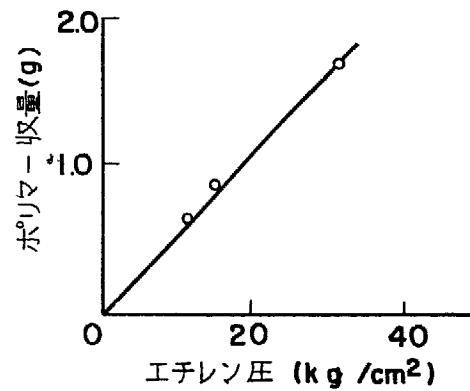
a) エチレン濃度の影響

D.B. LUDLUM らは²⁰⁾ 1~1.5気圧の低圧で、 $TiCl_4-LiAlR_3$ 系の触媒によりデカリンを溶媒として 100°C で重合をおこない、重合反応開始約4時間後の速度（この場合、重合速度が時間とともに低下していく）と反応圧力との関係を調べ Fig. 1 に示すように重合速度は圧力の1乗に比例することを明らかにした。この圧力下ではヘンリーの法則が成立するから、重合速度はデカリン中に溶解したエチレン濃度の1次に比例すると考えてよい。

また、福井ら²¹⁾によれば $AlEt_3-TiCl_4$ および $AlEt_3-TiCl_3$ 系触媒を用いてエチレン圧力 10~30 kg/cm² で重合した場合にも Fig. 2 のように重合速度は圧力の1乗に比例する。



触媒 : $TiCl_4-LiAlR_3$
温度 : 100°C



触媒 : $TiCl_4-AlEt_3$
溶媒 : n-ヘプタン
温度 : 30°C
反応時間 : 90 sec

Fig. 1 重合速度の圧力依存性

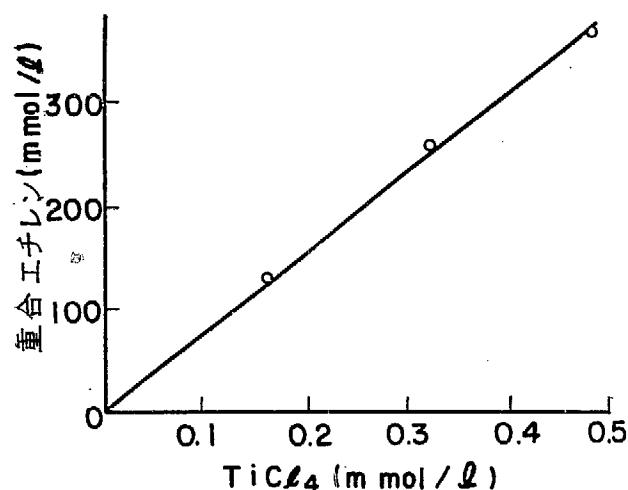
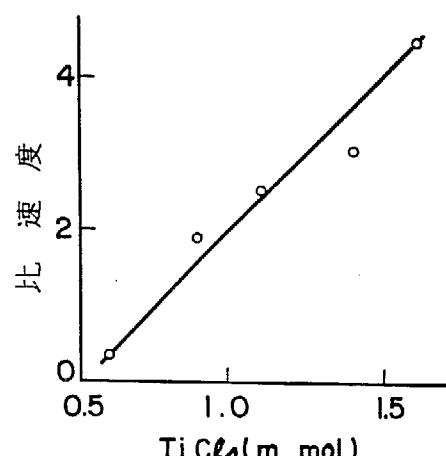
Fig. 2 初期ポリマー収量と圧力の関係

b) 触媒量の影響

$TiCl_4$ と $Al(n-hexyl)_3$ を用いて、そのモル比を一定 ($Al/Ti=3.7$) として、100°C にて重合をおこない触媒量を増加すると速度がその量にほぼ比例して直線的に増大することが LUDLUM²⁰⁾ によって報告された (Fig. 3)。福井ら²¹⁾は $TiCl_4-AlEt_3$ 系触媒で、10 atm の圧力下で実験をおこない類似の結果を得た (Fig. 4)。

c) 触媒組成の影響

2成分の組合せであるこの触媒はその成分の比によって活性が著しく変化する特徴がある。LUDLUM²⁰⁾ は $TiCl_4$ に対し ① n -ヘキシリチウム ② リチウムテトラ- n -ヘプチルアルミニウム ③ トリイソブチルアルミニウム ④ トリエチルアルミニウムを種々の割合で加えて、100°C 低压で重合開始後4時間後の重合速

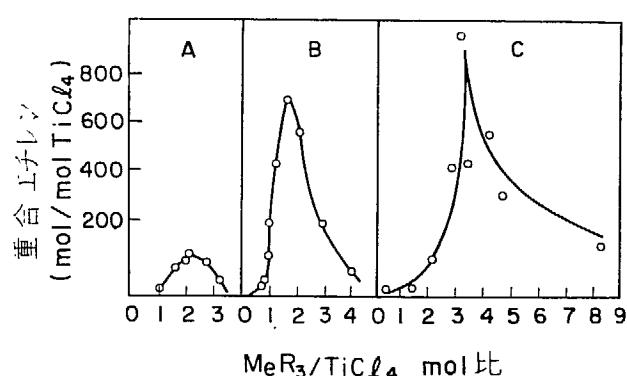
触媒: TiCl₄-Al (*n*-hexyl)₃触媒: AlEt₃-TiCl₄

Al/Ti: モル比 6.7

重合温度: 50°C

重合初圧: 43kg/cm²

Fig. 3 触媒濃度の影響

Fig. 4 重合速度と TiCl₄ 量との関係A : *n*-hexyllithiumB : lithiumtetra-*n*-heptylaluminum

C : triisobutylaluminum

Fig. 5 重合速度に対する触媒組成の影響

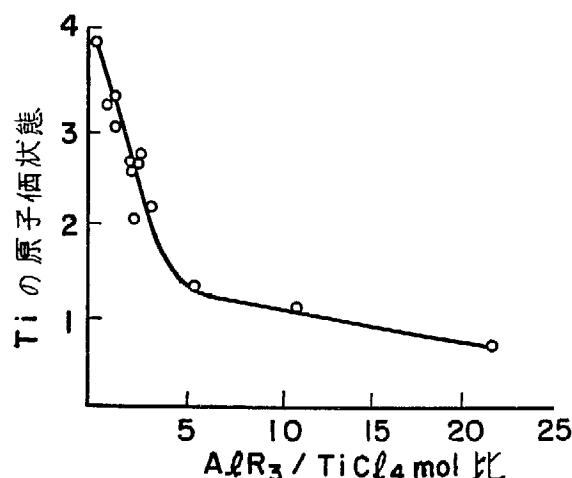


Fig. 6 チタンの原子価の変化

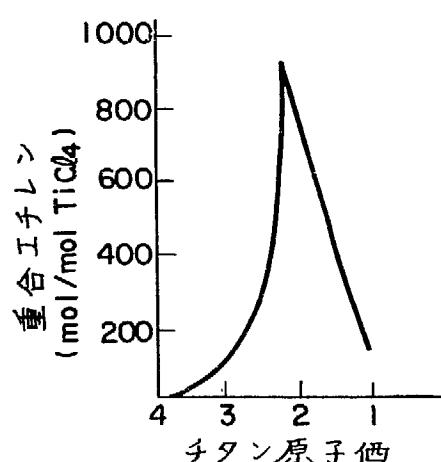


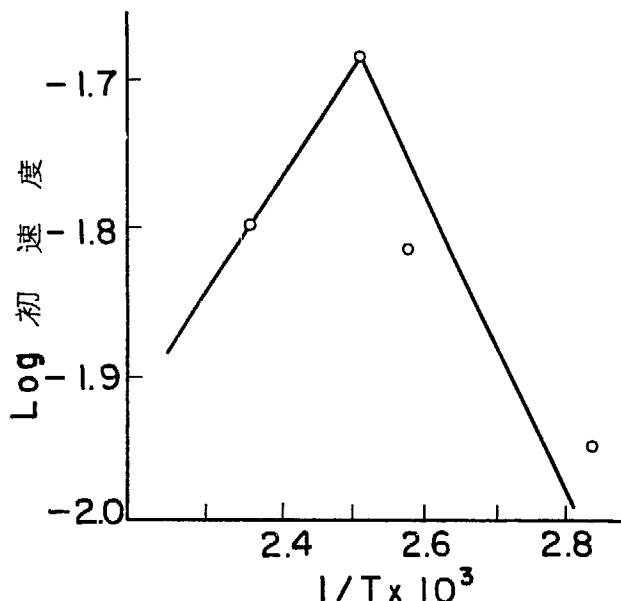
Fig. 7 チタンの原子価と重合速度の関係

度の変化を求めた。その結果を Fig. 5 に示す。いずれの場合も重合速度は AlR_3 の量とともに増加するが、あるモル比以上になると逆に減少し、最大重合速度を与えるモル比が存在することがわかる。

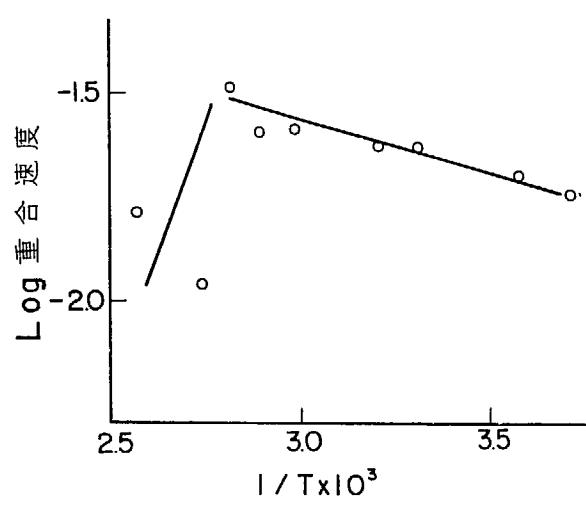
LUDLUM はまた $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ の触媒について、Ti の原子価が添加する AlEt_3 によってどのように変化するかを調べ Fig. 6 のような結果を得た。また、これから Ti の平均原子価が約 2 のところで最も大きい活性を有することを見いだしている (Fig. 7)。

d) 反応温度の影響

LUDLUM²⁰⁾ は $\text{TiCl}_4\text{-Al(i-Bu)}_3$ 触媒にて重合の初期速度を測定し、重合温度との関係を求めた。これによれば 80~122°C までは重合速度は温度とともに増大するが、それ以上になると逆に低下する。一方、福井ら²¹⁾ は $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ 触媒を用いて Fig. 9 のような結果を得た。この場合は 60°C 付近で重合速度は最大となり 60~0°C での重合の活性化エネルギーは約 2.7kcal/mol であった。



触媒 : $\text{TiCl}_4\text{-Al(i-Bu)}_3$



触媒 : $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$
圧力 : 43 kg/cm²

Fig. 8 重合速度温度依存性 (LUDLUM)

Fig. 9 重合速度の温度依存性

そのほか、CARRICK ら²²⁾は $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn-AlCl}_3\text{-VCl}_4$ によるエチレン重合をおこない、BRESLOW ら²³⁾は $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{*}-\text{Et}_2\text{AlCl}$ による重合をおこなっている。

また、CHEIN ら²⁴⁾は、¹⁴C でラベルした $\text{Al}(*\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ と $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ を組合せた可溶性触媒を用いてエチレン重合をおこない、重合時の生長活性点を $^{131}\text{I}_2$ で分解して、その数を調べ、開始、生長、停止の各速度定数を TABLE 3 のごとく求めた。

TABLE 3 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2+\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ によるエチレン重合の速度定数と活性化エネルギー

温 度 (°C)	$k_1 \times 10^3 (\text{sec}^{-1})$	$k_p (1 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$	$k_t (1 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$
0	0.282 ± 0.26	1.50 ± 0.15	0.49 ± 0.05
15	1.12 ± 0.13	5.19 ± 0.57	2.19 ± 0.43
30	4.99 ± 0.71	13.6 ± 1.4	9.07 ± 0.58
45		3.90	
活性化エネルギー kcal/mol	15.5	12.2	16.4

また、得られたポリマー 1 分子当たりに 1 箇の $^*\text{CH}_3$ が結合しており、Ti 1 箇当たりの生成ポリマー数は 1

より大きく Al/Ti 比の増加とともに増大することから、 $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}_1$ への連鎖移動だけが主として起っていると考えられる。また、ポリマー 2 分子について 1 箇の末端二重結合が存在することから、停止反応は不均一化反応によって起こっていると推論している。

生成ポリエチレンの分子量は触媒の種類および反応条件によって変化する。

(2) スタンダード型触媒による重合反応

この種の触媒を用いた重合反応の詳細に関する研究は Ziegler 型触媒のそれにくらべてきわめて少ない。ここでは Standard Oil Co. の E. FIELD ら²⁵⁾の報告を中心にして紹介する。

触媒は、 Al_2O_3 担体に 8 % の MoO_3 を付着させたものと、 NiNO_3 を活性炭に浸して 60°C に加熱して Ni 酸化物としたものの 2 種を 6~14 メッシュの粒状か、あるいは粉末で使用した。酸化状態では活性がないので、使用前に Ni-charcoal 系は 200~260°C で、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 系は 430~480°C で水素で還元している。

(a) 反応温度の影響

反応温度を上げると固体ポリエチレンの収量は減少し、半固体または油状物質の収量が増加することが Fig. 10 のごとく明らかとなった。また、重合温度の上昇に伴い生成ポリマーの比粘度は減少する。すなわち重合度は低下する。同一温度では $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系のほうが Ni-charcoal 系よりも高い重合度のポリエチ

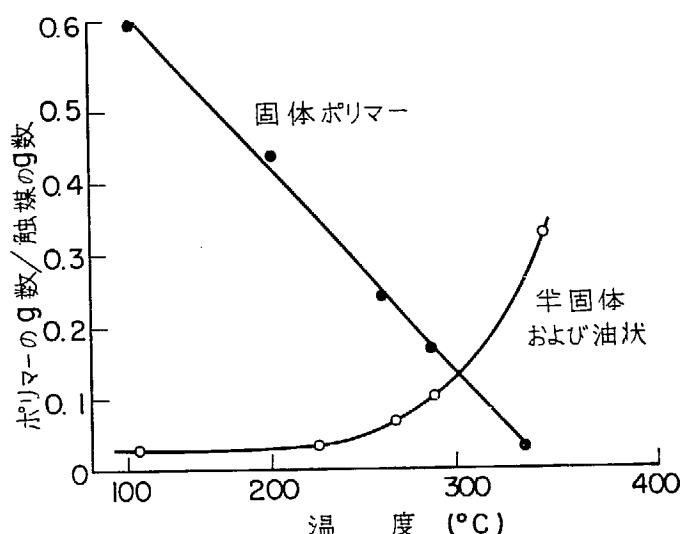


Fig. 10 重合温度のポリマー収率に対する影響
(molybdena-alumina)

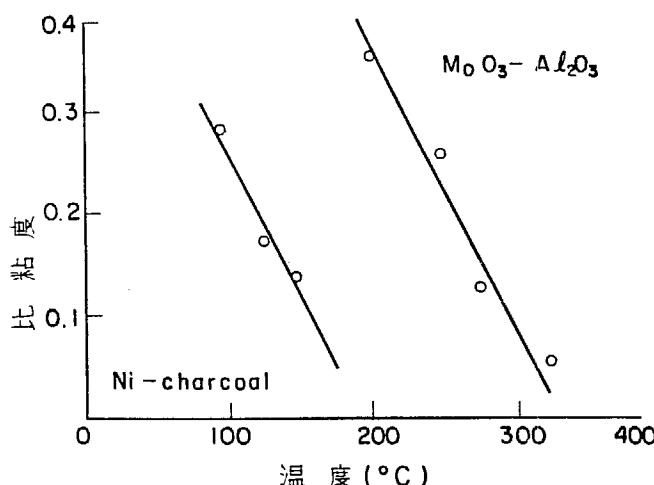


Fig. 11 ポリマーの性質におよぼす触媒と温度の影響

レンを与える (Fig. 11).

(b) 反応圧力の影響

エチレンは溶媒中に溶解して反応するため、ポリエチレンの収量には圧力が著しい影響を与える。常圧ではほとんど重合は起らず 300lb/in^2 で急に反応が進行する。

(c) 触媒粒子の大きさの影響

Fig. 12 に示すように、触媒の粒子が小さくなると若干ポリマーの収量が増加するがあまり影響はない。しかし、生成するポリマーの分子量は顕著な影響を受け、粒径の減少にしたがって急速に分子量が増加することが認められているが、その理由については明らかではない。

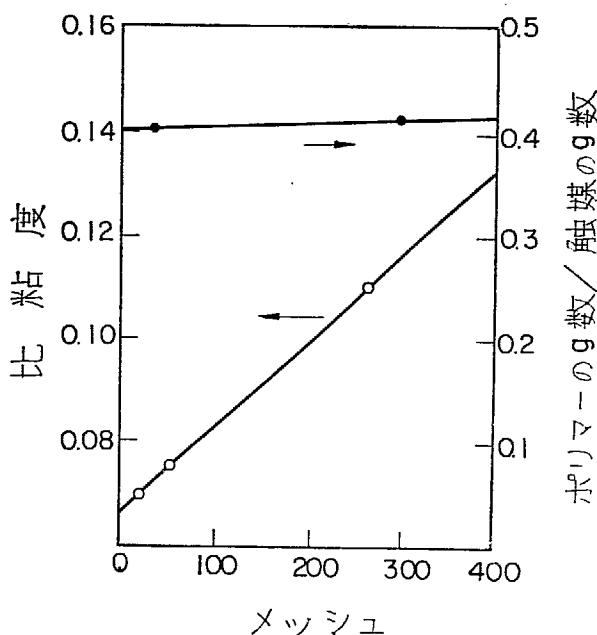


Fig. 12 触媒粒子の大きさの影響
(Nickel-charcoal 触媒)

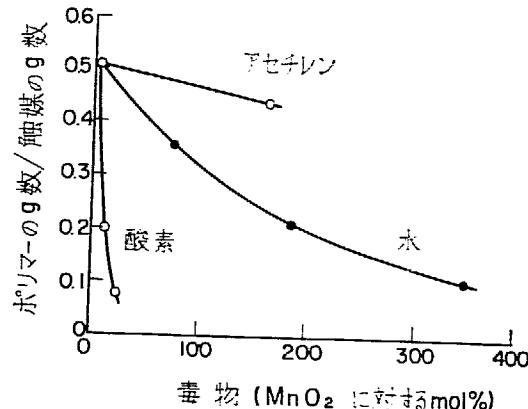


Fig. 13 Molybdena-alumina 触媒に対する毒物の影響

(d) 不純物の影響

この触媒は不純物によって被毒されやすいので、原料エチレンの純度は高いものが要求される。酸素は 10 ppm 以下、水分は測定不能にまで精製すべきであるとし²⁶⁾、溶媒についても、触媒とともに加熱還流してから精留して用いることがよいといわれている。Fig. 13 には FIELD らにより得られたアセチレン、水、酸素の重合收率に対する影響を示したが、アセチレンは比較的少なく酸素が最も著しい触媒毒となっていることがわかる。

(e) 触媒の活性化と促進剤の効果

触媒の項でのべたが、 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の触媒は、アルカリ金属、 MAIH_4 等の促進剤の助けによって触媒効果を著しく増加することができる。実際には触媒の再活性は促進剤を加えることによりおこなっているようである。FIELD らはこの点についてこの触媒は使用前に水素によって還元しなければ重合作用がないが、プロモーターを加えれば水素還元をおこなわざとも触媒作用を生じ、したがってプロモーターは水素と同様にモリブデンを中間の原子価まで還元する効果を持つと考えられている。TABLE 4 にその結果を示す。

また、すでに水素還元をおこなった $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒に対して促進剤を加えれば TABLE 5 のごとく、さらに触媒効果を増加することができる。また、促進剤は溶媒中の触媒毒の除去にも効果があり、たとえばベンゼンを促進剤で処理して用いると TABLE 6 のように単位触媒当たりの収量を増加することができる。

以上、本触媒等による重合反応に関して観察されている現象についてのべてきたが、これら触媒の作用機構、重合反応機構などについては、まだ多くの不明な点が残されている。

TABLE 4 プロモーターによる触媒の活性化
(水素還元をおこなっていない $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒)

促進剤	重合温度(°C)	ポリマー G_r /触媒 G_r
なし	230	0.0
Na	230	3.4
CaH_2	262	1.1
LiAlH_4	222	4.3

溶媒: ベンゼン

TABLE 5 還元 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ に対する促進剤の効果
反応温度 250°C, 溶媒なし

$\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	CaH_2	ポリマー G_r /触媒 G_r
0.5	0	0.06
0.5	1.0	2.1

TABLE 6 ベンゼンの促進剤による前処理の効果

促進剤による前処理	ポリマー G_r /触媒 G_r
なし	1.6
Na により 230°C にて	5.0
CaH_2 250°C //	8.7

(3) フィリップス型触媒による重合反応

この触媒系によるエチレン重合反応についての報告も少なく、わずかにフィリップス社の CLARK²⁷⁾ の報告を見るに過ぎない。

この報告によれば、実験は触媒を粒状にして固定床とした内径 1.5 インチ、長さ 2 フィートの管型反応器を用いたのと、触媒を溶媒とともに 750~1500cc の回分式反応器に入れてスラリー状とし、その中にエチレンを圧入するスラリータイプの方法とによりおこなわれている。前者の場合には反応管の閉塞を考えると反応温度 150~180°C、溶媒中のエチレン濃度 2~4% で重合をおこなわねばならないが、この条件では高分子量のポリエチレンを得ることがむずかしい。高分子量のものをうるには、より低い温度、高濃度エチレンで重合をおこなう必要があるが、そうすると触媒層がポリマーによって閉塞する場合が多い。したがって、高分子量のポリエチレンを得るには、スラリー型の反応方法を選ぶのがよいということになる。そこで以下のべるものは、スラリー型の重合について研究された結果である。

まず、生成物の重合度に対しては、主として次の因子が影響を与える。

(1) 触媒の活性化温度

(2) 重合温度

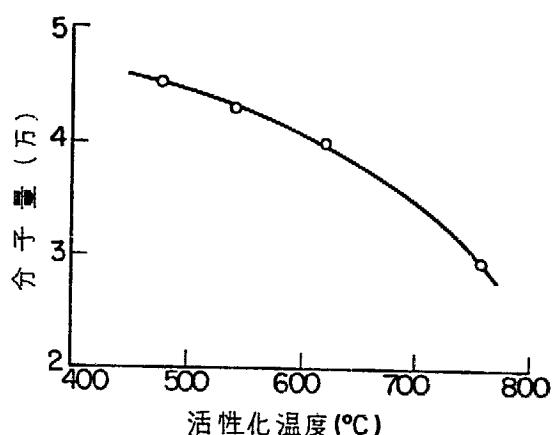
(3) 重合圧力

なお、実験条件は反応時間 4 時間、触媒添加は炭化水素系溶媒に対して 0.6wt % である。

まず、Fig. 14 に触媒の活性化温度と、ポリエチレンの分子量の関係を示した。これによれば活性化温度 482°C のものでは 46000 の分子量のものが得られるが、760°C で活性化すると 30000 のものしか得られない。

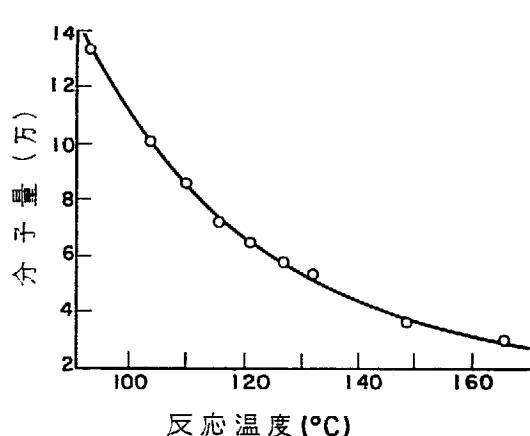
Fig. 15 に示したように、生成ポリエチレンの分子量は反応温度を上昇すると急激に低下する。この場合、得られたポリマーは弾力性のあるタフなものからもろいものまで変化する。

反応圧力と生成ポリエチレン分子量の関係は Fig. 16 で示すとおりで、反応圧を上げると分子量が増加している。



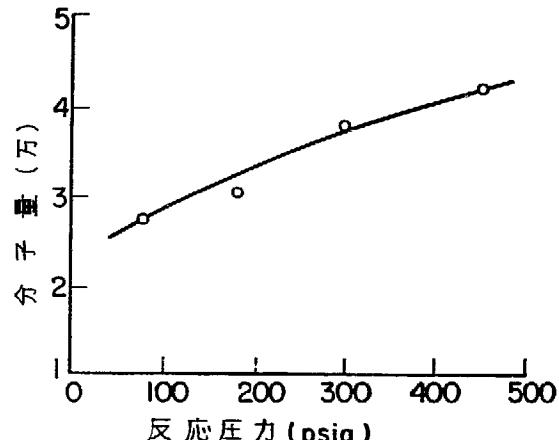
活性条件：1気圧、5時間 乾燥空気 100 vol/cat. vol/hr
 触媒：25 wt % 酸化クロム— $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
 重合時間：4時間 132°C 450 lb/in² スリラー型重合

Fig. 14 活性化温度の影響



触媒：2.5 wt % 酸化クロム— $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
 重合：4時間 450 lb/in² スリラー型重合法

Fig. 15 反応温度の影響



触媒：2.5 wt % 酸化クロム— $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
 重合：4時間 132°C スリラー型重合法

Fig. 16 反応圧力の影響

エチレンの単独重合についての報告は以上である。この触媒は、他の α -オレフィンも重合させる能力を持つが、ポリマーの重合度はあまり高くはない。TABLE 7 に種々のオレフィン重合した結果を示す。

TABLE 7 α -オレフィンの重合
 反応温度 88°C, 圧力 500 lb/in², L.H.S.V. 2
 反応時間 6時間, 触媒 CrO_3 on $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3%

モノマー	平均変化率(%)	ポリマーの状態
エチレン	100	固体
プロピレン	91	半固体
1-ブテン	77	弾力性ある半固体
1-ペンテン	82	半固体
1-ヘキセン	50~56	非常に粘着性あるゲル状
4-メチル-1-ペンテン	80	固体あるいは液体

また、エチレンに 15% 以下の 1-オレフィンを重合させると、より弾力性のあるポリエチレンの共重合体ができる。

3.2.3 生成ポリエチレンの構造および物性

(1) 分子構造

Fig. 17 にチーグラー法およびフィリップス法ポリエチレンの赤外線吸収スペクトルを示した。中低圧法によって重合されたポリエチレンは分岐が少なくポリメチレンに近い構造を有している点で、高圧法のポリエチレンと著しく異なっている。TABLE 8 に示すとおり、主鎖 1000 炭素当りのメチル基数はチーグラー法で 3 箇、フィリップス法でわずか 1.5 箇にすぎない。フィリップスの場合にはこのメチル基は末端メチル基であろうと思われる。

このようにメチル基が少ないため、この種のポリエチレンの結晶化度および比重は高圧法にくらべて高い。

TABLE 8 ポリエチレンおよびその共重合体の分岐度

	全 数	CH ₃ 基数/1,000 C 原子	メチル分枝	エチル分枝
	末端基			
DYNH (高圧法)	21.5	4.6	(2.5)	14.4
Super Dylan (チーグラー法)	3	(~2)	...	1
Marlex 50 (フィリップス法)	<1.5	(<1.5)	...	<1
propylene-ethylene copolymer (プロピレン-エチレン共重合物)				
A	25	4.1	20.9	<1
B	43.7	3.3	40.4	<1

() 内数值は推定値

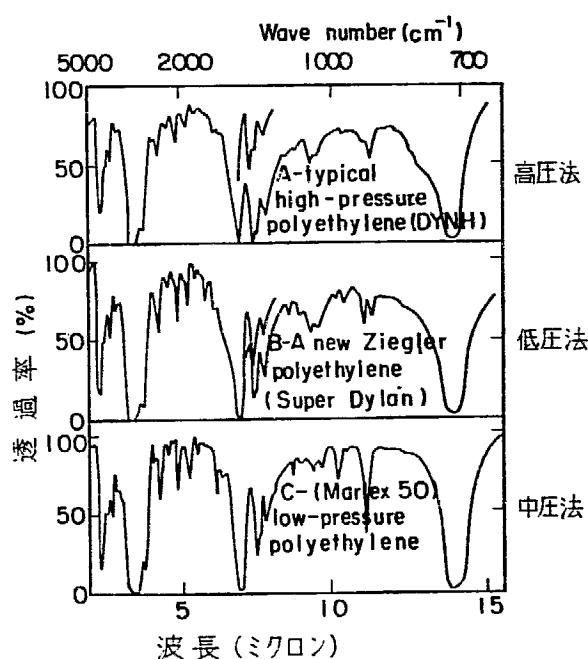


Fig. 17 各種ポリエチレンの赤外線吸収スペクトル

さて、ポリマー中の二重結合は高圧法ポリエチレンとはいくらか異なっている。TABLE 9 に示すように、後者にはビニリデン二重結合が多いのに対し、フィリップス法ではほとんどが末端ビニルの二重結合である。全二重結合はフィリップス法が最も多く、高圧法は少ない。

フィリップス法で作られた Marlex-50 の場合をみると、二重結合、メチル基はそれぞれ 1000C 当り 1.5 である。もし、長い分岐がないとすれば、このポリエチレンは一方の末端にメチル基を有し他端にはビニル基を有する分子量 14,000 の 1-オレフィン構造のものであることになる。なお、TREMENTOZZI らの研究²⁸⁾によれば、長分岐はないという。

TABLE 9 各種ポリエチレンの二重結合の比較

二重結合 (炭素数 1000) に対し	double bonds/1000 carbon atoms	不飽和基 不飽和の分布 (%)					
		H R	C = CH ₂	R' R	C = CH ₂	H R	C = C R' H
DYNH	0.6		15		63		17
Super Dylan	0.7		43		32		25
Marlex 50	1.5		94		1		5
propylene-ethylene (プロピレン-エチレン) copolymer (共重合物)							
A	0.7		85		15		<5
B	0.8		75		25		<5

一方、スタンダード法ポリエチレンについては、PETERS²⁹⁾によれば、Ni-charcoal 系触媒で重合したポリマーではメチル基数は 100 炭素当り 2 箇で高圧法のそれに近いが、MoO₃-Al₂O₃ で重合したものは非常に少なく、1,000 炭素当り 2 箇でフィリップス法に近い。また、二重結合は前者では分子中に均一に分布しているが、後者では 70% が分子の内部にあり、30% が末端に存在しているという。

(2) 結晶化度

中、低圧法ポリエチレンは高圧法のものに比べて分岐が少ないと述べたが、このことから、より結晶性のよい固体ポリエチレンが得られることが推察できる。TABLE 10 に X線法および N.M.R. とで測定した結果を示す³⁰⁾。チーグラー法では 87%，フィリップス法では 93% の高い結晶化度を有し、結晶粒の大きさ

TABLE 10 ポリエチレンの結晶度と微結晶の大きさ¹⁸⁾

	結晶化度 (%)		微結晶の大きさ (Å)
	X 線	核磁気共鳴	
DYNH (高圧法)	64	65	190
Super Dylan (低圧法)	87	84	360
Marlex (中圧法)	93	93	390

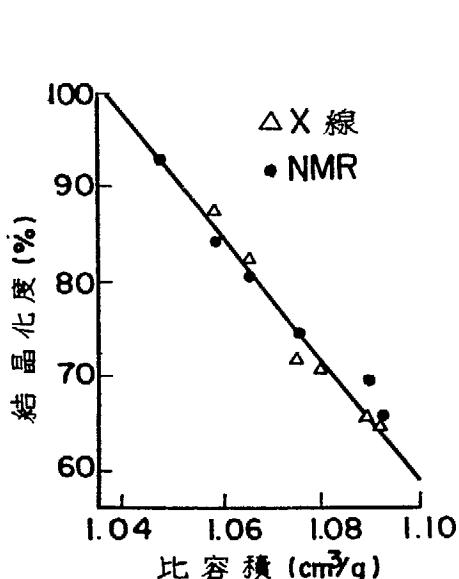


Fig. 18 結晶化度と比容積の関係

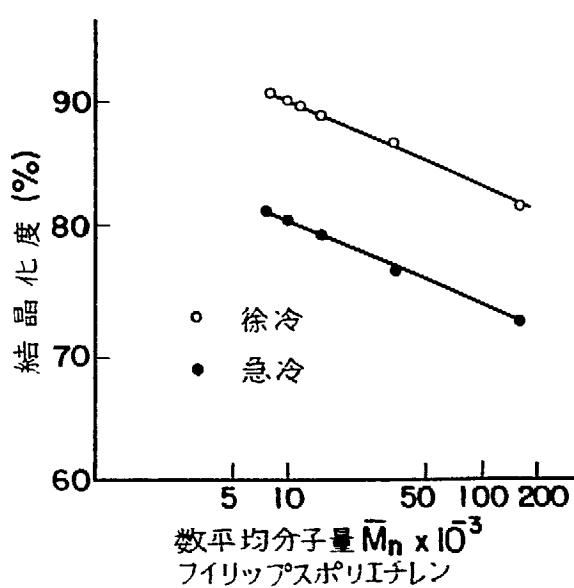


Fig. 19 分子量と結晶化度の関係

さも高圧法の約2倍である。

結晶化度と比重との相関については高圧法の項目でも述べたが、それより高い比重領域の比重と結晶化度の関係を Fig. 18 に示す。

Fig. 19 に示したようにフィリップス法ポリエチレンでは結晶化度は数平均分子量の増加につれて指数関数的に低下することがわかっている。また、中低圧法ポリエチレンは、高圧法に比べて融点が高く Dilatometry 法によって求めた融点は、比較すると次のとおりである。

高 壓 法	DYNH-3	112°C
低 壓 法	Super Dylan	128°C
中 壓 法	Marlex-50	137°C

(3) 分子量分布

チーグラー法ポリエチレンの分子量分布の1例を Fig. 20³¹⁾ に示す。分子量分布は反応条件によって変るが、最近の TUNG, TAYLOR³²⁾ の研究により、反応時間の経過とともに分子量分布の幅が狭くなることが明らかにされた (Fig. 21)。また、触媒によっても分子量分布は変化し、Ti あるいは Al に結合するハロゲンをアルコキシ基にて置換した触媒を用いると、分子量分布を狭くすることができる (TABLE II)³³⁾。

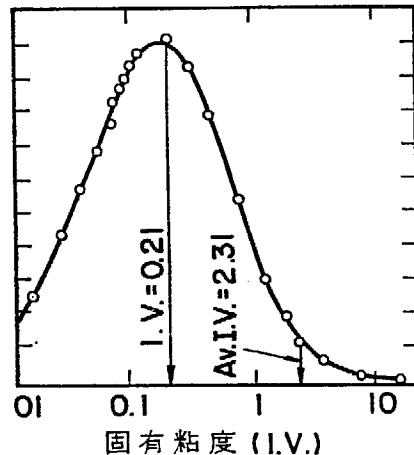


Fig. 20 チーグラー法 ポリエチレンの分子量分布曲線

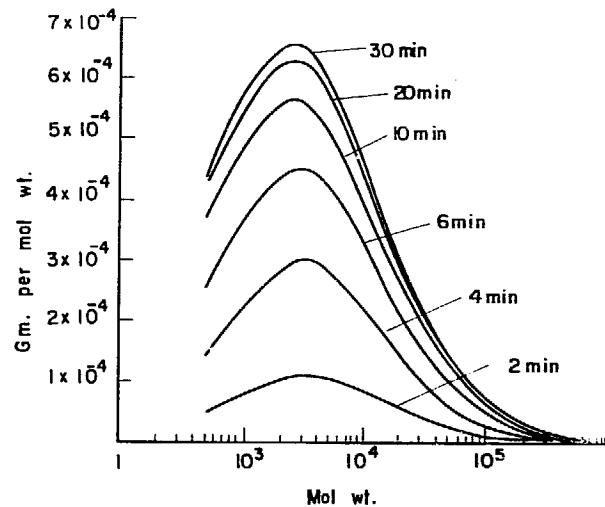


Fig. 21 チーグラー法ポリエチレンの分子量分布の反応時間による変化

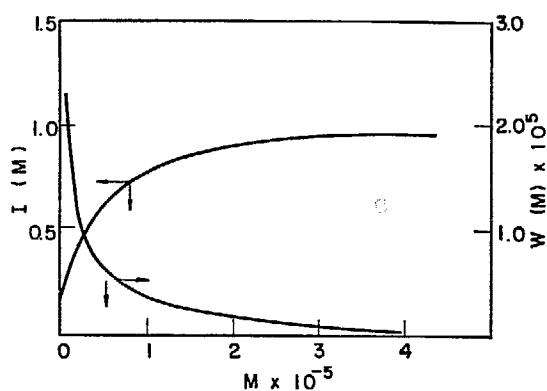
TABLE II 異なるチーグラー系触媒による分子量分布の相異

触媒	M_w/M_n
10 TiCl ₃ +4 TiCl ₄ +EtAlCl ₂	13.2
10 TiCl ₃ +4 TiCl ₄ +6 EtAl(OEt) ₂	3.4
10 TiCl ₃ +4 Ti(OC ₄ H ₉) ₄ +8 EtAlCl ₂	3.6

フィリップス法のポリエチレンについては TUNG³⁴⁾ の調べた分子量分布を Fig. 22 に示した。 $\overline{M_w}/\overline{M_n}$ は 14 であって Ziegler 法に近い。

(4) 機械的性質その他

ポリエチレンの加工上にさいして重要な指標として、溶融ポリエチレンの流動性を示すメルトイインデックスがあるが、これは SPERATI も指摘しているように分子量と最も深い関係がある。高圧法およびチーグラーポリエチレンについて Fig. 23³⁵⁾ にその関係を示したように分子量の増加とともにメルトイインデックスは急速に低下する。



試料: Marlex-50

Fig. 22 フィリップス法ポリエチレンの分子量分布

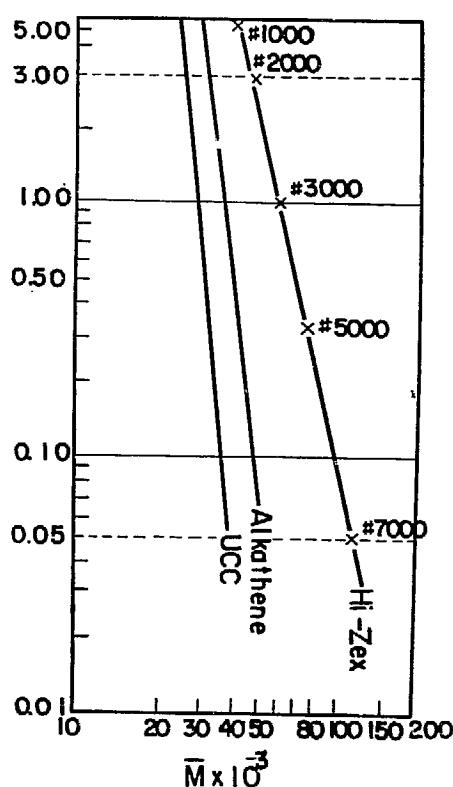


Fig. 23 メルトイインデックスと分子量の関係

TABLE 12 チーグラー法および高圧法ポリエチレンの機械的性質

性 質	単 位	チーグラー法 (Hi-Zex)	高 圧 法	備 考
弾 性 率	kg/cm ²	5,500~11,000	約 2,500	
硬 度		62~72	45~55	ショア-D
降伏点応力	kg/cm ²	250~300	80~100	厚さ 1 mm
破断点応力	〃	200~400	100~200	引張速度 25mm/min
破断点伸び	%	800~1,500	400~600	
耐圧縮強度	kg/cm ²	700	360	高さ 50% 変形時
衝 撃 値	kg·cm/cm ²	10~40	> 40	シャルピーノック付

(注) 測定温度 23°C

TABLE 13 フィリップス法ポリエチレンの機械的性質

性 質	単 位	
密 度	g/cc	0.95~0.96
引 張 強 さ	kg/cm ²	270~310
伸 び	%	12~70
衝 撃 強 さ	ft. lb/in ²	1~4
彈 性 率	kg/cm ²	8,000~11,000
硬 度	ショア-D	67~70

TABLE 14 チーグラー法および高圧法ポリエチレンの電気的性質

電 気 的 性 質	単 位	チーグラー法 (Hi-Zex)	高 圧 法
体積固有抵抗	ohm-cm	>10 ¹⁶	>10 ¹⁷
誘電体損失 ($\tan \delta$)		1~2×10 ⁻⁴	<3×10 ⁻⁴
誘 電 率 (ϵ)		2.3	2.3
絶縁耐力	kV/mm	48	40

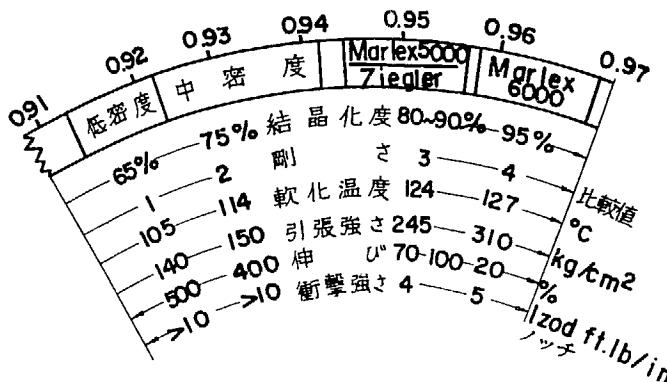


Fig. 24 TONES の density diagram

チーグラー法およびフィリップス法ポリエチレンの機械的性質を TABLE 12, 13 に示した。機械的性質のうち降伏点応力、硬点、融点、弾性率等は主として結晶化度によって影響され、破断点応力、衝撃強度などは分子量によって影響される。

各法のポリエチレンの機械的性質の比較は Fig. 24 の JONES³⁶⁾ による density diagram を見れば明瞭である。TABLE 14 に電気的性質を掲げた。

3.3 工業的製造法

3.3.1 概 要

高圧法ポリエチレンについて、中低圧法ポリエチレンも各種の方法がわが国に技術導入された。初期には、得られたポリエチレンの加工性が高圧法ポリエチレンよりも若干悪かったことが原因して伸び悩みの状態が続いた。しかし、現在ではこの問題も解決し、着実に伸びてきている。ポリマーの特性は高圧法とはかなり異なったものがあり、独特的の用途を有する。特に、この方法によれば他のオレフィンとの共重合が自由におこなえるという大きな利点があり、かつその共重合比により各種のポリマーを合成することができる。一方、触媒の価格、その分離工程がいること、溶剤回収の経費が大きいことなどの点から最終製品の価格が高い難点があり、現在の生産高は高圧法ポリエチレンに及ばない。しかしながら最近、世界的傾向とし

て、中低圧法ポリエチレンの伸びは高圧法よりも大きく、将来性はむしろ高く評価されはじめてきている。

現在、わが国では中低圧法は TABLE 15 の 3 社で実施されている。

TABLE 15 中低圧法ポリエチレンの工業化

生産会社	技術導入先	生産量トン/年
三井石油化学	モンテカチニー	40,000
古河化学	スタンダード	9,000
日本オレフィン化学	フィリップス	10,000

3.3.2 工業的重合法

(1) チーグラー法

チーグラーの基本特許を購入して、各社が独自の方法で工業化している。フローシートの 1 例を Fig. 25 に示す。Al 粉末、水素、イソブチレンまたはエチレンから合成された金属アルキルに、 $TiCl_4$ を加えて、 n -ヘプタン等の溶媒中に雰囲気で混合し、着色した触媒を作りこれを反応器に導く。反応器にはエチレンをほぼ常圧で入れ、反応温度を 50~75°C に保つために冷却する。

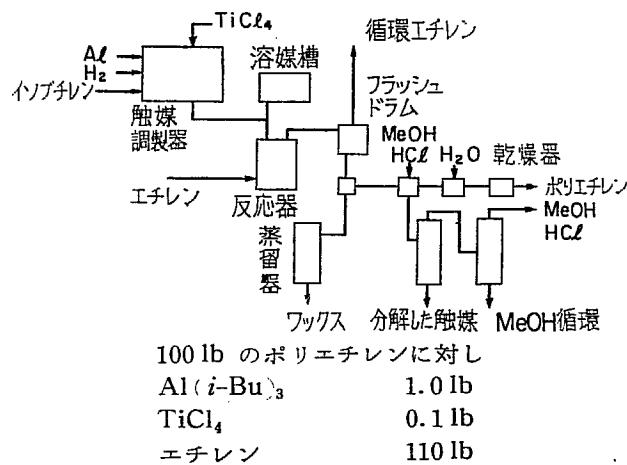


Fig. 25 チーグラー法のフローシート³⁷⁾

ポリマーはこの反応温度では固体粉末状で、触媒と混合して溶媒中に生成していく。反応時間 1~4 時間で、2 万から 100 万の分子量のポリマーが得られる。反応が終了したら、反応器を冷却し、未反応エチレンを抜き出して循環系にもどす。反応生成物は MeOH, HCl で冷却洗浄し触媒を分解して除去する。さらに、ポリマーは水で洗浄後、済過し、乾燥して製品とする。重合に用いたヘプタンは回収工程を経て循環使用される。

反応圧、温度を上げて重合をおこなうこともできる。この場合は触媒は少なくても、またポリマー中の触媒の除去が容易になる。溶媒はヘプタンのほかに、モノクロルベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン等を用いることができる。乾燥 HCl を反応系に加えることによって生成物の分子量を調節するという特許もある。0.01~5.0% の HCl を加えて重合すると高い Melt Index、狭い分子量分布のものが生成する。

また、この方法では、特に電気特性、熱安定性、光安定性のよいポリマーを得るためにも、ポリエチレンの加工の際の機器を腐食させないためにも、ポリマー中に触媒を残さないよう充分にポリマーを精製することがたいせつである。そのためには、HCl による触媒の分解、MeOH, BuOH, PrOH による十分な洗浄過程を必要とする。ポリマーの精製には一般に次の操作が有効である。④ポリマーを溶解し、再沈殿する。⑤ポリマーを溶解せずに不純物を溶解する。⑥ポリマーを溶解し、不純物を分離する。このような処理をしても、50 ppm 以上、しばしば 200~2,000 ppm 以上がポリマー中に残る。しかし、電気用のグレードのもの

以外ならば実際には 1,000~2,000 ppm 程度は問題にならない。

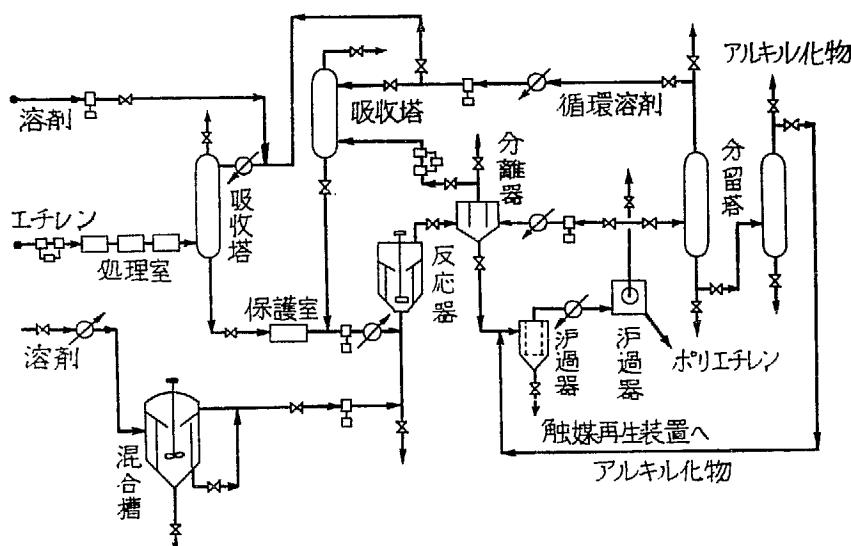


Fig. 26 スタンダード法のフローシート³⁸⁾

(2) スタンダード法

精製エチレンをまず吸収塔にて溶媒に吸収溶解させ、保護室で CaH_2 , NaH 等と接触させて最終精製し、さらに予熱して反応器に送り込む。別の容器で触媒を溶媒中に懸濁させ同じ反応器に送入する。ここで約30~100気圧(普通は70気圧くらい), 温度 200~260°C にて重合をおこなう。溶媒としてはベンゼン, トルエン, キシレンが用いられる。ポリマー濃度 5~10%となるように溶媒を加えるのがよい。溶解エチレンの濃度は 5~10%が普通である。回分式の反応では反応時間は 1~4 時間である。100g の触媒に対し, 10~30g の樹脂状物質が付着したならば、触媒は洗浄し、水素等で再活性せねばならない。だいたい、1g の触媒によって 1,260g のポリマーが生成したら、再活性する必要があるという³⁹⁾。さて、反応器を出た液は未反応エチレンを分離し、次に高温のまま触媒を完全に分離してから冷却しポリマーを析出させたのち、これを溶媒と分離し、さらに乾燥器を経て製品とする。溶媒、触媒は適当な処理をして再使用する。操作条件によって、ポリマーの性質や、重合速度が変化するが、それについては重合反応の項を参照されたい。

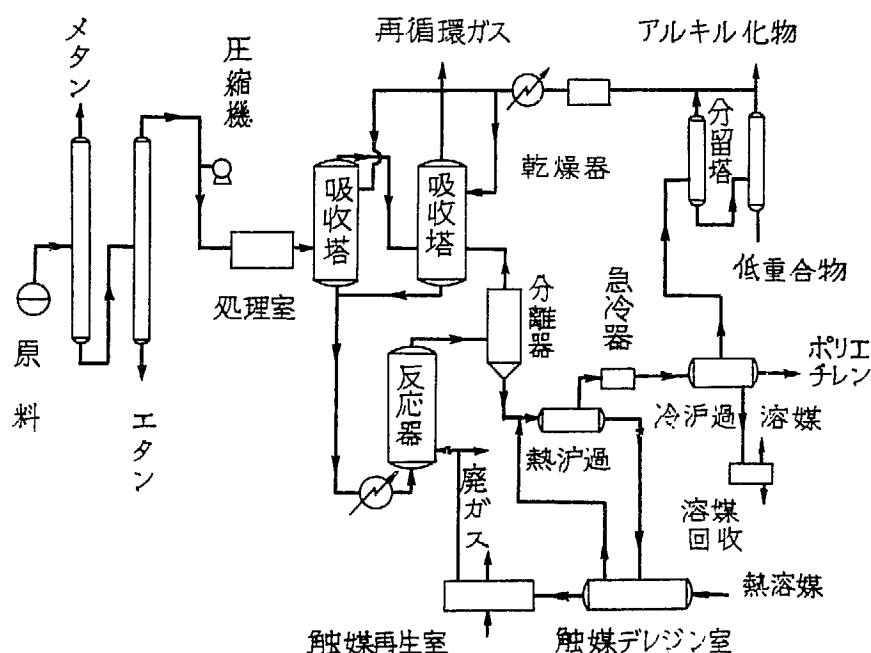


Fig. 27 フィリップス法フローシート

(3) フィリップス法

フィリップス法はスタンダード法に類似している。フローシートを Fig. 27 に示した。まず、40気圧程度に圧縮したエチレンを処理室に送り硫黄化合物、酸素化合物を除去する。ついで吸収塔で 15~30°C にて、溶媒中に溶解させる（エチレン濃度 3~7%）。これを加熱器を通してから反応器に送る。一方、触媒は溶媒に懸濁させて反応器に送りここで十分に攪拌し 30~40 気圧、100~150°C にて重合反応をおこなう。反応器を出た液は分離器にて未反応エチレンを分離し、さらに熱渦過器にて触媒を分離し、冷却してからさらに溶媒を分離して製品とする。分離された触媒および溶媒は、必要な処理工程を経て再使用する。

3.4 結 言

以上、一般に金属化合物を触媒とする中低圧下のエチレン高重合反応について、触媒の種類、作用機構、重合反応の速度論、生成ポリエチレンの構造、ならびに工業的製造法について論述したが、以下それらを総括する。低压法に用いられる触媒はまず ZIEGLER によって発見されその後種々発展したが、一般に金属アルキル、金属水素化物、金属、と IV~VI 族のハロゲン化物、アルコラート等の組合せである。一方、中圧法の触媒は IV-a 属の金属酸化物を $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ に担持させたものである。いずれも、多くは遷移金属を含み、2 成分の組合せである点で共通している。

触媒の作用機構についての研究はチーグラー触媒ではかなり詳細におこなわれているが、結論は出ていない。Al と Ti の 2 成分のうち、Ti は重合開始に欠くべからざるものようである。現在のところ Ti-アルキルの間で重合の開始が起り、Al 上で成長していくという考え方が多い。重合反応速度は $\text{Rate} = k [\text{エチレン}] [\text{Cat}]$ で表示されるが、同一触媒でも k の値は触媒の組成によって、大きく変化する。これは触媒の活性はその 2 成分のモル比によって変化するためであるが、これは Ti の還元状態の変化に起因するものだろうと推論している報告もあるが明確ではない。重合の活性化エネルギーは高々 数 kcal であって、ラジカル重合に比べて小さい。

得られたポリエチレン中の二重結合は比較的多いが、分岐度はきわめて少なく、ポリメチレンに近い。したがって、高压法ポリエチレンよりも結晶化度が高く、フィリップス法の場合には 93% にも達するので、融点、比重、降伏点等は高い。

工業的製法についてはチーグラー法、スタンダード法、フィリップス法についてのべたが、いずれも高压法に比べて低压であるという利点はあるが触媒、溶媒の回収およびポリマーの精製に経費がかかる欠点がある。

また、製品はおのずから高压法とは異なった特色を有し、それを生かした用途に伸びている。

文 献

- 1) N.G. GAYLORD, H.F. MARK : "Linear and Stereoregular Addition Polymers : Polymerization with Controlled Propagation", Interscience, New York (1959)
- 2) 岡村：化学と工業，9，500（1956），村橋：化学増刊，3，53（1957），古川：化学と工業，11，1058（1958），13，730（1960），野桜：高分子，8，209（1959），井本：化学，15，65（1960）
- 3) F. EIRICH, H. MARK : *J. Colloid Sci.*, 11, 748 (1956)
- 4) J.K. STILLE : *Chem. Rev.*, 58, 541 (1958)
- 5) G. NATTA, G. MAZZANTI : *Tetrahedron*, 8, 86 (1960)
- 6) G. NATTA : *Makromol. Chem.*, 35, 94 (1960)
- 7) G. NATTA : *J. Polymer Sci.*, 48, 219 (1960)
- 8) N.G. GAYLORD, H.F. MARK : *Makromol. Chem.*, 44-46, 448 (1961)
- 9) H.N. FRIEDLANDER, K. OITA : *I.E.C.*, 49, 1885 (1957)
- 10) E.J. BADIN : *J.A.C.S.*, 80, 6545 (1958)
- 11) C. BEERMANN, H. BESTIAN : *Angew. Chem.*, 71, 618 (1959)
- 12) K. OITA, T.D. NEVITT : *J. Polym. Sci.* 43, 585 (1960)
- 13) 福井, 鍵谷 : 高分子討論会, p. 349 (1961)
- 14) Hercules Powder Co., U.S.Pat. 2,961,435 (1960)
- 15) G. NATTA : *J. Poly. Sci.*, 39, 21 (1959)
- 16) Standard Oil Co. : U.S. Pat. 2,691,647(1954), U.S. Pat. 2,692,259 (1954)
- 17) 鶴田 : 化学, 13, 614 (1958)
- 18) A. CLARK, et al. : *I.E.C.*, 48, 1152 (1956)
- 19) A.V. TOPCHOV, et al. : *J. Polym. Sci.*, 34, 129 (1959)
- 20) D.B. LUDLUM, A.W. ANDERSON and C.E. ASBBY : *J.A.C.S.*, 80, 1380 (1958)
- 21) 福井, 鍵谷, 町 : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35 (No. 2), 303 (1962)
- 22) W.L. CARRICK, et al. : *J.A.C.S.*, 82, 3883 (1960)
- 23) D.S. BRESLOW, N.R. NEWBURG : *J.A.C.S.*, 81, 81 (1959)
- 24) J.C.W. CHEIN : *J.A.C.S.*, 81, 86 (1959)
- 25) E. FIELD, M. FELLER : *I.E.C.*, 49, 1883 (1957)
- 26) Standard Oil Co. : U.S.Pat. 2,692,259 (1954)
- 27) A. CLARK, J.P. HOGAN, R.L. BANKS, W.C. LANNING : *I.E.C.*, 48, 1152 (1956)
- 28) Q.A. TREMENTOZZI : *J. Polym. Sci.*, 23, 887 (1957)
- 29) E.F. PETERS, A. ZLETZ, B.L. EVERING : *I.E.C.*, 49, 1879 (1957)
- 30) D.C. SMITH : *I.E.C.*, 48, 1161 (1956)
- 31) F.C. McGREW : Mod. Plastics, March, 125 (1958)
- 32) W.C. TAYLOR, L.H. TUNG : *Poly. Letters*, 1, 157 (1963)
- 33) H. WESSLAN : *Makromol. Chem.*, 26, 102 (1958), 20, 111 (1956)
- 34) L.H. TUNG : *J. Polym. Sci.*, 24, 333 (1957)
- 35) S.L. AGGARWAL, L. MARKER, M.J. CARRANO : *J. App. Poly. Sci.*, 3, 77 (1960)
- 36) R.V. JONES, et al. : *I.E.C.*, 48, 1155 (1956)
- 37) T.C. PONDER : *Petro. Ref.*, 39, 161 (1960)
- 38) E. FIELD, M. FELLER (to Standard Oil Co.) : U.S.Pat. 7,691,674 (1954)
- 39) E. FIELD : *I.E.C.*, 49 (No. 11), 1883 (1957)

4. 結論

以上、開始剤および触媒を用いたエチレンの高重合反応の基礎的研究ならびに、工業的製造法に関する調査をおこなった。基礎研究によれば両者の反応機構には大きな相違がある。すなわち、一方がラジカル連鎖重合反応であるのに対し、他方はイオン的重合反応の可能性が大きい。反応の明確な機構を知るには研究はまだ十分でなく、チーグラー触媒で代表される低圧法重合反応については触媒の作用機構に関し多くの研究があるが、依然として不明な点が多い。スタンダード、フィリップス触媒による重合については公表されている研究は非常に少ない。ともに今後の研究の進歩を期待したい。

生成ポリエチレンの構造も、それぞれのプロセスにより重合機構が異なると同様に、おのおの相異しており、したがって、その物性にはそれぞれの特徴がある。たとえば、高圧法による重合体が低密度であるのに対し、中低圧法では高密度のポリエチレンを与える。そして、それぞれその特色を生かした用途に伸びている。高圧法ポリエチレンはフィルムに、低圧法ポリエチレンはインジェクションモルディング用に伸びているのはその1例である。

さて、工業的製造法のくわしいことは各社のノウハウに属することでもあり、詳細を知ることはできないが、その特徴の概略は知ることができる。高圧法は、高圧技術にも各社の工夫があろうが、特に反応器および、ポリマーの取り出しの工夫、開始剤の研究による生成物の改良等の点で、ICI法を始祖として、UCC法、du Pont法等が発展した。金属化合物触媒を用いる方法は高圧法とは全く異なり、低圧下でおこなえる利点を有する一方、多くの溶媒の回収と、触媒の分離という困難な工程を有する等の欠点があり、現在のところポリエチレン製造コストは高圧法よりも高い。しかし、その製造法ならびに重合物には別な特徴があり、今後の伸展は高圧法ポリエチレンよりも大きいとの予想もある。将来への期待と努力は基礎研究による重合反応機構の解明とそれによってこそ生まれる新しい発展であって、1種類の方法によって自由に各種の構造性質を有するポリエチレンを作り得ることの実現にあるであろう。

II. 放射線による重合反応

1. 緒論

放射線化学反応の内でも有望なものとしてビニル重合反応が早くから着目され、すでに多くの研究がなされてきており、CHAPIRO¹⁾により一著があらわされるにいたっている。ところで、重合反応の対象としてのビニル化合物のうちで、エチレンは最も単純な構造を有しており、研究の対象としては種々の点で適している。同時に、石油化学工業、高分子材料の両面からきわめて重要なポリエチレンの第3の製造法として、放射線重合の意義は工業的にも非常に大きく各国の注目しているところである。このような観点から本編ではエチレン放射線重合の工業化研究をおこなう準備として現在までの関連ある研究を調査し、基礎的および工学的両面から分析整理して問題点の検討を試みた。ここで、基礎的面では主として気相重合、溶媒を用いた液相重合、重合に対する各種添加物の効果、および共重合についてのべ、ついで、得られるポリエチレンの物性については従来法によるそれとの対比においてのべる。さらに工学的面では反応器設計に当つての反応工学的问题と経済性の問題を検討するが、同時に、近時ブルックヘブン国立研究所において発表されたエチレンγ線重合パイロットプラントの試案を紹介する。

なお、このエチレンの放射線重合に対して、英国 Monsanto 社により広範な基本特許（昭31-1147）が得られており、今後、この方面的研究をおこなうのに際して一考を要するところとなろう。

2. 基 础 的 研 究

2.1 緒 言

エチレンの放射線重合反応に関する研究は1952年から約10年の間おこなわれてきたが、高圧法ポリエチレンやチーグラー型ポリエチレンの研究に比べて、その数が少なかった。しかし、最近になって、STEINBERG や RÖSINGER などにより若干活発になってきた。重合におけるエチレン消失の G 値は、研究の初期においては数百ないし数千が得られたに過ぎなかつたが、最近に至つて数万ないし十数万の値が報告されるようになり、これは本法の工業化への希望を抱かせむるに十分である。

基礎研究は主として ^{60}Co γ 線を用いてエチレン圧数十気圧から数百気圧の間でおこなわれており、気相重合が主であるが、 G 値および重合速度を増加する目的で有機溶媒の存在下での溶液重合、さらに、各種の触媒的効果を有する添加物を加えた重合の研究に順次伸展しつつある。重合反応機構を知るためにいくつかの速度論的研究がなされているが、まだ不十分であつて、反応の機構は明らかにされていない。

また、生成ポリエチレンの物性は従来のポリエチレンとは異なつた特徴を有するが、その詳細な研究は今後に待たねばならない。

本章では各種の放射線重合反応およびこれにより得られた生成ポリエチレンの物性について現在までの研究結果を総括調査し報告する。

2.2 気 相 重 合

2.2.1 総 括

今までのエチレンの γ 線による重合反応は、溶媒を用いないでおこなわれたものが多い。エチレンの臨界温度は 9°C であるから、それ以上の温度で溶媒を用いないときは気相重合反応となる。ここ約10年間の主なる研究の結果を総括し TABLE I に示す。

また、エチレンの γ 線重合の実験装置例⁶⁾を Fig. 1 に示す。

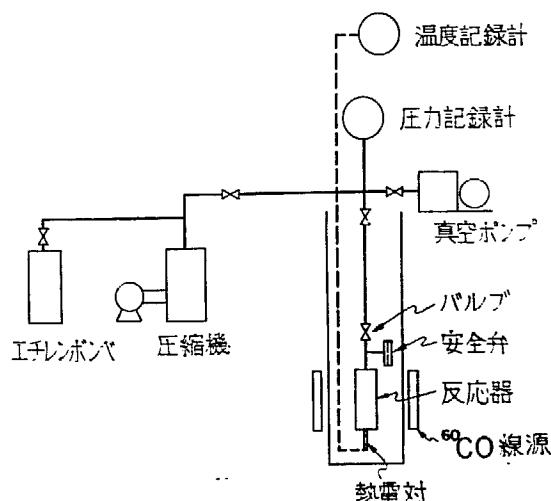


Fig. 1 γ 線によるエチレン重合装置

TABLE 1 エチレンの γ 線気相重合反応の研究

研究者	文献	線量率あるいは線源の強さ	エチレン圧力(atm)	重合度(°C)	研究結果		
					G値	ポリマー	重合速度式*
HAYWARD & BRETTON	2	10^5 rad/hr	1/2~21	26~240	18~ 10,000	主として液体、ワックス	$R = kC^{1.1} I^{0.5}$ $\Delta E = 15 \text{ kcal/mol}$ (120~210°Cにて)
LAIRD, et al.	3	0.45 と 4.2 キュリーの線源	473~ 1185	20~125		固体	$R = kP^{2.0} I^{0.9}$ $\Delta E = 3.3 \text{ kcal/mol}$
LAIRD, et al.	3	同上	675~ 1375	100~200		固体	$R = kP^{3.1} I^{0.8}$ $\Delta E = 13.6 \text{ kcal/mol}$
LEWIS, et al.	4	$2.6 \sim 9.6 \times 10^4$ rep/hr	27~120	10~220	~2200	分子量 1~4万	
MEDVEDEV, et al.	5	$6.1 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^5$ rad/hr	50~300	25, 50	1,200~ 6,500	分子量 10~30万	$R = kC^{4.5} I^{0.3}$ $\Delta E = 1.5 \sim 2.5 \text{ kcal/mol}$
STEINBERG, et al.	6	$1.7 \times 10^4 \sim 9.2 \times 10^5$ rad/hr	68~680	-78~50	~136,000	固体	$R = kP^{1.0} I^{0.4}$
保坂ほか	15	$4.1, 4.5 \times 10^5$ rad/hr	39~92	-195 ~100	max. 3,157	固体部 (ワックス)	

* R : 重合速度, C : エチレン濃度, P : エチレン圧力, I : 線量率, k : 速度定数

2.2.2 重合反応の速度論

(1) 酸素およびその他の微量成分の影響

エチレンの放射線重合の現在までの研究の再現性が悪く、研究者によりその結果がかなり異なるのはエチレン中に存在する微量の不純物が反応に重要な影響を与えるためであろうと思われる。エチレン中には一般に第 I 編 2. TABLE 10 に示すように微量のメタン、エタン、アセチレン、低級有機酸、その他が含まれている。現在ではエチレンの精製技術が進歩し、これらの微量成分の混入量は数 ppm 程度であって、触媒重合の場合ではそれほど問題となっていない。しかし、放射線重合反応の場合の不純物の挙動は、それらの放射線分解反応等も考慮に入れるとなれば触媒重合の場合に比べて重要性が高いように思われる。それにもかかわらず、これに関する研究はきわめて少ない。

微量の酸素が重合反応を禁止することはすでに HAYWARD²⁾ によって報告され、最近では STEINBERG⁶⁾ がこれを再確認している。両者の結果を TABLE 2 に一括して示す。

TABLE 2 エチレン中の酸素と重合禁止期間

エチレン中の酸素(ppm)	エチレン圧力(atm)	反応温度(°C)	線量率(10^4 rad/hr)	禁止時間(hr)	禁止期間中全線量(10^6 rad)
2,000	17	150	8.4	7.2	5.8*
2,100	21	27	7.9	63	50 *
220	108	35	13.1	8	1.0
220	652	22	13.3	24	3.2
220	232	30	3.0	32	0.96
60	652	24	13.3	1	0.13
60	634	20	2.1	2.2	0.05
5	649	31	13.3	1	0.13
1	659	20	2.1	2.3	0.05

* HAYWARD の報告²⁾ 他は STEINBERG⁶⁾ から引用

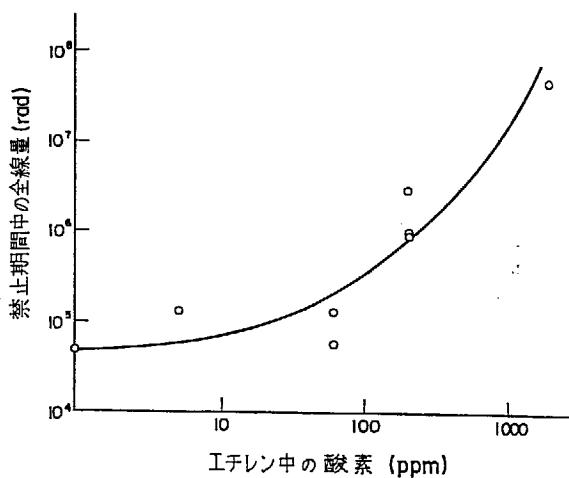


Fig. 2 エチレン中の酸素量と重合禁止期間に照射された全線量との関係

この TABLE から次のことが観察される。(1) 酸素量が同一であれば線量率が高いほど禁止期間は短い。すなわち、禁止期間中の全線量はほぼ一定である。(2) 禁止期間中にエチレンに照射される全線量はエチレン中の酸素が増加するにしたがって Fig. 2 のように増加する。(3) 酸素量一定であれば反応温度を上昇すると禁止期間は短くなる。これらのことから、禁止期間中に酸素が γ 線によってなんらかの形に変化し消失するものと推定され、したがって、その消失の反応速度は線量率、反応温度とともに増大する。酸素が減少すれば上述のごとく禁止期間は減少するが、60 ppm 以下では酸素量を減じても、禁止期間はあまり変化しないと STEIBERG は述べている。

禁止期間後の重合反応速度と最初のエチレン中の酸素含有量との間の関係について、HAYWARD は無関係であると報告しているが、STEINBERG は TABLE 3 のように、酸素量が少ない場合には禁止期間後の速度が大きいとのべている。

TABLE 3 エチレン中の酸素量と重合速度

エチレン中の酸素量 (ppm)	禁 止 期 間 (hr)	最大重合速度 (g/l/hr)
220	24	7.6
60	1	21.5
5	1	17.1

重合圧力: 650 atm

重合温度: 22~31°C

線量率: 13.3×10^4 rad/hr

現在までの研究結果では酸素禁止機構は明らかでないが、ラジカル重合反応では酸素はしばしばラジカルの捕捉剤として作用することが知られており、開始剤を用いたエチレン重合の場合に酸素が禁止剤になることを考えると、放射線重合の場合も恐らく同様の理由によると考えてよいと思う。田畠ら⁷⁾は -78°C の低温でエチレンの γ 線重合をおこない、エチレン中の酸素量は不明であるが、禁止期間を認めなかった。この場合、他の結果を総合してみてイオン重合機構で反応が進行するものと結論している。これらの事実は、エチレン気相 γ 線重合はラジカル重合機構で進行しているとする推定の 1 つの根拠となる。

アルゴン等の不活性気体がいわゆるエネルギー移動効果によりアセチレンやエチレンの放射線分解を促進することが知られているが、同様にしてこれらが重合反応を促進することが考えられる。しかるに STEINBERG の研究によれば、TABLE 4 に示すように約 10% のアルゴンの添加によって重合速度は 30% 低下し、エ

エネルギー移動効果は見いだせなかった。

TABLE 4 エチレン重合反応に対するアルゴン添加の効果

線量率 (rad/hr)	重合温度 (°C)	初 壓		禁止期間 (hr)	禁止期間 の全線量 (10 ⁶ rad)	G 値	最大微分 G 値*
		アルゴン (atm)	全 压 (atm)				
131,000	31	0	143	8	1.05	1350	2500
131,000	40	15	161	15	1.97	960	1665
131,000	40	28	185	10	1.31	795	1720
131,000	30	0.25	1	—	—	0	—

注) エチレン中の酸素 220 ppm

* 微分 G 値とはある瞬間ににおいて 100 eV の吸収エネルギーにより反応したエチレンの分子数

(2) 初期過程

γ 線によるエチレン重合の開始機構は、それが高圧下の反応であるために研究が困難であり、ほとんど明らかにされていない。MELTON⁸⁾ は α 粒子によるエチレンの放射線分解を質量分析計にて調べ、次のとおり初期過程を提案した。



これは C₂ から C₃, C₄ の炭化水素がイオン 1 分子反応によって逐次生成することを示している。LAMPE⁹⁾ はエチレンの放射線分解はアルゴンの添加によってその G 値が著しく増加することを見いだした。TABLE 5 にエチレンの分解生成物とアルゴン添加の効果を示す。

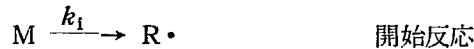
TABLE 5 エチレンの放射線照射効果におけるアルゴン添加の影響

生 成 物	アルゴンの分圧 (mm)			
	0	75	150	225
C ₂ H ₄	-42.2	-25	-40	-42
C ₂ H ₂	1.52	3.0	3.6	4.5
C ₂ H ₆	0.396	0.58	0.78	0.77
n-C ₄ H ₁₀	0.505	0.89	1.0	1.1

(3) 重合反応速度式

(a) 理論式

今、エチレンの γ 線重合反応に対し下記のような簡単な素反応を仮定する。



ここで、M はモノマー、R・は任意の長さのラジカル、P はポリマーを意味する。

それぞれの素反応の速度は

$$\text{開始反応 } R_i = \frac{d[R \cdot]}{dt} = k_i [M] I \quad (1)$$

$$\text{成長反応 } R_p = k_p [R \cdot] [M] \quad (2)$$

$$\text{停止反応 } R_t = k_t [R \cdot]^2 \quad (3)$$

ここで、 R_i 、 R_p および R_t は各素反応速度、 k_i 、 k_p 、 k_t は速度定数、 I は線量率である。ラジカル濃度に関して定常状態を仮定する（この仮定にはあとでのべるようないくつかの疑問がある）と（1）式と（3）式とから $[R \cdot]$ は

$$[R \cdot] = \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [M]^{1/2} I^{1/2} \quad (4)$$

となる。重合速度は成長速度にはほぼ等しいから

$$R = -\frac{dM}{dt} \cong R_p = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [M]^{3/2} I^{1/2} \quad (5)$$

全重合速度は（5）で与えられる。

停止反応を1分子反応と仮定すると、重合速度は次のようになる

$$R = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right) [M]^2 I \quad (6)$$

(b) エチレン圧力の影響

各研究者により求められた結果は TABLE 1 に示したように、それぞれ異なっているが、重合速度はエチレン圧のほぼ1ないし2乗に比例するようである。LAIRD による実験結果を例として Fig. 3 に示す。

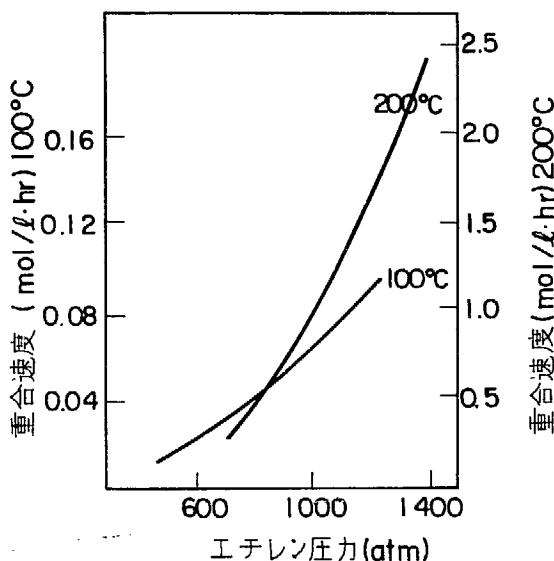


Fig. 3 重合速度とエチレン圧力との関係

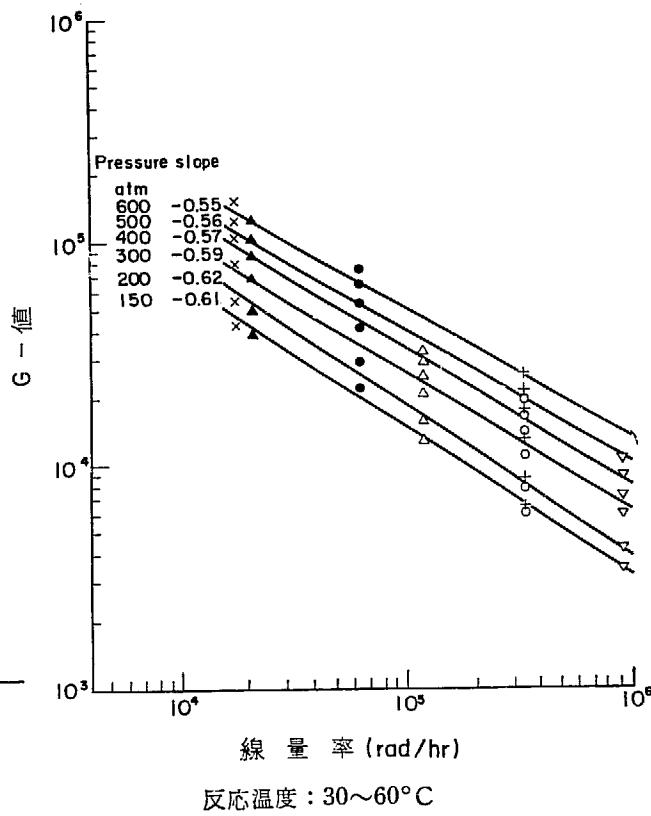
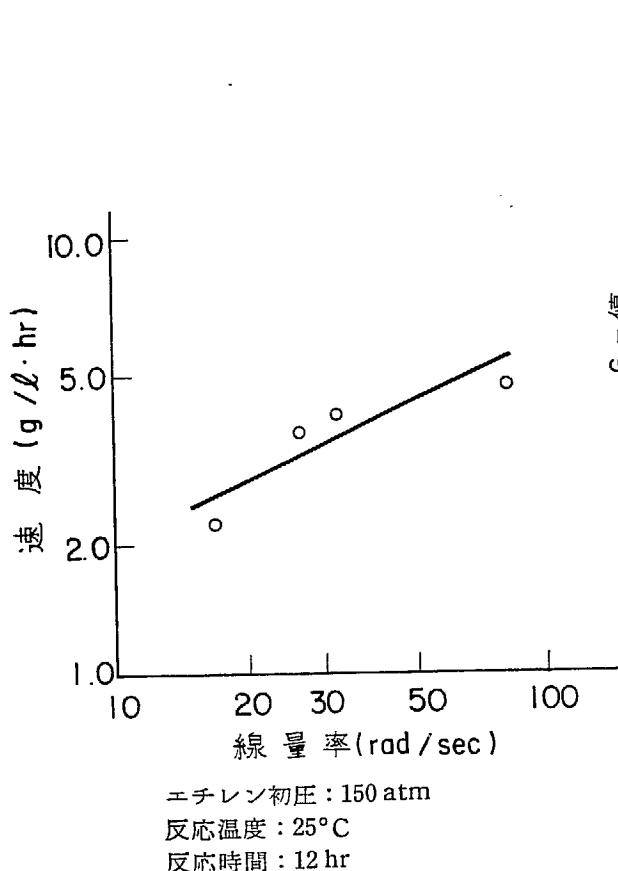
理論的に導いた（5）または（6）式によれば、重合速度はエチレンの有効濃度の1.5乗～2乗に比例し、有効濃度に圧力を採用した場合には、STEINBERG, MEDVEDEV の指数は理論値よりも低く、LAIRD の結果は、20～125°C では1分子停止の場合の理論式とよく一致するが、100°C 以上では理論式よりも高い。この場合、LAIRD は圧力の代りにフュガシティーを用いると、指数が1.3および1.8となり、2分子停止の理論式に近くなるとして、有効濃度をフュガシティーを用いて表わすことを提案したが、その当否についてはまだ議論の余地がある。

(c) 線量率の影響

TABLE 1 に研究結果を総括したが、重合速度は線量率の0.3ないし0.9乗に比例する。LAIRD 以外はいずれも0.3～0.5の指数であって、2分子停止の理論式に近い。それに反し LAIRD の結果は0.8～0.9であって、1分子停止の場合の理論値に近い。この相違の理由は明らかでないが、LAIRD の場合、線量率が他に比

べて低いことを考えると、線量率の高いところではラジカルの濃度が高く比較的2分子停止が起りやすいが、線量率が低い場合には1分子停止が多くなるのが1つの理由ではないかと思われる。

MEDVEDEV⁵⁾による重合速度と線量率の関係をFig. 4に、STEINBERG⁶⁾によるG値と線量率との関係をFig. 5に示した。



(4) 活性化エネルギー

重合速度の温度変化の測定は、HAYWARD および LAIRD によってかなり異なった反応条件下でおこなわれたが、その結果はきわめてよく一致しており、反応温度は 120°C 以下では全反応の見掛けの活性化エネルギーは約 3 kcal/mol、それ以上では約 13 kcal/mol の値となっている (Fig. 6)。また MEDVEDEV は 20~50°C にて、1.5~2.5 kcal/mol の値を報告している。

重合の総括活性化エネルギー E は、各素反応の活性化エネルギーと次のような関係にある。

$$E = E_p + \alpha E_i - \alpha E_t \quad (7)$$

ここで E_p , E_i , E_t は成長、開始および停止反応の各活性化エネルギーである。 α は停止反応機構によって 0.5~1.0 の間で変化する。

放射線重合で E_i は非常に小さいと考えられるから、見掛けの総括活性化エネルギーは E_p と E_t の差に相当する。

見掛けの総括活性エネルギーが 120°C 付近を境として大きく変化することに対する説明として、LAIRD は次のように考えている。すなわち、100°C 以下では重合開始は単なるエチレンの放射線分解によって生じたラジカルによって起るが、100°C 以上の高温では、その他に次のような水素ラジカルとエチレンとの反応による開始反応が起るのだという。



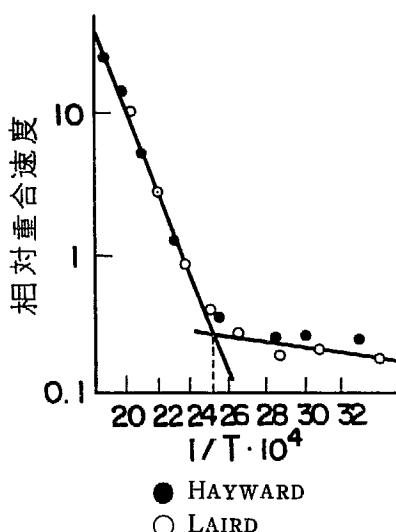


Fig. 6 エチレンの放射線重合のアレニウスプロット

彼は水素はエチレンの放射線分解によって生ずることがすでに認められている⁸⁾⁹⁾し、この反応の活性化エネルギーが大きいということさらに、重合速度のエチレン圧依存性が大きいことから開始反応におけるモノマーの関与度が大きいことが考えられる等の理由を根拠としている。一方、MAGAT と CHAPIRO はこれに対し、(8) 式の活性化エネルギーはたかだが、5 kcal/mol ぐらいであり、120°C 付近での活性化エネルギーの急激な変化を説明できないとして反対している。彼らは活性化エネルギーの不連続点がポリマーの融点の近くであることに注目して、融点以下ではポリマーは結晶状態であり、モノマーのポリマー中への拡散は困難であるので、重合は大部分気相で起っており、固体ポリマーの表面では少ししか重合していない。ところが、融点以上の反応温度では、モノマーはポリマー中に拡散することが容易となり重合は気相で一部起り、一部はポリマー中で起る。したがって、重合速度は増大し、かつ見掛けの活性化エネルギーは、エチレンのポリマー中への拡散のエネルギーをも含めることになって大きい値となると推論した。しかし、エチレンの溶融ポリエチレン中への拡散の活性化エネルギーの測定はまだなされていないので、この推論も実験的裏付があるとはいえない。

(5) 重合度

反応の機構を明らかにするためには、反応条件と重合度の関係を知ることが、重合速度の研究と同様に必要であるが、この点の研究報告はまだ少ない。

TABLE 6 と Fig. 7 に MEDVEDEV の求めた各種照射線量率における重合時間と生成物の分子量および極限粘度の関係を示す。これらから重合率または重合時間とともに生成ポリマーの極限粘度が増大していくことがわかる。MEDVEDEV はこの理由として、ポリマーの放射線分解により生じたラジカルによって重合が開始され、それによりポリマーに分岐ができる、分子量が増大するのであると考えている。また、線量率が増加するとポリマーの極限粘度は低下する傾向がある。

Fig. 8 には重合圧力の増大とともに、生成ポリマーの極限粘度が増大することを示した。なお、これらの MEDVEDEV の一連の実験はバッチ式でおこなわれているので、重合中に圧力の降下がいくらか起っているものと考えられる。

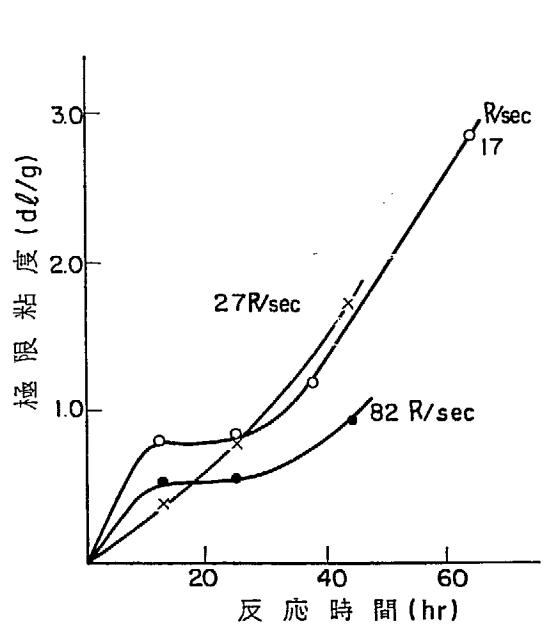
(6) 速度論についての問題点

従来の重合反応の速度論では、生長反応は開始反応に比べて十分に早く、かつ停止反応と開始反応との速度は等しく、反応中ラヂカル濃度は一定であるといふいわゆる定常状態を仮定して考察してきた。TABLE 1 の速度式もこの仮定の上に尊かれたものである。これによれば重合速度およびポリマーの分子量は反応時間とは関係なく一定となる。ある種の重合反応では、この仮定がほぼ満足されることが知られている。

ところで、第 I 編の 2.2.2 の(4)にものべたごとく、いくつかの重合反応、特に重合中にポリマーの析出してくれるような不均一系の重合反応において、重合速度が時間とともに増大することが観測されており、

TABLE 6 重合条件と生成ポリマーの分子量または極限粘度との関係

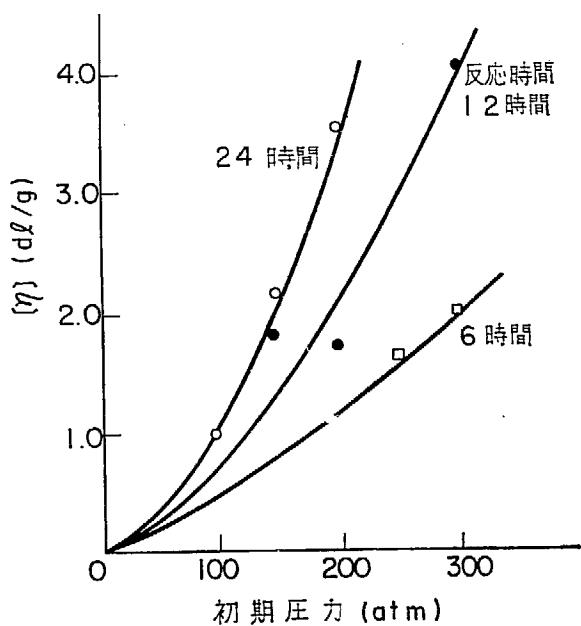
照射時間 (hr)	ポリマーの収量		光散乱法による分子量 ($M \times 10^{-3}$)	キシレン溶液 (105°C)での極限粘度
	(%)	(g/l)		
Dose-rate 17 r/sec				
12	3.7	11.9	—	0.80
24	10.8	25.2	133	0.84
37	18.3	60.0	200	1.18
64	32.0	101.0	—	2.80
Dose-rate 27 r/sec				
12	3.2	10.2	—	0.40
24	12.4	41.0	125	0.84
43	24.2	78.5	—	1.69
Dose-rate 33 r/sec				
12	5.4	18.1	—	0.70
24	13.9	45.2	150	0.77
Dose-rate 82 r/sec				
12	9.9	32.2	56	0.50
24	18.5	61.0	—	0.52
43	33.8	11.2	—	0.92
Dose-rate 165 r/sec				
12	16.3	54.0	—	0.57
24	14.9	49.0	—	0.95
36	42.3	139.0	—	1.11



重合初圧: 100 atm

重合温度: 25°C

(MEDVEDEV の data より点綴)



重合温度: 25°C

線量率: 2.6×10^5 rad/hr

(MEDVEDEV の data より点綴)

Fig. 7 重合時間とポリマーの極限粘度との関係

Fig. 8 生成ポリエチレンの極限粘度と重合圧力の関係

またわれわれ¹²⁾の研究によればエチレンの放射線重合においては、重合速度も分子量も時間とともに逐次増大することがわかった。

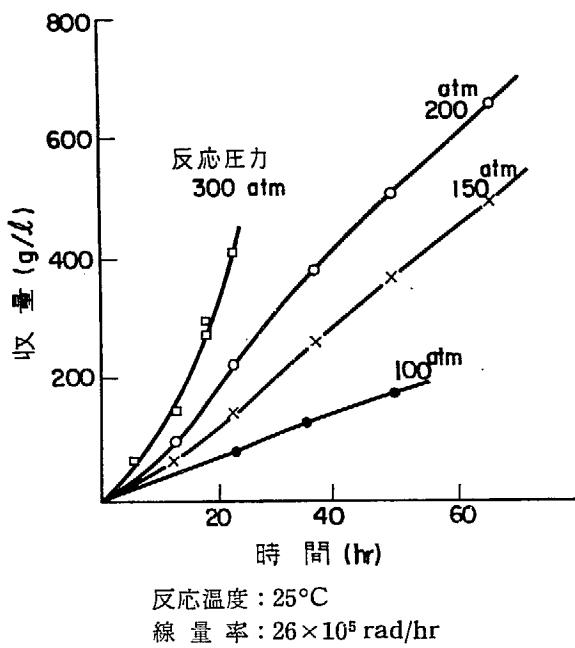


Fig. 9 ポリマーの収量と反応時間の関係

Fig. 9 に MEDVEDEV によるポリマー収量と反応時間の関係を示したが、この場合でも、400 g/l 程度のポリマー収量までは明らかに速度の時間による増加が見られる。MEDVEDEV はまた反応の途中で未反応エチレンガスを抜き去り、新しいエチレンガスを代りに仕込んでも収量-時間の曲線に変化のないことから、このような速度増加の原因はモノマー中の不純物によるものでないと推定した。また、同様に重合の途中でエチレンガスを追いだして常圧とし、新しいエチレンを仕込んで再び重合を始め、一定時間重合しその重合率を調べると、新しいガスを仕込む際に存在するポリマーの多いほうが重合率の高いことを見いだしていることから重合反応がなんらかの形で、存在するポリマーに関係しているものと思われる。(TABLE 7 参照)。

TABLE 7 エチレン重合におけるポリエチレン添加の影響

ポリマーの初期濃度 (g/ml)	重 合 収 率 (%)	ポリマーの初期濃度 (g/ml)	重 合 収 率 (%)
—	39.5	0.111	55.5
—	41.5	0.145	62.5
0.103	55.5	0.157	58.2
0.097	54.3	—	—

重合時間 36 hr 線量率 1.2×10^5 rad/hr

一方、われわれは Fig. 10 に示すようにエチレンγ線重合において明らかに分子量が重合時間とともに増大することを見いだした。

このような事実から考えて、われわれはγ線によるエチレン重合について、従来のような定常状態法を適用することは疑問があると考えている。

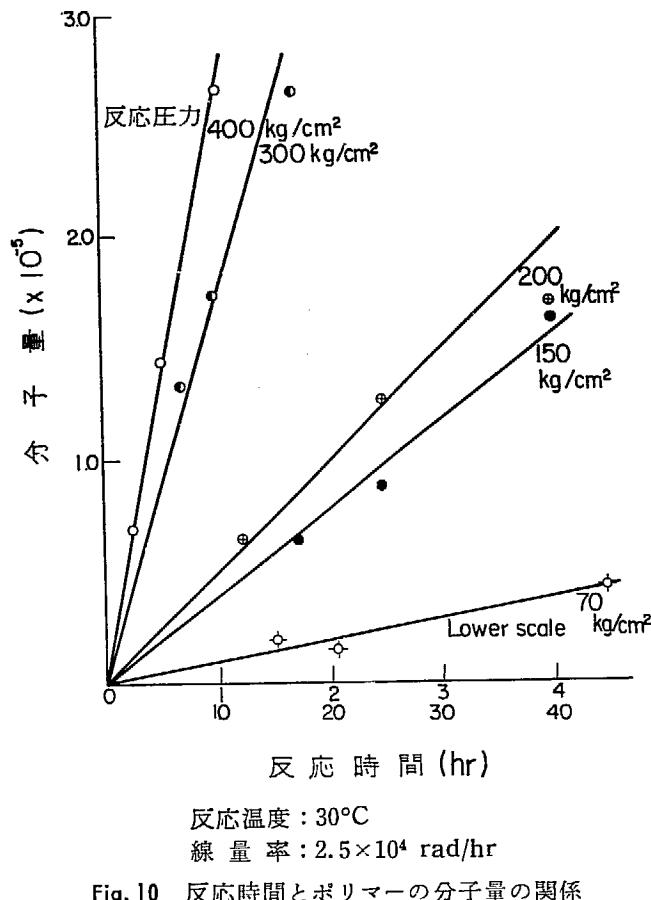


Fig. 10 反応時間とポリマーの分子量の関係

2.3 溶液重合

2.3.1 総括

ここでのべる溶液重合とは溶媒を用い、その中にエチレンを溶解して重合反応をおこなわせる方法である。エチレンを臨界温度以下にさげて液相としておこなう重合反応については低温重合反応の項でのべる。

一般にエチレンの重合において溶媒を用いた場合の特徴は、①溶媒を連鎖移動剤として作用させ、分子量の調節を容易にする、②反応熱の除去を容易にする、③比較的低圧下ではモノマーの濃度を増大せしめ、反応速度の増大を期待できる、等であるが、放射線による重合の場合にはこのほかに、④溶媒の放射線分解によって生ずるラジカルによって重合が開始され重合速度が増大する、⑤溶媒の共存により生ずるエネルギー移動による増感効果が期待できる、等の利点も加えて考えられる。

液相法によるエチレンの放射線重合に関する研究は気相法に比べて少ない。現在までの研究を TABLE 8 に

TABLE 8 溶媒を用いたエチレンの放射線重合反応の研究

研究者	溶媒の種類	G 値	文献
HENLEY, et al.	水, アルコール, ベンゼン, 4 塩化炭素	20~100	10
MEDVEDEV	ヘプタン, メタノール, アセトン, シクロヘキサン, ベンゼン-ヘプタン混合, 4 塩化炭素	100~800	5
CALFEE	芳香族, ハロゲン化芳香族, たとえば, ベンゼン, キシレン, モノクロルベンゼン	—	11

一括して示した。

なお、放射線液相重合の実験装置の例として HENLEY ら¹⁰⁾の使用したものと Fig. 11 に例示する。

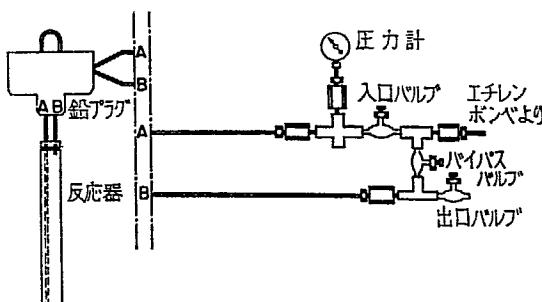


Fig. 11 液相 γ 線重合実験装置

2.3.2 溶媒のラジカル収率

溶媒のラジカル収率の大なるものは、重合反応速度を増大せしめると考えられる。TABLE 9 に HENLEY ら¹⁰⁾によって求められた各種溶媒の放射線分解におけるラジカル収率を示した。ラジカル収率は I_2 , DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl) との反応、あるいはスチレンなどの重合反応を開始する作用を利用して測定する。ラジカル収率は吸収エネルギー 100 eV によって発生したラジカルの箇数で表わしてある。最後の行のエネルギー効率とは吸収されたエネルギーの中ラジカル生成に用いられた割合を示すものであって、結合の切断によってラジカル 2 箇が生成し、かつ結合エネルギーとしては C-C 80 kcal, C-Cl 70 kcal, C-Br 65 kcal を仮定して求めたものである。

混合液のラジカル収率は、単独成分のラジカル収率について加成性が成立するとは限らない。Fig. 12 a, b にその例を示した。

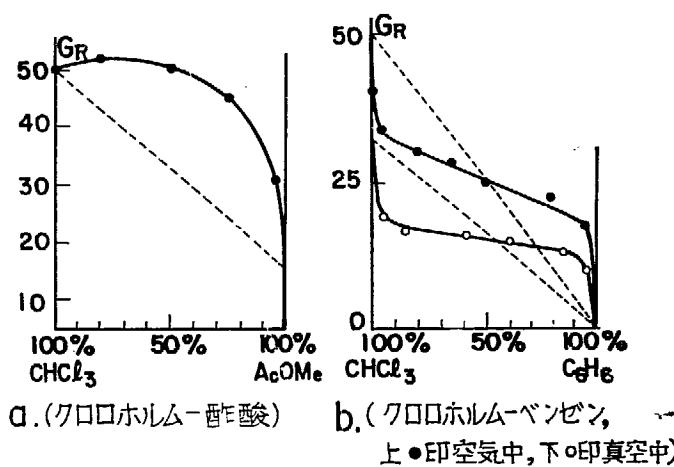


Fig. 12 混合系の G_R 値

2.3.3 重合反応の速度論

液相重合反応の定量的研究は少ないが、HENLEY らは回分式反応器で水、エタノール、ベンゼンおよび 4 塩化炭素を溶媒としてエチレンの γ 線重合反応をおこない、その圧力降下から重合速度の検討をおこなった。各素反応について、次のような速度式を考えている。

$$\text{開始反応} \quad d[R]/dt = DE \quad (7)$$

$$\text{成長反応} \quad -d[M]/dt = k_p [R] [M] \quad (8)$$

$$\text{停止反応} \quad -d[R]/dt = k_t [R]^2 \quad (9)$$

TABLE 9 各種有機液体の放射線分解のラジカル収率

化 合 物	ラジカル生成数の比		ラジカル収率 <i>G_R</i>	<i>Y</i> エネルギー効率 (%)
	DPPH 法	重合法		
二硫化炭素	0.7	1.0	0.85	—
ベンゼン	1.0	1.0	1.8	3.0
スチレン	—	0.9	1.6	2.8
トルエン	1.75	1.45	3.1	5.3
m-キシレン	—	3.8	6.3	11.0
エチルベンゼン	—	5.5	9.0	15.0
アクリロニトリル	—	1.1~1.4	2.7	4.6
プロピオニトリル	2.0	—	3.9	6.8
ニトロベンゼン	3.5	—	4.5	7.8
n-ヘプタン	4.4	(1.7)	9.9	17.0
n-オクタン	5.2	—	11.4	20.0
シクロヘキサン	7.4	(3.9)	14.3	24.5
エーテル	11.2	(7.2)	24.5	42.0
ジオキサン	13.2	—	20.0	34.0
メタノール	12.5	{ 10~20	24.0	41.5
プロパノール	15.0	{ 50~70	30.0	51.5
メタノール(重水素) CD ₃ OD	13.0	—	23.0	39.0
アクリル酸メチル	—	13.6	23.5	40.5
メタクリル酸メチル	—	15.0	27.5	47.5
酢酸エチル	18.4	—	32.0	55.0
酢酸ビニル	—	18.7	33.0	57.0
アセトン	25.5	(50.0)	50.0	(87.0)
クロルベンゼン	12.4	13.0	17.5	26.0
o-ジクロルベンゼン	25.4	—	30.0	45.5
エチルプロマイド	25.6	27.0	28.0	39.0
1,2-ジクロルエタン	33.0	—	41.0	61.5
クロロホルム	57.0	65.0	59.5	(88.4)
ブロモホルム	107.0	—	57.0	80.0
四塩化炭素	(72.0)	(200.0)	(70.0)	(105.0)

注) これらの値は後の Genéve 会議の報告で訂正されたが鉄ドシメトリーの *G* = 20.8 が使われているのを少なくとも *G* = 15.5 に換算する必要がある。

$$\text{移動反応} \quad d[R]/dt = k_s [R] \quad (10)$$

ここで, [R]: ラジカル濃度, *t*: 時間, *D*: 吸收線量率, *E*: 溶媒中でのラジカル生成の効率, [M]: モノマー濃度, *k_t*, *k_p*, および *k_s* は各素反応の速度定数。

[R]について, 定常状態を仮定すると, 重合速度は次のようになる。

$$\text{重合速度} = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} (DE)^{1/2} [M] \quad (11)$$

積分して

$$\ln [M] = -\frac{k_p}{k_t^{1/2}} (DE)^{1/2} t + \ln [M]_0 \quad (12)$$

ここに, [M]₀ はエチレンの初濃度である。 (12) 式に従って, 時間とモノマー濃度の対数を点綴すると, Fig. 13 が得られる。ベンゼン以外の場合にはほぼ直線が得られ (12) 式が成立していることを示している。この直線から, *K'*(DE)^{1/2} を求め, TABLE 10 に示す。*K'*(E)^{1/2} は溶媒中のラジカル生成と関係すべきも

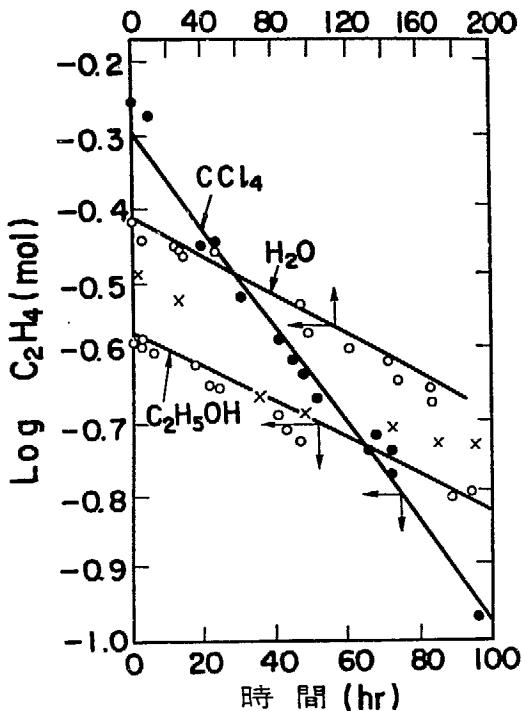


Fig. 13 反応時間と反応エチレン量との関係

のである。したがって、前述した溶媒のラジカル収率と比較して考えると興味深い。TABLE 10 に併記してある各溶媒のラジカル収率から予想される $K'(E)^{1/2}$ と、実測の $K'(E)^{1/2}$ を水溶媒の場合 1 として比較較値を示すと、TABLE 11 のとおり非常によく一致しており、ラジカル収率が溶媒中の重合速度に深い関係のあることを示している。なお、エチレン圧が低いということもあるが、この場合の生成ポリマーの分子量は 3000 以下で小さい。

TABLE 10 各種溶媒中のエチレン γ 線重合

	水	エタノール	ベンゼン	四塩化炭素
G 値	20	109	21	97
数平均分子量	1950	1050	2450	200—50
初期ガス モル/液モル	0.021	0.121	0.0472	0.358
k' (DE) $^{1/2}$ *	0.00301	0.00556	0.00267**	0.0162
ラジカル収率	6.4	20—30	1.8	70—200
反応時間	192.9	94	108	96

* $k' = k_p/k_t^{1/2}$ ** 不確実

TABLE 11 反応速度における実験値と計算値の比較

	水	エタノール	ベンゼン	四塩化炭素
$k'(E)^{1/2}$ 実験値	1	1.845	0.885	5.37
$k'(E)^{1/2}$ 計算値	1	1.78—2.18	0.534	3.32—5.65

$k' = k_p/k_t^{1/2}$

MEDVEDEV ら⁵⁾は ${}^{60}\text{Co} \gamma$ 線により、線量率 $6 \times 10^4 \sim 6 \times 10^5 \text{ rad/hr}$, 37~50 気圧, 25°C, ステンレススティール製反応器 (40~50 ml) で各種溶媒 (15 ml) 中にてエチレンの高重合反応をおこなった。結果は TABLE 12 のごとくであって、固体ポリエチレンの収量と反応速度は同一温度、圧力の気相単独重合に比べて

15~20倍に達した。なお、エチレン密度は 25°C, 50気圧で気相では 0.10 mg/ml に対し、溶液ではこの表中の各種溶剤では 0.17~0.26 mg/ml ずっと大きい。また同一圧力で比較すると溶液の場合が単独の場合よりも G-C₂H₄ がはるかに大きい。生成物は白色粉末で密度は 0.95, テトラリン、オクタン等(100~110°C で)に可溶、平均分子量は 20,000~40,000。4 塩化炭素を溶媒とした場合は、低分子テロマー、Cl₃C(C₂H₄)₂Cl(60%), Cl₃C(C₂H₄)₃Cl が好収率で生成する。

TABLE 12 エチレンのγ線重合における溶媒効果
線量率 5.7×10^{15} eV/g sec (98 r/sec)

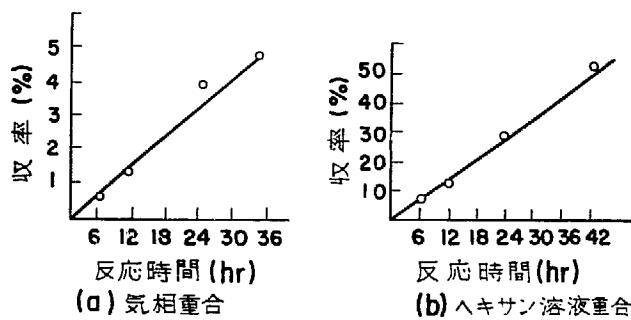
溶媒	反応温度(°C)	初圧(atm)	エチレン濃度(g/ml)	照射時間(hr)	ポレ量(g)	ポレ速度(g/l/hr)	線量		G**	分子量 × 10 ⁻³	
							eV/g	メトガゲレン		光散乱法	溶液粘度法(dl/g)
気相無溶媒	20	48.7	0.103	52	0.211	0.113	10.9	18.7	110	70	0.05
ヘプタン(5)*	25	49.7	0.129	36	1.010	0.58	7.53	12.9	550	—	0.08
メタノール(15)	20	50.7	0.260	68	5.19	1.7	14.4	25.0	477	26	0.15
アセトン	20	37.3	0.200	68	2.68	0.56	13.8	22.7	223	—	0.08
シクロヘキサン	16	50.5	0.170	39	5.50	2.85	7.3	12.5	800	20	0.18
ヘプタン(15)	16	42.0	0.170	39	3.40	1.40	8.0	13.7	540	38	0.18
ヘプタン(5)*	25	49.0	0.122	45.5	1.67	0.74	9.5	16.0	364	—	0.17
ヘプタン(15)とベンゼン(15)混合液	20	51.9	0.175	44	3.60	1.17	5.8	10.0	700	33	0.14
四塩化炭素(15)	20	44.5	0.190	68	5.58+	1.30	12.9	22.0	110	液状低分子物	—

110°C テトラリン溶液の場合

* 反応容積 41 ml, その他は 35 ml

+ テロマーには 2.01 g のエチレン付加物を含む

** 吸収エネルギー 100 eV 当り反応したエチレン分子の数



重合压力: 50 atm
重合温度: 25°C
線量率: 3.6×10^6 rad/hr

Fig. 14 重合率と重合時間の関係

Fig. 14 a, b に 25°C, 50 気圧, 98 R/sec での単独および溶液(50 wt% ヘキサン溶媒)重合の収率と時間の関係を示した。いずれの場合も収率は時間とともに直線的に増大し、総括反応速度は後者が前者の約10倍に達する。また、後者ではエチレン濃度は 0.24~0.26 mg/ml, 重合速度は 1.2%/hr であった。この濃度は単独の場合の70気圧に相当し、70気圧での気相重合の反応速度は 0.5%/hr であった。したがって、同一エチレン濃度では溶媒中の重合のほうが反応速度が気相重合の約2.5倍となることが明らかとなった。また、TABLE 12 からも明らかなようにエチレン圧 50~70気圧、溶液濃度 0.25~0.30 g/ml で得られるポリマーの分子量は同一濃度の気相重合のそれに比べて低い。

芳香族系炭化水素溶媒は従来放射線重合には不適当であると考えられていたが、MEDVEDEV はヘプタンと

の混合溶媒で比較的よい結果を報告している (TABLE 12)。また CALFEE ら¹¹⁾は、芳香族およびハロゲン化芳香族炭化水素を溶媒としてエチレン重合をおこない、少なくとも 2 箇の炭素原子を有する Alkyl 基をもつ芳香族が望ましく、かつ、ベンゼン、トルエンよりもキシレンの方が有効であることを見いだしている。たとえば、ベンゼンを大量に用い、30,000 psi, 100°C で $^{60}\text{Co} \gamma$ 線によりエチレンを重合させると、高粘度ワックス状ポリエチレンが得られるが、少量のキシレンで同一条件下で反応させると、固体で高融点のポリエチレンを与えるという。

ハロゲン化芳香族としては塩化物が価格の点で最も一般的であるうえ、効果も他のものと同一である。また、アルキル化芳香族としては 2 ~ 3 箇の炭素原子を含むアルキル基のついたベンゼン、ナフタレン類以外に 8 ~ 10 箇の炭素原子をもつシクロアルキル基のついた芳香族化合物も用いることができ、かつベンジル基のごときアラルキルあるいはシクロアルキルアルキル基 (たとえばシクロヘキシルエチル基) を有するものも有効であると考えられている。また、これらの核を塩素化したものも用い得る。溶媒量を増すとポリマーの分子量が低下し、たとえば、キシレン 35 部とエチレン 65 部を用い、30,000 psi, 100°C で重合すると硬いワックス状のポリマーが得られるが、エチレンに対するキシレン量をへらしていくとポリマーの分子量は増加する。たとえばキシレン 10 部、エチレン 90 部を用い、同じ条件下で重合させると、熱可塑性のきわめて優秀なポリエチレンが得られる。キシレン量をさらに低下させて重合させると、分子量は増大し、キシレンなしでは全く加工不能の高分子量ポリマーとなる。

さらに CALFEE らはエチレンと 1-クロロ-1-フロロエチレンの共重合をベンゼン溶媒中で試みている。

BRAY ら¹⁴⁾は、工業反応装置では生成ポリマー取り出しに溶剤を用いるとよいと考え、この溶剤が残存した場合の重合反応におよぼす影響を検討するため、シクロヘキサンおよび水存在下で $^{60}\text{Co} \gamma$ 線による重合実験をおこなった。結果は TABLE 13 のごとくであって、反応には影響がないとしている。

TABLE 13 溶 媒 の 影 韻

溶 剂 (反応器に対する体積比率)	反応 温 度 (°C)	初 壓 (lb/in ²)	線量率 (kr/hr)	反応 時間 (hr)	収率 (%)	ポリマー の状態	A 値**	融 点 °C		抗張力 (lb/in ²)
								上限	下限	
シクロヘキサン 60%	18	1100	38	128.0	29.0	固 体	2940	140	118	
水 70%	8	1100	31	69.0	16.5	固 体	2750	300	118	
水 20%	8	1100	17.5	127.8	17.3	固 体	2780			
水 50%*	10	950	26.3	93.0	13.2	固 体	1810	300	119	3230

* 電磁攪拌器により器内攪拌

** $A = \text{生成物 wt} \times 10^6 / \text{全線量 (Mrad)} \times \text{エチレン分子量}$

2.4 添加物の共存下における重合

2.4.1 総括

放射線による重合反応において、重合速度を増大せしめたり、生成ポリマーの性質を改良したりする目的で、各種の添加物を加えて重合反応をおこなっているが、これらの研究は添加物の作用機構を明らかにするにはまだ十分でない。現在までの主な報告を TABLE 14 にまとめる。

2.4.2 ラジカル開始剤共存下の重合

エチレンの放射線重合はラジカル反応であると推定されていることからラジカル開始剤の添加効果が期待される。保坂ら¹⁵⁾は有機過酸化物のジアルキル型として過酸化ジターシャリブチル (DTBP)、ジアシル型として過酸化ベンジル (BPO) を用いて添加効果を検討した。TABLE 15 にその結果をまとめる。原料エチ

レンが精製されたものであれば開始剤の添加によって誘導期が消失するが、未精製のものではこの効果が認められなかった。また BPO 添加の場合反応初期には重合速度が大きく、30時間後には速度が減少する特異な結果を示した。これらは開始剤の γ 線照射分解による遊離基生成によるものであろうと推定している。

TABLE 14 添加物共存下におけるエチレン γ 線重合反応の研究

研究者	添加物	結果	文献
保坂ほか	DTBP, BPO	DTBP の場合には誘導期消失 G 値が上昇	15
MECHELYNCK-DAVID, et al.	酸化亜鉛, モレキュラーシーブ, 活性炭, アルミナ, シリカ, コルツフアイバー	モレキュラーシーブ, アルミナ, シリカの場合, G 値が 10~50 倍増加する (低圧下の重合)	16
STEINBERG	モレキュラーシーブ, アルミナ, シリカ	250 ppm O_2 含有エチレンでは重合禁止期の消失, G 値の増大が認められた。5 ppm 以下の O_2 含有エチレンに対して効果がない。添加物を 540°C 以上で焼成すると効果は消失する。	6
RÖSINGER and MüLLNER	$AgNO_3$, $AgBF_4$, $AgClO_4$ の水溶液	重合速度が 10~100 倍に増加した	17
OITA, and NEVITT	$TiCl_4$, $TiCl_3$ (<i>n</i> -heptane 中の重合)	ポリマーの収率は 2~3 倍増加	18 19
福井ほか	$TiCl_4$	ポリマーの分子量の増加を認める。 γ 線で照射した $TiCl_4$ を用いて重合をおこないポリエチレンを得た	20

TABLE 15 過酸化物開始剤添加効果

原エチレン料	番号	開始剤		初圧 (kg/cm ²)	反応温度 (°C)	照射時間 (hr)	誘導期 (hr)	装入エチレン (g)	生成ポリエチレン (g)	変化率 (wt%)	吸収線量 (eV/gC ₂ H ₄)	G 値
		種類	添加量 (mg)									
精製	4	—	0	86	40	144	0	24.5	11.1	45.2	4.18×10^{20}	2,340
	5	DTBP	90	90	40	157	0	26.8	18.7	69.7	4.45×10^{20}	3,380
	6	BPO	165	91	40	90	0	27.3	3.0	11.0	2.55×10^{20}	930
	7	—	0	91	60	142	13	19.0	3.9	20.5	3.74×10^{20}	1,180
未精製	12	—	0	60	40	72	19	30.5	0.4	1.3	1.74×10^{20}	160
	13	DTBP	200	60	40	70	20	30.9	0.6	1.9	1.65×10^{20}	250
	18	—	60	100	72	33	19.5	0.3	1.3	1.3	1.74×10^{20}	160

線量率 : 4.5×10^4 rad/hr

精製エチレン中の酸素 : 200~900 ppm, 未精製エチレン中の酸素 : 1000 ppm

2.4.3 アルミナ, シリカ系添加物共存下の重合

γ -アルミナの添加によりメタクリル酸メチルとスチレンの放射線共重合が促進され ZnO の添加によりイソブチレンやメタクリル酸メチルの放射線重合が加速されることが知られている。これに対しエチレンの放射線重合についても MECHELYNCK-DAVID が低圧下のエチレン重合について STEINBERG は高圧下のエチレン重合でこれらの添加物の効果を研究している。

MECHELYNCK-DAVID ら¹⁶⁾は低圧下のエチレンに対して次のとおり粉体の添加効果を試験した。

- 1) 比較的比表面積の大きい固体、たとえばシリカゲル、アルミナ、モレキュラーシーブ、活性炭等。
- 2) 比較的表面積の小さな酸化物、たとえば酸化亜鉛、石英綿、700°C で煅焼したシリカゲル。

酸素およびその他不純物がそれぞれ 30, 100 ppm 以下のエチレンを 1 g の触媒とともに、25 atm で

5 ml の石英アンプルに詰め、 $^{60}\text{Co} \gamma$ 線で線量率 $3.5 \times 10^5 \text{ R/hr}$ で照射した。結果を総括すると TABLE 16 のごとくであって、 4.2×10^{-3} mole エチレンに対し、1 g のアルミナ、シリカまたはモレキュラーシーブを添加することにより、20~30倍重合速度を増大せしめ得るが、表面積小なものでは効果なく、活性炭では逆に禁止作用が認められた。なお、アルミナ使用の場合は再現性が不良であった。

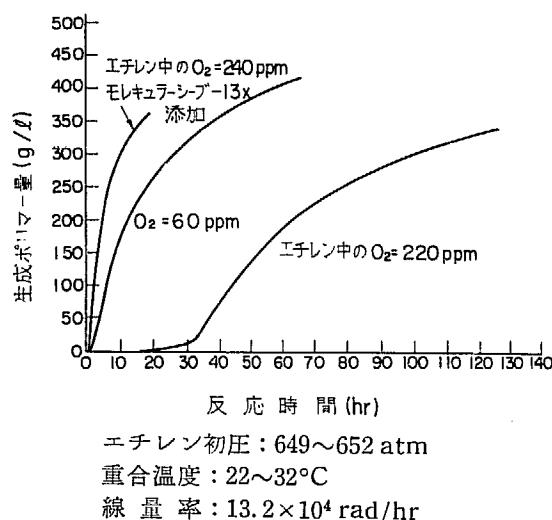


TABLE 16 エチレン重合に対する固体添加物の効果

触媒	1 g	C_2H_4 装入量 ($\text{mol} \times 10^3$)	C_2H_4 反応量 (mol %)	吸収線量 ($\text{rad} \times 10^7$)	反応物に 吸収され た線量 ($\text{eV} \times 10^{-2}$)	G 反応物	系に吸収 された 線量 ($\text{eV} \times 10^{-21}$)	G 見掛け
酸化亜鉛	—	4.16	6.9	3.3	2.37	73.4	—	—
モレキュラーシーブ 4 A	—	3.93	22.4	11.6	7.92	66.7	—	—
活性炭+酸化ウラン	酸化亜鉛	4.03	23.9	11.6	8.14	71	8.02	7.3
活性炭	モレキュラーシーブ 4 A	4.13	26	11.14	8.0	81	7.72	8.5
活性炭	モレキュラーシーブ 4 A	4.21	69	2.6	1.90	927	1.80	97.7
活性炭	モレキュラーシーブ 4 A	4.02	61	2.6	1.82	815	1.79	82.4
活性炭	モレキュラーシーブ 4 A	4.16	82	2.6	1.87	1087	1.80	13.5
活性炭	モレキュラーシーブ 4 A	4.18	79	2.6	1.89	1056	1.80	110
活性炭	モレキュラーシーブ 4 A	4.20	9.3	2.6	1.90	123	1.80	13.1
活性炭	モレキュラーシーブ 4 A	4.21	9.5	2.6	1.90	126	1.80	13.3
活性炭	モレキュラーシーブ 4 A	4.19	1.8	2.6	1.89	23	1.80	2.67
アルミナ	モレキュラーシーブ 4 A	4.24	4	13.3	9.84	11	9.25	1.10
シリカ	モレキュラーシーブ 4 A	4.03	38	0.4	0.280	3288	0.276	333
シリカ	モレキュラーシーブ 4 A	4.04	38	0.528	0.370	2540	0.365	259
シリカ	モレキュラーシーブ 4 A	4.21	28	0.528	0.387	1906	0.366	200
シリカ	モレキュラーシーブ 4 A	4.15	100	2.6	1.87	1334	1.80	139
シリカ	モレキュラーシーブ 4 A	4.23	50	0.528	0.388	3299	0.366	348
シリカ	モレキュラーシーブ 4 A	4.10	71	1.0	0.714	2444	0.692	252
シリカ	モレキュラーシーブ 4 A	3.85	95	2.6	1.74	1260	1.78	123
石英綿	モレキュラーシーブ 4 A	4.08	8.3	2.6	1.84	111	1.80	11.3
煅焼シリカ	モレキュラーシーブ 4 A	4.13	16.6	2.6	1.87	220	1.80	23

一方 STEINBERG は高圧(約 600 atm)エチレン重合におけるモレキュラーシーブ、および γ -アルミナの添加効果を調べた。Fig. 15 に時間-収量曲線を添加物のない場合と比較して示した。TABLE 17 は G 値そ

の他の実験結果をまとめて示した。これから、240 ppm の酸素を含むエチレン重合における添加効果についてまとめる。

- (1) 重合禁止期間はほとんど消失する。
- (2) 最高微分 G 値は2~3倍に増加する。増加率は低圧において求められた MECHELYNCK-DAVID の10~50倍の値より小さい。
- (3) γ -アルミナを 540°C にてあらかじめ処理すると、これらの効果は消失する。
- (4) 添加物のない場合に比較して、重合速度のエチレン圧依存性が高い。
- (5) 5 ppm 以下の酸素しか含まない高純度エチレンの重合に対しては、添加物の効果は認められない。

TABLE 17 アルミナ、モレキュラーシーブ添加効果

固体添加物 種類	濃度 (g/l)	エチレン 初圧 (atm)	エチレン中の O_2 (ppm)	全線量 (10^6 rad)	転化率 (%)	G 値	Max dG_m での圧力 (atm)	*Max dG_m	ポリマー濃度 (g/l)	Max dG_m におけるモ ノマー濃度 (g/l)	ポリマー 生成速度 (g/l/hr)
	0	652	69	220	8.8	3060	291	15.050	136	372	21.5
Al_2O_3	920	652	93	240	2.7	75.3	9770	404	37.300	78	255
モレキュラーシーブ(Linde-13x)	964	649	102	240	2.8	60.9	7420	445	46.600	74	291

線量率: 13.2×10^4 rad/hr * Max dG_m : 最大微分 G 値

重合温度: 22~35°C

特に、重合速度に対するエチレン圧の効果が大きくなること、禁止期が消失することなどから考えて、添加物はエチレンの吸着剤として作用し、添加物の表面で重合反応の開始、成長が起るものと STEINBERG は推定している。

2.4.4 チタン塩化物共存下の重合

チタン塩化物の役割はチーグラー型触媒の1成分として、他の成分である金属アルキルよりもむしろ重要であることは、すでに前章でのべた。この点に注目して OITA¹⁸⁾¹⁹⁾ および鍵谷ら²⁰⁾ はエチレンの γ 線重合におけるチタン塩化物の効果を検討した。

まず、Standard Indiana 社の OITA らはオレフィンの放射線高重合に際して $TiCl_4$, $TiCl_3$ 等を触媒として使用する方法を述べている。一例をあげれば *n*-ヘプタン 150cc を溶媒とし、 $1/2$ cc の $TiCl_4$ を加えて 360cc のボンベに入れ 20 g のエチレンを封入する。これを用いてウラン燃料を用いて 1×10^7 rep/g の照射をおこなう。照射後メタノールでポリマーを沈殿せしめ 72 g の白色ポリマーを得る (36 wt. %)。

$TiCl_4$ 無添加の場合ポリマー収量は 11% であり、より低分子量であった。また $TiCl_3$ は部分的に懸濁した固体として使用する。 $TiCl_4$ にアルミナゲルを担体としたものを、*n*-ヘプタンとともに用いる方法も試みられている。また、上記線源で、線量率 10^{18} eV/g/min 全線量 6×10^{20} eV/g 照射を 1 g の $TiCl_4$ または $TiCl_3$, ヘプタン 100 ml, エチレン約 20 g を 300 psi (室温) で 250 ml 容器に装入したものについておこなった結果は、TABLE 18 の通りである。触媒添加によりポリエチレンの収率は向上し、生成ポリマーの熱

TABLE 18 エチレン γ 線重合における $TiCl_3$, $TiCl_4$ の影響

触媒	反応圧 (psi)	生成ポリエチレン (g)	融点 (°C)	密度 (g/cc)	溶融粘度 (poise)
なし	90	2.2	~100	0.92	1,000
$TiCl_4$	125	7.2	128	0.961	100,000
$TiCl_3$	130	7.8	128	0.961	4,000,000

可塑性も向上する。なお、この反応中 $TiCl_4$ 中の、4価チタンの12.5%が還元されていることから、この場合放射線が、チーグラー触媒におけるアルキル金属化合物と類似の作用、すなわち $TiCl_4$, $TiCl_3$ をより低原子価の化合物に還元し、触媒として活性な形にする作用を有するものと考えられる。

他方、福井、鍵谷ら²⁰⁾は $TiCl_4$ ヘプタン溶液を用いた重合をおこなった結果、照射線量 2×10^6 rad で線量率を $1 \times 10^4 \sim 15 \times 10^4$ rad/hr と増大せしめると分子量は少々減少するが、収量はほとんど変化しない。他方線量率一定 (1.5×10^5 rad/hr) として全線量を変化せしめると、Fig. 16 のごとく直線的に分子量は減少、収量は増大する。この結果から、放射線触媒反応では放射線は集積的効果があるものと考えられる。なお、この分子量減少は液相中のエチレン濃度の減少によるものと思われる。 $10 \sim 50$ kg/cm² の範囲では収量、分子量は圧力に比例している。 $TiCl_4$ 添加量の影響を Fig. 17 に示した。ヘプタンのみでは、分子量は高々3000でワックス状であったが、 $TiCl_4$ 添加により、収量は減じ分子量は急増する。ある濃度以上では収量はふたたび増加し一定となり、分子量は漸減する傾向を示す。これらのことから、このようなルイス酸は生成ラジカルを捕獲する作用があると考えられる。また $TiCl_4$ はこの程度の照射線量では還元されないこと、および $TiCl_3$ 添加 γ 線重合では生成物が低分子量ワックス状物であることから、この場合は前述の OITA のいうごとき $TiCl_4$ の還元によるものとは考えられないとしている。

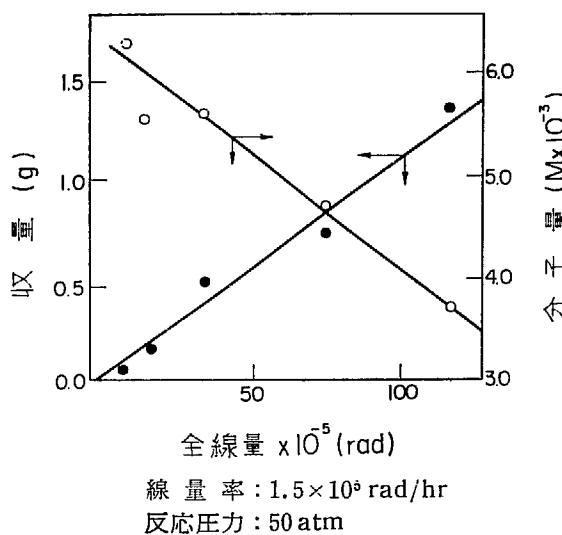


Fig. 16 エチレン触媒 γ 線重合におよぼす照射線量の影響

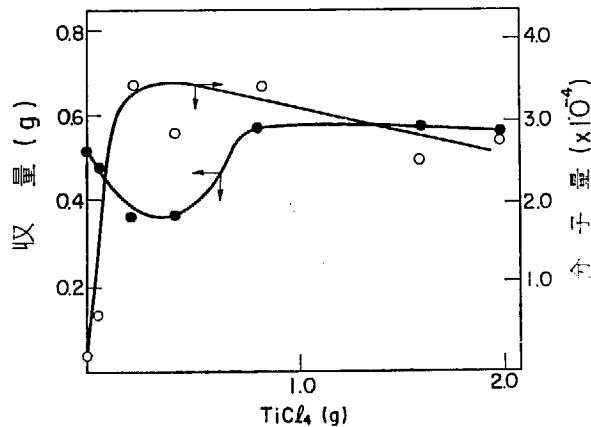


Fig. 17 エチレン γ 線重合におよぼす $TiCl_4$ 添加量の影響

2.4.5 銀塩の共存下の重合

エチレンが各種の金属イオンと錯化合物を作ることから考えて、金属イオンを含む水溶液ではエチレンの

溶解度が増加するであろうと考えられる。RÖSINGER らはこの点に注目し、特に AgNO_3 , AgBF_3 , AgClO_4 のような銀塩の水溶液が重合速度を著しく増加し、かつ十分に高い分子量のポリエチレンを与えることを見いだした。この場合、エチレンは水溶液中の銀イオンと 1 : 1 で結合し錯化合物を生成する。エチレン圧 7 ~ 16 気圧で通常の方法の 10 ~ 100 倍の速度を示し、 G 値は 6×10^4 程度である。得られたポリエチレンの分子量は非常に高い。しかも、銀塩溶液は数回くり返し使用してもその効果は変化しないという、かなり注目すべき研究と思われる所以この項にまとめて報告する。

3 種の銀塩のうち AgClO_4 が最も優れた効果を示すので、実験は主にこれを用いておこなわれている。結果をまとめると、

- 1) 原料 : AgClO_4 (過塩素酸銀) の水溶液は過塩素酸に酸化銀を反応させて作る。エチレンの含有酸素量は 50 ppm 以下、他のオレフィン、アセチレンは根跡程度である。
- 2) 反応の禁止期間 : 線量率 10^2 rad/hr で 10 分以上あるが、 $7.1 \times 10^3 \text{ rad/hr}$ の照射では数分に減少する。酸素含有量 20 ppm 以下のエチレンを用いると、禁止期間がほとんど消失することから、酸素の存在が原因であると思われる。
- 3) 重合速度およびポリマーの分子量 : 重合速度は TABLE 19 からもわかるように、7 ~ 12 atm という低圧下の重合であることを考慮すると、他の γ 線重合に比して非常に早い点が注目される。

TABLE 19 γ 線によるエチレンの重合速度

	エチレン圧 (atm)	線量率 (rad/hr)	反応温度 (°C)	重合速度 (g/hr.l)	摘要要	エチレン中の O_2 (ppm)
ROSINGER	7.3	1.1×10^4	20	6	AgClO_4	50
MEDVEDEV	50.7	3.5×10^4	20	1.86	MeOH	50~100
STEINBERG ほか	651	2.1×10^4	30	19.8	気相	5
MEDVEDEV	42.7	3.5×10^4	20	0.1	気相	50~100
後藤田ほか	70	2.5×10^4	26	0.7	気相	3
〃	400	2.5×10^4	24	10	気相	3
保坂ほか	90	4×10^4	40	0.4	気相 DTBP 添加	

TABLE 20 エチレン γ 線重合における過塩素酸銀の効果

AgClO_4 濃度 (wt %)	収量 (g)	η_{sp}/c (dl/g)
64	42	6.4
40	30	—
20	5.6	3.75
10	1.8	2.23

線量率 $7.1 \times 10^3 \text{ rad/hr}$, 20°C, エチレン圧 7.2 atm, 反応器容量 5 l

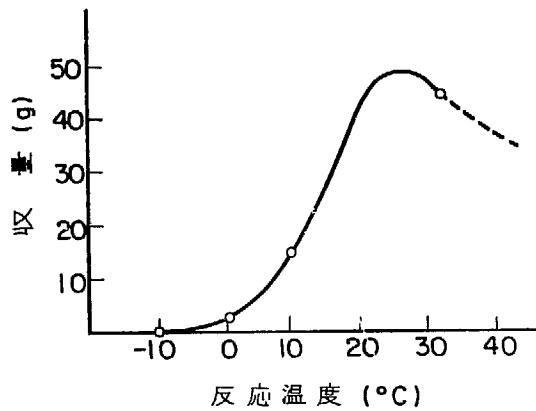
重合速度に対しては反応温度、圧力、線量率、添加銀塩の量等が影響を与える。すなわち、反応温度は 20 ~ 30°C で最大の収量が得られ、0°C 以下ではほとんど重合が起らない (Fig. 18)。添加銀塩の量とともに収量はほぼ直線的に増大する (TABLE 20)。また収量は線量率の約 $1/2$ 乗に比例して増大する。

生成ポリマーの溶液粘度によって示される分子量は TABLE 20 にその一例を示したが、 η_{sp}/c の値が約 2 ~ 10 あって、低圧法ポリエチレンに近い値を示し、引張強さもほぼ低圧法ポリエチレンのそれに匹敵する。

分子量について特に注目すべきことは、7 ~ 14 atm という低圧で非常に高い値を得ていることと収量の増大とともに分子量が増大することである。このことから、この重合では停止反応がほとんど起っていない

ものと思われ、活性点の寿命が長いものと考えられる、現在のところ明らかな後重合が確認されていないが、 γ 線を断続的に照射するほうが連続的に照射するよりも、同一全線量では、分子量の高いものが得られ後重合の可能性を示している。

4) 銀塩の寿命：銀塩を繰り返し使用したときの収量と回数の関係を TABLE 21 に示した。6 回の使用ではその効果はほとんど変化なく、銀塩は γ 線によって分解されていない。



重合圧力 : 7.3 atm
線量率 : 1.1×10^4 rad/hr
全線量 : 1.65×10^4 rad

Fig. 18 反応温度の影響

TABLE 21 銀塩をくり返し使用した場合のポリマー収量の変化

回 数	1	2	3	4	5	6
ポリマー収量 (g)	39	37	56	40	39	32

2.5 低 温 重 合

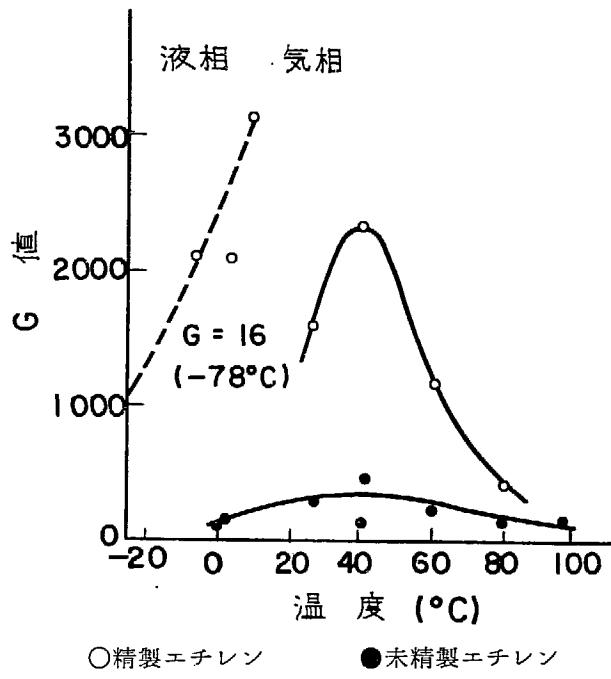
-78 , -196°C の低温における液相、または固相のエチレン γ 線重合は、保坂、田畠、および STEINBERG によって報告されているが、いずれも G 値はきわめて低く、生成ポリエチレンの分子量も低いものしか得られない。

エチレンの気、液、固の 3 相にわたる -195°C から 100°C に至る温度範囲についておこなった保坂¹⁵⁾

TABLE 22 低温における γ 線照射重合（精製エチレン）

反応温度 (°C)	反応圧力 (kg/cm ²)	反応開始	照射時間 (hr)	誘導 (hr)	装入エチレン (g)	ポリエチレン (g)	変化率 (wt %)	吸収線量 (eV/gC ₂ H ₄)	G 値
-10	30	—	108	—	32.6	6.0	18.4	2.30×10	2,110
0	40	—	120	—	29.7	7.5	25.2	2.69×10	2,130
25	80	—	144	50	26.6	8.0	30.1	4.12×10	1,620
40	86	—	144	0	24.5	11.1	45.2	4.18×10	2,340
60	91	—	142	13	19.0	3.9	20.5	3.74×10	1,180
80	61	—	72	25	9.0	0.3	3.7	1.92×10	410
7	46	—	98	--	41.6	16.5	39.3	2.69×10	3,157
-78	—	—	135	—	36.7	0.1	0	3.72×10	16
-195	—	—	90	—	35.5	0	0	2.43×10	0

らの実験では TABLE 22 および Fig. 19 に示すようにエチレン消失の G 値 (100 eV 吸収エネルギー当りの反応分子数) は、エチレンの臨界温度 (9.7°C) に近い 7°C 付近で最高値を示している。そして、 $0^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ における実験では、減少の傾向を示し、ドライアイス温度 (-78°C) では、わずかにワックス状の生成物が得られる。

Fig. 19 G 値の温度依存性

一方、STEINBERG は -78°C の重合にて同様にわずかに 6.9 の G 値を得たに過ぎない。得られたポリマーはワックス状の分子量の低いものであった。照射後、常温にて 24 時間放置した際、収量が約 8 倍増加した。この理由について STEINBERG は考察を加えていないが、後重合によるものと推定される。

田畠²¹⁾ らは $-78 \sim -195^{\circ}\text{C}$ にて重合をおこない、この重合が DPPH 等で禁止されないこと、禁止期間がないことなどからイオン重合であろうと推定している。この場合、得られるポリマーの量はきわめて少量であり、 G 値は非常に小さい。

2.6 共 重 合

STEINBERG ら²¹⁾ はエチレンと他種モノマーとの共重合およびそれ自身は重合せぬ物質存在下での重合を試みた。彼らは精製エチレン (Phillips Pet. 社製、純度 99.9%， $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 炭化水素約 1,000 ppm, O_2 5 ppm 以下) と各種モノマーの混合物を $\sim 680 \text{ atm}$ の圧力で、内径 1", 長さ 10" の円筒型反応管に仕込み水中で $^{60}\text{Co} \gamma$ 線により、 $18 \sim 20^{\circ}\text{C}$ で照射した。この場合、反応系は 2 相になっていて底部では液相モノマー濃度が高く、上部では気相エチレン濃度が大となる。ただし、エチレン-1 酸化炭素系のみは均一気相系であった。

各種モノマーとの共重合反応結果を TABLE 23 に示した。表中の共重合のほとんどの場合、ホモポリマーが認められなかった。また、ホモポリマーの分離には選択溶剤抽出および分別沈殿をおこない、かつ赤外分光による同定を併用したが、後者のほうが良好な結果を示した。共重合体の物性としては溶解度、密度、結晶化度に言及している。結果を要約すれば、

- (1) エチレンは他種モノマーと反応して低温、中圧にて各種重合体を形成する。
- (2) 熱的にホモ重合しやすいアクリル酸エステルのようなものを、低温でエチレンと共に重合させること

TABLE 23 ^{60}Co γ 線によるエチレンの共重合 (20°C)

コモノマー	線量率 (rad/hr)	照射線量 (10 ⁶ rad)	エチレン (g)	コモノマー (g)	全生成 ポリマー (g)	転化率 (wt %)	G 値*
Styrene	132,000	9.0	43.2	21.7	7.8	12.0	—
Styrene	200,000	19.5	40.5	23.6	15.6	24.3	—
Methyl methacrylate	205,000	8.8	42.6	23.5	64.1	96.9	2,770
Methyl methacrylate	111,000	2.9	49.0	10.0	23.3	39.5	3,000
Methyl methacrylate	308,000	0.92	42.1	23.4	10.4	29.9	3,300
Vinyl acetate	200,000	18.9	42.8	25.2	60.6	89.1	1,260
Vinyl acetate	308,000	0.92	41.5	23.3	22.3	34.4	10,200
Acrylonitrile	200,000	14.0	42.9	19.9	33.2	52.9	935
Acrylonitrile	230,000	0.9	41.9	20.9	17.2	27.4	5,900
Allyl alcohol	140,000	9.42	41.4	27.0	—**	—	—
Allyl acetate	200,000	13.5	41.1	22.6	—**	—	—
Allyl acetate	308,000	0.9	41.9	22.9	24.8	33.3	13,800
Butadiene	135,000	3.2	45.5	0.35	None	—	—
Butadiene	200,000	4.8	43.8	0.35	None	—	—
Butadiene	210,000	14.2	43.0	14.0	None	—	—
Bitadiene	230,000	15.6	41.8	15.0	12.7	22.4	—
Isobutylene	230,000	0.92	44.5	13.4	1.4	2.4	—
Isobutylene	230,000	16.2	49.0	7.0	49.2	87.9	1,430
Chlorotrifluoroethylene	200,000	10.0	45.4	10.7	9.9	17.6	—
trans 2-Butene	230,000	0.9	43.9	13.5	3.0	5.2	—
trans 2-Butene	200,000	5.5	51.2	5.0	15.3	27.2	1,000
Methyl acrylate	230,000	0.9	50.0	5.3	7.7	13.9	—
Methyl acrylate	200,000	2.0	47.4	6.8	1.7	3.1	—
Isoprene	308,000	0.92	49.3	6.4	1.6	2.9	—
Isoprene	200,000	14.7	43.1	11.8	43.1	78.5	—
Propylene	111,000	2.1	30.2	28.2	1.4	2.4	—
Propylene	230,000	5.3	45.2	14.7	19.4	32.4	1,470
Vinyl chloride	308,000	0.92	47.4	14.4	5.9	9.5	7,600
Vinyl chloride	308,000	0.92	40.1	30.0	33.0	47.1	8,800
1-Butene	200,000	5.5	46.6	6.9	0.7	1.3	—
1-Butene	230,000	0.92	46.5	8.3	4.5	8.2	—
cis 2-Butene	200,000	5.5	44.1	11.8	3.2	5.7	—
cis 2-Butene	308,000	0.9	44.8	13.3	4.2	7.2	—
Carbon monoxide	230,000	11.0	48.3	6.1	11.2	20.6	644
Carbon monoxide	308,000	5.5	49.8	4.3	7.7	14.2	890
Vinyl pyrrolidone	230,000	16.6	45.5	12.5	54.0	93.1	1,750
Methyl vinyl ketone	230,000	11.0	49.5	9.3	8.8	14.9	—
Methyl vinyl ketone	308,000	14.4	47.6	10.9	22.4	38.3	890
Divinyl benzene	230,000	16.0	47.4	10.4	8.4	14.5	—

* 組成から求めた平均分子量に基づくG値

** 生成ポリマー量は測定しなかった

TABLE 24 γ 線によるエチレン共重合体の溶解度

エチレン共重合体	デカル リン	ジオキ サン	ベン ゼン	CC ₁₄	ジメチル ホルムア ミド	醋酸 エチル	テトラ ヒドロ フラン	ラ キシ レン	シクロ ヘキサ ン	ヘプ タン
Styrene	S	S†	S†	—	—	—	—	—	—	—
Styrene	S	S	S	—	—	—	—	—	—	—
Methyl methacrylate	S*	I†	PS*†	PS*	—	I	—	PS	—	—
Methyl methacrylate	S*	S	PS*	S*	—	I	—	S*	—	—
Methyl methacrylate	PS*	S	PS*	S	—	—	—	—	—	—
Vinyl acetate	S*	I	S*†	I	—†	I	—	I	I	I
Vinyl acetate	S	S*	S†	S	—	PS*	S*	S	—	—
Acrylonitrile	PS*	—	I	I	I†	I	—	PS	—	—
Acrylonitrile	I	—	—	—	S	—	I	I	I	—
Allyl acetate	I	I	I	I	—	I	—	I	—	PS*
Isobutylene	S*	I	PS*†	S*	—	—	—	S	—	—
Isobutylene	S	—	S†	S†	—	—	—	S	S*	—
Chlorotrifluoroethylene	S*	I	—	S*	—	—	PS*	S*	S*	—
trans 2-butene	S	I	S	S	—	I	—	S	—	—
trans 2-butene	S*	—	I	I	—	—	—	—	—	—
Methyl acrylate	S	—	PS	I	—	I	—	S†	—	—
Methyl acrylate	S*	I	I	—	—	I	—	PS	—	I
Isoprene	—	—	I†	I	—	—	—	I	—	S*†
Propylene	S	S	PS	S	—	S*	—	S*	—	S*
Propylene	S*†	—	S*	S*	—	—	—	S*†	—	S*
Vinyl chloride	PS	—	—	—	—	—	S†	—	PS	—
Vinyl chloride	S	PS	S	S*	—	S*	S	S	PS*	I
Vinyl chloride	I	—	—	—	—	—	S	—	I	—
1-butene	I	—	S	S*	—	—	—	—	S*	—
1-butene	S*	—	I	S*	—	—	—	S*	S*	—
cis 2-Butene	—	—	—	I	—	—	—	S*	—	PS*
cis 2-Butene	S	—	I	S*	—	—	—	S*	I	PS*
Carbon monoxide	I	I	S	I	I	—	—	S	—	—
Carbon monoxide	I	I	S	I	I	—	—	S	—	—
Vinyl pyrrolidone	PS*	I	PS	PS*	—	I	—	S	—	—
Methyl vinyl ketone	I	—	I	S*	—	I	—	I	I	—
Divinyl benzene	I	I	I	I	I	I	—	I	—	I
Polyethylene	S*	—	—	—	—	—	—	S*†	—	—

S = 可溶, PS = 一部可溶, I = 不溶, * = 熱時可溶, † = ホモポリマーに対する溶剤

TABLE 25 エチレンと一酸化炭素の γ 線共重合

モノマー組成 (A/B) C_2H_4/CO , モル比	生成ポリマー組成 (a/b) C_2H_4/CO , モル比	線量率: 15.6×10^4 rad/hr 照射線量: 78.0×10^6 rad 初圧: 650 atm, 温度: 20°C
3.00	1.16	
3.44	1.21	
4.29	1.16	
5.29	1.28	
9.78	1.41	
11.93	1.46	

ができる。

- (3) 単独で重合しないモノマー、たとえば一酸化炭素も共重合する。
 - (4) プロピレン、ブチレン等、放射線または遊離基による重合が困難なものも共重合する。
- さて一酸化炭素とエチレンとの共重合についてはくわしく調べられているが、TABLE 25 にみられるように、この場合原料組成比に無関係に共重合比は一定である。

今、両モノマーおよび共重合体の比をそれぞれ B/A , b/a , で表わせば

$$\frac{a}{b} = 1 + \frac{A}{\alpha B}$$

ただし α は $A \cdot + A \rightarrow A \cdot$, $A \cdot + B \rightarrow B \cdot$ の速度比である。

今、実験結果と、触媒重合による結果を図示すれば Fig. 20 のごとくなり、放射線法では $\alpha = 22.0$, すなわち、COの方がエチレンより 22 倍、エチレン遊離基末端への付加速度が速い。触媒法の場合は α は 2.0, 6.8 となり放射線法に比べ小さい。

一方、エチレン-1 塩化 3 フッ化エチレン (CTFE) の共重合では、白色共重合体が得られたが、この場合、条件によっては爆発的に分解する。さらに、彼らは TABLE 26 のような物質を共存させてエチレンの重合をおこなったが、ベンズアルデヒド、ベンゼンが共存すると重合が起らず、その他の場合にはポリマーは単なるポリエチレンに過ぎず、添加物の効果はない。

一方、田畠ら²³⁾は低温でエチレンとテトラフルオロエチレンの共重合をおこない、結晶性のポリマーを得

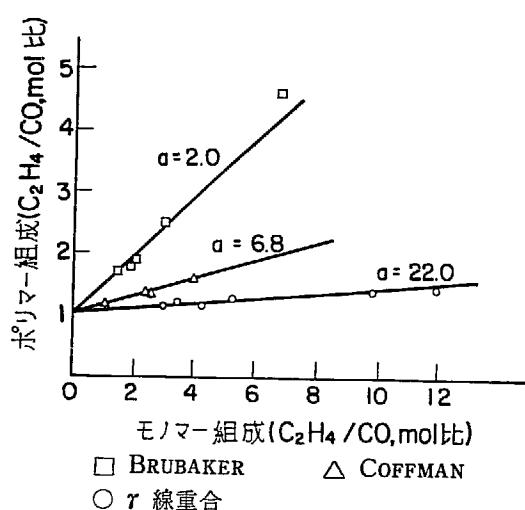


Fig. 20 エチレンと一酸化炭素の γ 線共重合

TABLE 26 添加物存在下でのエチレンの γ 線重合

添 加 物	線量率 (rad/hr)	照射線量 (10 ⁶ rad)	添 加 物 (g)	エチレン (g)	生成ポリマー* (g)
ホルマリン	200,000	14.6	26.6	41.0	39.8
鋸屑	133,000	5.8	19.0	47.2	11.2
ベンズアルデヒド	139,000	13.5	26.3	42.0	0
トリオキシメチレン	20,000	19.3	25.0	45.9	3.1
アセトシン	200,000	9.6	19.0	42.0	33.0
木綿	230,000	5.5	13.6	54.6	9.6
ベンゼン	135,000	10.7	64.3	16.3	0
ベンゼン	920,000	22.1	82.7	9.5	0
1酸化炭素	230,000	11.0	9.1	47.7	32.5

* ポリマー総量から未反応添加物を引いた値

た。また、滝沢ら²⁴⁾もエチレンと一酸化炭素の共重合をおこなった。

2.7 生成ポリエチレンの分子構造と物性

ポリエチレンの構造および物性について的一般的な事柄は「I触媒または開始剤による重合反応」すでに述べたので、本項では放射線重合ポリエチレンの特徴に重点をおいて述べる。

放射線重合によって得られたポリエチレンは、高圧法または、中、低圧法ポリエチレンとは若干異なった分子構造、物性を有しているが、これらに関する詳細な報告はまだ少ない。

2.7.1 分子構造

Fig. 21 にわれわれの合成した γ 線重合ポリエチレンの赤外線吸収スペクトルの一例を示した。また、今までに知られている放射線重合ポリエチレンの構造を TABLE 26 にまとめた。TABLE 26 から明らかなように、分子中に存在するメチル基の数は、高圧法に比べて少なく、中低圧法よりも多い。ただし STEINBERG の結果はわれわれに比べて大きく、高圧法に近い。二重結合は他法によるポリエチレンよりも少なく、わずかにビニリデン型二重結合が 1000 炭素中に 0.1 箇程度存在するに過ぎない。WILEY の結果とわれわれの結果は若干異なるが WILEY らの場合には分子量が非常に低いので同一に論じがたい。

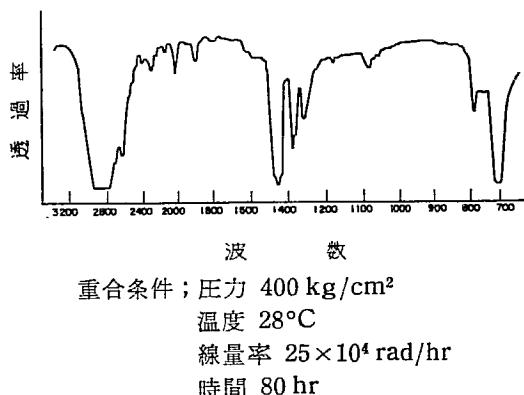


Fig. 21 γ 線重合ポリエチレンの赤外線吸収スペクトル

TABLE 27 γ 線重合ポリエチレンの分子構造

	メチル基 1000C 当りの数	二重結合 (1000C 当りの数)			比 重	分子量
		RCH=CH ₂	RCH=CHR'	RRC'=CH ₂		
後藤田ほか STEINBERG, et al.	5.5	0	0	0.1	0.929	240,000
WILEY, et al.	16				0.930	—
スミカゼン-70*	11	0.07	0.18	0.06	0.951	4,690
Marlex-50*	29	0.05	0.063	0.51	0.915	—
	0	1.77	0	0.03	0.966	

* 従来法ポリエチレン

RÖSINGER らの得た、過塩素酸銀存在下での γ 線重合によるポリエチレンは、二重結合がほとんど存在せず、C—O—C 結合が存在する。なお、メチル基は 100C 当り約 3 箇存在するという。

WILEY らは、ポリマーの溶液粘度と溶融粘度との相関関係が長分岐の存在によって変化することを利用す方法によって、彼らの得た放射線重合ポリエチレンには低圧法ポリエチレンに比し長分岐が多く存在することを明らかにした。

架橋構造の存在についてはまだ不明な点が多いが、われわれのポリエチレンは熱テトラリンあるいはデカルンに溶解することから考えて、架橋構造をとっていないと考えている。STEINBERG はエチレンを重合する際、照射後反応器より取出す前に 150°C にて加熱した場合に得たポリマーは溶融粘度が非常に大きく、溶媒に溶解しにくくなることから考えて重合後の加熱によって架橋構造が生ずるものと推定している。

2.7.2 結晶化度、比重

前にも述べたように、固体ポリエチレンの結晶化度および比重は分子中の短分岐の数に最も関係がある。したがって短分岐の数が高圧法と中低圧法の中間である放射線重合ポリエチレンは結晶化度もその中位にあり、約 70~80% 程度である。

比重と結晶化度はよく知られているように、SPERATI 等によってその相関関係が与えられている。比重 0.94 の放射線重合ポリエチレンについて、次の SPERATI の式を適用してみると、

$$d = 2.0 \times 10^{-3} x + 0.803$$

ただし、 x ：結晶化度、 d ：密度

結晶化度は 68% となり X 線測定による値とよく一致し、高圧法ポリエチレンについて適用されている SPERATI の式が放射線重合にもほぼ適用できることがわかる。また、保坂らが X 線法によって求めた結晶化度と比重との関係を Fig. 22 に示す。さらに、結晶化度に密接に関係するものに融点がある。放射線重合ポリエチレンの融点は 120°C 前後であって、中、低圧法より若干低く高圧法よりは高い。これらの数値を一括して TABLE 28 に示す。

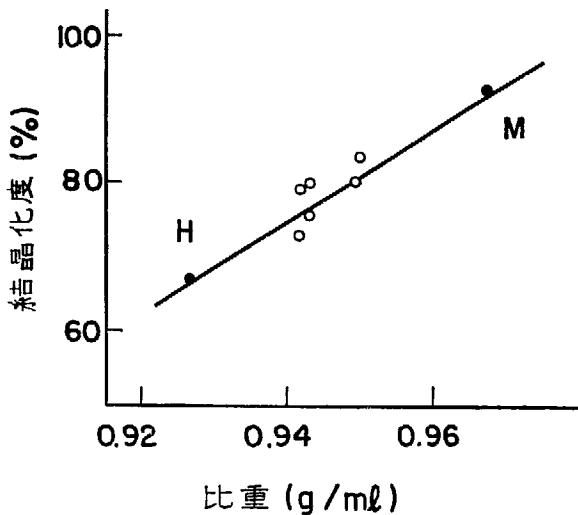


Fig. 22 比重と結晶化度の関係

TABLE 28 γ 線重合ポリエチレンの結晶化度、比重、融点

	比 (g/ml) 重	結晶化度 (%)	融 点 (°C)
STEINBERG	0.93~0.94		119~122
後藤田ほか	0.93~0.95		
保坂ほか	0.94~0.95	80	120~121
RÖSINGER	0.94	65~75	124~130
高圧法	0.92~0.93	50~70	105~115
中圧法	0.95~0.96	90~95	125~130

2.7.3 分子量

γ 線重合ポリエチレンの分子量は、その重合条件によって数千から数十万の範囲に変化する。重合圧力が高くなると重合度は急激に上昇し、重合温度を上昇すれば分子量が低下することをわれわれは見いだしたが、これは他の重合法の場合と同様である。線量率の影響は少ない。なお、分子量の測定には光散乱法、溶液粘度法等と各種あるが、粘度法については、 γ 線重合ポリエチレンに関する分子量-粘度の関係式がまだ求められていない点に問題がある。

普通の気相 γ 線重合では 10 気圧以下の低圧では高い分子量のものは得にくいが RÖSINGER は前にのべたように銀塩を添加することによって 7~16 気圧という低圧で TABLE 29 のように非常に高い分子量のポリエチレンを得ていることは注目しなければならない。

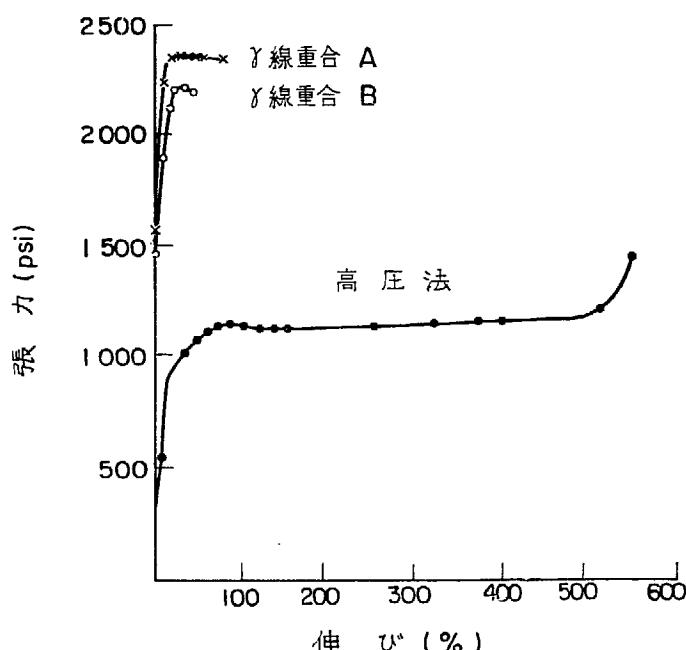
TABLE 29 γ 線重合ポリエチレンの分子量

	重合圧力 (atm)	重合温度 (°C)	線量率 (10^4 rad/hr)	光散乱による 分子量($\times 10^{-4}$)	極限粘度 (dl/g)	粘度法 (分子量 $\times 10^{-4}$)
MEDVEDEV	100	25	60	20	1.2 (Xylene 105°C)	
STEINBERG	235	26	58	—	0.45 (Decaline 70°C)	
保坂	80	25	4.1	—		2.4
RÖSINGER	7.2	20	0.71	—	6.4 (還元粘度)	

2.7.4 機械的性質その他

少し古いが LEWIS *et al.*⁴⁾ は γ 線重合ポリエチレンの stress-strain curve を求めた (Fig. 23)。

TABLE 30 からわかるように γ 線重合ポリエチレンの引張り強度は高圧法より高く、ほぼ中圧法のものに近い値を有する。また、破断点の伸びでは高圧法ポリエチレンに匹敵する。



A : 重合圧力 100 atm, 温度 20°C

B : 重合圧力 82 atm, 温度 33°C

Fig. 23 γ 線重合ポリエチレンの stress-strain 曲線

TABLE 30 γ 線重合ポリエチレンの引張強度

引張強度 (kg/cm ²)	破断点の伸び (%)	重合圧力 (kg/cm ²)	文献
150	72	80	4
210~240	200~400	250~300	5
230~300	100~400	~16	17
150	500		高圧法
270~310	12~70		フィリップス法

溶融ポリエチレンの流れ特性を表わすメルトイインデックス (190°C にて細管を 10 分間に流出するポリマーのグラム数) について、STEINBERG は 2 から 40 の高い値であることを報告している。ただし、重合後エチレンの存在下でポリエチレンを加熱熔融した場合には非常に流れにくいポリマーとなる。また、保坂は電気的性質測定の結果、0.6 mm (厚さ), 50 mm (直径) のプレス試料について、温度 24.5°C , 湿度 35% で誘電率 (ϵ) = 2.38, 誘電正切 ($\tan \delta$) = 1.05×10^{-4} で通常のポリエチレンに近いと報告している。

2.8 結 言

以上、放射線によるエチレンの重合反応の研究について報告したが、それらを総括すれば、気相重合に関しては LAIRD をはじめとしていくつかの実験的速度式が求められて、重合速度のエチレン圧、重合温度、線量率依存性が明らかにされた。数人の研究者は定常状態法を仮定したラジカル重合機構によって説明しようとしているが、まだ十分な説明はなされていない。特に MEDVEDEV やわれわれは、重合速度が重合の進行とともに増大することを認めておりラジカルの寿命が短くないと考えている。後重合については明確な報告がなく、今後の重要な研究課題の 1 つである。見掛けの活性化エネルギーはポリエチレンの融点である 120°C を境として大きく変化し、 120°C 以下では 3 kcal/mol, それ以上では 13 kcal/mol であると報告されている。

溶媒を用いた重合は重合速度を増加する目的で MEDVEDEV らによっておこなわれたが、50 気圧以下では、重合速度を増大せしめるのに効果がある。しかし、われわれの結果では、それ以上の高圧下ではあまり効果がない。

一方、シリカ、アルミナ、あるいはチタン塩化物の共存下の重合も研究されたが、あまり見るべきものはない。ごく最近 RÖSINGER らは過塩素酸銀の水溶液中で重合をおこない、7~16 気圧という低圧であるにもかかわらず数万の G 値と十分に大きい分子量のポリエチレンを得ることに成功している。

γ 線重合ポリエチレンの構造は短分岐数が高圧法と中圧法の中間にあり、二重結合は他のどのポリエチレンよりも少ない。比重は 0.94、結晶化度は 70~80% であって高圧法と中圧法の中間に位する。

これらの基礎研究によって反応の G 値はしだいに向上し、また重合の機構も少しづつ明らかにされようとしているが、研究は発展の途上にあり今後に待つべきものが多い。

文 献

- 1) A.CHAPIRO : Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience Pub. (1962)
- 2) J.C. HAYWARD, JR. and R.H. BRETTON : Chem. Eng. Progress Symposium Series, **50** (No. 13), 73 (1954)
- 3) R.K. LAIRD, A.G. MORRELL, and L. SEED : *Farad. Soc. Trans.*, No. 22, 126 (1956)
- 4) J.G. LEWIS, J.J. MANTIN, and L.C. ANDERSON : *Chem. Eng. Prog.* **50** (No. 5), 249 (1954)
- 5) S.S. MEDVEDEV, *et al.* : *Polym. Sci. USSR*, **2**, 457-70 (1961)
- 6) M. STEINBERG, *et al.* : Proc. Intern. Symp. Radiation Induced Polymerization Copolymerization, Battelle Memorial Institute, 70 (Nov, 29-30, 1962)
- 7) 田畠, 祖父江 : *J. Poly. Sci.*, Part A, 1, 1049 (1963)
- 8) C.E. MELTON, P.S. RUDOLF : *J. Chem. Phys.*, **32**, 1128 (1960)
- 9) FIELD : *J. Chem. Phys.* **21**, 1506 (1953)
- 10) E.J. HENLEY, C. CHONG, N.G. : *J. Poly. Sci.*, **36**, 511 (1959)
- 11) J.D. CALFEE, *et al.* : U.S. Pat. 投稿中 2,887,445, May 19 (1957)
- 12) 後藤田, 鍵谷他 : *J. Poly. Sci.* Part B, **2**, 765 (1965)
- 13) MAGAT, *et al.* : *Disc. of Faraday Soc.*, No. 12, 98 (1952)
- 14) B.G. BRAY, *et al.* : Chem. Eng. Progress. Sym. Series, **55** (No. 27), 33 (1959)
- 15) 保坂他 : 東工試報告, **56** (No. 6) 225 (1961)
- 16) MECHELYNCK DAVID, F. PROVOOST : *Int. J. App. Radiation Isotopes*, **10**, 191 (1961)
- 17) S. RÖSINGER and ST. MÜLLNER : Conference on the Application of Large Radiation Sources in Industry, Salzburg. May 1963 : *Angew. Chem.*, **74** (No. 24), 977 (1962)
- 18) K. OITA, J.D. NEVITT : *J. Poly. Sci.*, 585 (1960)
- 19) K. OITA, J.D. NEVITT : U.S. Pat. 2,903,404 (1959)
- 20) 福井, 鍵谷 : 高分子討論会要旨集, 343 (1961)
- 21) M. STEINBERG and COLOMBO : Conference on the Application of Large Radiation Sources in Industry, Salzburg, May. 1963.
- 22) R.H. WILEY, *et al.* : *J. Poly. Sci.*, **57**, 867 (1962)
- 23) 田畠, 紫野, 祖父江 : 工化誌, **65**, 737 (1962)
- 24) 滝沢 : 阪大, 繊維研年報, No.12, 72, 78 (1959)

3. 工学的研究

3.1 緒 言

放射線によるエチレン重合反応は、ポリエチレンの重要性、反応の G 値の大きいことから考えて、工業化につながる可能性をもっており、放射線化学に関する工学的研究の対象として最も適当なもの 1 つである。したがって現在までに、BRAY, STEINBERG その他の人々によって、反応器の設計や製造価格の推定などがおこなわれてきた。さらに最近米国ブルックヘブン国立研究所では 15 lb/hr の中間規模試験装置の建設についての詳細かつ具体的な検討がおこなわれた。

本章ではこれらの文献を中心にして、放射線化学反応における反応器の設計についての基礎的研究、ブルックヘブン国立研究所のパイロットプラントの概要、および放射線重合ポリエチレンの原価計算の試算を総括紹介した。

3.2 反応器の設計

3.2.1 反応速度の線量率依存性

エチレンの放射線重合の反応速度は、「2 基礎的研究」でのべたごとく線量率に依存する。その程度については研究者により各々異なった結果が報告されているが、これらを次のような一般式で示すことができる。

$$R = k_0 I^{1-e} \quad 0 \leq e < 1 \quad (1)$$

ここで k_0 は線量率以外の反応条件により決まる定数である。

この反応速度の線量率依存性は、後述するように、放射線化学反応装置設計に技術的特徴を与えるものである。(1) 式の基礎となる実験はすべて γ 線を用いたものである。他の放射線を用いた場合にも成立するものと考えられるが、エチレンの放射線重合に関する知見は、ほとんどが γ 線を用いて得られたものであり、かつこれが実用的であると考えられるので、以下放射線として γ 線を用いる場合についてのべることにする。

3.2.2 反応器内の線量率分布と反応速度分布

実験室的規模の反応器は、一般に小型であるため、 γ 線についていえば、その容器内での線量率は均一であると考えて差しつかえないであろう。しかし、パイロットプラントや実際の工業生産に用いるような大型のものでは、反応器内の線量率分布は著しい高低を生じ、したがって小型反応器によって得た速度式を用いて大型反応器の設計をするときには、その線量率分布を考慮する必要が出てくる。なぜなら、たとえ反応器内全域にわたり反応物質の濃度、圧力、温度等が均一一定に保持されていても、存在する線量率分布に応じた反応速度分布が生ずるからである。

(1) 線量率分布の基礎理論

反応器内に線量率分布が存在するそもそもの原因是、放射された γ 線が、線源を取り巻く反応物質によりそのエネルギーを失っていくことによる。これはよく知られているように、光電効果、コンプトン散乱、電子対創生の 3 過程から起る。

線源の形状、およびその置かれた場所と任意の注目する場所における線量率との関係は、点線源についての次式を基にして導き得る。

$$I = B \frac{f S_0}{4\pi r^2 K} \cdot e^{-\mu_0 x} \quad (2)$$

ここで

I : 線量率

f : 放射効率

S_0 : 線源強度

B : Build-up factor

μ_0 : 線吸収係数

x : γ 線が通過する物質層の厚さ

K : 線束密度を線量率に変換するための変換係数

r : 線源から注目する場所までの距離

である。 μ_0 は γ 線のエネルギーと、これを吸収する物質およびその物理的状態に依存する係数であり、 B は γ 線の散乱過程を考慮して導入される無次元の係数である。

今、簡単に γ 線の吸収式を求めてみよう。この γ 線の物質による吸収を考える場合、 γ 線を光子として扱う必要がある。そうすると一定波長であれば、すべての光子のエネルギーは等しいから、 γ 線の強度はその光子の数によってきまる。厚さ dx の吸収体に強度 I の γ 線が入射したとすると、その吸収体の中での強度の変化 dI/dx は、入射光子の数、換言すれば入射強度 I に比例して、

$$dI/dx = -\mu_0 I \quad (3)$$

で与られる。したがって、物質中の γ 線の強度は指數関数的に

$$I = I_0 e^{-\mu_0 x} \quad (4)$$

の形で、減衰していく。

一方 ^{60}Co γ 線のエネルギーは、平均 1.25 MeV/光量子である。この程度のエネルギーを持つ γ 線の減衰は、普通の軽元素から成る水溶液や有機化合物ではコンプトン散乱によるものが大部分である。この模様を Fig. 1 に示す。

この散乱過程は光電効果や電子対創生と異なり、純粹な吸収過程でないため、一部分エネルギーを失うものの、実際は進行方向を変えた γ 線がなお存在しており、空間に存在する実際の線束密度は (4) 式から求

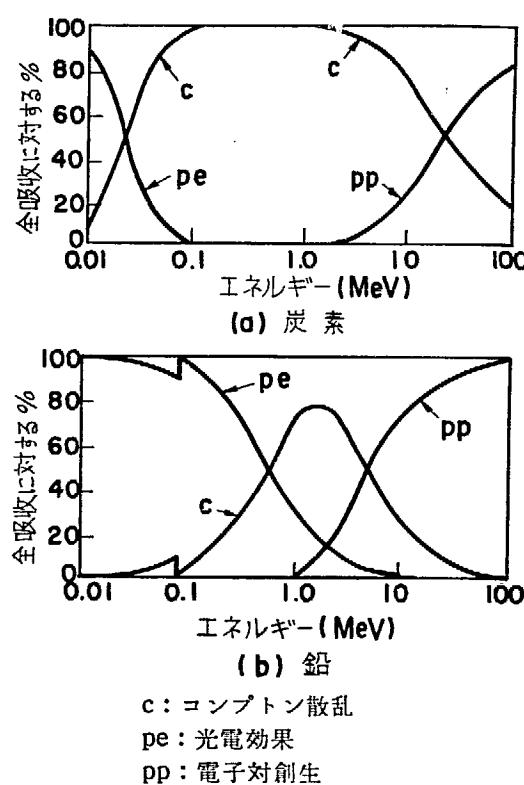


Fig. 1 エネルギー吸収の過程

めた値より大きくなっている。この差は吸収物質層の厚さが厚くなるほど著しくなる。そのため、この間の補正をおこなうのに導入されたのが build-up factor であって、これを次のように定義する。ある任意の点において、実際に存在する線束密度と、線吸収係数を用いた簡単な指數関数式(4)により算出した線密度との比を build-up factor という。

この定義による B を一般には number build-up factor と称する。そして、線量率について同様に定義したものと dose build-up factor といい、吸収エネルギーについては energy-absorption build-up factor という。

大型電子計算機を用いて、 γ 線のエネルギーと吸収物質およびその状態に依存する関数として B を算出し、これらを(5)式のような形²⁾で表示することが一般におこなわれている。

$$B_{ms} (E_0, \mu_0 x) = A_1 (E_0) \exp [-\alpha_1 (E_0) \mu_0 x] + A_2 (E_0) \exp [-\alpha_2 (E_0) \mu_0 x] \quad (5)$$

ここで

$B(E_0, \mu_0 x)$; E_0 の γ 線エネルギーに対して、 μ_0 の線吸収係数をもつ物質についての線源から x のところの build-up factor

添字 m; γ 線を吸収する物質

添字 s: 線源の幾何学的形状

添字 t: build-up factor の種類

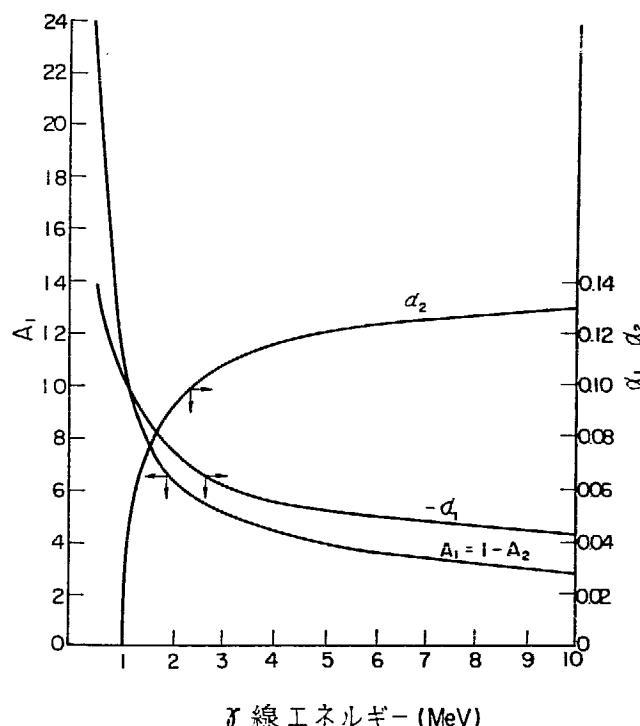
(たとえば number build-up factor 等)

$\alpha_1, \alpha_2, A_1 (=1-A_2)$; build-up constant

添字 m, s, t は B がこれらに依存することを示す。Fig. 2~Fig. 5 に無限媒体中にある等方的点線源の場合の dose build-up factor について α_1, α_2, A_1 を示す。ここに示した物質のうち水は放射線化学反応に、鉄、鉛、コンクリート等は、反応器の製作、およびその遮蔽に用いられる代表的物質である。

次に代表的例として、点線源、棒状線源の場合について線量率の計算式⁴⁾を一括して記す。

ここで γ 線を吸収する物質を Fig. 6 のごとく平板状のものとして模型的に示す。



$$B(E_0, \mu_0 x) = A_1 e^{-\alpha_1 \mu_0 x} + A_2 e^{-\alpha_2 \mu_0 x}$$

Fig. 2 等方的点線源についての水の dose build-up constant

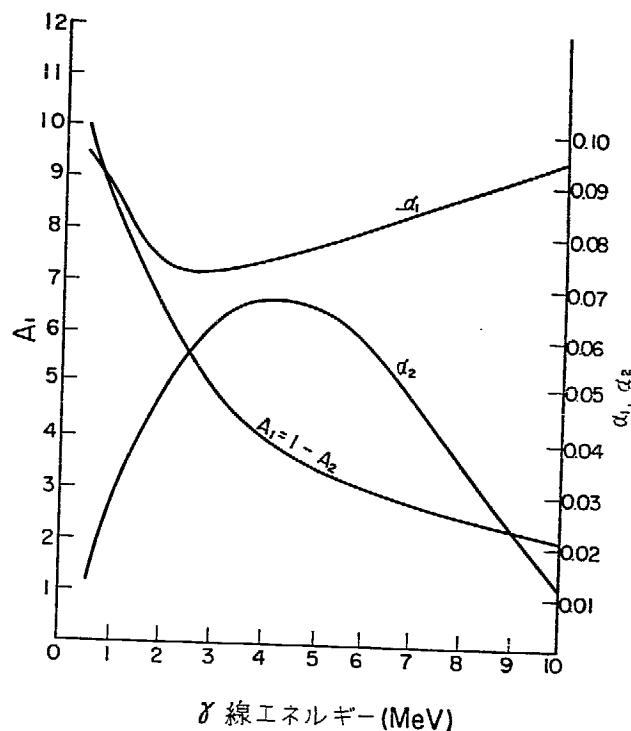


Fig. 3 等方的点線源についての鉄の dose build-up constant

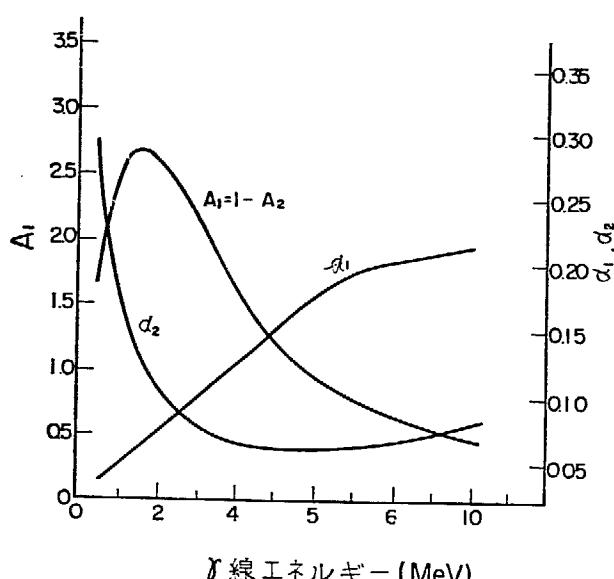


Fig. 4 等方的点線源についての鉛の dose built-up constant

点線源

$$P_1 : I = B \frac{fS_0}{K \cdot 4\pi a^2} e^{-b_1} \quad (6)$$

$$P_2 : I = B \frac{fS_0}{K \cdot 4\pi (\alpha \cdot \sec \theta)^2} e^{-b_1 \sec \theta} \quad (7)$$

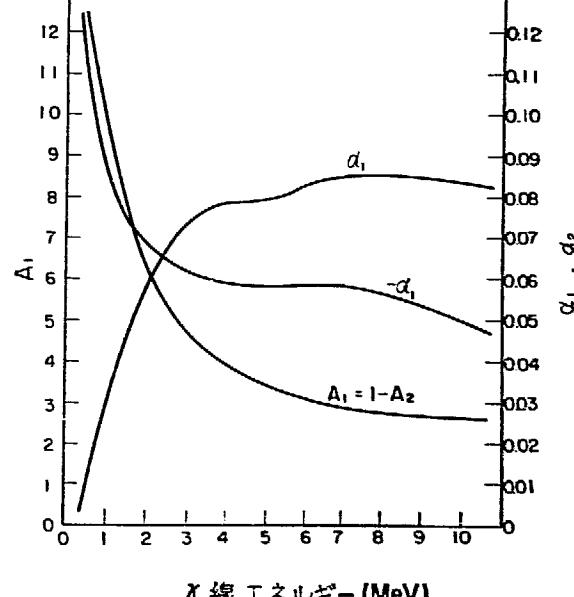


Fig. 5 等方的点線源についてのコンクリートの dose build-up constant

棒状線源

$$P_1 : I = B \frac{fS_1}{K \cdot 4 \pi a} [F(\theta_2, b_1) - F(\theta_1, b_1)] \quad (8)$$

$$P_2 : I = B \frac{fS_1}{K \cdot 4 \pi a} [F(\theta_2, b_1) + F(\theta_1, b_1)] \quad (9)$$

 $\theta_1 = \theta_2$ のとき

$$I = B \frac{fS_1}{K \cdot 2 \pi a} F(\theta_1, b_1) \quad (10)$$

 $l = \infty, \theta_1 = \theta_2 = \frac{\pi}{2}$ のとき

$$I = B \frac{fS_1}{K \cdot 2 \pi a} F(\pi/2, b_1) \quad (11)$$

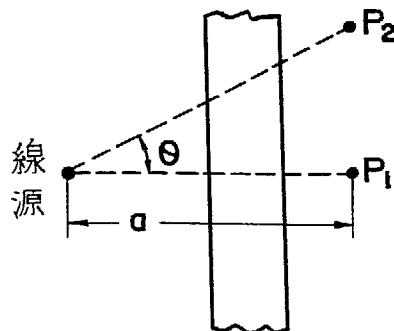


Fig. 6 点 線 源

 $P_3 : \theta_2 = 0$ のとき

$$I = B \frac{fS_1}{K \cdot 4 \pi a} F(\theta_1, b_1) \quad (12)$$

 $\theta_2 = 0, l = \infty$

$$I = B \frac{fS_1}{K \cdot 2 \pi a} F(\pi/2, b_1) \quad (13)$$

$$P_4 : I = B \frac{fS_1}{K \cdot 4 \pi a} [F(\theta_1, b_1) - F(\theta_2, b_1)] \quad (14)$$

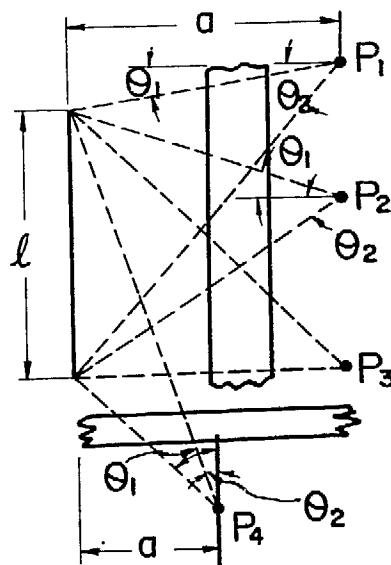


Fig. 7 棒 状 線 源

ここで、 S_0, S_1 はそれぞれ点状および棒状線源の強度

$$F(\theta_1, b_1) = \int_0^{\theta_1} e^{-b_1 \sec \theta} d\theta$$

$$b_1 = \sum_i \mu_i X_i$$

μ_i : i なる物質の線吸収係数

X_i : i なる物質層の厚さ

上記(6)～(14)式を用いて反応器内の各点で、 I を求めることにより線量率分布を算出し得る。

(2) 反応器内の線量率分布⁵⁾

上式を用い実際にエチレンが充填されている反応器内の線量率分布を求めた計算例を示す。今、反応器は直径 4.5 ft, 長さ 30 ft の環状同心円筒であり、中心部に棒線源を入れるための孔をもち、孔径は 1 ft とする。反応器の壁は高合金鋼仕上し、外壁厚さは 1 3/4 in. 内壁のそれは 0.2 in である。反応時線源をこの中心孔内にエレベーターによって挿入するので環状部のエチレンは 4π の角度全部にわたって効率よく放射線を受けることとなる。線源は短い円筒状のものを直線状に重ねたもので反応器と同じ長さにしてある。

このような場合、有限な棒状の線源が円筒軸の上に存在するものとして、(9)式を用いて、線量率を計算することができる。(9)式によれば任意の点における放射線の線量率は線源からの相対位置の関数で示されるから、次の(15)式を用いて計算することにより充分線量率の分布具合を知ることができる。

$$I = \frac{I_s}{r} [F(\theta_1, b_1) + F(\theta_2, b_1)] \quad (15)$$

ここで I_s : 一定点 S における線量率 (たとえば線源から 1 cm 離れた場所での線量率)

r : 線源から任意の点に至る距離

なお build-up factor は今の場合考慮していない。

(15)式により、円筒状反応器の各部における線量率を計算し得るわけであるが、ここで式中の $F(\theta_1, b_1)$ を計算するに b_1 の値を知る必要がある。上述の反応器にエチレンガスを 3,000 psi, 100°F (210 kg/cm², 38°C) の状態で充填した場合、エチレン密度 $d_{\text{エチレン}} = 0.382 \text{ g/cm}^3$ であるから、線吸収係数 $\mu_{\text{エチレン}}$ は γ 線のエネルギーを 0.80 MeV/光量子とすると 0.033 cm^{-1} となる。また、線源を囲む鉄による吸収を考慮しなければならないが $d_{\text{鉄}} = 7.9 \text{ g/cm}^3$ として $\mu_{\text{鉄}} = 0.529 \text{ cm}^{-1}$ を得る。この $\mu_{\text{エチレン}}$ および $\mu_{\text{鉄}}$ を用

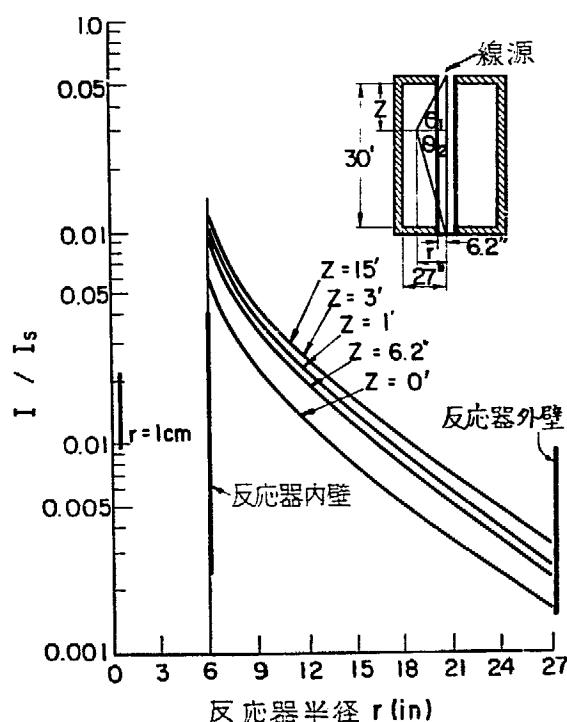


Fig. 8 反応器内線量率分布

いて反応器内の各場所における線量率を求めこれを点綴すると Fig. 8 のようになる。この図は、反応器内の任意の点における線量率と線源から 1 cm の距離にある点の線量率 I_s との比を、線源から注目する点までの距離 r の関数として示したものである。これによれば、反応器内の最高と最低の線量率は 100 : 1 にも達する。しかし、少なくとも線源の中心部 24 ft 付近では、軸方向の距離には無関係であることがわかる。

すなわち、この部分では線源の長さと反応器の半径との比の関係で放射線の減衰は吸収と半径方向の距離のみに左右される。この計算の範囲では有限な長さの棒状線源についての値から無限長さの線源についてこの部分の強度を推定して支障ないと考えられる。反応器の末端部においてさえ線量率は、垂直距離の変動にほとんど無関係である。たとえば、末端部からそれぞれ 1 ft だけ離れた点の線量率はわずかに 10% 低下するのみである。

(3) 反応器内の反応速度分布⁶⁾

次に線源として ^{60}Co を用いた場合で、反応器内に存在する反応速度分布を求めることにしよう。計算に際して十分簡単で最も実用性があるものとして反応器を次のようなものと仮定する。

高さ 2 m の円筒状装置で、その中心には軸に沿って高さ 2 m のロッド状 γ 線源を置く。線源は ^{60}Co 、プレパラートは高さ 78 mm、直径 9 mm で厚さ 1 mm のアルミニウムカプセルにおさめられており、コバルトを入れたカプセルの寸法は高さ 80 mm、直径 11 mm になる。各プレパラートの強度は平均して 460 キュリー、全線源の活性度 (25 プレパラート) は 11,500 キュリーである。プレパラートは線源を形成するステンレススチール製の円筒に入れてある。重合反応は 200 気圧、25°C において気相でおこなわせるものとする。この条件ではモノマーは次のような物理的定数を有している。

$$\text{密度 } d_{\text{エチレン}} = 0.402 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{線吸収係数 } \mu_{\text{エチレン}} = 0.024 \text{ cm}^{-1}$$

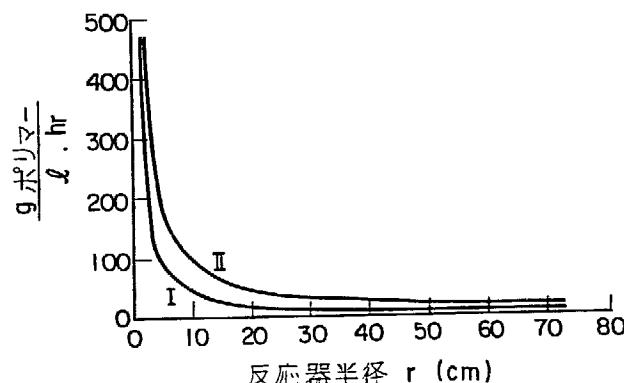
ここで ^{60}Co γ 線の平均エネルギーを 1.25 MeV/光量子とする。また反応速度式として、

$$G = R/I \begin{cases} = 98.0 \times 10^3 I^{-0.7} & \text{分子/100 eV} \quad I \geq 20 \text{ rad/sec} \\ = 53.5 \times 10^3 I^{-0.5} & \text{分子/100 eV} \quad I \leq 20 \text{ rad/sec} \end{cases} \quad (16)$$

を用いる。

(2) と同様方法によりこの反応器内の各点における線量率を求め、この値を (16) 式に代入すればそれぞれ対応する点での反応速度が求まり、これを半径に対して点綴すれば Fig. 8 に類似した反応速度分布図が得られる。Fig. 9 の曲線 I はこれを示したもので、反応器内の、ある一定高さの点に対し、単位体積当たりのポリマー生成速度、すなわち体積基準で示した反応速度の分布状態である。この曲線を体積積分すれば反応器 1 基当たりのポリマー生成速度を算出することができる。この結果については次の項でのべることにする。

さらに、この反応器に対して (17) 式で定義する平均線量率を用いて反応速度分布の算出をおこなってみよう。



曲線 I: 線量率分布より直接算出した値
曲線 II: 平均線量率から算出した値

Fig. 9 反応器内の反応速度分布

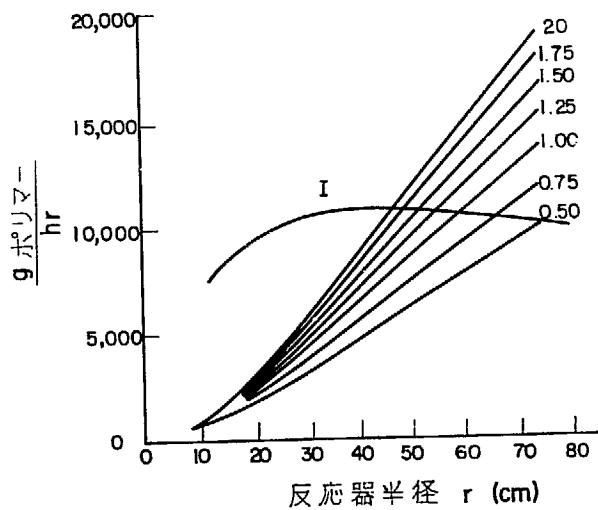
$$I_{av} = \frac{\text{単位時間に反応器内のエチレンに吸収された全エネルギー}}{(\text{エチレン密度}) \times (\text{反応器の体積})} \quad (17)$$

この I_{av} を (16) 式に代入して求めた反応器半径とポリマー生成速度の関係を Fig. 9 曲線 II に示した。図から明らかなように、生成速度に対して平均線量率を用いた場合のほうが線量率分布を考慮して求めた場合より大きい値を与えることがわかる。

(4) 平均線量率法と体積積分法

大型反応器の場合、反応器 1 基当たりのポリマー生成速度を計算する場合に、(17) 式による平均線量率を用いる場合よりも、体積積分法による方が正確な値を与えるものと考えられる。しかし後者の方法は、より複雑で多くの労力を必要とする。そこで、Fig. 9 に示したように両者による計算はそれぞれ異なった値を与えてはいるが、大きな誤差を生じない範囲で平均線量率を用いて計算できれば簡単である。このような理由から、ここでは反応器設計上、他の配慮すべき事項について考察をおこないつつ、この 2 つの方法による計算値間の差が反応器の大きさとどのような関係をもつかということについて述べる。

まず、3.2.2.(2) に述べたと同じ反応器と反応速度式を用いて線源強度を種々に変化させた場合について、ポリマー生成速度の計算をおこなう。線源は相対強度 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, および 2.0 (相対強度 $I = 11,500$ キュリー) の ^{60}Co の γ 線源とする。厚さ 1 cm の環状円筒反応管のポリマー生成速度とその平均半径との関係、および種々の相対強度の γ 線源を有する反応器について、その半径とポリマー生成速度との関係を Fig. 10^⑩ に示した。この図と Fig. 9 の曲線 I から次のように結論することができる。すでにいろいろの場合に知られているように、たとえばエチレンの放射線重合において γ 線が高線量率 ($I > 200 \text{ rad/sec}$) では、かえって生成物が不良となることがある。この図からこの装置のうちでこのような高線量率が存在するところで得られる生成物量は、十分な大きさをもった反応器について考えれば、全生成重合体に比較して少ないことがわかる。高線量率下における生成物の生成を極力避ける必要がある場合には、反応器内部に適当な壁を導入して、相当する部分を水または窒素で充満するとよい。なお、この部分の大きさは線量率分布の図から決定し得る。



曲線 I: 厚さ 1 cm の反応層のポリマー生成速度と層の平均半径との関係 (縦軸を 0.02 倍する)

Fig. 10 種々の相対強度の γ 線源をもった反応器のポリマー生成速度 (体積積分法による) とその半径との関係

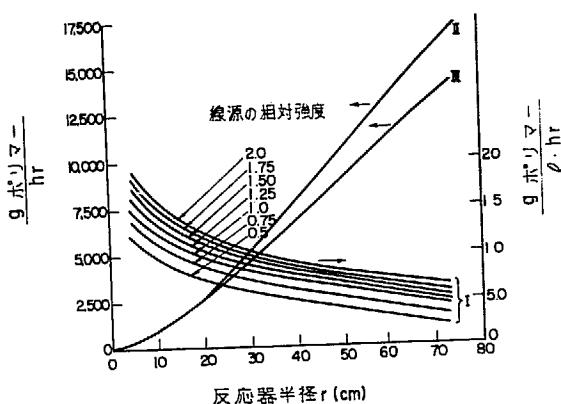
線源の相対強度をパラメーターとして、反応器の単位体積当たりのポリマー生成速度と半径の関係を Fig. 11^⑩ (曲線 I 群) に示した。

最後に主題である平均線量率法と体積積分法の比較をおこなう。相対活性度 1.0 ($^{60}\text{Co} = 11,500$ キュリー) の線源をもった反応器についておこなった計算結果を、さらに Fig. 11 に示すが、そのうち、それぞれ曲線

IIが平均線量率法、曲線IIIが体積積分法により算出したポリマー生成速度と反応器半径との関係である。両方法により計算されたポリマー生成速度は反応器半径 150cmまでの範囲では 19%以上異なることはない。

3.2.2.(3)でおこなった場合も含めて、ここで得た体積積分法からの値は放射線の照射により生成した放射線化学反応の初期活性種（励起分子、ラジカル、イオン）が反応器中において、それが生成した点で即座に反応するような場合（瞬間的モデル）に対して導いたものである。これらの初期活性種の拡散過程が反応速度に対してどのような影響を与えるかについての十分な知識は今日まだ得られていない。

しかし、この初期活性種の拡散は「瞬間的モデル」により考察した生成速度に比べて、より大きな値を与えるべき過程であると考えられ、したがって平均線量率で計算したポリマー生成速度との差が直径 150mmまでの全反応器に対して、19%以下であると仮定することは妥当であろう。これらのことから、平均線量率法によるポリマー生成速度の計算は十分正確かつ簡単な方法として推奨し得よう。



曲線 I 種々の相対強度の γ 線源をもった反応器の平均反応速度とその半径との関係（縦軸右側スケール）
 曲線 II 11,500キュリー - ^{60}Co γ 線源を有する反応器のポリマー生成速度とその半径との関係（平均線量率法）
 曲線 III 11,500キュリー - ^{60}Co γ 線源を有する反応器のポリマー生成速度とその半径との関係（体積積分法）

Fig. 11 ポリマー生成速度と反応器半径との関係

3.2.3 経済性を考慮した反応器の最適設計

反応器設計に当り、当然のことながらその経済性を考えることはきわめて重要であって、線源の価格と反応器の価格を合せて、これが最低となるような最適設計をおこなうべきである。そこで、反応器当りのポリマー生成速度をまず平均線量率法により計算することにし、線量率分布の反応速度におよぼす影響については、線源強度を補正するような形式の新しい係数を導入してこれを補正し、また反応器から漏れる γ 線についても考慮しておこなった反応器の最適設計法を、STEINBERG ら¹²⁾の報告から紹介する。

線源に S キュリーの ^{60}Co を用い、そのエネルギー放射効率を f とし、かつ放射されたエネルギーのすべてがエチレンに吸収されるものとすれば、エネルギー吸収速度は反応器内全体について、

$$W = K_1 f S \quad \text{eV/sec} \quad (18)$$

$$K_1 = 9.25 \times 10^{16} \quad (\text{for } ^{60}\text{Co}) \quad (18)'$$

V を反応器の容積 (ft^3)、 d をエチレン密度 (lb/ft^3) とすれば平均線量率は (17) 式により、

$$I = \frac{K_2 f S}{d V} \quad \text{rad/sec} \quad (19)$$

$$K_2 = 3.26 \quad (19)'$$

今、 G 値を求めると、

$$G = k_0 I^{-\theta} \quad \text{分子}/100 \text{ eV} \quad (20)$$

であるから、

$$G = k_0 \left(\frac{K_2 f e}{d V} \right)^{-e} \quad (21)$$

したがって、年間生産量 Q_t は

$$Q_t = K_3 (f S)^{1-e} (d V)^e \quad 1\text{b}/\text{年} \quad (22)$$

$$K_3 = 1.153 \times 10^{-21} K_1 K_2^{-e} k_0 (M_w) \quad (22)'$$

(M_w) ; エチレンのグラム分子量

^{60}Co では K_1, K_2 は $(18)', (19)'$ の値をとる

となる。反応速度式として、(16) 式中の $I \leq 20 \text{ rad/sec}$ の条件に対応する式を用いることになると (22) 式の Q_t は、

$$Q_t = 88.4 (d V f S)^{0.5} \quad 1\text{b}/\text{年} \quad (23)$$

となる。ただし、これらの式は、放射線の反応器からの漏洩、および反応器内での線量率分布について考慮していない。

反応器からの γ 線の漏洩、反応器内での線量率分布を定量的に考察するには反応器の内部構造を仮定しなければならない。そこで Fig. 12 に示すような内部構造を有する反応器を仮定しよう。

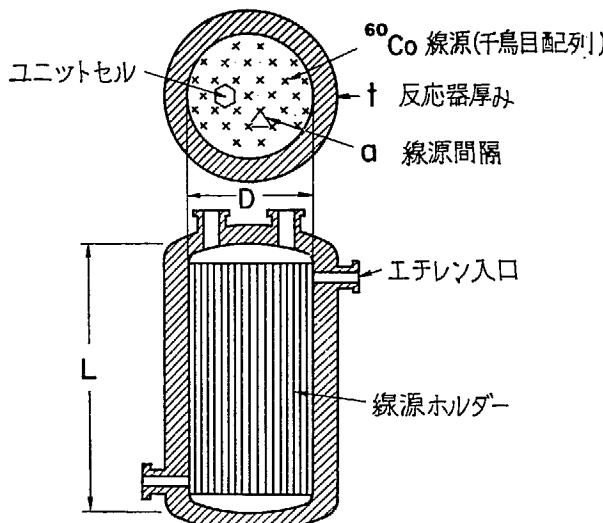


Fig. 12 線源を千鳥目配列した反応器の内部構造

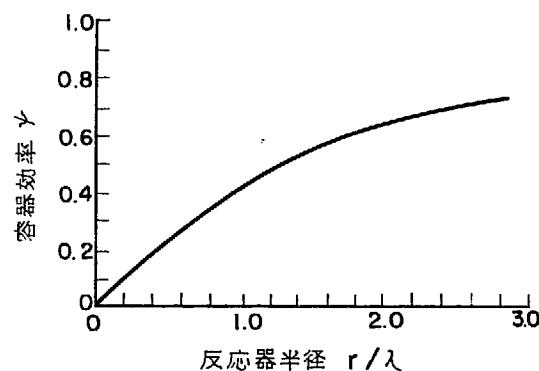


Fig. 13 格子状線源を有する反応器の容器効率 Ψ

漏洩と線量率分布を算出するには build-up factor の値を知らねばならない。現在、これについては、放射線吸収媒体が均一無限に存在する場合しか得られていない。有限の大きさの反応器に、この無限媒体の build-up factor を用いることは厳密にいって正しくない。しかし、反応器の長さと、 γ 線の平均自由行路との比は、多くの場合相当大きいから、少なくとも長さ方向に関して、放射線に関する限り無限長さと考えることができる (Fig. 8 参照)。また、漏洩と線量率分布の問題を別個に扱っても計算精度にそれ程の影響は与えないものと考えられる。そこでまず漏洩についてのべよう。

半径 r で長さが放射線の平均自由行路に比べ十分長く、三角に組んだ均質な棒状線源を隣接間隔 α で充填した反応器 (千鳥目の線源配置は他の組合せに比べてより均一な放射線場が得られる)⁸⁾ を考えると、ユニットセルは隣接した 2 線源を結ぶ直線の 2 等分線で構成される六角柱から成り、この場合、 γ 線が反応器内で吸収される確率 Ψ は、次式で与えられる。

$$\text{容器効率}, \Psi = \frac{[A_1/(1+\alpha_1)] P_c [(1+\alpha_1) r/\lambda] + [A_2/(1+\alpha_2)] P_c [(1+\alpha_2) r/\lambda]}{[A_1/(1+\alpha_1)] + [A_2/(1+\alpha_2)]} \quad (24)$$

ここで、 $A_1, A_2, \alpha_1, \alpha_2$: build-up constant

λ : γ 線の平均自由行路

P_c : 衝突確率 (first flight collision probability)

Ψ を、その反応器の半径を λ 単位で示した場合について Fig. 13 に示す。

次に、線量率分布の反応速度におよぼす影響を考慮して、新しく導入した係数を μ で示すことにし、これを(25)式のように定義する。

$$\text{ユニットセル効率}, \mu = \left\{ \frac{(I^{1-e}) \text{の平均}}{(I \text{の平均})^{1-e}} \right\}^{1/(1-e)} \quad (25)$$

I : 局部的線量率 (たとえば rad/sec)

また、 μ は線量率分布の高低が著しい場合、小さくなる。この値を Fig. 14 に示した。また Ψ, μ の計算に際しては $A_1=10.1, A_2=-9.1, \alpha_1=-0.085, \alpha_2=+0.050$ を用いた。Fig. 13, Fig. 14 の Ψ, μ はエチレン以外に H_2O, NH_3 に関してもかなりの精度で成立する。

ここに、この2つの係数 Ψ, μ を線源強度に関連させて(19), (22)式に代入すると、

$$I = \frac{K_2 f S \Psi \mu}{dV} \text{ rad/sec} \quad (26)$$

$$Q_t = K_3 (f S \Psi \mu)^{1-e} (dV)^e \quad 1 \text{ b/year} \quad (27)$$

あるいは、

$$Q_t = 3.27 \times 10^{-5} (3.26 f S \Psi \mu)^{1-e} (dV)^e k_0 (M_w) \quad (28)$$

線源が1本の棒であって反応器の径が小さい場合は、初めからエチレンの Ψ と μ の計算をおこなわねばならない。

反応器の中心軸上に单一棒状線源がある場合はその半径方向の次元のみで (Ψ, μ) を解析しうる。すなわち、格子間隔の項を必要としないため、両者を $(\Psi, \mu)^{1-e}$ の形で同時に算出することができる。半径が平均自由行路の1~2倍という細い反応器を考えた場合は、無限媒体の build-up factor を用いると $(\Psi, \mu)^{1-e}$ は実際より大きめになり (反応器は単に長さ方向のみ、無限と近似できるにすぎないから)、また build-up factor を考慮しないと、小さめの値になる。そこでこのような場合の $(\Psi, \mu)^{1-e}$ を次のようにして求める。無限媒体の build-up factor を考えた場合と考えない場合とでそれぞれ算出した2つの $(\Psi, \mu)^{1-e}$ の差をとり、この $1/3$ を後者より求めた値に加える。これは、反応器が3つの次元のうちただ1つ、長さ方向につ

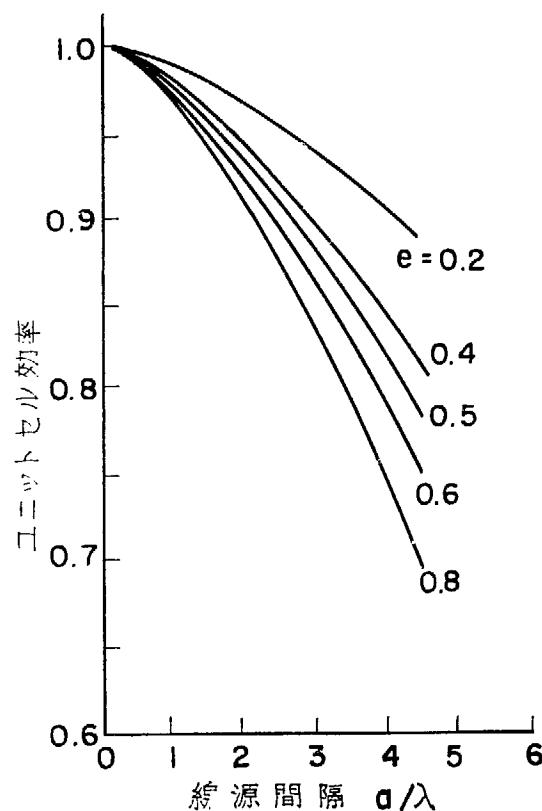


Fig. 14 格子状線源を有する反応器のユニットセル効率 μ

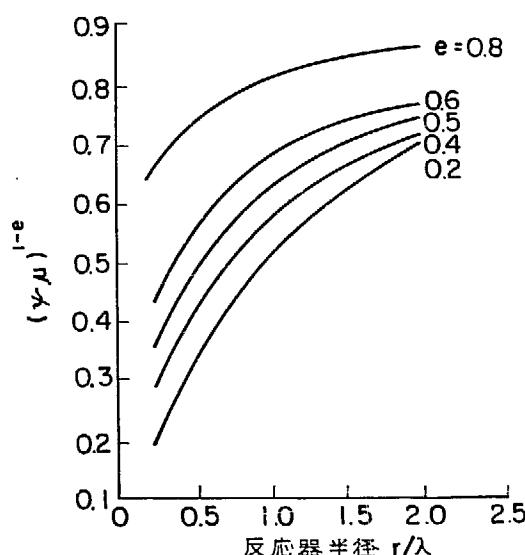


Fig. 15 単一棒状線源を有する反応器の $(\Psi, \mu)^{1-e}$

いてのみ無限と考えられるからである。この結果を Fig. 15 に示した。

Fig. 15 と Fig. 13, 14 を比較すると $(\Psi, \mu)^{1-e}$ の値は単一の棒状線源の場合について、格子状線源と仮定して得た Ψ, μ の値から計算したのにきわめてよく一致する。ただし、格子間隔を $(\sqrt{3}/2)a^2 = r^2$ すなわち $a = 1.905 r$ と仮定する。そしてこの関係を用いて Fig. 13, 14 により計算した値は、 $e \doteq 0.5$, $r/\lambda < 1.5$ の範囲で Fig. 15 の $(\Psi, \mu)^{1-e}$ と 1% 以内の誤差で合致する。

(27) 式を必要キュリー数と生産量 Q_t につき解けば、線源単価を C_s ドル/キュリーとして、線源関係の価格 M_s ドルは、

$$M_s = K_4 (dV)^{-e/(1-e)} \quad (29)$$

$$K_4 = \frac{(Q_t/K_3)^{1/(1-e)} C_s}{f \Psi \mu} \quad (30)$$

と表される。

反応器は、直径 D 、長さ L の円筒、 m 個からなるものとし、同時に抗張力に対する安全係数も考え、反応器重量 1lb 当りの単価を C_v ドルとすれば反応器の価格 M_v ドルは、

$$M_v = K_5 V (1 + 3D/4L) \quad (31)$$

$$K_5 = C_v d_v \frac{2P}{\sigma} \quad (31)'$$

そして、反応器の全容積 V は、

$$V = \frac{\pi D^2 L}{4} \quad (32)$$

ここに

d_v : 鋼材の密度

P : エチレン圧力

σ : 容器材料の抗張力

(31) 式の第 2 項は、反応器末端の閉塞部の価格である。

反応器製作の全経費 $M = M_s + M_v$ について、これを V で微分すれば、その最小値を求めることができる。すなわち、最低価格 M^* 、最適容器体積 V^* は次式で示される。

$$M^* = K_6 Q_t \frac{[C \cdot d_v (2P/a) (1 + 3D/4L)]^e}{d^e} \left(\frac{C_s}{f \Psi \mu} \right)^{1-e} \quad (33)$$

$$V^* = K_6 Q_t \left[\frac{C_s}{f \Psi \mu C_v d_v (2P/a)} \right] \cdot (1 + 3D/4L)^{1-e} \cdot d^{-e} \cdot e \quad (34)$$

$$K_6 = \frac{8.67 \times 10^{20}}{k_0 K_1 (1-e) (M_v)} \cdot \left[\frac{K_2 (1-e)}{e} \right]^e \quad (35)$$

【計算例】ここで、式に実際の数値を代入して、計算方法を例示する。

^{60}Co 線源として厚さ、40mil の ^{60}Co を $5 \frac{15}{16} \times 3/4$ in. の 20mil ステンレス鋼で被覆したものを用い、これをさらに 3 ft の長さの連続した 20mil ステンレス鋼円筒中に封入する。この ^{60}Co 線源を反応器内部に挿入し、ホルダーに取り付け、Fig. 12 のように三角形に並べて所要間隔を取る。(33) 式に次の値を代入して計算をおこなう。

$Q_t = 50 \times 10^6 \text{ lb/年}$	ポリエチレン (22,800 $\text{lb}/\text{年}$)
d エチレン = 31.2 lb/ft^3	エチレン密度 (5,000 psi, 20°C) ($350 \text{ kg}/\text{cm}^2$, 20°C)
$\lambda = 1.042 \text{ ft}$	エチレン (5,000 psi, 20°C) 中の ^{60}Co r 線の平均自由行路
$f = 0.85$	放射効率 (8.9% : 自己吸収と内側のステンレス鋼による吸収, 1.8% : 外側ステンレス鋼による吸収, 4.3% : 線源ホルダーおよび他の線源による吸収)
$d_v = 490 \text{ lb}/\text{ft}^3$	反応器の鋼材密度
$a = 11,700 \text{ psi}$	鋼材の設計耐圧 (安全係数 4.7)
$L = 30 \text{ ft}$	反応器長さ

$P = 5,000 \text{ psi}$	エチレン圧力
$M_w = 28$	エチレン分子量
$k_0 = 53,500$	速度定数
$K_1 = 9.25 \times 10^{16}$	^{60}Co に対して
$K_2 = 3.26$	
$e = 0.5$	

線源および容器製作の最低価格とそのときの反応器の容積は次式のごとくなる。

$$M^* = 4.47 \times 10^6 \sqrt{\frac{C_s}{\mu}} \cdot \left[\sqrt{\frac{C_v(1+D/40)}{\psi}} \right] \quad (36)$$

$$V^* = 5.33 \times 10^3 \sqrt{\frac{C_s}{\mu}} \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{C_v(1+D/40)\psi}} \right] \quad (37)$$

耐圧容器の製作ならびに取扱にかかる経費は容器の直径、しがたって次式の関係から肉厚に比例する。

$$t = PD/2\sigma = 2.56 D \quad (38)$$

容器の単位価格 C_v と壁の肉厚との関係を製作者数社からの資料についてまとめたものが Fig. 16 である。このデータと Fig. 13 からの効率 ψ 、ならびに Fig. 14 から得た線源間隔が 6 in. の場合における μ から、Fig. 17 のごとく、(36), (37) 式のカッコ内の部分を反応器の半径に対してプロットすることができる。

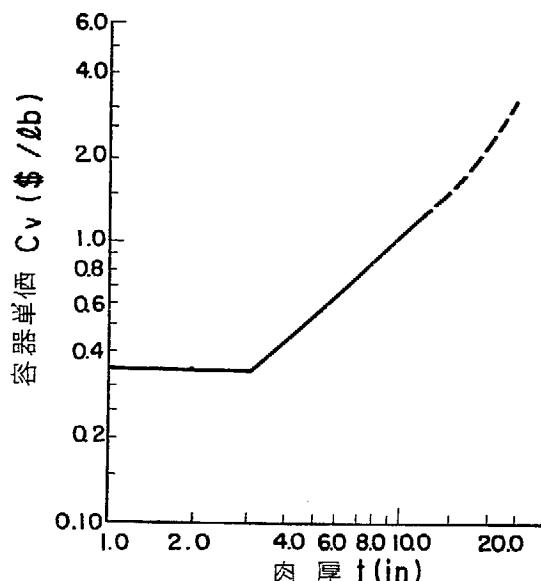


Fig. 16 耐圧容器の肉厚と容器単価の関係

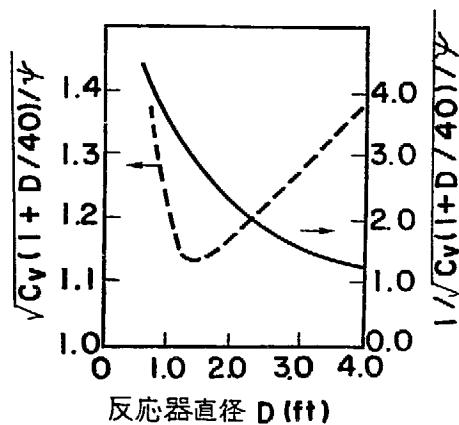


Fig. 17 反応器直径と価格係数および体積係数の関係

すなわち、 $\sqrt{C_v(1+D/40)/\psi}$ は価格係数と考えることができ、 $1/\sqrt{C_v(1+D/40)/\psi}$ は体積係数を見ることができる。

上の条件では μ は線源間隔 6 in. のところで、ほぼ一定となる。その結果、反応器の直径が 1.33 ft のところで価格係数が最小値をとることとなる。この事実は、径が非常に小さい反応器では γ 線エネルギーの損失が多く、径の大きい容器ではその容器の価格の占める比重が大きくなってくることからも推論し得る。 $e = 0.5$ のときは、最適点では、容器の価格は常に ^{60}Co の価格に等しい。

最適直径が比較的小さいので、これを基礎にして中心部に置かれた 1 本の線源の場合について概算してみる。最適点における容器効率は Fig. 13 によれば 0.32 であり、個々の μ と ψ の値は単一棒状線源について、必ずしも正確に一致するものではないが、この 2 つを一括して使用すればかなり正しい値となる。

今、16 in. の最適半径で 0.82 の稼動率（年間 300 日）をとれば

$$M^* = 6.15 \times 10^6 \sqrt{C_s} \quad (39)$$

$$V^* = 1.82 \times 10^4 \sqrt{C_s} \quad (40)$$

となる。線源の単価が低下するにしたがって反応器の価格およびその所要数が変化するが、この関係はTABLE 1に示すとくきわめて興味がある。これによれば ^{60}Co の単価が低下すれば、反応器外に漏洩する γ 線エネルギーの量が多くてもあまり問題にならない、という結果になる。これは、小容量の反応器あるいは、価格の安い反応器でも経済的に成立つことを意味する。また、高線量率で反応をおこなわしめることができ、このため反応速度を高くさせることが可能となる。 C_s が1ドル/キュリーの最適点では、速度式から線量率 16,400 rad/hr で G 値として 25,000 が得られる。反応速度それ自体としては $0.38 \text{ lb}/\text{ft}^3/\text{hr}$ ($6.2 \text{ kg}/\text{m}^3/\text{hr}$) と比較的低い。しかし、これを論ずるには高圧域における速度恒数 k_0 を実測する必要がある。また、最終設計までには熱、および物質取支を考慮することも不可欠であるが、ここでの考察は各種の反応条件での放射線化学反応器の設計に応用し得ると考えられる。

以上、エチレンの放射線重合反応をおこなわせるべき反応器の設計上、新しく、特に考慮すべき技術的特徴についてのべた文献を紹介したのであるが、この方面の研究は、まだ、手がつけられはじめたばかりで、装置設計法として確立したものはない。また、ここで紹介した計算結果の正否を確かめるべき、大型装置の製作もおこなわれていない。この現状からして、これらについてのより深い研究が期待されるのである。

TABLE I エチレンの放射線重合反応器の製作価格

^{60}Co 単価 (ドル/ キュリー)	所要線源強度 (キュリー)	反応器の 最適価格 (ドル)	反応器体積 (ft^3)	所要反応器数 (1基の大きさは 長さ 30 ft, 内 径 1.33 ft)	線量率 (rad/hr)	G 値 (分子/ 100eV)	反応速度** (lb/ft^3 / hr)
C_s	S	M^*	V^*	n			
1.00	3.08×10^6	6.15×10^6	18,200	444	16,700	24,000	0.38
0.65	3.82×10^6	4.96×10^6	14,700	358	25,700	20,000	0.47
0.30	5.64×10^6	3.38×10^6	10,000	243	55,800	13,600	0.70

$Q_t = 50 \times 10^6 \text{ lb}/\text{年}$ 圧力 = 5,000 psi 温度 = 20~50°C

** 数値を 16倍すると $\text{kg}/\text{m}^3/\text{hr}$

3.3 ブルックヘブン国立研究所における γ 線によるポリエチレン製造試験装置の設計

米国、ブルックヘブン国立研究所⁹⁾では、 γ 線によるエチレン高重合反応の中間規模試験装置に関する一般的な設計および運転法の試案を発表した。化学工学的な計算の詳細は報告されておらず、主要機器の仕様について多くの未解決な点が残されているが、放射線重合の工業化への 1 つの段階として十分参考になると考えられるので、ここに概略を紹介する。

3.3.1 概 要

このループはブルックヘブン国立研究所において各種の化学系における放射線効果の研究用に用いられるもので、さし当ての目的をエチレンの気相高重合反応を連続化することにおいており、次いで各種成分の気相共重合、あるいは溶液重合の、さらには他の各種の放射線化学反応の基礎的および工学的研究に用い得るものとする。したがって、各種の目的に容易に転換でき、かつ建設費が低廉なものであるよう配慮した。

(1) ポリエチレン中間規模装置設計の基礎条件

- (a) 反応器の最高作業圧力 10,000 psig ($705 \text{ kg}/\text{cm}^2$)
- (b) 反応器最高作業温度 572°F (300°C)

- (c) 反応器は価格と安全性の許す限り大きいこと。
 - (d) 反応器には種類の異なった型の ^{60}Co 線源を使用し得ること。
 - (e) 反応器壁には全部、加熱装置を付属させること。
 - (f) 反応器には加熱器、冷却器、制御系、ならびに分析装置を付すること。
 - (g) ガス状不純物のページ用に真空ポンプを付すること。
 - (h) 生成物分離ならびに取出用の工程をつけ、できればこれを連続式とする。
 - (i) エチレンの循環速度は重合熱の除去をおこなう程度に高いこと。
 - (j) ポリマー製造量は生成ポリマーの評価を十分おこなえる程度にする。
 - (k) ^{137}Cs あるいは燃料要素の形をした核分裂生成物の混合物等 ^{60}Co 以外の線源でも使用できること。
 - (l) 反応器内部でガスの攪拌装置を付属させること。攪拌によって器壁における局所過熱を防止し、エチレンの爆発を防ぐ。
- (2) エチレン高重合以外の反応への利用

TABLE 2 に総括したとおりである。

TABLE 2 高圧ガンマループを利用し得る諸種の反応

原 料	生 成 物	圧力(最高) (psig)	温度(最高) (°F)
1. 水(液相)	過酸化水素(液相) 水素(気相)	2,000 2,000	1,000 1,000
2. ベンゼン-酸素水溶液	フェノール溶液	3,000	705
3. メタノール(液相)	エチレングリコール液	1,175	600
4. アンモニア+水	ヒドラジン溶液	2,000	600
5. アンモニア-酸素水溶液	硝酸アンモニウム溶液	2,000	600
6. エチレンその他モノマー (液, 気相)	エチレン共重合物, 固-液-気相	10,000	600
7. プロピレンその他モノマー (液, 気相)	プロピレン共重合物, 固-液-気相	2,000	600
8. 酸素(液, 蒸気)	オゾン-酸素混合物	1,000	600
9. エチレン系, フェノール-水系等の臨界状態の近傍における気-液系の研究			

(3) 装置容量の決定

これは、反応器の容量ならびに ^{60}Co の量により決定される。処理量の増加にしたがって装置各部の寸法、建屋等の規模も大きくなる大きな反応器を用いれば各種の棒状線源を組合せて研究がおこなえるが、仮りに棒状線源間の間隔を 6" とすると放射線の分布から 24" の内径の反応器が考えられる。しかし、これでは付帯設備、建家を含めて 110 万ドルの資金を要し、ポリエチレン生産能力が 153 lb/hr となり大きすぎる。2" の反応器でかつそれに見合う付帯設備を考えると建設費は 525,300 ドルとなり、生産能力も 15.3 lb/hr となり、生成物の評価にも充分で第 1 次パイロットプラント規模としてはまず妥当なものと考えることができよう。

3.3.2 プロセスの詳細

このプロセスフローシートを Fig. 18 に示す。最高圧力 10,000 psig (705kg/cm^2) 温度 554°F (295°C) でエチレンをポリエチレンとするものであって、ポリエチレン生成量は最高 15.3 lb/hr (6.9 kg/hr) としてある。反応器に張込まれるエチレン量は最高 1740 lb/hr (750 kg/hr) である。したがって、1 回通過による重合率は 0.88% となる。生成ポリマーは小粒子が集まって 10-15 ミクロンの凝集体となり、ガス流によって反応器からサイクロンに送られ分離される。未反応ガスは反応器出口で 572°F (300°C) となるが、循環コンプレッサー入口までの間で 212°F (100°C) に冷却する。

循環コンプレッサーはレシプロダイアフラム型かガスベアリング遠心型を用い、潤滑油によるエチレンの

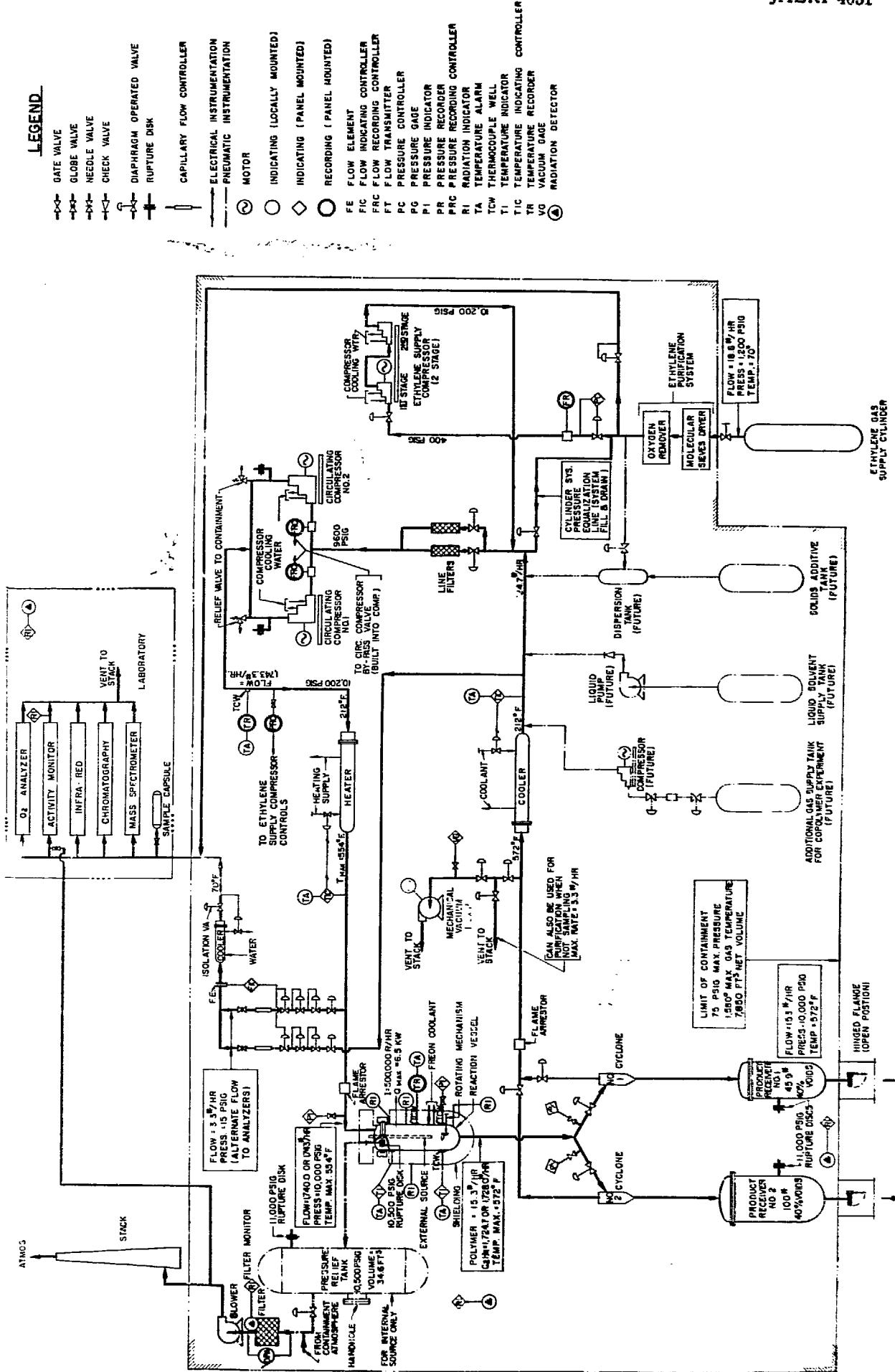


Fig. 18 エチレンの γ 線重合装置のフローシート(BNL の設計)

汚染を防ぐ。10,000 psig 以上の運転ではカーボンリングを用いたオイルレス圧縮機は不適当である。ダイアフラムコンプレッサーを 300°F で運転できるという点に関しても全面的に信頼できないので、サクション温度を 212°F (100°C) におさえたわけである。サイクロンで取り切れなかったポリエチレン粉末を除去するためにフィルターを使用する。コンプレッサーを出て循環ガスはヒーターで 300°C に加熱され反応器に入る。

ガスライン中にフレームアレスターを付け（反応器入口、およびサイクロン出口）エチレン爆発が他の部分に伝播するのを防止する。

原料エチレンはマニフォールドに接続したポンベあるいはローリーから受け入れる。初圧は 1200 psig (84 kg/cm²) で供給コンプレッサーで終圧 400 psig (28 kg/cm²) になるまで使用する。原料ガスはまず molecular sieve 層、ついで酸素除去装置を通しコンプレッサーに送り込む。

また、試料採取系を設けて、酸素分析、質量分析、ガスクロマトグラフ、赤外分光分析、および放射能検出装置に試料を供給する。系から連続的に循環ガスを取出すことによって循環系からメタン、水素等の不純物を除去し蓄積を防止できるような設計とする。サイクロンと製品受槽は 2 セット持ち、1 セットに装置の運転開始時、停止時での生成物を入れ、他方は定常状態の生成物を受入れて分析評価に付すように考えてある。

反応器冷却剤としては、フレオン-12、ヒーター熱媒としてはダウサムを想定している。

その他、圧力リリーフタンク用、気密室用の不活性ガス発生装置、反応開始時に使用する反応器、サイクロン用電熱ストリップヒーター、エアサプライ、排気、調気、廃棄物処理、CO₂ 消火系等の付帯施設を考える必要がある。

3.3.3 運 転 法

(1) 運転開始法

まず、反応器の形式が問題となるが、反応器の形式として外部線源型と内部線源型の 2 種が考えられる。“外部”とは線源が加圧器内に直接そのままではいっていないことを指し（線源には圧力がかからない）“内部”とは加圧型反応器の内部に線源がはいっている型をいう。始動に当っては、エチレン供給バルブおよびスタックへのバルブ、試料採取用バルブを閉じ他を開放し、反応器、サイクロン、生成物受槽、ラインの電熱ストリップヒーターを入れ、ダウサムを 700°F (370°C) に加熱してヒーターに通し、真空ポンプを作動させる。系を 300°C, 10⁻³ mm/Hg に達せしめ、30 分経てから室温に冷却した後、真空ポンプを止めエチレンを送入し、系をエチレンポンベ圧と等しくする。次に供給コンプレッサーを作動させ 10,200 psig (720 kg/cm²) の圧力とする。ついで循環コンプレッサーを作動させ、バージラインのバルブおよび試料採取系のバルブを開放し、ガス温度が作業予定温度の 75°F 以内にはいったら No. 2 サイクロンの入口、出口のバルブを閉じ、電熱ストリップヒーターを切る。フレオン系とクーラーの冷却水を送り始める。

この間に外部線源型の場合は線源を反応器内の孔に挿入し反応を開始させる。運転が定常になったら No. 1 サイクロンを閉め、No. 2 に切りかえる。

内部線源型の場合は類似の方法で運転開始するが、エチレン送入と同時に反応が開始するため、サイクロン No. 2 のバルブは循環コンプレッサー始動と同時に閉めなければならない。

(2) 運転停止法

まず No. 2 サイクロンから No. 1 に切換え、外部線源型の場合は線源を系外に取り出し、エチレン供給コンプレッサー、ダウサムヒーターを止め、ガス温度を定温近くまで放冷し、圧力がまだ高い場合はポンベに返す。純度に変化があれば系外にペントすることはもちろんである。

次いで系内を脱気し、不活性ガスで置換し、生成物受槽 No. 1, No. 2 を各々適當な容器に内容物を移す。この際、生成物がうまく移らない場合は圧縮窒素でバージし押出すか、加熱して溶融し取出す方法をとる。これが不能ならば人力で取出す方法をとる。窒素ガスを用いる場合、作業員保安上の空気供給設備を必要とする。

(3) 運転上の安全管理

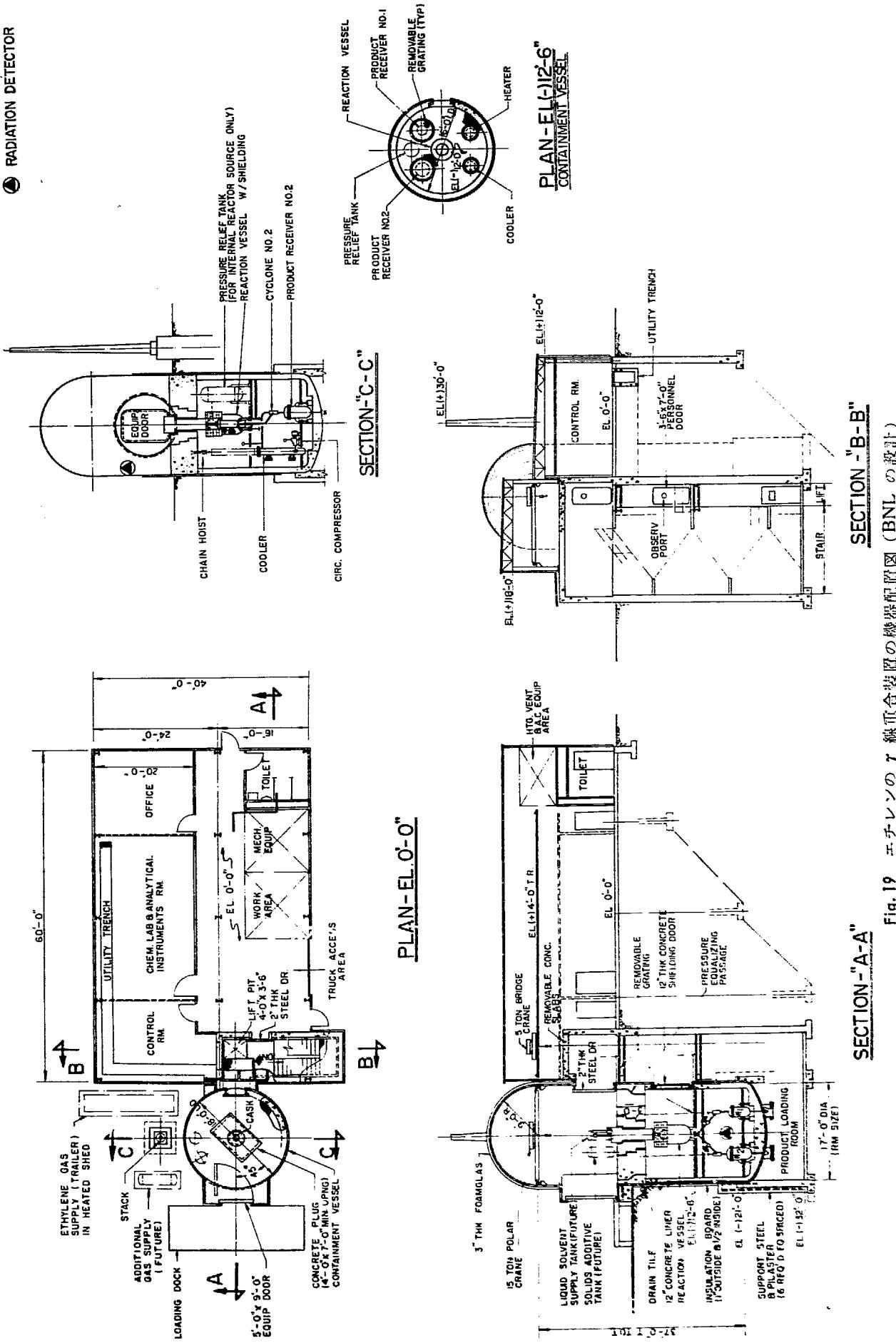


Fig. 19 エチレンの T 線重合装置の機器配図 (BNL の説明)

最大の問題点はエチレンの爆発防止であって、この発生原因については現在の段階では不明であるが、局部過熱により誘発される場合が多いので、反応器には冷却コイルを付け、かつ攪拌装置を設置する必要がある。10,000 psig で運転中に爆発が起ったと仮定すると、圧力は瞬間に50,000 psig、温度は2,800°F (1,450°C) に達することとなり、この膨張ガスが破裂板から気密室にはいってくることになる。

外部線源型の場合は問題ないとしても、内部線源型の場合は線源自体がガスとともに飛散することが考えられるので、圧力リリーフタンクを備えて膨張ガスをここに送り込み、外部に出さないようにする必要がある。このタンクには常時不活性ガスを充填して置くこととする。

保安設備としては下記のものが必要である。

- a) 放射線モニタ（ガスの放射能モニタリング）
- b) プロセス装置全体を収容し、爆発発生時に放射性の気体その他を外部に出さないための気密室。
- c) 破裂板
- d) 圧力リリーフタンク：内部線源型の反応器の場合、爆発の際発生した ^{60}Co 粒子を含む気体を収容できるタンクである。
- e) 不活性ガス発生装置：圧力リリーフタンク内に不活性ガスを充満させ、発生ガスの引火を防ぐためのものである。
- f) スタックへのラインのフィルター
- g) エチレン供給系、ダウサム系の緊急自動閉止装置ならびに外部線源型反応器においての緊急自動線源取出装置。
- h) 反応器、気密室のシールド

高圧系はすべて安全係数3で計算し、パイピング、バルブ、コンプレッサーの計算には安全係数4を用いている。ラップチャーデスクは内部線源型の場合作動圧 10,500 psig、外部線源型の場合 11,000 psig としてある。

3.3.4 建家および機器の配置

Fig. 19 に概略を示す。気密室は高圧部と線源部を収容し得るもので、75 psig の内圧に耐えるものであり、長い円筒状をなして動力によりポリエチレンを移送取出ができるようにしてある。将来の改造時に必要な触媒槽、溶剤槽、共重合用原料ガス槽もこの内部に設置することとなるが外部においても支障はない。

3.3.5 反 応 器

- (1) 外部線源型の特徴 (Fig. 20) (^{60}Co 30,000 キュリー)
 - (a) エチレン爆発による放射性物質飛散の恐れが少ない。
 - (b) したがって、圧力リリーフタンクは不要である。
 - (c) 反応器ヘッドを取りはずすことなく、線源を出し入れできる。
 - (d) 反応の開始、停止は線源の挿入、除去により容易に制御できる。
 - (e) 線量率が内部線源型に比し低い（線源の大きさに制限ができ、かつ器壁による吸収がある）。
 - (f) 線源の移動用の設備を必要とする。
- (2) 内部線源型の特徴 (Fig. 21) (^{60}Co 17,000 キュリー)
 - (a) スターラーブレードの形で線源を用いるため、線源エネルギーの有効利用が可能である。
 - (b) 各種の線源の組合せ様式が可能となる。
 - (c) 線源は反応器内に張込んだままなので線源移動用の設備は不要である。
 - (d) エチレンの爆発により線源が損傷し飛散するおそれがあるので圧力リリーフタンクを必要とする。
 - (e) 線源の交換その他、線源の移動に際しては反応器ごと別個の施設に運搬しておこなわねばならない。
 - (f) またその際反応器の頭部を取はずさねばならない。
 - (g) 線源の移動によって反応の開始、停止をおこなうこととは不可能である。

(3) 反応器に関する一般的な事項

- (a) スターラーブレードは内部線源型の場合、一部あるいは全体にわたって ^{60}Co 線源を使って製作する。外部線源型の場合はステンレス製とする。電磁駆動がシールおよび保安上の点からいって望ましいが、トルクの面で問題があると考えられる。本設計では電磁駆動装置を反応器下部に設置している。
 - (b) ヘリカルアウガーノズルを生成物とガスの出口ノズルおよびマグネチックドライブのノズルにつけて、生成物による閉塞を防止する。これはガスの通過を可能とするため、カットフライ特型とする。
 - (c) ストリップヒーター型の加熱器を加圧部の外壁に接着し、運転開始時に加圧部を所要温度に高めるために用いる。また反応器の脱気に際しても必要である。
 - (d) 反応器外壁に上記ヒーターと交互に冷却コイルを巻きつけ、反応時に反応器内壁に局部過熱が起らないようにする。ガスを循環使用しない場合には、このコイルのみで反応熱を除去できるようにしなければならない。もし、反応器壁が厚くて熱伝導率が小さい場合は、反応器内部に冷却コイルを設置しなければならない。この方式によれば、コイルの冷却効率は上昇するが容器の内容積が低下するという欠点があるうえ、装置内の流体の内部抵抗が増大しコイル間に生成物が堆積する恐れがある。

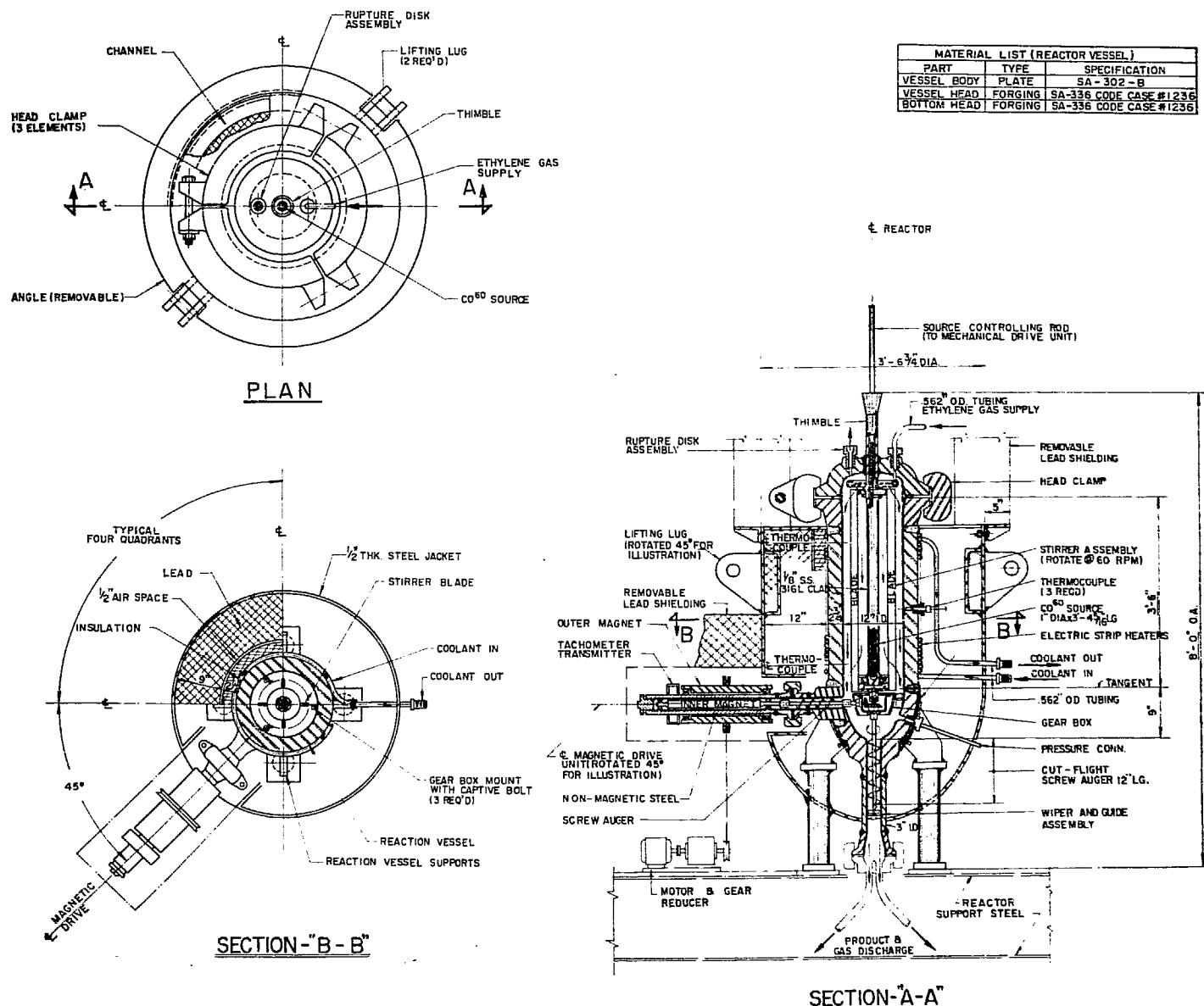


Fig. 20 外部線源型反応器 (BNL の設計)

ある。冷媒としてはフレオンを考えている。

(e) 反応器には、ほかにプレツシャータップ、熱電対、線量率測定装置を付属させる。
したがって、反応器は次の諸項目をそなえる必要がある。

- a ヘッド、ヘッドクランプを有する反応器本体
- b フレオン-12、冷却コイル
- c 電熱ストリップヒーター
- d 断熱材
- e 放射線遮蔽材（鉛）
- f 電磁駆動装置
- g スーラー、スクリューアウガ（内部）
- h 鋼製サポートディングジャケット

(4) 外部線源型反応器の設計 (Fig. 20)

(a) ヘッドの中央部に垂直な⁶⁰Co 線源挿入用孔を持つ円筒型加圧容器

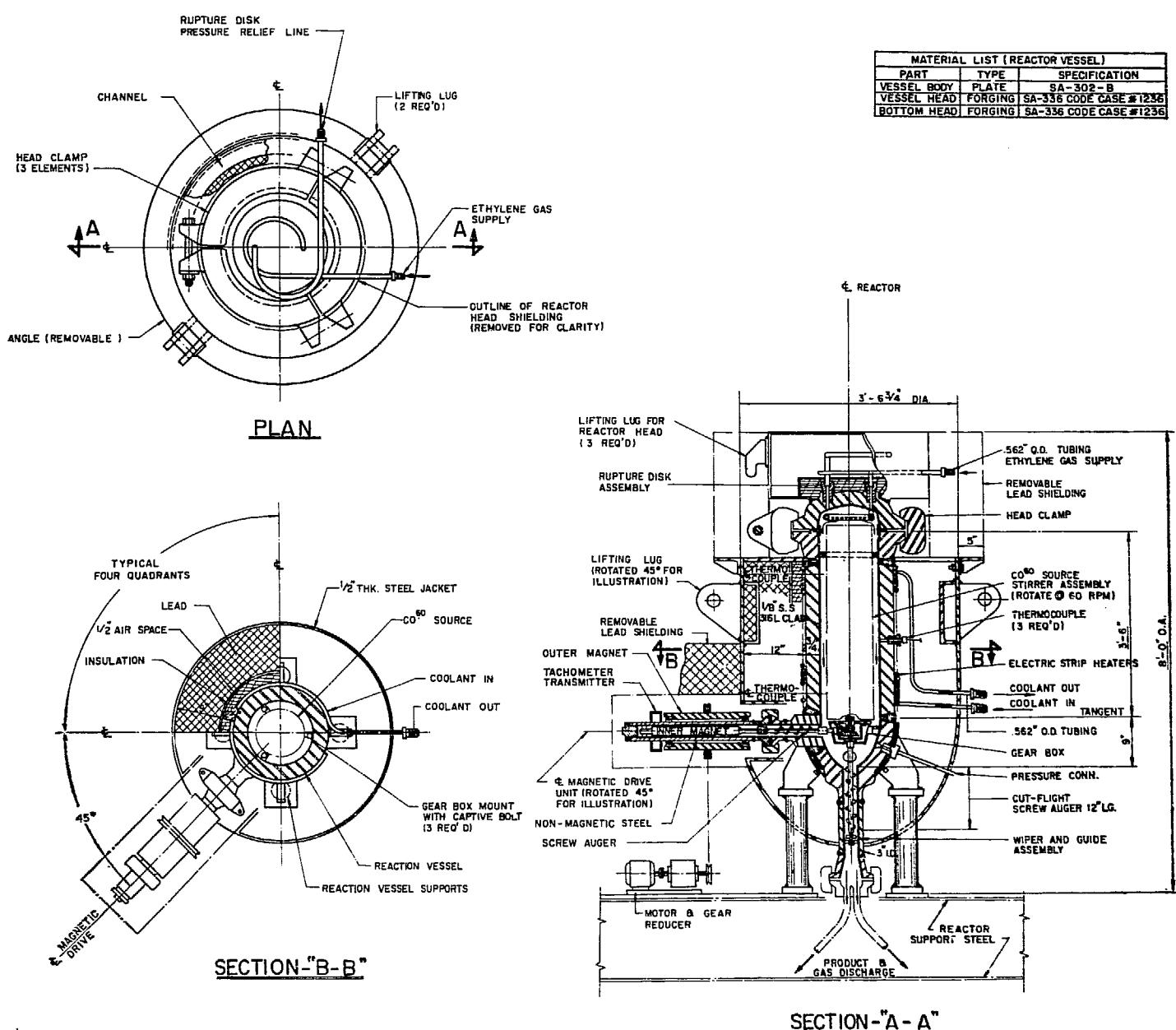


Fig. 21 内部線源型反応器 (BNL の設計)

- (b) 付属した線源容器
- (c) 4枚のブレードをもつステンレス製スターラー
- (d) エチレン供給ライン
- (e) 生成物ならびにガス取出ライン
- (f) フレオン-12供給および取出しライン
- (g) 電磁駆動装置プーリーベルト
- (h) 電磁駆動装置配線
- (i) 温度測定用熱電対配線(3箇)
- (j) プレッシャータップライン

(5) 耐圧容器の強度計算

計算の結果反応器の炭素鋼の肉厚は $2\frac{3}{4}$ " (70mm) となり、これにクラッド $\frac{1}{8}$ " (3.2mm) を加えると反応器円筒の外径は $17\frac{3}{4}$ " (450mm) となる。

- ただし、設計条件は下記のごとくである。
- (a) 設計圧力 11,000 psig (770 kg/cm²)
 - (b) 設計温度 660°F (315°C)
 - (c) 材質 SA-302 B 炭素鋼(鍛造の場合 SA-336)、を $\frac{1}{8}$ " AISI-3162 (SUS-33) のステンレスクラッドとする。
 - (d) 許容膜歪み 70~700°F にて 27,000 psig
 - (e) 容器内径 12" (30.5 mm)
 - (f) シェル肉厚(クラッドなし) $2\frac{3}{4}$ "
 - (g) 容量 2062 ft³ (74l)

3.3.6 コスト計算

(1) 建設費

総括して TABLE 3 に示す。その詳細は TABLE 4, 5, 6 を参照されたい。この試算は1962年6月1日現在のもので、物価上昇率として 5%/年を見込む必要がある。なお、金利は計上していない。

TABLE 3 高圧ガソループ建設費試算 (単位: ドル)

建家関係	266,600—
装置および配管	257,000—
補助施設およびサービス施設	12,100—
小計	535,700—
エンジニアリングおよび設計	57,600—
建設監督	35,200—
合計	628,500—
BNL における他のプロジェクトにおいても利用可能な部分の建設費ならびに予備費	103,200—
ネット合計	525,300—

(2) 原単位および運転費

年間の定常運転時間を 1,000 時間として、運転費を 105,390 ドルと算出した。TABLE 7, 8 を参考されたい。以下、試算可能な各項目についてのべる。

(a) 建家関係

照明用電力 100 kW

TABLE 4 建 家 建 設 費

項目	内 容	形状あるいは箇数	単価(ドル)	総額(ドル)
1.	気 密 室			
	整 地	4,500立方ヤード	1.50	6,750
	コンクリート基礎(含煙突)	280 ヶ	100	28,000
	コンクリート シェル内	55 ヶ	150	8,250
	コンクリート ブラグ等	1式	5,000	5,000
	気密槽—1/2" スチール	60,000ポンド	1.00	60,000
	コーティングならびに絶縁	6,500平方フィート	1.00	6,500
	耐 圧 扉	4枚	—	2,600
	各 種 鉄 材	1式	12,000	12,000
	ポーラークレーン 15 ton	1 ヶ	20,000	20,000
	照明, 電力, 制御用配線	1 ヶ	12,000	12,000
	調気ならびに暖房	1 ヶ	2,000	2,000
	煙突ならびに煙管	1 ヶ	10,000	10,000
13.	タンク, 放射性廃棄物用 1000 gal SS	1 ヶ	6,000	6,000
				(179,100)
一 般 建 家				
14.	整 地	2,280平方フィート	2.00	4,550
15.	構 造 鋼	20トン	350	7,000
16.	屋根ならびに絶縁	2,470平方フィート	1.50	3,700
17.	側 壁	4,200	1.60	6,700
18.	戸 窓	1式	2,500	2,500
19.	クレーン 5 ton, 24' スパン	1 ヶ	8,000	8,000
20.	事務所隔壁, 仕上	1 ヶ	3,200	3,200
21.	塗 装 そ の 他			1,600
22.	水 配 管	1 ヶ	3,500	3,500
23.	そ の 他 雑 鉄 材	1 ヶ	2,500	2,500
24.	調 気 お よ び 暖 房	1 ヶ	10,000	10,000
25.	照 明 お よ び 電 力 配 線	1 ヶ	10,000	10,000
	予 備 費	10%		(63,250)
	合 計			242,350
				24,240
				266,590

夏期, 排気用電力 5 kW

調気用冷却水 15 gal/min

冬期暖房用蒸気 170 lb/hr

(b) 定常運転

コンプレッサー用および計器用電力 60 kW

熱交, コンプレッサー用冷却水 45 gal/min

精製エチレン 186 lb/hr

ダウサム用燃料ガス 605 ft³/hr

(c) 運転開始

全系の脱気および昇温用に2~3時間要すると考えられる。

3時間の予熱期間に電熱ヒーター用, ポンプその他に 220 kWh の電力を必要とする。全系充填用および最初の1時間の運転用に 300 lb のエチレン, 605 ft³ の燃料ガス, 2,700 gal の冷却水

TABLE 5 主要計器設備費

項目	内 容	形状あるいは箇数	単価(ドル)	総額(ドル)
1	反応器	1式	20,500	20,500
2	線源運搬容器	1〃	4,300	4,300
3	鉛シールド	1〃	5,100	5,100
*4	器内の放射線検出器	1〃	11,300	11,300
5	ガスクーラー	1〃	6,000	6,000
6	ガスヒーター(ダウサム系を含む)	1〃	21,000	21,000
7	循環コンプレッサー	2基	8,250	16,500
8	エチレン供給コンプレッサー	1〃	9,800	9,800
9	サイクロン	2〃	500	1,000
10	ガスフィルター	2〃	1,000	2,000
11	No. 1 生成物受槽	1〃	2,500	2,500
12	No. 2 〃	1〃	4,500	4,500
*13	真空ポンプ	1〃	2,000	2,000
14	減圧部	2〃	3,000	6,000
15	パイプ、フィッティング弁	1式	11,800	11,800
*16	ガスアクティビティモニター	1〃	27,000	27,000
17	スタックアクティビティモニター	1〃	1,200	1,200
18	地域モニター	1〃	3,500	3,500
*19	マススペクトロメーター	1〃	21,500	21,500
*20	赤外ならびにガスクロマトグラフ	1〃	20,000	20,000
*21	酸素分析装置	1〃	6,000	6,000
22	制御盤ならびに制御装置	1〃	21,500	21,500
*23	不活性ガス発生装置	1〃	6,000	6,000
24	その他	1〃	3,000	3,000
				234,000
	予備費	10%		23,000
	合 計			257,000

註: *印の機器はいずれも BNL の他のプロジェクトに利用可能のもので

合計 93,800+予備費 9,400(ドル)となる。

TABLE 6 補助施設ならびにサービス施設建設費

項目	内 容	形状あるいは箇数	総額(ドル)
1	計装用空気コンプレッサー	1式	1,250
2	サービス用空気コンプレッサー	1〃	1,250
3	ダウサム用燃料配管	1〃	1,500
4	CO ₂ 消火系	1〃	6,000
5	フレオノン系	1〃	1,000
	予 備 費	10%	11,000
			1,100
			12,100

を必要とする。また、気密室をバージして不活性ガスを充満させるのに 30 kWh の電力, 19,200 gal の冷却水と 4,600 ft³ の燃料ガスを必要とする。

(d) 所要人員

装置の運転とデータの分析に化学者 1 名, エンジニア 1 名ならびに 3 名の技術員(フルタイム)を必要とする。

(e) 保守管理費

推定はきわめて困難であるが一般の化学工場で建設費の 15%までと見ている。このループは運転停止時間が長く、この間に解析がおこなわれるため、5%すなわち \$ 25,000/年を見込むこととする。

(f) 年間運転費総括

次のような条件を仮定する。

- I 調気期間 5 月/年
- II 暖房用蒸気 5 月/年(全負荷)
- III 始動時の脱気、昇温に 3 時間、定常運転に達するまでにさらに 1 時間を要す。
- IV 定常状態における運転時間を年間 1000 時間とし、No. 2 生成物受槽の容量を 6 時間分とすれば 167 回の始動回数となる。
- V 気密室のバージ、充填は 10 回/年とする。

TABLE 7 の推算には原料エチレンポンプの圧力が 400~500 psig 以下になった場合交換すること、および装置停止時に系内にあるエチレンを再使用することを考えていない。

TABLE 7 エチレンおよびユーティリティ年間所要量

項目	基 础	C ₂ H ₄ (lb)	蒸気(lb)	電気(kWh)	水(gal)	燃料ガス(ft ³)
建 家						
照 明	8760 hr			876,000		
調 気	3660 hr			18,300	3,294,000	
蒸 気	3660 hr		621,000			
プロセス						
定 常 状 態	1000 hr	18,600		60,000	2,700,000	605,000
始 動	167回始動	50,100		46,800	451,000	101,000
不活性ガス	10回バージ					
バ ー ジ	気密室容積×50			300	192,000	46,000
合 計		68,700	621,000	1,001,400	6,637,000	752,000

TABLE 8 年 間 運 転 費 (単位: ドル)

エチレン	68,700 lb @ 30¢/lb	20,610
蒸 気	621,000 lb @ 30¢/1000 lb	310
電 気	1,001,400 kWh @ 12 mills/kWh	12,020
水**	6,637,000 gal @ 1¢/1000 gal	70
燃 料 ガ ス	752,000 ft ³ @ 1.3 s/1000 ft ³	980
化 学 系 研 究 員	1 @ \$ 11,500/年*	11,500
技 術 系 研 究 員	1 @ \$ 11,500/年*	11,500
補 助 員	3 @ \$ 7,800/年*	23,400
保 対 管 理		25,000
計		105,390

* 15%の厚生費を含む

** 水の原価は川水用ポンプ運転費あるいは冷却塔運転費であって買水ではない。

3.3.7 主要機器

(1) 材料

一般には #316 オーステナイトステンレス 18–12 mo が適當である。(SUS-32) ヒーター、クーラーの高圧部の低合金鋼としては #A-302 (SUS-40) を板鋼材、#A-336 を鍛造用に用いる。低圧部には通常の A-106 B 炭素鋼が適當である。小さな加圧容器、たとえばフィルターハウジング等には #316 を用いる。ステンレスパイプ用には #316、低合金パイプ用には AISI 4140 (÷ SCM 23) がよいと考えられる。溶接用には #316 (SUS-33) を使用する。バルブ、フィッティングは #316 でよい。反応器内部のクラッドには #316 L を用いる。

(2) サイクロン

PERRY のハンドブックに準拠した。15ミクロンの粒子のポリエチレンを分離する場合、最低効率98%，圧力降下 140 psig が考えられるが、実験的に確認する必要がある。

(3) 生成物受槽

No.1 と No.2 の2箇とし、No.1 は運転開始、停止時の生成物、No.2 は定常状態時に用いる。No.2 は 100 lb の容量とし、40%の空隙を持つものとする。これで 15.3 lb/hr の生成量を考えると 5 時間の連続運転が可能となる。No.1 は 3 時間分の容量とする。材質は炭素鋼とし、円筒容器内面を #316 L のステンレスでクラッドしたものとする。出口、入口ラインおよび不活性ガス用のノズルを備える。電熱ストリップヒーターも付属させる。

(4) 循環圧縮機

2基を並列に使用し、次の仕様とする。

サクション圧 9,600 psig (657 kg/cm²)

デリベリー圧 10,200 psig (720 kg/cm²)

温度 100°C (出口、入口とも)

アフタークーラーを付属。

レシプロダイアフラム型 (#316 ステンレスライニング)

(5) 原料供給圧縮機

容量 18.6 lb/hr (8.5 kg/hr)

2段式

初段サクション圧 400 psig (28.2 kg/cm²)

デリベリー圧 10,200 psig

インターフィード、アフターキーラーを付属

温度 室温

レシプロダイアフラム型 (#316 ステンレスライニング)

(6) 配管およびバルブ

主要高圧系配管は 9/16" O.D. 5/16" I.D. 材質は #304 (19–9 SUS-27) ステンレスとし、曲率半径3" 以上とする。またスレッド接続による。

作動用空気の代りに不活性ガスを使用する。

ガス作動型ダイアフラムバルブを用いる。

本体は #316 ステンレスとする。

(7) 原料の供給、精製用の機器

25 lb (11.4 kg) ボンベ (99.5% エチレン使用) による方式と 7000~4000 lb チューブトレーラー (97.5% エチレン使用) を使用する方式が考えられる。

原料タンクから装置までの間で空気が混入する恐れがあるため、ページラインの後に molecular sieve の脱水、精製装置ならびに銅触媒脱酸素装置をつける。これで酸素を 20 ppm 以下におさえることが可能である。

(8) 破裂板および安全弁

破裂板は反応器に直接設置する必要があり、パイピングを経ておこなうとその内部でポリエチレンによる閉塞が起こる。しかし、ディスクの破壊、交換のたびに運転条件が変動して好ましくないので、循環コンプレッサーの部分に、より低圧にセットした安全弁を着ける方法によりこれを防止する。

3.3.8 計 装

(1) 分析装置

質量分析装置、赤外分光分析、およびガスクロマトグラフを必要とし、1つのフィーダーに取付ける。ほかに酸素分析装置、放射線モニターも付設する。

(2) プロセス制御

バルブ、検出端、トランスマッター等は高圧系にはめ込み気密室内に設置する。コントローラー、コントロールスイッチ、指示端、記録装置はパネルにはめ込み、コントロールルームに設置する。

コントローラーは次の場所に設置する。

- | | |
|---------------|-----------------------|
| (a) 試料採取ライン | F C (低圧側) |
| (b) ループヒーター出口 | T C |
| (c) ループクーラー出口 | T C |
| (d) ループ | P C ブルドン管(ポテンショメーター型) |
| (e) 循環圧縮機 | F C |
| (f) エチレン供給端 | P C |

(3) 放射線モニター

(a) エリアモニター

次の地点にモニターを設置し、コントロールルームに指示端を置き、必要に応じて警報させる。

コントロールルーム

スタックフィルター

圧力リリーフタンクのボトム

生成物受槽付近

気密室、1階作業室付近

(b) エチレンガスマニター

循環ガス中の粒子状放射性物質をフィルターペーパー上に採集して、連続的にモニターする装置を使用する。

(c) 線源ドジメトリー系統

4箇の小型放射線検出器を反応器内に装置して使用する。これにより γ 線束の分散度を測定する。半径方向のみの放射線束を測定するため、内壁の上、中、下部に各1箇同じ垂直面上に並べ、第4番目のものは中央部のそれの反対側におく。GE製 in-core flux monitor No.8 NAO 6 を使用すべきである。

3.3.9 保 寸 管 理

高圧機器としての保守管理は一般に準ずる。たとえば潤滑油、ガスケット交換等の保守管理は通常のポリエチレン製造装置と同様におこなうが、特に γ -ループにおいては次の点で特殊の保守を必要とする。

- 1) エチレンが分解爆発した場合、装置内の圧力が急激に上昇し、衝撃波が発生伝播することがある。
- 2) 生成ポリエチレンがパイプ、装置等を閉塞して運転不能となる場合がある。
- 3) 特殊な機器を使用している点、すなわち還元銅触媒を用いた脱酸素装置の触媒再生、あるいは加熱装置をもつサイクロン、生成物受槽等の保全管理の特殊性。

(1) ポリエチレンによる閉塞

ある反応条件においては、ガス流中のポリエチレン粒子が凝集して配管や装置内面に堆積する場合がある。これを防ぐために装置内に突起をなくし、回転アウガーナーを用いる。しかし、粉末がある程度たまるのは

やむをえない。これを除去するには、装置を停止し、電熱ヒーターによる溶出をおこない、溶融ポリエチレンを流下させ系外に出す方法をとる。これでも不充分な場合は装置を加熱したまま循環コンプレッサーを動かし、粒子をブローアウトする方法によるか、キシレン、デカリン等の溶媒で装置をフラッシュする。それでもだめならば装置を分解し掃除する。

(2) コンプレッサー

圧縮機のダイアフラム交換が最も多く発生すると考えられるが、これは異物侵入または疲労が原因であってスペアを常に準備する必要がある。

フィルターにより異物が侵入することを防止するが、サイクロンが効率よく働けばこのようなことはない。必要に応じてフィルターを洗浄あるいは交換する。

(3) エチレン精製装置

molecular sieve はガスの分析結果から判断して適当な時期に交換する。銅触媒が活性を失なった場合は、窒素でバージし加熱しながら水素で還元して再生使用する。

3.3.10 検討を要する項目

(1) 反応器

(a) 電磁駆動器

上述の方式以外に、シールドしたシャフトを器内に挿入する方法がある。シールの摩擦抵抗に打ち勝つだけのトルクを必要とするが、モーターが加圧下になければ、このトルクは得られるものと考えられる。この場合、ガスの漏れ、シャフトシールの潤滑の問題を検討すべきであろう。

(b) 反応器頭部

外部線源型と内部線源型と共にする観点から検討をする。有効容積ができるだけ大きくする。

(c) 工作

ディメンション、特に長さ/径の比を検討し、殻部と底部の鍛造の問題を解決する必要がある。

(d) 冷却系

本設計では冷却コイルは反応器外部にあるが、これを反応器内部に収容するすれば、

- a コイルの肉厚は外圧 11,000 psig に耐えるものとしなければならない。
- b コイル出口、入口を高圧反応器殻部に設置しなければならない。
- c 反応容積が低下する。
- d コイル表面にポリエチレンが堆積する恐れがある。

したがって、現在の段階では反応器壁を通しての冷却が効率よくおこなわれ得るかを確認してから、最終設計にはいるべきである。

(2) サイクロン

- (a) PERRYのハンドブックの記載から直ちに本設計に必要な小容量の高圧サイクロンのための数値は得られない。
- (b) 10~15 μ のポリエチレン粒子が、サイクロン中で単一粒子として行動するか否かは確認されていない。高圧ガス流のふん囲気下ではポリエチレン塊は恐らく破壊しているものと考えられる。これらの点を実験的に確かめて最終設計にはいる必要がある。

多段式サイクロンを数箇列あるいは並列に使用する方法も考えられる。生成物捕集法としてガスフィルターあるいは電気的集積法もあわせて考慮すべきである。

(3) 圧縮機

遠心ガスペアリング圧縮器も各種の利点を有する。すなわち、この実験の操業温度全域で運転可能なため、加熱、冷却用の設備、ユーティリティを相当節減できることとなる。機器自体も小さく、速度、流量もフリクエンシーコンバーターで容易に調節できる。また、インペラーを交換するだけで各種流体用に転用し得る。異物混入による損傷に関する検討を再度おこなってからダイアフラム型と比較し、その採否を決定すべきである。ダイアフラム型を最終的に決定使用する場合も特にトリプルダイアフラムの採用を考慮すべき

である。これならばダイアフラムが破損してもガス中に作動液が混入しない。スラリー用の特殊ヘッドをつければ高価にはなるが、異物が混入してもダイアフラムの損傷を防ぐことができる。最高作業温度についても再調査すべきである。

(4) 流量計

現設計はタービン型であるが、これは容量表示である。流体の密度あるいは温度、圧力に大きな変化が起った場合を考慮に入れ、質量表示ができるよう、また温度、圧力と組合せた指示をおこない得るよう考慮すべきである。

(5) 調節弁

現設計は流体中に固型物がないことを前提としているが、生成物受槽の部分でのバルブには特殊の考慮を払うべきである。

(6) 破裂板

疲労あるいは腐食による厚みの変化を考慮に入れ、セット圧力の検査を頻繁におこなうか、定期的にディスクの交換をおこなうべきである。

(7) 線源ドジメトリー

連続測定のため、化学線量計を反応器内部で使用するとすると、その挿入、取出しの点で問題がある。

3.3.11 要 約

高压 γ -ループ を用いてポリエチレンを製造するこのプロセスの建設の第1の目的は γ 線を標準単位操作として利用するための基礎的、化学的ならびに工学的知見を得ることである。

フローシートは Fig. 2 に示した。作業員に対する放射線防御、高压に対する保守設備、およびそのほか必要な保守設備を付帯して、15.3 lb ポリエチレン/hr の能力で 628,500 ドルの建設費を必要とする。しかし、このうち 103,200 ドルはブルック ヘブン 国立研究所の他の研究にも利用可能の項目であるため、高压 γ -loop の建設費として直接計上すべきではないものである。したがって、正味の建設費は 525,300 ドルとなる（約 1.9 億円）。

この ループ は第1にポリエチレン製造を目的として設計されているが、同時に他の研究目的に容易に転用あるいは改造できるように考慮してある。

反応器、特にその攪拌機構、冷却系および、サイクロンに関しては、最終設計にいたるまでに再度検討を加えるべき点が残っている。

3.4 放射線重合によるポリエチレンの価格の推算

放射線重合法によるポリエチレン価格は、その工業化を目標とする場合の重要な問題点の1つであるが、その推算はかなり困難である。ここにはに BRAY⁶⁾ よる推算例を紹介する

プロセスとしては Fig. 22. のように、まず原料エチレンの脱酸素、脱炭酸ガス、脱水、脱メタン塔の順に通して精製したのち 3,000 psi (210 kg/cm²) に圧縮しガス状で円筒状反応器に導入する方式を考えている。生成てくるポリエチレンは適当な溶媒によって断続的に洗い出し、未反応ガスと分離し、冷却した後、ロ過、乾燥し、細分して貯蔵する。したがって、反応器と放射線源以外の部分は一般のポリエチレン製造装置と変わらない。

反応器および反応条件は 3.2.2 の(2)のところでのべたものと同じである。反応器出口に生成ポリエチレンが詰まらないよう溶媒を高压で吹きつけて、生成物をスラリーとして器外に流し出すと同時に、この溶媒で生成熱の除去をおこなうが、水あるいはシクロヘキサンを使用すれば反応には影響を与えない。

また、反応器から漏洩する γ 線を安全限界にまで落すには反応器を 4.5 ft のコンクリートで囲む必要がある。さらに、経済的見地から 10基の反応器を 1つのケープにまとめて設置し、各反応器ごとにその停止のときのための線源格納用のステンレス製の孔をつける。線源は使用していない場合、孔内で 30 ft の水中下

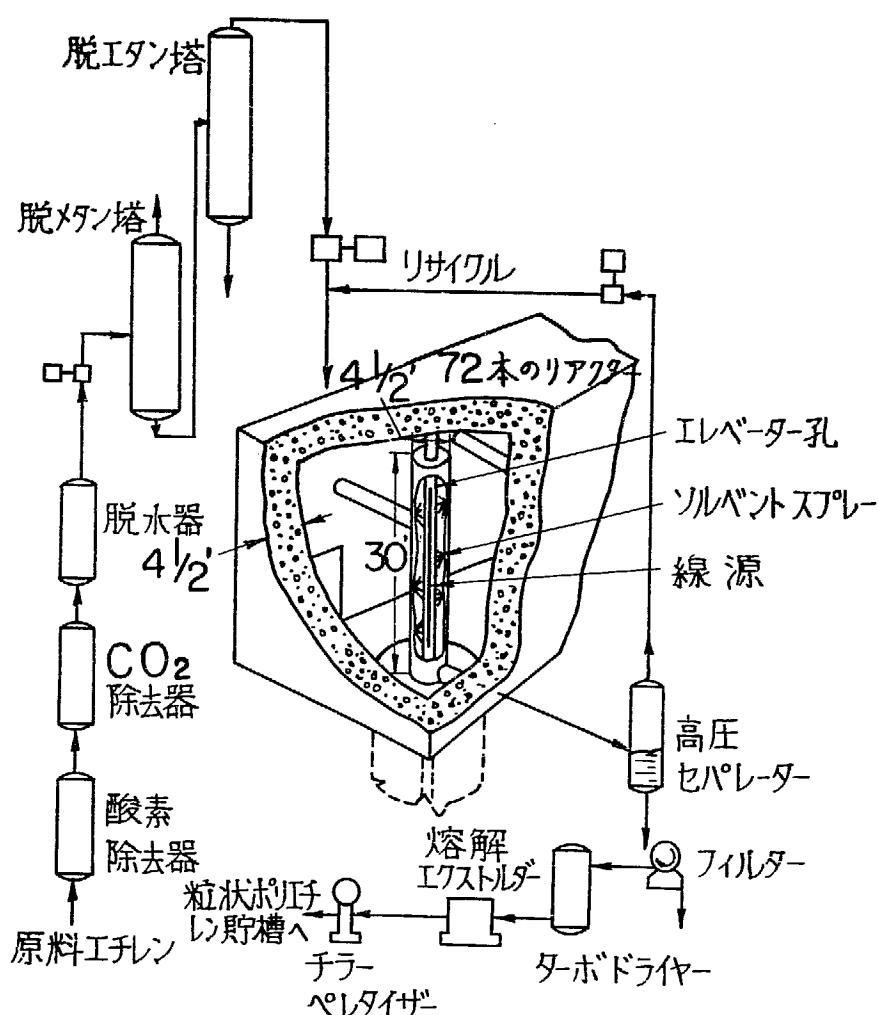


Fig. 22 エチレンの放射線重合のプロセス

に置いて格納するようとする。また、循環エチレンは新ガスと同じ反応性をもつものと仮定する。反応を1次反応と仮定し、その反応速度恒数を次式の値として、

$$R_1 = 20 \times 10^{-4} \frac{1}{(\text{hr})(K_{\text{rep}}/\text{hr})^{0.7}} \quad (1)$$

3.2.2 でのべた線量率分布から反応器1基当たりのポリマー生成速度を求めるとき、52.3 kg/hr となる。この速度で年間 27,000 トンのポリエチレンを製造するには1日24時間、年間300日操業の場合 72基の反応器と合計 295,000,000 キュリー (0.80 MeV/光量子) の放射線源が必要である。

さて、使用する線源の価格が建設費に占める割合は大きいからこの点について次の3つの場合を考える。

a) 廃燃料を用いる場合

295,000,000 キュリーの核分裂生成物の取扱、輸送の問題は非常に困難を伴うので、この装置は原子炉に近接して建設されることが望ましい。廃燃料は貸与の形で入手できると考えられる。

燃料要素は炉から取り出してから再処理をおこなうまで、いずれにしろ冷却を必要とするので、この間貸与料は非常に安価であると思われる。炉から取出した直後では燃料要素の線源強度は 10^6 キュリー程度であり、80日後には約 10^6 程度に低下する。この種のものを2~3箇使用すれば、各反応器において2ヶ月ごとに交換することにより線源強度をほとんど一定に保つことができよう。賃貸料、取扱手数料ともで1要素当たり 1,800,000 円を越すことはないと考えられる。

b) 濃縮核分裂生成物を用いる場合

廃燃料を一部精製して、比較的半減期の長いものだけを集めた濃縮核分裂生成物（分離前）の価格は、大

線源でかつ、炉に近い場所では、3.6円/キュリー以上にならないはずで、半減期0.2年の生成物の20%は全平均線源強度を80%以上に保つため15回/年の割で交換する必要がある。

c) 精製 ^{137}Cs

核分裂生成物を精製分離して得た ^{137}Cs の購入価格は、ここ数年間180円/キュリー程度と予想されるが一説によれば108円キュリーの価格で入手可能ともいわれている。

さて、上記の3種の放射線源を用いた場合の各々について、建設費およびポリエチレン原価の推算の結果を TABLE 9, TABLE 10 とに示す。

TABLE 9 エチレン γ 線重合装置建設費

	廃燃料	濃縮核分裂生成物 (分離前)	精製 ^{137}Cs
半減期	2日	0.2年	33年
線源単価	1,800,000円/本	3.6円/キュリー	180円/キュリー
線源購入費	3億8800万円	10億6000万円	531億円
反応器製作費	10億4400万円	10億4400万円	10億4400万円
反応器用ケーブル 井戸その他遮蔽	5億4000万円	3億6000万円	3億6000万円
反応器外機器 (蒸溜塔、圧縮機その他)	5億4000万円	5億4000万円	5億4000万円
建家、配管その他 付帯工事	13億3100万円	13億3100万円	13億3100万円
設計建築	16億2000万円	16億2000万円	16億2000万円
臨時費	7億2000万円	7億2000万円	7億2000万円
労務費	10億8000万円	10億8000万円	10億8000万円
合計	72億6300万円	77億5500万円	597億9500万円

* 棒線源1本の強度 4,100,000 キュリー

TABLE 10 エチレン γ 線重合原価計算

	廃燃料	濃縮核分裂生成物 (分離前)	精製 ^{137}Cs
減価償却および維持費 (ただし線源を含まない)	20億3000万円	19億7000万円	19億7000万円
金利、その他 (全投資額の10%)	7億2700万円	7億7800万円	59億8000万円
原料	10億8000万円	10億8000万円	10億8000万円
線源交換	7億7800万円	33億2000万円	0
販売、マーケティング、 包装	9億円	9億円	9億円
労務費	1億8000万円	1億8000万円	1億8000万円
ユーティリティ	2億5200万円	2億5000万円	2億5000万円
合計	59億4700万円	84億7800万円	103億6000万円
ポリエチレン原価	220円/kg	318円/kg	384円/kg

これに基づいて BRAY らは次のように述べている。すなわち、フィリップス法ポリエチレンの製造価格は特許料を含めて 232円/kg 程度であり、ポリエチレンの市場価格の平均は 320~400円/kg であるから、放射線重合によるポリエチレン製造装置が原子炉の近くに建設されれば現用プロセスに競合することができる。 ^{137}Cs を用いた場合に製造原価は高いように見えるが、この半減期が33年と長いので、5ヵ年の償却期

間中に 5% 消費されるに過ぎないことを考えると、表中の 384円/kg はさらに安くなり、現在の価格に近いものになるという。しかし、本論文は 5 年前のものであり、現在のポリエチレンの市場価格は高圧法 175 円/kg、中低圧法 180円/kg と安くなっている、BRAY の算定した原価では競合できないのが現状である。

3.5 結 言

以上、エチレンの放射線重合反応に関する工学的研究ならびに 中間規模試験装置の 設計について報告した。

放射線を利用した反応器の設計にあたっては、反応速度が線量率に依存するために反応器中の線量率分布とそれによって生ずる反応速度の分布を知ることが必要である。簡単なモデルについての理論を基にして、エチレン重合反応器中の反応速度分布を計算した結果によれば、かなりの速度分布が見られる。特に線源の近傍において速度の変化は大きい。しかし、これらの計算は現在のところ 1 つの試みであって、十分にその妥当性を認められたものではなく、今後の研究に待つところが多い。

ブルックヘブン国立研究所のエチレンの γ 線重合パイロットプラントの計画書は、建設、運転などについてかなり具体的に述べている点で参考になるが、プラントが実際に建設されているのではない。研究されるべき工学的问题は数多く残されている。

文 献

- 1) 志田正二：“放射線化学” 日刊工業新聞社 (1962)
- 2) ROCKWELL T. : “Reactor Shielding Design Manual” McGraw-Hill Book Company, Inc. (1956)
- 3) ROCKWELL T. : “Reactor Shielding Design Manual” p. 416—423
- 4) ROCKEELL T. : “Reactor Shielding Design Manual” p. 347—348
- 5) B.G. BRAY, R.A. CARSTENS, J.J. MARTIN, L.D. THOMAS : *Petro. Ref.*, 38 (No. 9), 225 (1959)
- 6) N.P. SYRKUS, A.K. BREGER, B.I. VAINSSTEIN : Intern. Conf. on High Energy Sources of Radiation, Warsaw (1959)
- 7) M.M. LEVINE, M. STEINBERG : *Nucl. Sci. and Eng.*, 12, 498 (1962)
- 8) 雨宮綾夫：“放射線化学入門” 丸善 (1962)
- 9) Brookhaven National Lab. “Report on Feasibility of a High Pressure Gamma Loop” (1962)

4. 結論

以上エチレンの放射線重合の基礎的研究および工学的研究について論述してきた。基礎研究においては、重合の G 値を向上させるための幾つかの研究がなされており、エチレンの純度の向上、適当な添加剤の使用等によってかなり興味ある結果が得られている。この研究は重要な問題として、さらに続けられるであろう。一方、速度論的研究とそれによる重合機構の解明も数人の研究者によつておこなわれてきたが、まだ明確にされたとはいひ得ない。

生成ポリエチレンの構造や物性に関する研究の結果によれば、この種のポリエチレンは従来のポリエチレンとはかなり異なった新しい種類のポリエチレンである。したがって、その特長を生かした用途が期待でき、この点に関する今後の研究は最も重要なものの 1 つであると考える。

開始剤や金属触媒を用いたエチレンの重合法がすでに広く工業化されているのに対し、放射線による重合の工業化はまだ実現していない。中間規模試験装置の計画や、反応器に関する工学的研究は幾つかなされつつあるが、まだその緒についたばかりで問題はほとんど今後に残されており、現在原研で計画されている中間試験装置建設の意味は大きい。