

JAERI-M

4605

溶融状態からのトリオキサンの造粒
および精製

西村浩一，鈴木伸武，横大路誠
伊藤彰彦

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

熔融状態からのトリオキサンの造粒および精製

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

西 村 浩 一

鈴 木 伸 武

横 大 路 誠

伊 藤 彰 彦

(1971年10月受理)

本報は熔融状態からのトリオキサン造粒法(第1章), および, 造粒過程における精製効果(第2章)についてまとめたものである。

造粒は熔融トリオキサンを水平軸のまわりに回転する容器に入れ徐冷する過程で行なわれる。造粒作用は回転速度, 冷却速度, 充填率と密接な関係をもっている。回転容器にはバッグ状およびドラム状のものをを用いた。ゴム袋のようなバッグ状のものが造粒効率が良い。一方, ドラム状のものはシリコンゴムのような弾力性物質を内張りする必要がある。この場合, 造粒効率は低下するが, 容器強度の関係で大規模処理には有利となるであろう。

また, 造粒過程中にトリオキサンからの水分除去効果があることが確かめられ, 重合収率およびポリマー分子量が増加することが分かった。

The Granulation and Purification of Trioxane from the Melt.

Koichi NISHIMURA, Nobutake SUZUKI

Makoto YOKOOJI and Akihiko ITO

Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received Oct. 1971)

The method of granulating trioxane from the melt (chapter I) and the effect of purification in this process (chapter II) have been investigated.

The granulation was carried out by slow cooling of the molten trioxane in a container which rotates around a horizontal axis. There is a close relationship between the granulating action and the following factors, i.e., rotational speed, rate of cooling and fillage. The rotary containers used were a bag type and a drum type. In order to obtain the high efficiency of granulation, the rubber bag type was found to be suitable. On the other hand, it is essential to use elastic material such as silicon rubber for inner lining of the drum type. In this case, the efficiency of granulation is lower than the bag type, but it is advantageous for an industrial process on account of the strength of container.

The effect of elimination of water from trioxane in the course of the granulation has been confirmed, and the polymerization yield and molecular weight of the polymer have appreciably increased.

目 次

1. 溶融状態からのトリオキサンの造粒	1
1.1 はじめに	1
1.2 実験方法	1
1.2.1 実験装置	1
1.2.2 造粒操作法	1
1.3 結果と考察	4
1.3.1 ポリエチレン袋での実験結果	4
1.3.2 ポリプロピレン袋での実験結果	7
1.3.3 ポリエチレン瓶での実験結果	11
1.3.4 ゴム袋での実験結果	12
1.3.5 シリコンゴム内張りステンレス製容器での実験結果	18
1.4 む す び	19
2. 溶融状態からの造粒によるトリオキサンの精製	20
2.1 はじめに	20
2.2 実験方法	20
2.2.1 分析方法	20
2.2.2 トリオキサンの乾燥方法	20
2.2.3 トリオキサンの造粒精製方法	21
2.2.4 照射および重合方法	21
2.3 結果と考察	21
2.3.1 乾燥剤によるトリオキサンからの水分除去効果	22
2.3.2 溶融状態からの造粒によるトリオキサンからの水分除去効果	22
2.4 む す び	25

1. 溶融状態からのトリオキサンの造粒

1.1 はじめに

ポリオキシチレン製造の原料となるトリオキサンは常温では固体であるが、昇華性物質で融点も低く(62°C)、かなり水分を吸い易いので、大量使用の場合その取扱いは厄介である。特に、1mm以下の小粒子のトリオキサンは粒子同志が固結し合っ塊になり易いため、ホッパーからの流出などに際してはブリッジを形成したりして装置の操作上支障をきたすことが多かった。これを避けるために、トリオキサンを何等かの方法で造粒し、粒子の大きさを揃えることが望まれた。

このようなことから造粒に関する文献を調査したところ、ヘキスト社(ドイツ)から提出されている特許「溶融状態からの造粒方法」^{1),2)}があり、この特許に基づいて回転バッグを用いた造粒法、およびそれを派生させた回転ドラムによる造粒法を検討した。

なお、この造粒法によれば、結晶内水分の除去効果があり、固相重合における収率および重合度の向上にも役立つことが分かった。このことについては第2章で述べる。

1.2 実験方法

1.2.1 実験装置

溶融状態からのトリオキサンの造粒は図1.1に示した装置を用いて行なった。恒温槽の温度は空気を電熱ヒーターで加熱し、ブローで循環供給することによって昇温させた。恒温槽内部には造粒用回転ドラムが設置されており、主な仕様はつぎのとおりである。

材 質	: SUS27
パッキング	: テフロン
内容積	: 8ℓ(160mmφ×400mm)
内部温度	: 20~90°C
圧 力	: 0~20Kg/cm ²
ドラム回転速度	: 30~300rpm

1.2.2 造粒操作法

回転バッグまたは搔上板付SUS製回転円筒ドラムにトリオキサンを適量入れ、爆発防止のために窒素を吹込み、密封した状態で約85°Cの箱型熱風恒温槽中で溶融させた。また、搔上板無しドラムも同時に予熱しておく。この操作と並行して図1.1の恒温槽を60°Cまで昇温する。トリオキサンが完全に溶融した事を確認した後、回転バッグは搔上板無しドラムに入れ、図1.1の恒温槽内に設置し、無段変速機により任意の回転数でドラムを回転させ、温度調節器(アグネ・ハンデイープロコンHPC-1500)によって自動的に冷却しながら造粒した。搔上板付ドラムを使用する場合は、バッグを使用せず、ドラム内でトリオキサンを溶融し恒温槽内に設置した。造粒時間が1~2時間程度の実験については造粒が必ずしも終了してないため、粒子部分と溶融部分の二相になっており、従って粒子部分は前もって保温してあ

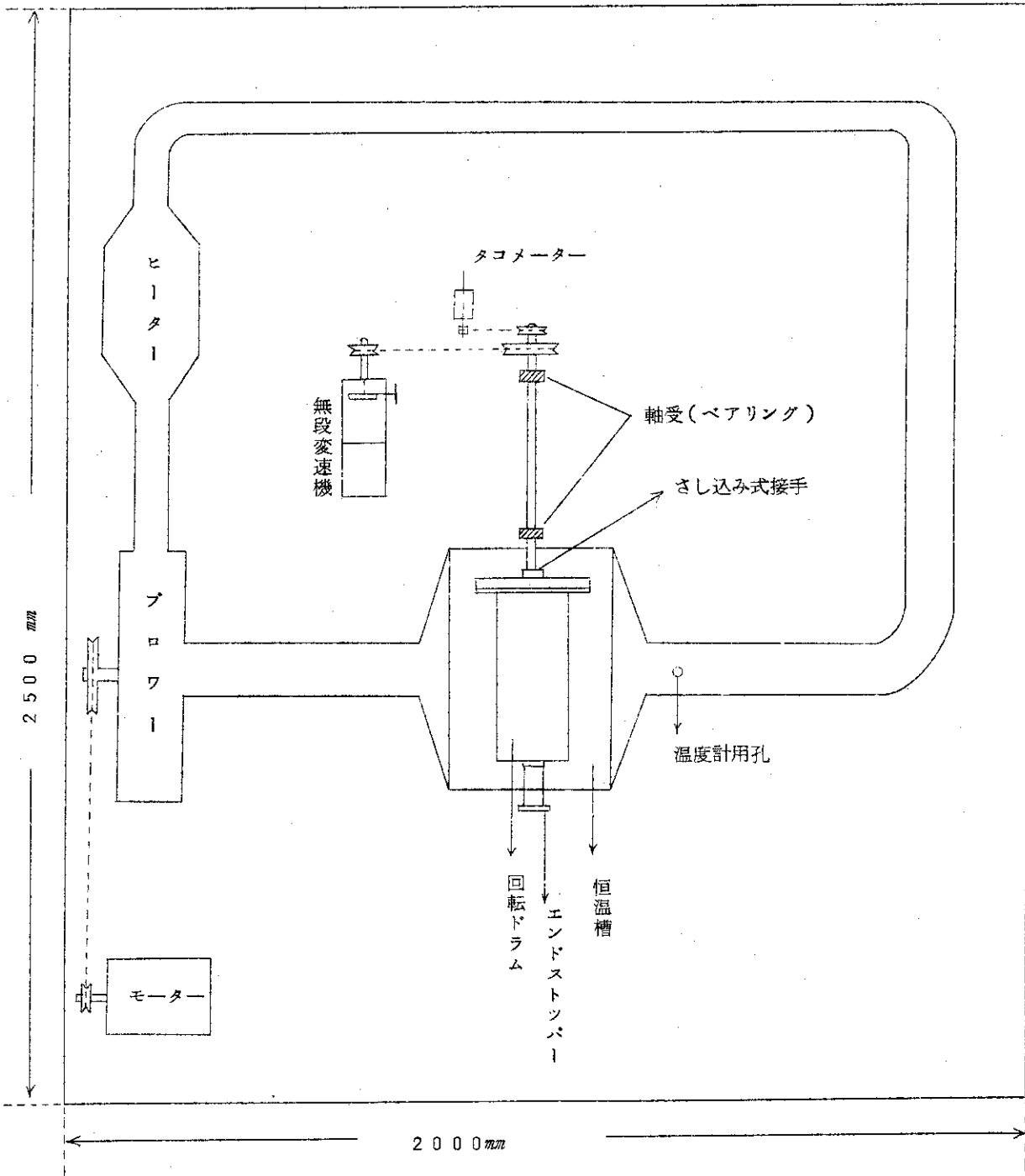


図 1.1 トリオキサン造粒装置概略図

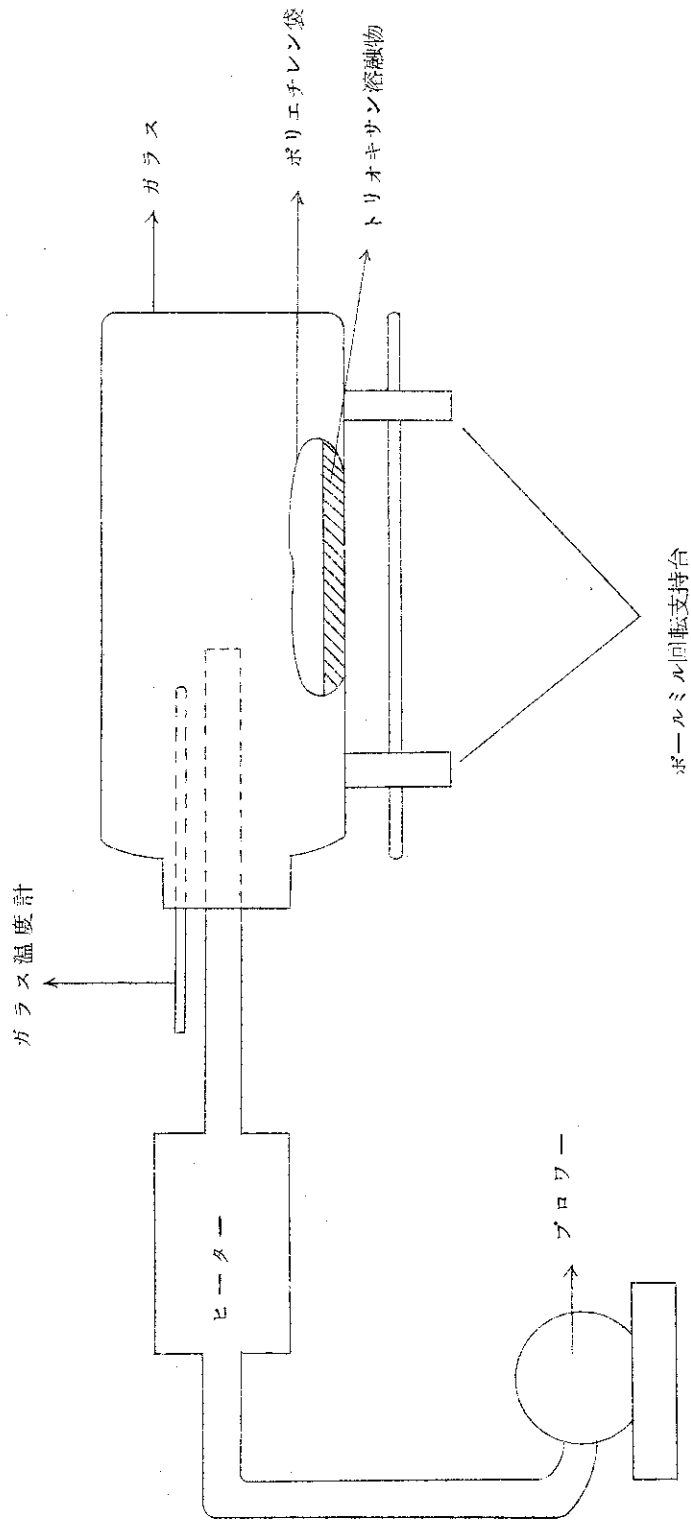


図 1.2 簡易型トリオキシサン造粒装置概略図

るフルイですばやく分離した。いくつかの実験はトリオキサン溶融物の挙動を観察するために、図 1.2 に示したような広口ガラス瓶を使用して造粒を行なった。すなわち、ポリエチレン袋にトリオキサンを適量入れ密封状態で溶融後、熱風で約 60°C に昇温した広口ガラス瓶に入れ、これをボールミル回転支持台にのせ回転させながら冷却し造粒した。温度コントロールは温度計を見ながらヒーターのスライダックスを調節して行なった。

1.3 結果と考察

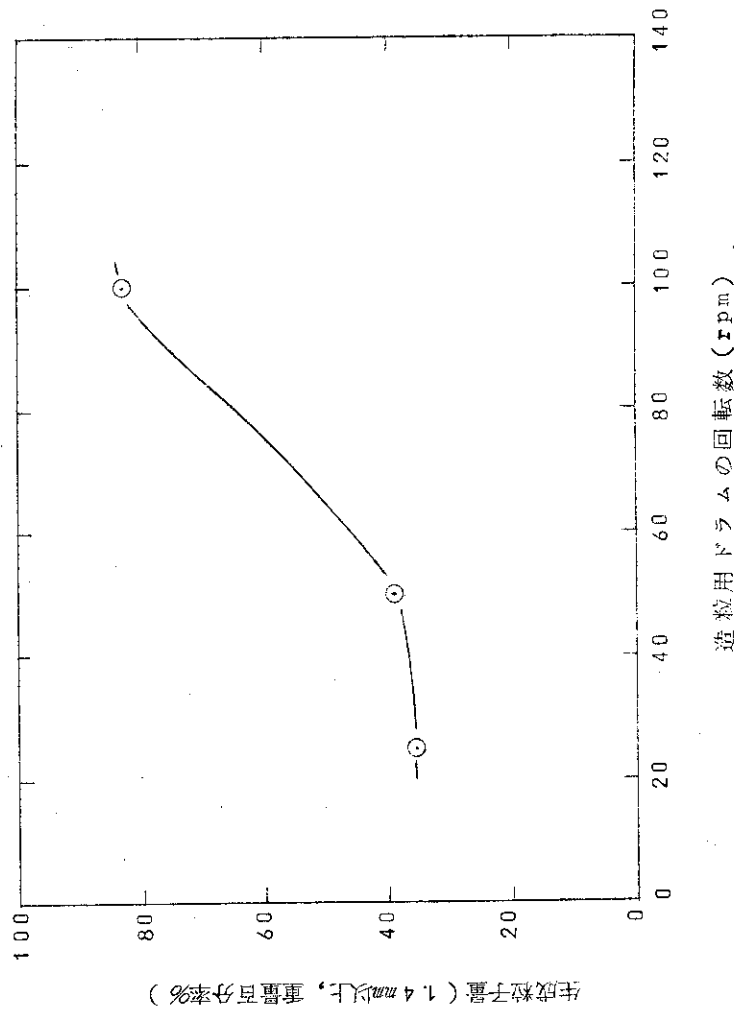
回転バッグを使用して溶融状態からトリオキサンの造粒を行なると、粒径が $1\sim 5\text{mm}$ 程度の粒子が生成する。この粒子の大きさを決定する因子を見つけるために、トリオキサンの充填率、造粒用ドラムの回転速度および冷却速度を変化させ実験を行なった。なお、この場合充填率はバッグ容積に対する溶融トリオキサンの体積比をとった。

1.3.1 ポリエチレン袋での実験結果

厚さ 0.06mm のポリエチレン袋 ($200\times 100\text{mm}$) を 2 枚重ねたものを使用して、溶融状態からのトリオキサン粒子 (1.4mm 以上) の生成量に対する造粒用回転ドラムの回転速度の影響を調べたところ、図 1.3 に示すような実験結果が得られた。ドラム回転数は 25, 50, 100 rpm の三つの条件について行なった。図 1.3 からわかるように、回転数が 25, 50 rpm では粒径が 1.4mm 以上の生成粒子量は約 40% と低いが、100 rpm では約 80% とかなり増加しており、これ以上の回転数ではほとんど変わらない。このことはトリオキサンの粒子化に対してポリエチレン袋に溶融状態に入っているトリオキサンの運動状態 (例えば、回転とか振動) が大きな影響を与えていることを示している。事実、広口ガラス瓶を使用して溶融トリオキサンの挙動がよく観察できる条件で実験を行なってみると、回転数が 25, 50 rpm の場合、バッグ中の溶融トリオキサンは静かに攪拌しており、徐々に冷却 ($1.25^{\circ}\text{C}/\text{hr}$) していくと溶融体は不透明になり、回転を止めて調べてみると細かい粒子が全体の約 $1/4$ 程度生成していた。100 rpm の場合、溶融体はかなり乱れた状態になっており、徐々に冷却 ($125^{\circ}\text{C}/\text{hr}$) していくと不透明になり、回転を止めて調べてみると粒径が $1\sim 2\text{mm}$ 程度の粒子が多量に生成していた。

以上の結果から、回転数を 100 rpm と定め、冷却速度が生成粒子の粒径に与える影響を調べた。冷却速度は $1.25^{\circ}\text{C}/\text{hr}$, $2.5^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の二つの条件を選び、トリオキサン充填率を 50% として造粒実験を行なったところ図 1.4 に示すような結果を得た。冷却速度が $1.25^{\circ}\text{C}/\text{hr}\sim 2.5^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 範囲では生成粒子の粒径にはほとんど影響を与えず、冷却速度が速い方がわずかに粒度分布が広がっている。すなわち、大きな粒子の割合がわずかながら増加している。

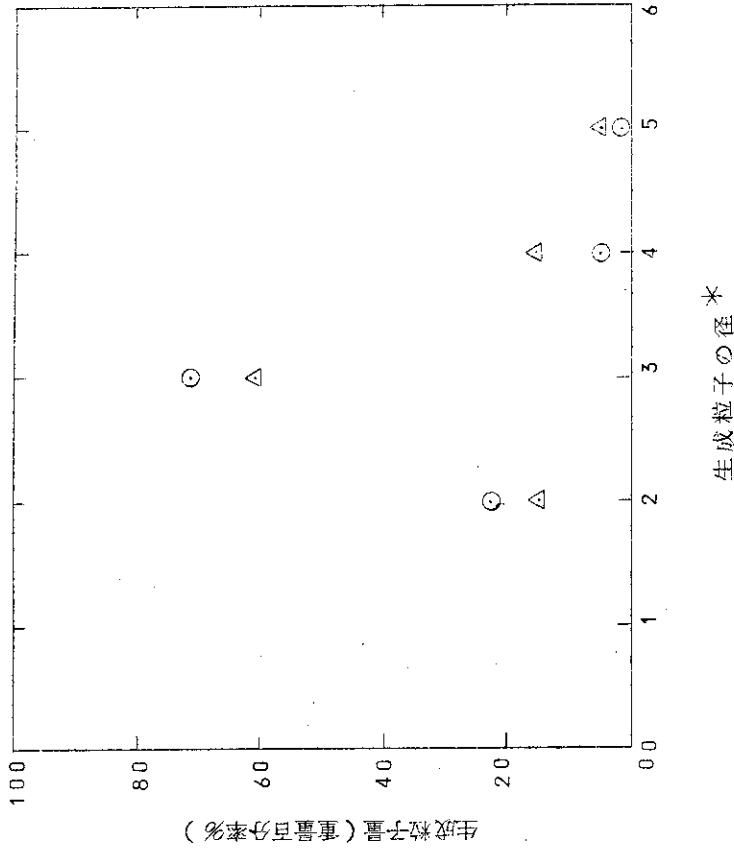
造粒トリオキサンの粒度分布に対する充填率の影響については表 1.1 と図 1.5 に示してある。表 1.1 には充填率を 30~70% の範囲で変化させた実験結果が示してあり、この充填率範囲では粒径が $1\sim 5\text{mm}$ 程度の粒子が生成され、充填率が高くなるに従って大粒子の割合が増加している。特に、充填率が 70% のところでは 3.36mm 以上の粒子が 22.2% も生成され、それ以下では多くても 4.8% 程度であった。分かり易くするため、図 1.5 に充填率に対して生成粒子量 (粒径 2mm 以上) を図示したが、充填率が高くなるに従って大粒子の割合がわずかながら増加していることがわかる。充填率が 80% 以上になるとポリエチレン袋に負担がかかりシ-



造粒操作条件

冷却速度：1.25°C/hr
 造粒時間：4時間
 充填率：50%
 使用容器：ポリエチレン袋（厚さ0.06mm, 2枚）

図 1.3 生成粒子量に対する回転速度の影響



造粒操作条件

造粒用ドラムの回転数：100rpm
 造粒時間：4時間 充填率：50%
 使用容器：ポリエチレン袋（厚さ0.06mm, 2枚）
 ◎：冷却速度 2.5°C/hr
 ▲：冷却速度 1.25°C/hr

*生成粒子の径

- 1：1.00mm以下
- 2：1.00～1.68mm
- 3：1.68～3.36mm
- 4：3.36～4.00mm
- 5：4.00mm以上

図 1.4 粒度分布に対する冷却速度の影響

表 1.1 造粒トリオキサンの粒度分布 (ポリエチレン袋)*

実験番号	1	2	3	4	5
充填率 (%)	30	40	50	60	70
仕込量 (g)	60	80	100	120	140
粒度 (mm) \ 粒度分布 (%)					
4.00 mm 以上	0	0	1.6	0	2.2
3.36 ~ 4.00	0	0	4.8	1.8	22.2
2.00 ~ 3.36	65.5	60.5	61.3	72.0	49.0
1.68 ~ 2.00	11.3	10.5	9.7	5.2	11.0
1.00 ~ 1.68	24.2	29.0	22.6	21.0	15.6
1.00 mm 以下	0	0	0	0	0
写真番号	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5

*造粒操作条件

造粒用ドラム回転数：100rpm

造粒時間：4時間

冷却速度：2.5°C/hr

使用容器：ポリエチレン袋 (厚さ0.06mm, 2枚)

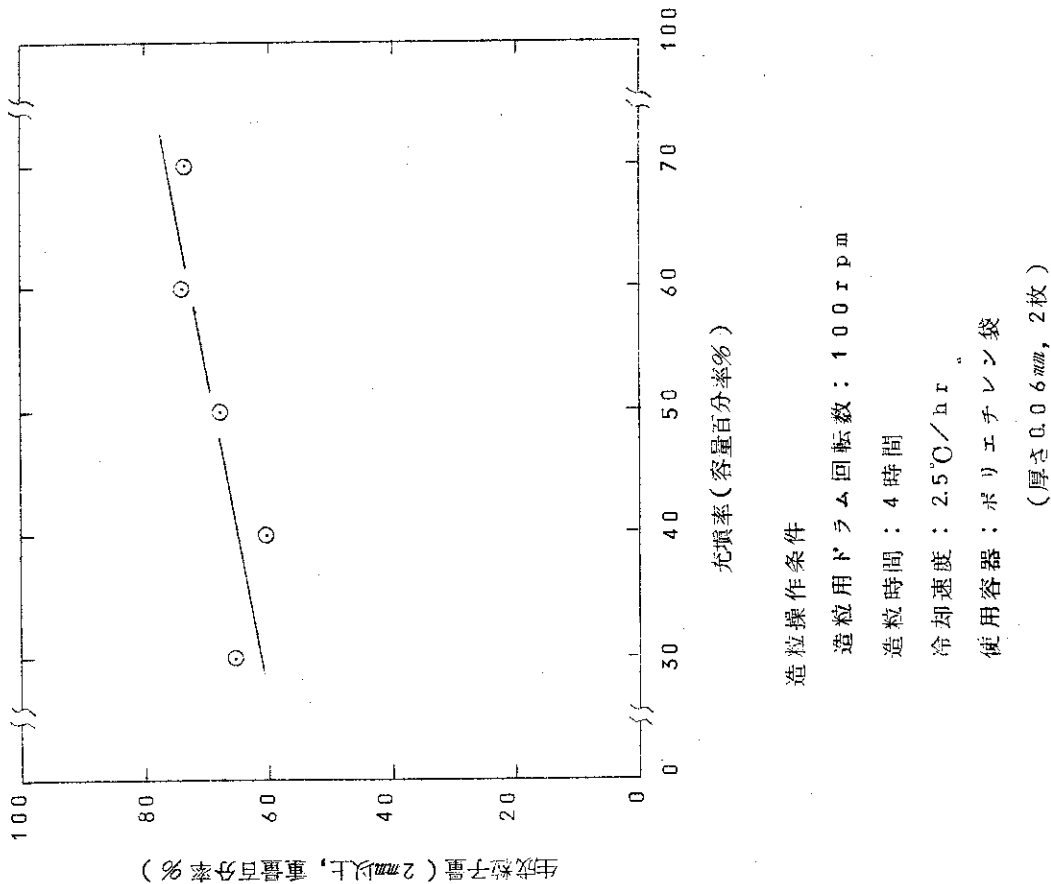


図 1.5 生成粒子量に対する充填率の影響

ルした部分が破れて造粒は不可能となる。トリオキサンを大量に処理する場合はポリエチレン袋が薄いため破れてしまう欠点がある。そこで、この欠点を補うためにポリエチレン袋に 1×10^6 rpm程度の電子線を照射すと袋は丈夫になり、この欠点はかなり改善される。

表1.1からポリエチレン袋を使用して熔融状態からトリオキサンを造粒すると $1 \sim 5$ mm粒子が生成されることが明らかになった。表1.1の条件で造粒したトリオキサン粒子の重合後の写真を充填率の低い順序にA-1~A-5に示した。粒形は重合前とほとんど変わっていない。A-1の写真は充填率30%、A-2は40%、A-3は50%、A-4は60%、A-5は70%であり、充填率が低い場合は針状粒子が主に生成され充填率が高くなるに従って次第に細長い粒子から太長い粒子になる。粒子の大きさは写真の下側の直定規により判別できる。

1.3.2 ポリプロピレン袋での実験結果

厚さ 0.1 mmのポリプロピレン袋(200×100 mm)を使用して、トリオキサンを熔融状態から造粒した実験結果が表1.2に示してある。表1.2からわかるように、充填率が40~70%の範囲では粒径が $1 \sim 4$ mm程度の粒子が生成され、充填率が高くなるに従って大粒子の割合が増加している。例えば、充填率が40%の場合、生成粒子の大部分は粒径が $1 \sim 2$ mm、50~60%の場合は $1 \sim 3.4$ mm、70%の場合は $2 \sim 4$ mmとなっている。粒径はポリエチレン袋の場合に比べ全般に小さく、丸みをもっている。これらの粒子の粒形とポリエチレン袋で造粒して得られた粒子の粒形とを比較するために、表1.2の条件で造粒したトリオキサン粒子の重合後の写真を充填率の低い順序にC-1~C-4に示した。粒形は重合前とほとんど変わっていない。

表1.2 造粒トリオキサンの粒度分布(ポリプロピレン袋)*

実験番号	1	2	3	4
充填率 (%)	40	50	60	70
仕込量 (g)	80	100	120	140
粒径 (mm) \diagdown 粒度分布 (%)				
4.00 mm 以上	0	0	0	0
3.36 ~ 4.00	0	3.9	2.0	20.0
2.00 ~ 3.36	6.3	60.8	60.8	75.0
1.68 ~ 2.00	36.0	13.7	11.8	2.5
1.00 ~ 1.68	57.7	21.6	25.5	2.5
1.00 mm 以下	0	0	0	0
写真番号	C-1	C-2	C-3	C-4

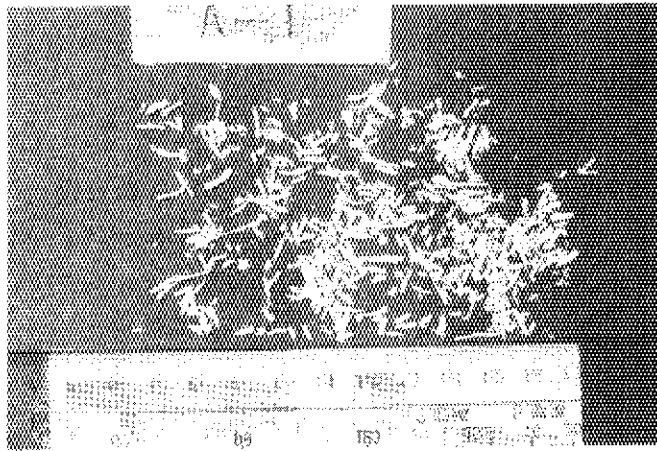
*造粒操作条件

造粒用ドラム回転数: 1.00 rpm

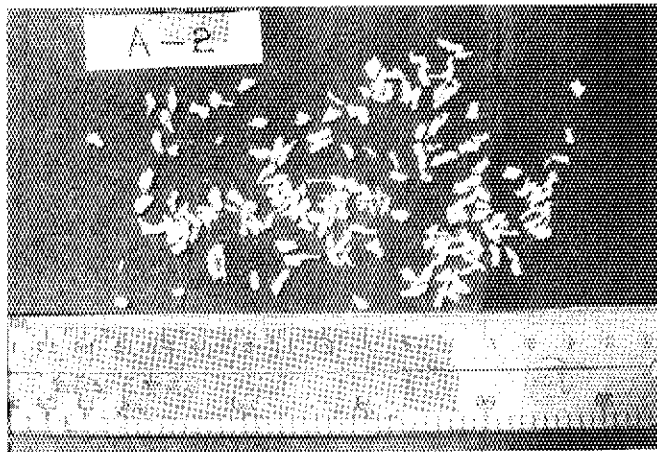
造粒時間: 4時間

冷却速度: 2.5 °C/hr

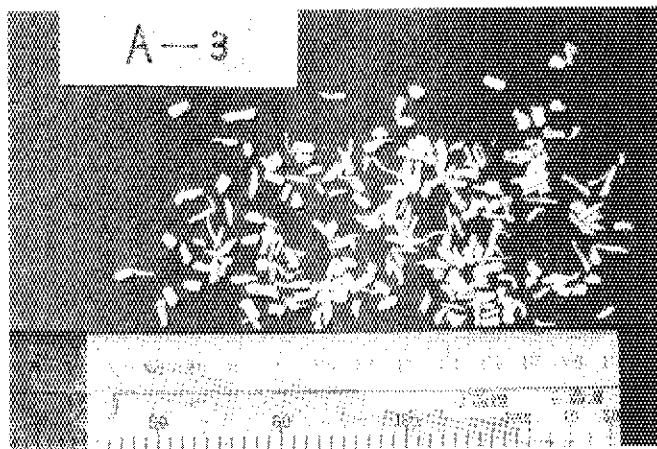
使用容器: ポリプロピレン袋(厚さ 0.06 mm, 2枚)



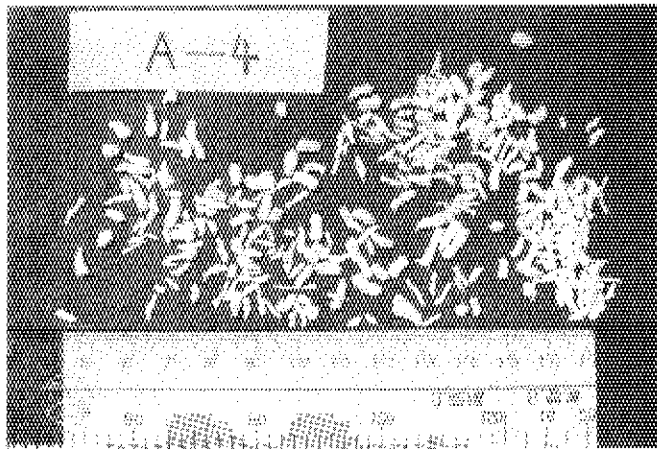
A-1 : 充填率 30%



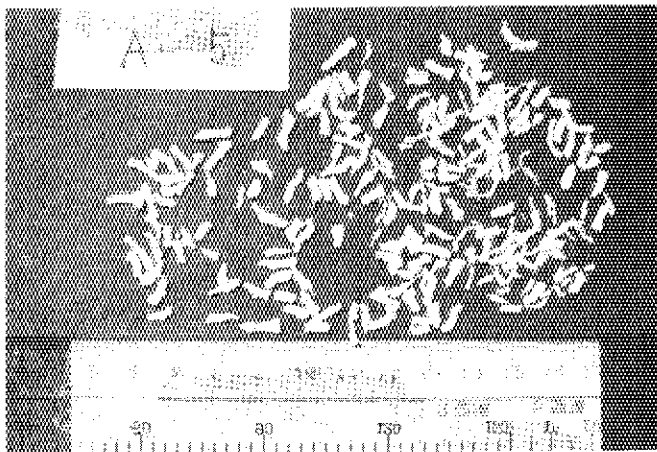
A-2 : 充填率 40%



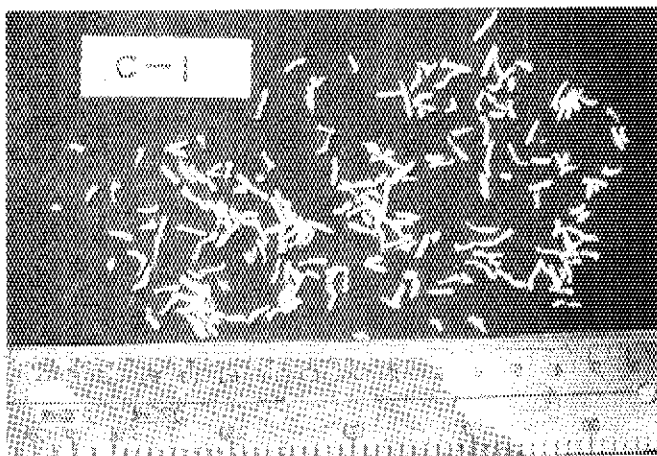
A-3 : 充填率 50%



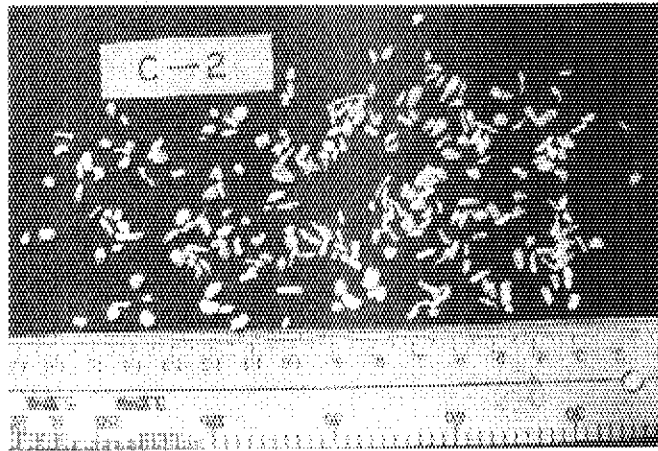
A - 4 : 充 填 率 6 0 %



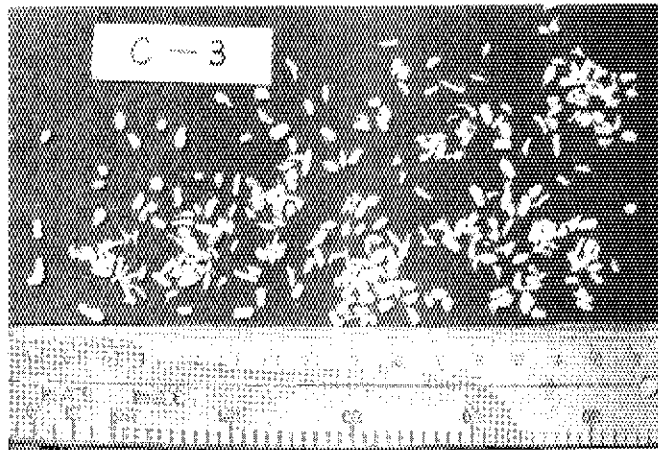
A - 5 : 充 填 率 7 0 %



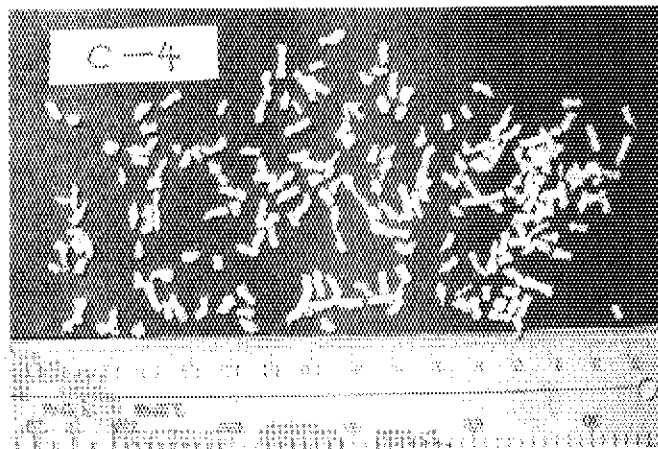
C - 1 : 充 填 率 4 0 %



C - 2 : 充 填 率 5 0 %



C - 3 : 充 填 率 6 0 %



C - 4 : 充 填 率 7 0 %

C-1の写真は充填率40%, C-2は50%, C-3は60%, C-4は70%であり, 充填率が低い場合は細長い粒子が主に生成され充填率が高くなるに従って次第に丸みをもった粒子になってくる。このようにポリエチレン袋とポリプロピレン袋で生成粒子の形および分布が異なるのは袋の弾力性, 変形しやすさ, 軟かさなどに起因するものであろう。なお, ポリプロピレン袋は充填率が高くなっても破れない。

1.3.3 ポリエチレン瓶での実験結果

1.3.1で述べたように, ポリエチレン袋での実験では袋が薄いこともあって充填率が高くなると破れたりして, 造粒操作上問題である。そこで, 厚さ約1mmのポリエチレン瓶(250ml)中に掻上板(巾5mm, 厚さ約1mm)を対角線に4枚取付け, 充填率, 冷却速度および回転数を変化させて造粒を行なった。その結果は表1.3に示した。大部分はポリエチレン瓶の壁に付着してしまい, 条件によっては粒径が5mm程度の粒子が約50%生成した。このように弾力性がなく, 変形しにくい容器中での造粒は非常にむづかしい。

表1.3 ポリエチレン瓶による造粒実験結果

実験番号	ドラム回転数 (rpm)	充填率 (%)	冷却速度 (°C/hr)	造粒時間 (hr)	実験結果
1 a)	300	88	2.0	60°Cで10時間造粒	5mm程度の粒子約50%生成
2 a)	140	88	2.0	60°Cで10時間造粒	容器の壁に付着, 粒子はできない
3 b)	300	88	1.0	62°Cで8時間造粒	" "
4 a)	300	40	2.0	60°Cで10時間造粒	1mm以下の粒子10~20%生成

a) : 64°Cから60°Cまで冷却速度2.0°C/hrで冷却する。ついで60°Cで10時間造粒する。

b) : 64°Cから62°Cまで冷却速度1.0°C/hrで冷却する。ついで62°Cで8時間造粒する。

表1.4 ゴム袋による造粒実験結果

実験番号	ドラム回転数 (rpm)	充填率 (%)	冷却速度 (°C/hr)	造粒時間 (hr)	実験結果
1	100	20	2.5	4	3mm以上の粒子90%生成
2	50	20	2.5	4	"
3	30	20	2.5	4	"
4	50	40	2.5	4	"
5	30	20	5.0	2	"
6	50	20	10.0	1	3mm以上の粒子60~70%生成 残りは溶融体

1.3.4 ゴム袋(氷のう)での実験結果

1.3.1~1.3.3の実験結果から、熔融状態からのトリオキサン造粒用容器は弾力性があり、変形しやすい、軟かい材質のものが適していることが予想される。このような特質を備えた容器としてゴム袋を採用した。すなわち、容積約1ℓのゴム袋にトリオキサンを充填率20~40%の範囲でとり、1.2.2の造粒操作法に従って熔融状態からトリオキサンの造粒を行なうと、表1.4に示すような実験結果が得られた。表1.4からわかるように、ゴム袋による造粒の場合、ドラム回転数が30~100rpmの範囲では生成粒子量にほとんど影響を与えず粒径3mm以上の粒子は90%以上も生成する(実験1~3)。これはポリエチレン袋での実験結果と非常に異なる点である。充填率の影響も20~40%の範囲ではほとんど見うけられない(実験2, 4)。冷却速度は2.5~5.0°C/hrの範囲ではほとんど影響を与えないが、10°C/hrと非常に速くなると30~40%は熔融部分であり、粒径3mm以上の粒子は60~70%程度生成していた(実験5)。実験5は50°Cで造粒操作を終了しており、トリオキサンの融点(62°C)よりはるかに低い温度にもかかわらず約1/3程度の熔融部分が存在しているのは、観測温度が造粒用回転ドラム内部の温度であるために冷却速度が速すぎる場合、熔融体の冷却速度が追いついていけなくなるので、このような現象が起るものと思われる。このようにゴム袋による実験結果では粒径が3~5mm程度の粒子が90%以上も生成され、これまでに使用した容器のなかではゴム袋が造粒に一番適しているように思われる。

熔融トリオキサンから希望する粒子を得るためには、さらに詳細な知見を得る必要がある。そこで、上記実験結果から造粒操作条件としてドラム回転数50rpm, 冷却速度2.5°C/hr, 充填率40%を選び、ゴム袋を使用して造粒実験を行なった。本造粒操作における造粒用恒温槽内部の温度変化は図1.6に示してあり、図中の数字は60°Cに達してからの造粒時間を示す。すなわち、この時点で造粒操作を終了し試料をとりだし生成粒子量および粒度分布を測定した。その結果は表1.5に示してある。表1.5の生成粒子量と造粒時間との関係については図1.7に図示した。生成粒子量は初期には造粒時間と共に直線的に増加し、造粒時間が約3.5時間から飽和状態になる。飽和状態に達してから以降は残りの熔融トリオキサンは次第に固化して壁面へ付着する。表1.5の各造粒時間における生成粒子の粒度分布については図1.8に図示した。図1.8からわかるように、造粒時間が短い場合は粒径の小さいところに分布のピークがあり、造粒時間が長くなるに従ってそのピークは粒径の大きな方向に移動している。一方、造粒時間が2.5時間位から粒径の大きな粒子が増加すると同時に小さな粒子も次第に増加してくる。このことからトリオキサンの造粒は、溶液からの再結晶と同じく、熔融状態から冷却していく過程で結晶核が生じ、これが生長するものと考えられる。しかし、袋でなければ造粒されず、全部が一体となって壁に固着することから、容器の表面の性質、攪拌による準安定領域の変化など複雑な影響がこの造粒過程では現われるものと思われる。また、造粒時間が長くなると小粒子が再び出現することは結晶核が新たに生成したことを示す。この生成の原因を明らかにするためにはこの系の準安定領域の測定など基礎的なデータが必要であるが、そこまで追求することは今回は行なわなかった。また、トリオキサン中の不純物が造粒が進むに従って液側に濃縮され、結晶の生長に影響をおよぼす可能性についても考えたが、本実験に使用したトリオキサンの不純物(表2.1参照)は比較的少ないので、不純物の影響については無視しうるものと

思われる。

なお、表 1.5 の条件で造粒したトリオキサン粒子の写真を造粒時間の短い順序に D-1 ~ D-6 に示した。D-1 の写真は造粒時間 1.5 時間、D-2 は 2.0 時間、D-3 は 2.5 時間、D-4 は 3.0 時間、D-5 は 3.5 時間、D-6 は 4.0 時間であり、造粒時間が長くなるに従って粒子は次第に大きく丸くなる。粒形および粒度はポリエチレン袋またはポリプロピレン袋で造粒した粒子に比べ非常によくそろっている。

表 1.5 ゴム袋 (氷のう) による造粒実験結果*

実験番号	1	2	3	4	5	6
造粒時間 (hr)	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
粒度分布 (%) 粒径 (mm)						
4.00 mm 以上	0	14.5	1.0	10.6	4.5	32.6
3.36 ~ 4.00	0	10.3	2.7	70.4	52.6	33.4
2.83 ~ 3.36	2.1	7.8	22.2	0.3	14.2	5.5
2.00 ~ 2.83	15.3	54.4	57.7	1.8	0.3	
1.68 ~ 2.00	24.3	7.8	5.8	2.5	1.1	5.8
1.19 ~ 1.68	57.6	5.2	7.5	8.7	14.2	15.6
0.71 ~ 1.19	0.7	0	2.8	4.7	10.6	5.5
0.71 mm 以下	0	0	0.3	1.0	2.5	1.6
生成粒子量 (%)	36.0	48.3	73.2	80.3	89.5	91.3
写真番号	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6

*造粒操作条件

造粒用ドラム回転数：50 rpm

冷却速度：2.5 °C/hr

充填率：40%

使用容器：ゴム袋

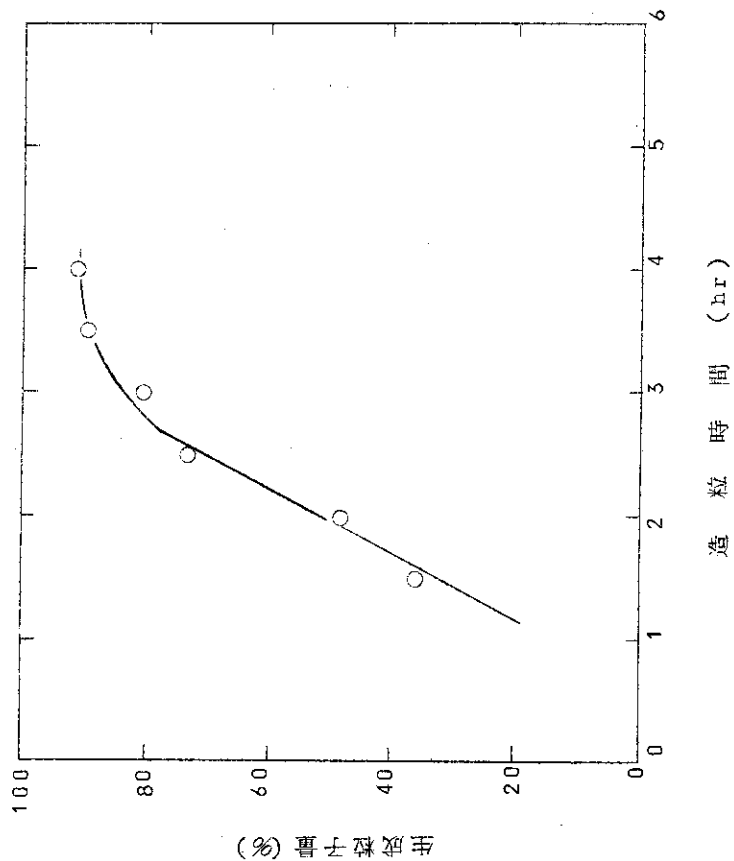


図 1.7 造粒時間と生成粒子量との関係 (造粒操作条件は表 1.4 を参照)

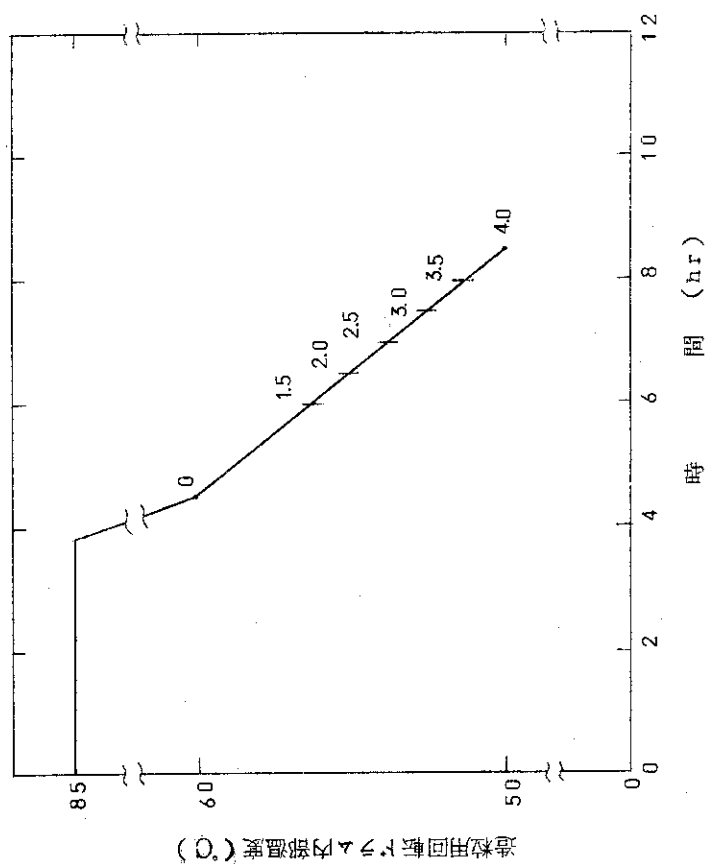


図 1.6 造粒操作時における恒温槽内の温度変化図 (表 1.4 の造粒操作)

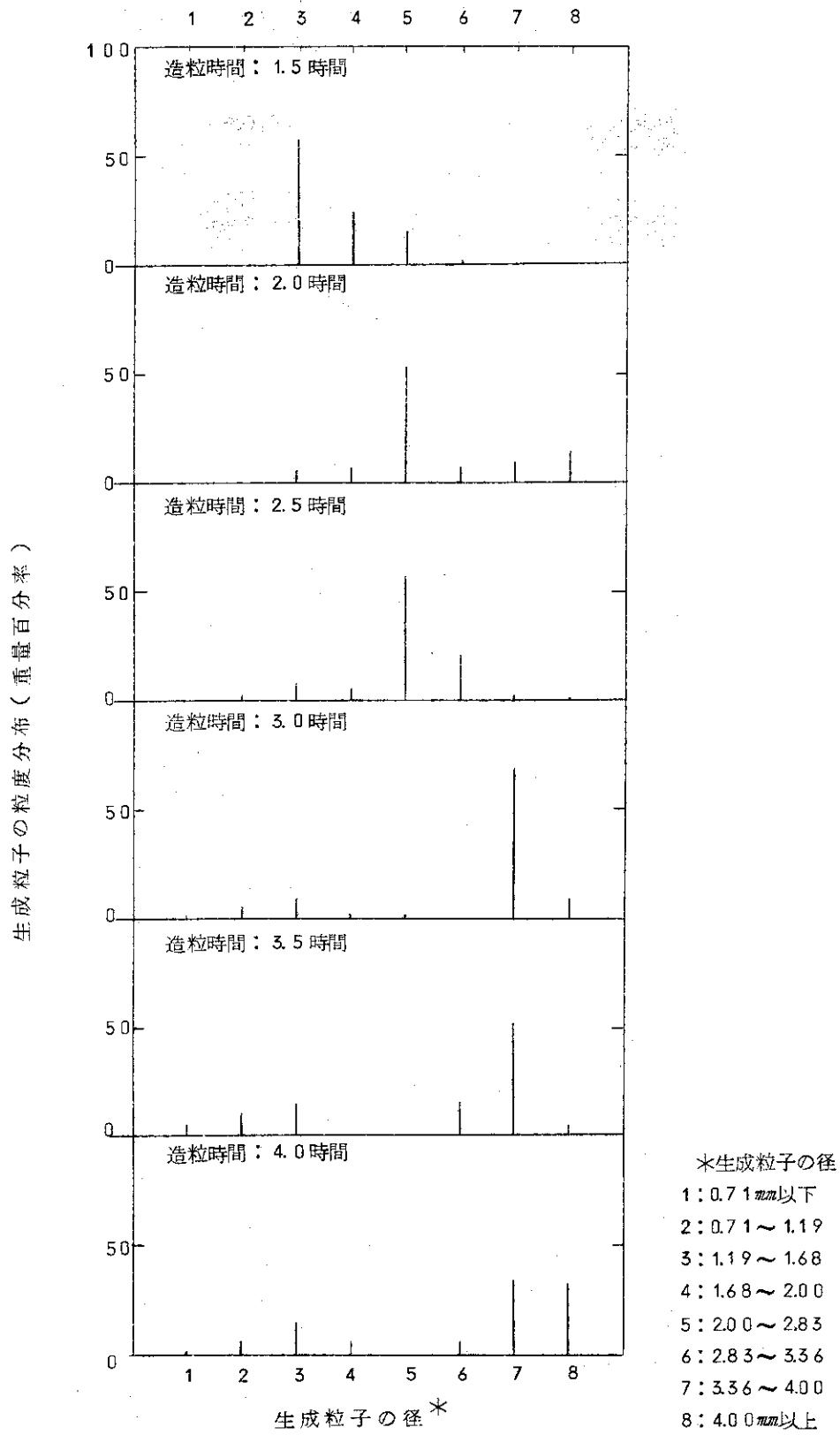
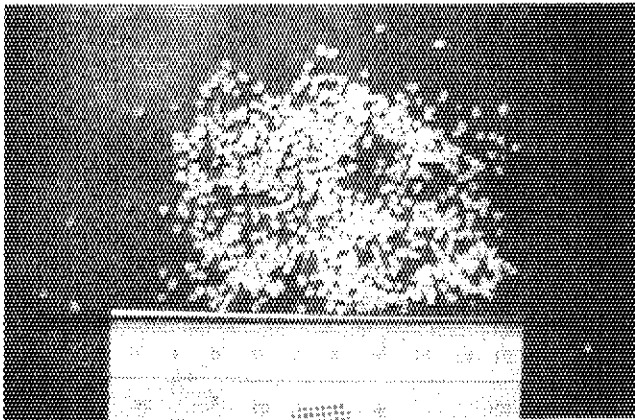


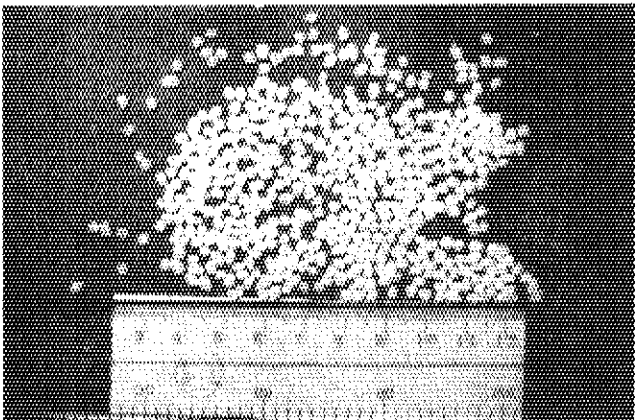
図 1.8 造粒トリオキサンの粒度分布（造粒操作条件は表 1.4 を参照）



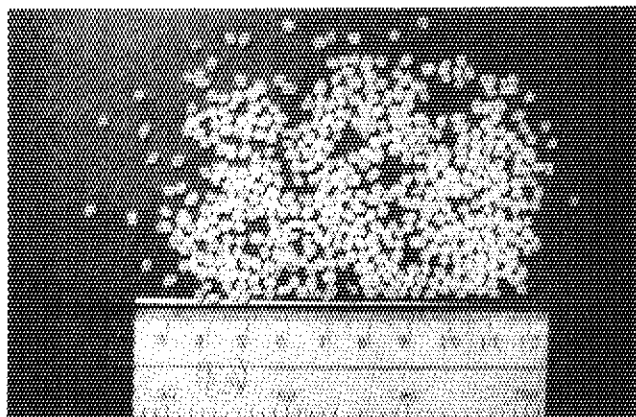
D - 1 : 造粒時間 1.5 時間



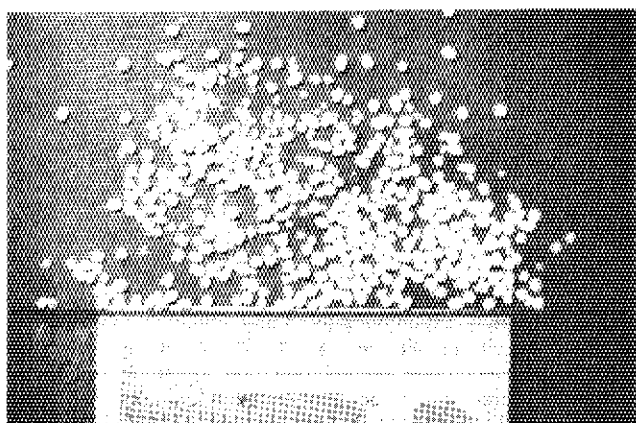
D - 2 : 造粒時間 2.0 時間



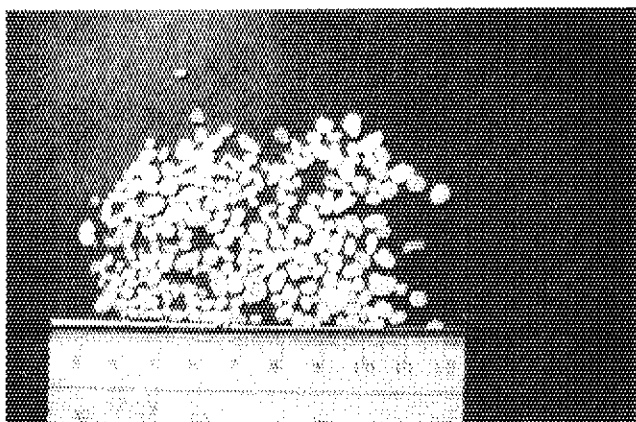
D - 3 : 造粒時間 2.5 時間



D - 4 : 造粒時間 : 3. 0 時間



D - 5 : 造粒時間 3. 5 時間



D - 6 : 造粒時間 4. 0 時間

1.3.5 シリコンゴム内張りステンレス製容器での実験結果

トリオキサンを熔融状態から大規模に造粒する場合、回転バッグを用いる方法では生産能率が低下するのは避けられない。そこで、弾力性のあるシリコンゴムを厚さ3mmに内張した円筒形ステンレス製容器（掻上板なし、容積約500ml、110mmφ×75mm）で充填率、回転数、冷却速度を三水準ずつとって造粒実験を行なった。その結果は表1.6に示してある。この結果から回転バッグを用いる方法でなくても壁に弾力性のある材質のものを選べば造粒できることが明らかとなった。この方法は連続的に造粒する場合に有利である。特に、充填率は生成粒子量に対しいちじるしい影響を与えるようである。表1.6の例では充填率が40%から60%、80%になると急激に生成粒子量が減少している。なお、表1.7にはステンレス製容器（掻上板付）、表1.8には三フッ化樹脂ライニング加工ステンレス製容器についての実験結果を示してあるが、いずれの場合も粒子は得られなかった。テフロンライニング加工した場合も同様であった。

表 1.6 シリコンゴム内張りステンレス製容器による造粒実験結果

実験番号	充填率(%)	冷却速度(C/hr)	回転数 (rpm)	生成粒子量(%)
1	40	1.25	50	36.5
2	60	1.25	80	7.3
3	80	1.25	100	6.8
4	40	2.5	80	47.0
5	60	2.5	100	9.0
6	80	2.5	50	7.2
7	40	5.0	100	19.0
8	60	5.0	50	7.0
9	80	5.0	80	8.5

表 1.7 ステンレス製容器による造粒実験結果

実験番号	ドラム回転数 (rpm)	充填率 (%)	冷却速度 (C/hr)	造粒時間 (hr)	実験結果
1 a)	100	38	2	10	容器の壁に付着，粒子はできない。
2 b)	100	38	0	57°Cで5時間造粒	" "
3 b)	100	63	0	58°Cで6時間造粒	" "
4 b)	50	38	0	60°Cで10時間造粒	" "
5 b)	60	38	0	50°Cで3時間造粒	" "
6 b)	60	38	0	58°Cで3時間造粒	" "

- a) : 恒温槽温度を60°Cから冷却速度2°C/hrで冷却し造粒する。
- b) : 恒温槽温度を所定の温度に保って一定時間造粒する。(冷却はしない)

表 1.8 三フッ化樹脂ライニング加工ステンレス製容器による造粒実験結果

実験 番号	ドラム回転 数 (rpm)	充填率 (%)	冷却速度 (°C/hr)	造粒時間 (hr)	実 験 結 果
1 a)	100	63	2.5	8	容器の壁に付着, 粒子はできない
2 a)	100	63	0.6	10	" "
3 b)	60	38	0	58°Cで 3時間造粒	" "
4 b)	60	38	0	50°Cで 3時間造粒	" "
5 b)	100	38	0	58°Cで 3時間造粒	" "
6 b)	100	38	0	50°Cで 3時間造粒	" "

a) : 恒温槽温度を60°Cから冷却速度2°C/hrで冷却し造粒する。

b) : 恒温槽温度を所定の温度に保って一定時間造粒する。(冷却はしない)

1.4 むすび

- 1) ポリエチレン袋を使用してトリオキサンを熔融状態から造粒すると粒径が1~5mmの粒子が生成されるが、充填率が高くなると破れてしまう。これは袋を電子線照射することによってかなり改善される。ポリプロピレン袋はポリエチレン袋に比べ生成粒子は一般的に小さく、丸みをもっている。
- 2) ゴム袋による造粒では粒径が3mm以上の粒子が90%も生成される。造粒時間が長くなるに従って大粒子の割合が増加し、同時に小粒子も増加する。粒形および粒度はポリエチレン袋またはポリプロピレン袋で造粒した粒子に比べ非常によく揃っている。回転バグのなかではゴム袋が造粒用容器として一番適している。
- 3) 大規模に造粒する場合はシリコンゴムなどのように弾力性があり、柔らかい材質で内張りした回転ドラムを使用するのが有利である。この方法は連続的に造粒する場合にも有利である。堅い壁の容器(ステンレス、テフロンなど)では粒子は全く生成されなかった。熔融状態からのトリオキサンの造粒には弾力性があり、変形しやすい、柔らかい材質の容器が適している。

参 考 文 献

- 1) USP 3,263,006(1966)
- 2) GP 1,191,341(1965)

2 熔融状態からの造粒によるトリオキサンの精製

2.1 はじめに

トリオキサンの放射線固相重合では微量の不純物が重合性に大きな影響をおよぼし、特に水分は重合速度と重合度をいちじるしく低下させるために特に注意して除去する必要がある。また、メタノール、ギ酸などもカチオン重合禁止剤として作用する。これらの不純物はトリオキサンの製造工程で入ってくる可能性があるのでモノマーの精製は十分注意して行なう必要がある。さらにトリオキサンの放射線固相重合においてはモノマーはすべて固体結晶で取扱われるため、結晶を取扱いやすい適当な粒子に調整することが必要である。

このように、トリオキサンの放射線固相重合においては精製と造粒が必要である。精製法としては常識的には再結晶、蒸留あるいは昇華が挙げられるであろう。しかし、前章の造粒実験において、もし、熔融トリオキサンからの結晶折出、生長の過程において不純物除去の効果があれば、この方法は造粒および精製の二つの目的を同時にかなえる方法として期待される。

そこで、この章では熔融トリオキサンからの造粒物の重合性を調べることによって精製効果に関する検討を行なった。

2.2 実験方法

2.2.1 分析方法

1) トリオキサン中の水分の定量¹⁾

トリオキサン中の水分の定量はカールフィッシャー法で行なった。すなわち、トリオキサン 1 g をカールフィッシャー用溶媒 10 ml に溶かし、攪拌しながらカールフィッシャー試薬を滴下し、終点を電気伝導法によって検出し、滴下量から水分量を決定した。

2) 粘度測定法^{1), 2)}

2% α -ピネンを含む p-クロルフエノールにポリオキメチレンを溶解し、60°C でウベローデ型粘度計を用いて極限粘度 $[\eta]$ を求めた。

3) 重合収率測定法

トリオキサン 2 g を重合後、アンブルから取出しアセトン洗浄を 3 回行ない未反応物を完全に除去し、1 昼夜真空乾燥後、ポリマーを秤量し a g だとすると $\frac{a \times 100}{2}$ % を重合収率とした。

2.2.2 トリオキサンの乾燥方法

乾燥剤 (シリカゲルまたはモレキュラシーブス 5 A) によるトリオキサン中の水分除去効果を調べるため、粉碎したトリオキサン (0.5 mm ~ 3.5 mm) を乾燥剤の存在下で 1 日 ~ 13 日間デシケーター中で乾燥した。乾燥はつぎのような方法で行なった。

- 1) 粉碎したトリオキサンを濾紙の上に 5 mm ~ 10 mm の厚さにらし、シリカゲルの上のせ乾燥
- 2) 1) を真空に保ち乾燥

3) シリカゲルまたはモレキュラーシーブス 5 A を沓紙袋につめ、トリオキサン結晶の間に
入れ乾燥

但し、乾燥剤の量はトリオキサンの量に比べ充分多くした。

2.2.3 トリオキサンの造粒精製方法

粉碎したトリオキサン 400 g を約 1 l のゴム袋 (氷のう) に取り、85°C に設定した恒温槽中で溶融した。溶融後、60°C に設定した回転式造粒器 (図 1.1 を参照) に入れ、25°C/hr の冷却速度で 4 時間造粒を行なった。いくつかの実験は造粒トリオキサンを 1 mm 以上の粒子と以下の粒子に分け、1 mm 以上の粒子について再度造粒を行なった。また、粒子の生長段階 (造粒時間: 2 時間) で取り出し、粒子部分と溶融部分に分け、大きな粒子のみを得る実験も行なった。

2.2.4 照射および重合方法

2.2.2 および 2.2.3 の方法で処理したトリオキサンの重合性に対する水分除去効果の有無を確かめるため、つぎのような方法で照射および重合を行なった。すなわち、乾燥トリオキサンまたは造粒トリオキサン約 200 g をアルミ板の上に 5 mm 以下の厚さにならし、コンペアーのセコッククロフト・フルトン型電子加速器で電子線照射した。照射条件は加速電圧 2 MeV、電流 1 mA、コンペアースピード 2.35 m/min、照射線量は 1×10^6 rad で行なった。照射後トリオキサン 2 g をアンプル (10 mm ϕ \times 100 mm) により溶封した。この際、空気中からの水分の影響を防ぐためにアンプルの口にシリカゲルを取りつけ溶封した。この試料を恒温水槽で 55°C、10 分 ~ 300 分間重合後、アンプルから取出しアセトン洗浄を 3 回行ない 1 昼夜真空乾燥し、2.2.1 の方法に従って重合収率および極限粘度 (η) を求めた。

2.3 結果と考察

2.1 に述べたように、トリオキサンの放射線固相重合では微量の不純物が重合性に大きな影響をおよぼす。従って、使用するトリオキサンは常に高純度であることが要求される。例えば、セラニーズ社製 1969 年入手トリオキサン (以下 A-トリオキサンと表示する) および 1967 年入手トリオキサン (以下 B-トリオキサンと表示する) の品質測定結果について表 2.1 に示したが、これによると A-トリオキサンは B-トリオキサンに比べ、水分、酸 (ギ酸)、ホルムアルデヒドなどを多量に含んでおり、重合収率ならびにポリマーの極限粘度 (η) をいちじるしく低下させている。

坂本らの報告³⁾によると、特に水分、ギ酸の効果が大きく、水分は約 300 ppm、ギ酸は約 700 ppm 以上含まれると重合収率およびポリマーの極限粘度をいちじるしく低下させ、ホルムアルデヒドは約 200 ppm、メタノールは約 1000 ppm までほとんど影響を与えない。従って、A-トリオキサン中に含まれている程度の酸、ホルムアルデヒドの量では重合性にほとんど影響をなさそうであり、このような重合収率および極限粘度の低下は主に水に起因するものと考えられる。

以上の結果から、特に影響が大きいと考えられる水に注目して、トリオキサンからの水分除去効果について考察し、同時に A-トリオキサンを B-トリオキサンの品質まで高めることを検討する。

表 2.1 トリオキサンの純度および重合性^{a)}

試料	A-トリオキサン (1969年入手)		B-トリオキサン(1967年入手)	
	不純物 (ppm)		不純物	不純物量(ppm)
	中心部	周辺部 ^{b)}		
水	1010	324	水	290(385) ^{c)}
酸 (ギ酸)	59.2	15.3	酸 (ギ酸)	123
ホルムアルデヒド	84	19	ホルムアルデヒド	12.0
重合収率	27.3%	57.2%	重合収率	64%(59) ^{c)}
極限粘度 [η]	1.2	2.0	極限粘度 [η]	3.2(2.8) ^{c)}

a) : 試料は Co^{60} - γ 線 で 1 時間, 1×10^6 R 照射した。照射後恒温水槽で空気存在下, $55^\circ C$, 5 時間アンプル重合を行ない, 重合性を調べた。

b) : トリオキサン容器の中心部, 周辺部に存在する試料を意味する。

c) : カッコ内の数値は湿度が高い時期 (8 月) に重合を行なった時の値である。

2.3.1 乾燥剤によるトリオキサンからの水分除去効果

乾燥剤による A-トリオキサンからの水分除去効果について図 2.1 に示すような結果を得た。図中の \odot 印は B-トリオキサン, \times 印は A-トリオキサン, \square 印は A-トリオキサンをシリカゲル存在下で 13 日間乾燥, \triangle 印は 1 日間乾燥, \bullet 印は B-トリオキサンを特に湿度の高い時期 (8 月) に重合した結果を示している。表 2.2 には前記モノマーについての乾燥後の水分量が示してある。図 2.1 および表 2.2 からわかるように, A-トリオキサンには入手したときから 1950 ppm 程度の水分が含まれており, シリカゲル存在下で 13 日間乾燥すると約半分に減少し, これに対応して A-トリオキサンの重合収率も入手そのままの場合 28% からシリカゲル存在下で 13 日間乾燥した場合 37% とかなり増加しているが, B-トリオキサンの重合収率 (64%) に比べるといじめるしく低く, 水分量に関してもいじめるしい差がある。乾燥剤の種類および乾燥方法を変えた実験結果についても図 2.2 に示してあるが, 図 2.1 とほとんど同じ様な結果が得られた。また, ポリマーの極限粘度については図 2.4 に示してあるように, A-トリオキサン ($[\eta]=1.6$) は B-トリオキサン ($[\eta]=3.2$) に比べ非常に低く, シリカゲル存在下で 5 日間真空乾燥しても $[\eta]=1.8$ とわずかに増加するだけである。これらの結果から, トリオキサン結晶の表面付近に吸着している水分のみが乾燥剤によって除去され, 結晶内部の水分は容易に除去されることが推論される。

2.3.2 熔融状態からの造粒によるトリオキサンからの水分除去効果

熔融状態からの造粒による A-トリオキサンからの水分除去効果について図 2.3 ~ 2.7 に示すような結果を得た。図 2.3 中の \odot 印は B-トリオキサンを熔融状態から造粒, \square 印は A-トリオキサンを熔融状態から造粒し, シリカゲル存在下で 4 日間乾燥, \triangle 印は A-トリオキサン

表 2.2 乾燥および造粒によるトリオキサン中の水分量変化

乾燥または造粒条件	水分量 (ppm)	参照図
A-トリオキサン, 入手そのまま	1760, 1980	図 2.1
〃, シリカゲル存在下で1日間乾燥	1550	図 2.4
〃, シリカゲル存在下で3日間乾燥	1250	
〃, シリカゲル存在下で13日間乾燥	950	
〃, シリカゲル存在下で5日間真空乾燥	1200	図 2.2
〃, シリカゲルと5日間混合乾燥 ^{b)}	1120	図 2.4
〃, モレキュラシーブス5Aと5日間混合乾燥 ^{b)}	1140	
〃, 1回造粒	1350	図 2.3
〃, 1回造粒後シリカゲル存在下で4日間乾燥	830	
〃, 1回造粒, 1mm以上の粒子	546, 600	図 2.6
〃, 1回造粒, 1mm以下の粒子	1296	
〃, 2回造粒, 1mm以上の粒子 ^{c)}	319	図 2.5
〃, 2回造粒, 1mm以下の粒子 ^{c)}	650	図 2.6
〃, 1回造粒, 造粒時間: 2時間 ^{d)}	324	図 2.7
B-トリオキサン, 入手そのまま	290, (385) ^{a)}	図 2.1, 2.4

a) : カッコ内の数値は湿度が高い時期(8月)に測定を行なった。

b) : この乾燥方法は 2.2.2 の 3) を参照

c) : 1回造粒後, 1mm以上の粒子を再度造粒した。

d) : この造粒方法は 2.2.3 を参照

を熔融状態から造粒した試料を重合した結果を示している。図 2.3 からわかるように、造粒トリオキサンは重合時間 300 分で重合収率 53% を示し、このように造粒法は乾燥法に比べ水分除去効果が非常に大きく、造粒法に乾燥法を併用すると一層効果がある。すなわち、造粒法の場合、重合収率曲線は S 字形を示し、乾燥法を併用すると S 字形曲線は消失し、B-トリオキサンの重合収率曲線に近い結果が得られる。ポリマーの極限粘度 $[\eta]$ についても図 2.4 に示してあるように、重合時間 300 分で $[\eta] = 2.4$ と A-トリオキサン ($[\eta] = 1.6$) に比べ非常に高くなっている。また、表 2.2 から例をとると、乾燥のみ (シリカゲル存在下で 13 日間乾燥) の場合と造粒のみの場合のトリオキサン中の水分量はそれぞれ 950 ppm, 1350 ppm と前者の方が少ないにもかかわらず、先に述べたように重合収率は乾燥トリオキサンの場合 37%, 造粒トリオキサンの場合 53%, 極限粘度は前者が 1.6, 後者が 2.4 とそれぞれいちじるしい差が見られる。これらの事実は熔融状態からの造粒によって A-トリオキサン結晶内部の水分量がいちじるしく除去されたことを示している。

これらの現象をさらに明確にするため、図 2.3 に \triangle 印で示した熔融状態から造粒した試料を 1 mm 以上と以下の粒子に分け、その重合性を比較した。その結果は図 2.5 および図 2.6 に示してあり、図中の \square 印は 1 mm 以上の粒子、 \blacksquare 印は 1 mm 以下の粒子についての実験結果である。1 mm 以上の粒子は全体の約 2/3 程度得られ、図 2.5 に \square 印で示してあるように B-トリオキサンの重合収率に近い値になっているが、1 mm 以下の粒子については重合時間 300 分で約 31% と非常に低い。極限粘度についても図 2.6 に示してあるように 1 mm 以上の粒子は $[\eta] = 2.3$, 1 mm 以下の粒子は $[\eta] = 1.6$ と非常に低くなっている。また、水分量 (表 2.2 を参照) に注目すると 1 mm 以上の粒子については 546 ppm, 1 mm 以下の粒子については 1296 ppm であり、1 mm 以上の粒子中の水分量はいちじるしく減少している。このようにトリオキサン中の水分は重合性に大きな影響を与える。

これらの事実から、熔融状態からの造粒による水分除去効果は次のように考えられる。すなわち、A-トリオキサンを熔融状態から造粒する際、初期の段階では結晶生長は非常にスムーズに進行し大きな粒子が生成するが、粒子部分が増加するに従って熔融部分に水分が次第に蓄積され、結晶生長が抑制され小さな粒子が生成されるようになる。従って、小さい粒子は多量の水分を含んでおり、重合性が低下するものと考えられる。

さらに、先に述べた 1 回造粒の際得られた 1 mm 以上の粒子 (水分量 650 ppm) を再度熔融状態から造粒し、1 mm 以上と以下の粒子について重合性を調べてみると、図 2.5 および図 2.6 の結果が得られた。これからわかるように、重合時間 300 分で 1 mm 以上の粒子は重合収率 57%, $[\eta] = 2.8$, 1 mm 以下の粒子でも重合収率 54%, $[\eta] = 2.6$ と 1 回造粒の結果に比べ非常に高く、粒子の大きさにはほとんど関係なく、粒子中の水分量が重合性に大きな影響を与えることがわかる。水分量は 1 mm 以上の粒子については 319 ppm と B-トリオキサンと同程度であり、1 mm 以下の粒子については 650 ppm であった。

一方、水分量が少ない大きな粒子 (1 mm ~ 4 mm) を得るために、熔融状態からの造粒操作を 2 時間で中止 (結晶生長がスムーズに進行している時点) して、粒子部分と熔融部分の二相になっているトリオキサンを取出しフルイですばやく分離した。この操作で大きな粒子は全体の約 2/3 程度得られ、その重合性については図 2.7 に示してある。重合収率および極限粘度と

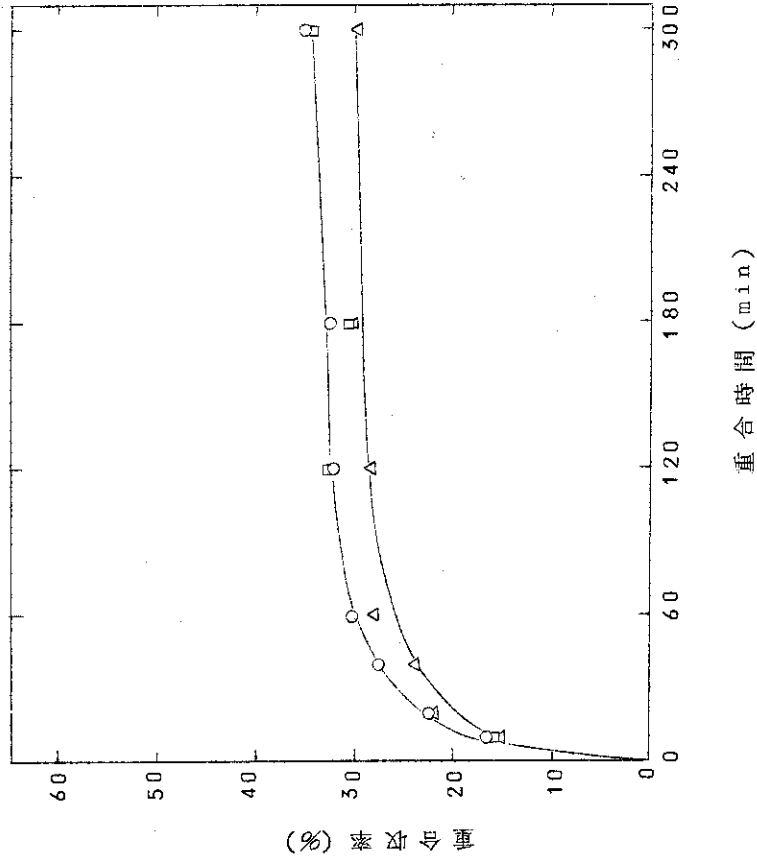
も造粒操作を4時間行なった際得られた1mm以上の粒子についての結果とほとんど同じであり、このようにして得られた粒子について水分量は324ppmであった。この方法は連続造粒操作の際に非常に有利である。

2.4 む す び

- 1) 熔融状態からの造粒法は水分の多いトリオキサンの精製法として利用できる。乾燥法を併用すると一層効果がある。
- 2) 水分の多いトリオキサンを熔融状態から造粒すると、1mm以上の粒子は全体の約2/3程度生成され、その重合収率(重合時間300分)は59.5%、 $[\eta] = 2.3$ 、水分量546ppmとなり重合性がいちじるしく向上する。この粒子(1mm以上)を再度熔融状態から造粒した場合、重合収率57%、 $[\eta] = 2.8$ 、水分量319ppmとなりB-トリオキサンの重合性にほぼ匹敵する。
- 3) 造粒操作を2時間で中止(結晶生長がスムーズに進行している時点)した実験では、1mm以上の粒子は全体の約2/3程度生成され、その重合収率(重合時間300分)は56%、 $[\eta] = 2.3$ 、水分量324ppmとなり、この方法は連続造粒操作の際に有利である。

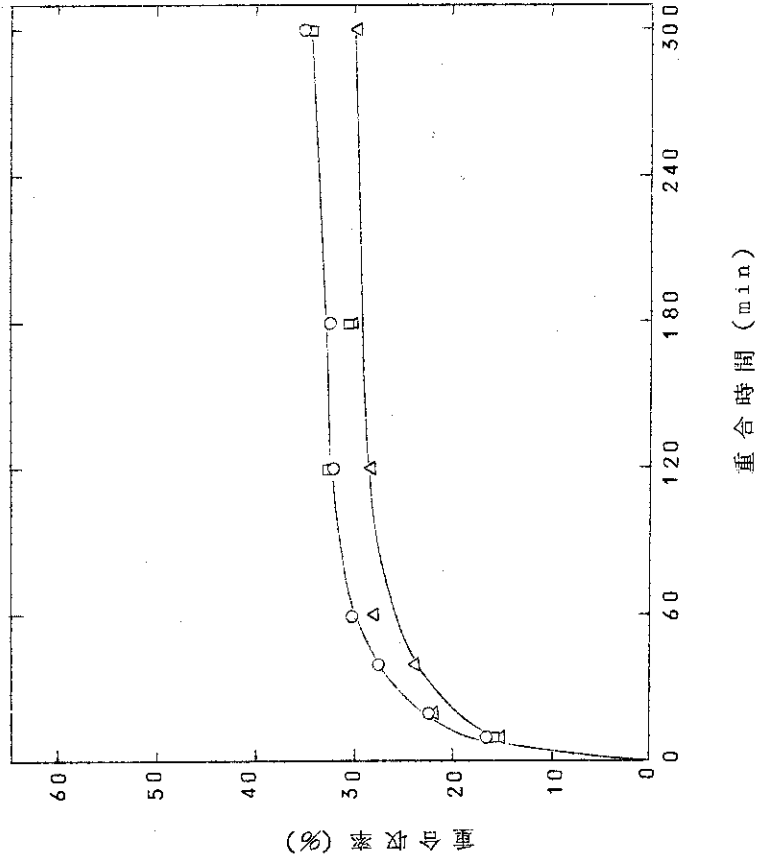
参 考 文 献

- 1) 伊藤, 中瀬, JAERI-memo3403
- 2) 垣内, 福田: 工化 66, 964(1963).
- 3) 坂本: 日本化学会19年会(1966). 東京



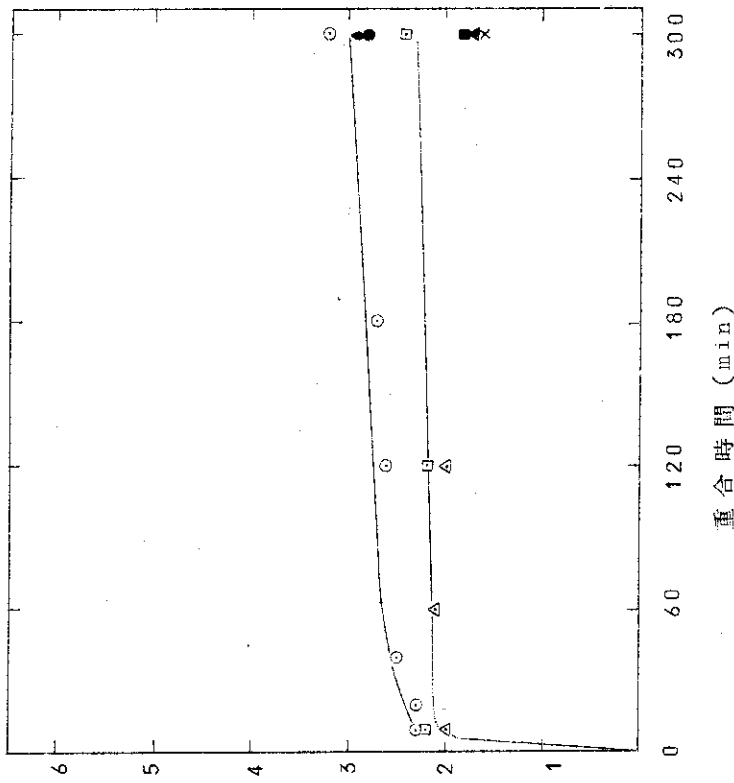
- : B-トリオキサンを入手そのまま5月に重合
- : B-トリオキサンを入手そのまま8月に重合
- X : A-トリオキサンを入手そのまま重合
- : A-トリオキサンをシリカゲル存在下で13日間乾燥後重合
- △ : A-トリオキサンをシリカゲル存在下で1日間乾燥後重合

図 2.1 乾燥トリオキサンの重合性 (重合時間と重合収率との関係)



- : A-トリオキサンをシリカゲルと5日間混合乾燥後重合
 - : A-トリオキサンをシリカゲル存在下で5日間真空乾燥後重合
 - △ : A-トリオキサンをモレキュラシーブス5Aと5日間混合乾燥後重合
- (* : この乾燥方法は 2.2.2 の 3) を参照)

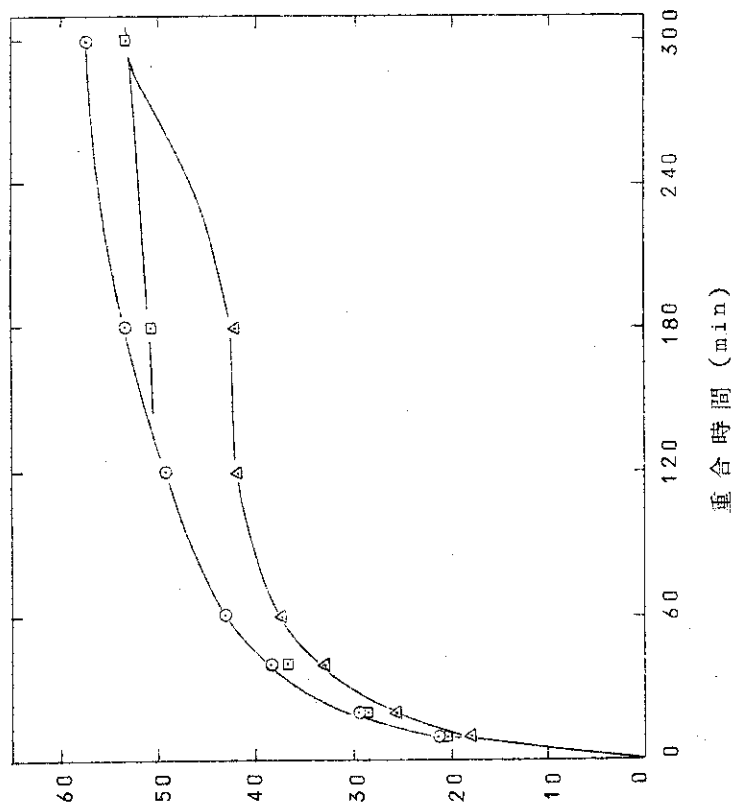
図 2.2 乾燥トリオキサンの重合性 (重合時間と重合収率との関係)



(a) 極限粘度

- : B-トリオキササンを入手そのまま5月に重合
- : B-トリオキササンを入手そのまま8月に重合
- ◆: B-トリオキササンを造粒後重合
- : A-トリオキササンを造粒, シリカゲル存在下4日間乾燥後重合
- △: A-トリオキササンを造粒後重合
- : A-トリオキササンをシリカゲル存在下で5日間真空乾燥後重合
- ▲: A-トリオキササンをモレキュラシーブス5Aと5日間混合乾燥後重合*
- ×: A-トリオキササンを入手そのまま重合
(*:この乾燥方法は2.2.2の3)を参照)

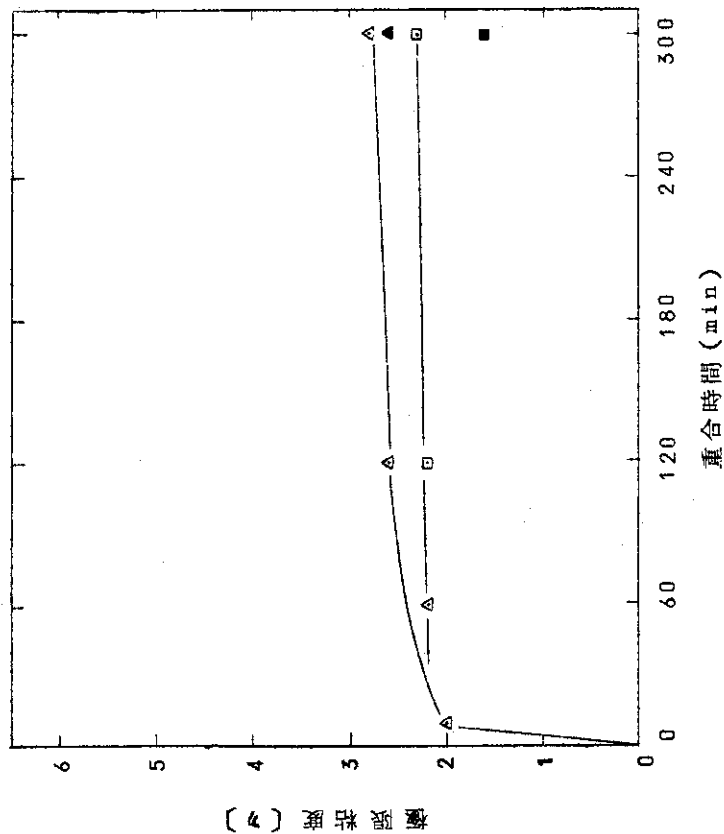
図2.4 造粒および乾燥トリオキササンの重合性(重合時間と
ポリマーの極限粘度との関係)



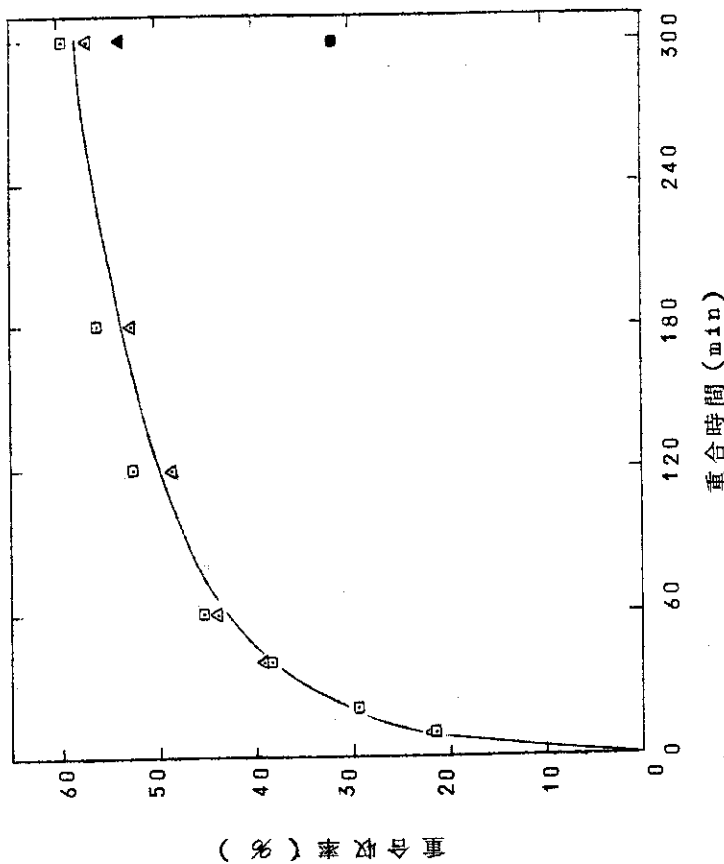
(b) 重合収率

- : B-トリオキササンを造粒後重合
- : A-トリオキササンを造粒, シリカゲル存在下で4日間乾燥後重合
- △: A-トリオキササンを造粒後重合

図2.3 造粒トリオキササンの重合性(重合時間と重合収率との関係)



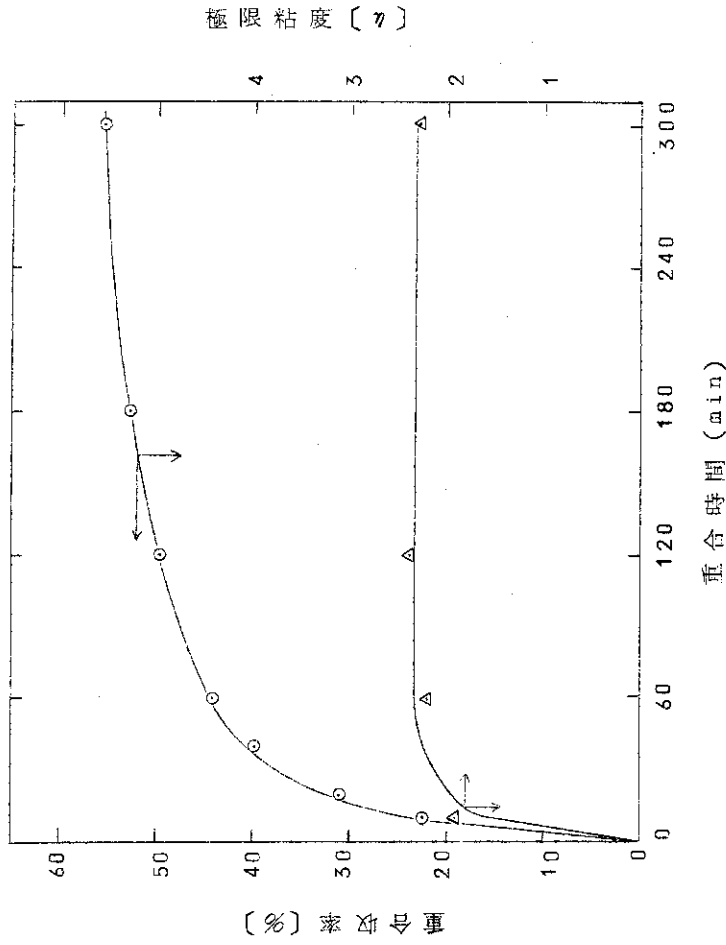
□ : A-トリオキサンを造粒後, 1mm以上の粒子を重合
 ■ : A-トリオキサンを造粒後, 1mm以下の粒子を重合
 △ : A-トリオキサンを2回造粒後, 1mm以上の粒子を重合*
 ▲ : A-トリオキサンを2回造粒後, 1mm以下の粒子を重合*
 (* : A-トリオキサンを1回造粒後, 1mm以上の粒子を再度造粒)



□ : A-トリオキサンを造粒後, 1mm以上の粒子を重合
 ■ : A-トリオキサンを造粒後, 1mm以下の粒子を重合
 △ : A-トリオキサンを2回造粒後, 1mm以上の粒子を重合*
 ▲ : A-トリオキサンを2回造粒後, 1mm以下の粒子を重合*
 (* : A-トリオキサンを1回造粒後, 1mm以上の粒子を再度造粒)

図 2.5 造粒トリオキサンの重合性 (重合時間と重合率との関係)

図 2.6 造粒トリオキサンの重合性 (重合時間とポリマーの極限粘度との関係)



○, △: A-トリオキシサンを造粒後重合, 造粒時間: 2時間*
 (*: この造粒方法は 2.2.3 を参照)

図 2.7 造粒トリオキシサンの重合性 (重合時間と重合収率
 およびポリマーの極限粘度との関係)