

JAERI-M

5 0 5 7

トリオキサン放射線固相重合中間規模試験装置

1 9 7 2 年 1 2 月

坂本昌弘・西村浩一・岩井 正\*

中村剛生・伊藤彰彦

日 本 原 子 力 研 究 所  
Japan Atomic Energy Research Institute

トリオキサン放射線固相重合中間規模試験装置

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

坂本昌弘・西村浩一・岩井 正\*

中村剛生\*\*・伊藤彰彦

(1972年11月10日受理)

トリオキサンの放射線固相重合に関し、中間規模試験装置設計製作および運転条件設計製作および運転条件設定のための研究および各装置の仕様についてまとめた。すなわち、試験装置の仕様決定のための研究で、モノマー精製、整粒、照射、重合、洗浄、乾燥、ポリマー粉砕および安定化に関する知見を示した。主要点を示すと次の通りである。①後効果重合の重合収率とポリマー分子量に対する不純物許容量の測定、②不純物が許容量以下に容易に精製できるトリオキサンの精製方法、③照射が均一に行なわれるような電子線照射条件、④重合収率と分子量に対する前照射、後効果重合条件、⑤無酢による末端アセチル化により成型可能のポリマーを得る条件を見出した。これらの知見にもとづき、試験装置の仕様を定めた。

---

\* 宇部興産株式会社

\*\* 旭化成工業株式会社

Pilot Plant for Radiation-induced, Solid-state Polymerization  
of Trioxane

Masahiro SAKAMOTO, Koichi NISHIMURA, Tadashi IWAI\*  
Gosei NAKAMURA\*\* and Akihiko ITO

Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI  
(Received November 10, 1972)

In order to design a pilot plant for radiation-induced, solid-state polymerization of trioxane and associated equipment to be in the Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, including the operating conditions, the following were studied by small scale experiment: monomer purification, monomer granulation, pre-irradiation polymerization, extraction of unreacted monomer, polymer drying, polymer crushing, and polymer stabilization. The results obtained are (1) the effects of impurities contained in trioxane on the yield and molecular weight of polymer, (2) method of trioxane purification to obtain the specified purity, (3) the condition for uniform irradiation, (4) the effects of pre-irradiation and other polymerization conditions on the yield and molecular weight of polymer, and (5) the acetylation of polymer to prepare the workable product. Specifications of the pilot plant derived from the above results are also given.

\* Ube Industries Ltd.

\*\* Asahi Chemical Industry Co. Ltd.

## 目 次

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| まえがき                          | 1  |
| 1. 装置概要                       | 2  |
| 1.1 装置の構成                     | 2  |
| 1.2 装置仕様決定のための研究              | 3  |
| 1.2.1 モノマー精製方法                | 3  |
| 1.2.2 モノマー整粒方法                | 3  |
| 1.2.3 後重合方法                   | 4  |
| 1.2.4 洗浄方法                    | 5  |
| 1.2.5 乾燥方法                    | 5  |
| 1.2.6 ポリマー粉碎                  | 6  |
| 1.2.7 安定化方法                   | 6  |
| 1.3 機器設計基準                    | 6  |
| 1.4 計装設計基準                    | 7  |
| 1.5 安全上の基準                    | 7  |
| 2. 各装置基準                      | 8  |
| 2.1 トリオキサン蒸留装置                | 8  |
| 2.2 トリオキサン凝固機および破碎機           | 8  |
| 2.3 トリオキサン再結晶装置               | 9  |
| 2.4 照射装置                      | 9  |
| 2.5 重合装置 A (箱型重合装置)           | 10 |
| 2.6 重合装置 B (回転ドラム-堅型サイロ式重合装置) | 10 |
| 2.7 洗浄装置                      | 10 |
| 2.8 真空乾燥装置                    | 10 |
| 2.9 回分式安定化装置                  | 11 |
| 2.10 連続式安定化装置                 | 11 |
| 参考文献                          | 11 |

## 機器表

|      |                 |    |
|------|-----------------|----|
| 表 9  | トリオキサン蒸留装置      | 16 |
| 表 10 | トリオキサン凝固機および破碎機 | 17 |
| 表 11 | トリオキサン再結晶装置     | 18 |
| 表 12 | 照射装置            | 19 |
| 表 13 | 重合装置 (A)        | 19 |
| 表 14 | 重合装置 (B)        | 20 |
| 表 15 | 洗浄装置            | 21 |

|             |                |    |
|-------------|----------------|----|
| 表 16        | 真空乾燥装置         | 21 |
| 表 17        | 回分式安定化装置       | 22 |
| 表 18        | 連続式安定化装置       | 23 |
| 装置説明図および概略図 |                |    |
| 図 16        | トリオキサン蒸留装置説明図  | 33 |
| 図 17        | 凝固機略図          | 34 |
| 図 18        | 再結晶装置説明図       | 35 |
| 図 19        | 連続照射装置略図       | 36 |
| 図 20        | 重合装置 ( B ) 説明図 | 37 |
| 図 21        | 重合装置 ( B ) 略図  | 38 |
| 図 22        | 回分式安定化装置説明図    | 39 |
| 図 23        | 連続式安定化装置説明図    | 40 |

## ま え が き

トリオキサンの放射線固相重合は昭和35年日本放射線高分子研究協会大阪研究所(現在原研大阪研究所)において岡村・林によって発見されたが、ポリマーであるポリオキシメチレンが高分子材料として優秀な性質をもっており、Du PontがDelrinを発表してまもないころでもあったので大変注目された。放高協においては放射線重合の研究として線量、重合温度、重合時間と収量との関係、添加物効果、モノマーとポリマーの結晶構造などが検討されたが、ポリマーの分子量、安定化などは未知の分野として残されていた。

日本原子力研究所高崎研究所においてトリオキサンの放射線固相重合の中間規模での開発研究をはじめるとあたっては、上記の未知分野を含めての詳細な検討と、前例のない固相重合装置の設計から始まった。装置の仕様決定は4回にわたる研究委員会による問題点の討論と、参加会社の協力があり、昭和39年7月からはじめて同年11月には仕様書を完成した。製作の契約が成立したのは翌年2月であり、モノマー蒸留精製から未安定化ポリマー乾燥までの装置がモックアップ棟に完成したのは40年8月であった。その後、2号加速器棟の完成に伴い、41年9月2号加速器棟に装置を移転し、まもなく、モノマー再結晶装置と安定化装置が付加された。また、43年11月には連続安定化装置が完成した。

この報告に含まれる範囲は装置の設計、製作と運転条件設定のための研究、および各装置の仕様である。この開発研究も少くとも射出および押出成形の用途を目標とする限り終結に近づいたので、この際、各方面の了解をいたさき公表することにした。御指導いただいた岡村・林両教授、各参加会社、報告をまとめるに当り御協力いただいた横大路誠氏に厚く御礼申し上げます。

# 1 装置概要

## 1.1 装置の構成

この装置に含まれる固相重合の工程は大別して、原料精製工程、重合工程および安定化工程の3工程よりなり、各工程はさらにつぎのように分かれている。

### 精製工程

- (1) 原料トリオキサンを精製する。
- (2) 照射重合および後処理に適切な形状に成形，整粒する。

### 重合工程

- (3) 電子線を照射する。
- (4) 重合反応を行なう。
- (5) トリオキサンを分離し，脱水する。
- (6) ポリマーを乾燥する。
- (7) ポリマーを粉碎する。

### 安定化工程

- (8) ポリマーを末端アセチル化により安定化する。
- (9) 安定化ポリマーを洗浄，濾過する。
- (10) 安定化ポリマーを乾燥する。

このための装置として，下記を備えている。

- (1) トリオキサン精製装置—A（蒸留装置）  
トリオキサン精製装置—B（再結晶装置）
- (2) トリオキサン凝固機  
トリオキサン破碎機
- (3) バット型回分式照射容器—A（小型密閉式）  
バット型回分式照射容器—B（大型開放式）  
ベルト型連続式照射装置  
電子線加速器（共振変圧器型およびコッククロフト—ワルトン型）
- (4) 重合装置—A（箱型重合装置）  
重合装置—B（回転ドラム—堅型サイロ式重合装置）
- (5) 洗浄機および遠心分離機
- (6) 真空乾燥機
- (7) ポリマー粉碎機
- (8) 安定化装置（回分および半連続式）
- (9) 洗浄・濾過装置
- (10) 真空乾燥機（重合工程と兼用）

なお，補助機器として，純水槽および冷凍装置を含む。

## 1.2 装置仕様決定のための研究

### 1.2.1 モノマー精製方法

トリオキサンはホルマリンから製造されるので、水、ホルムアルデヒド、ギ酸などの不純物を含んでいる。また、貯蔵中に空気中の水分を吸収したり、分解してホルムアルデヒド、ギ酸を生成する可能性も考えられる。従って、後の工程に悪影響を及ぼす不純物は取除く必要がある。トリオキサンの放射線固相重合に対する不純物の影響については、水、メタノール、ベンゼン、塩化メチレン、ジオキサンをそれぞれ5%加えた場合の重合収率に対する影響が報告<sup>1)</sup>されていたのみで、実際存在する不純物とその含有量の重合収率と分子量に対する影響、すなわち、重合工程に対する不純物許容範囲についての報告は見当らなかった。そこで、あらかじめ十分精製したトリオキサン(水、ホルムアルデヒド、ギ酸をそれぞれ20~30PPm含有する)に、水、ホルムアルデヒド、ギ酸を添加して固相重合を行ない、重合収率と分子量の変化を測定して許容量範囲を決定する実験を行なった。

重合収率とポリマーの分子量は、水、ホルムアルデヒドは400PPm程度まで、ギ酸は1000PPm程度まで添加してもほとんど変化がなく、それ以上添加量が増大して始めて収率と分子量が低下した。これに対し、比較のために行なったベンゼン添加の実験では、0.5%以上の添加量で収率、分子量の低下が観察された。その結果を図1、図2に示す。トリオキサンの放射線重合は固相のみで起こるので、トリオキサン結晶を溶解するほど多量の添加物が加えられた場合重合を阻害するであろうことは容易に理解できるが、活性水素化合物はそうでないものにくらべて少量で収率と分子量を低下させる。このことは、トリオキサンの放射線固相重合がカチオン重合で起こっていることを示唆している。一方、ベンゼンなどの反応に不活性な化合物も数%含まれれば収率、分子量共に低下するが、これは結晶の変化によるものであろう。トリオキサンの $\text{BF}_3$ カチオン触媒による液相重合では、はるかに少量(50PPm以下)の活性水素化合物で分子量低下が起こる。

つぎに、精製方法として通常用いられる蒸留・再結晶・昇華の三つの方法に関して実験的な検討を加えた。蒸留にはガラス製の30段オールダーショー型精留装置を用い常圧、窒素気流中で水素化カルシウムを加え、沸点 $114^\circ\text{C}$ の留分を採取した。再結晶の場合はエーテルまたは塩化メチレンから再結晶し、水酸化カリウム入れたデシケータ中に1週間以上保存した。昇華の場合はトリオキサンを真空中で $40^\circ\text{C}$ 以上に加熱し、ドライアイスで冷却したトラップ中に昇華させた。以上の方法による水分とアルデヒドの分析結果は表1.に示す通りである。

蒸留によって重合用として十分精製されていることがわかる。再結晶および昇華精製によるトリオキサンの分析値は不明の点もあるが、重合結果はほぼ蒸留精製トリオキサンと同等の値を示したので、精製法の選択は操作の難易によって決めることにした。

大量のモノマーを精製する場合、再結晶では溶剤の除去に長時間かかること、昇華方法は操作が難しいことなどから、モノマーの精製工程としては蒸留法がもっとも適当と思われる。ただし、再結晶法は結晶の調製には便利な方法であるため、適当に併用するのが望ましい。大量蒸留する場合も純度は実験室法程度のものを得る能力を有することが望ましい。蒸留塔は1日(8時間)の実働時間に照射仕込量である20Kgを採取する能力が必要である。トリオキサンの蒸留の場合の物性は表2のとおりである。

再結晶装置の設計に当ってはトリオキサンの各種溶剤に対する溶解度曲線が必要であるのでその測定を行った結果を図4に示す。

### 1.2.2 モノマー整粒方法

トリオキサン固相重合で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



適当な粒子に調製することが必要である。通常の実験室的方法では蒸留したモノマーを熔融状態から室温で冷却して凝固した結晶を適当な大きさに切り取って試料を作るか、再結晶によって生成した結晶をそのまま使用するが、大量に取扱い場合、蒸留精製には何らかの整粒工程が必要である。モノマーを2 MeVの電子線で照射する場合、径3 mm以下の粒度のものでなければ照射が均一に行われぬ。また、非常にこまかいものは重合収率が落ちるので1~3 mm程度の粒度にそろえる必要がある。図5にトリオキサンのモノマー結晶を破砕機で粉砕した場合の粒度分布を示す。

### 1.2.3 照射方法

照射線源として高崎研究所一号加速器棟に設置されている2 MeV共振変圧型電子線加速器を用いることになった。その後、1~3 MeVコッククロフト・ワルトン型電子線加速器が設置されたのでこれを使用することになった。前者の照射時の電流分布は図6に示すとおりである。電流1 mAは $3.06 \times 10^5$  rad/secに相当する。放射線照射の場合、照射線量の均一性が重要である。したがって図6において中心部の巾2.5 cm長さ4 cmの部分に照射される電子線のみを使用するようにアルミ板製のスリットを加速管の電子線の出口に置いた。また、この電子線加速器照射室に試料を送り込むコンベアが設置されている。コンベア速度は0.2~1.0 m/minの範囲で可変できる。

照射線量は加速器電流、スリット巾、コンベア速度をそれぞれ適当に調節すればよい。たとえば、電流1 mA ( $3.06 \times 10^5$  rad/sec)、スリット巾2 cm、コンベア速度1.22 cm/secとすれば線量は $5 \times 10^5$  radとなる。

電子線の場合、照射試料を透過する厚さは2 MeVで1 cm当たり0.66 cm/gとなる。トリオキサン試料を照射する場合、2 MeVの電子線を使用すると、電子線の透過する厚さはトリオキサンの比重を1.4とすれば0.47 cm以下でなければならない。

また、トリオキサンは昇華しやすい物質であるため、照射中密封する方がよいと考え、電子線の吸収の少ないアルミニウムの容器に入れて照射することとした。このアルミニウム容器の大きさは内径350×220×4、上面の電子線に当たる面はアルミニウムの厚さは1 mmである。中に入れるトリオキサン試料は粒径0.28 cm以下のものとする。この容器を用いてトリオキサンを照射する場合の電子線の透過厚みは $0.28 \times 1.4 + 0.1 \times 2.7 = 0.66$  cmとなり、2 MeVの電子線を使用した場合試料を均一に照射することができる。

トリオキサンの放射線後効果重合における重合収率に対する照射線量と後重合温度の影響については0、-60、-78℃前照射について報告されているがポリマーの分子量については知られていない。また、電子線照射による後重合については特許<sup>3)4)</sup>に2~3の実施例が記されている程度で広い範囲の条件を考えた場合の実験結果については報告されていない。この加速器を使用した場合の操作条件を定めるために、トリオキサンの室温空気中での電子線照射による後効果重合について実験を行なった。

トリオキサン試料は蒸留精製したものを0.4 cm厚み以下に熔融冷却して固めたものを粉砕して使用した。照射中昇華しないようにポリエチレン袋に入れて照射した。照射線量は上述の方法で決定した。後重合は試料を恒温槽中に所定温度に保って所定時間後メタノールでポリマーを洗浄し真空乾燥後秤量した。ポリマーの極限粘度は2%のα-ピネンを含むp-クロル

フェノール溶液で60℃で求めた。

すでにγ線照射で知られているように照射のみでは重合は起らず、融点直下(40~60℃)に加熱することによって重合が進む。そして、条件により一定の飽和重合率を有する。照射線量 $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$  rad, 後重合温度45~60℃の範囲で実験を行なった。

図7~9に重合収率と時間の関係を示す。いずれも実験した範囲では3~4時間程度で収率は飽和に達する。この飽和収率と線量との関係を示したのが図10である。重合温度が一定の場合、飽和重合収率は低線量とともに増加するが、1 Mrad付近に極大(1 Mrad, 55℃, 60%)があり、これをこえると減少する。重合温度は50~55℃に極大がある。この生成ポリマーの極限粘度を求めたのが図11に示してある。この図からわかるように照射線量が1 Mradをこえると粘度も低下する。重合収率および、ポリマー分子量に対する線量および重合温度の影響の傾向はどの重合バッチについても変らなかったが、重合収率、分子量の絶対値は若干のばらつきが認められた。特に $2 \times 10^6$  rad以上の大線量の場合は、照射による温度上昇が認められ、ばらつきが大きくなった。

以上の結果はトリオキサンを室温で照射した場合であるが、照射温度を-78℃, としても収率に大差はなく、また加速器の電流を1~4 mAの範囲で変えて照射しても収率に大差はなかった。

以上の結果から照射温度は室温、雰囲気は空气中、照射線量1 Mradを照射基準とし、後重合温度50~55℃, 後重合時間3~5時間を後重合の基準条件とした。

### 1.2.3 後重合方法

上述の予備実験の結果、前照射は $1 \times 10^6$  rad後重合は50~55℃の温度で3時間以上保てばよいことがわかったので、後重合反応試験装置としては温度が40~60℃の範囲を一定に調節できるものが必要である。この際、重合による発熱がによって試料内部の温度が局部的に高くなるおそれがある。これを確かめるために、照射したトリオキサン500gを丸底フラスコに入れて50℃で後重合させ中心部の温度を測定した結果、温度は55℃まで上昇し若干重合熱の影響があることがわかった(図12)。この重合熱の正確な値は1.8 kcal/mol<sup>5)</sup>であることが後に報告された。したがって、重合機としてはこの反応熱を除去し、重合機内の温度分布を均一に保つ能力を有するものが望ましい。

### 1.2.4 洗浄方法

重合した試料は未反応のモノマーと分離するためにモノマーを溶剤で洗浄しなければならない。トリオキサンはたいいていの有機溶剤によく溶解するが、大量に使用するため安価で毒性が少なく、トリオキサンの溶解度の大きいものを使用することが望ましい。洗浄工程には攪拌機をついた容器と、溶剤を分離する遠心分離機が必要である。遠心分離前の各種溶剤のポリマー中の含有率を測定した。結果は表3, のとおりである。

溶剤として水を使用すると含溶剤率は若干高いが、安全を重視して水を使用することにした。遠心脱水後のポリマーの比重と含水率を測定し、脱水前および乾燥後の値と共に表4に示す。

洗浄工程に必要なトリオキサンの溶解度曲線は図4の値を使用することができる。

### 1.2.5 乾燥方法

洗浄工程で洗浄されたポリマーは乾燥工程にうつるが、この段階ではポリマーは熱安定性が

悪いため高温で乾燥することはできない。低い温度で乾燥するために真空乾燥が適当である。

### 1.2.6 ポリマー粉砕

ポリマーは安定化が容易なように、カッティングミルで粉砕試験を行なった。粉砕されたポリマーは短繊維状の粉末となる。

### 1.2.7 安定化方法

安定化前ポリマーは粘度 1.5 ~ 3 dl/g, 融点 185°C, 熱分解速度は窒素気流中 222°C で 5 ~ 6 %/min 程度である。このような熱分解度では加熱による成型は不可能である。したがって、安定化処理を行わなければならない。

ポリオキシメチレンの安定化法は種々の方法があるが、代表例として無水酢酸によるアセチル化の検討を行なった。まずもっとも一般的に行われる方法<sup>6)</sup>として、ポリマーをトルエン中に分散させトルエンの沸点下ピリジンを触媒として無水酢酸でアセチル化を行なった。処理条件を種々変えた場合の結果を表5に示す。また、この処理で得られたポリマーの熱分解速度の測定結果を未処理のものと比較して図13に示す。図からわかるようにこの方法で安定化処理したポリマーの熱安定性は未処理のものと全く変わらない。トルエンを使用せず無水酢酸だけにポリマーを分散させた場合も同様である。トリオキサンの固相重合で得られたポリマーは結晶性が非常に高いため試薬がポリマー分子に入り難いと考えられるので、ポリマーを熱処理したのち同様の方法でアセチル化を行なった。その結果を表6と図14に示す。この場合は若干安定性が向上したがまだ十分とは言えない。

さらに温度を上げて180°C付近で無水酢酸でアセチル化を行うと安定性は向上する。その結果は表7と図15に示す。この温度は無酢の沸点以上であるためオートクレーブを使用して加圧下で反応を行なった。

このオートクレーブ中での無水酢酸による安定化処理の条件を検討するために反応温度と時間を変え回収率と安定性の測定を行なった。その結果は表8に示す。温度と時間をかけるほど安定性はよくなるが、ポリマー粘度は低下する。

以上のようにトリオキサンの放射線固相重合によって生成するポリオキシメチレンは触媒重合によるポリオキシメチレンの安定化法は適用できない。そして、無水酢酸により180°C程度の温度で安定化は可能である。この場合は反応容器として加圧容器を使用する必要がある。

## 1.3 機器設計基準

能力は標準条件においてつきのごとく処理することを一応の基準とした。

|                              |                   |
|------------------------------|-------------------|
| 蒸留装置                         | 20 kg/回仕込         |
| 再結晶装置                        | 20 kg/回仕込         |
| 重合装置 A (バット型照射容器をそのまま仕込む回分式) | 200 g/バット × 50バット |
| 重合装置 B* (回転ドラム回分式)           | 10 kg/回           |
| 重合装置 B (回転ドラム一堅型サイロ式)        | 2 kg/hr           |

\* 重合装置 Bは、回分連続のいずれにも使用できる。

|                   |                 |
|-------------------|-----------------|
| 安定化装置（オートクレーブ回分式） | 5 kg/回（ポリマーベース） |
| 安定化装置（管型半連続式）     | 5 kg/回（ポリマーベース） |

ただし、試験装置の本質として、操作条件によりこれが著しく変動する場合がありますので、装置は上記の各構成要素別に独立に運転することが可能なように計画した。

#### 1.4 計装設計基準

安全および保守の見地から、工業用計器を採用した。ただし、温度記録計については熱電式を採用することにより、感温部の熱容量の減少および測温範囲変更の簡易化をはかった。

#### 1.5 安全上の基準

- (1) 回転部分のカップリング、歯車、ベルトおよびチエン駆動部はすべて保護カバーを取付けた。
- (2) 200ℓ以上の溶剤貯槽は屋外に建家より3m以上離れた場所に設置した。
- (3) トリオキサンや溶剤の貯槽および機器にはすべてアースをとった。
- (4) 火花を発する恐れのある計器、スイッチおよびモーター類はすべて油入り、密閉、空気パージのいずれかの保守処置をとった。
- (5) トリオキサンを加熱して操作する機器は、内部を窒素置換できるようにした。

## 2 各装置仕様

分割された各装置の仕様について、やや詳細に述べる。これら各装置は単独、および同時運転がいずれも可能である。各装置仕様には第1部の最後に、それぞれ機器仕様表およびおもな機器の概略図を添付した。

### 2.1 トリオキサン蒸留装置

添付図表

(1) 機器仕様表 (表 9)

(2) 蒸留装置説明図 (図 16)

蒸留により分離できるトリオキサン中の不純物を除去するもので、下記能力を具える。

蒸留圧力: 100 mmHg abs ~ 3 kg/cm<sup>2</sup> G 可変

方式: 回分蒸留 1回仕込 20 kg

能力: 常圧の場合 搭内ガス上昇量

20 kg/hr

多孔板段を用い実段数 40

還流比: タイマー調節 2~20 可変

なお、装置は下記の項目を満す。

(a) 原料および留出物が凝固しないように、コンデンサーは温水を用い、その配管は温水ジャケット配管とする。

(b) 蒸留搭保温のため、保温層を介して電熱により熱損失を補償できるようにする(手動)。

### 2.2 トリオキサン凝固機および破砕機

添付図表

(1) 機器仕様表 (表 10)

(2) 凝固機略図 (図 17)

#### A 凝固機

回転する冷却ドラム表面に付着したトリオキサンを掻取って、フレーク状に成形するものである。

下記の3種の、別個にコントロールできる温水系統を持つ。これらはいずれも電熱加熱。on~offによるコントロールである。

I) 外側底部ジャケット: 65~70℃

II) 外側上部ジャケット: 40~70℃

III) 回転ドラム: 25~55℃

#### B 破砕機

粒度3~5 mmを得るため、カッティングミル型のものを設置した。

## 2.3 トリオキサン再結晶装置

添付図表

- (1) 機器仕様表 (表 11)  
 (2) 再結晶装置説明図 (図 18)

粗トリオキサン 20~24 kg/回 (新しい溶剤を使用した場合) または 10 kg/回 (溶剤を再度使用した場合) を処理し, 下記条件で運転する。

| 溶剤         | ベンゼン                  | 2 塩化メタン               |
|------------|-----------------------|-----------------------|
| 溶解温度       | 40℃                   | 30℃                   |
| 溶解量        | トリオキサン 20 kg/溶剤 20 kg | トリオキサン 24 kg/溶剤 20 kg |
| 再結晶温度      | 20℃                   | 10℃                   |
| トリオキサン析出量  | 10 kg                 | 10 kg                 |
| 析出のための冷却時間 | 1~24 H 可変             | 1~24 H 可変             |

溶剤は循環使用し, 使用回数が多くなれば新しい溶剤と取替える。

## 2.4 照射装置

添付図表

- (1) 機器仕様表 (表 12)  
 (2) 連続照射装置略図 (図 19)

## A 回分照射

既設のコンベアーを利用してアルミ製の照射容器に入れたトリオキサンを照射する。

## B 連続照射装置

構造は図 19 に示す。変速範囲が大きい (最大/最少 = 50/1) ので無段変速と, チェン車の取替との組合せにより目的を達する。電子線は中央上部の照射窓より, 厚さ 0.2 mm の耐蝕アルミ合金を通して照射される。内部の空気は脱湿空気を補給して乾燥状態に保つ。このためモレキュラーシーブ吸着法による脱湿空気製造装置 (吸着剤賦活装置を含む) を付属する。

## C 加速器

当研究所に設置されている 1号加速器および 2号加速器の 2台の電子線加速器を使用した。その概略仕様はつぎのとおりである。

## 1号加速器

|            |           |
|------------|-----------|
| 形式:        | 共振変圧器型    |
| 電子線のエネルギー: | 2 MeV     |
| 全電子線電流:    | 1~6 mA 可変 |
| 出力:        | 12 KW     |
| ビーム幅:      | 40 cm     |

## 2号加速器

|            |               |
|------------|---------------|
| 形式:        | コッククロフト・ワルトン型 |
| 電子線のエネルギー: | 1~3 MeV 可変    |

|         |                  |
|---------|------------------|
| 全電子線電流： | 1 ~ 5 mA 可変      |
| 出力：     | 1.5 KW (3 MeVにて) |
| ビーム幅：   | 20 ~ 60 cm       |

## 2.5 重合装置 A (箱型重合装置)

添付図表

### (1) 機器仕様表 (表 13)

空気循環，温調型の恒温器にトリオキサンを回分照射容器のまま入れて重合させる装置で，電気-空気式 P, 1, D, 温度調節器を用いてトリオキサン容器表面の温度を $\pm 1^\circ\text{C}$ の精度に制御する。ただし，反応発熱量は，1,500 Kcal/hr を超えないものとした。

## 2.6 重合装置 B (回転ドラム-堅型サイロ式重合装置)

添付図表

### (1) 機器仕様表 (表 14)

### (2) 重合装置説明図 (図 20)

### (3) 第1, 第2重合器略図 (図 21)

第1および第2重合器用の2つの温水循環系統は機械-空気式 P, 1, D, 温度調節器を用いて， $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の精度を得る。

反応時間の調節は，第1重合器はドラム回転数とドラム傾斜角度を，第2重合器は取出し用フィーグの回転数を調節することにより得られる。

## 2.7 洗浄装置

添付図表

### (1) 機器仕様表 (表 15)

装置はモノマー除去のため $40 \sim 80^\circ\text{C}$ で洗浄する攪拌機つき洗浄槽と溶剤を分離する遠心分離機と，ポリマーの粉碎機とから成る。

粉碎機は乾式燥作を基準とし，カッティング・ミルおよびハンマーミルを具える。

大量の溶剤を使用することがあるので，原溶剤槽および洗浄剤溶剤槽(400ℓ)は屋外に設置する。

## 2.8 真空乾燥装置

添付図表

### (1) 機器仕様表 (表 16)

含水ポリマーを，皿に入れて真空下で回分乾燥する。真空度は最終的には1 mmHg abs, までできるようにし，加熱用温水は洗浄槽用のものを併用して $80^\circ\text{C}$ まで上昇できる。

真空下では空気による伝熱が悪化するので，加熱は主として棚上の温水コイルにより行い，皿上のポリマーは積上厚さ50 mm以内とするようにする。

真空ポンプには，水分を分離する装置を取付ける。

## 2.9 回分式安定化装置

添付図表

- (1) 機器仕様表 (表 17)
- (2) 安定化装置説明図 (図 22)

本装置は原料ポリオキシメチレン 5 kg/回を処理し下記条件で運転する。

|         |           |          |
|---------|-----------|----------|
| (I) 安定化 | ポリオキシメチレン | 5 kg/回   |
|         | 無水酢酸      | 25 kg/回  |
|         | 触媒        | 少量       |
|         | 反応温度      | 150~200℃ |
|         | 反応時間      | 1~5 Hr   |

(II) 洗浄済過 上記反応後のポリオキシメチレンを50ℓの純水あるいは洗浄液(メタノール or アセトン)で数回洗浄済過する。

## 2.10 連続式安定化装置

添付図表

- (1) 機器仕様表 (表 18)
- (2) 装置説明図 (図 23)

本装置はポリマーをベースにして処理能力5 kg/hr<sup>脚注)</sup>とする。反応混合物の組成はポリマー1 kg当り無水酢酸2.5ℓベンゼン2.5ℓ計5ℓを標準とするが、3ℓ~7ℓの範囲で変化する。沈澱浴添加は反応混合物の $\frac{1}{2}$ ~4倍の範囲で変化させる。

## 参 考 文 献

- 1) Ochi et al. : J. Polymer Sci., A2 2929(1964)
- 2) J. F. Walker : Formaldehyde, Reinhold 1964 p.193
- 3) 特昭38-16345
- 4) 特昭37-17393
- 5) Nauta : Phil. Mag. 13(1966)
- 6) 特昭33-6099

脚注) 高圧容器であるため、取扱いの容易さを考慮して5kg/回とした。



## 2.9 回分式安定化装置

添付図表

- (1) 機器仕様表 (表 17)
- (2) 安定化装置説明図 (図 22)

本装置は原料ポリオキシメチレン 5 kg/回を処理し下記条件で運転する。

|         |           |          |
|---------|-----------|----------|
| (I) 安定化 | ポリオキシメチレン | 5 kg/回   |
|         | 無水酢酸      | 25 kg/回  |
|         | 触媒        | 少量       |
|         | 反応温度      | 150~200℃ |
|         | 反応時間      | 1~5 Hr   |

(II) 洗浄浴過 上記反応後のポリオキシメチレンを 50 l の純水あるいは洗浄液(メタノール or アセトン)で数回洗浄浴過する。

## 2.10 連続式安定化装置

添付図表

- (1) 機器仕様表 (表 18)
- (2) 装置説明図 (図 23)

本装置はポリマーをベースにして処理能力 5 kg/hr<sup>脚注)</sup>とする。反応混合物の組成はポリマー 1 kg 当り無水酢酸 2.5 l ベンゼン 2.5 l 計 5 l を標準とするが、3 l ~ 7 l の範囲で変化する。沈澱浴添加は反応混合物の  $\frac{1}{2}$  ~ 4 倍の範囲で変化させる。

## 参 考 文 献

- 1) Ochi et al. : J. Polymer Sci., A2 2929 (1964)
- 2) J.F. Walker : Formaldehyde, Reinhold 1964 p.193
- 3) 特昭 38-16345
- 4) 特昭 37-17393
- 5) Nauta : Phil. Mag. 13 (1966)
- 6) 特昭 33-6099

脚注) 高圧容器であるため、取扱いの容易さを考慮して 5 kg/回とした。

表1 各精製法によるトリキサン中の水とホルムアルデヒド  
およびギ酸の分析値

|       | H <sub>2</sub> O (ppm) | CH <sub>2</sub> O (ppm) | HCOOH (ppm) |
|-------|------------------------|-------------------------|-------------|
| 蒸 留   | 80                     | 20                      | 120         |
| 再 結 晶 | —                      | 40                      | —           |
| 昇 華   | —                      | 40                      | —           |

表2 トリオキサン物性

|                     |                 |
|---------------------|-----------------|
| 蒸 気 圧 <sup>2)</sup> | 図3参照            |
| 融 点                 | 62°C            |
| 沸 点                 | 114.5°C/760mmHg |
| 蒸 発 熱               | 9.8Kcal/mol     |

表3 遠心分離前の含溶剤率\*

| 溶 剤  | ベンゼン | メチレンクロライド | 水    |
|------|------|-----------|------|
| 含溶剤率 | 160% | 240%      | 250% |

\* 含溶剤率 = (含溶剤ポリマー重量) - (乾燥ポリマー重量)  
(乾燥ポリマー重量)

表4 ポリマーの遠心脱水効果\*

|          | 見かけ比重 | 含水率(%) |
|----------|-------|--------|
| 乾燥ポリマー   | 0.24  | —      |
| 含水ポリマー   | 0.7   | 250    |
| 遠心脱水ポリマー | 0.48  | 68     |

\* 遠心脱水は遠心分離機 2000 rpm, 約 500G,  
約 5分を要した。

表5 安定化 (その1)

| ポリマー<br>(g) | 媒体<br>(トルエン)<br>(ml) | 無酢<br>(ml) | ピリジン<br>(ml)         | 反応温度<br>(°C) | 反応時間<br>(min) | ポリマー<br>回収率(%) | [η]  |      | K <sub>222</sub><br>(%/min) | 備考                        |
|-------------|----------------------|------------|----------------------|--------------|---------------|----------------|------|------|-----------------------------|---------------------------|
|             |                      |            |                      |              |               |                | 安定化前 | 安定化後 |                             |                           |
| E-1         | 6.1                  | 120        | 12                   | 113          | 180           | 92             | 1.95 | 1.67 | 3.6                         |                           |
| E-2         | 4.1                  | 100        | 8                    | "            | 60            | 90             | -    | -    | "                           |                           |
| E-3         | 3.9                  | 100        | 8                    | "            | 120           | 92             | -    | -    | "                           |                           |
| E-4         | 6.1                  | 120        | 12                   | "            | 180           | 89             | -    | -    | "                           |                           |
| E-5         | 5.0                  | DMF<br>100 | 20                   | 140          | 30            | > 90           | -    | -    | "                           | 反応中ポリマーは完全に溶解せず           |
| E-6         | 5.0                  | -          | 100                  | 130          | 60            | 96             | -    | -    | "                           | 着色大                       |
| E-7         | 5.0                  | -          | 100<br>酢酸ソーダ<br>0.1g | 139          | 60            | 92             | -    | -    | "                           | 着色なし                      |
| E-8         | 5.0                  | -          | 100                  | 139          | 60            | 96             | -    | -    | "                           |                           |
| E-9         | 5.0                  | 100        | 20                   | 113          | 120           | > 92           | -    | -    | "                           | 室温にてN <sub>2</sub> 下2時間浸漬 |

未処理

表6 安定化 (その2)

| ポリマー(g) | 熱処理媒体 | 熱処理温度(°C)            | 時間(min) | 回収率(%) | 熱処理前[η] | 熱処理後[η] | K <sub>222</sub> (%/min) | 備考 |
|---------|-------|----------------------|---------|--------|---------|---------|--------------------------|----|
| B-1     | トルエン  | 170~180              | 20      | 72     | 1.75    | 1.87    | 5.2                      |    |
| R-1     | DMF   | 180±2                | 20      | 72     | -       | -       | 4.8                      |    |
| SE-1    | "     | 浸漬後無酢で<br>139°Cアセチル化 | 96(hr)  | 93     | -       | -       | 3.4                      |    |

\* 無酢100mlピリジン3mlで処理

表7 安定化 (その3)

|      | 処 理 条 件     |                      |             |                               |                  |               | ポ リ マ ー の 性 質       |       |      |                      |                             |      |
|------|-------------|----------------------|-------------|-------------------------------|------------------|---------------|---------------------|-------|------|----------------------|-----------------------------|------|
|      | ポリマー<br>(g) | 媒体<br>(トルエン)<br>(ml) | 無 酢<br>(ml) | ピリジン<br>(ml)                  | 反応温度<br>(°C)     | 反応時間<br>(min) | ポリマー<br>の回収率<br>(%) | [ η ] |      | 赤外スペクトル<br>-OH -C=O- | K <sub>222</sub><br>(%/min) |      |
|      |             |                      |             |                               |                  |               |                     | 処理前   | 処理後  |                      |                             |      |
| E-2  | 4.1         | 100                  | 8           | 0.8                           | 113              | 60            | 90                  | 1.95  | 1.67 | ×                    | ○                           | 3.6  |
| E-10 | 5.0         | -                    | 100         | 5.0                           | 139              | 60            | 96                  |       |      | △                    | △                           | 3.6  |
| E-13 | 5.0         | -                    | 50          | 1.0                           | 180~84           | 30            | 78                  | 187   | 148  | ×                    | ○                           | <0.1 |
| E-14 | 5.0         | -                    | 50          | 1.0                           | "                | 20            | 84                  | "     | 152  | ×                    | ○                           | 0.2  |
| E-15 | 5.0         | -                    | 50          | 1.0                           | "                | 10            | 92                  | "     | 181  | ×                    | ○                           | 0.2  |
| E-16 | 5.0         | 50                   | 5           | 1.0                           | "                | 30            | 76                  | "     |      | ×                    | ○                           | 0.3  |
| E-17 | 5.0         | 50                   | 5           | 1.0                           | "                | 20            | 76                  | "     |      | ×                    | ○                           | 0.3  |
| E-18 | 5.0         | 50                   | 5           | 1.0                           | "                | 10            | 78                  | "     |      | ×                    | ○                           | 0.3  |
| E-19 | 5.0         | -                    | 50          | NaOCCOCH <sub>3</sub><br>0.5g | 182~86<br>175~80 | 15/15         | 88                  | "     |      |                      |                             |      |

表8 アセチル化処理における回収率,  $[\eta]$ ,  $K_{222}$  の変化

ポリマー5g ( $[\eta]=1.75$ ), 無水酢酸50mℓ, ピリジン1mℓ

N<sub>2</sub> 置換

所定温度までの所要時間 25±3分

| 反応温度    | 反応時間     | ポリマー回収率(%) | $[\eta]$ | $K_{222}$ |
|---------|----------|------------|----------|-----------|
| 170±2°C | 10 (min) | 86         |          | 0.34      |
|         | 20       | 86         |          | 0.45      |
|         | 30       | 88         |          | 0.37      |
|         | 60       | 86         |          | 0.35      |
| 180±2°C | 10       | 91         | 1.56     | 0.23      |
|         | 20       | 87         | 1.11     | 0.24      |
|         | 30       | 86         | 1.24     | 0.46      |
|         | 30       | 92         | 1.31     | 0.23      |
|         | 60       | 87         |          | 0.37      |
| 190±2°C | 10       | 91         | 1.27     | 0.20      |
|         | 20       | 90         | 1.04     | 0.15      |
|         | 30       | 90         | 1.00     | 0.19      |
|         | 60       | 88         | 0.91     | 0.15      |
| 160±2°C | 30       | 92         |          | 0.55      |
|         | 60       | 87         |          | 0.30      |

表9 トリオキサン蒸留装置機器表

| 名 称                | 数 量 | 材 質          | 仕 様  |
|--------------------|-----|--------------|--|
| 蒸留塔本体              | 1   | SUS-27<br>SS | 蒸留罐加熱 カネクロール<br>使用圧力 100mmHg abs~3kg/cm 2G     |
| 蒸留塔および蒸発罐          | 1   | SUS-27<br>SS | 蒸留塔 3B×40段 棚式<br>蒸発罐 320φ×400H                 |
| 還流比タイマー            | 1   |              | R=2~20 可変 三方口電磁バルブ付                            |
| N <sub>2</sub> 圧力槽 | 1   | SUS-27       | 250φ×400H                                      |
| カネクロールタンク          | 1   | SUS-27       | 350φ×300H                                      |
| コンデンサー             | 1   | SUS-27<br>SS | 8B×1.245L<br>冷却管 19φ×1.5t×1.000L               |
| ガスキャッチャー           | 1   | SUS-27<br>SS | 380φ×500H<br>$\frac{1}{2}$ B×1.5t×5.000L 蛇管    |
| 残渣冷却器              | 1   | SUS-27<br>SS | 2B×900L  |
| 防 湿 器              | 1   | SUS-27       | 150φ×600H                                      |
| 電 熱 器              | 1式  |              | 塔の温度補償用 100W×12<br>配管温度補償用 100W×6              |
| 真空ポンプ              | 1   |              | 150ℓ/min×10 <sup>-3</sup> mmHg                 |
| ヘッドタンク             | 1   | SUS-27       | 30ℓ 320φ×400H ウォーム減速器<br>$\frac{1}{30}$ ジャケット付 |
| 受 器                | 10  | SUS-27       | 1.5ℓ 50H×100W+300L                             |
| 融解用浴               | 1   | SS           | 15ℓ 150H×250W×450L                             |
| 融解品タンク             | 1   | SUS-27       | 20ℓ 290φ×300H ジャケット付                           |
| 荷上げ機               | 1   |              | 250kg 荷重 手動式ギヤードトロリー付                          |
| 温水タンク              | 1   | SS           | 430ℓ 750φ×1.000H<br>5KW×3ケ、シーズヒーター付            |
| 同上用ポンプ             | 1   | FC, BC       | 35φ×40ℓ/min×15mH                               |
| 六点式記録温度計           | 1   |              | 50~200℃ 熱電式                                    |
| 指示温度計              | 1   |              | 0~200℃ ダイアル型 放熱補償用                             |
| ローターメーター           | 1   | SUS-32       | 還流用 4~40ℓ/h ジャケット付                             |
| ローターメーター           | 1   | FC           | 温水用 4~40ℓ/min                                  |
| 隔膜式圧力計             | 2   | SUS-32       | 0~500mmHg ジャケット付                               |

表10 トリオキサン凝固機および破碎機機器表

| 名 称                | 数 量 | 材 質          | 仕 様  |
|--------------------|-----|--------------|--|
| 凝 固 機              | 1   | SUS-27       | ドラム回転式 ドラム450 $\phi$ ×350L<br>回転数 0.05~0.4 r. p. m<br>能力 2kg/hr 以上 |
| 製品ビン               | 5   | SUS-27       | 30 $\ell$ 450 $\phi$ ×330H<br>上,下ダンパー付                             |
| 破 碎 機              | 1   | FC<br>クロムメッキ | カッピングミル, 能力 2 kg/hr<br>(2~3 $\mu$ m 粒子) 電磁篩付                       |
| 温 水 槽              | 1   | SS           | 300 $\ell$ 750 $\phi$ ×750H<br>5KW×3ケ シーズヒーター付                     |
| 同上用ポンプ             | 1   | FC, BC       | 35 $\phi$ ×40 $\ell$ /min×15mH                                     |
| 温 水 槽              | 1   | SS           | 200 $\ell$ 600 $\phi$ ×800H<br>5KW×1ケ 2.5KW×2ケ<br>シーズヒーター付         |
| 同上用ポンプ             | 1   | FC, BC       | 35 $\phi$ ×40 $\ell$ /min×15mH                                     |
| 乾燥剤容器              | 1   | SS           | 10 $\ell$ 318.5 $\phi$ ×150H<br>受皿式 シリカゲル充填                        |
| N <sub>2</sub> 流量計 | 1   | FC           | 凝固機用 0.2~2N $\ell$ /min  |

表11 トリオキサン再結晶装置機器表

( )内は共有設備を示す。

| 名 称                  | 数 量 | 材 質           | 仕 様   |
|----------------------|-----|---------------|---|
| 溶 解 槽                | 1   | SUS-27<br>SS  | 円筒型, 40ℓ 圧なし 310φ×700 ジャケット付<br>攪拌機, ボトム弁付  |
| リフラックスコンデンサー         | 1   | SUS-27        | 2重管型, $\frac{3}{4}^B \times 1000$ 伝熱面 0.07 m <sup>2</sup>   |
| 汙 過 槽                | 1   | SUS-27        | 円筒型, 40ℓ -750mmHg ~ 1.8Kg/cm <sup>2</sup> 450φ×550  |
| 母液タンク                | 1   | SUS-27        | 円筒型 70ℓ -750mmHg ~ 1.8Kg/cm <sup>2</sup> 350φ×800 <sup>ジャケット付</sup>                               |
| N <sub>2</sub> ガス加熱器 | 1   | SUS-27<br>SGP | セルチューブ型, セル6 <sup>B</sup> SGP×1000 チューブ $\frac{3}{4}^B$<br>SUS27×1000 14本 伝熱面 1.2m <sup>2</sup>   |
| 洗浄用タンク               | 1   | SUS-27<br>SS  | 円筒型 10ℓ 1.8Kg/cm <sup>2</sup> 150φ×750 ジャケット付   |
| 溶媒タンク                | 1   | SUS-27<br>SS  | 円筒型 90ℓ 1.8Kg/cm <sup>2</sup> 400φ×700 ジャケット付   |
| ストレーナー               | 1   | SUS-27<br>SS  | 円筒型 50メッシュ金網 0.1m <sup>2</sup> 100φ×300 ジャケット付  |
| ミストキャッチャー            | 1   | SUS-27        | 円筒型 10ℓ 1.8Kg/cm <sup>2</sup> 200φ×300  |
| 再 結 晶 槽              | 1   | SUS-27<br>SS  | 円筒型 40ℓ 圧なしテフロンライニング 350φ×550<br>ジャケット付 攪拌機ボトム弁付  |
| 真空ポンプ                | 1   | FC            | 回転送風機FC製 1.5m <sup>3</sup> /min 吸入 -0.5Kg/cm <sup>2</sup> 吐出大気圧                                   |
| (温度記録計)              | 1   |               | 電子管式自動平衡型 熱電対 6打点 -50~100°C   |
| (温水設備)               | 1式  |               | 温水タンク 500ℓ, 温水ポンプ 35φ 40ℓ/min<br>15m Head, 最高温度 90°C  |
| 冷 凍 機                | 1   |               | 7000Kcal/hr, エチレングリコール使用<br>ブライン温度クーラー 出口 -5°C, 入口 -3°C<br>循環流量 67ℓ/min<br>ブラインポンプ 67ℓ/min×10.5mH |
| 冷水タンク                | 1   | SS            | 1.6m <sup>3</sup> 1,200φ×1,450H   |
| ローターメーター             | 1   | FC            | 10~100ℓ/min   |



表12 照射装置機器表

| 名 称         | 数 量 | 材 質                | 仕 様   |
|-------------|-----|--------------------|---|
| 回分照射容器〔A〕   | 30  | A $\phi$           | 350×220×4 内面アルマイト仕上   |
| 回分照射容器〔B〕   | 30  | A $\phi$           | 580×500×5   |
| 連続照射装置      | 1   |                    | コンベヤー方式 照射窓350×70   |
| コンベヤーおよびケース | 1   | SUS-27<br>A $\phi$ | 巾350m/m, 速度0.2~10m/m 無段変速   |
| 小型ブロワー      | 1   |                    | 照射窓冷却用 2m <sup>3</sup> /min×65mmA $g$ ×0.2KW                            |
| ローラーフィーダー   | 1   | SUS-27             | 216.3 $\phi$ ×298W  |
| 空気脱湿装置      | 1   |                    | モレキュラシーブス<br>能力0.1m <sup>3</sup> /min×1,000mmA $g$<br>露点-15°C以下 4hrサイクル |
| 六点式記録温度計    | 1   |                    | 0~50°C 抵抗式  |
| 湿度計         | 1   |                    | 露点温度直読式   |

表13 重合装置(箱型)機器表

| 名 称      | 数 量 | 材 質          | 仕 様                             |
|----------|-----|--------------|---------------------------------|
| 恒 温 器    | 1   | SS<br>耐熱塗装   | 箱型 900×500×800<br>通風 通温水        |
| 電 熱 器    | 1   | SUS-27<br>SS | 2KW×2回路 シーズヒーター                 |
| 冷 却 器    | 1   | SUS-27<br>SS | エロフィンクーラー                       |
| ブロワー     | 1   | SUS-27       | 5m <sup>3</sup> /min×150mmA $g$ |
| 六点式記録温度計 | 1   |              | 0~100°C熱電式                      |
| 温度記録調節計  | 1   |              | 0~100°C電子空気圧式                   |

表14 重合装置(回転ドラム-サイロ式)機器表

| 名 称      | 数 量 | 材 質    | 仕 様   |
|----------|-----|--------|---|
| 第一重合器    | 1   | SUS-27 | ロータリードラム型 360 $\phi$ ×2000L<br>傾斜角 0°±5° 可変<br>回転数 5~40 r.p.m 通風, 通温水 |
| 第二重合器    | 1   | SUS-27 | 堅型サイロ式 18 $\ell$<br>216.3 $\phi$ ×560H ジャケット付                         |
| 製品ビン     | 1   | SUS-27 | 40 $\ell$ 450 $\phi$ ×400H<br>上下ダンパー付                                 |
| ガス加熱器    | 1   | AL     | エロフィンヒーター 2.5m <sup>2</sup>   |
| ガス加熱器    | 1   | AL     | エロフィンヒーター 2.5m <sup>2</sup>   |
| ガス冷却器    | 1   | AL     | エロフィンクーラー 1m <sup>2</sup>   |
| ブロワー     | 1   | SS     | 2.5m <sup>3</sup> /min×175mmA $\phi$                                  |
| ブロワー     | 1   | SS     | 1m <sup>3</sup> /min×175mmA $\phi$                                    |
| ブロワー     | 1   | SS     | 1m <sup>3</sup> /min×175mmA $\phi$                                    |
| 温水タンク    | 2   | SS     | 170 $\ell$ 550 $\phi$ ×650H<br>5KW×1ヶ 2.5KW×2ヶ<br>シーズヒーター付            |
| 同上用ポンプ   | 2   | FC.BC  | 35 $\phi$ ×40 $\ell$ /min×15mH  |
| 六点式記録温度計 | 2   |        | 0~100℃ 熱電式  |
| 温度指示調節計  | 2   |        | 機械式   |
| ガス流量計    | 3   | SUS-27 | オリフィス流量計  |

表15 洗浄装置機器表

| 名 称        | 数 量 | 材 質             | 仕 様   |
|------------|-----|-----------------|---|
| 洗 浄 槽      | 1   | SUS-27          | 80ℓ 450φ×630H<br>攪拌機, ジャケット式                  |
| 遠 心 分 離 機  | 1   | SUS-32          | 485φ×275H 1400r.p.m<br>532G                   |
| 溶 剤 タ ン ク  | 2   | SUS-27          | 100ℓ 500φ×520H                                |
| 同上用ポンプ     | 2   | SUS-32          | 20φ×10ℓ/min×10mH                              |
| ヘッドタンク     | 1   | SUS-27          | 50ℓ 400φ×400H                                 |
| 温 水 槽      | 1   | SS              | 200ℓ 600φ×800H<br>5KW×1ヶ 2.5KW×2ヶ<br>シーズヒーター付 |
| 同上用ポンプ     | 1   | FC, BC          | 25φ×40ℓ/min×15mH                              |
| 溶 剤 貯 槽    | 2   | SUS-27          | 400ℓ 800φ×900H                                |
| 同上用ポンプ     | 1   | SUS-27          | 20φ×10ℓ/min×10mH                              |
| ポリマー粉碎機    | 1   | FC<br>クロームメッキ   | カッティングミル 能力2Kg/hr                             |
| マイクロサンプルミル | 1   | SUS-27          | ハンマーミル  |
| 六点式記録温度計   | 1   |                 | 0~100℃熱電式<br>2点切替スイッチ式                        |
| 純 水 タ ン ク  | 1   | SS, ネオコート<br>塗装 | 3m <sup>3</sup> 1,450φ×2,000H                 |
| 同上用ポンプ     | 1   | SUS-32          | 25φ×50ℓ/min×10mH                              |

表16 真空乾燥装置機器表

| 名 称                | 数 量 | 材 質           | 仕 様   |
|--------------------|-----|---------------|---|
| 真空乾燥器              | 1   | SS<br>Alメタリコン | 750φ×1,200L<br>見掛け容量 100ℓ ジャケット付            |
| 真空ポンプ              | 1   |               | 1,500ℓ/min<br>真空度 10 <sup>-3</sup> mmHg abs |
| マノメーター             | 1   |               |   |
| N <sub>2</sub> 流量計 | 1   | FC            | 0.2~2Nℓ/min                                 |

表 17 回分式安定化装置機器表

| 名 称               | 数 量 | 材 質          | 仕 様   |
|-------------------|-----|--------------|---|
| 安 定 化 槽           | 1   | SUS-32<br>SS | 円筒型 30ℓ 30kg/cm <sup>2</sup> 320φ×350<br>ジャケット付攪拌機, ボトム弁付                   |
| 洗 浄 過 槽           | 1   | SUS-32<br>SS | 円筒型 55ℓ 1.8kg/cm <sup>2</sup> 400φ×450<br>ジャケット付 攪拌機付                       |
| 汚 液 タ ン ク         | 1   | SUS-32       | 円筒型 50ℓ 1.8kg/cm <sup>2</sup> 400φ×400                                      |
| 無 酢 タ ン ク         | 1   | SUS-32       | 円筒型 100ℓ 1.8kg/cm <sup>2</sup> 500φ×500                                     |
| 無酢ヘッドタンク          | 1   | SUS-32       | 円筒型 25ℓ 圧なし 320φ×350  |
| 洗 浄 液 ヘ ッ ド タ ン ク | 1   | SUS-27       | 円筒型 50ℓ 圧なし 400φ×450  |
| 熱 媒 タ ン ク         | 1   | SS-41        | 円筒型 70ℓ 圧なし 350φ×800  |
| 冷熱媒タンク            | 1   | SS-41        | 円筒型 40ℓ 圧なし 350φ×500  |
| 熱媒ヘッドタンク          | 1   | SS-41        | 円筒型 30ℓ 圧なし 350φ×400  |
| 熱媒クーラー            | 1   | SGP          | 2重管型 1B×2000 2本伝熱面 0.4m <sup>2</sup><br>カネクロール用 1200ℓ/H 2kg/cm <sup>2</sup> |
| 熱媒ポンプ             | 1   |              | 250kg   |
| トロリーブロック          | 1   |              |   |
| 受 器 (大)           | 5   | SUS-27       | 円筒型 25ℓ   |
| 受 器 (小)           | 5   | SUS-27       | 円筒型 10ℓ   |
| 換 気 扇             | 5   |              | 軸流型ウォールファン 500φ 80m <sup>3</sup> /min<br>0mmA                               |
| 温度記録計             | 1   |              | 電子管式自動平衡型 熱電対 6打点<br>0~300℃   |
| 温度制御器             | 1   |              | 発振式比例式熱電対 150~300℃  |

表 18 連続式安定化装置機器表

( )内は共有設備を示す。

| 名 称       | 数 量 | 材 質              | 仕 様  |
|-----------|-----|------------------|--|
| 沈 澱 槽     | 1   | SUS-32<br>SS41   | 円筒型 60ℓ 1.8Kg/cm <sup>2</sup> 400φ×480<br>ジャケット付 攪拌機, 噴射ノズル付     |
| コンデンサー    | 1   | SUS-32<br>SS41   | 多管式 4/3B sch10S 500×37本  |
| 仕込部ホッパー   | 1   | SUS-32<br>SUS-27 | 円筒型 30ℓ 1.5Kg/cm <sup>2</sup> 200°C 350φ×550                     |
| 仕込フィーダー   | 1   | SUS-32<br>SS41   | 横型スクリー型 155φ×1150, 1.6Kg/cm <sup>2</sup><br>350°C ジャケット付 9~38rpm |
| 反 応 管     | 1   | SUS-32<br>SGP    | 二重管式, チューブ 4/3 B sch 10s, ジャケット<br>1 1/2 B 伝熱面積 4 m <sup>2</sup> |
| 安定剤予熱ヒーター | 1   | SUS-32<br>SGP    | 二重管式, チューブ 1B sch 10S, ジャケット 2B                                  |
| 反応管加熱装置   | 1   | SS               | 槽型 130ℓ 980×500×280, 300°C                                       |
| 沈澱剤タンク    | 1   | SS41<br>ガラスライニング | 円筒型 130ℓ, 500φ×600, ジャケット付                                       |
| 温水タンク     | 1   | SS41             | 円筒型 200ℓ, 600φ×900   |
| 定量ポンプ     | 1   | SUS-32           | 0~650cc/min 10Kg/cm <sup>2</sup>                                 |
| 加圧ポンプ     | 1   | SUS-32           | 最大 1ℓ/min, 使用温度 160~180°C<br>4~12Kg/cm <sup>2</sup> 可変           |
| 沈澱剤ポンプ    | 1   | SUS-32           | 1~10ℓ/min, 2Kg/cm <sup>2</sup>                                   |
| (洗淨ろ過槽)   |     |                  | 回分式安定化装置用と兼用   |
| (安定剤タンク)  |     |                  | " 無酢タンクと兼用   |
| (温度記録計)   |     |                  | "  |

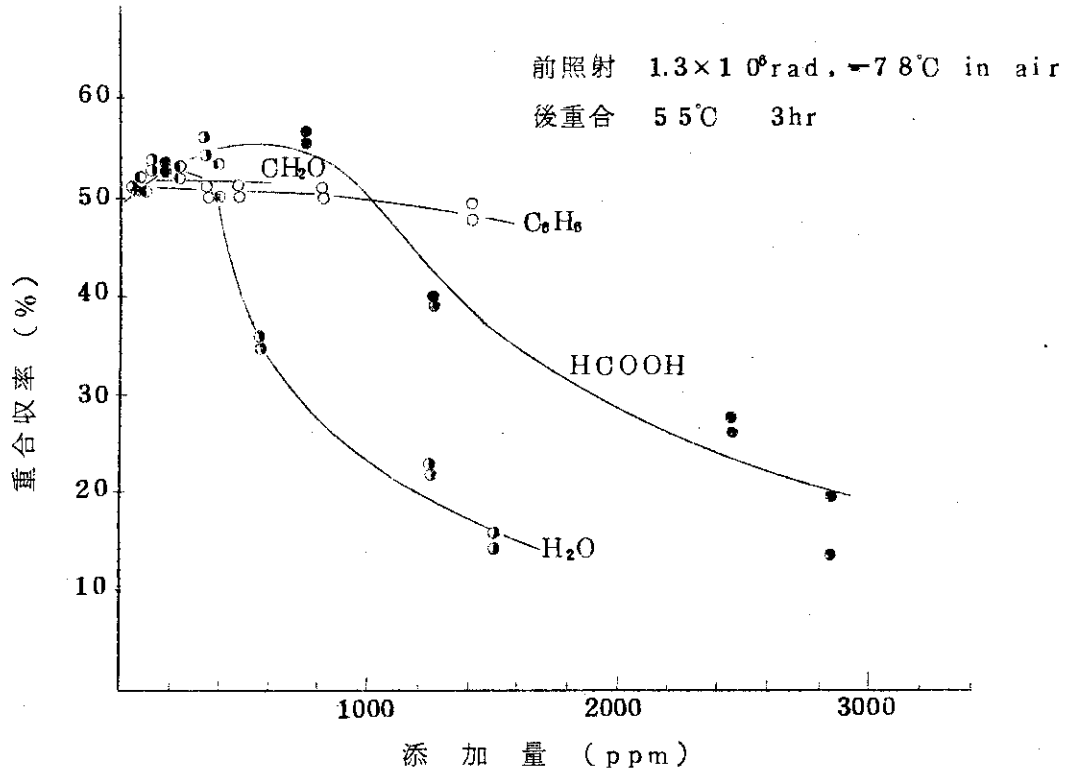


図1 後効果重合における不純物の影響(I)  
重合収率の変化

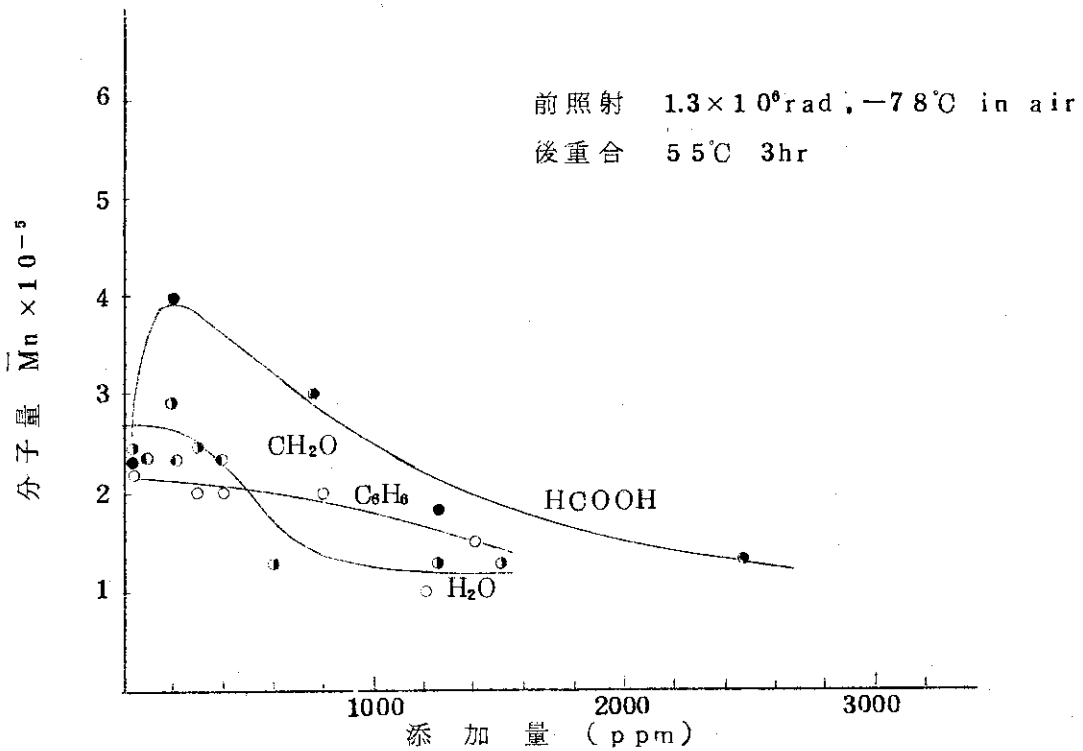


図2 後効果重合における不純物の影響(II)  
分子量の変化

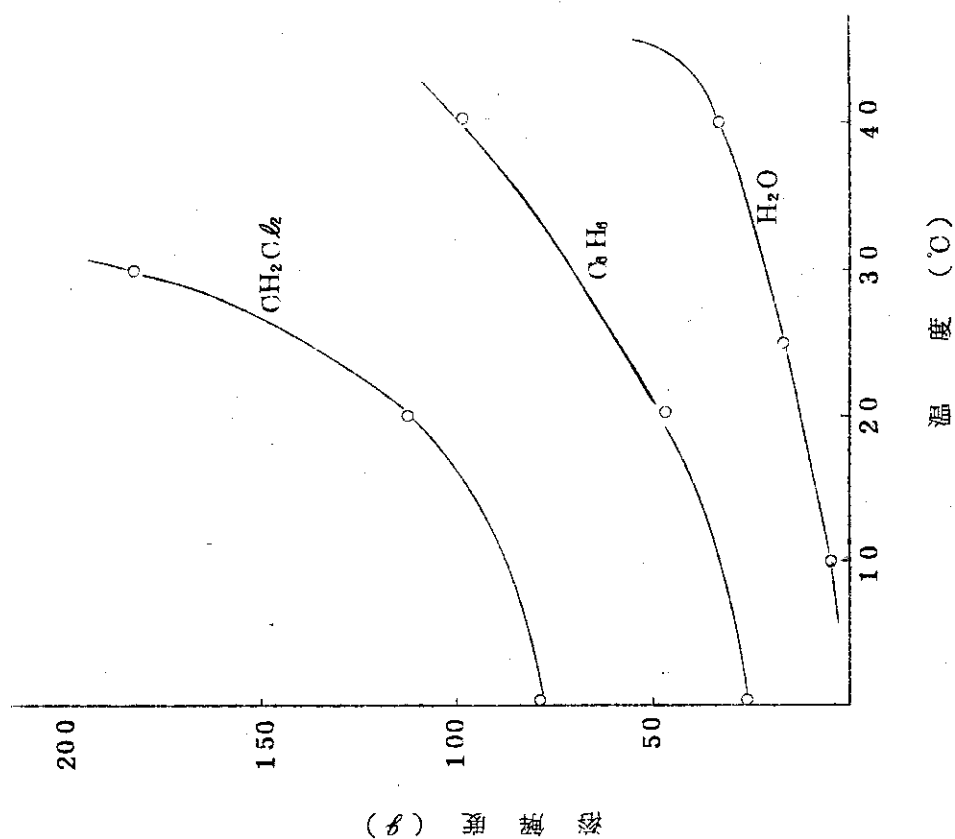


図4 トリオキサンの溶解度曲線

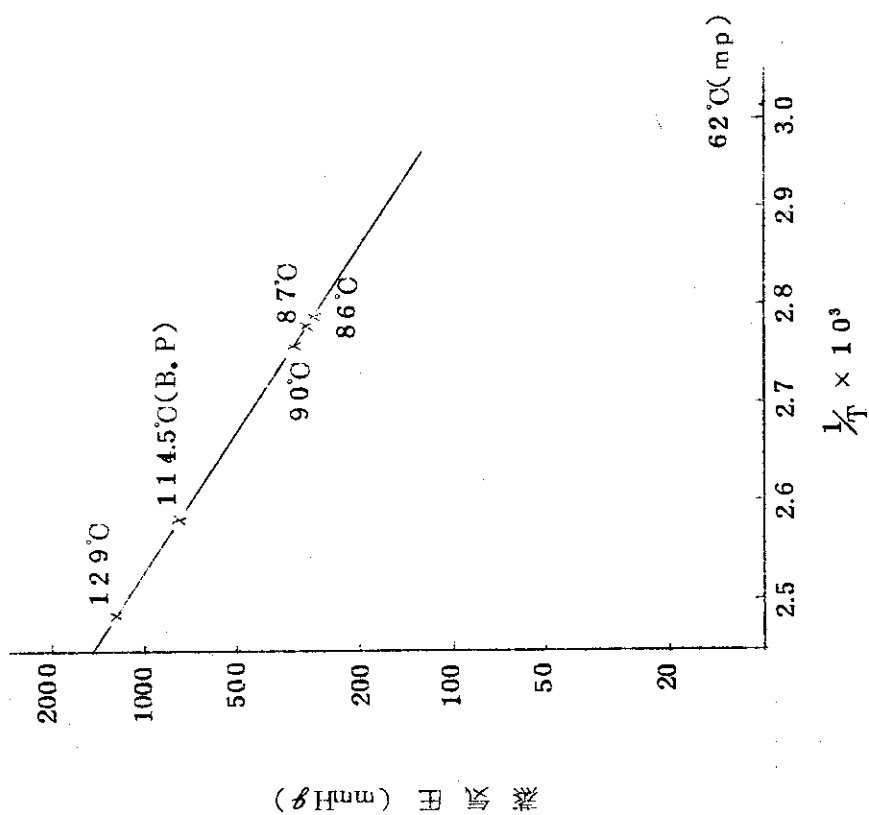


図3 トリオキサンの蒸気圧曲線

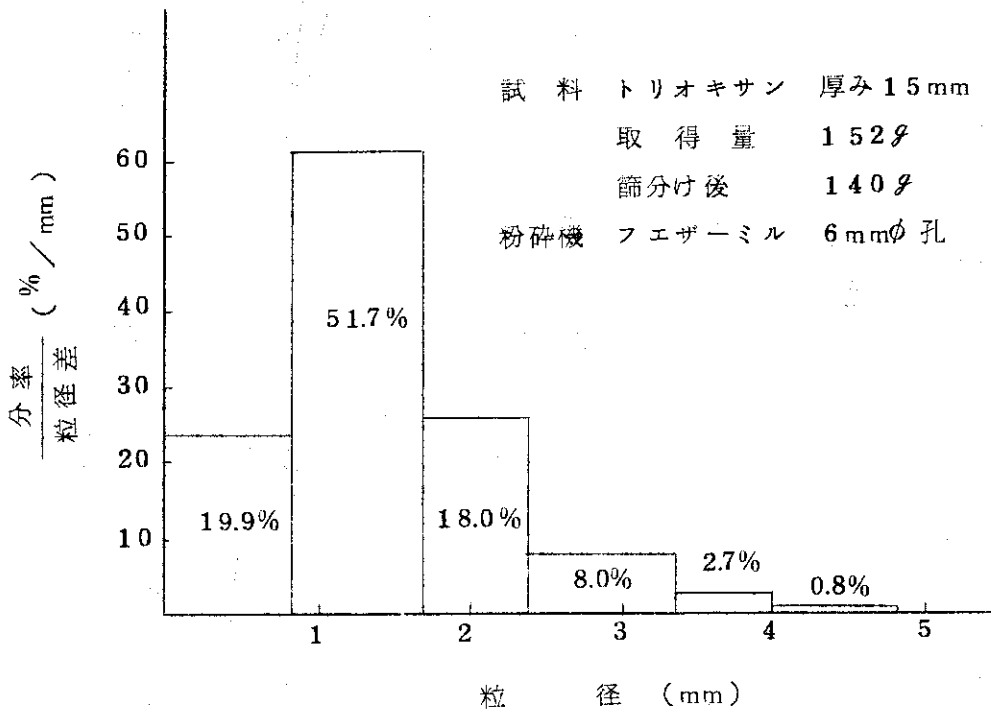
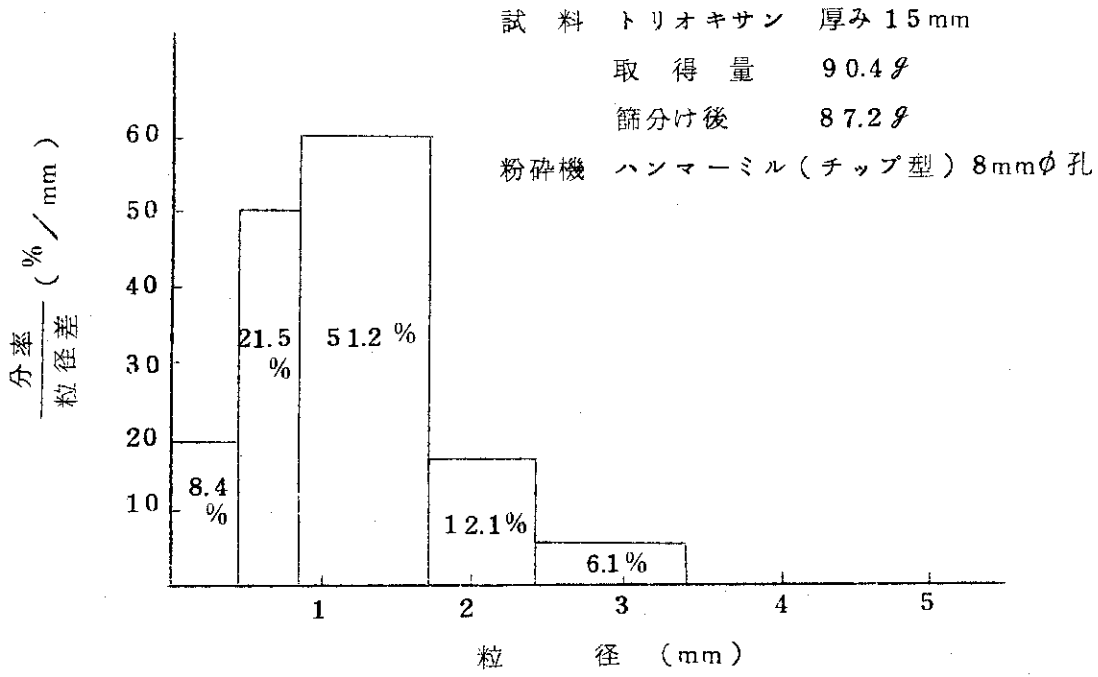


図5 粉碎機にかけたトリオキサンの粒度分布



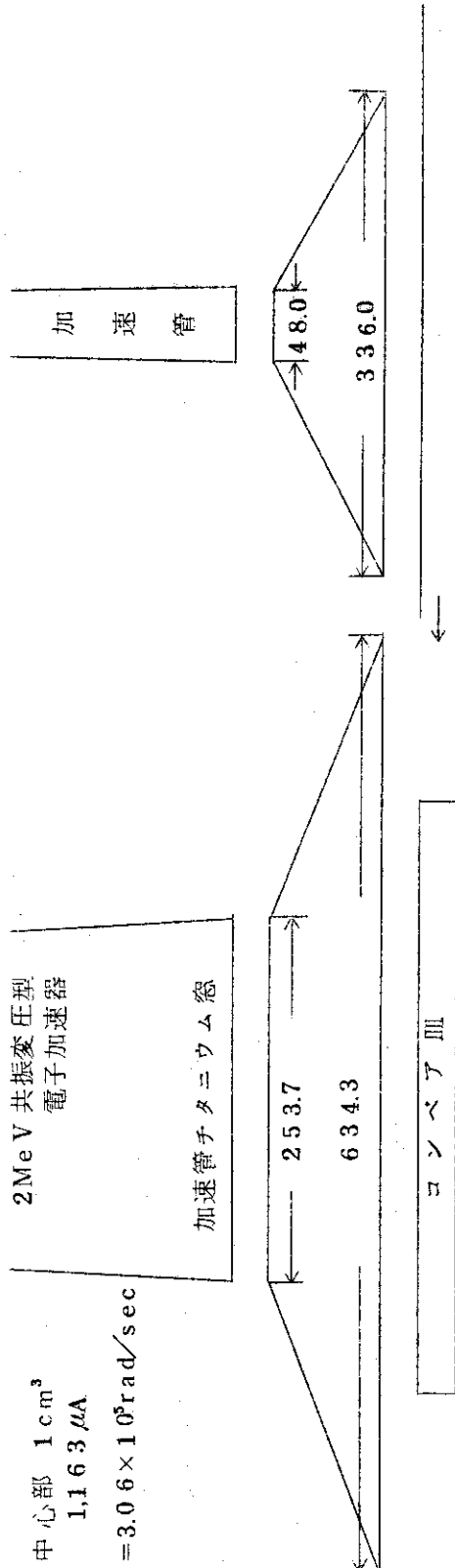


図 6 2 MeV 共振変圧型電子加速器電流分布

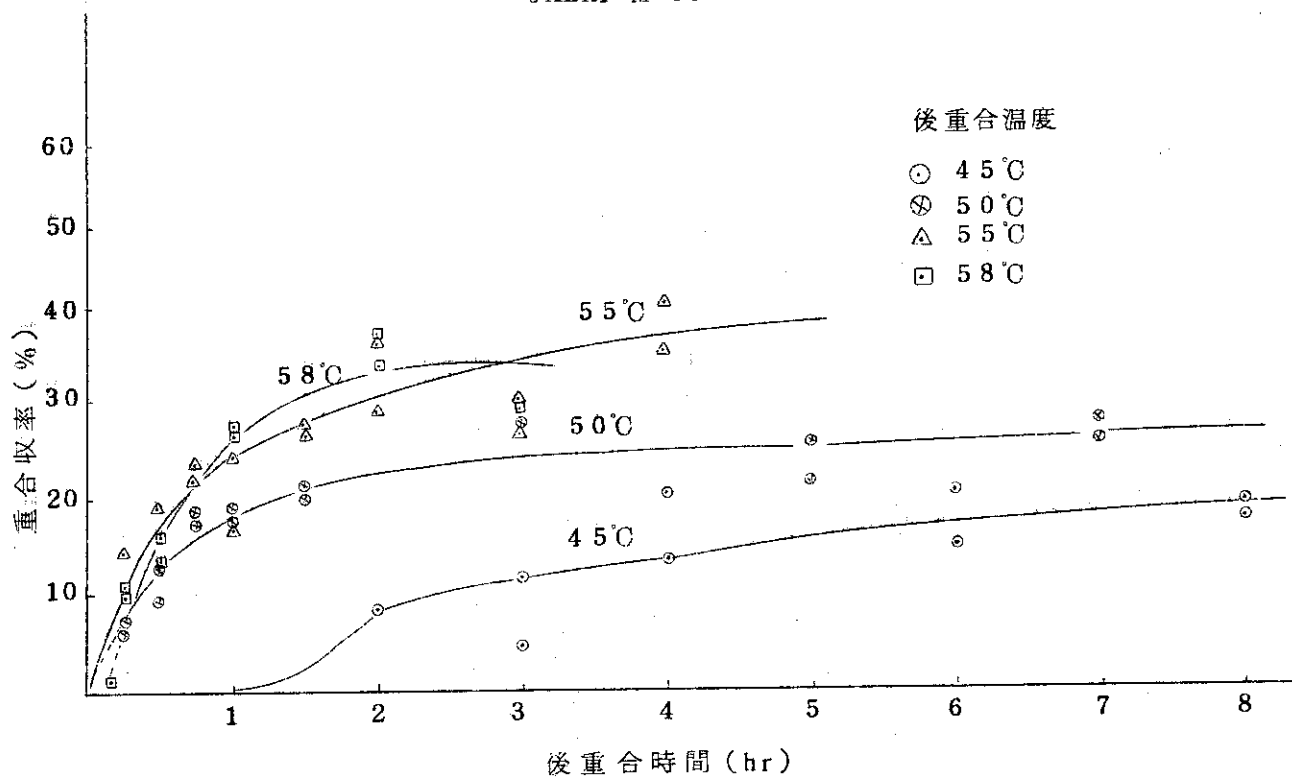


図7 後重合時間と重合収率の関係

照射線量： $2 \times 10^5$  rad

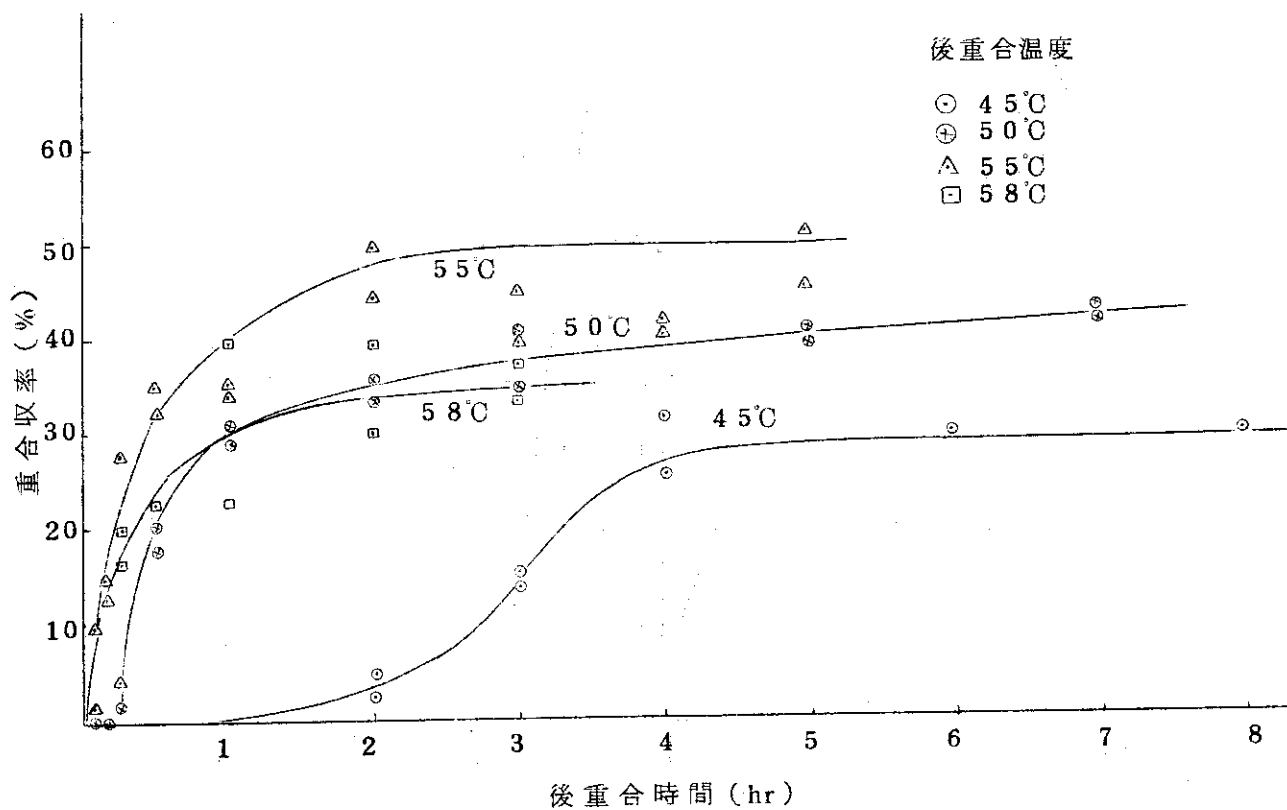


図8 後重合時間と重合収率の関係

照射線量： $1 \times 10^6$  rad

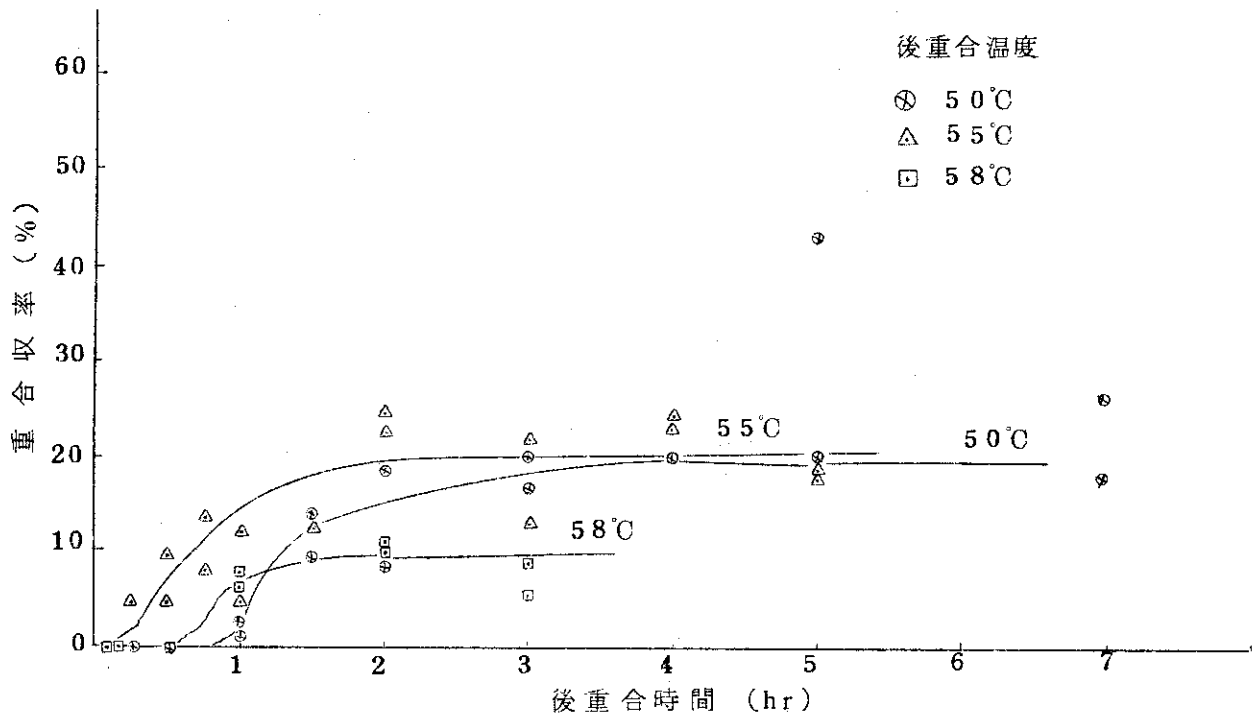


図9 後重合時間と重合収率の関係  
照射線量:  $5 \times 10^6$  rad

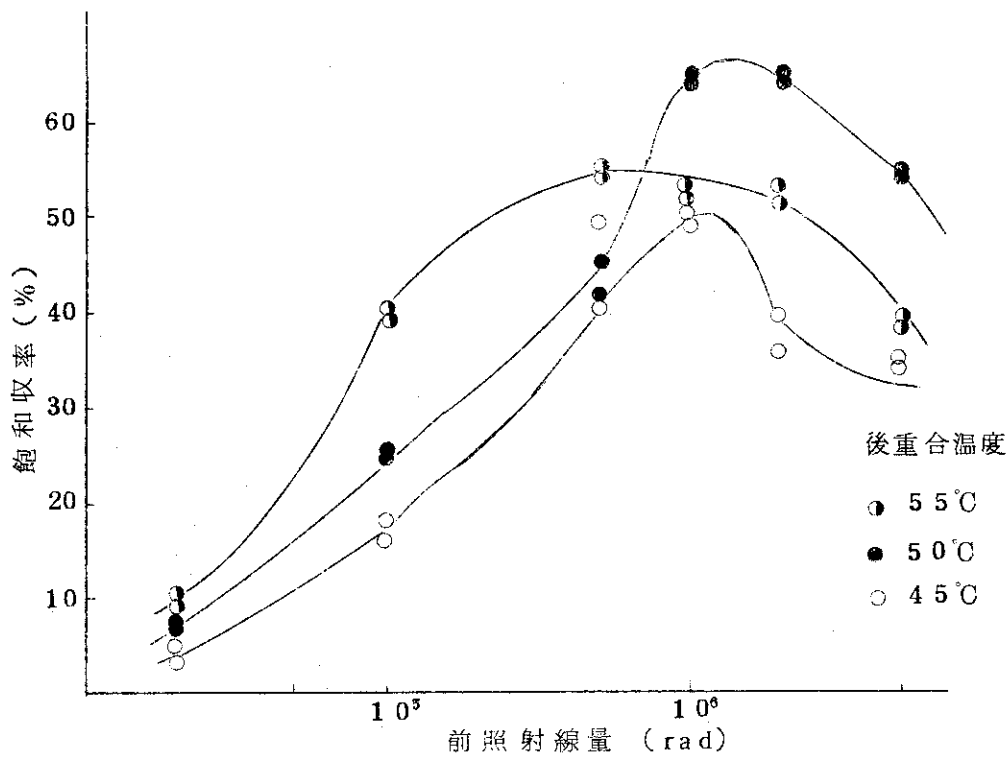


図10 前照射線量と飽和収率の関係

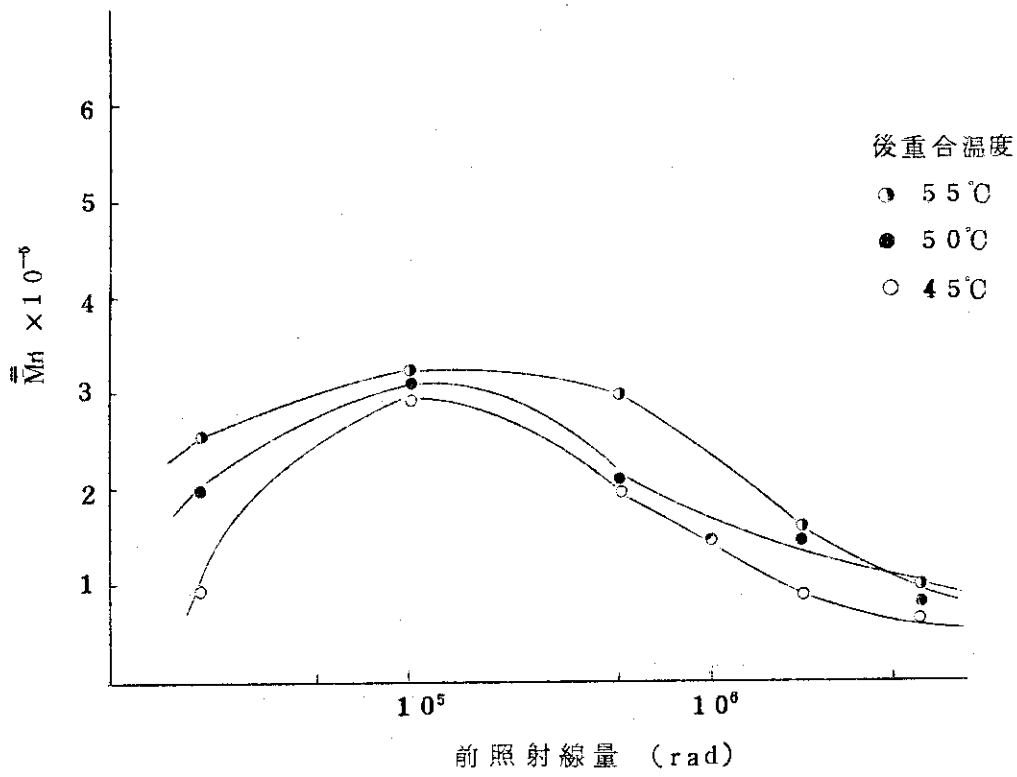


図11 前照射線量と分子量との関係

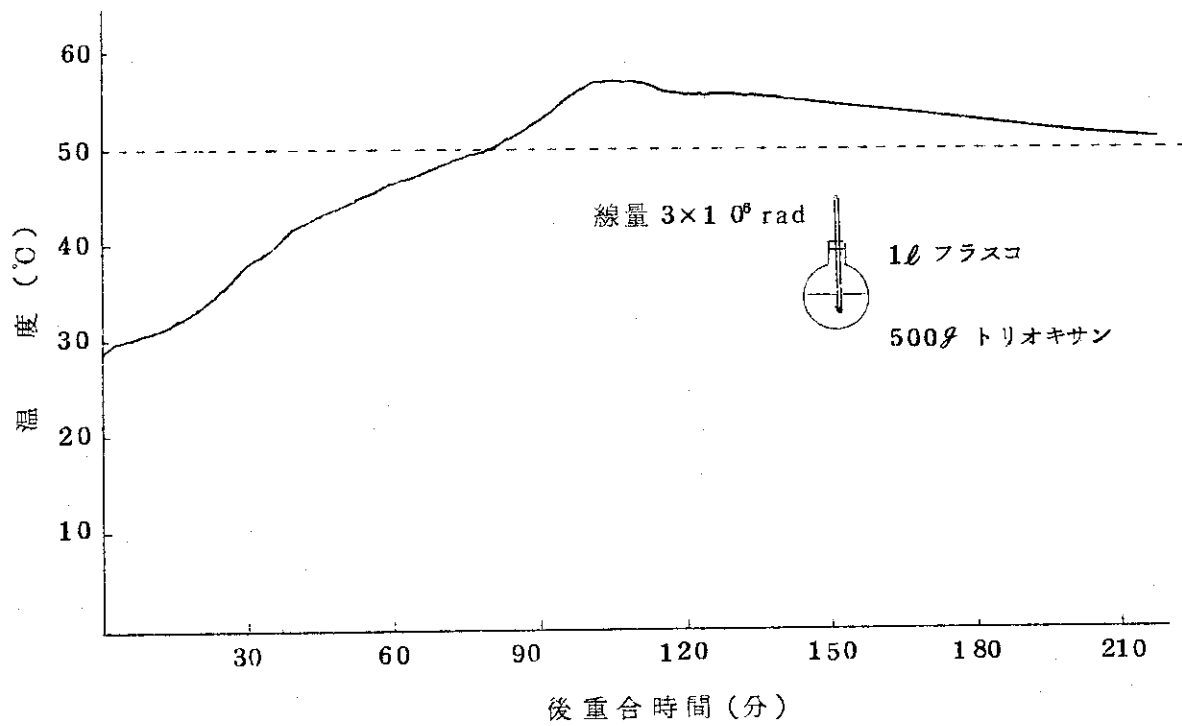


図12 トリオキサン重合熱による温度上昇

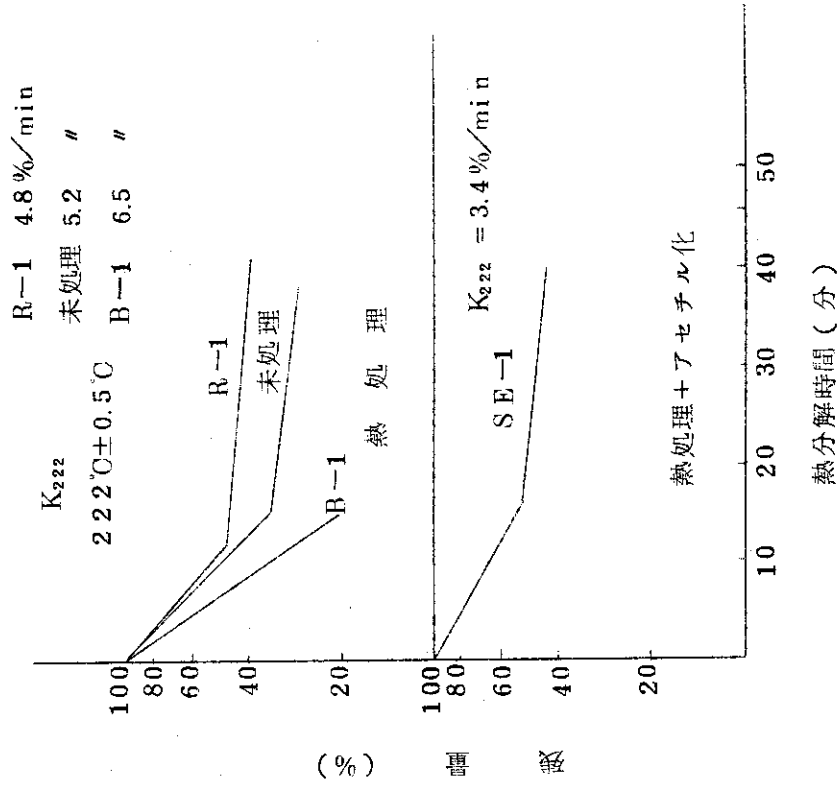


図13 ポリマーの安定化処理，未処理の比較

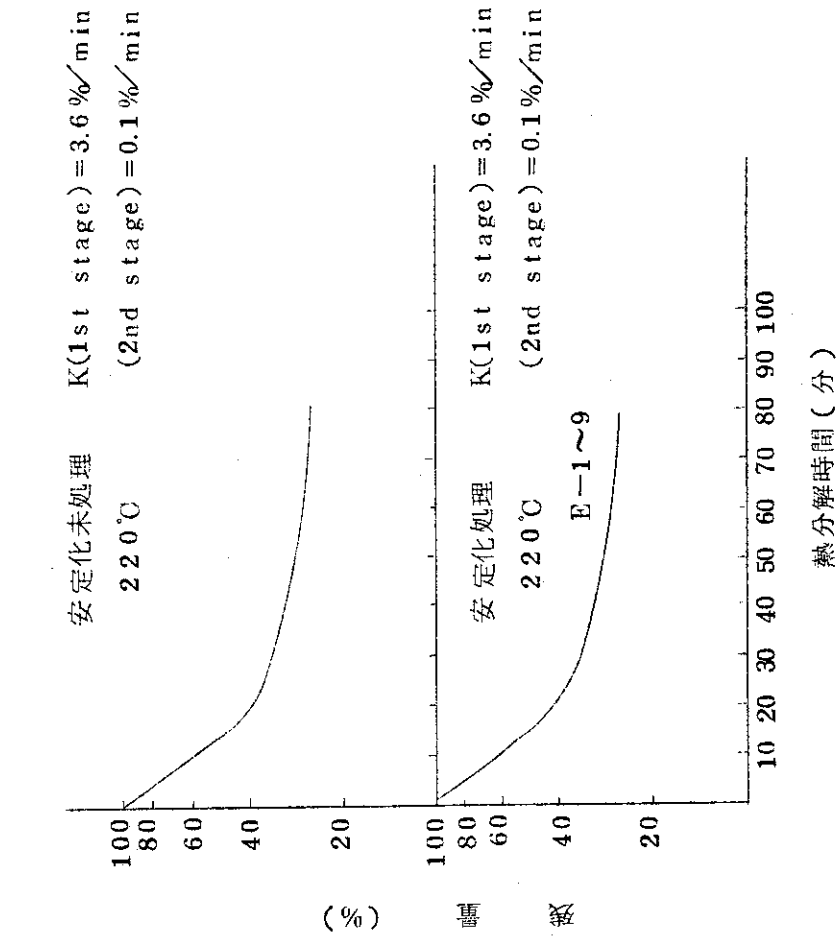


図14 ポリマーの熱処理—アセチル化効果

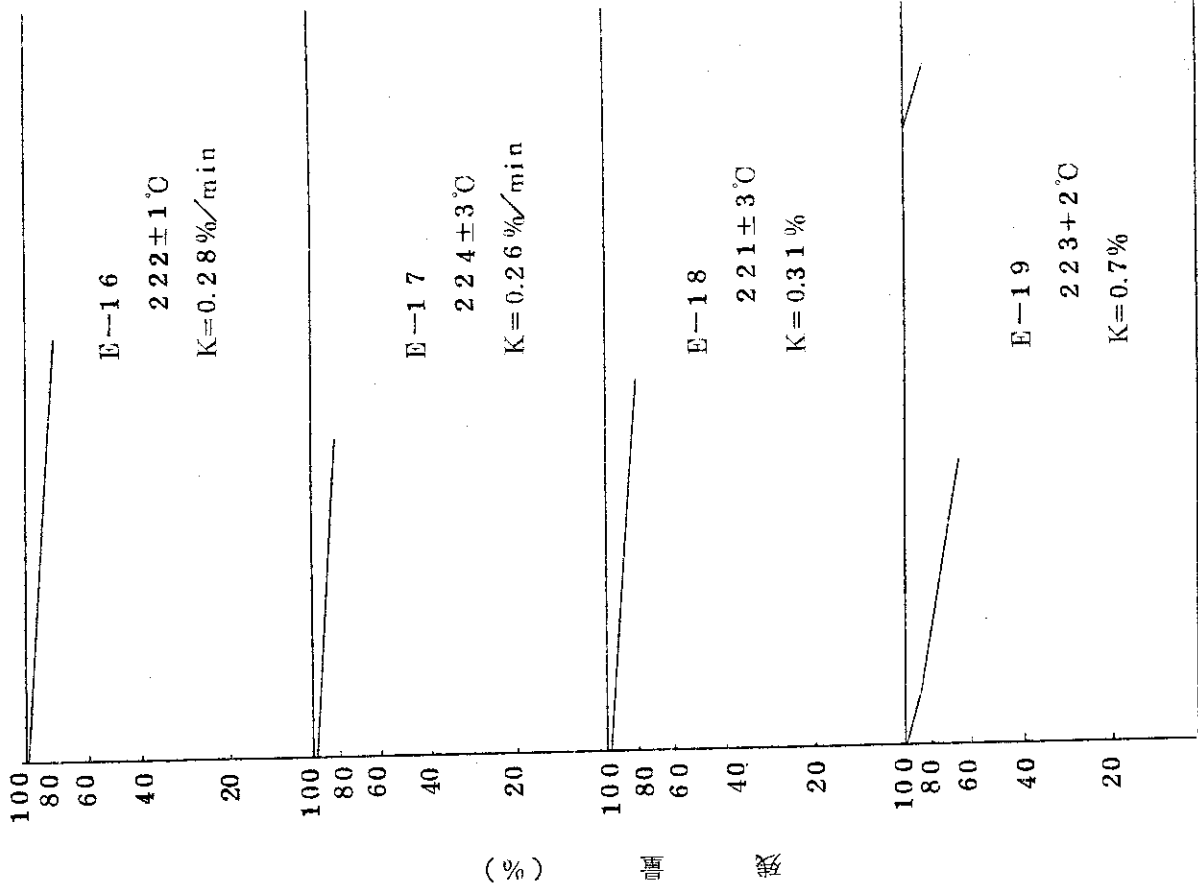


図 15(b) ポリマーの安定化 (アセチル化)

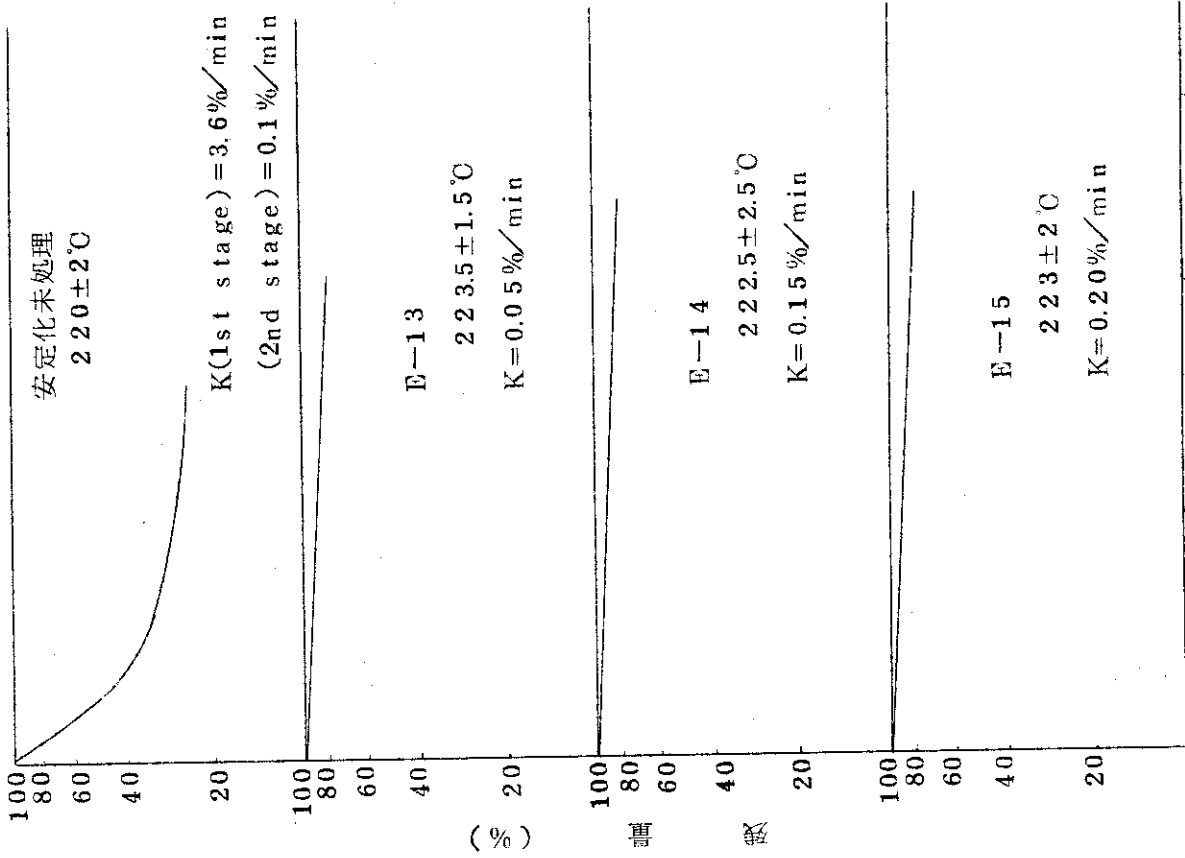


図 15(a) ポリマーの安定化 (アセチル化)

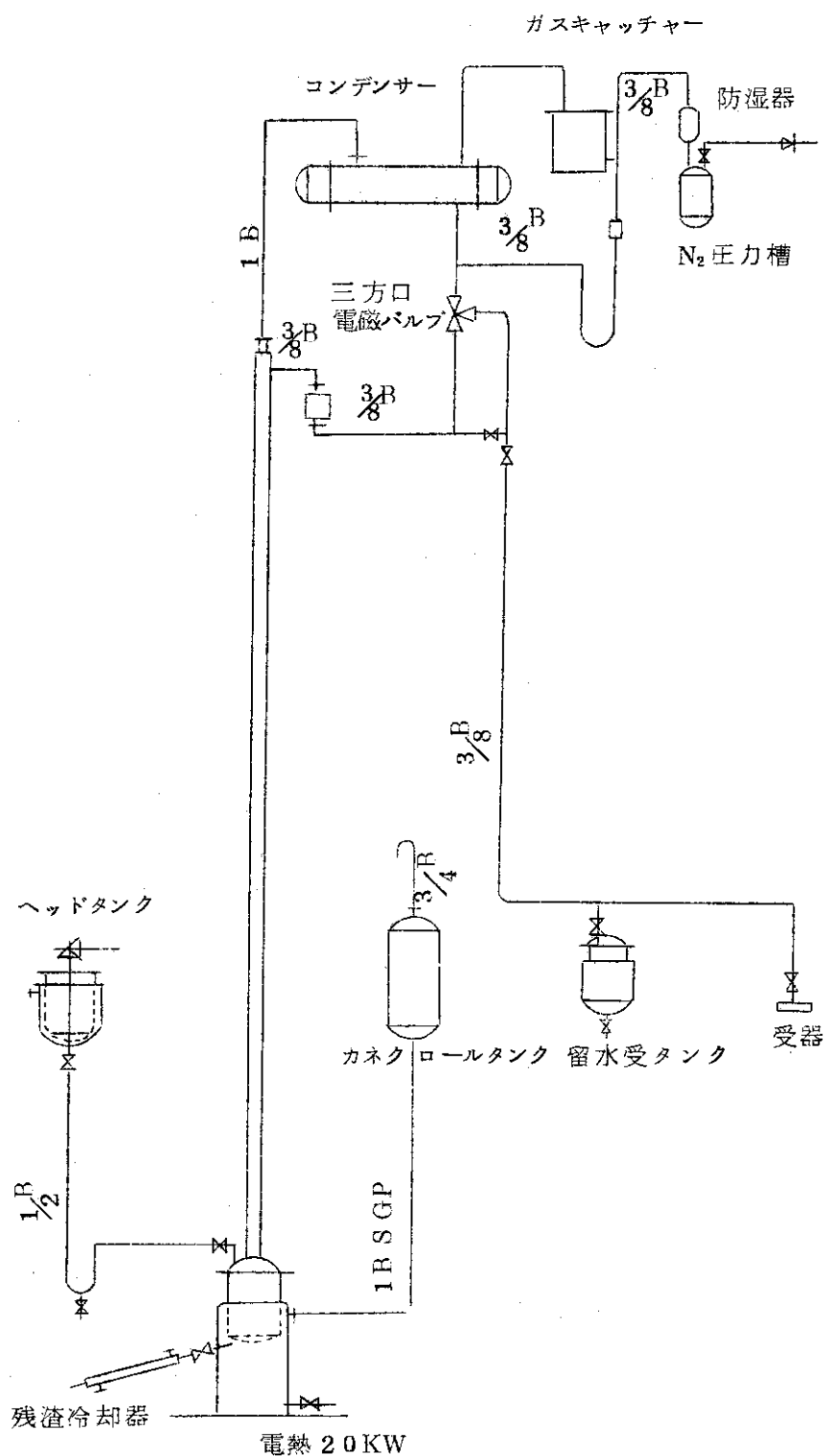


図 16 トリオキサン蒸留装置説明図





水 主 管 2BSGP 2Kg/cm<sup>2</sup> -----は重合機関係を示す

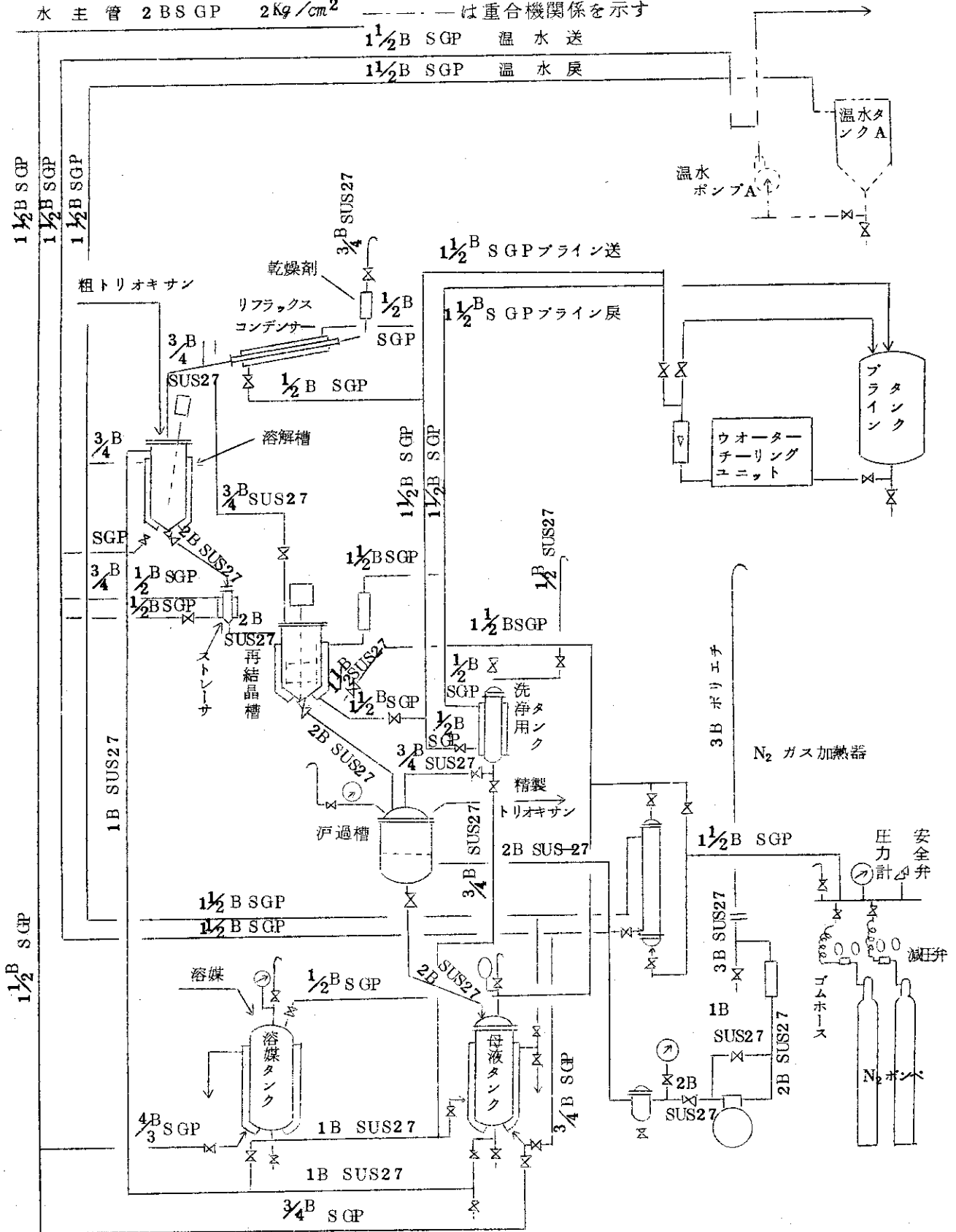
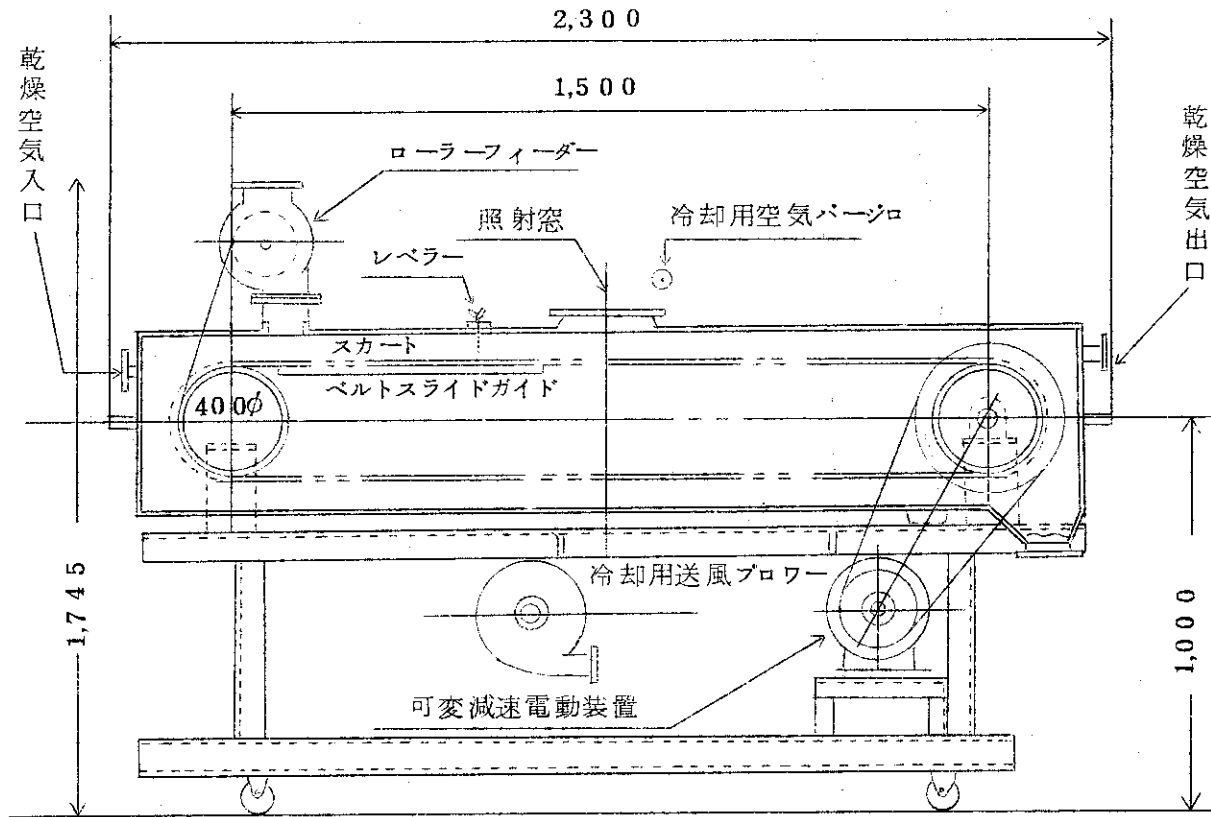


図 18 再結晶装置説明図



照射窓は 0.2 mm の厚みの耐蝕アルミ合金を使用  
 本体と駆動部は別個の台車に乗せる。

図 19 連続照射装置略図

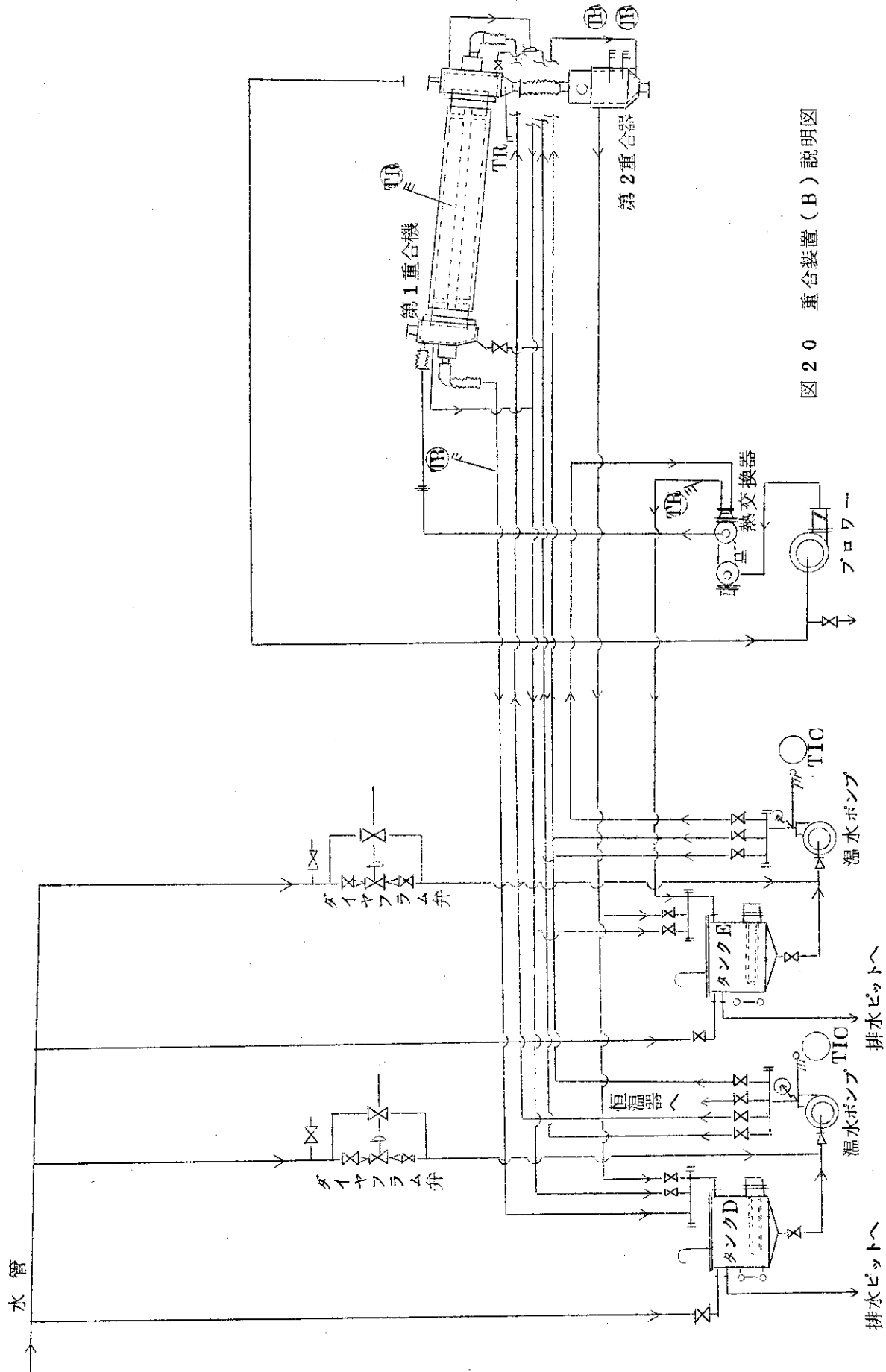


図 20 重合装置 (B) 説明図

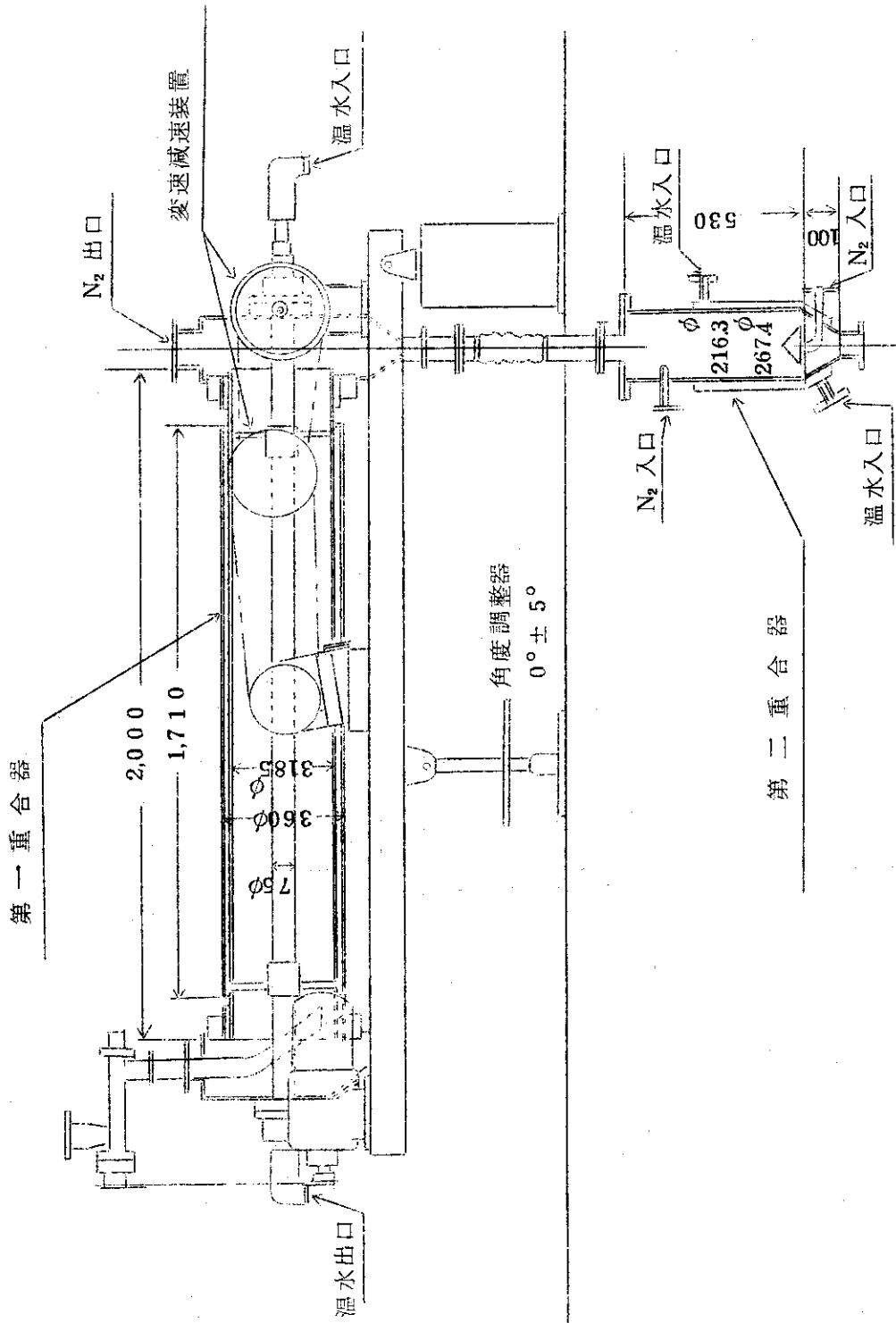


図 21 重合装置 B (回転ドラム一堅型サイロ式) 略図

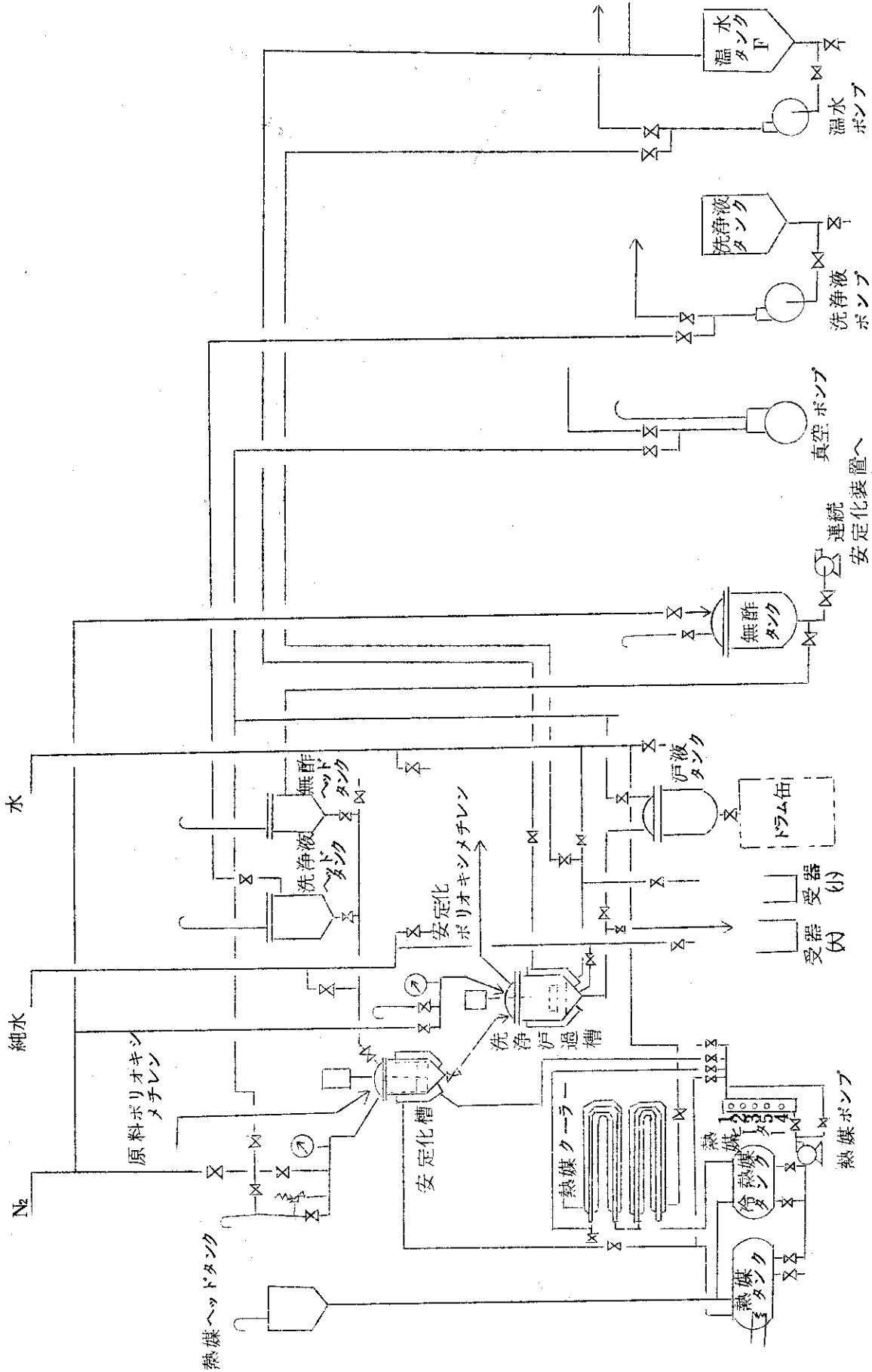


図 2 2 回分式安定化装置説明図

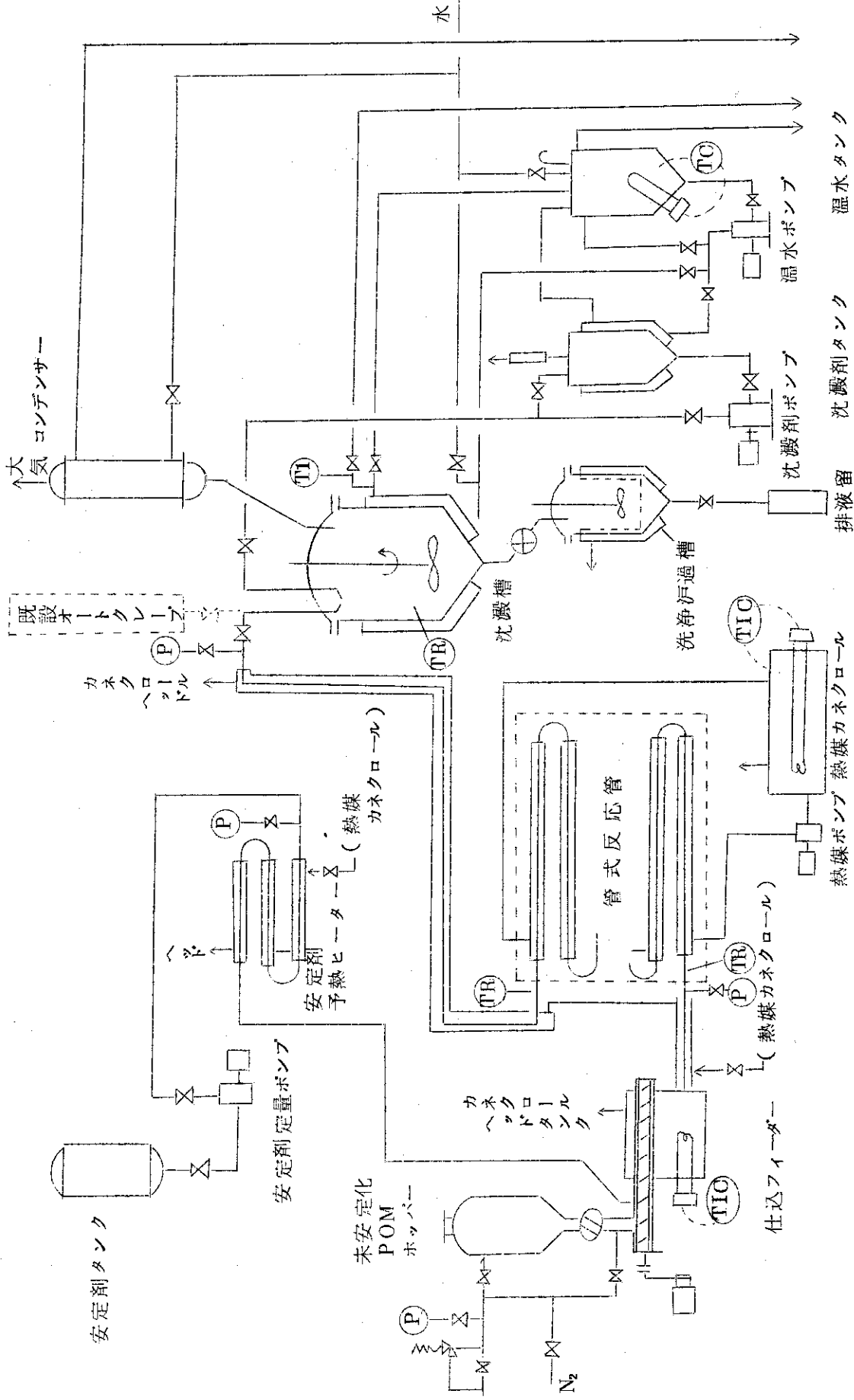


図 23 連続式安定化装置説明図