

JAERI-M

7 4 8 5

分子運動性および分子配列に着目した
高圧放射線化学反応の研究

1978年1月

貴 家 恒 男

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

分子運動性および分子配列に着目した
高圧放射線化学反応の研究

日本原子力研究所高崎研究所研究部

貴家恒男

(1977年12月20日受理)

高圧下の分子運動性および分子配列に着目しつつ、高圧下のポリマーの放射線架橋反応ならびに高圧下の放射線重合反応の研究を行なった。

高圧下における数種類の合成ゴムの放射線架橋反応性、これらのゴムの圧力 - 体積 - 温度 (P-V-T) 挙動の測定、および高圧下で放射線架橋した架橋試料の化学緩和挙動の測定から次の事実が明らかとなった。

- 1) 高圧下では架橋反応が促進される。特に二重結合を含むゴムでは二重結合を通しての連鎖的架橋が起るために著るしく架橋速度が増大する。
- 2) 二重結合を通過しての連鎖的架橋反応によって、クラスター状の架橋点が生成する。
- 3) 架橋反応性は加圧による分子運動性の変化と密接な関係がある。

高圧下で数種類のメタクリレート系のモノマーおよびアクリロニトリル (AN) の放射線重合を行なった。メタクリレート系のモノマーの重合の場合、その Van't Hoff プロットは各々のモノマー個有の圧力で折れ曲りエステル鎖長と折れ曲り圧力には密接な関係が見られた。また as-polymerized ポリマー～モノマー共存系の P-V 測定を行なうと、Van't Hoff プロットに折る曲りを与える圧力で異常な挙動を示した。AN モノマーの P-V 曲線上に圧縮率が急変する圧力が認められた。圧縮率が急変する圧力において重合挙動が急激に変化した。これらの事実および他の実験事実から、液体モノマーを圧縮すると、それぞれのモノマーの構造に応じて液体状態においても短距離秩序が生じると決論した。

Radiation Chemistry in High Pressure
paying attention to Molecular Motion and Alignment

Tsuneo SASUGA

Division of Research, Takasaki Radiation Chemistry
Research Establishment, JAERI.

(Received December 20, 1977)

Effects of high pressure on radiation-induced crosslinking of synthetic rubbers and polymerization of methacrylates and acrylonitrile (AN) have been studied paying attention to molecular motion and alignment.

The following were revealed from radiation-induced crosslinking reaction, pressure-volume-temperature (P-V-T) measurement and chemical relaxation of polymer crosslinked at high pressure: (1) The rate of crosslinking is increased in compression especially in polymers containing double bonds, due to chain reaction through double bonds. (2) Crosslinking points of the polymer with double bonds crosslinked at high pressure are dispersed as cluster. (3) Crosslinking reaction is intimately related with change of the molecular motion in a polymer under pressure.

Van't Hoff plots of methacrylates and AN break at a pressure depending on the monomer. The pressure giving the breaks depends on length of methacrylate. P-V curves of the polymer-monomer coexistence system as-polymerized exhibit peculiar behavior at the pressure giving the breaks. AN exhibits complicated polymerization behavior at a pressure changing compressibility of the monomer. From above results etc. it is concluded that monomer molecules are aligned in short range at a pressure corresponding to geometrical structure of the monomer molecules.

Keywords: High Pressure, γ -irradiation, Crosslinking, Polymerization, Molecular-Motion, Monomer Alignment, Radiation Effects, Methacrylates, Acrylonitrile, Synthetic Rubbers

目 次

序 論	1
第1編 高圧下におけるポリマーの放射線照射効果	4
第1章 高圧下における合成ゴムの放射線架橋反応	4
第2章 cis-1,4-ポリブタジエン, cis-1,4-ポリイソプレン, スチレン-ブタジエン共重合体のP-V-T挙動	14
第3章 高圧下で放射線架橋したcis-1,4-ポリブタジエンの 化学緩和挙動	24
第2編 高圧下の放射線重合	32
第1章 高圧下のメチルメタクリレートの放射線重合	32
第2章 高圧重合したas-polymerized PMMA-MMA共存系のP-V挙動	40
第3章 n-ブチル, n-ヘキシルメタクリレートの高圧下にお ける放射線重合およびポリマー-モノマー共存系のP-V挙動	49
第4章 高圧下のアクリロニトリルの放射線重合	55
総 括	66

Contents

Introduction	1
Part 1. Radiation effect of polymer at high pressure	4
Chapter 1. Radiation-induced crosslinking of synthetic rubbers at high pressure	4
Chapter 2. Pressure-volume-temperature behaviors of cis-1, 4-polybutadiene, cis-1, 4-polyisoprene, and styrene-butadiene copolymer	14
Chapter 3. Chemical Relaxation of cis-1, 4-polybutadiene crosslinked at high pressure	24
Part 2. Radiation-induced polymerization at high pressure	32
Chapter 1. Radiation-induced polymerization of methylmethacrylate at high pressure	32
Chapter 2. Pressure-volume behavior of PMMA-MMA coexistence system as-polymerized at high pressure	40
Chapter 3. Radiation-induced polymerization of n-butyl-and n-hexylmethacrylate and pressure-volume behaviour of polymer-monomer coexistence system as-polymerized at high pressure	49
Chapter 4. Radiation-induced polymerization of acrylonitrile at high pressure	55
Conclusion	66

序 論

固体、特に結晶の構造および物性に関する情報量は多く、固体状態の記述はある程度成功している。これに対して液体は秩序と無秩序の中間状態にあるために十分な記述がされるには至っていない。

液体分子も非常に近距離では一定の秩序を持っていることが水銀¹あるいは液体アルゴン²などの単原子液体のX線回折から明らかになっている。また、長鎖の炭化水素は鎖を平行に配向して充てんする傾向があることが知られている³。しかしながら液体分子の配向あるいは配列についての知見は少ない。また、高圧下においても液体～液体転移のような液体分子の配列についての報告も少ない。本論文は高圧下の液体分子の配列に関する知見を化学的な手段をもちいて明らかにすることを目的として行なったものである。

現在充分には知られていない多原子分子よりなる純液体についての研究を行なう前段階として非晶性のゴムについて検討を行なった。流動することは液体の一つの特質であるが、流動するのに非常に長い緩和時間を要すると考えれば、ガラス転移温度以上におかれた非晶性のゴムは液体として分類することができる。

さて、高圧科学は1900年初頭に Bridgman⁴の多大の努力によって今日の基礎が作られた。以来、高圧下における物理および化学は飛躍的な発展をとげて今日に至っている。高分子物質についての高圧下の物性および構造に関する最初の研究は1945年 Wood⁵によって発表された結晶性ゴムの融解温度の圧力存在性についての報告であろう。高圧下の高分子物質の研究においても構造の明らかな結晶性高分子に関するものが多い。対象となっているポリマーはポリエチレン⁶⁻⁹、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)¹⁰⁻¹²、ポリビニリデンフルオライド¹³、ポリオキシメチレン¹⁴、ポリプロピレン¹⁵など多種にわたっている。これらのうち、ポリエチレンは高圧下で融体から結晶化すると“のびきり結晶”(extended chain crystal)が生成すること¹⁶⁻²¹、PTFEは高圧下で結晶転移が起り高圧結晶相が存在すること²²⁻²⁴、などは高圧下における結晶性高分子の特徴的な現象である。一方、ポリスチレン²⁵⁻²⁹、ポリ酢酸ビニル³⁰、ポリ塩化ビニル³¹、ポリメチルメタクリレート³²などの非晶性ポリマーについての高圧下の物性が種々の方法で研究されている。また、高圧下で液体状態から温度を下げて非晶性ポリマーをガラス化させると高密度ガラスが得られることが報告され³³、これらの研究から、高圧下のガラス転移および高圧下のガラス状態についての知見が得られている。しかしながら、ガラス化圧力以下の圧力域における高密度の非晶性ポリマーの性質はほとんど知られていない。これは先に述べたように液体およびガラス転移温度以上における非晶性のポリマーは秩序と無秩序の中間状態にあるため、的確な情報を取り出す実験的手段に乏しいためである。最近液体や熔融塩などのX線回折³⁴、光散乱³⁵などによってデータの蓄積が始められたのが現状である。放射線照射効果という物理化学的な手段、圧力～体積関係、および生成物の物性の知見を総合して高圧下の非晶性ポリマーの性質を検討することを本論文の第1の目的とした。

つぎに、純液体の高圧下での配向、配列などを化学的な手段をもちいて明らかにすることを第

2の目的とした。液体モノマーの高圧下の重合反応性を詳細に調べるとともに、ポリマーがモノマー中に溶存しているポリマー～モノマー共存系の性質を詳細に調べた。モノマー分子が何らかの配列をし、その中で重合が進行すると、生じたポリマー鎖はマトリックスの影響で何らかの記憶現象が存在することが予測される。

高圧科学の一分野としての高圧下の重合に関して概観する。1928年にConant³⁶が発表した論文が高圧下の重合に関する最初の報告であろう。1931年にTamman³⁷らは5種類のオレフィンの3000気圧までの重合速度の研究を行なっている。1933年にはFawcett³⁸らはエチレンとベンズアルデヒドの170℃・2000気圧における反応で最初のポリエチレンの合成に成功している。

重合反応速度論はこの時代にまだ充分発達しておらず、重合反応に対する圧力効果が速度論的に取り扱われだしたのは1950年以降である。これまでスチレンをはじめとして多種類のモノマーについて高圧下におけるラジカル重合の研究が行われている。

Merrett³⁹らはスチレンの60℃で5000気圧までの重合速度と分子量の圧力依存性を研究して、重合速度は加圧により加速されるが、分子量は3000気圧以上では頭うちになることを報告している。Nicholson⁴⁰らは回転セクター法を用いて間欠的に光を照射し、高圧下でのスチレンの光重合を研究して、連鎖生長速度は圧力と共に増大し、生長ラジカル相互の再結合は圧力と共に減少することを報告している。Wallingら⁴¹は60℃・1～6000kg/cm²で四塩化炭素溶液中で生成するポリスチレンの分子量の圧力依存性を調べ、溶媒への連鎖移動定数は圧力と共にわずかに減少することを報告している。この結果は塩素原子の引き抜きによる連鎖移動が連鎖生長過程と同じ程度に圧力により加速されていることを明白に示している。

モノマーへの連鎖移動に対する圧力効果については直接的な研究結果はないが分子量の圧力依存性から、高圧下ではこの種のラジカルの移動反応が一般的に圧力により加速されていると信じられている。高圧下のラジカル重合の一般的知見は以下のようにまとめられる。

- 1) 連鎖生長速度は加圧により加速される。
- 2) 加圧による重合系の粘度上昇のために停止速度は減少する。
- 3) モノマーや溶媒分子への連鎖移動速度は加圧下で加速される。
- 4) したがって全重合速度は加圧により非常に大きくなるが、分子量の増加は全重合速度の圧力依存性に比較して小さい。
- 5) 退化的連鎖移動のために高分子量の重合体が得られないアリル系モノマーも加圧下で重合する⁴²。
- 6) 加圧によって、モノマー系にある種の配列 (alignment) が起り、立体規則性などのポリマーの一次構造が変化する。
- 7) 立体障害により常圧下では重合し得ないモノマーも加圧下では重合する^{43,44}。

しかしながら、これらのうちモノマー分子の高圧下における配列については十分な実験事実は少ない。また、重合挙動以外の結果からモノマー分子の配列を示唆した実験例はない。高圧下でのモノマー分子の配列およびモノマー分子の構造と配列との関連を明らかにできると、液体の構造に関する一つの知見を提供することになり、有意義であると考えられる。メタクリレート系モノマーおよびアクリロトリルの高圧重合挙動およびポリマー～モノマー共存系のP-V挙動を通して

高圧下のモノマー分子の配列に関する知見を得ることを第2の目的とした。

これまでの高圧下の重合反応が積極的にモノマー分子の配列を示唆していない理由として、圧力、温度範囲がせまいこと、測定点の間隔が広いこと、パラメーターが一つ加わるために、多くの実験点が必要なこと、ならびに実験技術上、酸素含量の少ない系で実験ができず、初期速度に不確定さが含まれることなどが指摘できる。もう一つの重要な原因として開始剤を使う反応では昇圧および昇温過程で重合が開始され、安定した条件で反応初期の解析を行なうことができなかった事があげられる。

本研究では安定した重合条件に達してから、放射線照射で重合を開始することができる利点を生かし、かつダイラトメーター法で重合を追跡したので初期の速度を正確に測定することができた。またガラス製ダイラトメーターを用いたのでモノマーの脱気などを常圧反応と同程度の良好な実験条件で行なうことができ、従来報告されている結果より精度のよい実験結果を用いて解析することができるので所期の目的を達成することが可能となった。

なお、種々の圧力単位が使用されているが、ピストン-シリンダー型高圧装置を用いた非晶性ポリマーの照射効果の研究では bar を、その他は kg/cm^2 を使用した。引用した場合は原論文の単位を使用した。気圧, bar, kg/cm^2 の換算は次のようである。

$$1 \text{ bar } (10^6 \text{ dyne/cm}^2) = 0.986924 \text{ 気圧} = 1.019716 \text{ kg/cm}^2$$

本論文は第1編および第2編から構成されている。第1編は高圧下の非晶性ゴムの物性、特に分子運動性に着目して行った研究である。第1章は数種類の非晶性ゴムの高圧下の放射線照射効果、第2章は使用したゴムの圧力-体積 (P-V) 挙動、および第3章は高圧照射で生成した架橋ゴムの化学緩和に関するものである。

第2編はモノマー分子の高圧下における配列に着目した研究である。第1章にメチルメタクリレート (MMA) についての重合挙動を、第2章に PMMA~MMA 共存系の P-V 挙動を、第3章にエステル鎖長を変化させた時の重合挙動およびポリマー~モノマー共存系の P-V 挙動について述べた。さらに第4章では、沈殿系重合をするアクリロニトリルのモノマーの P-V 挙動、および広範囲に重合条件を変えて重合挙動を追跡した結果について述べた。

第1編 高圧下におけるポリマーの放射線照射効果

本編では、高圧下におけるポリマーの物性と放射線照射効果との関連を明らかにすることを目的として行なった非晶性ポリマーの放射線照射効果について論じる。

第1章において常温・常圧下で非晶性である数種類の合成ゴムについて高圧下の放射線架橋反応を詳細に検討し、高圧下での放射線架橋の特徴を明らかにした。

第2章においてはその合成ゴムの高圧下の物性の一つである圧力 - 体積 - 温度 (P-V-T) 関係を測定して、非晶性ポリマーの高圧下の相転移についての知見を得た。さらに、非晶性ポリマーの高圧下での相転移と架橋反応性について比較検討した。

第1章の結論から高圧架橋した架橋ゴムでは架橋点がクラスター状に分布していることが推定された。第3章では、架橋ゴムの構造について化学緩和法をもちいて検討し、第1章の推定を生成架橋物の物性から裏付けた。

第1章 高圧下における合成ゴムの放射線架橋反応

1.1.1 緒言

ポリマーの放射線照射効果はその分子運動性と密接な関係がある。たとえば Chapiro⁴⁵ はポリエチレン、ポリ塩化ビニルなどの放射線架橋のG値はガラス転移温度 (T_g) 以上の温度では温度上昇と共に増加するが、 T_g 以下では温度依存性が認められないことを明らかにしている。最近、Wündlich はポリメチルメタクリレート⁴⁶、ポリイソブチレン⁴⁷ の放射線崩壊を検討し、ガラス転移をはじめ側鎖の回転など他のローカルな分子運動の変化も崩壊に影響を与えることを報告している。

一方、いくつかのポリマーについて、圧縮率、高圧下の密度⁴⁸、力学的性質⁴⁹、核磁気共鳴^{50,51}、誘電的性質³⁰ などの研究が行なわれ、高圧下のガラス状態や結晶の性質も徐々に明らかにされてきた。しかしながら、高圧下のポリマーの物性および構造に関しては不明な点が多い。

本章では一連の実験の第一歩として高圧下での放射線照射効果の結果から高圧下のポリマーの物性を推定する目的で非晶性合成ゴムの高圧下の放射線架橋反応の検討を行なった。

温度を低下することによって密度を増加させた場合と、等温圧縮によって密度を増加させた場合では、等密度条件でもその物理状態は相互に異なるであろう。したがって、高圧下における物理状態の異なった場で進行する化学反応挙動を解析することによって高圧下の反応系の物性を推定できると考えられる。

1.1.2 実験方法

常温、常圧で非晶性である次の5種類の合成ゴムを試料として選んだ。cis-1,4-ポリブタジエン(BR-01), cis-1,4-ポリイソプレン(IR-2200), スチレン-ブタジエン共重合体(スチレン含量; 23wt%, SBR-1500以上日本合成ゴム製) エチレン-プロピレン共重合体(プロピレン含量50wt%, EP-11X, 三菱油化製)ならびに放射線乳化重合で製造したテトラフルオルエチレン-プロピレン交互共重合体⁵²である。

市販のポリマーはそれぞれの良溶媒で溶解-再沈殿をくり返し精製した。使用した溶媒はcis-1,4-ポリブタジエンおよびスチレン-ブタジエン共重合体に対してベンゼン, cis-1,4-ポリイソプレン, およびエチレン-プロピレン共重合体に対してはトルエンである。常圧でのガラス転移温度は針挿入法で測定し表1-1に分子量と共に示した。

高圧下の照射に使用した高圧容器はピストン-シリンダー型のもので図1-1に示す。高圧ピストンのシールにはBridgman型の自緊型シールをもちいた。高圧の発生はこの高圧容器を油圧プレスにはさみ10kb(〜10000kg/cm²)まで加圧した。油圧プレスの一次圧と容器内部の二次圧との関係はベンゼンの液体-固体転移(32°C・1kb)を指標として関係づけた。高圧下におけるγ線照射は1.5×10⁴ CiのCo-60γ線線源を高圧容器直下に置いて行なった。Fricke鉄線量計をもちいて測定した容器内の線量率は平均2.0×10⁵ rad/hrであった。照射温度は40°Cである。常圧下でのγ線照射は1×10⁶ rad/hrの線量率で室温で行なった。約1gの試料を高圧容器に入れ所定の圧力まで昇圧したのち、所定時間照射した。所定時間照射された試料はそれぞれの良溶媒で、もはや可溶部分が溶出しなくなるまで抽出をくり返した。抽出終了後メタノールで溶媒を置換したのち、ゲル分を減圧乾燥して、次式でゲル分率を求めた。

$$\text{ゲル分率} = \frac{\text{抽出後のポリマー重量}}{\text{抽出前のポリマー重量}} \quad (1-1)$$

乾燥後のゲルはそれぞれの良溶媒に室温で3日間浸漬したのち次式にしたがい、平衡膨潤率を求めた。なお、cis-1,4-ポリブタジエンに対しては溶媒としてトルエンを用いた。

$$\text{平衡膨潤率} = \frac{\text{膨潤ゲル重量}}{\text{乾燥ゲル重量}} \quad (1-2)$$

Table 1-1

Molecular Weight and Glass Transition Temperature (T_g)

Polymer	Molecular weight (M _n)	Molecular weight (M _w)	T _g , °C
cis-Polybutadiene	3.6 × 10 ⁵	7.9 × 10 ⁵	-100
cis-Polyisoprene	4.0 × 10 ⁵	9.2 × 10 ⁵	-60
Poly(styrene-butadiene)	1.2 × 10 ⁵	4.4 × 10 ⁵	-50
Poly(TFE-propylene)	9.4 × 10 ⁴	-	0
Poly(ethylene-propylene)	7.5 × 10 ⁴	1.2 × 10 ⁵	-57
trans-Polybutadiene	1.0 × 10 ⁵	-	-

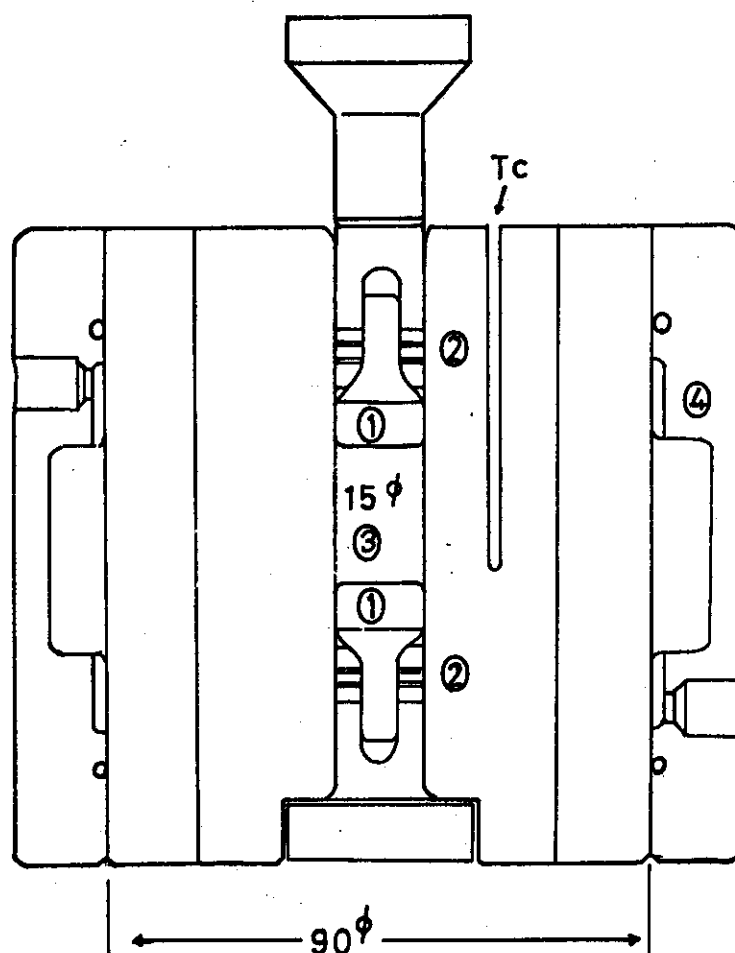


Fig.1-1 Detail of high-pressure vessel:
 (1) piston, (2) Bridgiman seal,
 (3) cylinder, and (4) water jacket.

1.1.3 実験結果

図1-2に各ポリマーについての常圧下での照射線量とゲル分率との関係を示す。cis-1,4-ポリブタジエン, cis-1,4-ポリイソプレン, テトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体, スチレン-ブタジエン共重合体, エチレン-プロピレン共重合体の順にゲル化しにくくなっている。

図1-3, 1-4に各ポリマーを高圧下で照射したときのゲル分率および平衡膨潤率の圧力依存性を示す。ゲル分率は圧力と共に増大し, 膨潤率は圧力と共に低下する。このことから, 圧力の上昇と共に架橋速度は増加していることがわかる。また図1-3, 1-4の結果から cis-1,4-ポリブタジエン, cis-1,4-ポリイソプレン, スチレン-ブタジエン共重合体のように

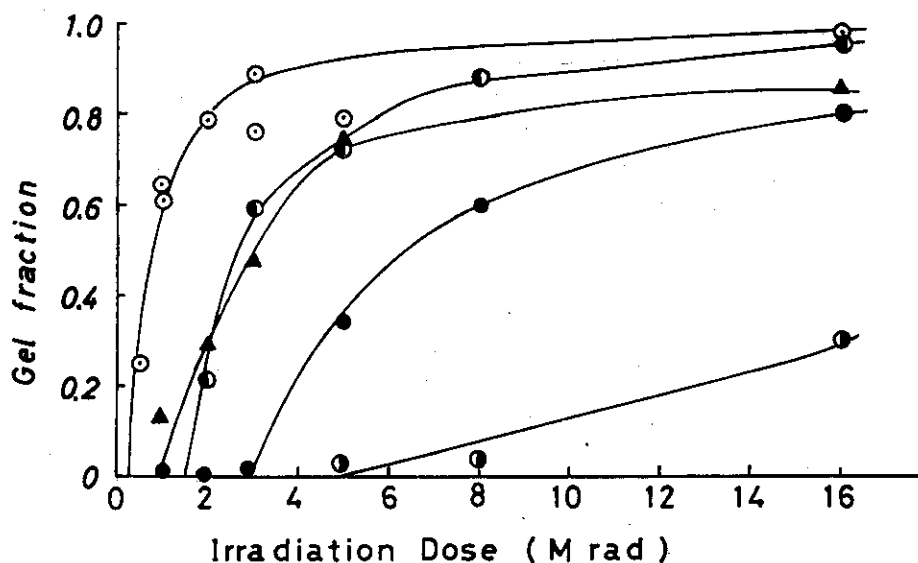


Fig.1-2 Gel fraction as a function of irradiation dose at atmospheric pressure:
 (○) cis-1, 4-polybutadiene, (◐) cis-1, 4-polyisoprene, (◑) tetrafluoroethylene-propylene copolymer, (◒) styrene-butadiene copolymer, and (◔) ethylene-propylene copolymer.

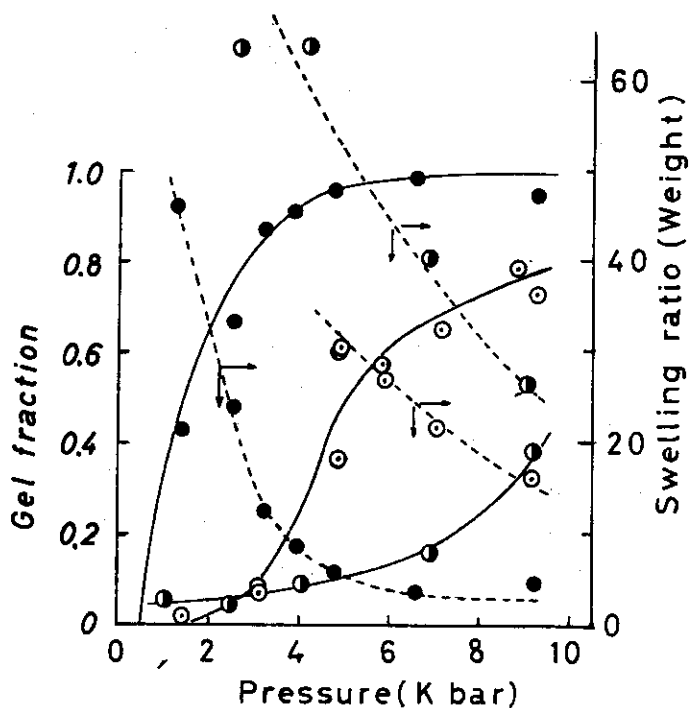


Fig.1-3 Gel fraction and swelling ratio as a function of pressure during irradiation:
 (◐) cis-1, 4-polybutadiene, 3×10^5 rad,
 (●) styrene-butadiene copolymer, 12×10^5 rad,
 (◑) ethylene-propylene copolymer, 32×10^5 rad.

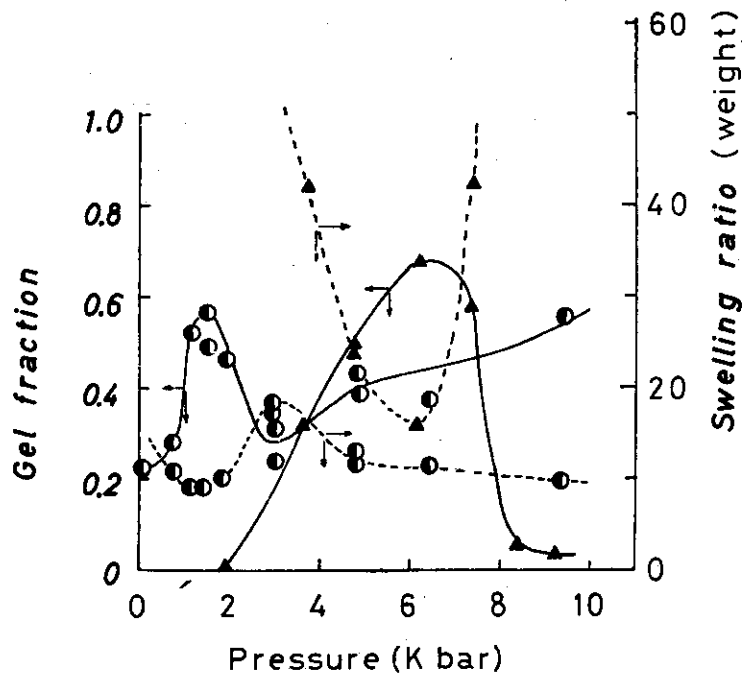


Fig.1-4 Gel fraction and swelling ratio as a function of pressure during irradiation: (●) tetrafluoroethylene-propylene copolymer, 32×10^5 rad and (▲) cis-1,4-polyisoprene, 3×10^5 rad.

二重結合を分子内にもつポリマーは加圧による架橋速度増大が著るしいことを示している。cis-1,4-ポリイソプレンおよびテトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体ではゲル分率に極大を、膨潤率に極小を与える圧力が存在した。

1.1.4 考察

a. 常圧下の架橋

同じゲル分率を得るためにはスチレン-ブタジエン共重合体はcis-1,4-ポリブタジエンに比較して、高線量の照射を必要とした。一般にベンゼン核を有する化合物はベンゼン核の共鳴安定化機構によって放射線照射による励起が起りにくい、⁵³したがってスチレン-ブタジエン共重合体中のベンゼン核を含むスチレン単位の放射線保護効果によって高線量の照射が必要であったと考えられる。ポリプロピレンは放射線照射に対し架橋の確率と同程度の確率で崩壊も起ることが知られている。⁵⁴エチレン-プロピレン共重合体が高線量照射されて初めて架橋する理由としてプロピレン単位が放射線照射によって崩壊するためと考えられる。しかしながらテトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体は同程度(50wt%)のプロピレン単位を有しながら、比較的低い照射線量で架橋が起る。このような両ポリマーにおける放射線架橋反応性の差は共重合単位の電子的安定性によるものと考えられる。即ち、エチレン-プロピレン共重合体はランダム共重合体であるが、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体は交互共重合体であるので、テトラフルオロエチレン単位~プロピレン単位間の結合エネルギーがプロピレン~プロピレン単位間

の結合エネルギーより大きいと考えられる。

b. 高圧下の架橋

圧力とゲル分率および平衡膨潤率と圧力との関係から、加圧によって架橋は促進されることがわかるが、cis-1,4-ポリイソプレンおよびテトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体ではゲル分率が極大を、平衡膨潤率が極小を与える圧力が存在し、架橋に対する最適圧力が存在することを示している。圧力と共に架橋が促進されることは分子間距離の接近のためラジカル相互の結合が起りやすくなったこと、分子運動性の変化のために主鎖切断によって生じるラジカルが直ちに再結合する確率が増加したことによると考えられる。cis-1,4-ポリイソプレンおよびテトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体に見られる架橋に対する最適圧力以上での架橋反応性の低下は、この最適圧力以上で分子運動性あるいはポリマーの構造が変化したことを示す。緒言に述べたように、ガラス転移温度以下あるいは結晶化温度以下の温度では放射線照射効果は著しく阻害されることが知られているので、架橋の最適圧力以上ではポリマーのガラス化ないしは結晶化が起っているものと考えられる。これらポリマーの高圧下における構造に関しては第2章で述べる。

テトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体は常圧下でcis-1,4-ポリイソプレンと同等な放射線架橋性を示している。また、スチレン-ブタジエン共重合体に比較しても、高い放射線感受性を有している。しかしながら、高圧下ではスチレン-ブタジエン共重合体と比較してもテトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体の架橋には、はるかに高い照射線量を必要とし、架橋に対する圧力効果は少ない。また、エチレン-プロピレン共重合体も架橋に対する圧力効果は少ない。一方、常圧ではそのスチレン単位のために放射線感受性の低かったスチレン-ブタジエン共重合体は架橋に対する圧力効果が大きい。これらの事実は二重結合を有するポリマーは架橋に対して大きな圧力効果を有することを示している。以下に、二重結合を含むポリマーの高圧下の放射線架橋の機構を明らかにするために、cis-1,4-ブタジエンについて詳細に検討した。

c. 詳細な検討

図1-5に種々の圧力下で照射したcis-1,4-ポリブタジエンのゲル分率と照射線量との関係を示す。架橋速度は圧力が高いほど大きくなり、ゲルが生成する最小線量は圧力が高いほど低線量側に移動する。

Charlesby と Pinner⁵⁵ は正規分布に近い分子量分布を有するポリマーの放射線架橋および切断のG値(それぞれG(c), G(s))を次の関係で求めることができることを示している。ここでG値とは100 eVのエネルギー吸収で引き起される化学反応数である。

$$S + \sqrt{S} = \frac{G(s)}{2 G(c)} + \frac{0.48 \times 10^6}{G(c) \cdot \bar{M}_n R} \quad (1-3)$$

ここで、Sはゾル分率(1-ゲル分率)、 \bar{M}_n は照射前のポリマーの数平均分子量、RはMrad単位の線量である。

図1-5に示した結果に1-3式を適用し整理したのが図1-6である。この図の勾配からG(c)を、切片からG(s)を求めることができる。結果を表1-2に示す。圧力の上昇に伴ない架橋反応は促進され、崩壊は抑制されることがわかる。

Table 1-2
G(c) and G(s) for cis-1,4-Polybutadiene
by Charlesby-Pinner (Gel %) and Flory
(Swelling) Methods

Pressure (bar)	G(c)		G(s) by gel %
	By gel %	By swelling	
1	2.7	1.3	1.3
3100	3.4	3.2	1.0
4900	5.6	14.4	0.7
8900	7.2	28.8	0.5

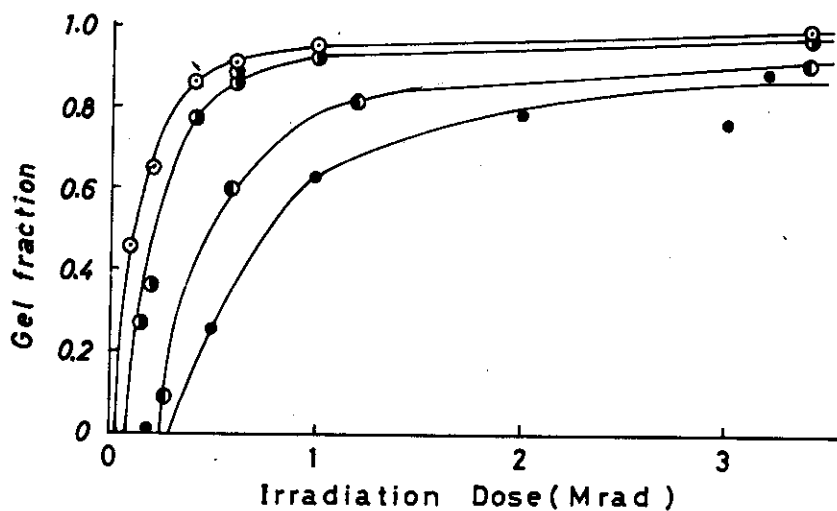


Fig.1-5 Gel fraction as a function of irradiation dose at high pressure for cis-1, 4-polybutadiene: (○) 8.9 kbar, (◐) 4.9 kbar, (●) 3.1 kbar, and (•) 1bar.

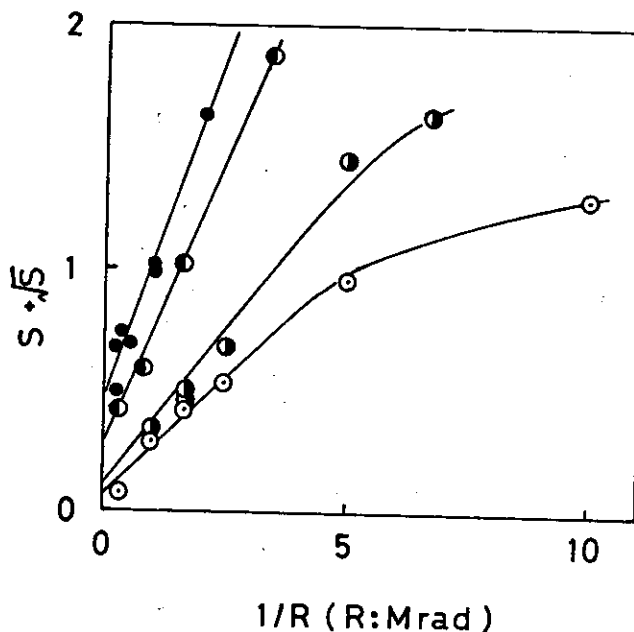


Fig.1-6 Charlesby-Pinner plots at various pressures for cis-1, 4-polybutadiene: (○) 8.9 kbar, (◐) 4.9 kbar, (●) 3.1 kbar, and (•) 1bar.

各圧力での膨潤率と照射線量の関係からも架橋のG値を求めることができる。Flory⁵⁶は架橋点間分子量 (\tilde{M}_c) と膨潤率との間に次の関係があることを示した。

$$-\{ \ln(1-v_{2m}) + v_{2m} + \chi v_{2m}^2 \} = (V/\bar{v} \tilde{M}_c) (1 - 2\tilde{M}_c/\tilde{M}_n) (v_{2m}^{1/2} - v_{2m}/2) \quad (1-4)$$

また、網目鎖数 (ν_e , mol/cc) は次式で与えられる。

$$\nu_e = \rho/\tilde{M}_c \quad (1-5)$$

ここで v_{2m} は膨潤ゲル中のポリマーの容量分率, χ は Huggins 定数, \bar{v} はポリマーの比容積, V は溶媒の分子容, \tilde{M}_n は照射前のポリマーの数平均分子量, ρ は架橋体の密度である。

1-4, 1-5式を用いて膨潤率から ν_e を求め、その1/2を架橋点数とした。架橋点数を照射線量に対して $\log \sim \log$ プロットして図1-7に示す。高線量域では勾配1の直線に近似することができた。低線量域における直線性からのずれは架橋密度が低いために Flory の式の適用限界外であるためと考えられる。高線量域においては架橋点の生成が照射線量の1次に比例するので、次式から架橋のG値を計算し、表1-2に示した。

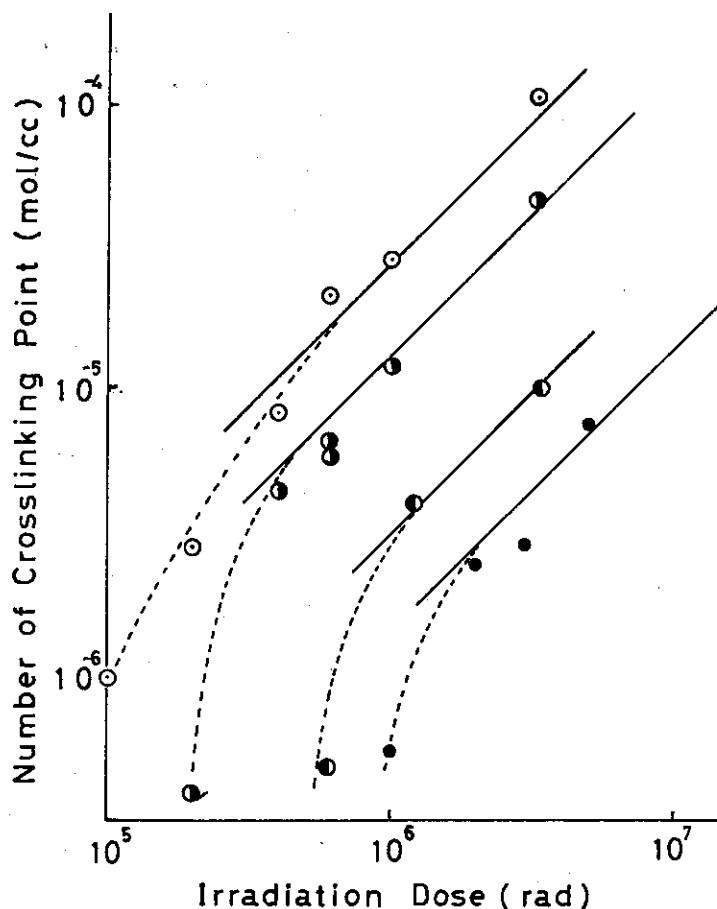


Fig.1-7 Number of cross-linking points as a function of irradiation dose: (○) 8.9 kbar, (◐) 4.9 kbar, (○) 3.1 kbar, and (●) 1bar.

$$G(c) = \frac{\text{架橋点数 (mol/cc)} \times 6 \times 10^{23}}{5.8 \times 10^{18} \text{ (eV} \cdot \text{rad}^{-1} \text{ g}^{-1}) \times \text{線量 (rad)} \times \rho} \times 100 \quad (1-6)$$

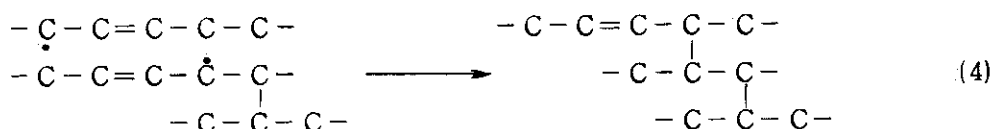
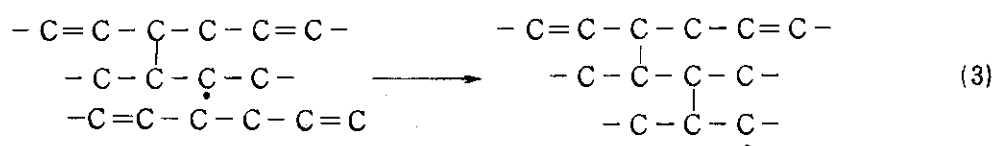
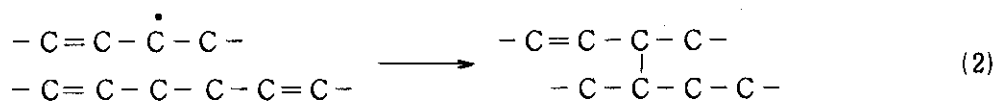
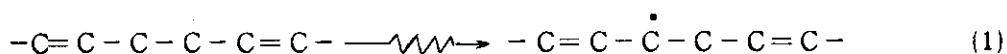
ゲル分率から求めた $G(c)$ に較べて、膨潤率から求めた $G(c)$ は大きい。架橋反応が十分に進行すると、もはやゲル分率は 100% に達し、それ以上架橋が進行しても、ゲル分率の上昇は検知できないが、これに対して膨潤率は架橋点数に対応して変化するので、膨潤法で求めた $G(c)$ はゲル分率からもとめた $G(c)$ に比べて大きくなったと考えられる。

測定法によって $G(c)$ は異なるが、二重結合をもつポリマーは加圧によって架橋は著るしく促進されると結論できる。

d. 高圧下の架橋反応機構

高圧下における大きな G 値は二重結合を通しての連鎖的な架橋反応の存在を暗示する。

cis-1,4-ポリブタジエンの場合架橋の素反応は次のように考えられる。



(1)式は照射によるラジカル生成反応であり、本実験範囲内では圧力によっては大きな影響は受けないであろう。

(2), (3)式は二重結合を通しての連鎖付加反応による架橋の生成反応である。(4)式はラジカルの再結合による停止反応であり、(2), (3), (4)は圧力に大きく影響されることが考えられる。

一般に高圧下では分子運動は抑制され、大きな単位の三次元的な分子運動はできなくなり、運動の単位は小さくなると考えられる。しかし等温圧縮による分子運動性の抑制は温度を低下させ分子運動を抑制した場合とは異なり、熱エネルギーは十分に供給されるので、運動単位は小さくなるが、分子運動は局在化されるだけで、いぜんとして分子運動は保存されている。したがって、(2), (3)のような活性点が近傍の二重結合に付加する反応のような比較的近距離の移動で充分進行する反応は抑制されず、むしろ加圧による分子間距離の減少で加速される。一方、遠距離の移動を必要とする停止反応は分子運動が局在化されるために抑制される。この結果、二重結合を含むポリマーの高圧下での架橋反応は二重結合を通して連鎖的に反応が進行すると結論した。

1.1.5 総括

- 1) 加圧によって非晶性ポリマーの架橋は促進され崩壊は抑制される。
- 2) 二重結合を含むポリマーは圧力の効果を大きく受け、加圧による架橋速度の増大が顕著であった。これは高圧下の分子運動性と密接に関連し、高圧下では二重結合を通しての連鎖的な架橋が起っているためと結論した。
- 3) cis-1,4-ポリイソプレンおよびテトラフルオールエチレン-プロピレン共重合体では架橋に対する最適圧力が存在した。ポリマーのガラス化あるいは結晶化のため、最適圧力以上の圧力では架橋速度が低下したと推定した。

第2章 cis-1,4-ポリブタジエン, cis-1,4-ポリイソプレン, スチレン-ブタジエン共重合体のP-V-T挙動

1.2.1 緒言

1章に述べた cis-1,4-ポリイソプレンとテトラフルオールエチレン-プロピレン共重合体の高圧下の架橋反応において架橋に対する最適圧力が存在することが見いだされ、ある圧力でガラス化ないし結晶化が起る可能性が示唆された。また架橋反応を通じて分子運動性は圧力と共に変化していることを知ることができた。種々のポリマーの高圧下における物性は序論で述べたように種々な方法で研究が行なわれている。しかしながら、第1章に述べた現象を十分に説明するにたりる高圧下の物性についてのデータは少ない。

本章では高圧下の分子運動性の変化の知見を得る目的で適当な条件では結晶化し得ると思われる cis-1,4-ポリブタジエン, cis-1,4-ポリイソプレンおよびいかなる条件下でもそのバルキーな一次構造のために結晶化し得ないと思われるスチレン-ブタジエン共重合体について P-V-T 挙動を測定し、比較検討した。

1.2.2 実験方法

使用したポリマーは cis-1,4-ポリブタジエン, cis-1,4-ポリイソプレンおよびスチレン-ブタジエン共重合体であり、1章と同一の精製を行なったのち使用した。

圧力および温度による体積変化は図2-1に示したガラス製のダイヤトメーターで測定した。このダイヤトメーターはグランドジョイント部分で上下に分割できる。図中の Specimen 部分に 1g 程度の精秤した試料を入れ、ダイヤトメーターを組み立てたのち、真空ラインに接続して 10^{-3} mm/Hg 程度の減圧下で1時間脱気した。脱気後、真空を保ちつつ水銀を封入した。体積の変化の検出はキャピラリー中の水銀柱の高さを測定して行った。水銀柱の高さの検出はキャピラリー中に封入した 0.3 mm ϕ 白金線に 20 mA の電流を通じ、その両端の電圧変化を記録して行った。試料および水銀を封入したダイヤトメーターは内容積 100 cc の圧力容器に入れ、静水圧下で加圧した。圧力容器および圧力発生装置のフローシートを図2-2に示す。⁵⁷ なお圧力媒体にはグリセリン-メタノール 50/50 の混合物を使用した。この圧力容器には 2 対の電極が挿入されている。1 対はダイヤトメーターからの信号を取り出すために、もう 1 対は熱電対用に使われている。温度コントロールは附属のウォータージャケットに温水又は冷水を通して行った。P-V-T 測定時の昇圧速度は毎分約 20 kg/cm² であった。この程度の昇温速度でも断熱圧縮のために高圧容器内部の温度が 100 kg/cm² あたり 1~3 $^{\circ}$ C 上昇する。昇圧後測定温度に達するのをまって体積変化を測定した。温度が平衡に達するのに約 10 分間を要した。なお、この後 1 時間程度、測定圧力で放置しても、体積変化が認められないことを予備実験で確かめてある。等圧下での測定は昇温速度 0.4 $^{\circ}$ C/min で行なった。このような測定で得られる見かけの体積変化 (ΔV_{obs})_{PT} は次の各項を含む

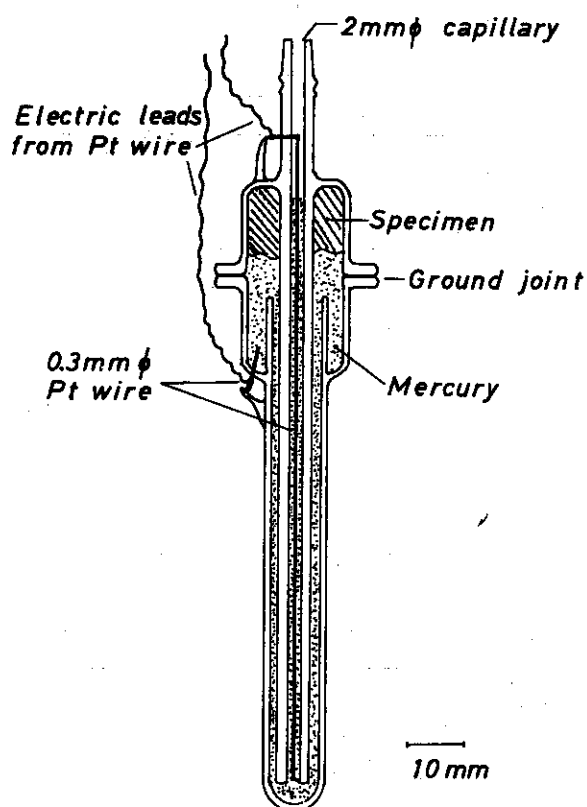


Fig.2-1 Schematic drawing of dilatometer.

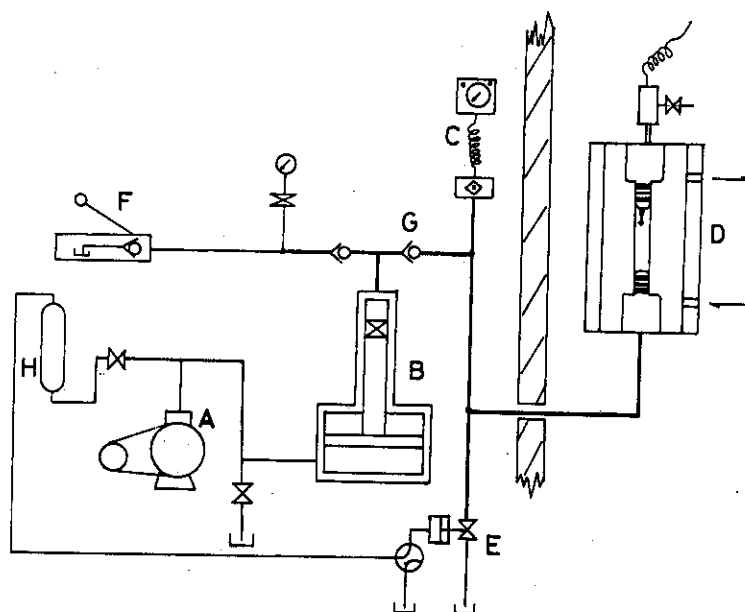


Fig.2-2 Schematic diagram of high-pressure apparatus:
 (A) low-pressure pump, (b) high-pressure intensifier,
 (C) high-pressure indicating recorder, (D) high-
 pressure vessel, (E) pressure release valve,
 (F) hand pump, (G) nonreturn valve, and (H) accumulator.

$$(\Delta V_{\text{obs}})_{PT} = (\Delta V_{\text{polym}})_{PT} + (\Delta V_{\text{Hg}})_{PT} + (\Delta V_d)_{PT} \quad (2-1)$$

ここで ΔV_{polym} はポリマー試料の体積変化, ΔV_{Hg} は水銀の体積変化, ΔV_d はディラトメーター自体の体積変化である。 ΔV_d には白金線の圧力および温度による電気抵抗の変化も含まれている。 ΔV_d はディラトメーターに水銀を満たし, 各温度で P-V 測定を行ない, 水銀の圧縮率をもとに実験的に求めた。単位圧力当りの (dV_d/dp) は温度にはほとんど依存せず $-1.93_4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{kg}/\text{cm}^2$ であった。

上記のことがらを考慮してポリマー試料の体積変化は次式で計算した。

$$(\Delta V_{\text{polym}})_{PT} = (\Delta V_{\text{obs}})_{PT} - P(\kappa_{\text{Hg}} W_{\text{Hg}}/\rho_{\text{Hg}}) - P(dV_d/dp)_T \quad (2-2)$$

ここで P は圧力 (kg/cm^2), κ_{Hg} は水銀の圧縮率 (kg/cm^2)⁻¹ である。また, W_{Hg} , ρ_{Hg} は使用した水銀の重量と密度である。

1.2.3 実験結果

図 2-3, 2-4 に cis-1, 4-ポリブタジエンの等温圧縮曲線 (P-V 等温線) を示す。比容積

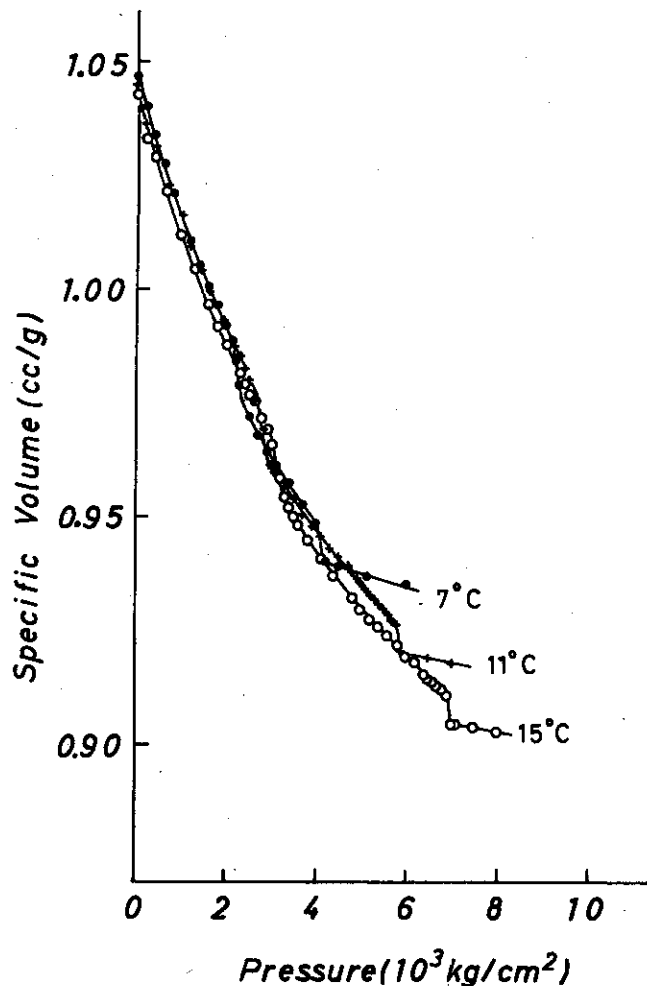


Fig.2-3 P-V isotherms for cis-1, 4-polybutadiene: (•) 7°C, (+) 11°C, and (o) 15°C.

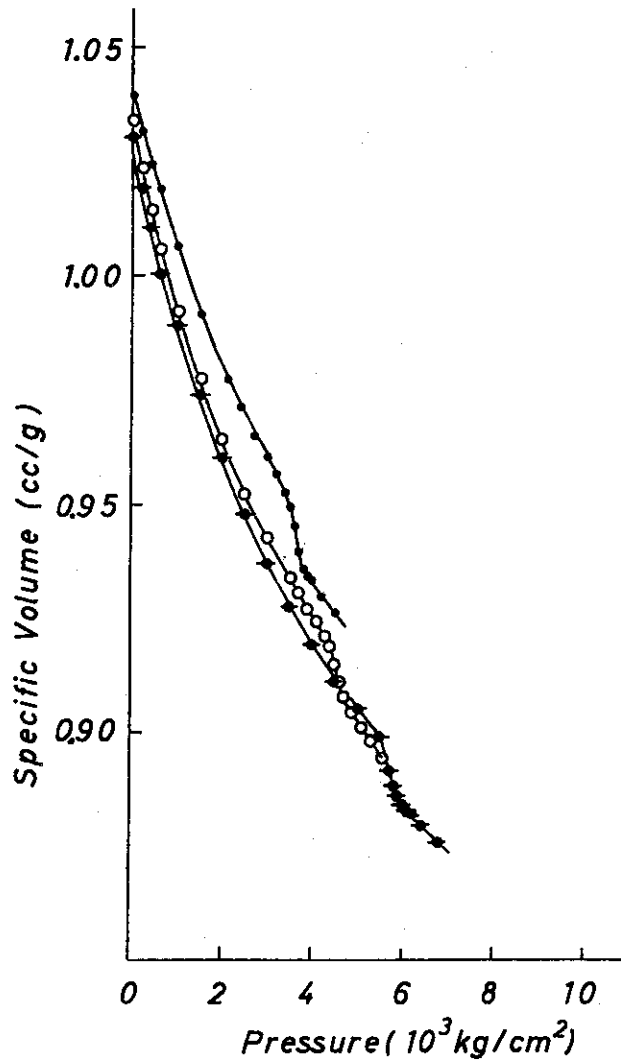


Fig.2-4 P-V isotherms for cis-1,4-polybutadiene:
 (●) 25°C, (○) 40°C, and (◐) 50°C.

は圧力上昇と共に減少し、ある圧力で比容積は急激に減少する。さらに圧力を上げると、再び単調に比容積は減少するが、7, 11, 15°Cで測定したP-V等温線では第2の比容積の急変が観測され、それ以上の圧力では加圧による比容積変化は非常に小さくなる。便宜上、低圧側の比容積急変を“Low Pressure Break”(LPB)、高圧側の比容積急変を“High Pressure Break”(HPB)と名付けた。

LPBを除きHPBまでの圧力下での圧縮率は $10^{-6} (\text{kg}/\text{cm}^2)^{-1}$ のオーダーであるが、HPB以上の圧力では $10^{-6} (\text{kg}/\text{cm}^2)^{-1}$ のオーダーとなった。

図2-5にcis-1,4-ポリイソプレンのP-V等温線を示す。cis-1,4ポリブタジエンの場合に比較して顕著ではないが、矢印で示した圧力でLPBが観測された。また、HPBは明らかに観測された。

図2-6にcis-1,4-ポリイソプレンについて1, 2000, 4000, 5700, 6200および7200 kg/cm²の各圧力で測定した温度と比容積との関係(等圧曲線)を示した。5700 kg/cm²以下の場合は実験温度範囲で温度に対して比容積は単調に上昇するだけであるが、5700, 6200, 7200 kg/cm²で測定した場合には各々一定の温度で比容積が急激に増加することが

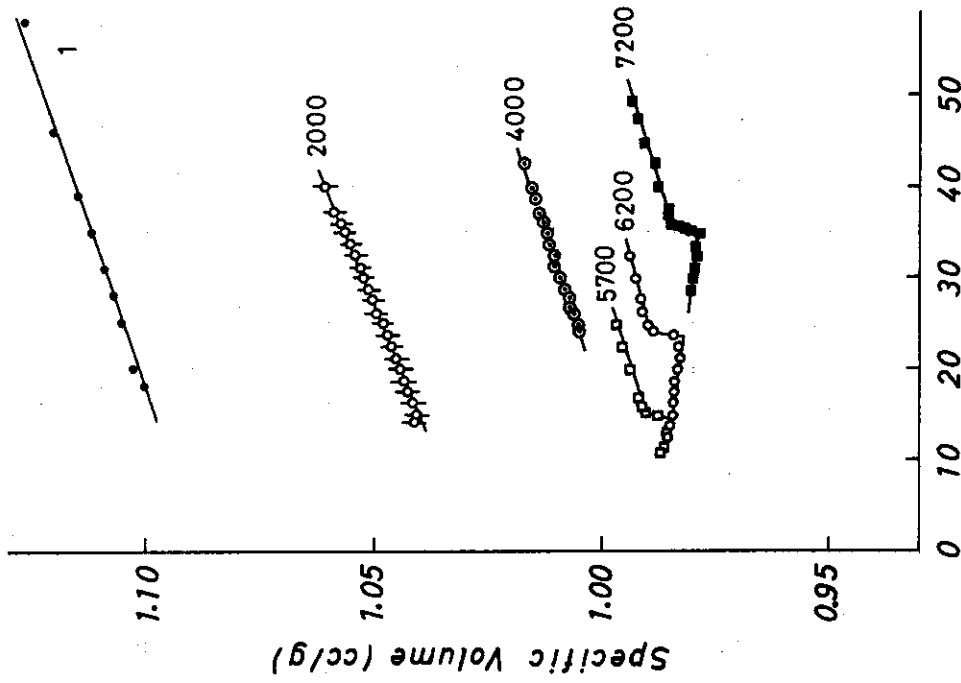


Fig. 2-6 Isobaric curves for cis-1,4-polyisoprene:

- (●) 1 kg/cm²,
- (○) 2000 kg/cm²,
- (□) 4000 kg/cm²,
- (○) 5700 kg/cm²,
- (■) 7200 kg/cm².

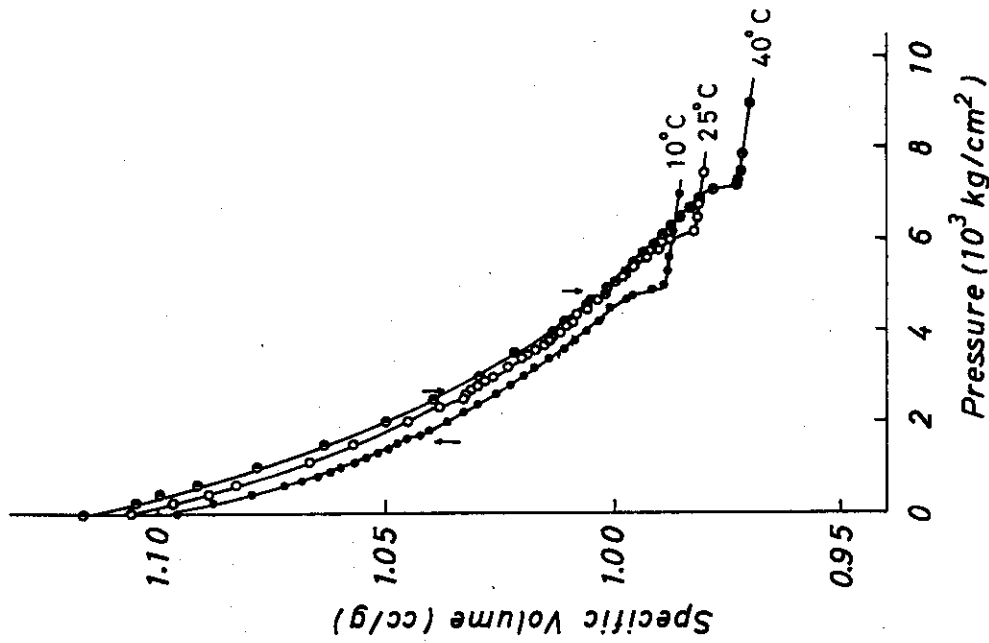


Fig. 2-5 P-V isotherms for cis-1,4-polyisoprene:

- (●) 10°C, (○) 25°C, and (●) 40°C.

認められた。体積急変を与える温度以上では比容積は温度上昇と共に増加した。

図2-7にスチレン-ブタジエン共重合体についてのP-V等温線を示した。他の2種類のポリマーで観測されたLPBは観測されなかったが、HPBに相当する比容積の急激な変化が観測された。

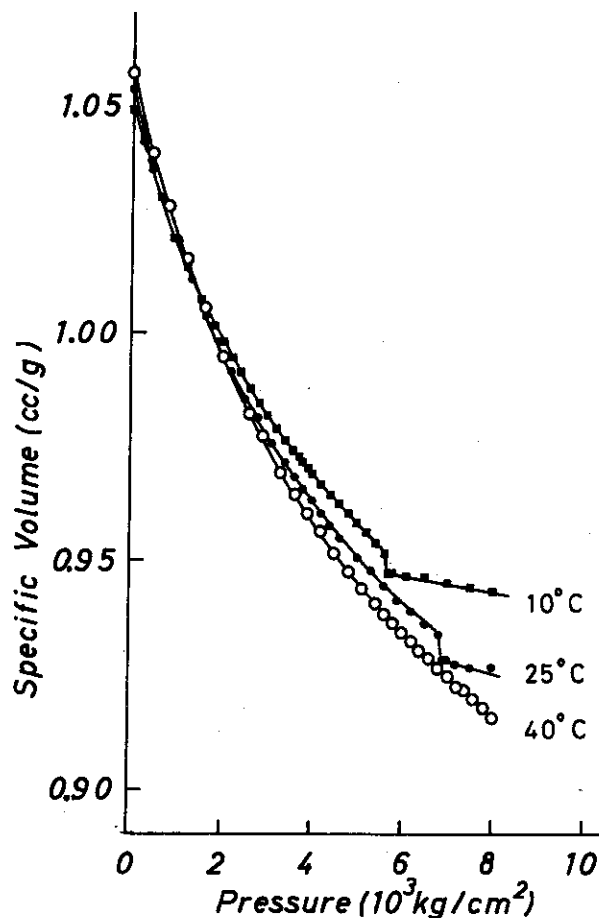


Fig.2-7 P-V isotherms for styrene-butadiene copolymer:
(■) 10°C, (●) 25°C, and (○) 40°C.

1.2.4 考察

a. LPB

一般に一次転移あるいは高次の転移に対応する圧力で体積が急変する。しかし、LPBを与える圧力以上の圧力でも圧縮率は $10^{-5} (\text{kg}/\text{cm}^2)^{-1}$ のオーダーであり、液体状態でポリマーは存在する。したがって、LPBを与える圧力で液体～液体転移が起きたか、あるいはポリマーの一部が固体に転移し他の部分は液体状態のまま残っていることが考えられる。

Geissler⁵¹はcis-1,4-ポリブタジエンについて高圧下のパルスNMR測定を行ない、室温・2000 bar以上では2種類の緩和機構が存在することを認め、2000 bar附近で部分結晶化が起ると報告している。この室温・2000 barの圧力・温度定点は本実験でLPBを与える圧力・温度定点と一致する。また、第1章の結果からLPB以上の圧力でも架橋反応が起る。この

事実からも、LPB 以上でも cis-1,4-ポリブタジエンの大部分は液体状態で存在していると考えられる。これらのことから、LPB は部分結晶化によると結論できる。

cis-1,4-ポリブタジエンを圧縮していくと、ある圧力で結晶化速度が最大となり、最大結晶化速度を与える圧力以上では、大きな単位分子運動が抑制されるなどの結果、再び結晶化速度が低下することが考えられる。したがってLPB を与える圧力は最大結晶化速度を与える圧力と考えられる。

図2-8に cis-1,4-ポリブタジエンについてのLPB, HPB を与える温度と圧力との関係、すなわち、LPB, HPB の温度シフト曲線を示す。LPB を与える温度の圧力によるシフト (dT_L/dP) は2500から4000 kg/cm² の圧力範囲では16°C/1000 kg/cm² であり、2500 kg/cm² 以下および4000 kg/cm² 以上では16°C/(1000 kg/cm²) より小さくなる。

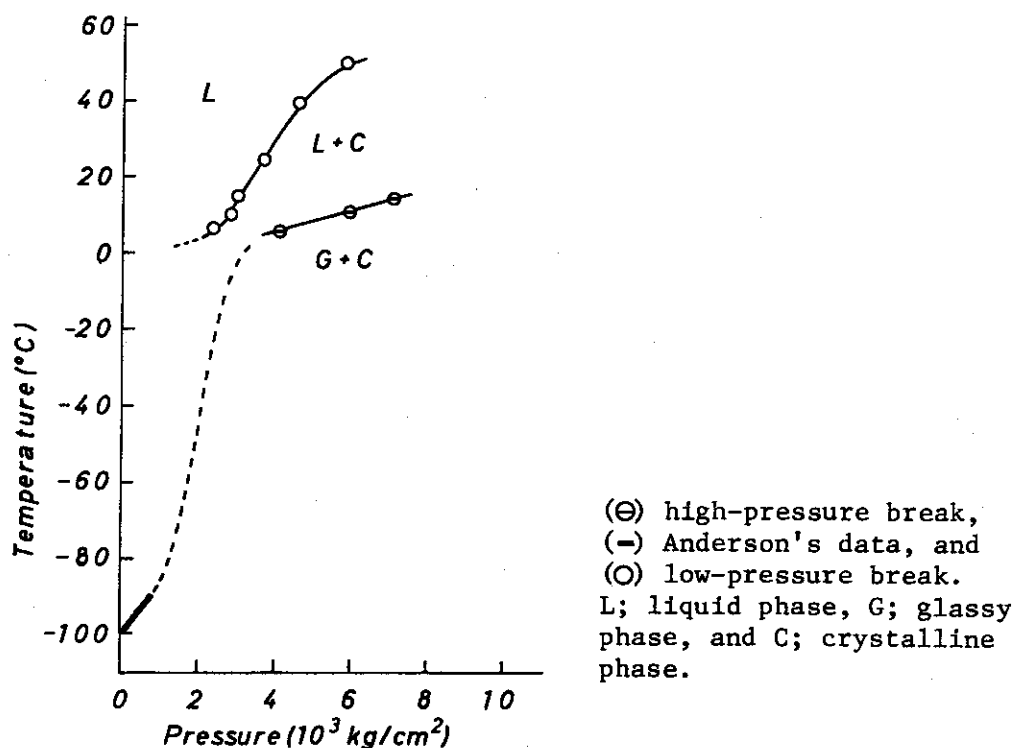


Fig.2-8 Temperature shift curves of low- and high-pressure breaks for cis-1,4-polybutadiene:

結晶化にともなう潜熱 ΔH は Clausius - Clapeyron の式

$$dP/dT = \Delta H / T \Delta V \quad (2-3)$$

から求めることができる。ここで ΔV は転移にともなう体積変化である。 $(dT_L/dp) = 16^\circ\text{C}/1000 \text{ kg/cm}^2$ を基準として2-3式から結晶化熱を計算するとモノマー単位当り550~700 cal/mol であった。cis-1,4-ポリブタジエンの融解の潜熱は2200 cal/mol と報告されている。一般に理想状態では融解の潜熱は結晶化熱に等しいので、LPB を与える圧力以上の圧力下での結晶化度は25~30%となる。

図2-5に示した cis-1,4-ポリイソプレンのP-V等温線上にわずかであるがLPBが認められる。cis-1,4-ポリイソプレンの高圧下の結晶化に関する研究⁵⁹から、高圧下では核生成

速度は大きい、その結晶の大きさは小さいと報告されている。また、形態観察から最大結晶化速度の圧力依存性 (dT_c/dP) は約 $16^\circ\text{C}/\text{kbar}$ ($16^\circ\text{C}/1000\text{kg}/\text{cm}^2$) と推算している。⁵⁹ 図2-9に示した cis-1, 4-ポリイソプレンの LPB 温度の圧力によるシフトは $10\sim 12^\circ\text{C}/1000\text{kg}/\text{cm}^2$ となった。この値の一致から、cis-1, 4-ポリイソプレンに見られる LPB も部分結晶化のためと考えられる。

cis-1, 4-ポリイソプレンの LPB における比容積の変化は cis-1, 4-ポリブタジエンのそれと比較して少ない。これは両ポリマー間の結晶化速度の相違によると考えられる。

スチレン-ブタジエン共重合体の P-V 等温線には LPB が観測されない。この共重合体がランダムな一次構造をもつために部分的にも結晶化し得ない事を示す。この事実からも LPB を部分結晶化に帰属するのは妥当であると考えられる。

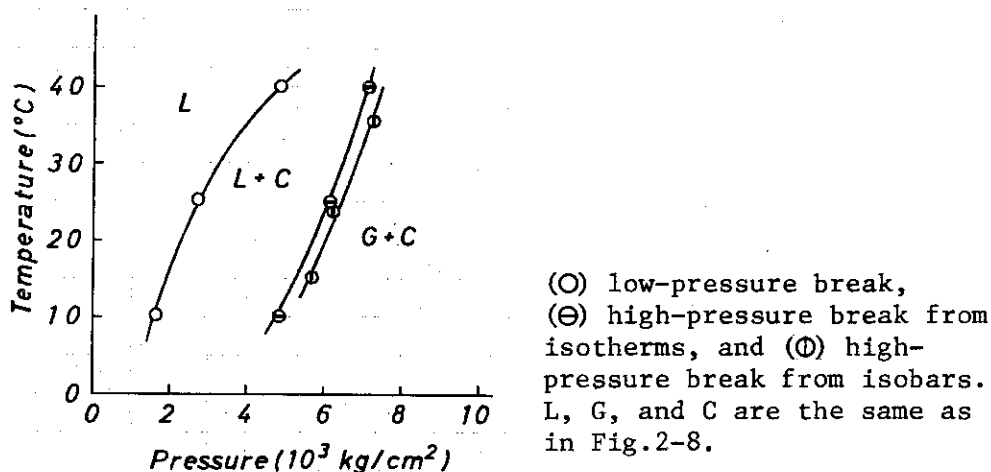


Fig.2-9 Temperature shift curves of low- and high-pressure breaks for cis-1, 4-polyisoprene:

b. HPB

図2-3, 2-5, 2-7に示すように、高圧側の比容積の急激な変化、および図2-6に示した cis-1, 4-ポリイソプレンの等圧線上の急激な比容積変化は結晶化などの一次転移の様相を示す。また、HPBを与える圧力以上の圧力下では $10^{-6} (\text{kg}/\text{cm}^2)^{-1}$ オーダの圧縮率を示すので、この圧力以上ではポリマーは固体状態にあると考えられる。HPBを一次転移に帰属すると、通常の条件では結晶化し得ないスチレン-ブタジエン共重合体も高圧下では結晶し得ることになる。しかし非常にランダムな一次構造をもつスチレン-ブタジエン共重合体はたとえ高圧下でも結晶化し得ないと考えられる。

HPBが結晶化に帰属できないとすると、HPBを与える圧力以上での固体としての挙動はガラス化によると考えることが妥当である。温度を低下させガラス化させた場合にはガラス転移温度において不連続な比容積変化が見られないのが一般的である。以下に、本実験で見られるような大きな体積変化を伴うガラス転移について考察する。一般にガラス転移は熱力学的に非平衡状態である。したがって、熱履歴や圧力の履歴によって比容積は変化する。特に時間的要素はガラス状態の比容積に大きく影響を与えられられる。

擬平衡状態になるために長い緩和時間を要すると考えると、降温速度あるいは昇圧速度が擬平衡に達するのに必要な緩和時間より速い場合には、比容積の変化は降温速度あるいは昇圧速度に完全には追従できなくなる。その結果、自由体積 (Free Volume) の減少量は少なくなり、実測された比容積は見かけ上擬平衡状態の比容積に較べて大きな値を示すことになる。高圧下では大きな単位の分子運動は抑制されているので、ある擬平衡状態から次の擬平衡状態に移行するのに長い緩和時間を要することは容易に理解できる。

ガラス転移圧力において、その圧力までにトラップされていた自由体積が急激に放出されると、見かけ上、図 2-3, 2-5, 2-7 で見られるように HPB を与える圧力で急激な比容積減少が起ると考えられる。

一定圧力で昇温した場合にも、ある温度で急激に比容積は大きくなる (図 2-6), この比容積急変を与える温度・圧力を図 2-9 に示した。等圧線上で比容積の急変を与える温度・圧力は HPB を与える温度・圧力と一致するので、図 2-6 に示した比容積の急変はガラス～液体転移と考えられる。

一般に、高圧下で温度を下げてガラス化すると、高密度ガラス (Densified Glass) が得られる。³³ したがって図 2-6 は高密度ガラス～液体転移と考えられ、高圧ガラスが過熱 (Super Heat) したためにガラス転移温度で急激に比容積が変化したと考えられる。即ち、高圧下では液体状態の自由度が圧力により規制されるために、過熱が起りやすいと考えることができる。

第 1 章で述べたように cis-1, 4-ポリイソプレンの架橋反応は 7000 kg/cm^2 (40°C) 以上で極度に抑制される。 $40^\circ\text{C} \cdot 7000 \text{ kg/cm}^2$ の温度・圧力は HPB を与える温度・圧力と一致する。したがって、HPB を与える圧力以上の圧力領域では架橋反応が進行できなくなる程にポリマー分子の運動性が抑制されることを意味する。この事実からも HPB はガラス転移によるものと結論される。

図 2-8 に cis-1, 4-ポリブタジエンについての HPB 温度の圧力依存性を示した。 3000 kg/cm^2 以上における HPB 温度の圧力依存性 (dT_H/dP) は $3^\circ\text{C}/1000 \text{ kg/cm}^2$ となった。Anderson ら⁵⁰ は cis-1, 4-ポリブタジエンについてパルス NMR 法で求めた 1 bar と 680 bar のガラス転移温度からガラス転移温度の圧力依存性を $0.013^\circ\text{C}/\text{bar}$ ($\sim 13^\circ\text{C}/1000 \text{ kg/cm}^2$) と報告している。図 2-8 にはガラス転移温度を -100°C としたときの温度シフトも併記した。Anderson らは低圧側のガラス転移温度の圧力によるシフトを、本実験結果は高圧側のガラス転移温度の圧力によるシフトを示していると考えられる。

cis-1, 4-ポリブタジエンの (dT_H/dP) から計算した 40°C に於けるガラス転移圧力 (P_g) は 11000 kg/cm^2 となる。また、スチレン-ブタジエン共重合体の 40°C における P_g は 10000 kg/cm^2 以上となる。したがって、第 1 章の実験圧力範囲ではガラス化せず高圧域まで架橋反応が進行したものと考えられる。

1.2.5 総括

1) cis-1, 4-ポリブタジエン, cis-1, 4-ポリイソプレンのように適当な条件で結晶し得るポリマーでは、低圧域および高圧域で比容積の急変が観測される。

2) 低圧側の比容積の急変は架橋反応性および他の実験結果と比較検討した結果、部分結晶化によると結論した。

3) 高圧側の比容積の急変はスチレン-ブタジエン共重合体のように非常にランダムな一次構造をもつポリマーでも観測されること、および架橋反応性との対比からガラス転移によると結論した。また、高圧下のガラス化の機構について言及した。

第3章 高圧下で放射線架橋したcis-1, 4-ポリブタジエンの化学緩和挙動

1.3.1 緒言

二重結合を有する合成ゴムの高圧放射線架橋において、二重結合を通しての連鎖的な架橋反応が進行している可能性があることを第1章で示した。連鎖的に架橋反応が進行すると架橋点は群落を作って架橋ゴム中に分散していると考えられる。即ち、架橋点はクラスター状に分布している可能性がある。

架橋体の構造を明らかにするために粘弾性的手段が適用されることが多い。その中でもTobolsky⁶⁰によって開発された化学緩和の手法は有効な手段である。化学緩和とは一定に伸長した架橋物を高温の空気雰囲気中におき、酸化劣化を起こさせながら、応力変化を測定する方法である。酸化切断が起れば切断数に応じて応力は低下し、新たに網目が生成すれば応力は増大する。また、連続的に応力を測定する場合と間欠的に応力をかけて測定した場合では異なった知見を得ることができるので架橋体の構造を推定するには有効な手段である。

本章は二重結合を有するポリマーを高圧架橋すると架橋点がクラスター状に分布するという推論を実験的に確かめるために、常圧および高圧下で架橋したcis-1, 4-ポリブタジエンについて化学緩和を測定し、Tobolskyの理論⁶⁰を用いて解析した結果である。

1.3.2 実験方法

試料としたcis-1, 4-ポリブタジエンはこれまでのものと同一で、数平均分子量 \bar{M}_n は 3.6×10^5 である。数回の溶解～再沈殿をくり返したのち、トルエン溶液から厚さ1mmのシートを製膜した。このシートをメタノールで溶媒交換したのち、減圧下で乾燥して試料とした。

放射線架橋は 7000 kg/cm^2 および常圧で行なった。高圧照射用容器は第2章の図2-2と同じものを使用した。照射はCo-60 γ 線をもちい $7 \times 10^8 \text{ rad/hr}$ の線量率で行った。常圧照射は $1 \times 10^8 \text{ rad/hr}$ の線量率下で行なった。

ゲル分率および平衡膨潤率の測定は第1章に記載した方法で行なった。また、膨潤法から求められる網目鎖数(ν_e)は第1章の式1-4, 1-5を用いて計算した。

化学緩和の測定は $50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ の試料について行ない、伸張率 $\alpha = 1.3$ 、空气中 100°C の条件下で測定した。測定装置は東洋精機製のストレインゲージ型の装置を使用し、連続法および間欠法で測定した。伸張1分後の応力を初期応力 $f(0)$ とした。初期応力から求められる初期網目鎖数 $n(0)$ は次式より求めた。⁶⁰

$$f(0) = n(0)RT[\alpha - 1/\alpha^2] \quad (3-1)$$

ここでRは気体定数である。Tobolskyの理論を適用すると時間tまでに切断された網目数 $q_m(t)$ は式3-2で、また、間欠法で求められる時間tまでに新生される網目数 $2C(t)$ は式3-3

により求めることができる。

$$q_m(t) = -n(o) \ln [f(t)/f(o)] \tag{3-2}$$

$$\frac{f_i(t)}{f(o)} - \frac{f(t)}{f(o)} = \frac{2C(t)}{n(o)} \tag{3-3}$$

ここで $f(t)$ は t 時間後の応力, $f_i(t)$ は間欠法で測定される t 時間後の応力である。

1.3.3 実験結果

表 3-1 に架橋試料のゲル分率, 膨潤率, 膨潤率から求めた網目鎖数 (ν_e), 初期応力から求めた網目鎖数 ($n(o)$), および架橋の G 値を示す。初期応力から計算した G 値は膨潤法から求めた G 値に比較して 1.2 から 2.5 倍大きい。初期応力に対してポリマー鎖のからみ合いが寄与しているためと考えられる。

図 3-1 に 7000 kg/cm^2 で架橋した試料の応力緩和曲線を示す。架橋密度が高くなるほど応

Table 3-1
Properties and G Value for Cis-1,4-polybutadiene
Crosslinked by Irradiation

Pressure, kg/cm ²	Dose, Mrad	Gel, %	Swelling ratio (vol.)	M_c $\times 10^4$	ν_e , $\mu\text{mole/cc}$	$n(o)$ $\mu\text{mole/cc}$	G value	
							By ν_e	By $n(o)$
1	2	69.7	23.9	8.19	8.1	19.1	2.1	4.9
1	5	79.7	14.5	4.45	17.1	49.6	2.0	5.1
1	16	94.3	7.1	1.29	69.4	156	2.2	5.0
7000	0.11	60.7	16.4	5.27	10.9	26.9	50.5	124
7000	0.21	68.7	—	—	—	49.2	—	121
7000	0.46	92.5	6.0	0.82	106.4	139	120	158

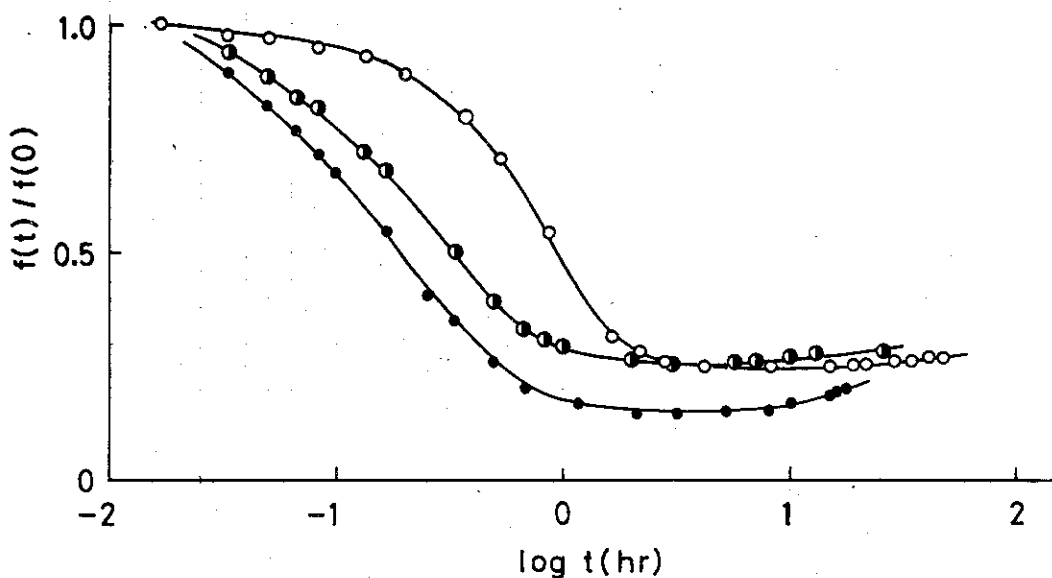


Fig.3-1 Stress decay curves for specimens cross-linked at 7000 kg/cm^2 : (●) 0.11 Mrad, (◐) 0.21 Mrad, and (○) 0.46 Mrad.

力の緩和は少なくなり、後期では一定となる。図3-2に常圧で架橋した試料の応力緩和曲線を示す。高圧架橋試料と同じ傾向を示すが、後期の応力が高い値で平衡になる。また、架橋密度が異なる試料では $f(t)/f(0)$ と時間 t との関係が異なる。Tobolsky の理論⁶⁰ によると、主鎖切断が優先して起きていると結論される。

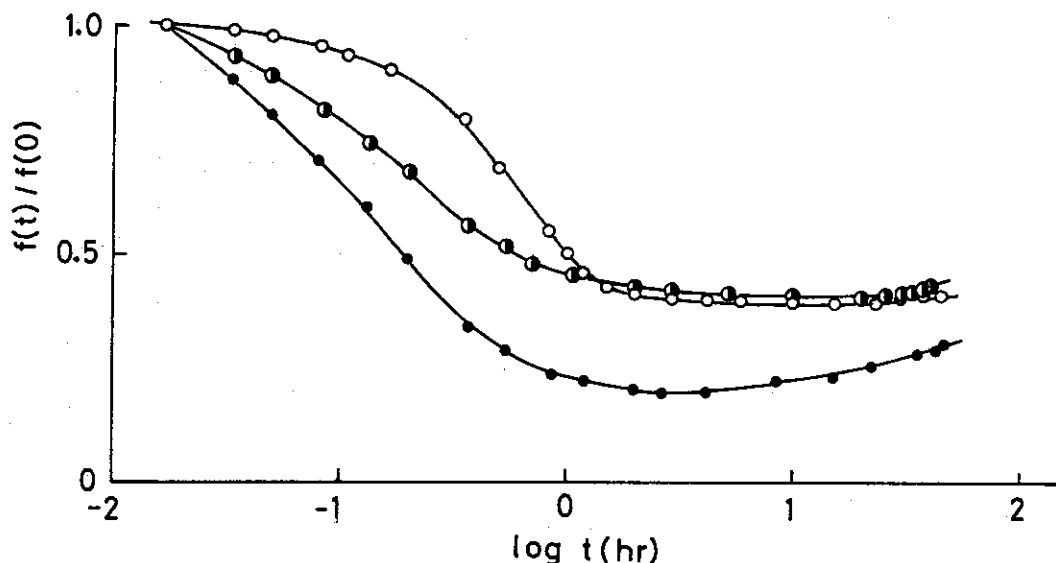


Fig.3-2 Stress decay curves for specimens cross-linked at atmospheric pressure; (●) 2 Mrad, (◐) 5 Mrad, and (○) 16 Mrad.

図3-3、3-4に3-2式から計算した切断する網目数 $q_m(t)$ と時間 t の関係を示す。高圧架橋試料および常圧架橋試料共に $q_m(t)$ が架橋密度により異なった傾向で増加するので、Tobolsky の理論からは主鎖切断ではなく、むしろ架橋点切断が優先することになり、前述の結論とは相入れない結果が得られた。なお、村上⁶¹らは cis-1,4-ポリブタジェンでは架橋点での切断が多いと報告している。

このように、切断箇所については明確な結論は得られなかったが、ほぼ同程度の架橋密度をもつ常圧および高圧下で架橋した試料は共に同様な挙動を示すので、切断点は常圧および高圧架橋試料で変わらないと考えられる。

図3-5に常圧および高圧架橋した最も架橋密度の高い試料について間欠伸長法で測定した場合の $f(t)/f(0)$ と時間 t との関係を示す。常圧架橋試料では後期において、著るしく応力は大きくなり、網目が新生していることを示している。図3-6には式3-3を用いて求めた新生網目数 ($2Q(t)$) と時間 t との関係を示した。ここでは常圧架橋試料と高圧架橋試料間に明らかに差が認められた。即ち、高圧架橋試料では初期の新生網目数は少ないが、1時間を過ぎると常圧架橋試料と同程度の速度で網目が新生することを示している。

図3-7に架橋密度のほとんど等しい常圧および高圧架橋試料の $q_m(t)$ と時間 t の関係を比較した。1時間程度の初期においては切断速度はほとんど等しいと見なせるが1時間を過ぎると常圧架橋試料の切断速度は高圧架橋試料の切断速度にくらべて低下してくる。この事実は図3-6に示した結果と比較すると、新生する網目のために見掛け上、常圧架橋試料では切断速度が減少したものと考えられる。

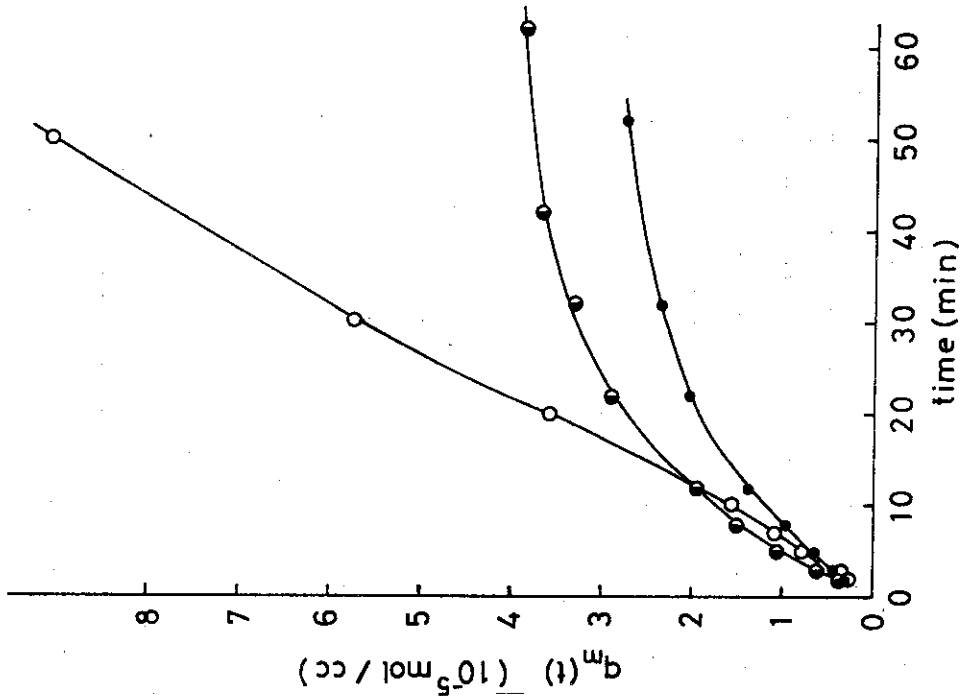


Fig.3-4 Relation between $q_m(t)$ and time for specimens cross-linked at atmospheric pressure: (●) 2 Mrad, (●) 5 Mrad, and (○) 16 Mrad.

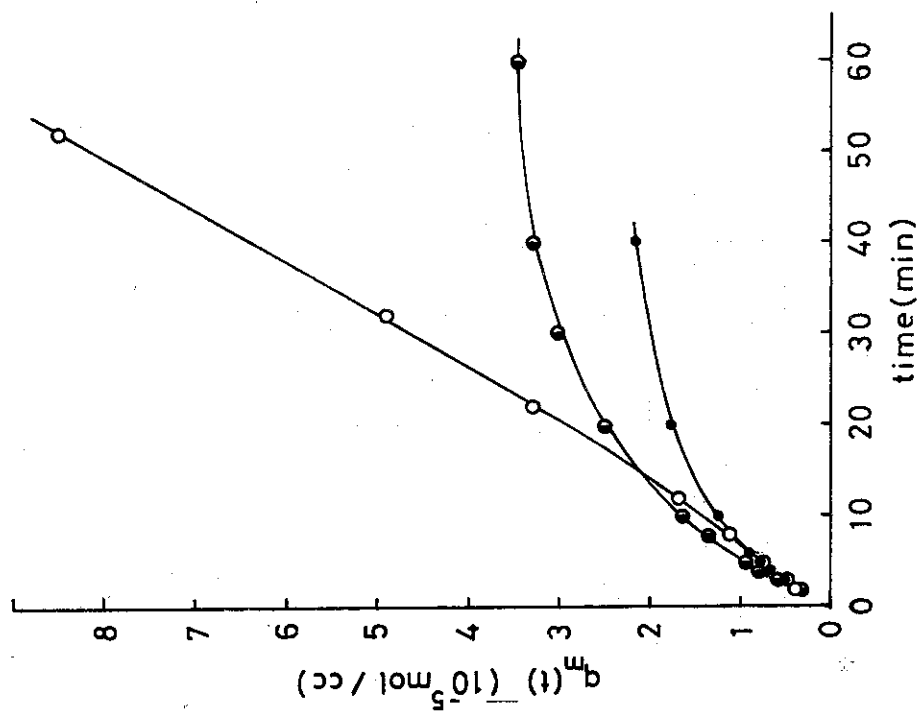


Fig.3-3 Relation between $q_m(t)$ and time for specimens cross-linked at 7000 kg/cm²: (●) 0.11 Mrad, (○) 0.21 Mrad, and (○) 0.46 Mrad.

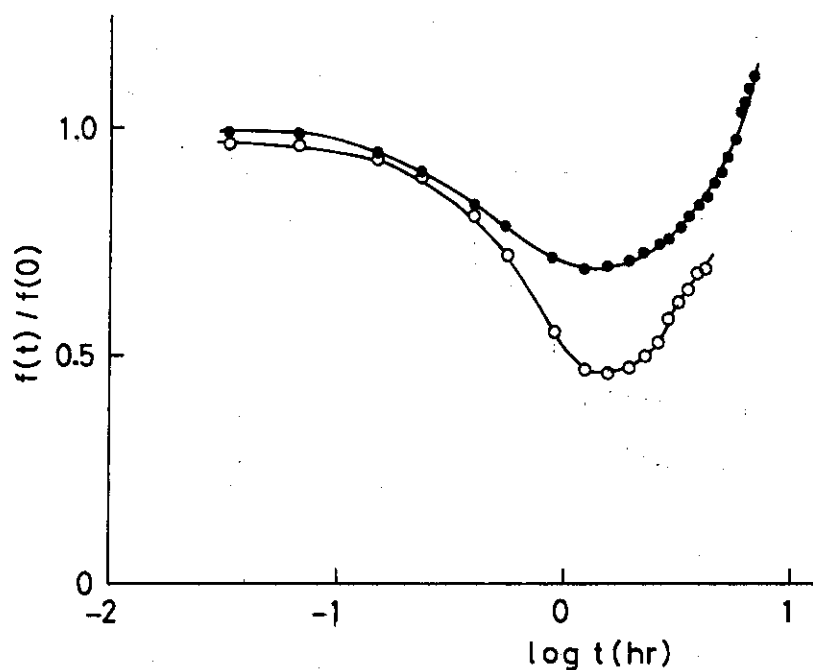


Fig.3-5 Stress decay curves measured by the intermittent method: (O) 0.46 Mrad at 7000 kg/cm², (●) 16 Mrad at atmospheric pressure.

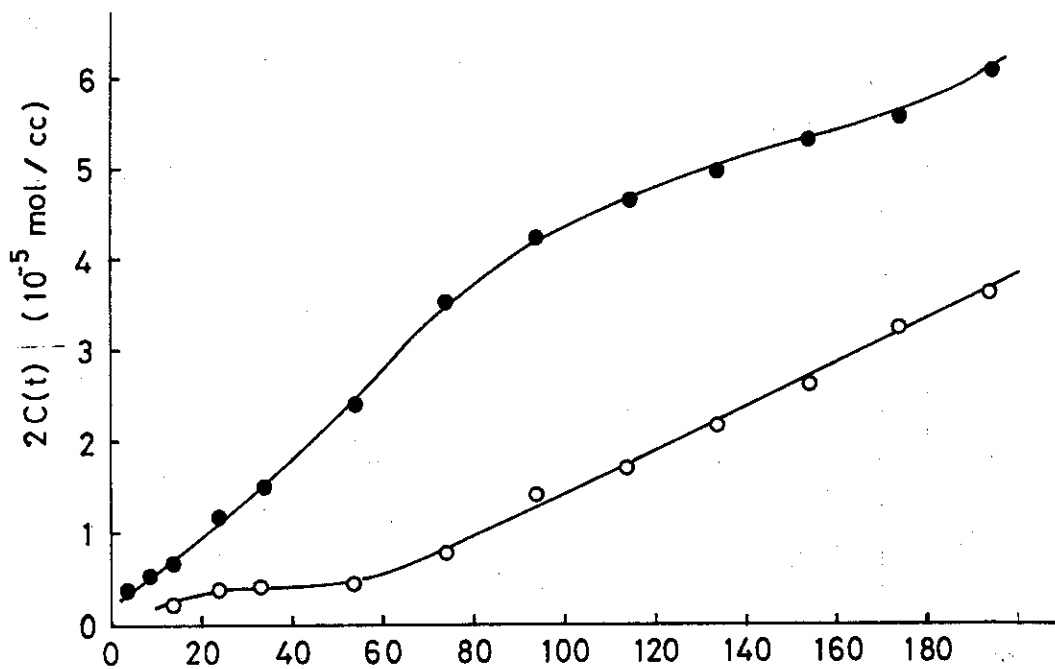


Fig.3-6 Relation between $2C(t)$ and time: (O) 0.46 Mrad at 7000 kg/cm², (●) 16 Mrad at atmospheric pressure.

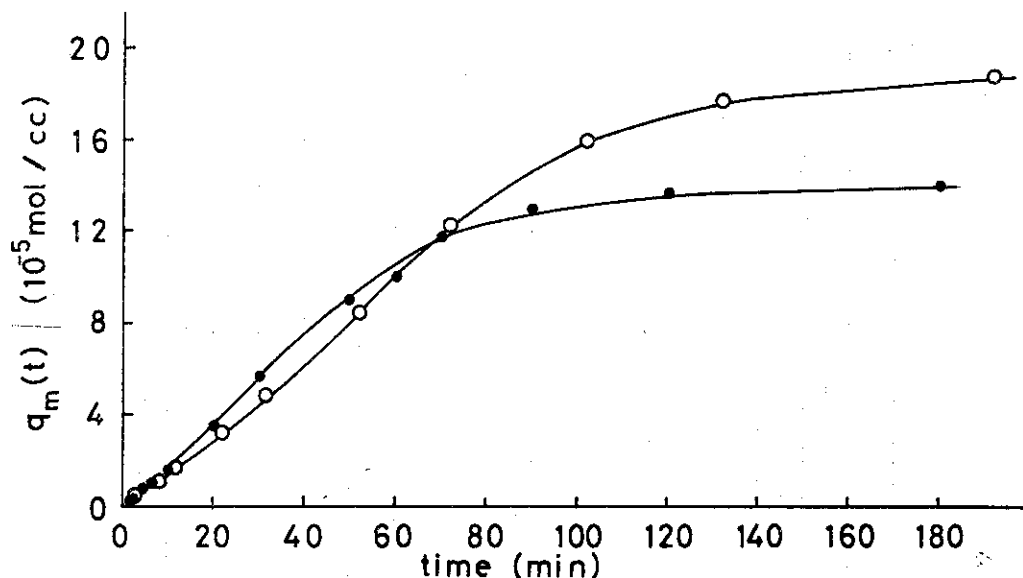
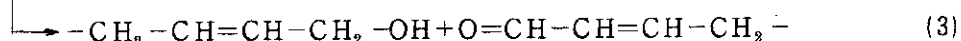
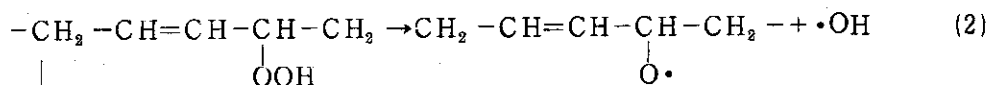
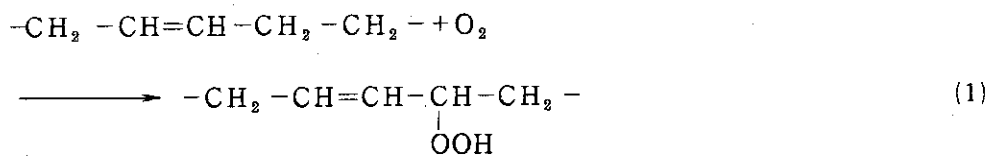


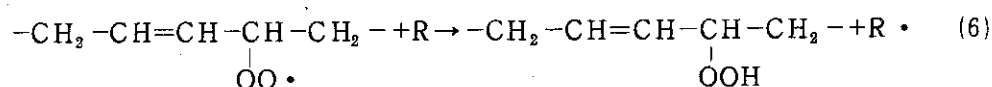
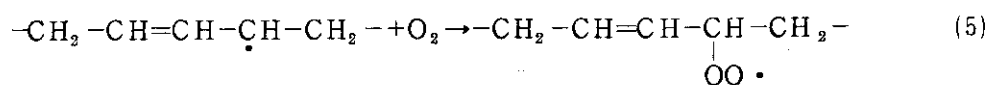
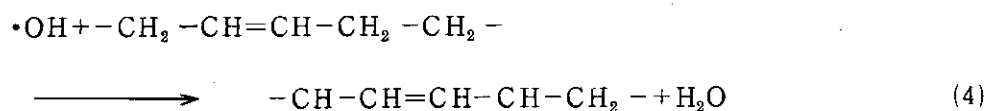
Fig.3-7 Comparison of $q_m(t)$ against time for specimens cross-linked at 7000 kg/cm² and at atmospheric pressure: (○) 0.46 Mrad at 7000 kg/cm², (●) 16 Mrad at atmospheric pressure.

1.3.4 考察

第1章に述べた架橋反応の場合、線量率は 2×10^5 rad/hr であり、膨潤法で求めた架橋の G 値を 7000 kg/cm² に内挿して求めると約 20 になる。本章の実験は 7×10^3 rad/hr の線量率下で行ない膨潤法で求めた G 値は 50 および 120 である。(表 3-1)。したがって線量率が $1/286$ になると G 値は 2.5~6 倍になったことを示す。

第1章に示したような二重結合を通しての連鎖的架橋が起き、かつ連鎖停止が2つのラジカルの再結合であるとする、架橋の G 値は線量率の $-1/2$ 剰に比例する。したがって線量率が $1/286$ になると G 値は 5.3 倍になることが予測される。実際線量率が $1/286$ になると G 値が 2.5~6 倍になることは高圧下では架橋が連鎖的に上述の機構で起っていることを示唆している。ジェンポリマーの熱分解は自動酸化機構で進行すると考えられている。⁶²





(Rはポリマー)

切断は(3)の反応で進み、(4)で生成するポリマーラジカルが蓄積されると、ラジカル相互の再結合で網目が新生される。

一方、化学緩和の結果は次のように要約される。

1) 切断箇所についての明確な知見は得られなかったが、切断点は常圧および高圧架橋試料で変わらない。

2) 図3-7に示したように、初期の切断速度が等しいことから、切断そのものの速度は両者で変わらない。

3) 酸化などによって新たに網目が新生する速度は常圧架橋試料の方が明らかに速い。

これらの結論は高圧架橋試料では架橋点がクラスター状に分布しているとする、容易に説明される。即ち、クラスター中あるいはクラスター近傍では高密度の網目構造のためセグメント運動は抑制されているために、クラスター中およびその近傍で生成したラジカルの再結合による架橋の新生は困難であろう。そのため1時間程度まで2 C(t)の増加はわずかであったと解釈される。

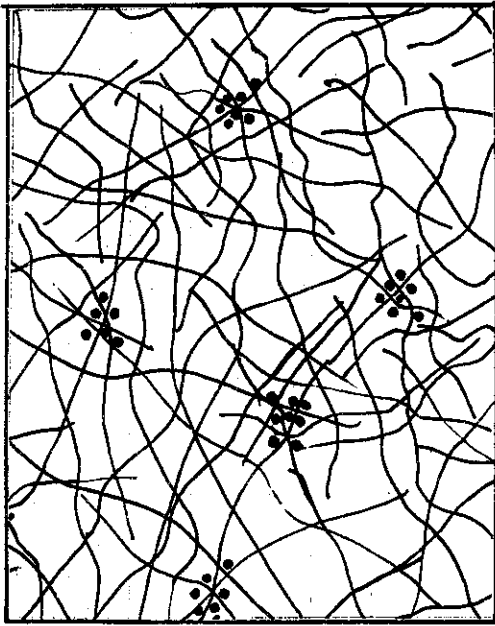
長時間の酸化加熱によってポリマー鎖の切断が多くなると、クラスター構造によって抑制されていたセグメント運動が解放されるため、ラジカルの再結合ができるようになり網目が新生できるようになったと考えられる。1時間経過後には常圧架橋試料と同等な網目新生速度になることは上の考察を支持するものと考えられる。

1.3.5 総括

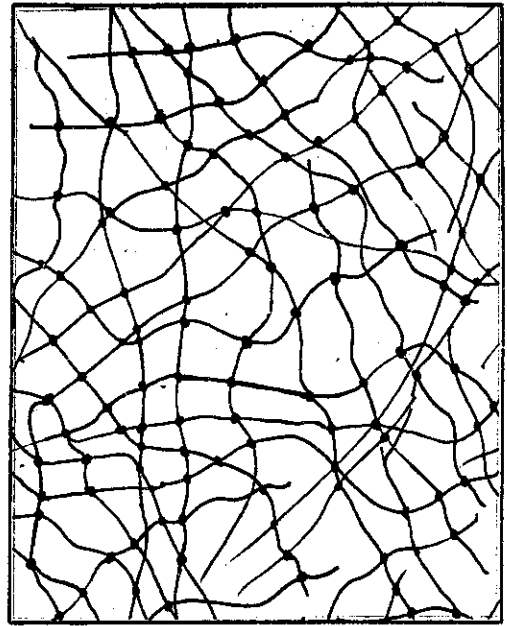
1) 膨潤法から計算した架橋のG値はほぼ線量率の-0.5 剰に比例する。

2) 化学緩和の結果から、切断の場所および切断様式は、高圧および常圧架橋試料で異ならないが、酸化により新生する網目数は常圧架橋試料の方が明らかに多い。

3) 架橋のG値の線量率依存性及び化学緩和の結果から、二重結合を有するポリマーを高圧下で放射線架橋すると、架橋点はクラスター状に分布すると結論した。なおクラスター構造のモデルを図3-8に示す。



(a)



(b)

Fig.3-8 Schematic illustrations of (a) clusters of cross-linking points produced at high pressure and (b) cross-linking points produced at atmospheric pressure.

第2編 高圧下の放射線重合

序論で述べたように、高圧下ではある種のモノマー分子の配列が起ることが推定されている。しかしながら、高圧下におけるモノマー分子の配列を積極的に支持する実験事実はほとんどない。

本編ではメタクリレート系モノマーおよびアクリロニトリルを例に取り、その高圧下での重合性とモノマーの圧縮性との関係を対比研究し、高圧下での重合挙動とモノマー系の物理状態との関連づけを行うとともに、*as-polymerized* ポリマー～モノマー共存系の圧力～体積 ($P-V$) 関係を詳細に検討し、モノマー分子が高圧下で配列することを実証した。

第1章ではメチルメタクリレート (MMA) の高圧下の重合挙動を詳細に述べ、第2章では *as-polymerized* PMMA-MMA 共存系の $P-V$ 挙動を検討した結果を示し、第3章では、エステル基の鎖長を変化させた場合の重合挙動および $P-V$ 挙動について詳述する。第4章では沈殿系重合をするアクリロニトリル (AN) について、モノマーの $P-V$ 挙動および重合挙動との関連について述べる。

第1章 高圧下のメチルメタクリレートの放射線重合

2.1.1 緒言

メチルメタクリレート (MMA) の高圧重合は多くの研究者によって研究されているが、^{63~68} MMA の高圧重合を高圧下の分子配列との関連で研究した例はない。また、高圧下で MMA 分子が配列することを示唆する実験結果もないと思われる。この理由として、比較的重合圧力が低く、また開始剤重合のため、比較的高い重合温度で重合が研究されているために、実験条件を広範囲に変えることができなかつたためと考えられる。また、重合初期の速度が正確に得られていないことも MMA 分子の高圧下における配列に関する知見が得られていない一つの理由と考えられる。

MMA 分子は平面的な構造をもつ二重結合部分 $\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{pmatrix} > \text{C} = \text{C} \begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{O} \end{pmatrix}$ およびエステル基 $\begin{pmatrix} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{pmatrix}$

から成り立っているので高圧下で分子が配列する可能性があると考えられる。モノマーの高圧下における状態と重合挙動との関連を得るための第一歩として、MMA の放射線高圧重合をディラトメーター法を用い詳細に検討した。

2.1.2 実験方法

重合反応はすべて図1-1に示すガラス製ディラトメーターを使用して行なった。毛細管部分とモノマー容器部分はグランドジョイントで分割でき、かつ回転できるようになっている。常法

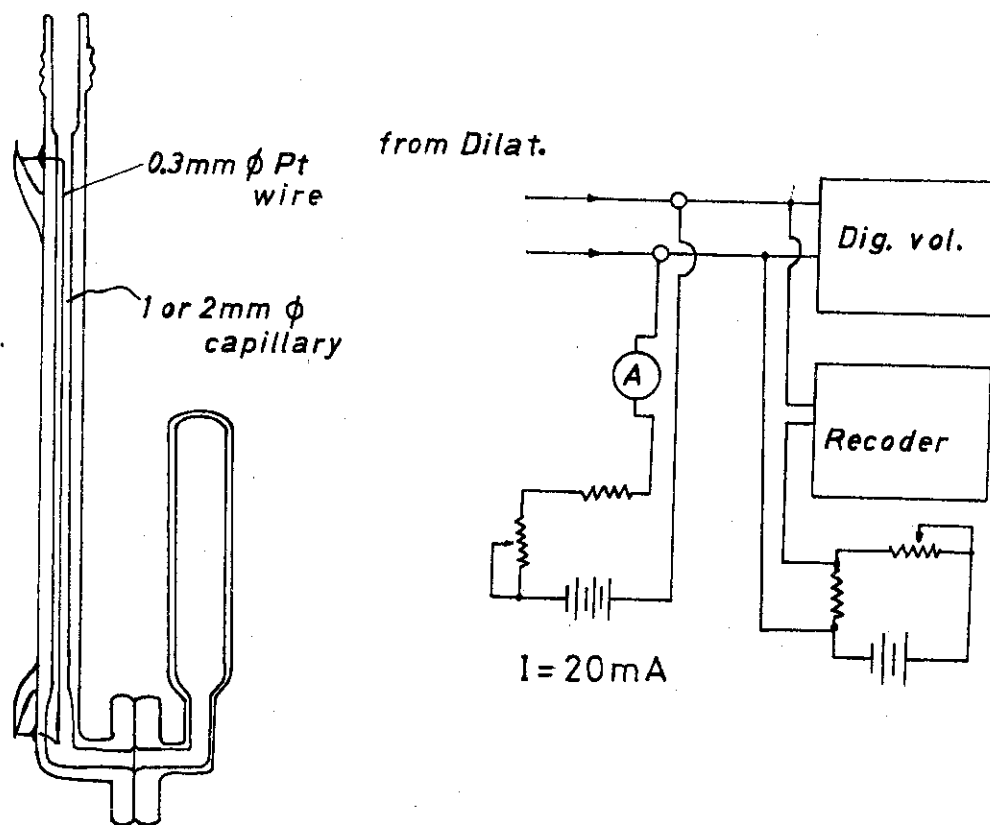


Fig.1-1 Section of dilatometer and electric circuit.

で精製した MMA をモノマー容器に入れ、図 1-1 と逆の位置になるように毛細管部分と接合し、真空系につなぎ、 10^{-3} mm/Hg 程度の減圧下で凍結～融解を繰り返し、脱ガスを行なった。脱ガス終了後、減圧下で水銀を封入し、モノマー容器を図 1-1 と同じ位置に回わした。

反応中の体積の減少はキャピラリー中の水銀柱の高さの変化で検出した。水銀柱の高さ変化はキャピラリーに封じ込んだ白金線の電気抵抗変化を 1.2.2 の方法で検出した。高压容器は第 1 編第 2 章で使用した装置を使用した。Fricke 鉄線量計で測定した線量率は 7×10^3 rad/hr であった。反応は 20℃ で行なった。予備実験の結果、重合率と重合による体積変化は比例することが明らかになっているので、重合率の経時変化は重合中の体積変化と最終重合率から求めた。最終重合率は減圧乾燥した後、生成ポリマーの重量を測定して求めた。

MMA の P-V 測定は第 1 編第 2 章に記載した方法で行なった。

2.1.3 実験結果

図 1-2 に MMA の 20℃ における P-V 曲線を示す。比容積は圧力の上昇と共に単調に減少し、 5600 kg/cm^2 で急激に減少した。また、 5600 kg/cm^2 以上の圧力から圧力を降下した場合には 4500 kg/cm^2 で比容積は急激に増大した。これは MMA が加圧によって結晶し、降圧によって結晶が融解したためと考えられる。したがって MMA の結晶化圧力は 5000 kg/cm^2 程度と考えられ、 $5000 \sim 5600 \text{ kg/cm}^2$ までは過冷却状態にあると考えられる。

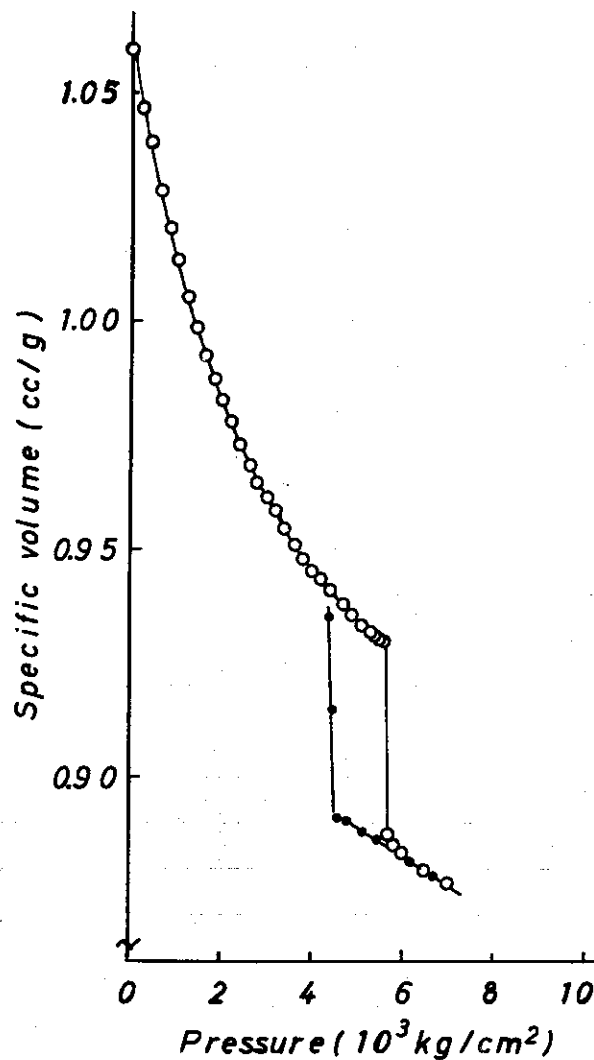


Fig.1-2 P-V isotherms of MMA:
 (○) measurement in elevating pressure,
 (●) measurement in lowering pressure.

図1-3に種々の圧力下での重合率の経時変化を示す。重合初期に誘導期が認められ、そのうち重合速度は加速され、後期では一定の速度で重合が進行する。圧力が高くなるにつれて、誘導期は短縮され、重合速度は大きくなる。過冷却状態にあたる 5300 kg/cm^2 でも重合は進行した。過冷却状態では、重合中の体積変化は圧力・温度の微小な変化に対し敏感であった。図1-3に示した 5300 kg/cm^2 での重合率の経時変化は高い重合率まで重合が進行した例であるが、重合後期で急激な変化を示している。図1-4に過冷却状態における典型的な重合中の体積変化を示す。重合が進むと急激に体積減少が起り、そのうち、体積は変化しなくなる。これは急激な重合が起った事を意味するのではなく、むしろポリマーの出現が引き金となり重合系が固化したためと考えられる。事実、重合率は高くなっていない。

結晶化圧力以上では数時間程度の照射によって反応は起らなかったが、非常に長時間の照射によって高収率の重合体が得られた（たとえば、73%、 7500 kg/cm^2 、65時間）。モノマーの結晶欠陥から重合が開始され、ポリマー生成のために結晶欠陥が多くなるので、長時間照射でポ

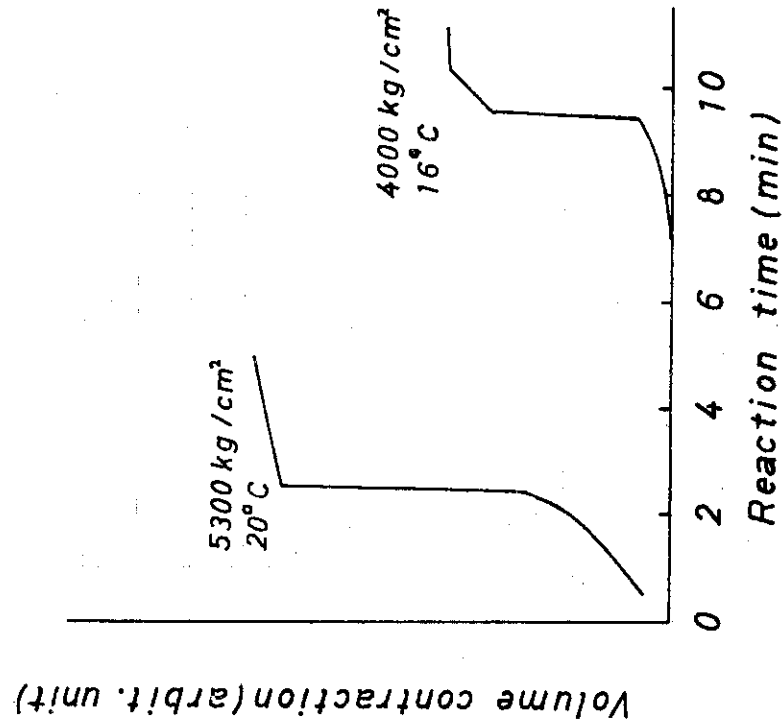


Fig.1-4 Typical dilatometric curves during polymerization at super cool state, conversions are 7.8% at 5300 kg/cm² at 20°C and 4.1% at 4000 kg/cm² at 16°C.

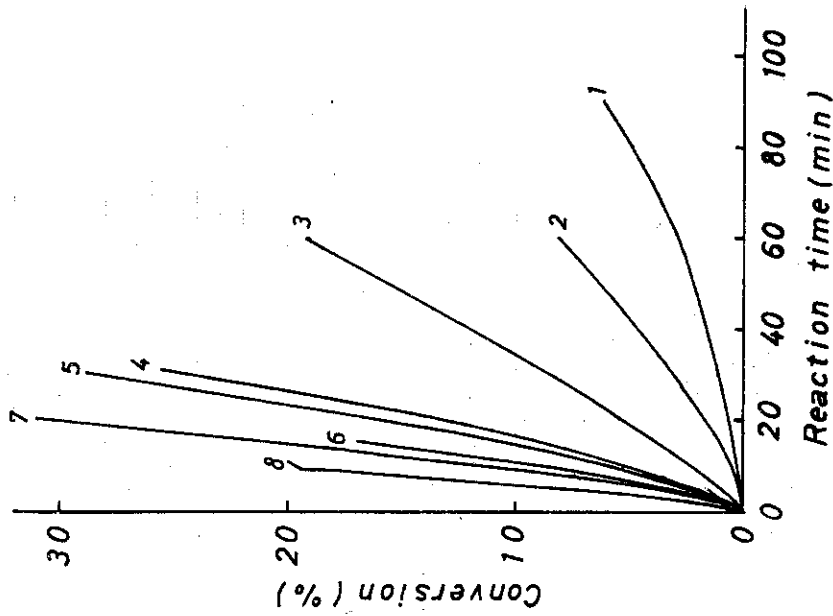


Fig.1-3 Time conversion curves at various pressures:
1; 1000, 2; 1600, 3; 2300,
4; 3000, 5; 3700, 6; 4000,
7; 4500, 8; 5300 kg/cm², at 20°C.

リマーが得られたと考えられる。

誘導期直後の速度を初期速度として、初期速度の対数を圧力にプロットして図1-5に示す。

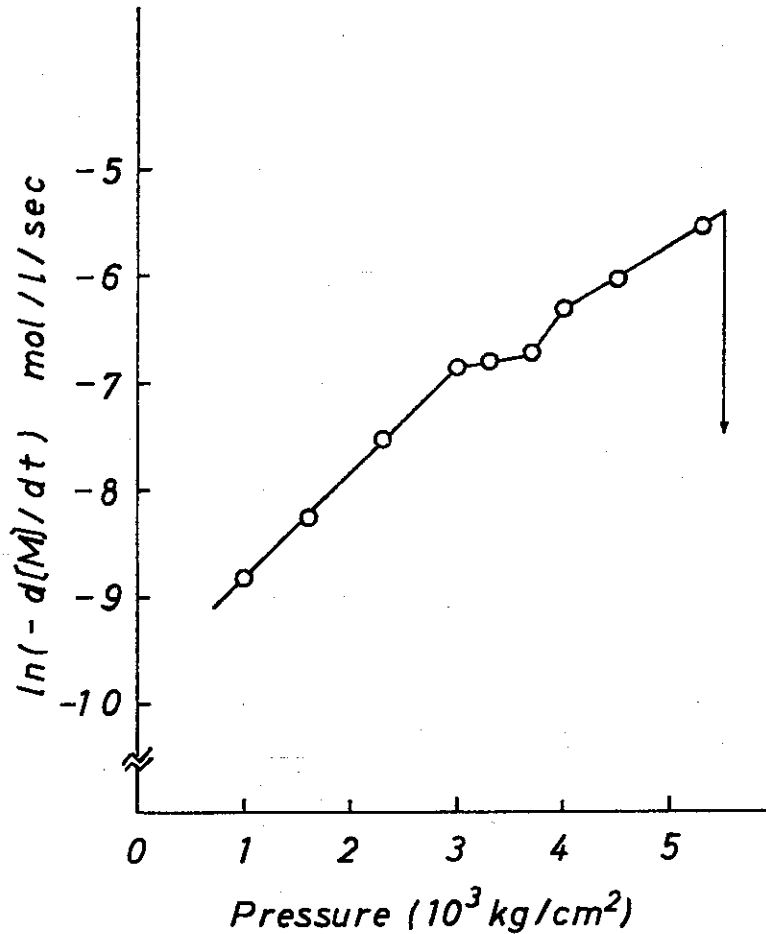


Fig.1-5 Van't Hoff plot at 20°C

これは一般に Van't Hoff プロットと呼ばれるもので、その勾配から活性化体積 $\Delta V_{\text{pol}}^\ddagger$ が求められる。3000 kg/cm^2 までは $\Delta V_{\text{pol}}^\ddagger = -23.6 \text{ cc/mol}$ の活性化体積で圧力と共に全重合速度は上昇するが、3000 から 3700 kg/cm^2 の圧力領域では重合速度はほとんど圧力依存性を示さない。4000 kg/cm^2 から結晶化圧力までの領域では再び $\Delta V_{\text{pol}}^\ddagger = -13.7 \text{ cc/mol}$ の活性化体積で圧力と共に重合速度は増加した。

図1-6に重合初期における重合による体積収縮と重合圧力との関係を示す。同時に MMA の P-V 曲線を示した。3000 kg/cm^2 までは重合圧力が高くなるにつれて重合による体積収縮は減少するが、3000 kg/cm^2 以上では重合による体積収縮の圧力依存性は小さくなる。この範囲では MMA の P-V 挙動は大きな変化を示していない。

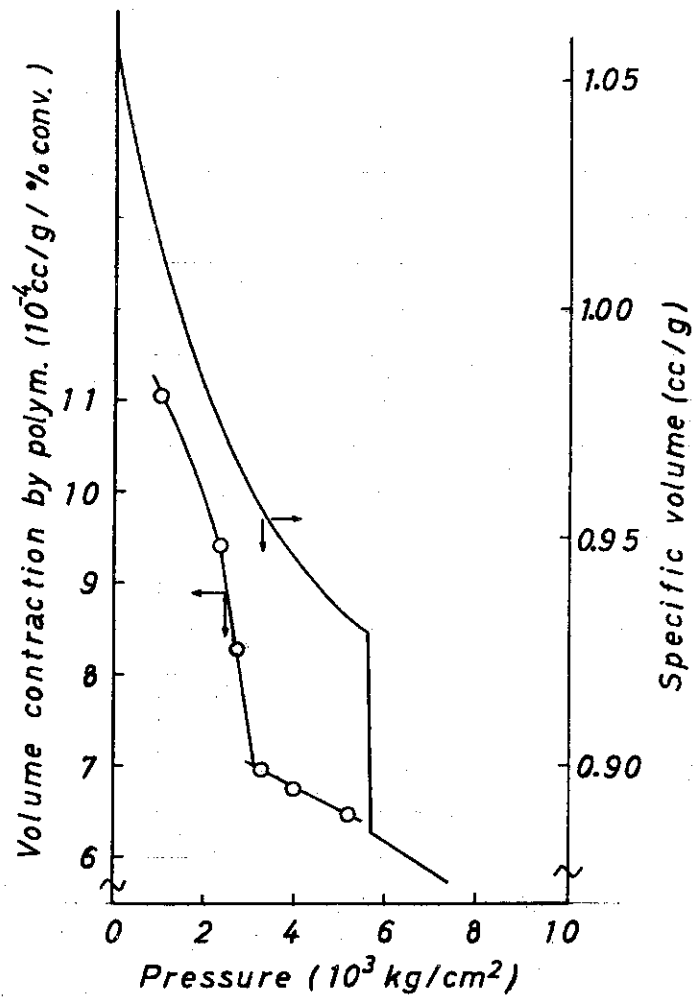


Fig.1-6 Volume contraction by polymerization and P-V isotherm of MMA at 20°C.

2.1.4 考察

a. 活性化体積

浅井ら⁶⁵はAIBNを開始剤として行った、1000 kg/cm²までのMMAの重合で40°Cにおける活性化体積として-17.3 cc/molの値を報告し、重合温度が上昇すると、活性化体積は大きくなることを報告している。浅井らの結果から20°Cにおける活性化体積を外挿により求めると約-14 cc/molとなり本実験の結果-23.6 cc/molとは一致しない。

ラジカル重合における見掛の活性化体積 $\Delta V_{pol}^{\ddagger}$ は次のように書くことができる。

$$\Delta V_{pol}^{\ddagger} = \Delta V_p^{\ddagger} + n \Delta V_i^{\ddagger} - n \Delta V_t^{\ddagger} \quad (n=0.5 \sim 1) \quad (1-1)$$

ここで ΔV_p^{\ddagger} 、 ΔV_i^{\ddagger} および ΔV_t^{\ddagger} はそれぞれ連鎖生長、開始、停止の活性化体積を示す。

本実験で求められた $\Delta V_{pol}^{\ddagger}$ と浅井らが求めた $\Delta V_{pol}^{\ddagger}$ が異なっている事実は開始の活性化体積 ΔV_i^{\ddagger} の相異によると考えられる。ヨウ素捕捉法で求めたAIBNの分解における活性化体積は9.4 cc/molと報告されている。⁶⁹一方、放射線照射によるラジカル生成速度は本実験範囲の

圧力域では加圧によって変化しないと考えられ、開始の活性化体積はほとんど0に近い。したがって、1-1式から $-23.6+9.4 \times n = -14.2 \sim -18.9 \text{ cc/mol}$ の値が得られ、浅井らの結果と一致していると考えられる。

b. MMA分子の配列

3000 kg/cm^2 をさかいに重合挙動が急激に変化する。このことはモノマー系の物理状態が 3000 kg/cm^2 附近で変化したことを示唆する。対応する物理状態の変化としてはモノマー分子の電子状態の変化、およびモノマー分子の集合状態の変化が考えられるが、本研究の圧力範囲内では電子状態の変化は起こらないと考えられるので、対応する物理状態の変化は集合状態の変化と考えるのが妥当である。

活性化体積は原系と活性錯合体間の体積差である。原系分子が活性化した場合、その断面積は原系分子とは変わらず、 ΔL だけ分子軸方向の長さが変化すると考えると、活性化体積と分子断面積から、原系分子が活性錯合体になるのに必要な分子軸上の距離短縮を計算することができる。

常圧におけるPMMAおよびMMAの密度からMMAの分子断面積を 19.4 \AA^2 と推算した。⁷⁰この値と $\Delta V_{\text{pol}}^{\ddagger}$ から、 3000 kg/cm^2 以下の圧力では活性錯合体になるためには 2.3 \AA の分子軸上の距離短縮を必要とするが、 3000 kg/cm^2 以上では 1.4 \AA の距離短縮で活性錯合体になり得ることが計算される。上述の計算には活性化体積として $\Delta V_{\text{p}}^{\ddagger}$ を用いるべきである。放射線重合の場合は $V_i \approx 0$ と考えることができるので、1-1式から $\Delta V_{\text{p}}^{\ddagger} = \Delta V_{\text{pol}}^{\ddagger} + n \Delta V_i^{\ddagger}$ となる一般に ΔV_i^{\ddagger} は正の値であると考えられているので、 $\Delta V_{\text{p}}^{\ddagger}$ の絶対値は小さくなる。したがって、 $\Delta V_{\text{p}}^{\ddagger}$ をもちいて計算した原系から活性錯合体になるときに必要な分子軸上の距離短縮は先に計算した値とは多少異なるが、 3000 kg/cm^2 以上ではわずかな分子軸上の距離短縮で活性錯合体になり得ることには変りない。 3000 kg/cm^2 以上の圧力下でモノマー分子は非常に限られた分子配列をとり、その分子配列は活性錯合体に近いと考えられる。

図1-6に示したように 3000 kg/cm^2 以上の圧力では重合による体積の収縮は少なくなり、圧力依存性も少ない。この事実もモノマー分子が活性錯合体あるいはポリマー分子における分子配列に近い配列をとることを示している。しかしながら、モノマーのP-V曲線には 3000 kg/cm^2 附近で大きな比容積変化が見られないので、モノマー系に起こる分子配列は短距離にのみ秩序をもつものと考えられる。

図1-7に種々の圧力で重合したPMMAの高分解能NMRで測定した立体規則性(トライアド)と圧力の関係を示す。結晶化圧力以上の圧力下で重合したPMMAでは明らかにアイソタクティック付加が増加している。また、結晶化圧力以下の圧力下で重合したPMMAでも、 3000 kg/cm^2 をさかいにシンディオタクティック付加が減少し、ヘテロタクティック付加が増加している。 3000 kg/cm^2 以上での $\ell\ell\ell$, ddd 付加の増加は加圧によってモノマー分子が限られた分子配列をしていることを示すと考えられる。

以上の考察から、 $20^\circ\text{C} \cdot 3000 \text{ kg/cm}^2$ 以上の圧力下ではモノマー分子は短距離で秩序ある配列をし、無秩序なモノマー分子の海に配列した分子がクラスター状に分布していると結論した。

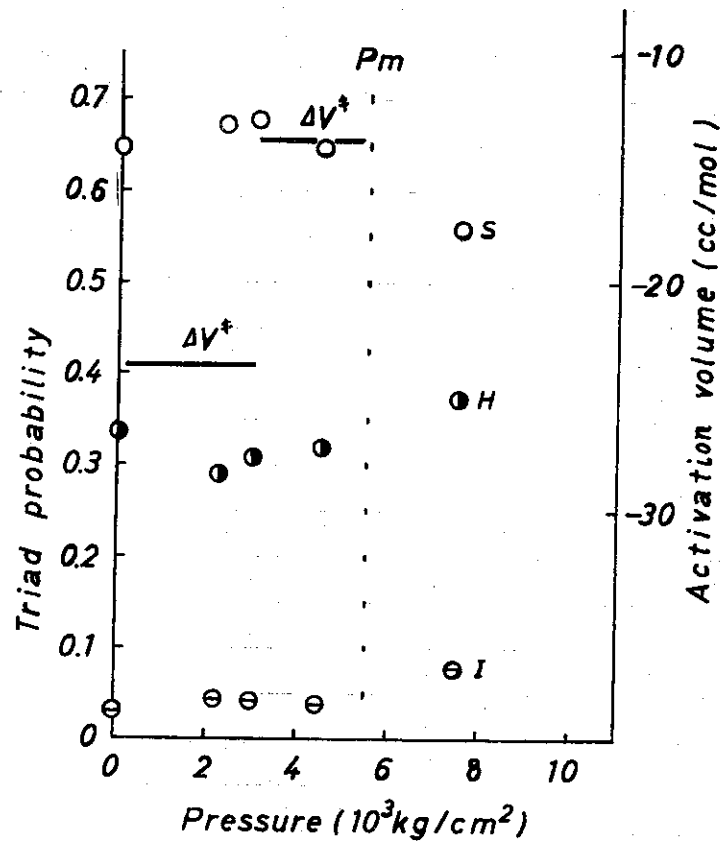


Fig.1-7 Triad probability of PMMA polymerized at various pressures and activation volume of polymerization of MMA, S; syndiotactic, H; heterotactic, and I; isotactic.

2.1.5 総括

- 1) MMAモノマーの比容積はその結晶化圧力まで単調に圧力と共に減少し、特に顕著な挙動を示さない。
- 2) 3000 kg/cm² をさかいに重合挙動は変化し、3000 kg/cm² 以上の圧力下ではモノマー系の物理状態が変化していることを示唆した。
- 3) MMAの分子断面積と活性化体積から計算した原系から活性錯合体になるために必要な分子軸上の距離短縮は3000 kg/cm² 以上の圧力下で非常に小さくて充分であり、モノマー分子は活性錯合体に近い分子配列をしていることが結論された。
- 4) 重合による体積収縮および重合で得られたPMMAの立体規則性の圧力依存性からも3000 kg/cm² 以上でのモノマー分子の配列が示唆された。
- 5) これからの事実から20℃・3000 kg/cm² 以上では短距離に配列したモノマー分子の作るクラスターが無秩序なモノマー分子の海に分散していると結論した。

第2章 高圧重合したas-polymerized PMMA-MMA共存系のP-V挙動

2.2.1 緒言

大杉⁷¹、浅井⁷²らは高圧下の重合挙動の解析から、高圧下ではモノマー分子が配列する可能性があることを推論している。これらの報告における重合挙動は圧力と共に徐々に変化しているのに対して、第1章で述べたMMAの高圧重合挙動の圧力による変化は急激である。第1章の結果から、 $20^{\circ}\text{C} \cdot 3000\text{kg/cm}^2$ 以上の圧力下においてMMAモノマー分子は短距離秩序をもって配列したクラスターが無秩序なモノマー分子の海に分布している可能性が示唆された。配列したモノマー分子の作るクラスター中で重合が進行し、かつポリマー鎖に組込まれたモノマー単位と配列しているモノマー分子間の相互作用が保存されると、as-polymerizedポリマー鎖とモノマー分子間に強い相互作用が生じることが予測される。

本章では重合挙動の解析だけから得られた結論をさらに明らかにする目的で、高圧重合で得られたas-polymerized PMMA-MMA共存系のP-V測定を行ない、PMMAをMMAに溶解したPMMA-MMA混合系のP-V挙動と比較検討した。

2.2.2 実験方法

固体PMMAをMMAに溶解したPMMA-MMA混合系（以下混合系）および種々の圧力下で重合して得たas-polymerized PMMA-MMA共存系（以下共存系）についてP-V測定を行なった。

混合系に使用したPMMAは数平均分子量 4.0×10^4 の市販PMMAおよび数平均分子量 3.4×10^5 の常圧下の放射線重合で得たPMMAの2種類である。混合系のP-V測定に使用したディラトメーターは第1編・第2章で用いたディラトメーターと同じであり、P-V測定および比容積の計算は第1編・第2章に準じて行なった。

共存系のP-V測定には第2編・第1章で用いたディラトメーターをもちい重合操作は第2編・第1章と同じく、またP-V測定は第1編・第2章に準じた方法で行なった。

以下に共存系のP-V測定における手順を記す。

- 1) MMAモノマーのP-V曲線を重合圧力まで測定する。
- 2) 重合圧力で重合率が10~20%に到達するまで γ 線を照射する。線量率は 7×10^3 rad/hr、反応温度は 20°C である。
- 3) 照射終了後、充分に後重合を行なわせるために1時間重合圧力で放置した。
- 4) 重合圧力から徐々に圧力を下げつつP-V挙動を常圧まで測定した。
- 5) 再び徐々に圧力を上げつつ 8000kg/cm^2 までP-V挙動を測定した。

2.2.3 実験結果

a. 混合系

図2-1に MMA および PMMA の分子量および PMMA 含量の異なる混合系の P-V 等温線を示す。比容積は圧力上昇と共に単調に減少し、MMA の結晶化圧力に準ずる圧力で比容積は

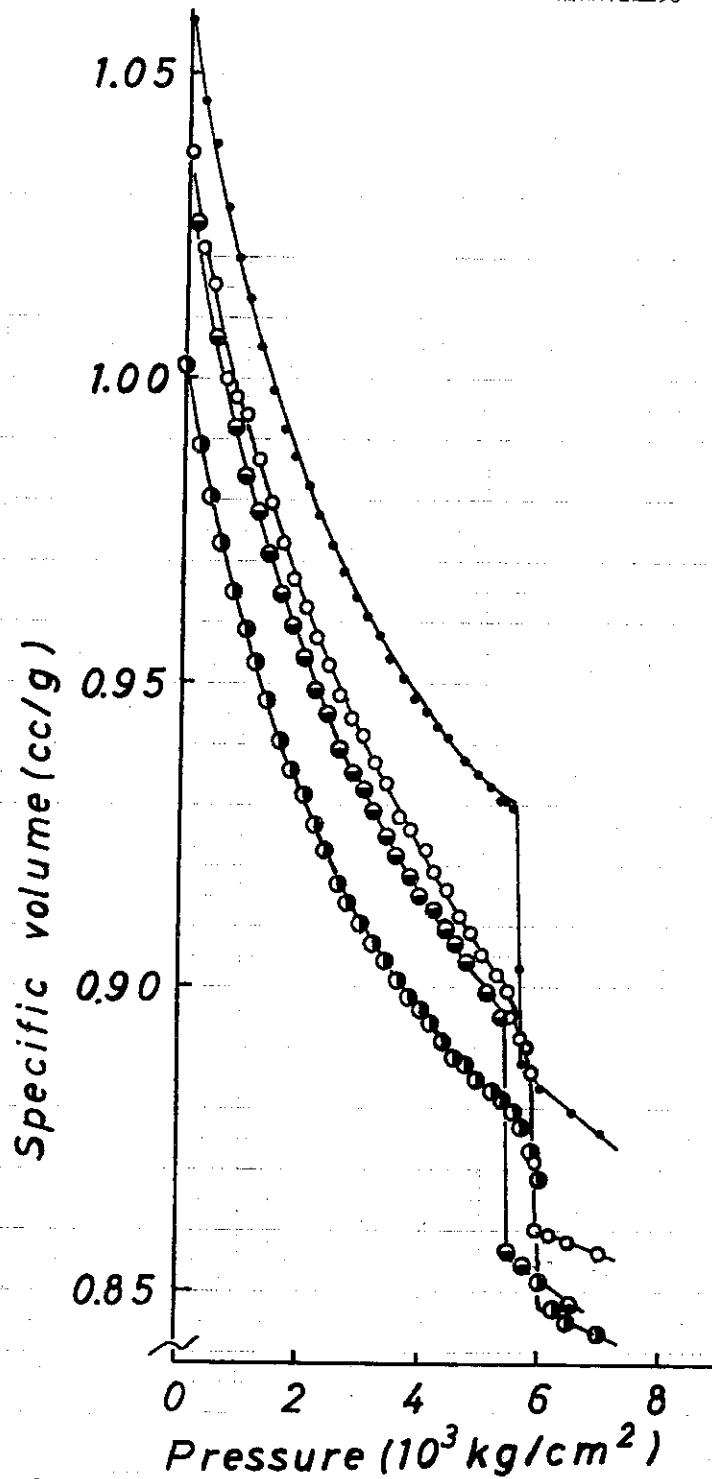


Fig.2-1 P-v isotherms of the mixed system:
 (●) monomer, (○) polymer content 5% ($M_n=4.0 \times 10^4$),
 (◐) polymer content 5% ($M_n=3.4 \times 10^5$),
 (⊙) polymer content 17% ($M_n=4.0 \times 10^4$).

急激に減少する。PMMA の存在にもかかわらず混合系は結晶化することを示している。

PMMA 5%を含む混合系ではPMMAの分子量に依らず同じ挙動をし、PMMAの分子量は混合系のP-V挙動に影響を与えていない。PMMA含量を増加させると、MMAの結晶化圧力における比容積減少は少なくなるが全般的な傾向は変らない。これらの結果はMMAにPMMAを溶解しても、圧縮率および結晶化にわずかに影響を与えることをのぞいて、MMAのP-V挙動に本質的な影響を与えないと結論できる。

b. 共存系

図2-2, 2-3, 2-4に種々の圧力下で重合した共存系のP-V等温線を示す。実線は

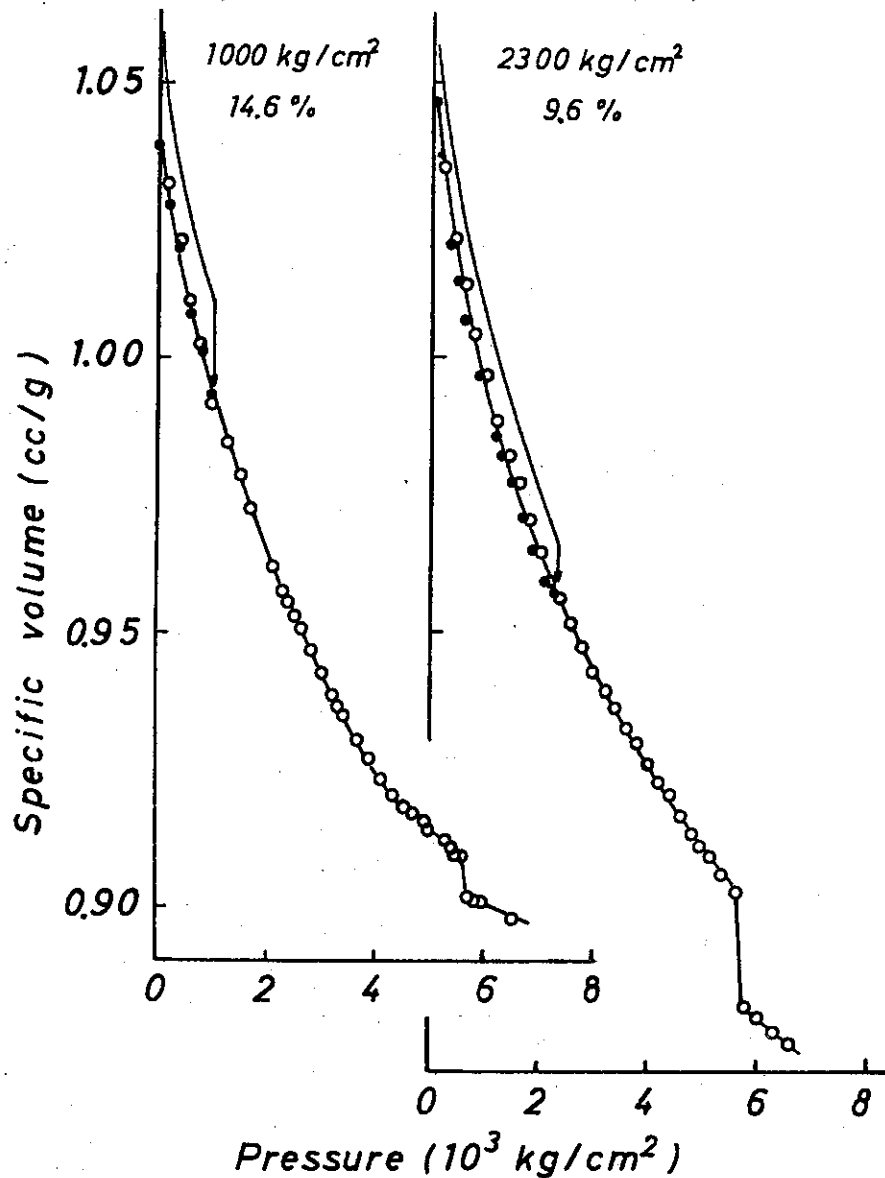


Fig.2-2 P-V isotherms of the coexistence systems polymerized at 1000 and 2300 kg/cm²:
 — monomer compression,
 ↓ volume contraction by polymerization,
 ● specific volume in measurement by lowering pressure,
 ○ specific volume in measurement by elevating pressure.

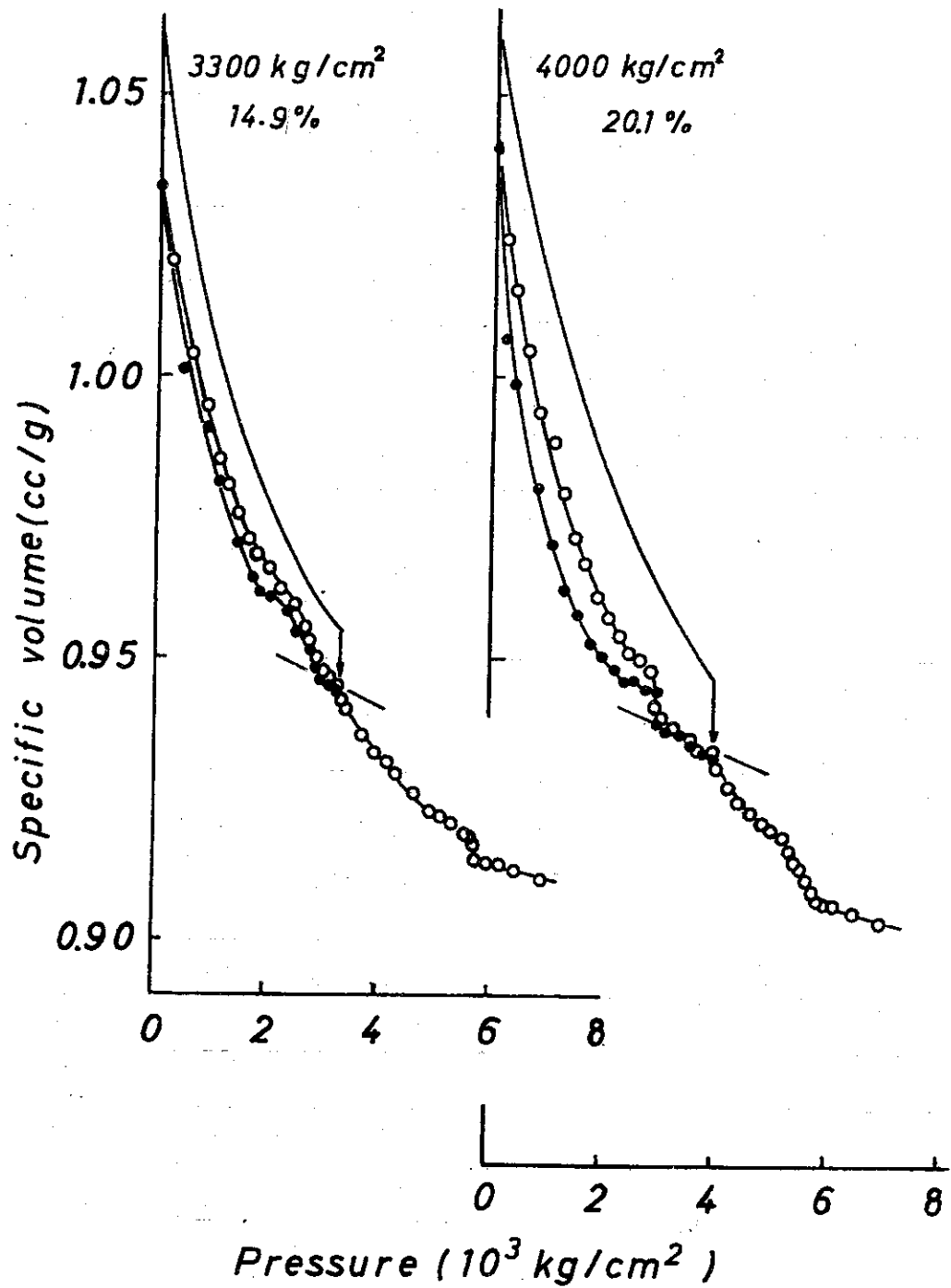


Fig.2-3 P-V isotherms of the coexistence systems polymerized at 3300 and 4000 kg/cm^2 , symbols are the same as in Fig.2-2.

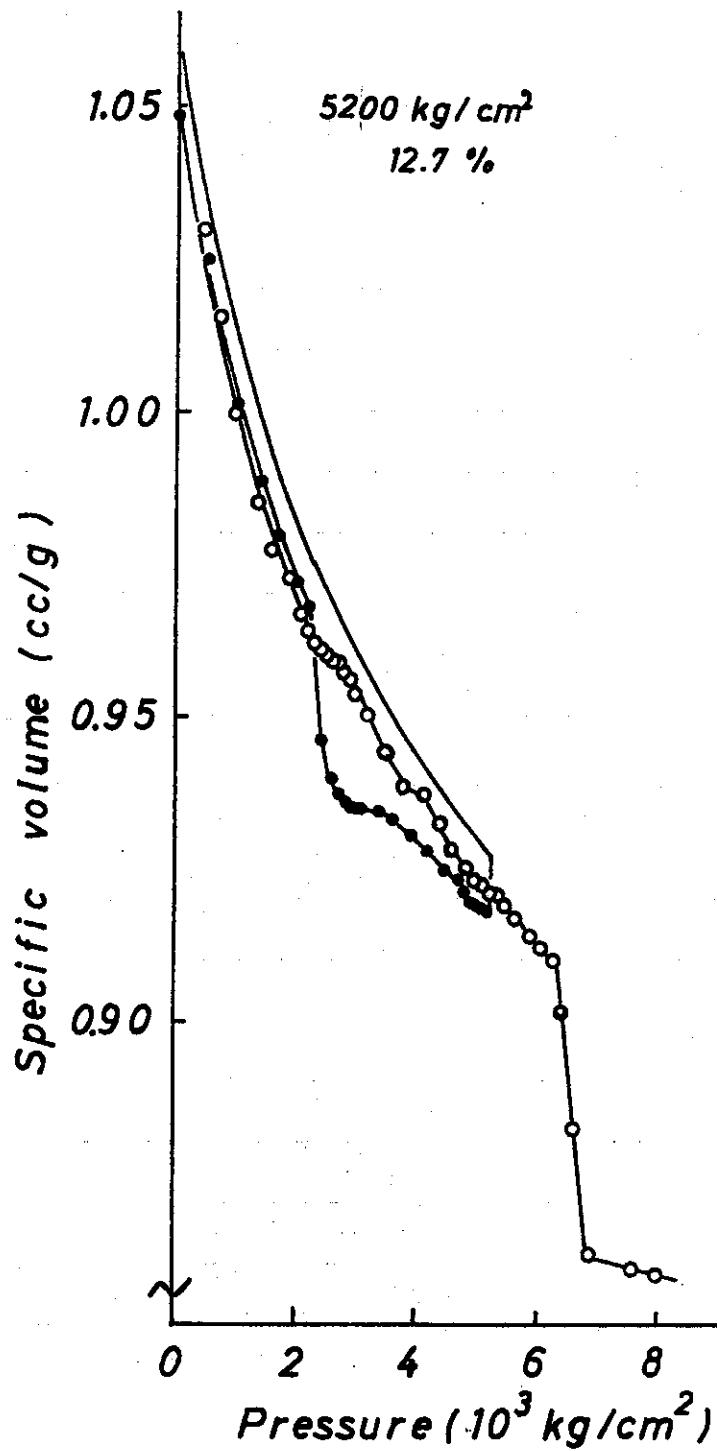


Fig.2-4 P-V isotherm of the coexistence system polymerized at 5200 kg/cm^2 , symbols are the same as in Fig.2-2.

モノマーの圧縮曲線を、矢印をつけた実線は重合による比容積の減少を、ぬりつぶした点は降圧時の比容積を、白ぬきの点は昇圧時の比容積を示す。共存系の重合率は図中に示した。

1000, 2300 kg/cm² で重合した共存系は重合圧力で圧縮率がわずかに変化するものの結晶化圧力までは、全般的に MMA および混合系の P-V 挙動と類似な挙動をした。結晶化圧力以上の P-V 挙動は混合系の P-V 挙動とは異なった。同じ PMMA 含量の混合系と比較しても、結晶化圧力における比容積の減少は少ない。

3300, 4000 kg/cm² で重合した共存系は 3000 kg/cm² から重合圧力の間で異質な挙動を示した。即ち、降圧および昇圧時に 3000 kg/cm² で比容積は急変し、3000 kg/cm² から重合圧力までの圧力域で圧縮率が 10^{-6} (kg/cm²)⁻¹ のオーダーとなり固体として挙動する。重合圧力以上の圧力域では再び圧縮率は 10^{-5} (kg/cm²) のオーダーになり、再び液体として挙動した。結晶化圧力での比容積の減少は混合系に比べて小さい。

MMA の結晶化圧力直下の 5200 kg/cm² で重合して得た共存系は降圧時の P-V 挙動と昇圧時の P-V 挙動は相互に異なる。降圧時の P-V 挙動は 3300, 4000 kg/cm² で重合した共存系の P-V 挙動と類似しているが、昇圧時の挙動は混合系の P-V 挙動と類似する。また、結晶化圧力での比容積の減少は大きく、混合系の結晶化圧力における挙動と類似している。

2.2.4 考察

a. 3000 kg/cm² 以下で重合した共存系

1000 および 2300 kg/cm² で重合した共存系の P-V 挙動は総体的に混合系の P-V 挙動と類似しているが、17% の PMMA を含む混合系と比較しても、結晶化圧力での比容積の減少は少ない。結晶化圧力での比容積減少における両者の相異はモノマー中でのポリマー鎖のコンフォメーションあるいはポリマー鎖とモノマー分子間の相互作用の差異に起因すると考えられる。即ち、ポリマー鎖に組み入れられたモノマー単位とそのまわりのモノマー分子との間の相互作用を保ちつつ重合が進行する結果、共存系におけるポリマー鎖とモノマー分子の相互作用は混合系のそれより強く、ポリマー鎖は比較的のびきったコンフォメーションを持つと考えられる。

共存系においてはポリマー鎖とモノマー分子間に比較的強い相互作用が存在するため、as-polymerized ポリマー鎖がモノマー分子の結晶化を防げた結果、結晶化圧力において混合系と異なった挙動をしたと解釈される。

b. 3300 および 4000 kg/cm² で重合した共存系

この二つの共存系は 3000 kg/cm² から重合圧力までの圧力域で圧縮率が 10^{-6} (kg/cm²)⁻¹ のオーダーとなり、固体として挙動する。また、3000 kg/cm² で液体～固体転移に類似した挙動を示す。ポリマーとモノマーから成る 2 成分系にもかかわらず 1 成分の液体～固体転移に類似した挙動をすることは、as-polymerized ポリマー鎖とモノマー分子間の強い相互作用のために共存系が 1 成分系の物質として挙動したことを示す。液体～固体転移に類似した転移が 3000 kg/cm² で起こること、および第 1 章で示した重合挙動が 3000 kg/cm² で変化することは、良く符合する。

第1章において、重合挙動の圧力依存性から 3000 kg/cm^2 以上の圧力域では MMA 分子は短距離秩序を持つ配列をすると結論した。もし、一定の秩序のある所で重合が進行するとモノマー分子間の強い相互作用はそのまま as-polymerized ポリマー鎖とモノマー分子間に持ち込まれ、as-polymerized ポリマー鎖とモノマー分子の間には強い相互作用が存在することになる。その結果、as-polymerized PMMA および MMA の2成分系にもかかわらず、共存系が見かけ上1成分系として挙動したと結論できる。

このように、重合挙動が 3000 kg/cm^2 をさかいに大きく変ること、および 3000 kg/cm^2 以上で重合した場合のみ共存系が 3000 kg/cm^2 で液体～固体転移に類似した転移をし、かつ 3000 kg/cm^2 から重合圧力までの圧力域で固体として挙動することは明らかに 3000 kg/cm^2 でモノマー系の物理状態が変化したことを示している。

重合圧力以上の圧力域で共存系の圧縮率は $10^{-5} (\text{kg/cm}^2)^{-1}$ のオーダーとなり再び液体として挙動するようになる。これは圧縮によってポリマー鎖とモノマー分子間の強い相互作用が破壊されたことを意味すると考えられる。しかし結晶化圧力での比容積の減少は混合系に比較して小さいことから、 3000 kg/cm^2 以下の重合圧力で得られた共存系に存在する相互作用と同程度にポリマー鎖とモノマー分子間の相互作用が存在していると考えられる。

c. 5200 kg/cm^2 で重合した共存系

過冷却状態である 5200 kg/cm^2 で重合した共存系は降圧時、昇圧時で異なった挙動する。降圧時の P-V 挙動は 3300 および 4000 kg/cm^2 で重合した共存系と同様な挙動を示すが、常圧まで降圧して再び昇圧するともはや共存系と同様な挙動は示さずむしろ混合系と同様な挙動を示す。

降圧時の P-V 挙動は過冷却状態における重合でもたらされた as-polymerized ポリマー鎖とモノマー分子間の相互作用を反映した結果と考えられる。昇圧時の混合系と同様な挙動、特に結晶化圧力での大きな比容積の減少は、常圧まで圧力を下げると as-polymerized ポリマーとモノマー間の相互作用が消失したことを意味する。降圧時に 2500 から 2200 kg/cm^2 の圧力域で比容積が急激に増大するが、この圧力域をさかいに共存系の構造が変化したと思われる。即ち、一度常圧まで圧力を降下させると、ポリマー鎖のコンフォメーションは混合系におけるコンフォメーションと同じになったと考えられる。このような考察から、過冷却状態でのモノマー分子の集合状態は 3000 kg/cm^2 から過冷却状態までの圧力域での集合状態とは異なると結論できる。むしろ、結晶に近い集合状態と考えられる。

d. モノマー分子の配列に関する一考察

水銀、アルカリ金属、希ガスなどの1原子分子の液体では非常に短距離では一つの秩序を持っているが、構造の欠陥の伝ばん速度は速いことが知られている¹。先に述べたように MMA 分子は $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$ の比較的平面に近い構造から成り立っているため、ある条件下では液体状態である種の配列が起こる可能性がある。これまでの重合挙動および共存系の P-V 挙動から、MMA は $20^\circ\text{C} \cdot 3000 \text{ kg/cm}^2$ 以上である種の配列が起こっていると結論さ

れる。

常圧下でも非常に短距離では秩序があることも考えられるので、高圧下における配列を次のように考えた。高圧下では、加圧によってモノマー分子の配列する領域 (Domain) が大きくなるか、あるいは構造欠陥の伝ばん速度が圧力によって低下させられる。換言すれば、液体中の秩序～無秩序の緩和時間が高圧下では長くなり、その結果高圧下ではモノマー分子の配列の安定性が増加したと考えた。

図2-5に以上の考えを図示した。この図においては、配列の安定性を配列した分子のクラスターの数で示した。配列したMMA分子のクラスターおよびランダムなモノマーの海から成るモノマー系で重合が進行すると、配列しているモノマー分子が as-polymerized ポリマー鎖中に組み込まれるのでポリマー中のモノマー単位とクラスター中のモノマー分子間に強い相互作用が生じると考えられる。

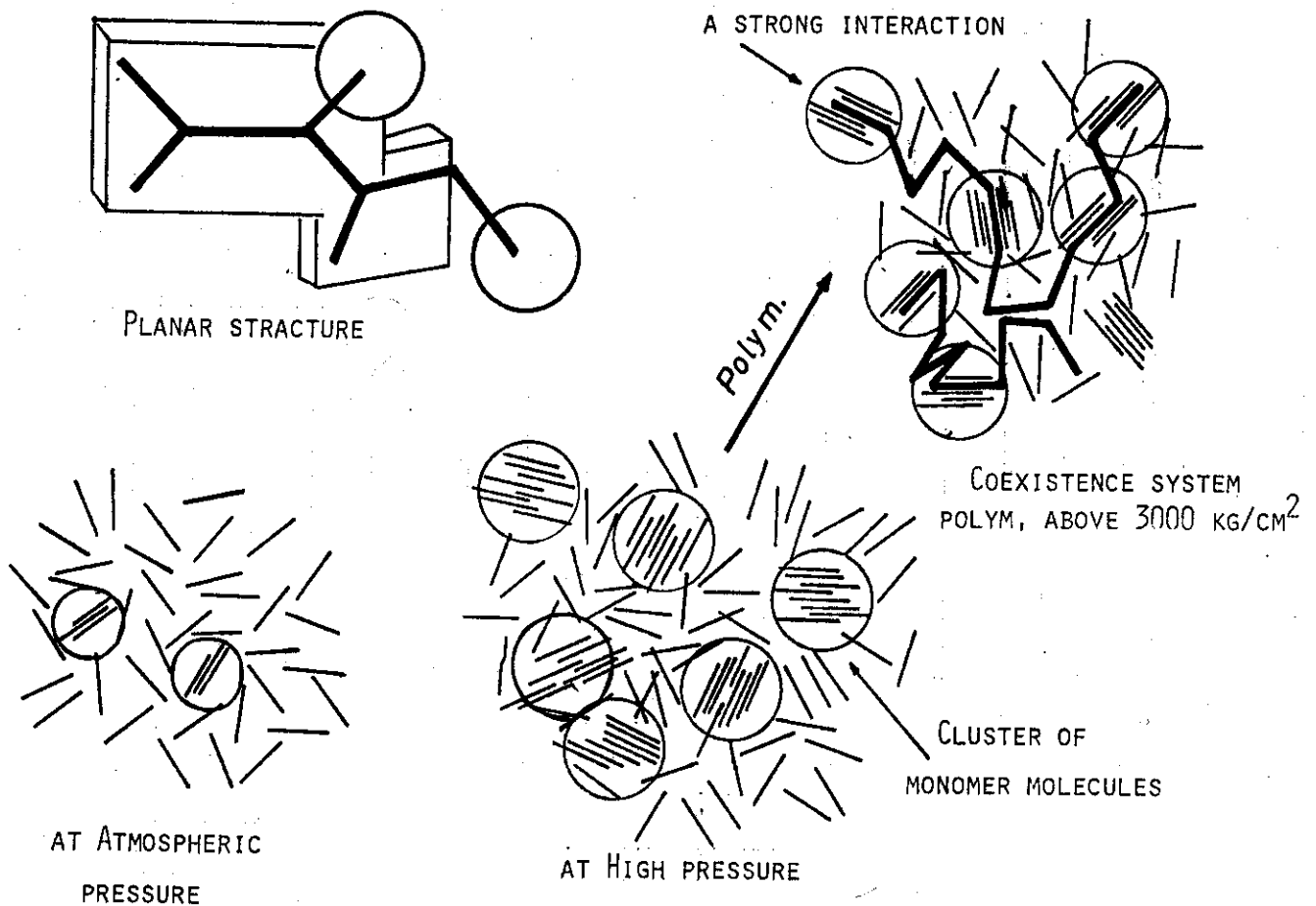


Fig.2-5 Illustration of a concept of aligned monomer molecules and interaction in the coexistence system polymerized above 3000 kg/cm² at 20°C.

2.2.5 総括

- 1) PMMA を MMA に溶解した混合系は MMA の P-V 挙動と類似した P-V 挙動をし、少量のポリマー鎖が MMA 中に存在しても MMA の P-V 挙動を本質的に変化させることはない。
- 2) 3000 kg/cm^2 以下の圧力で重合した as-polymerized PMMA-MMA 共存系においては、as-polymerized PMMA 鎖と MMA 分子間の相互作用のために PMMA 鎖が MMA の結晶化を防げた。
- 3) 3000 kg/cm^2 以上の圧力で重合した共存系は 3000 kg/cm^2 で液体～固体転移に類似した挙動をし、 3000 kg/cm^2 から重合圧力まで固体として挙動した。
- 4) これらの結果を総合して、 3000 kg/cm^2 以上で生ずる MMA 分子の配列の中で重合が進行する結果、as-polymerized ポリマー鎖とモノマー分子間に強い相互作用が生じたために共存系の P-V 挙動が変化したと結論した。モノマー分子の高圧下での配列を実験的に確かめることができた。
- 5) 過冷却状態では、モノマー分子の配列は異なっていることを過冷却状態で重合した共存系の P-V 測定で明かにした。

第3章 n-ブチル, n-ヘキシルメタクリレートの高圧下における放射線重合およびポリマー-モノマー共存系のP-V挙動

2.3.1 緒言

MMA についての高圧重合および共存系の P-V 挙動の解析から, MMA 分子は高圧下である種の配列をすることが明らかとなった。その配列は MMA 分子を構成する $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix} = \text{C} \begin{matrix} \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \end{matrix}$ および $\begin{matrix} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ の比較的平面的な構造に起因すると考えられる。

メタクリレート系モノマーはエステル基の鎖長をある程度変えることができる。液体状態で比較的自由的なコンフォメーションが取り得る長鎖のエステル基を導入すると, 平面構造を持つ主鎖の配列にどのような影響を与えるかは興味ある所である。また, 液体状態での分子配列などの物理状態を検討するためにも有意義であると考えられる。

本章においては n-ブチル, n-ヘキシルメタクリレート (それぞれ BMA, HMA) について高圧下の放射線重合挙動および, 種々の圧力で重合した as-polymerized ポリマー-モノマー共存系の P-V 挙動について検討し, MMA の結果と総合してメタクリレート系モノマーの高圧下の配列について考察した。

2.3.2 実験方法

モノマーに BMA, HMA を使用した以外, 第1章, 第2章と同様な方法で実験を行なったので割愛する。

2.3.3 実験結果

BMA および HMA は本実験範囲内では結晶化は起らず, P-V 等温線は顕著な変化は示さず圧力と共に単調に変化した。

図3-1に BMA について種々の圧力下で重合した場合の重合率の経時変化を示す。重合初期に誘導期を示し, そののち, 一定の速度で重合が進行する。圧力の増大と共に, 誘導期は短くなり, 重合速度は増大する。HMA の場合も図3-1と類似な重合率の経時変化を示した。

図3-2に BMA および HMA についての Van't Hoff プロットを示す。この図には MMA についての Van't Hoff プロットも併記した。それぞれの Van't Hoff プロットは所定の圧力で折れ曲った。エステル鎖長が長くなるにしたがって折れ曲りを与える圧力は高圧側に移動した。この最初の折れ曲りを "First Break" と名づけることにする。この First Break を与える圧力から約 1000 kg/cm^2 にわたり重合速度はほとんど圧力依存性を示さない。その圧力域は MMA で 3000 kg/cm^2 から 3700 kg/cm^2 まで, BMA で 3500 kg/cm^2 から 4500 kg/cm^2 , HMA で 4500 kg/cm^2 から 5500 kg/cm^2 である。MMA で 3700 kg/cm^2 , BMA で 4500

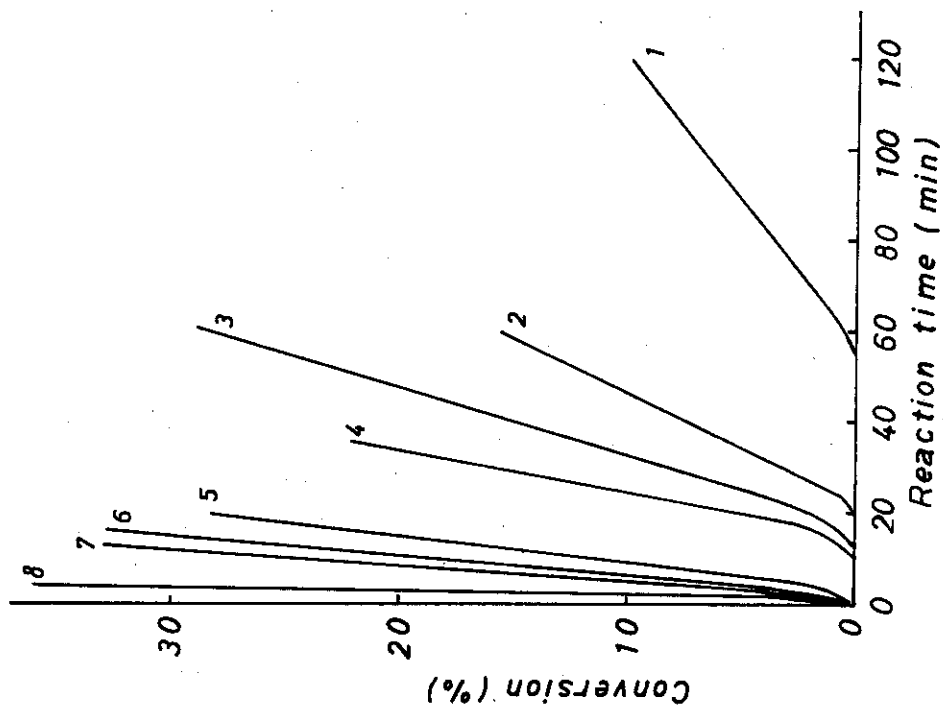


Fig. 3-1 Time conversion curves of polymerization of BMA at various pressures at 20°C:
 1; 1100, 2; 2100, 3; 2800, 4; 3400, 5; 4100,
 6; 4500, 7; 5000, 8; 7100 kg/cm².

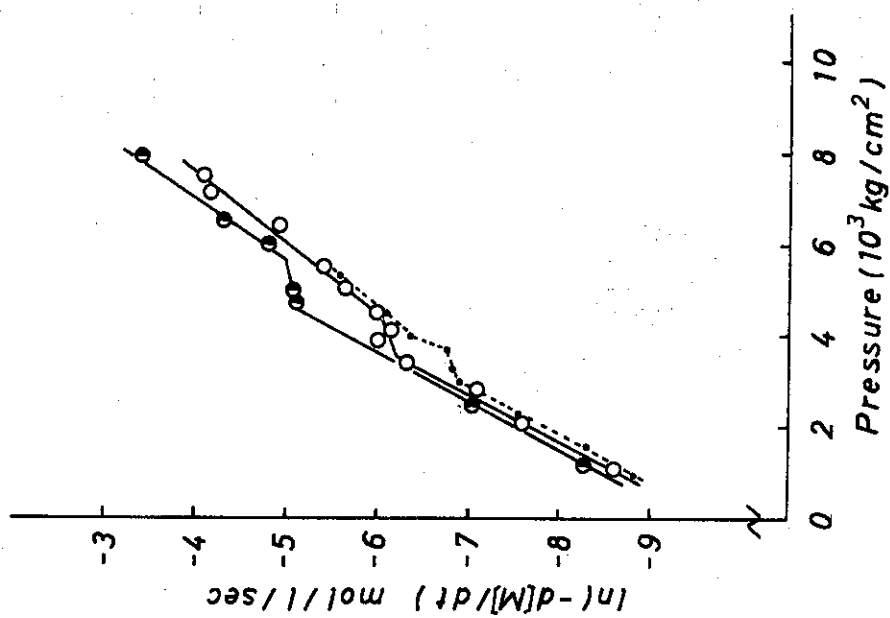


Fig. 3-2 Van't Hoff plots at 20°C:
 (●) MMA, (○) BMA, and (●) HMA.

kg/cm², HMAで5500 kg/cm²以上の圧力域では再び圧力と共に重合速度は増大した。このVan't Hoffプロットの2度目の折れ曲りを“Second Break”と名づけることにする。First Break 圧力以下の圧力域では3種類のモノマーに対して約-24 cc/mol と全活性化体積 ΔV_{pol} は同じであったが、Second Break を与える圧力以上ではMMAに対して-13.7, BMAに対して-14.4, HMAに対しては-17.4 cc/mol とそれぞれのモノマーで全活性化体積は異なった。

図3-3に2500, 3800, 5500 kg/cm²で重合して得たBMAについての共存系のP-V

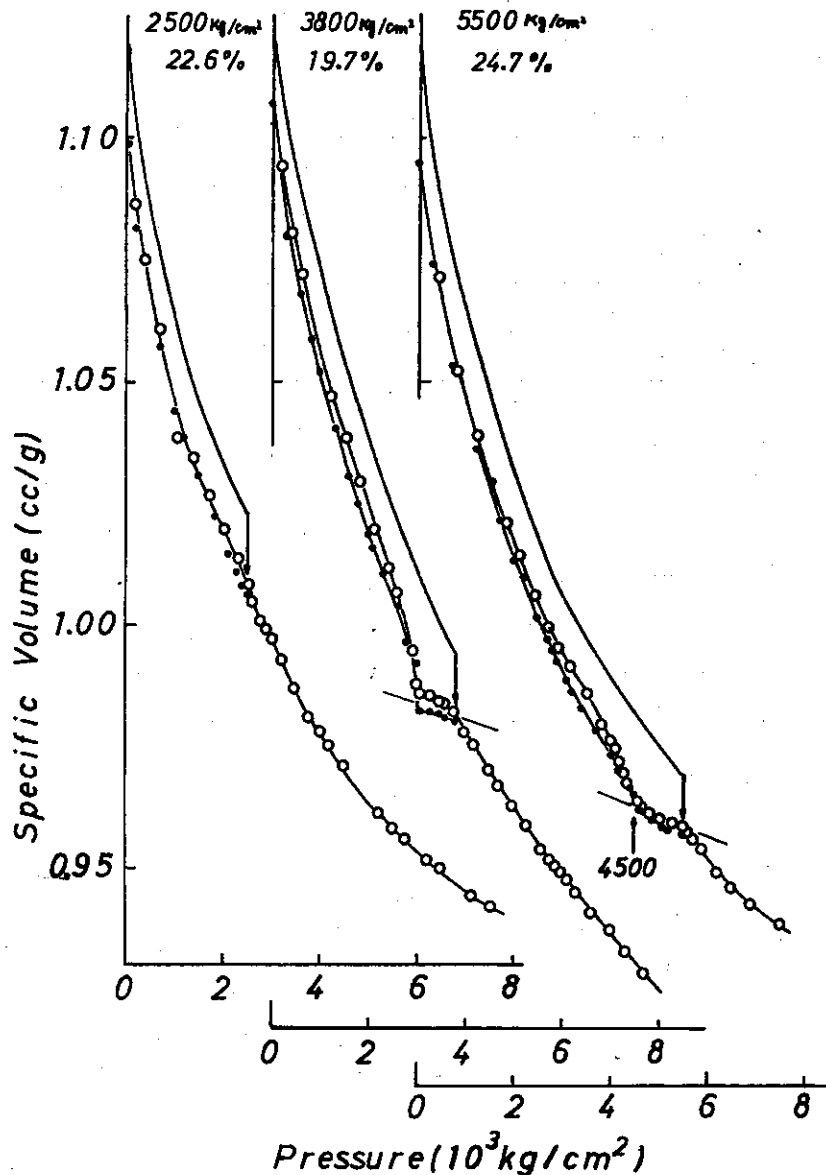


Fig.3-3 P-V isotherms of the coexistence system of BMA:
 — monomer compression,
 ↓ volume contraction by polymerization,
 ● specific volume in measurement by lowering pressure,
 ○ specific volume in measurement by elevating pressure.

等温線を示す。また、図3-4には2500, 4200, 6500 kg/cm²で重合して得たHMAについての共存系のP-V等温線を示す。実線はモノマーの圧縮曲線、矢印をつけた実線は重合による体積収縮を示す。ぬりつぶした点は重合終了後常圧まで圧力を降下しつつ測定したときの比容積を示し、白ぬきの点は常圧から再び昇圧しつつ測定した比容積を示す。

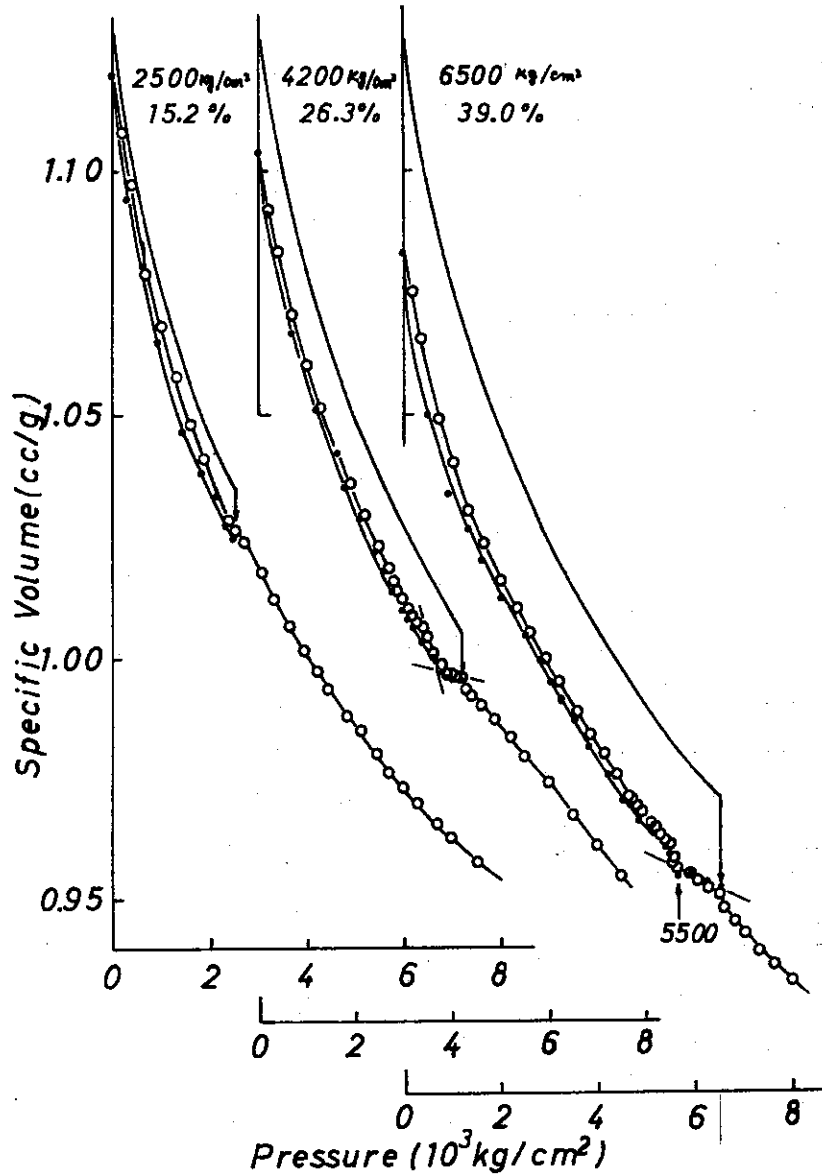


Fig.3-4 P-V isotherms of the coexistence system of HMA: symbols are the same as in Fig. 3-3.

2500 kg/cm²で重合して得た両モノマーの共存系のP-V等温線は重合圧力で圧縮率が多少変化することを除いてスムーズであり、モノマーのP-V挙動に類似する。3800 kg/cm²で重合したBMAの共存系は3000 kg/cm²で液体～固体転移に類似した挙動をし、重合圧力までの圧力範囲で10⁻⁶ (kg/cm²)⁻¹のオーダーの圧縮率を示し固体として挙動した。4200 kg/cm²で重合したHMAの共存系は3500 kg/cm²で液体～固体転移に類似した挙動を示し重合圧力まで固体として挙動した。両共存系は重合圧力以上で再び10⁻⁶ (kg/cm²)⁻¹のオーダ

一の圧縮率を示し、液体として挙動した。

5500 kg/cm³ で重合した BMA の共存系および 6500 kg/cm³ で重合した HMA の共存系は 3000~3500 kg/cm³ 附近の液体~固体転移に類似した挙動は示さなくなり、これにかわり、さらに高い圧力で転移現象が現われた。転移現象の現われる圧力は BMA の共存系で 4500 kg/cm³, HMA の共存系では 5500 kg/cm³ であった。これらの圧力は図 3-2 に示した Van't Hoff プロットに Second Break を与える圧力に一致する。4500 kg/cm³, 5500 kg/cm³ で転移したあと、重合圧力まで固体として挙動し、重合圧力以上の圧力域では再び液体として挙動した。

2.3.4 考察

所定の圧力における活性化体積の急激な変化はその圧力でモノマー系の物理状態が急激に変化していることに対応していることが第 1 章および第 2 章の結論から類推される。エステル基の鎖長の変化に対応して、活性化体積を急変させる圧力が変化する。この事実はモノマー系の物理状態がエステル基の鎖長に影響されることを意味している。

First Break を与える圧力以下の圧力域で 3 者の活性化体積が約 -24 cc/mol とエステル基の鎖長にかかわらず一定であることは、3 者のモノマーの物理状態は First Break を与える圧力以下の圧力域では同じであることを意味する。この圧力域でモノマー分子は無秩序な状態にあるであろう。

Second Break を与える圧力以上では活性化体積はエステル基の鎖長に対応して変化し、鎖長が長くなるにつれて活性化体積の絶対値は大きくなる。この事実は Second Break を与える圧力以上の圧力域ではエステル基がその鎖長に応じて一定のコンフォメーションを取り、その結果、重合性に影響を与えたと解釈することができる。

3800 kg/cm³ で重合した BMA の共存系および 4200 kg/cm³ で重合した HMA の共存系は 3000 kg/cm³ 附近で液体~固体転移に類似した挙動を示し、重合圧力までの圧力範囲で固体として挙動した。第 2 章で考察したように、液体~固体転移に類似した挙動、および固体として挙動することは、as-polymerized ポリマーとモノマーの 2 成分系でありながら、成分相互間の強い相互作用によってあたかも 1 成分系の物質のように挙動する結果である。この強い相互作用はモノマー分子が配列したクラスター中で重合が進行したためと考えられる。3000 kg/cm³ 附近で BAM, HMA 両モノマーは近距離秩序をもって配列しているものと考えられる。

5500 kg/cm³ で重合した BMA の共存系および 6500 kg/cm³ で重合した HMA の共存系は 3000 kg/cm³ 附近の液体~固体転移に類似した挙動は示さなくなる。3000 kg/cm³ 附近の転移挙動のかわりに BMA の共存系では 4500 kg/cm³, HMA の共存系では 5500 kg/cm³ で液体~固体転移が観測された。4500 kg/cm³, 5500 kg/cm³ での転移およびそれに続く固体としての挙動は as-polymerized ポリマー鎖とモノマー分子間の強い相互作用のためにポリマーとモノマーから成る 2 成分系が 1 成分系物質と挙動したことを意味する。

液体~固体転移に類似した挙動を与える圧力は Van't Hoff プロットにおいて Second Break を与える圧力と完全に一致する。また、Second Break を与える圧力以上では活性化体積がエス

テル基の鎖長に応じて変化する。この2点から、BMAの場合 4500 kg/cm^2 以上で、HMAの場合 5500 kg/cm^2 以上でモノマー系の物理状態がそれ以下の圧力域の物理状態とは異なると考えられる。即ち、 3000 kg/cm^2 附近で生じたモノマー分子の配列は、さらに圧縮することで破壊され、BMAの場合は 4500 kg/cm^2 で HMA の場合は 5500 kg/cm^2 で新たなモノマー分子の配列が生じたものと考えられる。

MMA, BMA, HMA の3者の重合挙動および共存系の P-V 挙動を相互に比較すると、次の結論が得られる。 3000 kg/cm^2 附近の液体～固体転移に類似した挙動は MMA, BMA, HMA 3者にはほぼ同じ圧力で観測されるが、高圧側の転移は BMA, HMA だけに観測され、かつエステル鎖長に応じて転移圧力が変化した。したがって 3000 kg/cm^2 附近の分子配列は主鎖 $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix} \langle \text{CH}_3$ が関与する配列であり、さらに高圧側の配列は長いエステル基が関与する配列と結論した。なお MMA のメチルエステル基は配列するには小さすぎると考えられる。

2.3.5 総括

- 1) BMA, HMA についての Van't Hoff プロットはそれぞれのモノマーで所定の2箇所の圧力で折れ曲った。BMA の場合の折れ曲り圧力は 3500 kg/cm^2 および 4500 kg/cm^2 , HMA の場合は 4500 kg/cm^2 および 5500 kg/cm^2 であった。
- 2) 3800 kg/cm^2 で重合した BMA の共存系は 3000 kg/cm^2 で液体～固体転移に類似した挙動を示し重合圧力まで固体として挙動した。 4200 kg/cm^2 で重合した HMA の共存系は 3500 kg/cm^2 で転移し、重合圧力まで固体とし挙動した。
- 3) 5500 kg/cm^2 で重合した BMA の共存系および 6500 kg/cm^2 で重合した HMA の共存系では 3000 kg/cm^2 附近の液体～固体転移に類似した挙動は消滅し、それにかわって、BMA では 4500 kg/cm^2 で、HMA では 5500 kg/cm^2 で液体～固体転移類似の挙動を示した。
- 4) 重合挙動および共存系の P-V 挙動を総合的に考察して、メタクリレート系モノマーは $20^\circ\text{C} \cdot 3000 \text{ kg/cm}^2$ 附近で二重結合を含む主鎖 $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix} \langle \text{CH}_3$ が主に関与するモノマー分子の配列が起り、さらに高い圧力ではエステル基が主に関与する配列が起ると結論した。

第4章 高圧下のアクリロニトリルの放射線重合

2.4.1 緒言

これまで述べてきたように、ポリマーがモノマーに溶解するメタクリレート系モノマーについての高圧下の重合挙動およびポリマー～モノマー共存系のP-V挙動の解析から、高圧下におけるモノマー分子の集合状態に関する知見を得ることができた。

アクリロニトリル(AN)は比較的平面構造を有する主鎖 $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix} = \text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ と棒状に近い構造のニトリル基(-C≡N)から構成されているので、高圧下で配列する可能性がある。また、ANはポリマーがモノマーに沈殿する沈殿系重合をするので、生成したポリマーによってモノマー系が影響を受けにくく、モノマー分子の配列が重合挙動に良く反映されると考えられる。

Zhulinら⁷³はANの高圧重合に関して興味ある事実を報告している。すなわち、50℃で塊状重合を行なうと、圧力上昇と共に重合速度は低下するが、5000 kg/cm²以上の圧力では重合速度は圧力と共に上昇しはじめ、6000 kg/cm²では重合が爆発的に進行すると報告している。この現象に対して十分な解釈はなされておらず、沈殿して系外に去ったポリマー中のラジカルの移動(Migration)が関与すると推論されるにとどまっている。

著者はZhulinらの結果はモノマー分子の配列に関係すると考え、ANの高圧下の放射線重合を広い実験条件下で詳細に検討した。

2.4.2 実験方法

ANは常法で精製した。重合方法および実験装置は第2編第1章に記載の方法に準じた。重合温度範囲は6~72℃、重合圧力範囲は常圧から7500 kg/cm²である。

モノマーのP-V挙動の測定は第1編第2章の方法に準じて行なった。

2.4.3 実験結果

図4-1にANの20, 35, 50℃におけるP-V等温線を示す。図中に矢印で示した圧力で、圧縮率はその上下の圧縮率と異なることが認められた。P-V測定における再現性はメタクリレート系モノマーの場合に比較して必ずしも良好ではなく、完全に独立して測定した結果を比較すると、比容積で最大2%程度の誤差を含んでいた。わずかに含まれる水分がP-V測定の結果に影響を与えているように思える。図4-1に示したP-V等温線は水分をできるだけ取り除いた場合のものである。

図4-2にわずかに水分を含んでいるANについてのP-V等温線を示した。図4-1に矢印で示した圧力での圧縮率変化は少ないが、図4-1では高圧側のデータのばらつきと思えた圧力域で液体～固体転移に類似した挙動が観測された。

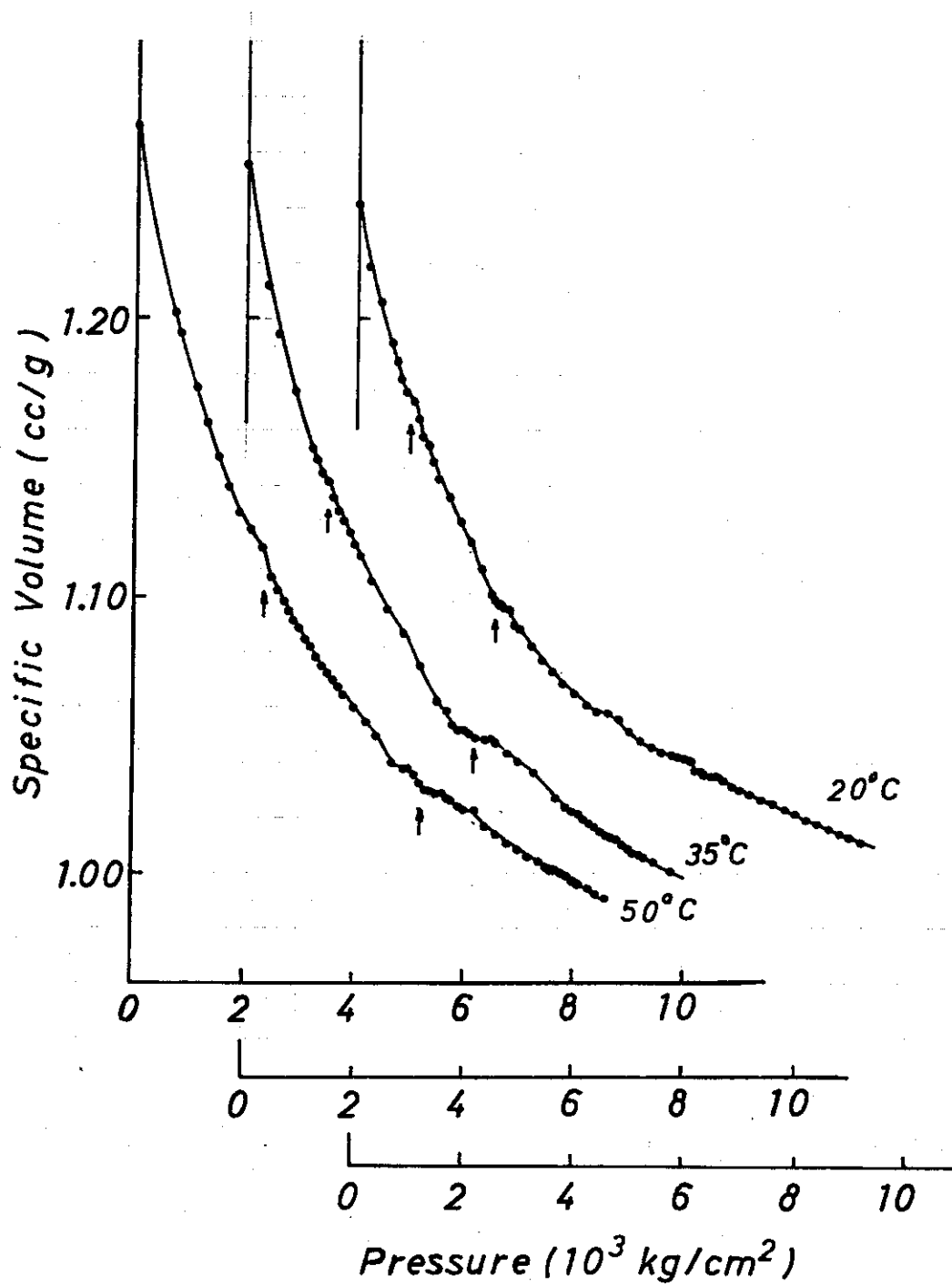


Fig.4-1 P-V isotherms of AN without moisture at 20, 35, and 50°C.

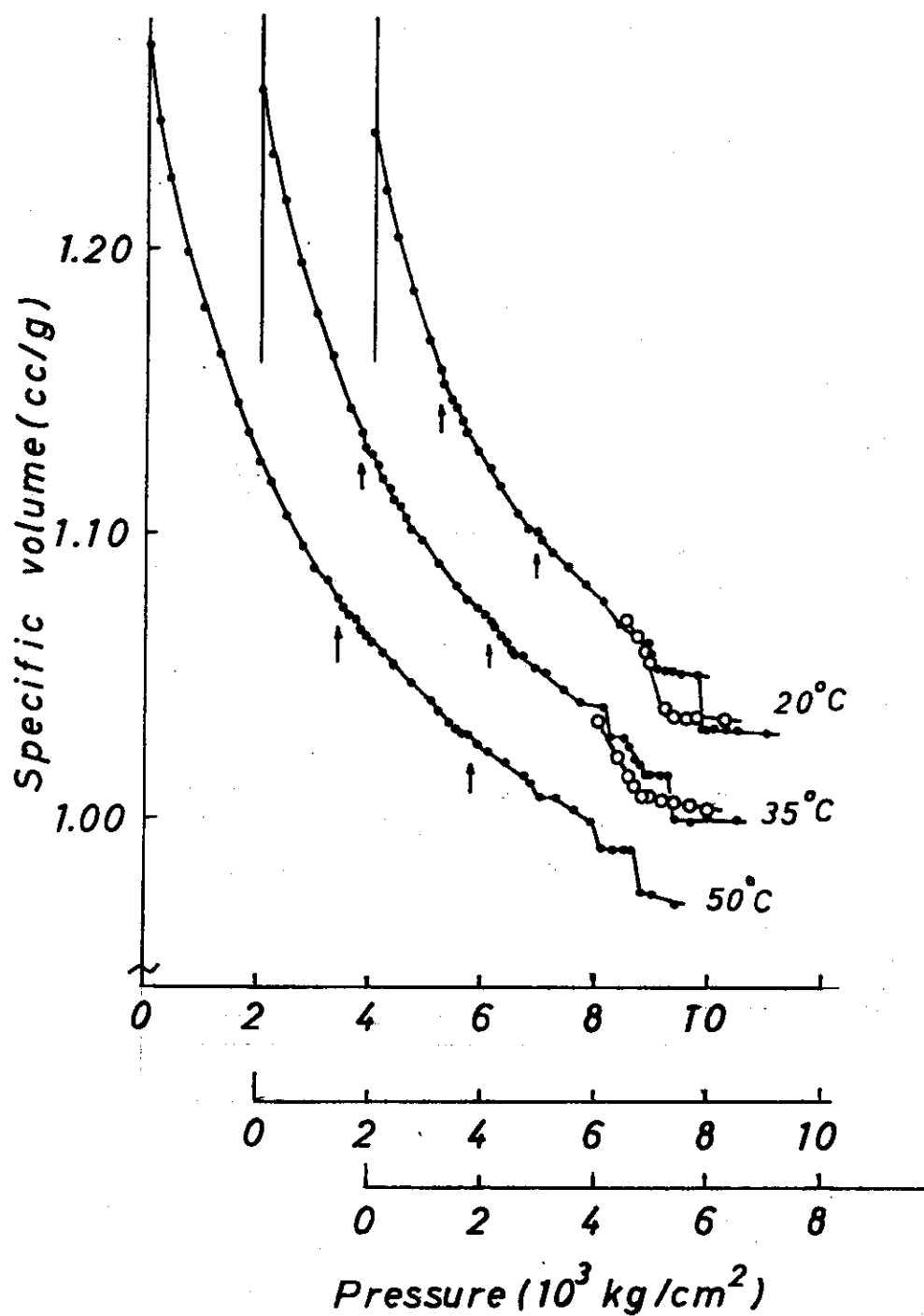


Fig.4-2 P-V isotherms of AN with small amount of moisture at 20, 35, 50°C.

- (●) measurement in elevating pressure,
- (○) measurement in lowering pressure.

図4-3に圧縮率を変化させる圧力と温度の関係を示す。便宜的に低圧側から液体I, II, III, (L_I, L_{II}, L_{III})と領域を分けた。

図4-4に 3000 kg/cm^2 で昇温しつつ測定した比容積と温度の関係(等圧線)を示す。22℃以上では比容積は温度と共に大きくなり、21℃, 41℃で比容積は急激に増大した。比容積が急変する温度を図4-3に▲印で示したが、等温線上で圧縮率に変化を与える圧力および温度と良い一致を示す。等圧線上で比容積の急変を与える機構と等温線上で圧縮率に変化を与える機構は同じと考えられる。

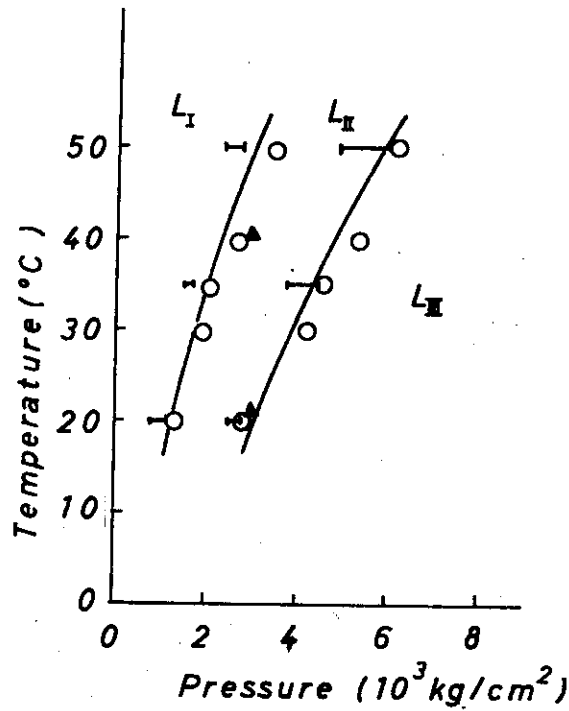


Fig.4-3 Temperature shift curves of AN:
 (—) obtained from Fig.4-1, (O) obtained from Fig.4-2 and others, (▲) obtained from isobaric measurement.

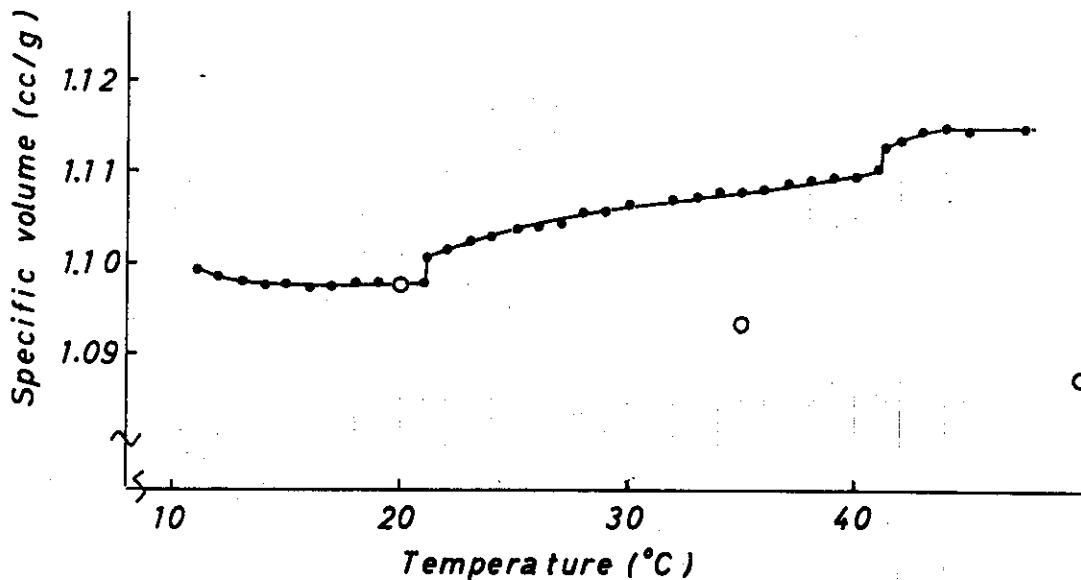


Fig.4-4 Isobar of AN at 3000 kg/cm^2 , specific volumes are normalized to ones obtained by isothermal measurement at 20°C : (●) isobar, (O) isotherm.

図4-5に典型的な重合率の経時変化を示す。L_Iの領域では一定の誘導期ののち、反応は徐々に加速され、ついには一定の重合速度で重合が進行する。ANの塊状重合では重合初期に加速現象が見られることが知られている⁷⁴。L_{II}およびL_{III}においては、誘導期直後の重合速度は速いが、重合時間と共に徐々に速度が低下し、重合後期では一定の速度で重合が進行する。

図4-6に20℃における初期重合速度と後期の重合速度のVan't Hoffプロットを示した。ここでL_Iにおける初期重合速度は定常になったあとの速度をもちいた。1000kg/cm²まで圧力上昇と共に重合速度は増大するが、1100kg/cm²で重合速度は急激に低下する。1100kg/cm²以上の圧力域では3000kg/cm²まで再び圧力上昇と共に速度は増大した。3000kg/cm²以上では初期重合速度と後期の重合速度は圧力に対して異なった挙動を示した。初期重合速度は圧力と共に増大し6000kg/cm²附近から急激に上昇する。これに対して、後期の重合速度は4700kg/cm²まで圧力と共に上昇するが、4700kg/cm²以上の圧力域では圧力上昇と共に重合速度は低下する。

図4-7に20℃で重合した場合の重合による体積収縮と重合圧力との関係を示した。体積収縮は圧力に対する重合速度の変化と対応して変化したが、3000kg/cm²以上ではほとんど一定の値となった。

図4-8に3000および4700kg/cm²における初期および後期の重合速度のArrheniusプロットを示す。ここには示していないが1kg/cm²の場合は全温度範囲でL_Iの領域にあるのでArrheniusプロットは直線で近似できるが、3000、4700kg/cm²におけるArrheniusプロットは2箇所で折れ曲がる。図中にL_I~L_{II}、L_{II}~L_{III}の転移をする温度を矢印で示した。

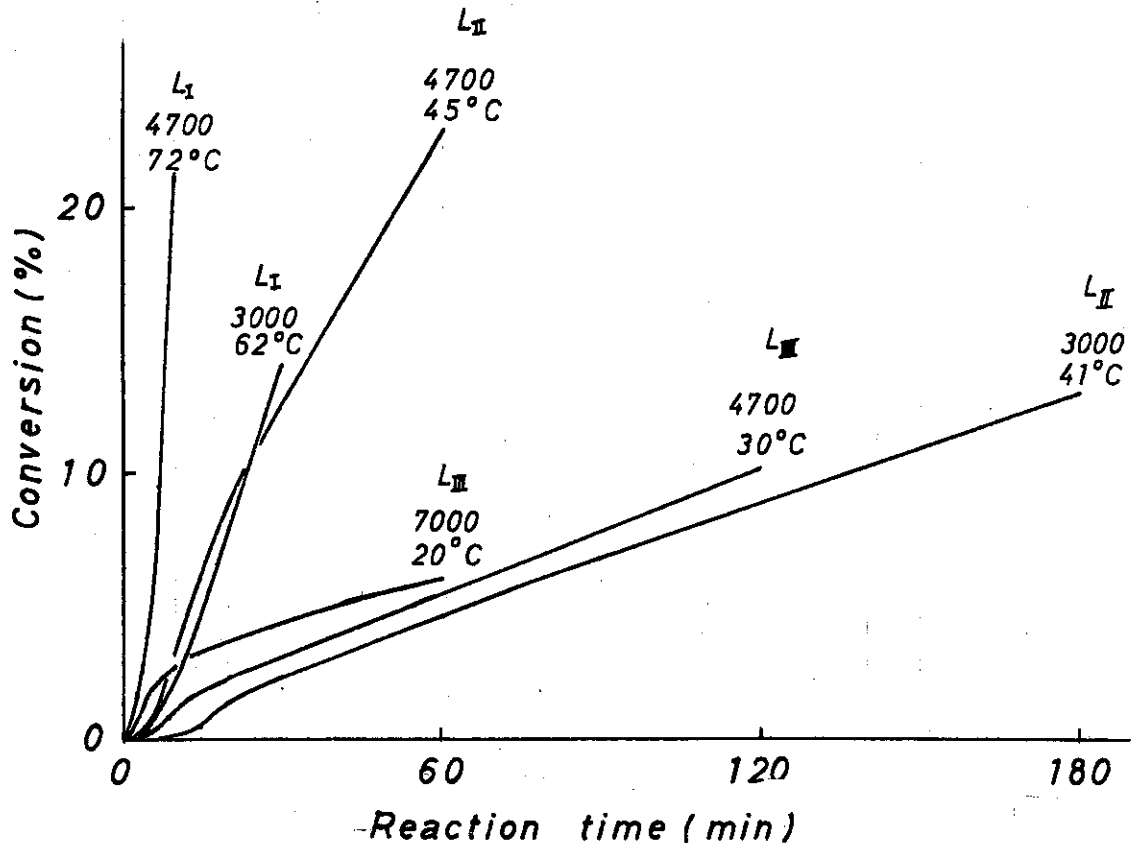


Fig.4-5 Typical time conversion curves in L_I, L_{II}, and L_{III}.

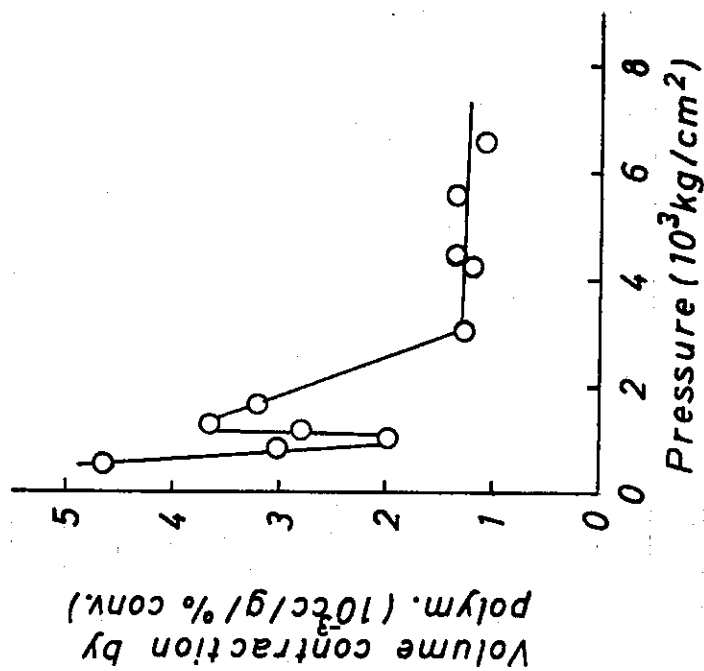


Fig.4-7 Volume contraction by polymerization upon pressure at 20°C.

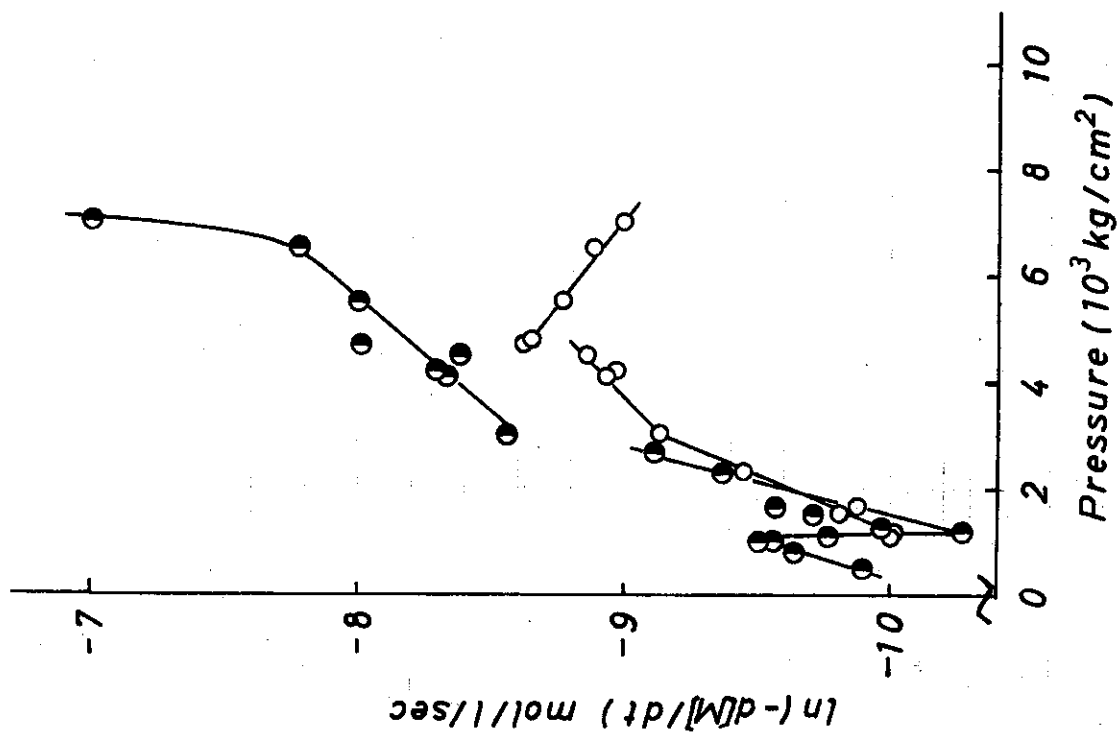


Fig.4-6 Van't Hoff plot at 20°C:
(●) initial stage, (○) later stage.

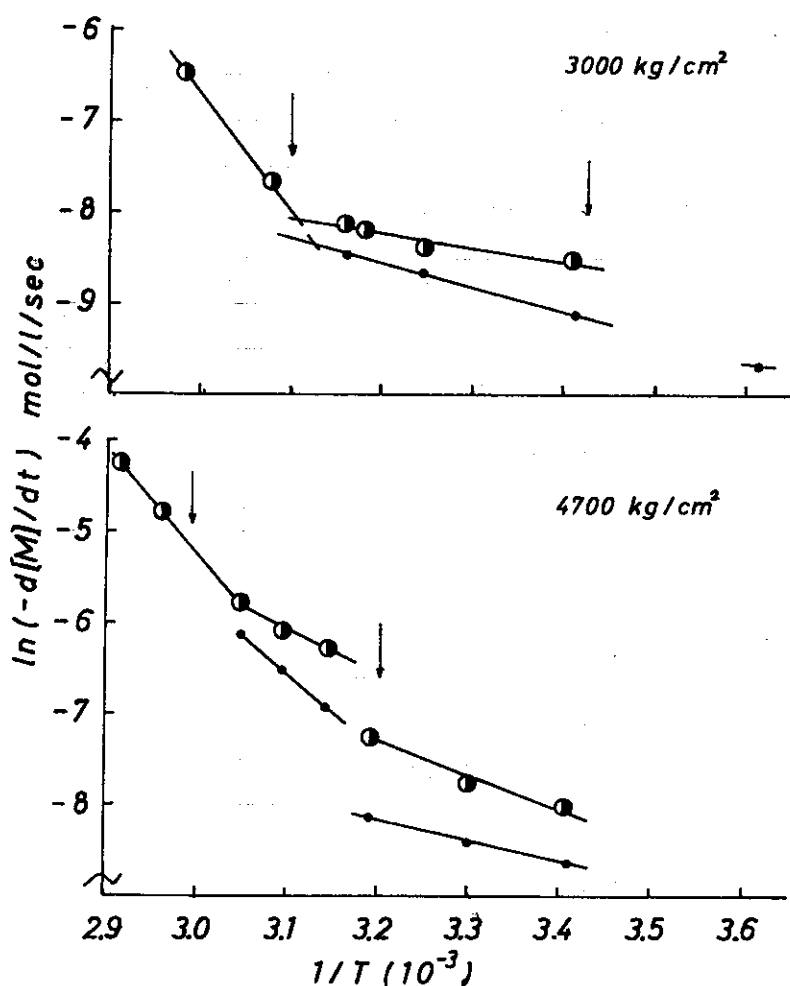


Fig.4-8 Arrhenius plots at 3000 and 4700 kg/cm²:
 (○) initial stage, (●) later stage, arrows
 show transition temperatures.

P-V測定から求めた転移温度と Arrhenius プロットの折れ曲り温度とは対応していると考えられる。

2.4.4 考察

a. L_I ~ L_{II} 転移

図4-5に示したようにL_I, L_{II}において重合率の経時変化曲線の形は変化している。L_Iにおける重合率の経時変化曲線は典型的な沈殿系重合の特徴⁷⁴を示しているが、L_{II}における経時変化曲線はこの種の重合における経時変化曲線とは様相を異にする。L_I, L_{II}においてモノマー系の物理状態が異なっていると考えられる。

L_{II}領域はL_I領域に比べて、同じ温度下では高压であり、同じ圧力下では低温である。したがってL_{II}におけるモノマー分子はL_Iにおけるモノマー分子に比べて自由度は少なくなっていると考えられる。このことはモノマーの自由度が少なくなった領域で重合が進行すると、重合率の経時変化は典型的な沈殿系重合のそれと異なってくることを意味する。

重合初期に重合速度が時間と共に減少することはポリマーの生成にともない、ポリマー鎖によって重合系の物理状態が影響されること、あるいは重合が進行する場がたとえば結晶部分と非晶部のように2種類以上存在することなどが考えられる。図4-1から4-4に示したANのP-V挙動に基づいて次の様な仮定をたてた。即ち、モノマー分子は L_I では無秩序な状態であるが、 L_{II} においては一定の配列をしたモノマー分子の作るクラスターと無秩序なモノマー分子の海から構成されている。もしクラスター内部でAN分子が重合に不都合な立体配置をとったとすると、生長ラジカルに付加するために、反応にさき立って重合に好都合な立体配置をとる必要がある。そのためクラスター中の重合速度は遅くならざるを得ないであろう。 L_{II} における重合初期の時間経過に伴う重合速度減少は無秩序なモノマー分子中での重合からクラスター中での重合に重合の場が移行したためと考えられる。

図4-5に示した $L_I \sim L_{II}$ 転移に際しての重合速度の急激な変化も重合の場が無秩序なモノマーの海からクラスター中のモノマー分子に移行したことで説明できる。

$L_I \sim L_{II}$ 転移において重合による体積収縮が急激に増大する。このことは重合に先き立ち、重合に好都合な立体配置を取るために大きな体積収縮を必要とすることを意味している。

原系と遷移状態との体積の差と考えられる活性化体積は L_I で -1.08 cc/mol 、 L_{II} で -12.3 cc/mol 、 L_I における値より L_{II} における値の方が絶対値で大きい。このことは活性錯合体になるにさき立ち、立体配置を変えなければならない事を示している。

しかしながら、モノマー系が配列したモノマー分子の作るクラスターと無秩序のモノマーの海からなるという仮定だけで重合挙動を説明することはできない。なぜなら、クラスター中のモノマー分子と無秩序なモノマー分子間には動的平衡が成り立っているので、無秩序なモノマー分子が重合で消費されつくされても、クラスターを作っている分子が無秩序な分子となって無秩序なモノマーの海は消滅しないであろう。ANは沈殿系重合をするがas-polymerizedポリマー鎖とモノマー分子間の相互作用も重合挙動の変化に重要な役割を果していると考えられる。すなわち、as-polymerizedポリマー鎖に配位したモノマー分子も重合にさき立ち、重合に都合のよい立体配置に再配列する必要があるので、クラスター中のモノマー分子同様重合速度は自由なモノマー分子に比べて遅いであろう。高圧下ではモノマー分子はas-polymerizedポリマー鎖に配位しやすくなることも考えられる。

Eyringの遷移状態理論により次の関係が得られる。

$$k = k_B T / h \exp(-\Delta H^\ddagger / RT) \exp(\Delta S^\ddagger / R) \quad (4-1)$$

ここで、 ΔH^\ddagger は活性化エンタルピー、 ΔS^\ddagger は活性化エントロピー、 k_B はBoltzman定数、 h はPlanck定数である。また液相反応では $\Delta H^\ddagger \approx \Delta E$ と考えられる。式4-1の $k_B T / h \exp(\Delta S^\ddagger / R)$ 項はArrheniusの式頻度因子Aの内容を示すものである。したがって活性化エネルギー ΔE と重合速度定数から ΔS^\ddagger を計算することができる。

ANのような沈殿系の放射線重合では重合速度を次のような速度式で表わすことができる。

$$R_p = k_p / k_t [M] [G_R \cdot I] \quad (4-2)$$

ここで R_p 、 k_p 、 k_t 、 $[M]$ 、 $[G_R \cdot I]$ は重合速度 $[\text{mol}/\ell \cdot \text{sec}]$ 、連鎖生長の速度定数 $[\ell/\text{mol} \cdot \text{sec}]$ 、停止反応速度定数 $[\text{sec}^{-1}]$ モノマー濃度 $[\text{mol}/\ell]$ 、および放射線照射

による開始速度 [mol/l · sec] である。一般に k_t を実測することは困難なので、複合速度定数として、 k_p / k_t [l/mol] を用いて式 4-1 から活性化エントロピーに相当する量を計算することができる。その結果を表 4-1 に示す。表 4-1 に示す如く ΔS^\ddagger が正の値を取ることがあるが、これは複合速度定数を用いたためで、活性錯体のエントロピーが原系のエントロピーより大きくなった事を意味するものではない。

Table 4-1 Activation Energy and Entropy
Activation Energy (k cal/mol)

Pressure (kg/cm ²)	1	3000	4700
L _I	11	24	26
L _{II}	-	3	12
L _{III}	-	-	7

Activation Entropy (relative value)			
L _I	-6	+34	+42
L _{II}	-	-32	-1
L _{III}	-	-	-17

Calculated from the frequency factor of
complex rate constant k_p/k_t [1/mol]
extrapolated to 50°C.

大杉⁷¹、中本ら⁷²は全重合速度をモノマー濃度で割った量を重合速度定数として活性化エントロピーを計算しているが、必ずしも正しい方法ではないと考えられる。

さて表 4-1 から次の事がわかる。同じ相では圧力が高くなるにつれて活性化エントロピーは正の値に向って大きくなる。すなわち、原系と活性錯体間のエントロピー差は小さくなる。同じ重合圧力では、L_{II} の活性化エントロピーは L_I のエントロピーに比べて負の値に向かう。すなわち、L_I から L_{II} に転移すると原系と活性錯体間のエントロピー差は大きくなる。L_I ~ L_{II} 転移によるエントロピー差拡大は、先に述べた重合率の経時変化の様相が L_I, L_{II} で変ること、および重合による体積収縮が L_I ~ L_{II} 転移で急激に大きくなることとよく対応する。すなわち、L_{II} ではモノマー分子が重合に不都合な立体配置を取り、活性化するのに立体配置が変化しなければならない事を意味する。L_{II} における大きなエントロピー差はモノマー分子が重合に不都合な立体配置から好都合な配置に再配列するときのエントロピーを含んでいると考えられる。

b. L_{II} ~ L_{III} 転移

図 4-1 からわかるように、L_{II} ~ L_{III} 転移圧以上の圧力域で圧縮率は低下する。図 4-2 に示した水分を含んだ AN の P-V 曲線は L_{II} ~ L_{III} 転移を与える圧力よりも高い圧力で一次転移に類似した転移を示す。また、図 4-6 に示した 20°C における Van't Hoff プロットも 3000 kg/cm² をさかいに再び変化する。この図において初期および後期の重合速度が圧力に対して異

なった挙動をするのは注目に値し、 4700kg/cm^2 以上の圧力で後期の速度は圧力上昇と共に低下する。

L_{III} においても、モノマー分子が配列して作られたクラスターと無秩序なモノマー分子でモノマー系が構成されているとすると、初期重合速度の加圧による増大は無秩序なモノマー分子の海で重合が起こるため、連鎖生長速度が加圧によって増大したためと考えられる。後期における速度の 4700kg/cm^2 以上における減少はクラスター中の配列したモノマー分子あるいは as-polymerized ポリマー鎖に配位したモノマー分子が重合に不都合な立体配置をとることによると考えられる。図4-2、および図4-6の結果から液体状態IV (L_{IV})の可能性も示唆される。

一般に、液体モノマーの圧縮率はポリマーの圧縮率に較べて大きい。そのため、重合圧力が高くなると、重合による体積収縮は小さくなるのが一般的である。すなわち、圧縮によってモノマーの体積はかなり減少するが、ポリマーの圧縮による体積収縮はモノマーほど大きくはないので、両者の圧縮率の差だけは重合によって体積は収縮することになる。

沈殿系重合の場合、生成するポリマーは系外に除去されるので、重合圧力が高くなるにつれて、少なくともモノマーの圧縮率に相当する分だけは体積が収縮しなければならない。図4-7に示すように、 3000kg/cm^2 以上の重合圧力では重合による体積収縮は一定となる。この事実は as-polymerized ポリアクリロニトリル (PAN) がモノマー中に存在していても、PAN~AN 共存系の圧縮率がモノマーの圧縮率と同程度であることを示す。 20°C ・ 3000kg/cm^2 以上の圧力下では as-polymerized PAN は重合系外に除外されず PAN が AN に溶解していることさえあると考えられる。

1690 から 1640cm^{-1} 附近の赤外吸収は $-\text{C}=\text{N}-$ 結合の吸収に帰属され、 2300cm^{-1} の赤外吸収は $-\text{C}\equiv\text{N}$ の吸収に帰属されている⁷⁵。図4-9に種々の圧力で重合したPANの

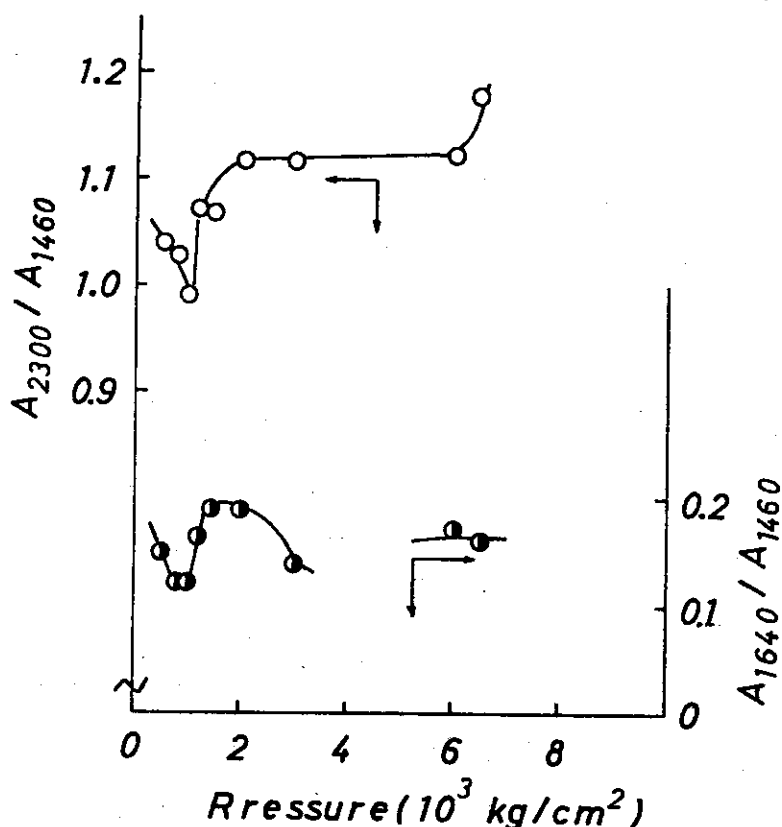


Fig.4-9 IR absorbance ratios of PAN polymerized at 20°C upon pressure.

赤外吸収スペクトルから求めた $-C=N-$ および $-C\equiv N$ の吸収強と $-CH_2-$ の吸収強度との比を圧力に対して示した。両者は $L_I \sim L_{II}$ 転移で急変し、 $L_{II} \sim L_{III}$ においても変化が認められた。本来、 $-C=N-$ が増加すると $-C\equiv N$ が減少するはずであるが、 $-C=N-$ の増加に伴い $-C\equiv N$ も増加する。これは、 $-CH_2-$ を基準としたことによる。 $-C\equiv N$ が重合に関与すると、 $-CH_2-$ もそれにともない変化する。しかしながら、 $L_I \sim L_{II}$ 、 $L_{II} \sim L_{III}$ 転移と $-C=N-$ 付加の増減との相関から、これらの転移は $-C\equiv N$ 基が何らかのかたちで寄与したことを示していると考えられる。

以上の実験結果および考察から AN 分子は高圧下で液体～液体転移をする可能性がある結論した。

2.4.5 総括

- 1) AN の P-V 測定から L_I 、 L_{II} 、 L_{III} と領域に分けられる液体状態が存在することが示唆された。
- 2) L_I における重合率の経時変化は沈殿系重合におけるそれと類似したが、 L_{II} 、 L_{III} では初期において重合速度は重合時間と共に減少し、後期で一定の速度で重合が進行した。
- 3) 20℃の重合速度は $L_I \sim L_{II}$ 転移を与える圧力 (1100 kg/cm²) で急激に低下した。これにともない、重合に伴う体積収縮もこの圧力で急激に増加した。
- 4) これらの実験事実は、 L_{II} ではモノマー分子が配列して作るクラスターと無秩序なポリマーの海からモノマー系が構成されているという仮定を設けると説明される。他に as-polymerized ポリマー鎖とモノマー分子の相互作用も重合挙動を変化させるのに重要な役割をはたしている。
- 5) L_{III} で再び重合挙動が変化し、初期と後期での重合速度は圧力に対して異なった挙動を示した。後期の重合速度は 4700 kg/cm² 以上の圧力で圧力上昇と共に低下した。この圧力は水分をわずかに含む AN の P-V 挙動で観測される一次転移類似の転移を与える圧力と良く一致し、第 IV 相の存在を示唆した。後期での重合速度減少はモノマーが重合に不都合な立体配置を取ったためと結論した。
- 6) 赤外吸収の実験結果から、これらのモノマーの立体配置の変化には $-C\equiv N$ 基が重要な役割をはたしていると結論し、AN の高圧下における液体～液体転移に関する知見を得た。

総 括

以下に本研究で明らかにすることができた事項を総括して述べる。

第1編 高圧下でのポリマーの照射効果

温度降下によって高密度化した場合、等温圧縮して高密度化した場合では、等密度条件においても、分子運動性は相互に異なるであろう。第1編は加圧による分子運動性の変化と高圧下の照射効果との関係を明らかにする目的で行ない、次の結果を得た。

第1章 常温・常圧において非晶性で、かつ放射線架橋型である cis-1,4-ポリブタジエン、cis-1,4-ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、テトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体について、10000 kg/cm²までの圧力下におけるγ線照射効果を検討した。照射圧力が高くなるにつれて架橋速度は増大し、崩壊は抑制される。cis-1,4-ポリイソプレン、テトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体では個々の圧力で架橋速度が極大を示し、架橋に対する最適圧力が存在した。cis-1,4-ポリブタジエン、cis-1,4-ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体などの二重結合を含むポリマーでは加圧による架橋速度の増大が特に顕著であった。100eVのエネルギー吸収により引き起される化学反応数で表わした放射線化学反応における量子収率としてのG値は8900 kg/cm²で常圧下におけるG値(=1.3)の2.3倍(G=28.8)にも達した。このような大きなG値から、二重結合を含むポリマーでは、高圧下において二重結合が関与する連鎖的な架橋反応が起こると結論した。

第2章 cis-1,4-ポリイソプレンでは架橋速度が極大になる圧力(7000 kg/cm² 40℃)が存在した。これは加圧下でポリマーの分子運動性が変化した結果と考えられる。適当な条件下では結晶化し得るポリマーとして cis-1,4-ポリブタジエンと cis-1,4-ポリイソプレン、およびいかなる条件下でも結晶化し得ないと考えられるポリマーとしてスチレン-ブタジエン共重合体を選び圧力-体積-温度(P-V-T)の関係を測定した。この3者のP-V-T挙動を比較検討した結果、cis-1,4-ポリイソプレンは40℃、7000 kg/cm²でガラス化することが明らかとなった。ガラス化圧力以上では架橋反応が急速に抑制されるため、cis-1,4-ポリイソプレンでは架橋に対する最適圧力が存在しうると結論した。なお cis-1,4-ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体のガラス化圧力は10000~11000 kg/cm²(40℃)であった。また、高圧下のガラス化機構についても知見が得られた。

第3章 二重結合が関与する連鎖的な架橋が進行すると、架橋点がクラスター状に分布することが高圧下の架橋反応機構の解析から推論された。これを実験的に証明する目的で、高圧下およ

び常圧下で放射線架橋した cis-1,4-ポリブタジエンの化学緩和の測定を行ない相互に比較検討した。高温・空気存在下のポリマー鎖の切断点および切断速度は両架橋試料で変わらないが、間欠法で測定した新生する網目の増加速度は両者で異なった。すなわち、高圧架橋試料では初期の新生網目数は少ないが、後期では、網目が新生する速度は両者でほぼ等しくなる。化学緩和機構と酸化劣化機構の解析から高圧架橋試料中では架橋点がクラスター状に分布すると結論し、第1章の結論を実験的に確かめることができた。

第2編 高圧下の放射線重合

本編では高圧下におけるモノマーの物理的性質、主に分子配列の状態と反応性との関連に着目して、メタクリレート系モノマーおよびアクリロニトリルについて実験を行なった。

第1章 メチルメタクリレート (MMA) の重合を 20°C 、 7500 kg/cm^2 までの圧力下で行なった。常圧から 3000 kg/cm^2 までの圧力範囲では加圧により重合は加速され全活性化体積 $\Delta V_{\text{pol}}^{\infty}$ は -23.6 cc/mol であった。 3000 kg/cm^2 から 3700 kg/cm^2 の圧力範囲では重合速度はほとんど圧力依存性を示さなかった。 4000 kg/cm^2 以上では再び $\Delta V_{\text{pol}}^{\infty} = -13.7\text{ cc/mol}$ の活性化体積を示し、重合速度は MMA の結晶化圧力 ($20^{\circ}\text{C} \cdot 5000\text{ kg/cm}^2$) まで圧力上昇と共に加速された。

活性化体積の圧力に対する急激な変化、重合による体積収縮、および得られた重合体 (PMMA) の立体規則性の圧力依存性などから、 3000 kg/cm^2 以上ではモノマー系にある種の配列が生じると推論した。

第2章 第1章の結論を確かめる目的で、PMMA を MMA に溶解した系 (以下混合系) および種々の圧力下で重合した as-polymerized PMMA-MMA 共存系 (以下共存系と記す) の圧力-体積 (P-V) 関係を測定した。5~17% の PMMA を含む混合系では PMMA の分子量、および含量によらず MMA の圧縮曲線と類似な P-V 曲線が得られた。

一方、as-polymerized PMMA を 10~20% 含む共存系では MMA および混合系で観測される MMA の結晶化圧力における大きな体積収縮は非常に小さくなった。 3000 kg/cm^2 以上の圧力下で重合した共存系では 3000 kg/cm^2 で P-V 曲線は液体~固体転移に類似した挙動を示し、重合圧力まで固体として挙動した。as-polymerized PMMA と MMA の2成分系でありながら、あたかも1成分の物質として挙動することから as-polymerized PMMA 鎖とモノマー分子間に強い相互作用が存在すると判断した。また、この強い相互作用は加圧により生じたモノマー分子の配列中で重合が進行する結果と結論した。

第3章 液体状態で比較的自由的なコンフォメーションが取れる、長鎖のエステル基が分子配列に与える効果を検討する目的で n-ブチル (BMA) n-ヘキシルメタクリレート (HMA) の高圧下における重合、および共存系の P-V 測定を行なった。BMA は 3700 kg/cm^2 、HMA は

4500 kg/cm²まで重合速度は加圧により加速され、その ΔV_{pol}^{∞} は両者共に-24 cc/mol程度であった。BMAでは3500~4500 kg/cm², HMAでは4500~5500 kg/cm²の圧力域で重合速度は圧力依存性をほとんど示さなかった。しかしBMAでは4500 kg/cm², HMAでは5500 kg/cm²以上でそれぞれ $\Delta V_{pol}^{\infty} = -1.44, -1.73$ cc/molの活性化体積を示し圧力上昇と共に重合速度は増大した。3800 kg/cm² (BMA), 4200 kg/cm² (HMA)で重合した共存系は3000~3500 kg/cm²で液体~固体転移に類似した転移をし重合圧力まで固体として挙動をした。さらに高い圧力で重合した共存系では、3000~4000 kg/cm²附近で重合した共存系で観測された液体~固体転移に類似した挙動は観測されず、BMAでは4500 kg/cm², HMAでは5500 kg/cm²で液体~固体転移に類似した挙動が観測された。以上MMA, BMA, HMAの3者の重合挙動および共存系のP-V挙動の比較から、3000 kg/cm²附近では主鎖を中心とするモノマー分子の配列、さらに高い圧力域では長鎖のエステル基が関与するモノマー分子の配列が起こると結論した。

第4章 沈殿系重合をするアクリロニトリル (AN) の高圧下の放射線重合を広範囲な実験条件で行なった。 ANモノマーのP-V-T測定から、ANはL_I, L_{II}, L_{III}の3種類の液体状態をとることが示唆された。L_I, L_{II}, L_{III}の順に高圧相であり、順にモノマー分子の自由度は減少する。

20℃の重合速度はL_I~L_{II}およびL_{II}~L_{III}転移で急激に変化し、また重合による体積収縮もL_I~L_{II}, L_{II}~L_{III}転移で急激に変化した。これらの事実から、P-V測定で得られた液体~液体転移の存在が裏づけられた。常圧、3000 kg/cm²および4700 kg/cm²におけるArrheniusプロットはL_I~L_{II}およびL_{II}~L_{III}転移に相当する温度で急変し、それぞれの領域で別々の活性化エネルギーを与えた。活性化エネルギーと速度定数から計算した原系と活性錯合体間のエントロピー差は、同じ相で圧力の上昇に伴ない減少するがL_I~L_{II}, L_{II}~L_{III}転移により増大した。

これらの事実を総合して、高圧下でAN分子は液体~液体転移をすると結論した。また、常圧下ではANに沈殿するポリアクリロニトリルもL_{III}においてはAN分子と強く相互作用している可能性があることが示唆された。

以上、高圧下における非晶性ポリマーの照射効果および液体モノマーについての高圧放射線重合の研究から、高圧下におけるポリマーの分子運動性の変化およびモノマー分子の配列に対応して特異的な反応が起こることが明らかとなった。また、特異的な反応を引き起こさせる原因となる反応の場についての知見が得られた。特に、液体の物性および構造の研究に取り上げられることのなかった液体モノマーは、その平面構造に近い二重結合を持つという特殊性のために、かえって液体構造を研究するのに好都合の物質であることが確認された。さらに直接的に物理的な手段で検討すべき対象と考える。

引用文献

1. J. G. Kirkwood, "Science in Progress" vol. III, 208~221, "The Structure of Liquid", New Haven Yale University Press, (1942).
2. H. Enshaw, D. G. Hurst, and N. K. Rope, Phys. Rev., 29, 1229 (1953).
3. R. D. Spangler, Phys. Rev., 46, 698 (1934).
4. P. W. Bridgiman, "The Physics of High Pressure" G. Bell & sons, London, (1949).
5. L. A. Wood, N. Bekkeahl, and R. E. Gibson, J. Chem. Phys., 13, 475 (1945).
6. S. Matsuoka, J. Appl. Polym. Sci., 4, 115 (1960).
7. S. Matsuoka, J. Polym. Sci., 57, 569 (1962).
8. M. Yasuniwa, C. Nakafuku, and T. Takemura, Polymer J. 4, 526 (1973).
9. U. Leute, W. Dollbpf, and E. Liska, Collid & Polym. Sci., 254, 237 (1976).
10. P. L. McGeer and H. C. Duns, J. Chem. Phys., 27, 1813 (1952).
11. S. Hirakawa and T. Takemura, J. Appl. Phys. Japan, 78, 814 (1968).
12. H. D. Flack, J. Polym. Sci., A-2, 10 1799 (1972).
13. J. L. Kardos and E. Baer, J. Polym. Sci., part A, 3, 2827 (1965).
14. J. L. Kardos, A. W. Christiansen and E. Baer, J. Polym., A-2, 777 (1966).
15. W. W. Doll and J. M. Lando, J. Macromol. Sci.-Phys., B2, 219 (1968).
16. B. Wunderlich, J. Polym. Sci., A-1, 1245 (1963).
17. S. Matsuoka, J. Poly. Sci., 42, 511 (1960).
18. P. H. Geil, F. R. Anderson, B. Wunderlich, and T. Arakawa, J. Polym. Sci., A-2, 3707 (1964).

19. J. H. Southern and R. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 2305 (1970).
20. R. Hasegawa, Y. Tanabe, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, *J. Polym. Sci.*, A-2, 8, 1073 (1973).
21. D. C. Bassett, B. A. Khalifa, and B. Turner, *Nature Phys. Sci.*, 240, 146 (1972).
22. C. E. Weir, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 50, 95 (1953).
23. R. I. Beecroft and C. A. Swenson, *J. Appl. Phys.*, 30, 1793 (1959).
24. C. W. F. T. Pistorius, *Polymer*, 5, 315 (1964).
25. R. S. Spencer and G. D. Gilmore, *J. Appl. Phys.*, 20, 502 (1949).
26. H. L. Toor and S. D. Eagleton, *J. Appl. Chem.* 3, 351, (1953).
27. S. Matsuoka and B. Maxwell, *J. Poly. Sci.*, 32, 131 (1958).
28. K. H. Hellowege, W. Knappe, and P. L. Lehman, *Kolloid-Z.*, 183, 110 (1962).
29. A. Quach and R. Simha, *J. Appl. Phys.*, 42, 4592 (1971).
30. J. M. O'Reilly, *J. Polym. Sci.*, 57, 429 (1962).
31. E. J. Parry and D. Tabor, *Polymer*, 14, 623 (1973).
32. N. I. Shishikin, *Sov. Phys. (solid state)*, 2, 322 (1960).
33. C. Price, *Polymer*, 16, 585 (1975).
34. K. Furukawa, *Discuss. Faraday Soc.*, 32, 51 (1962).
35. C. J. McDonald and S. Classon, *Chem. Script*, 9, 36 (1973).
36. P. W. Bridgiman and J. B. Conant, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*, 15, 680 (1929).
37. G. Tamman and A. Pape, *Z. Anorg. Chem.*, 200, 133 (1931).
38. E. W. Fawcett and R. O. Gibson, *J. Chem Soc.*, 386 (1934).
39. F. M. Merrett and R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, A 206, 309 (1951).

40. A. E. Nicholson and R. G. W. Norrish, *Discuss. Faraday Soc.*, 22, 97, 104 (1956).
41. C. Walling and J. Pellon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 4872 (1957).
42. D. W. Brown and L. A. Wall, *J. Phys. Chem.*, 67, 1016 (1963).
43. D. W. Brown, J. E. Fearn and R. E. Lowry, *J. Polym. Sci.*, A-3, 1641 (1965).
44. D. W. Brown and L. A. Wall, *J. Polym. Sci.*, A-1, 6, 1367 (1968).
45. A. Chapiro, "Radiation-Chemistry of Polymeric System", Interscience, New York, (1962).
46. K. Wunderlich, *J. Polym. Sci.-Polym. Phys. Ed.* 11, 1293 (1973).
47. K. Wunderlich, *Eur. Polym. J.*, 10, 341 (1974).
48. P. L. M. Heydeman and J. C. Houck, *J. Polym. Sci.-Polym. Phys. Ed.* 10, 1631 (1972).
49. J. A. Sauer, D. D. Mears and K. D. Pae, *Eur. Polym. J.* 6, 1015 (1970).
50. E. J. Anderson, D. D. Davis, and W. P. Shichter, *Macromolecules*, 2, 166 (1969).
51. E. Geissler, *J. Polym. Sci.-Polym. Phys. Ed.*, 13, 1301 (1957).
52. O. Matsuda, J. Okamoto, N. Suzuki, M. Ito, and T. Tabata, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A8(4), 755 (1974).
53. J. F. Merklin and S. Lipsky, *J. Phys. Chem.*, 68, 3297 (1964).
54. R. M. Black and B. J. Lyons, *Proc. Roy. Soc.*, A 234, 322 (1959).
55. A. Charlesby and S. H. Pinner, *Proc. Roy. Soc.*, A 249, 367 (1959).
56. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem Phys.*, 11, 521 (1943).
57. T. Sasuga, N. Morishita, A. Udagawa, Y. Kusama, and M. Takehisa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem Ed.* 14, 2575 (1976).

58. G. Natta and G. Moraglio, *Macromol. Chem.*, 66, 218 (1963).
59. B. C. Edwards and P. J. Philips, *Polymer*, 15, 491 (1974).
60. A. V. Tobolsky, "Properties and structure of Polymers" Interscience, New York., (1960).
61. K. Murakami, K. Kusano, S. Nakamura, H. Kise, and K. Ono, *Zairiyo*, 15, 312 (1955).
62. W. O. Lundberg Ed. "Autoxidation and Antioxidants", Interscience, New York, (1961).
63. L. F. Vershchagin, V. A. Derevitiskaya, and S. A. Rogavin, *Zhurn. fiz. khimii*, 21, 233 (1947).
64. E. V. Melekhina, E. V. Kuvshinskii, *Zhurn. fiz. khimii*, 32, 1016 (1958).
65. H. Asai and T. Imoto, *Nihon Kagaku Zasshi*, 84, 863 (1963).
66. H. Asai and T. Imoto, *Nihon Kagaku Zasshi*, 84, 871 (1963).
67. V. P. Zubov, V. A. Kabanov, V. A. Kargin, and A. A. Shchetinin, *Vyskmol. Sedineniya*, 2, 1722 (1960).
68. C. Walling and D. D. Tanner, *J. Polym. Sci.*, A-1, 2271 (1963).
69. A. H. Ewald, *Discuss. Faraday Soc.*, 22, 138 (1956).
70. T. Sasuga and M. Takehisa, *J. Macromol Sci.-Phys.*, (submitted).
71. J. Osugi and T. Mizukami, *Nihon kagaku Zasshi*, 87, 41 (1966).
72. H. Nakamoto, Y. Ogo, and T. Imoto, *Die Macromol. Chem.*, 111, 104 (1968).
73. V. M. Zhulin, M. G. Gonikberg, and R. I. Baikova, *Dokla. Akad. Nauk, SSSR*, 170, 1360 (1966).
74. T. Wada, T. Watanabe, and M. Takehisa, *Polymer J.*, 4, 136 (1973).
75. L. T. Bellamy, "The Infra-red Spectra of complex Molecules" 2nd Ed., 268 (1958), Methuen, London.

謝 辞

本論文は高崎研究所研究部において実施された研究を、著者の責任においてまとめたものである。本研究を通じて御指導、御助言をいただいた武久正昭研究部次長に感謝いたします。また NMR 測定および解析に御協力をいただいた早川直宏氏に感謝の意を表します。