(昭和41年1月25日受理)

エチレンの放射線溶液重合 (第1報)

四塩化炭素添加の影響

山 辺 政 守*・清 水 治 通**

篠 崎 善 治**・飯 塚 義 助**

Radiation Polymerization of Ethylene in Organic Solvents. I.

Effects of Carbon Tetrachloride on Polymerization

Masamori YAMABE* Harumichi SHIMIZU**

Yoshiharu SHINOZAKI** and Giusuke MESHITSUKA**

Under ethylene pressure of 30 kg/cm², radiation polymerization of ethylene was conducted in an autoclave using cyclohexane containing a small amount of carbon tetrachloride as a solvent. The reaction mixture was exposed to the γ ray from Cobalt-60 at a rate of 0.121 M rad/hr and total irradiation of 0.24–6.06 M rad at 20°C.

Polymerization was found to proceed, in a stepwise manner, to form telomer, liquid products, and ultimately solid products. The reaction was accelerated in the presence of carbon tetrachloride, the mean molecular weight of the product being decreased at the same time. Like in the case of ethylene-carbon tetrachloride telomerization reaction, the products of this study probably contain four chlorine atoms per one polymeric molecule.

I. 緒 言

エチレンの放射線重合において溶媒を用いた場合、比較的低下圧下でもモノマー濃度が高く、かつ、溶媒の存在により吸収線量が増加するので、重合速度が大きくなるであろうし、また、溶媒に生ずるラジカルの寄与、エネルギー移動による増感効果などが期待できる。さらに、溶媒の大きな作用の一つは連鎖移動剤としての効果であ

り、このため、生成物分子量の調節が容易になる。そのほか、反応にさいして、操作上各種利点が考えられるにもかかわらず、現在まで、エチレンの放射線溶液重合に関する研究は必ずしも多くない。

Henley ら¹⁾は、水、アルコール、ベンゼンおよび四塩化炭素を使用してG(ポリマー)=20~100の結果を得ており、Medvedev ら²⁾は、ヘプタン、メタノール、アセトン、シクロヘキサンなどの溶媒中で重合をおこないシクロヘキサンの場合、G値800を得ている。また、ベンゼン、キシレンなどの芳香族系溶媒を用いた Calfee らの特許³⁾もある。日本でも、原研⁴⁾では、メタノールを使用して、高分子量の重合体を収率よく得ることを目的とした研究がおこなわれ、東工試⁵⁾では、四塩化炭素を使用して、テロメリゼーションの研究がおこなわれている。われわれは、分子量数百ないし千程度のワックス

* 三菱油化株式会社溝の口研究所 (神奈川県川崎市久本鴨居町 290)

** 東京都立アイソトープ総合研究所 (東京都世田谷区深沢町 1-899)

* Mizonokuchi Institute, Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd.(290 Hisamoto-Kamoi-cho,Kawasaki-City)

** Tokyo Metropolitan Isotope Research Center(1-899 Fukazawa-cho, Setagaya-ku, Tokyo)

状重合体で、末端に官能基を有するものを得ることを第一の目的とし、さらに溶媒に四塩化炭素を少量添加することによる増感効果を期待するとともに、この系の反応とテロメリゼーションとの関連について検討するために実験をおこなった。

II. 実 験

1. 原料 溶媒として用いたシクロヘキサンおよび四塩化炭素は、市販の特級試薬を塩化カルシウムにより脱水し、使用直前に蒸留して用いた。エチレンは市販特級品をそのまま使用したが、ガスクロマトグラフィーによる検査の結果、酸素の混入量は 50 ppm 以下であった。

2. 実験方法 反応容器としては、内径 30 mm 内容積 100 ml のオートクレーブを使用した。シクロヘキサンまたはシクロヘキサンに少量の四塩化炭素を添加した混合溶媒を 40 ml 入れたガラス管をこの中に入れ、かくはんしながら、窒素ガスを 100 ml/min の流速で 20 min 流し、反応容器および溶媒中の空気を置換した。その後、ただちにエチレンガスを圧入溶解させ、30 kg/cm² の圧で平衡に達するまで放置した。この時のエチレンの溶解量は 197 g/l であった。

線源としては 3000 C の Co-60 を使用した。線源中心より反応容器中心までの距離は 11.0 cm であり、この時の、反応容器内の吸収線量率は 0.121 Mrad/hr であった。照射は全線量 0.12~6.05 Mrad の範囲でおこなった。照射終了後、未反応のエチレン量を測定し、反応物を 100 ml のメタノール中に移して得られる白色沈殿をろ過乾燥し、固体生成物として計量した。ろ液は 40°C, 20 mmHg で減圧蒸留し、残存する液状物を液体生成物として計量した。

液体生成物のうち、分子量最小のテロマー $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CCl}_3$ の沸点は 59°C/24 mmHg であり⁶⁾、 $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CCl}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ の沸点は 78°C/5.5 mmHg と報告されている⁷⁾ので、本実験による生成物は、おこなった減圧蒸留の条件では、ほぼ完全に捕えられているものとする。

III. 結果および考察

1. 四塩化炭素の添加による反応の促進 照射終了後、未反応エチレンを計量し、反応前の充テン量との差から反応エチレン量を求め、全線量との関係を点描すると 図 1 のようになる。図中、A はシクロヘキサン単一溶媒を使用した場合、B, C, D はシクロヘキサンに四塩化炭素をそれぞれ 1.31 mol%, 2.62 mol%, 5.49 mol% 添加した混合溶媒を使用した場合の結果であるが、四塩

図 1 全吸収線量と反応エチレン量との関係

溶媒 A: シクロヘキサン
 B: シクロヘキサン-四塩化炭素 (1.31 mol%)
 C: シクロヘキサン-四塩化炭素 (2.66 mol%)
 D: シクロヘキサン-四塩化炭素 (5.49 mol%)

化炭素を少量添加することによる反応エチレン量の増加が明らかに認められる。四塩化炭素-エチレン系テロメリゼーションにおいて、四塩化炭素の連鎖移動剤としての作用はよく知られているが、本実験の範囲内では、反応を促進する効果もあると考えられる。

DPPH をラジカル捕捉剤として測定した、空気存在しない状態での溶媒のガンマ線照射によるラジカル生成の G 値は、シクロヘキサンでは $G_R=7.6^8)$ 、四塩化炭素では $G_R=18^9)$ と得られている。したがって、シクロ

図 2 四塩化炭素添加量とエチレン消費の初期 G 値との関係

表 1 全吸収線量及び四塩化炭素添加量と収量との関係

四塩化炭素 添加量 (mol%)	全線量 (Mrad)	収量 (g/l)		転化率 (%)	G(-C ₂ H ₄)	
		固体	液体		G ₁ *	G ₂ *
0	0.74	19.5	16.5	17.9	1.8×10 ⁸	7.2×10 ⁸
0	2.22	50.3	29.2	40.3	1.4	5.2
0	6.06	145.5	3.0	76.2	0.9	3.3
1.31	2.11	70.8	13.0	42.4	1.5	5.7
1.11	3.16	97.0	36.5	56.2	1.4	5.1
1.31	5.52	145.5	16.5	81.7	1.1	4.7
2.66	2.18	74.5	37.5	52.7	1.9	7.5
2.66	2.75	105.5	79.7	93.9	2.5	9.7
2.66	5.62	149.5	20.2	85.9	1.2	4.1
5.49	2.14	99.0	67.0	84.2	2.9	11.1
5.49	2.54	129.0	47.5	89.6	2.5	9.6
5.49	5.72	184.3	44.5	115.8	1.5	5.8

* G₁ および G₂ は次式により計算した

$$G_1 = \frac{W_p \cdot N}{MW \cdot S \cdot T}$$

$$G_2 = \frac{W_p \cdot N \cdot C}{MW \cdot (W_p + W_m) \cdot I \cdot T}$$

W_p: 生成物の重量, g/l(G₁), g(G₂)

N: アボガドロ数

S: 溶媒によって吸収された線量率, rad/hr

T: 照射時間, hr

MW: エチレンの分子量

W_m: 残存エチレン量

I: 系全体に吸収された線量率, rad/hr

C: 換算因子

ヘキサン〜エチレン系に四塩化炭素を添加すれば、四塩化炭素が開始剤として作用し、反応を促進すると考えることができる。

図 1 に示した各系の反応初期における G(-C₂H₄) の値と四塩化炭素添加量との関係は 図 2 に示すとおりである。四塩化炭素添加量 5.49 mol% までは加速度的に増加している。各条件下での生成物収量については 表 1 に示すとおりである。表中の変化率は初期エチレン量に対するものであるが、高線量領域では変化率が 100% を越える結果が得られる。後述のように、固体生成物、液体生成物とも塩素を含有しており、これは系に添加した四塩化炭素に起因するものである。エチレンと四塩化炭素との初期合計量に対する変化率を求めてみると、約 8 Mrad の照射で、約 90% の変化率となる。

約 2 Mrad 照射時の溶媒をガスクロマトグラフィーにより測定すると、四塩化炭素の存在はほとんど認められない。したがって、四塩化炭素添加量が 5.49 mol% 以下の系では、約 2 Mrad までの照射により、四塩化炭素は完全に反応し、その後は、テロマー類似物質とエチレンとの反応が主になると考えられる。

2. 固体生成物と液体生成物との関係 シクロヘキサンに四塩化炭素を 2.66 mol% 添加した系での、全線量と収量との関係を 図 3 に示す。反応初期においては

図 3 全吸収線量と収量との関係

溶媒: シクロヘキサン-四塩化炭素 (2.66 mol%)

S: 固体生成物

L: 液体生成物

液体生成物収量が固体生成物収量より多いが、線量の増大につれて固体生成物が多くなり、液体生成物は極大値を経て減少する。液体生成物収量が極大値に達する位置は、四塩化炭素添加量が少ない程原点に近づく。図 3 から、この系の反応は液体生成物を経過して固体生成物へ進むものであると考えることができる。

本実験における液体生成物が、エチレン〜四塩化炭素系テロメリゼーションの生成物と同じく、Cl(CH₂CH₂)_nCCl₃ というテロマー型の構造をもっているとすると、液体生成物から固体生成物への成長反応の主要なものとしては、(1) テロマー構造中のエチレン鎖の直鎖状成長と、(2) テロマー構造中のエチレン鎖からの側鎖の生成の 2 種が考えられる。

(1) の反応による生成物で $n+m=12$ 以上の場合、(2) の反応による生成物で $n+m=6$ 以上の場合はいずれも固体となることが知られている⁷⁾。本実験生成物が平均分子量約 350 の場合には白濁した粘稠な液体であり、平均分子量約 500 の場合には完全な固体になることから、成長反応において (1) および (2) の反応が同時に起きていることが考えられる。

図 3 において、全生成物収量は線量の増大にしたがいしだいに飽和現象を示す。これは、反応の進行にとりま

うエチレン量の減少に起因する。収量に対するエチレン量の影響は図4に示す通りである。

図4 エチレン初期圧と収量との関係

全線量 2.52 Mrad

溶媒 A: シクロヘキサン

B: シクロヘキサン-四塩化炭素 (2.66 mol%)

図5は、全線量 2.12 Mrad の場合の、四塩化炭素添加量と収量との関係である。固体生成物は、四塩化炭素が少ない間はその添加量と共に増加するが、一定量を越えて添加すると極大値を経て減少に移る。一方、液体生成物は、四塩化炭素添加量の増加にともない、ほぼ直線的に増加する。この関係は、図3における解釈をさらに支持するものと考えられる。

図5 $\text{CCl}_4/\text{エチレン}$ モル比と収量との関係

エチレン初期圧 30 kg/cm² (197 g/l)

全線量 2.12 Mrad

S: 固体生成物

L: 液体生成物

3. 固体生成物を得るための最適条件 固体生成物を収率よく得ることは本実験の目的の一つである。

平均重合速度を四塩化炭素添加量または全線量に対し点描すると図6のようになる。この図から明らかなように、本実験範囲内において、エチレン初期圧 30 kg/cm², 反応温度 20°C, 線量率 0.121 Mrad/hr の条件下

図6 四塩化炭素添加量及び全吸収線量とエチレンの平均転化速度との関係

A 四塩化炭素添加量～転化速度 (全線量 2.12 Mrad)

B 全線量～転化速度 (四塩化炭素 5.49 mol%)

に固体生成物を収率よく得るための最適条件は、シクロヘキサンに約 5 mol% の四塩化炭素を添加した溶媒を使用し、約 2 Mrad の照射をおこなうことであろう。

4. 固体生成物の平均分子量 沸点上昇法により生成物の平均分子量を求めた。シクロヘキサンに四塩化炭素 5.49 mol% を添加した混合溶媒を用いた系について全線量と固体生成物の平均分子量との関係を図7に示す。

図7 全吸収線量と固体生成物の平均分子量との関係

溶媒: シクロヘキサン-四塩化炭素 (5.49 mol%)

図7において原点よりの点線部分は生成物が液体のみである領域であり、モノマーからテロマーおよび液体生成物を経て分子量が増加する過程を示している。この過程における分子量の急激な増加を除いては、線量の増加にともなう固体生成物の分子量増加はあまり顕著ではない。

気相重合では、生成物の平均分子量が線量に比例して直線的に増加するが、それに比較して、本実験における飽和傾向に類似した現象は、四塩化炭素の連鎖移動反応への寄与が大きいことに起因するものと考ええる。すなわち、エチレンの消費につれてポリエチレン鎖の成長反応 $[R(CH_2CH_2)_n \cdot + CH_2CH_2 \rightarrow R(CH_2CH_2)_{n+1} \cdot]$ の速度が減じ、連鎖移動反応 $[R(CH_2CH_2)_n \cdot + CCl_4 \rightarrow R(CH_2CH_2)_n CCl_3 + Cl \cdot]$ に比較して劣勢となるため、反応の初期を除いては分子量の増加が少ないのであろう。

図3からわかるように、照射初期には固体生成物は非常に少なく、大部分は液体生成物でありその平均分子量は約320である。また、溶媒として四塩化炭素のみを使用し、同条件下に反応をおこなって得たテロマーの平均分子量は約250である。

四塩化炭素添加量を変えた各種の系においてそれぞれ2.2 M rad 照射した場合の、四塩化炭素添加量と固体生成物の平均分子量との関係を図8に示す。四塩化炭素添加量が7 mol%以上になると、この実験条件では固体

図8 四塩化炭素添加量と固体生成物の平均分子量および塩素含有量との関係

照射線量: 2.2 M rad

生成物はほとんど得られない。図8における10.45 mol%での値は、液体生成物での測定値である。

シクロヘキサン単一溶媒の系における固体生成物の平均分子量は約3,500であり、四塩化炭素の添加により平均分子量が急激に減少する。四塩化炭素の増加につれてこの減少傾向はしだいにゆるやかになり、液体生成物分子量を経てテロマー分子量にいたる曲線を示す。

前述したように、生成物は塩素を含有している。燃焼法により塩素含有量を求め、その結果を図8に併記し、また表2にも示した。

本実験生成物の構造が $Cl(CH_2CH_2)_nCCl_3$ のテロマー類似構造であると仮定すると、1分子中に含まれる塩素の重量%は $[(35.5 \times 4) / \bar{M}_n] \times 100$ となり、 $\bar{M}_n = (142 \times 100) / Cl\%$ の式から分子量を計算することができる。この方法により求めた平均分子量は、表2に示すごとく、沸点上昇法から求めたものとよい一致を示す。したがって、本実験生成物は一分子当たり平均4個の塩素を含有するテロマー型構造を持っていると考えることができる。

表2 生成物の平均分子量

	四塩化炭素添加量 (mol%)	$\bar{M}_n$ (沸点上昇法)	Cl 含有量 (%)	$\bar{M}_n$ (Cl 含有量より計算)
固体生成物	1.31	1,300	17.78	1,250
"	2.66	800	20.29	720
"	5.49	700	21.20	680
"	8.09	500	27.38	530
"	10.45	450	31.22	450
液体生成物		300	44.37	320
テロマー	100	250	70.88	210

IV. 結 論

シクロヘキサンを溶媒とするエチレンの放射線溶液重合において、少量の四塩化炭素を添加することによる反応の促進が認められた。

線量の増大とともに固体生成物は増加し、液体生成物は最初増加したのち極大を経て減少した。また、四塩化炭素添加量を増加すると、固体生成物は最初増加したのち極大を経て減少し、液体生成物は単調に増加した。

固体生成物の平均分子量は照射初期に増大した後はほとんど増大を示さなかった。また、四塩化炭素の添加により、急激な分子量の減少がみられた。

この系の反応はテロマー → 液体生成物 → 固体生成物という経過をたどると考えられる。

また、この系のようにエチレンに対する四塩化炭素の量比が小さい場合には、四塩化炭素は連鎖移動反応に関与するとともに、生成反応を促進していると考えられる。生成物は一分子あたり平均4個の塩素を含有するテロマー類似構造を有するものと推定される。

附記 本研究は東京都立アイソトープ総合研究所と三菱油化株式会社との共同により行なわれたものである。共同研究の成立にご尽力頂いた東京都立アイソトープ総合研究所所長千谷利三、三菱油化株式会社調査役小林清

次, および同社溝ノ口研究所次長武貞篤一の三氏, ならびに, 本研究の推進にご協力頂いた三菱油化株式会社溝ノ口研究所所長村田義夫, および同研究所第一研究室長栗山徹の両氏に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) E.J. Henley, C. NG. Chong, *J. Polymer Sci.* **36** 511 (1959)
- 2) S.S. Medvedev et. al., *Vysokomol. Soyed.* **2** 904 (1960)
- 3) *USP* 2,887,445 (1957)
- 4) 後藤田, 鍵谷, 三井, 町, 田村, 藤岡, 萩原, 日本原子力研究所高崎研究所研究報告 **1** 102 (1965)
- 5) 武久, 安本, 保坂, 工化 **65** 531 (1962)
- 6) A.N. Nesmeyanov et. al., *Doklady Akad.Nauk S.S.S.R.* **127** 345 (1959)
- 7) 高木, 有合化 **20** 272 (1962)
- 8) A. Henglein et. al., *Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy (Geneva)* **29** 206 (1958) U.N.
- 9) L. Bouly et. al., *Proc. 1st Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy (Geneva)* **7** 526 (1955) U.N.

—書 評—

小田良平他編集

近代工業化学 第3巻

井本英二・大隈茂著

有機反応理論 上

待望の近代工業化学全23巻のうちの第1回配本である。“近代工業化学”とはいうものの工業化学の叢書ではなく, 本書は有機反応を純理論的に解説したものである。内容は共有結合, 分極, 共鳴, 置換基効果の説明から始まり, 立体化学, 酸・塩基, 反応機構, 求核置換反応, 脱離反応, 付加反応, 転位反応に分類, 記述してあ

るといえば, 本書の性格がほぼ理解されよう。しかし, ありきたりの教科書風ではなく, 基礎的な原理から高度の反応理論までを平易に理解できるよう, 著者の豊富にして卓越した識見を織り混ぜ, 巧妙に手際よく解説しており, また多数の文献を引用して討論の場を提供しているあたり, 読んでいて楽しい。つまり各項目とも, 教科書と総説の複合体ともいふべきすぐれた書であり, したがって大学高学年あるいは大学院学生の絶好の教科用ともなり, また文献を乱読した研究者の頭の整理, さらに新しいアイデアの母体としても役立つ。本書の下巻の発行が待ちどおしい。

(三橋 啓了)