

工学博士岡村誠三君の「放射線重合に関する研究」に対する

授賞審査要旨

岡村誠三君は昭和十二年京都大学工学部工業化学科を卒業し、その後同大学化学研究所研究員、講師、助教授を経て、昭和二十一年教授となり、今日に及んでいる。その間、化学研究所および工学部において、重合反応の研究に従事し、この一〇年間ほどは、放射線によって開始される重合反応に重点を置き研究が進められている。同君は現在京都大学原子炉実験所所長である。

コバルト六〇からのガンマ線や、加速機により加速された電子線などの高エネルギー放射線は、分子をイオン化することができる。これに対して可視光線や紫外線などの低エネルギー線では一般に分子のイオン化は起こらない。このような意味で高エネルギー放射線は、またイオン化放射線とも呼ばれている。

放射線によって起こる化学反応には、実際にイオンが、直接的な役割を演じていると理解されるものも少なくないが、放射線によって開始される重合反応においては、イオン形式による重合反応の存在は認められていなかった。岡村君はまず放射線によって開始され、ラジカル機構で進行する重合反応の特徴について研究し、ついで反応が低温でも進行するという特徴を生かし、そのうえ適当な溶媒を用いることによって、放射線によりスチレンのイオン重合が可能であることを初めて見出した。また、高エネルギー放射線の分子に対する作用により、まずイオン化が起こりながら、重合反応はラジカル機構、イオン機構のいずれでも起こり得る理由を明らかにし、新しい放射線イオン重合と

いう分野を確実な基礎の下に開拓した。

岡村君は、このようにして明らかにされたイオン重合反応を応用して、当時ほとんど研究されていなかったヘテロ化合物の重合が、放射線化学的に進行することを見出した。その後いわゆるチーグラー・ナツタ触媒などの応用によっても、ヘテロ化合物の重合は実現し、工業的にも重要視されるようになったが、放射線重合法はその先駆者として各方面から注目された。

つぎに、放射線による低温イオン重合を、ヘテロ化合物からヘテロ環状化合物に拡張して研究が進められた。その結果、トリオキサンの放射線重合で、結晶状態の原料モノマーが、放射線の照射により、その外形を保ちながら結晶状態のポリマーに転移するという極めて特異な固相化学反応が可能であることが見出された。このことは、モノマーの結晶内での分子配置が、重合反応の方向を嚴重に規制する実例として、高分子化学のみでなく、高分子物理の研究方面においても、広く内外の注目を集めた。

以下に放射線重合に関する論文の内容その他について幾分詳細に説明する。

一、放射線ラジカル重合の研究

岡村君は放射線による酢酸ビニルのラジカル重合について、世界的にも最も早い時期に詳細な研究を行なった。この場合室温以上の重合温度では、従来の触媒による重合の場合と同じように、重合温度の上昇とともに生成するポリマーの分子量は低下するが、室温以下の低温度での放射線重合では、重合温度の上昇によって、重合速度、分子量ともに増大するという新しい事実が見出された。

このような事実の確認から、特に低温度での放射線重合についての研究が詳細に進められ、低温度でも極めて速に進行するというこの重合反応の特徴が、存在するラジカル濃度との関連において明らかにせられた。

岡村君はこの研究とは別個に酢酸ビニルの乳化重合反応についても研究を行ない、この領域においてもその機構の解明に大きい寄与をしたが、研究を放射線による乳化重合へ進め、この場合には触媒による乳化重合とは異なり、カチオン性の安定な乳濁液が容易に生成することを見出し、その機構をも明らかにした。

二、放射線イオン重合の研究

岡村君は、高エネルギー放射線はその初期の段階で分子のイオン化を起こすにもかかわらず、放射線重合の場合には反応が遊離ラジカルの中間体を経過して起こるラジカル反応であり、イオン重合反応は認められていない事実に疑問を持ち、この点を深く詳細に追求した。同君はスチレンの触媒カチオン重合の研究において、二塩化エチレンのような極性溶媒を使用すれば特に高い速度で重合反応が起こることを認めていたが、スチレンの放射線重合において、低い反応温度と、極性溶媒を反応条件として採用することにより、期待通りに反応がカチオン機構で進行することを初めて明らかにすることができた。このことは従来ラジカル重合のみと考えられていた放射線重合の分野を、イオン重合にまで大きく拡大したものであって、内外の注目を集めた。

触媒によるカチオン重合の研究において、同君は、重合の際の生長反応速度定数を算出する具体的な方法を見出し、その結果二塩化エチレンのような極性溶媒の中ではカチオン活性の末端が解離状態にあるために速度定数が大きくなるとの推論を得ていたが、この計算法を放射線カチオン重合に適用し、放射線による場合には、生長反応速度定

数が触媒による場合よりも一、〇〇〇倍以上も大きく、その反面活性末端の濃度が一、〇〇〇分の一以下に小さいという現象を明らかにした。またニトロエチレンの放射線アニオン重合の場合にもほぼ同様の現象が確認せられた。

このようにして、従来明らかでなかった放射線イオン重合は、反応性の極めて高い活性種が極度に低い濃度で存在して起こる反応であることが明らかにせられた。

三、ヘテロ不飽和化合物の放射線イオン重合の研究

炭素・酸素不飽和結合や炭素・窒素不飽和結合などを含む多くのモノマーは、強力な酸や塩基を触媒に用いると、分解が先行するために重合し難いとされてきたが、岡村君は、これらのヘテロ不飽和化合物について放射線重合を試み、多くのモノマーが重合することを見出した。後にチーグラマー・ナッタ触媒などの開発によって、このようなモノマーも触媒重合により有用なポリマーを与えることが明らかにせられたが、岡村君の放射線重合法によるヘテロ不飽和化合物の重合の可能性の発見は、後に開かれる広い分野の先駆的研究となった。

四、放射線固相重合の研究

低温放射線重合でヘテロ不飽和化合物が容易に重合することが判明したので、研究はヘテロ環状化合物に拡張して行なわれた。特に詳細に研究されたのは、ヘテロ環状化合物の一種であるトリオキサンであった。この研究によってヘテロ環状化合物の放射線固相重合が可能であることが初めて明らかになった。従来から有機化合物の固相化学反応については詳細な研究はほとんど無かったので、このヘテロ環状化合物の固相重合は特異な例として注目された。

テトラオキサンの固相重合についても、岡村君により研究が行なわれたが、トリオキサンとテトラオキサンの放射

線固相重合の比較から、モノマーの結晶内における分子配置によって重合の際の生長方向が完全に規制されるという事実が見出された。このことは、化学反応における固体内の分子運動と反応性との考察において一つの新しい面を開拓したものである。

五、研究の工業的な意義

岡村君の研究は右に説明したように、高分子の合成に対しいくつかの新しい道を開拓したものであり、その意味において、繊維、ゴム、プラスチックなどの原料を生産する高分子化学工業に対して重要な寄与をしたわけであるが、さらに進んで岡村君の研究の結果生まれた放射線重合法については、それが既に中間試験の段階にあり、あるいは、それについて工業化計画が立てられているような具体例を挙げることができる。

その一はトリオキサンの放射線固相重合によるポリオキシメチレンの製造であるが、この高分子はいわゆるエンジニヤリング・プラスチックとして、金属材料と類似の用途にも用いられるところから、将来の発展が期待されており、岡村君の基礎研究をもとに日本原子力研究所においては一回二〇キログラム規模の中間試験が行なわれ、これは最近技術的に成功を収めた。

その第二は、テトラオキサンとスチレンなどのビニル化合物との共重合であり、これによって熱安定性の高いポリオキシメチレン樹脂が得られる。この発明は、新技術開発事業団によっても、重要技術としてとり上げられ、近く工業化されるものと思われる。

直接今回の授賞とは関連ないが、岡村君の創案になるポリビニルアルコールをマトリックスとするポリ塩化ビニル

繊維は、既に日産一〇トンの規模で工業的に生産されており、将来の、さらに大きい発展が予想されている。

六、国際的活動

岡村君は現在 IUPAC (国際純粹応用化学連合) の高分子部会の国際委員として活躍し、また王立スエーデン工科学アカデミーの通信外国人会員として、同国との工学分野における知識の交流に力を尽している。

さらに岡村君は高分子関係の評論誌 *Macromolecular Reviews* や、放射線物理ならびに化学の専門誌 *International Journal for Radiation Physics and Chemistry* の創刊を提案し、今日両誌の編集委員であり、その他岡村君が編集委員として名を連ねている国際誌は *Journal of Polymer Science* ほか四誌に及んでいる。

岡村君の業績はこのように広く国際的に認められ、放射線イオン重合ならびに放射線固相重合の研究結果は数多くの専門書に詳細に引用されており、また放射線あるいは高分子関係のいくつかの国際会議に招かれ、特別講演を行っているが、一九六九年シドニーで催された IUPAC の第二回コンGRESS において重合反応に関する特別講演を行なったことは、岡村君の業績に対する国際的評価の現われであるといえることができる。

以上述べたように岡村君の、また岡村君を指導者とするグループの放射線重合の研究は、放射線によるイオン重合の可能性を初めて明らかにし、それによりヘテロ不飽和化合物およびヘテロ環状化合物の重合に成功し、いくつかの新しいポリマーを合成し、さらに放射線固相重合なる新しい分野を開拓したものであり、単に放射線化学、高分子化学のみでなく、有機化学、物理化学にも寄与するところ少なからず、またこれらの基礎的研究は、新しい合成樹脂の製造法として応用方面にも、実際に利用されようとしており、岡村君の学術上の貢献は大なるものがある。

主要な論文及び著書目録

一、論文

- 1) Polymerization of vinyl acetate by high energy radiation. The Bulletin of the Chemical Society of Japan, **29**, 647 (1956).
 - 2a) γ 線乳化重合における乳化剤の種類および濃度の影響 高分子化学 一七'三七(一九六〇)
 - 2b) カチオン性乳化剤を用いた γ 線乳化重合 高分子化学 一'一三五(一九六〇)
 - 3a) 四塩化錫によるスチレンのカチオン重合 溶媒の影響 高分子化学 一三'三三八(一九五六)
 - 3b) スチレンスチレンの低阻カチオン重合における溶媒の影響 Journal of Polymer Science, **33**, 491 (1958).
- 4) Ionic polymerization of styrene in methylene dichloride by ionizing radiation. International Journal of Applied Radiation and Isotopes, **8**, 46 (1960).
- 5) Radical induced cationic polymerization. Pure and Applied Chemistry, **12**, 387 (1966).
- 6) Radical and ionic species in radiation-induced polymerization. Proceedings of the Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry, 451 (1967).
- 7) Behavior of trapped electrons in irradiated 3-methylpentane glass at 77°K. Journal of Chemical Physics, **48**, 922 (1968).
- 8) Rate constant of propagation reaction in stationary state of cationic polymerization. Die Makromolekulare Chemie, **57**, 19 (1961).
- 9) Radiation-induced polymerization by free ions. Rate constants for cationic polymerization. Transactions of the Faraday Society, **63**, 1501 (1967).
- 10) The mechanism of radiation-induced ionic polymerization. Journal of Polymer Science, C **22**, 15 (1968).
- 11) ヲノロキレンの放射線溶液重合 高分子化学 二四'七九(一九六七)
- 12) Gamma-ray induced polymerization of formaldehyde. Isotopes and Radiation (Tokyo), **3**, 242 (1960).

- 13) Radiation induced polymerization of nitrile compounds. *Isotopes and Radiation (Tokyo)*, **4**, 69 (1961).
 - 14) Radiation induced polymerization of acetone and halogenacetone. *Isotopes and Radiation (Tokyo)*, **4**, 71 (1961).
 - 15) 三重結合を有するモノマーの放射線重合 工業化学雑誌 六五 八六 (一九六二)
 - 16) Radiation induced polymerization of trioxane. *Isotopes and Radiation (Tokyo)*, **3**, 416 (1960).
 - 17) Radiation-induced solid-state polymerization of ring compounds. *Journal of Polymer Science*, **58**, 925 (1962).
 - 18) Cationic polymerization of trioxane in solid state. *Die Makromolekulare Chemie*, **51**, 217 (1962).
 - 19) Rates of polymer formation and monomer consumption in the solution polymerization of trioxane catalyzed by boronfluoride-etherate. *Journal of Polymer Science*, A-1, **5**, 95 (1967).
 - 20) Copolymerization of tetraoxane with styrene catalyzed by boronfluoride-etherate. *Journal of Polymer Science*, A-1, **5**, 1937 (1967).
 - 21) Changes in concentration of tetraoxane produced during the solution polymerization of trioxane catalyzed by borontrifluoride-etherate. *Journal of Polymer Science*, A-1, **5**, 2977 (1967).
 - 22) X-ray crystallographic study of solid-state polymerization of trioxane and tetraoxymethylene. *Journal of Macromolecular Science—Physics*, B-2, (4), 567 (1968).
- 一、著書
- 一、乳濁液の合成と其の応用 高分子化学刊行会 昭和二十二年
 - 二、酢酸ビニルの重合 高分子化学刊行会 昭和二十八年
 - 三、放射線科学 六月社 昭和三四年
 - 四、放射線高分子化学 地人書館 昭和四一年
 - 五、Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1968).