

氏 名	もり 森	しげ 誠	ゆき 之
授 与 学 位	工 学	博 士	
学位授与年月日	昭和 53 年 3 月 24 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻		
学 位 論 文 題 目	機械化学反応の活性化機構に関する研究		
指 導 教 官	東北大学教授 玉井 康勝		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 玉井 康勝	東北大学教授 山口 格	
	東北大学教授 岡部泰二郎	東北大学教授 荻野 義定	

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

固体が圧縮・摩擦・粉碎などの機械加工をうけることにより化学活性が変化し、固体自身あるいは固体周辺の化合物の化学反応を誘起する。これを機械化学反応と呼んでいる。多くの工業用原・材料はしばしば機械加工をうけており、そこでは種々の機械化学的問題が生じている。科学技術の高度化にともない、機械化学のような高次の複雑な化学反応が問題にされるようになって来た。

既に多くの機械化学反応が報告されているが、機械化学反応自身複雑な現象であるため、その活性化機構については不明のところが多い。本研究では、工業的に興味あるいくつかの機械化学反応を、できうる限り単純化した条件の下で行い、それぞれの反応における特異な活性の主要因子を明らかにすることを目的とした。

第2章 機械加工による固体表面物性の変化

機械化学的特異な活性の原因は機械加工による固体物性の変化あるいは温度・圧力などの反応条件の変化により実現されるとの考え方に従った。本章では固体表面物性のうち特に、比表面積、格子欠陥、エキソエレクトロン、不対電子に注目し、これら諸物性の強度の①機械加工による変化と、②加工終了後の経時変化から諸物性の特徴をとらえることを目的とした。

試料には金属および金属酸化物粉体を用い、振動型ボールミルにより所定時間粉碎した後、固体表面の諸物性を測定した。

表-1 固体表面物性の変化の特徴

表面物性	固体種		経時変化	
	金属	酸化物	金属	酸化物
比表面積	○	○	×	×
格子欠陥	○	×	○	×
エキソエレクトロン	○	○	○	○
不対電子	—	○	—	×

加工：粉碎 2 hr

○：変化あり，×：変化なし，—：測定せず

表-1 に示したように、固体表面物性の変化は①固体種と、②経時変化から特徴づけることができるが、エキソエレクトロンは金属および金属酸化物から放射し、その強度の経時変化が観察されることは注目に値する。本章の結果をもとに、以下の章における機械化学反応条件を設定し、活性の支配的因子を明らかにする助けとした。

第3章 金属の酸化反応に対する機械化学効果

本章では工業上有用と思われる機械化学反応について、トライボロジーの立場からは①摩擦面での機械化学反応、②極圧剤の機械化学反応、反応原料としての金属の反応性の立場から③アルミニウム (Al) と臭化ブチル (C_4H_9Br) の機械化学反応、表面処理の立場から④鋼板のリン酸塩処理に対する機械化学効果について、機械化学的特異性を示し、各反応における支配的因子を調べることを目的とした。

①金属の動摩擦係数は雰囲気有機化合物の有無によって異り、鉄では有機化合物吸着による潤滑効果が認められた。一方、銅、ニッケルでは有機化合物存在下で動摩擦係数が増大するという特異な現象が観察され、これは試片表面の顕微鏡観察、反応生成物の分析結果から、潤滑剤としての酸化皮膜の生成が機械化学的に抑制されたためと推定した。

②極圧剤の反応により金属表面に形成される境界膜は潤滑性に重要である。イオウ系、リン系、塩素系の極圧剤を用いた時に軟鋼表面に形成される皮膜の分析から、皮膜形成反応に対する機械化学効果を調べた。

温度上昇の著しい切削条件下での反応特性は極圧剤の熱安定性によって説明され、機械加工による温度上昇が機械化学反応の一因子になっている。一方、生成物中の硫化物は熱反応によって得られず、機械化学的に特異な生成物であり、切削加工時により生成されやすいことがわかった。これは加工時に還元生成物が得られやすいことを示しており、その原因として切削による新生な金属面の生成やエキソエレクトロン放射を考慮することができる。

③Al とハロゲン化アルキルの反応は有機金属の合成反応として重要であり、一般には触媒が用いられているが、Al 粉を前処理粉砕しておくことにより、無触媒下でも反応が進行した。前処理粉砕時間 60 min 以上で Al 粉は活性化され、反応の誘導期が著しく短縮された。

Al 粉の格子欠陥量とエキソエレクトロン放射強度は粉砕時間とともに増加し、後者では 60min 付近での急激な増加が反応活性とよい対応関係を示している。これは、粉砕加工による Al 表面の酸化皮膜の除去、格子欠陥の増大による Al の活性化あるいはエキソエレクトロンの反応への直接関与を示唆している。

④鋼板のリン酸塩処理は塗装の前処理として工業的に広く利用されている。ここではサンドブラスト処理により機械的に前処理した鋼板を用い、生成リン酸亜鉛皮膜の性状に対する機械化学的效果を調べた。サンドブラスト後リン酸亜鉛処理までの放置時間が長くなると皮膜の緻密性が低下し、エキソエレクトロン放射強度の減衰とよい相関性を示した。

皮膜の緻密性に対する機械化学的效果は、機械加工により鋼板の溶解反応速度が増大したためであり、格子欠陥の増大がその支配的因子である。

金属の機械化学反応において活性の主たる原因は①加工条件、②反応条件、③反応の種類によって異なることがわかった。すなわち、苛酷な機械加工下における反応では温度上昇などによる熱的因子が支配的因子であり、金属表面物性による因子は隠されることが多い。一方、機械加工後の金属の活性に対しては熱的因子は全くなく、金属表面物性の変化により金属の活性が変化したと考えられ、本章では特に格子欠陥およびエキソエレクトロンとの関連性が強いことが示された。

エキソエレクトロン活性と機械化学活性の相関性がよいことから、エキソエレクトロン放射により機械加工をうけた固体表面の化学活性を間接的に知ることができると推察される。

第 4 章 無機粉体上でのビニルモノマーの機械化学的重合反応

親水性の無機質固体の表面改質法として、ビニルモノマーの固体表面からのグラフト重合を機械化学的に行うのも一つの方法である。本章では粉砕加工した鉄 (Fe)、アルミニウム (Al)、二

酸化珪素 (SiO_2) 各粉体上での、アクリロニトリル (AN), メタクリル酸メチル (MMA), スチレン (St), 酢酸ビニル (VAc) の重合反応を行い, その活性の主要因子について検討した。

未粉砕粉体表面では重合活性が認められなかったが, 前処理粉砕した SiO_2 での各ビニルモノマーの反応性の序列は $\text{VAc} < \text{St} < \text{MMA} < \text{AN}$ であり, これは各ビニモノマーのアニオン重合性の序列と一致している。一方, MMA の重合に対する各粉体の活性は粉砕加工によって発現し, 活性は粉砕後の経理時間と共に減衰した。粉砕 10 min 後における各粉体の活性の序列は $\text{Fe} < \text{SiO}_2 \approx \text{Al}$ であり, これは各粉体のエキソエレクトロン活性の序列とほぼ一致している。エキソエレクトロンがアニオン重合の開始剤となる可能性を示唆しているが, ①エキソエレクトロン活性を示さない Fe においても重合活性があること, ② SiO_2 において不対電子も活性点になり得ることから, 活性の原因は複数であると推察される。

第 5 章 エキソエレクトロン現象の機械化学反応との関連

①機械化学活性とエキソエレクトロン活性の相関性が強いこと (第 3, 4 章), ②ほとんどあらゆる無機質固体にエキソエレクトロン現象が観察されること (第 2 章) から機械化学反応におけるエキソエレクトロンの重要性を前章までに指摘した。両者の関係をさらに検討するためにはエキソエレクトロン現象の詳細を知る必要があるが, エキソエレクトロン放射機構についてはいまだ不明の点が多い。本章ではエキソエレクトロン現象の光照射下, 各種有機気体雰囲気下における挙動から, 一般的性質をとらえることを目的とした。従来エキソエレクトロン現象の解明に当っては熱的性質から調べるが多かったが, 試料を加熱することにより固体表面物性の熱的変性を避けることができない問題があった。光照射下でのエキソエレクトロン現象の研究により上記の問題が解決できると考えた。

エキソエレクトロンの測定に際しては①微小電流計, ②ガイガー・ミュラー管を用いて二種の装置を試作した。

エキソエレクトロンには酸化物によるもの一種, 金属によるもの二種と少なくとも三種あることがわかった。

①機械加工をうけた金属酸化物からは室温・暗室下でエキソエレクトロンが放射し, 光照射, 雰囲気の影響をうけない。放射強度の減衰挙動は対数則を満足している。

②金属からのエキソエレクトロン放射その 1。限界波長以下の波長の紫外線照射下で観察される光電効果である。機械加工によって金属表面の酸化皮膜, 有機汚染物質が除去されたために生じたものと思われ, 電子放射強度が他の二種に比較して大きく, 試料が紫外線照射下にある時特に注意せねばならない。

③金属からのエキソエレクトロン放射その 2。可視光照射下で観察され, 雰囲気の影響を強く

うける。放射強度に対する雰囲気の影響は次の序列のごとく強くなり、ハロゲン化アルキル<炭化水素<アルコール<アミン、雰囲気分子と固体表面の強い相互作用により電子放射が影響をうけることを示している。

金属表面は一般に酸化皮膜で被覆されており、この酸化皮膜からもエキソエレクトロン①が放射するため、金属からの放射電子は事実上三種あることに注意せねばならない。

第6章 機械化学反応の活性化機構

機械化学反応は元来複雑な現象であり、活性化機構において常に複数の因子を考慮せねばならないことを指摘した。したがって、注目する特定の反応における活性化の支配的因子を明らかにすることで十分と考えられる。

①固体自身の反応が重要になる反応系、たとえば金属の溶解、酸化においては格子欠陥が支配的因子となる。

②固体が周囲の化合物に対して触媒的に作用する反応系、たとえば重合反応などにおいてはエキソエレクトロン、格子欠陥が支配的因子であり、さらに酸化物においては不対電子にも注目せねばならない。

機械化学反応の活性化機構を知ることにより、単に機械化学的問題点の解決を計るだけでなく、合成、表面処理などの分野へ機械化学反応の応用が可能になると思われる。

第7章 総括

本論文における総括を述べた。

審査結果の要旨

固体が粉碎，切削，圧縮，伸延などの機械的加工を受け，通常ではみられぬ化学活性を呈する現象を機械化学的活性化と呼ぶが，この現象は工業原材料の製造工程，改質処理などにおいて極めて重要で，最近の技術の高度化とともにますます注目されるようになった。機械加工に基づく活性化の原因としては，加工にともなう高温高圧の発生，固体構造欠陥の増加，いわゆるエキソエレクトロンの放射などが挙げられているが，これらの諸因子がどのように作用するか，その活性化機構は不明なところが少なくない。本論文はこの機構の解明を目的としたもので，全編7章よりなる。

第1章は序論で，機械化学の工学的意義，既往の研究，本研究の目的を述べている。

第2章では機械加工法として粉碎を選び，粉碎による比表面積，格子欠陥，エキソエレクトロン放射，不対電子の増大とそれらの経時変化を調べ，その特徴を指摘している。

第3章では金属を対象に，摩擦面での潤滑剤との反応，金属有機化合物の製造例として粉碎アルミニウムとハロゲン化アルキルの反応，サンドブラスト鋼板のリソ酸塩による防錆処理反応を取りあげ，いずれの場合も単なる熱化学反応では起りえない特異な反応が生ずること，加工中のみならず加工後も持続される活性から格子欠陥ないしエキソエレクトロンがその因子であることを認めている。

第4章では無機粉体上でのビニルモノマーの重合反応を研究し，粉碎によるエキソエレクトロン放射量と重合量の関係を検討し，その強い相関性を明らかにしている。

第5章ではエキソエレクトロン現象が光照射の有無，周辺気体の如何によって大きな影響を受けること，エキソエレクトロン放射の制御方法について述べている。

第6章は第2章以下の研究に基づき機械化学活性化機構を考察したもので，工業的応用の可能性についても言及している。

第7章は総括である。

以上要するに，本論文は機械化学反応の活性化因子について，数種の工業的にも興味ある反応例において解析を行い，従来明確にされなかった各因子を区別してそれぞれの特徴を明らかにするとともに，各工程における役割を示したもので，界面化学と化学工業に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。