

理化学研究所 ニュース

June—1970

No. 21

理化学研究所における プラズマ・ジェットの研究

今や人類にとって月旅行も現実的な話題になってきた時代です。これは勿論、1950年代からのロケット技術の急速な発展によるものですが、同時にその他いくつかの関連する重要な問題がありました。その一つが、宇宙船が大気圏へ再突入する際のabrasion—摩耗—の問題でした。ロケットの弾頭が宇宙空間から高速で大気圏に突入すると、大気との摩擦によって3000°C以上の高温になり、普通の物質ではちょうど流星のように燃えきってしまいます。この高温から宇宙船をいかに保護するかという問題が解決を迫られていた重要な問題の一つだったのです。

この研究のために、地上で類似の状態を再現する方法が求められ、このような事情を背景に、高温の気流を発生させるプラズマ・ジェットの技術が誕生しました。

—プラズマ・ジェットとは—

ご承知のように、適当な間隔においた電極（陽極と陰極）間に適当な電圧を当てると、放電によりアークが発生します。大気中で発生させたアークの陽光柱の温度は約5,000°Kくらいの高熱となり、その中心部の気体はプラズマ状になっています。プラズマというのは物質が高いエネルギーを得て、その原子からいくつかの電子がとれてイオ

ンとなり、このイオンと電子が混在している状態のことをいいます。

この陽光柱と加熱しようとする気流とを一緒にして、陽光柱の断面積より細い孔の中を通過させると、熱ピンチ効果という現象によって、この気流は10,000°K~50,000°Kにも加熱され、プラズマ状のジェット—高速噴流—となって放出されます。これがプラズマ・ジェットの発生機構です。

1955年に米国のR. M. Gage等は、陽光柱を通す細い孔を水冷した銅製に、陰極を非消耗性のタングステンにし、気流にアルゴン、水素、窒素ガスなどを用いてプラズマジェットの連続発生が可能な装置を開発し、工業化に成功しました。

—プラズマ・ジェットの応用と問題点—

前記のようにプラズマ・ジェットの技術は宇宙開発技術に関連して誕生したのですが、極めて高い温度が比較的容易に得られるということのために、現在すでにいくつかの分野で利用されています。例えば、この技術によって軟鉄の切断速度は従来の酸素切断の10倍以上にもなり、また、非鉄金属の切断も可能となりました。Key-hole 効果を伴う単層高速溶接、マイクロ・プラズマ・ジェットによる薄板溶接にもその特徴が発揮されています。

さらに、気体を高温、高速化できるという特徴から、高融点物質の処理、化学合成、表面処理等々、数多くの用途が予想され、かつ、試みもなされています。

しかし、現在までのところ、これらの分野のうちで実際に実用に供されているのは、競合接術のない、まだまだ限られた範囲にすぎません。それは、電極の損傷などによる運転費の問題などと同時に、プラズマ・ジェットのもつ特徴や可能性が技術的にまだまだ充分生かされていないからです。例えば特徴ある応用分野として考えられる被覆法あるいは化学反応への利用を考えてみます。アルミナ被覆法の場合、プラズマガスに空気を使用し、アーク柱に直接アルミナ粉末を導入できれば、現在の化学炎による方法より質的にはもちろん、経済的にも優れたものになることが考えられます。また化学反応についても電極をいためずに直接反応気体をプラズマ化すれば、経済的にも有利ないろいろの方法が考えられます。

しかしこれらのことはいまのところの装置や技術では不可能です。すなわち、プラズマ・ジェット現象の特徴を発揮するためには、さらに新しい技術の研究と開発が要求されているという状況なのです。

一 理化学研究所の

プラズマ・ジェットの研究一

当所におけるプラズマ・ジェットの研究は、数十Wから数十KWまでの比較的小型のものについて行なわれています。

プラズマ・ジェット装置を操作すると、電極（特に陰極）の損傷がしばしば生ずることがわかります。このことは現用の溶接、切断用の装置でも運転費を上昇させる原因になっています。当所では陰極の外側に導体の外套を付けて陰極を無気流中に置く方法を開発し、陰極の寿命を10倍以上に延ばすことができました。

前述のプラズマ・ジェット現象の応用範囲の拡大という技術的要求も魅力ある研究課題です。こ

れは換言すると活性ガスに侵されないアーク電極を求めることになり、これは化石燃料のMHD発電用電極としても応用される可能性を秘めています。この問題を解決するために、活性ガスと電極間に不活性ガスプラズマを介在させるというプラズマ電極の発想が一宮虎雄博士（当時電気材料研究室主任研究員、現理事）によってなされました。この構想のもとに研究を進めた結果、活性ガス（酸素あるいは空気）と不活性ガス（アルゴン）の流量比を95：5以上にもすることが可能になりました。

この新しい装置を用い、さらに粉末導入法に改良を加え、従来の装置で不可能であった金属、酸化物等の造形、被覆が可能になりました。そのほかにも広範な用途が予想されるため、統合的な野研究所としての当所の利点を生かし、他の分の研究者の協力を得つつ研究を進めています。

（プラズマ物理研究室 研究員 館野 晴雄）

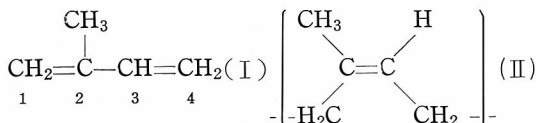


1. 80%O₂ラミナージェット+市ガス
2. 80%O₂ラミナージェット
3. 90%Air高速ジェット

ポリイソプレンラバー (IR) の話

—天然ゴム—

天然ゴムはイソプレン (I) の第1炭素と第4炭素間で結合した (1,4重合という), (II) のごとき基本単位構造の連続した鎖状高分子であり,



その分子量は250万を越す巨大分子である。(II)の二重結合は *cis* 配置をとる。すなわち *cis* 1,4ポリマーである。分子の屈曲性は一般に分子中に二重結合が存在すると減少するが, *Trans* 構造になると屈曲性は殆ど失なわれる。天然にはバラタ, ガッターチャと呼ぶ天然ゴムと近縁の高分子物質があるが, その構造はイソプレンが1,4 *Trans* 重合した構造のものであり, それ故, これらはゴム状弾性体としての性質は殆どなく, むしろプラスチックとしての性質を示す。

天然ゴムは上記のとおりイソプレンが *cis* 1,4に重合した構造を主体 (約98.5%) とするが, 自然は巧みなもので, 同一構造単位の反復連結したあまりにも正しく整った構造単一性を乱すために,

(I) のイソプレン炭素3,4間でビニル型の重合した構造を約1.5%と, ごく微量の蛋白質もその構造の中にとり入れている。

—Ziegler触媒—

Ziegler触媒 ($\text{Al}(\text{Et})_3 + \text{TiCl}_4$) の発見はオレフィンのビニル重合において立体規則性重合の概念とともに, 立体的に構造の規正されたポリマーを生み出す学問的にも産業的にも寄与の大きい偉大な業績となった。エチレンの常圧重合やポリプロピレンの出現もこれに負う。

ところでMontecatini社, Phillips Petroleum社, Goodrich-Gulf社ではZiegler触媒をブタジエン (I) のイソプレンの第2炭素の CH_3 がH) やイソプレンのようなジエンの重合に応用し, 立体特異的に1,4重合させることを開発し, *cis* ポリブタジエンラバー (BR), *cis* ポリイソプレンラバー (IR) が合成されるようになった。なお, *Trans* 1,4ポリイソプレン (合成バラタ) もZiegler Type の触媒で元素の組合せを変えることにより合成されており, 昨今のゴルフボールの表皮はすべてこの合成バラタが使用されている。

ブタジエンは石油化学工業の増大と共に経済的な量産方法が比較的早く開発されたので, ブタジ

エンを原料にした合成ゴムの生産は順調に発展してきた。すなわち現在, 汎用合成ゴムとしてSBR (スチレンとブタジエンを共重合したゴム), BRがわが国でもすでに多量に生産されている。昨年度の生産量をみるとSBR約19万トン, BR6万トン, 計25万トンにも及ぶ。なお天然ゴムの消費量は約21万トンである。

—高 *Cis* IR—

cis IR はアルキルリチウム触媒による重合によっても得られるが, *cis* 構造の含量が少ない (低 *cis* IR としてShell社が企業化している)。

高 *cis* IR はZiegler触媒を使用し, $\text{Al}/\text{Ti}=1.2 \sim 1.0$ の組合せで, それに重合率重合度の向上を目的とした添加剤を触媒反応系に加え, 重合させることにより得られるが, この添加剤について沢山の文献や特許がみられる。

高 *cis* IR を天然ゴムと比較すると, *cis* 含量は約97%で天然ゴムとは化学的にもよく似た構造であり, したがって物性も極めて似ている。ただ分子量分布, 分子鎖の分岐度などでわずかな差異が認められるのみである。

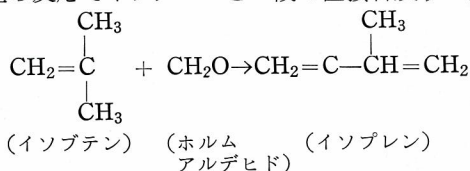
天然ゴムはあらゆるゴムの中で, 全ての点でバランスのとれた性能を持ち, 耐老化性, 耐油性以外の諸物性において第1級の性質を持つともいわれる。特に高い引裂抵抗性や低い蓄熱性等で, 重荷重のかかる, たとえばトラック用, 航空機用等のタイヤの製造には欠くべからざるものである。今後高 *cis* IR がこれらの用途に天然ゴム同様に使用されることになる。

ところで天然ゴムは東南アジアの限られた地域だけに生育するゴム樹から採取される (天然ゴムはゴム樹の中で酢酸を出発物質として酵素の作用で作られるが, その経過も明確にされている) ものであるだけに, IR の出現により, 各国がその企業化に関心を持つことは当然であろう。特に約10年前にGood year-Tire社が第3の汎用ゴムとしての高 *cis* IR を企業化したことにより関心が高まった。ところがわが国では, その原料であるイソプレンモノマーの経済的な量産方法がないために企業化に抵抗があり, この時間を過ごしてきた。しかし一昨年来の天然ゴムの価格高騰もあって, 世界各国でIR熱が急上昇し, 最近各社が相次いでその企業化を発表し始めている状況である。

— イソプレンモノマーの製造 —

現在工業的規模でイソプレンモノマーを生産している国は、米、オランダ、ソ連の3国のみである。その方法としては 1) 押出法、2) 脱水素法、3) プロピレン二量法、4) 改良 I.F.P 法と呼ばれる技術が使われている。しかし、これら方法は、たとえば、抽出法は量産化にネックがあり、重合グレードのモノマーを得るための精製工程も厄介である。脱水素法は原料C₅の価格のとり方に問題があるとともに副使用材料費が高くつく難点がある。プロピレン二量法はすでに問題外で、この増設等は今後ないとされている、などいずれも経済的にみても充分満足し得るものとなっていない。

こういう状況を背景に当所の高分子化学研究室ではイソブテンとホルムアルデヒドから気相触媒上の反応でイソプレンを一段で直接合成する研究



を進めてきた。この基礎研究は武田薬品工業(株)に技術開示され、同社研究陣の努力で改良工夫も一段と加えられ、現在パイロットプラントが運転され工業化への検討を進めている。完成すれば最も有利な製造方法になると確信のもてる Process である。



特許あれこれ

当研究所にとって特許実施料の収入は研究費などの貴重な財源であり、期待は大きいわけであるが、収入を沢山にあげてくれる数種の特許は特許権それ自体の問題や権利範囲の解釈をめぐって審判訴訟などの争いとなっているものが多い。

しかもこれらの争いの中で私が関係するようになった8年前から今だに続いているものが2種類もある。特許というものはこのように内外機関の間で同じような技術についてほぼ同じ時期に相競われるのが通例で、争いになれば相当長期にわたるものようである。

それはさておき特許法の改正が先般国会で決まった。改正点の中で大きな問題は早期公開という制度が取り入

— ゴム弾性 —

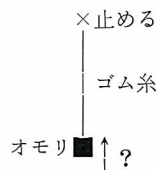
ゴム状物質の特徴はその弾性にある。可逆的によく伸びること、弾性率が非常に小さいことである。熱力学的には引張強さ f は、内部エネルギー H 、自由エネルギー F 、長さ L とすると、

$$f = (dF/dl)_T = (dH/dl)_T - T(dS/dl)_T$$

で表わされる。ゴムを引伸した場合、鎖状高分子のゴム分子が引伸された形になり、ミクロブラウン運動によって縮もうとする傾向を示す。これが弾性の原因である。

ところでゴムは引伸した際、容積の変化は殆んどない。すなわち上式で内部エネルギー H の変化はない。すると $f = (dF/dl)_T = -T(dS/dl)_T$ となりゴム弾性はエントロピー S の変化によるものであり、エントロピー弾性といわれる。

最後に上の説明をもとに下のクイズを考えて下さい。



室温でゴム糸にオモリをつけてぶら下げます。このゴム糸の伸びた状態でまわりから温度を上昇させたすると、ゴム糸はさらに伸びるのでしょうか、あるいは縮むのでしょうか？

(高分子化学研究室主任研究員 柳田正也)

れられることである。これは明年1月以降に出願されるものから、1年半を経過すれば機械的に全部が公開されるというもので年々増加する出願の滞貨を整理するための手段であるが、当研究所にとっても今後急増する特許文献への対策は大きな問題となろう。また外部との権利関係はますます複雑化が予想され関係者の頭をいためずにはおられない。

一方研究所の外国特許は長い雌伏の期間を脱して、一昨年には米国会社との契約を実現したが、他にも続いて話がきており今後の期待がもたれる。(理事前田陽吉)

本原稿を書いていた前田理事は5月31日付をもって退任されました。(編集事務局)