

シリカゲルへのビニルモノマーの放射線 グラフト重合の研究 (第1報)

各種無機物へのスチレンの放射線グラフト重合

深 野 一 幸
景 山 英 一*

Studies on the Radiation-Induced Polymerization of Vinyl Monomers Adsorbed on Silica Gel (Part 1)

Radiation-Induced Polymerization of Styrene Adsorbed
on Several Inorganic Substances

Kazuyuki FUKANO
Eiichi KAGEYAMA

The radiation-induced polymerization of styrene adsorbed on silica gel, white carbon, silicic acid anhydride, zeolite, and activated alumina has been investigated in order to elucidate the effect of inorganic supports on the polymerization process. The amount of unextractable polymers was found to vary depending on the specific surface area and chemical composition of these inorganic substances.

1. はじめに

無機物質に有機ポリマーをグラフトすることは、一般に難しい。グラフトする方法として放射線重合は有力な方法の一つと考えられる。そこで、まず、無機物への放射線グラフト重合の一般的特徴を知るために、比較的比表面積の大きな5種類の無機物を選び、これら無機物へのスチレンの放射線グラフト重合を検討した。

2. 実 験

[1] 試 料

この実験で使用した無機物は次のものである。

- (1) シリカゲル ($n\text{SiO}_2$)
Merck 社製。30~70 mesh. 480 m²/g.
- (2) ホワイトカーボン ($n\text{SiO}_2$)
日本シリカ社製。180 m²/g.
- (3) 無水ケイ酸 ($n\text{SiO}_2$)
ケイ酸 (和光純薬製) を空气中 450°C で、10 hr

以上焼成して得た。380 m²/g.

- (4) ゼオライト ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)
半井化学製。50~80 mesh. 110 m²/g.
- (5) 活性アルミナ (Al_2O_3)
和光純薬製。約 300 mesh. 150 m²/g.

これらの無機物は、450°C で10 hr 以上焼成した後使用した。スチレンモノマーは常法により精製した。特に厳しく脱水を行っていない。

[2] 実験手順

breakseal 付きH型ガラスアンプルの一方に、約3 gの無機物を入れ室温で真空脱気後熔封する。別の側に約5 gのモノマーを入れ、10⁻⁴ mmHg 以下で数回脱気した後熔封する。breakseal をこわし、室温に放置することによりモノマーを vapor で無機物に吸着させた。約20 hr の放置で吸着はほぼ平衡に達している。

照射は ⁶⁰Co からのγ線により室温で 10⁴ rad/hr の線量率で行なった。照射後、Soxhlet 装置を用いベンゼンで未反応モノマーおよびホモポリマーを十分に時間をか

* 日本原子力研究所

けて (約 100 hr) 抽出した。抽出後、50°C で約 5 hr 乾燥した。抽出不能ポリマーによる重量増加率 (グラフト率) は、抽出不能ポリマーを含む無機物を 450°C で 10 hr 以上焼いてポリスチレンを熱分解させた後、重量を測定して求めた。

シリカゲル、ホワイトカーボン、無水ケイ酸は、HF に容易に溶解する。そこで、これらの物質中に存在する抽出不能ポリマーは、10~20%のHF水溶液で無機物を溶解しポリマーのみを得た。HFによりポリマーが変化しないことは確認した。得られた抽出不能ポリマーおよび抽出ホモポリマーの分子量および分子量分布を測定した。

3. 結果と考察

各無機物に対するスチレンの吸着量は同じではない。

Fig. 1 に照射後の無機物の重量増加を照射線量に対して示す。この重量増加量はポリマーとモノマーの和であるが、その量は照射線量の増加と共にわずかに増加している。これは照射中にさらにモノマーが吸着され吸着量が増えたものである。

Fig. 2 に、各々の無機物-スチレン系の重合の mono-

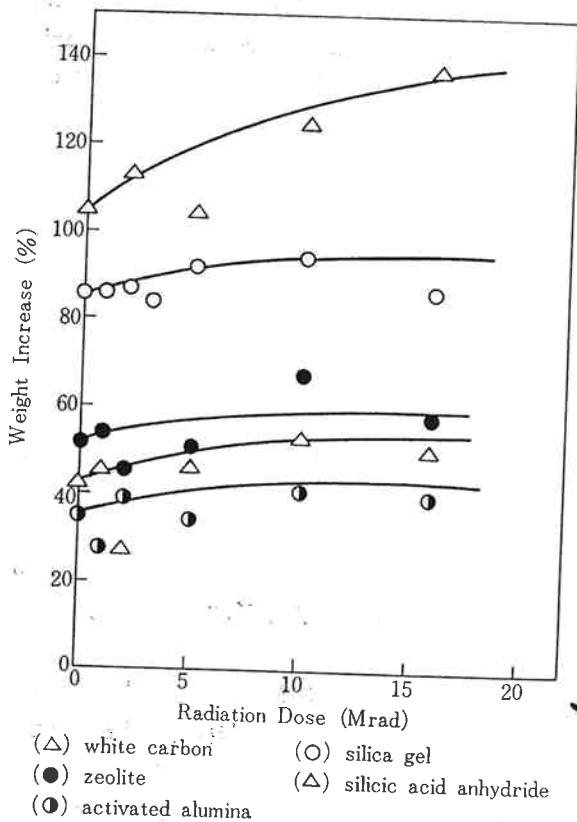


Fig. 1 The weight increase based on inorganic substances after irradiation with radiation dose.

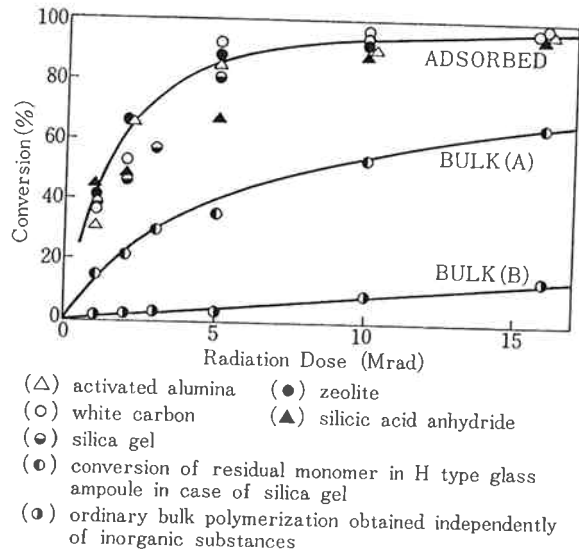


Fig. 2 The conversion of adsorbed state polymerization on each inorganic substances and that of bulk state polymerization.

mer conversion を示す。この図にはH型ガラスアンプルの残余モノマー (モノマー側アンプル中) の bulk 重合の conversion [図中 BULK (A)] および、無機物と無関係の単管による bulk 重合の conversion [図中 BULK (B)] も示してある。この図から、無機物への吸着状態の重合は無機物の種類にかかわらず bulk 重合に較べて非常に速いことがわかる。無機物存在下のビニルモノマーの重合が非存在下の重合に較べて速いことは、Uskov ら¹⁾、Shimizu ら²⁾ によって報告されており、ここで得られた結果はそれらの結果と一致している。一方、二種類の bulk 重合において重合速度にかなり差のあることが解った。即ち、H型ガラスアンプルの残余モノマーの bulk 重合の方が通常の bulk 重合より速くなっている。スチレンは極度に脱水すると放射線重合の速度が非常に速くなり、これはカチオン重合が起こるためであると Ueno ら³⁾ により報告されている。しかるに、BULK (A) の重合速度が BULK (B) のそれより速いのは無機物の脱水効果のためと推定された。この推定が正しいことは別の実験により確かめた。結局、スチレンの放射線 bulk 重合においては、無機物が直接接触していなくても真空下で存在すれば、その脱水作用により一部カチオン重合が起こることがわかった。

照射後、ベンゼンで十分に抽出した後に無機物中に抽出不能ポリマーが残る。Fig. 3 に抽出不能ポリマーによる無機物の重量増加率と照射線量の関係を示す。重量増加率は、各無機物の重量に対する抽出不能ポリマーの重量の割合で示す。いずれの無機物の場合も重量増加率

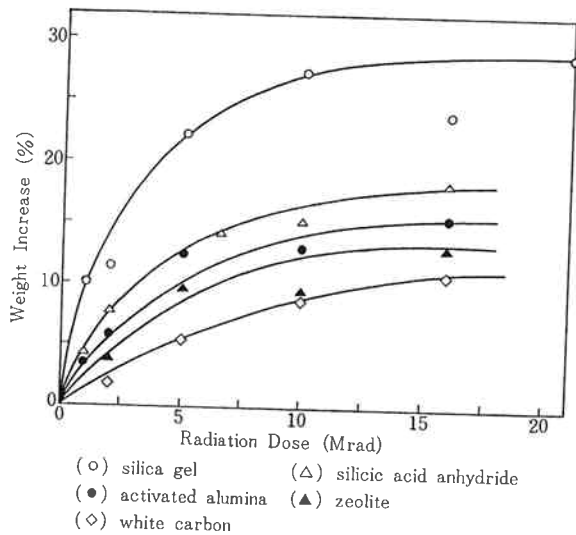


Fig. 3 The amount of unextractable polymer along with radiation dose.

は照射線量の増加と共に増加している。

各無機物の重量増加率は異なっているが、それぞれの curve がほぼ飽和している 16 Mrad での重量増加率とそれぞれの無機物の比表面積との関係を Fig. 4 に示す。シリカゲル、ホワイトカーボン、無水ケイ酸はいずれも $n\text{SiO}_2$ よりなる化学的には同一の化合物である。一方、ゼオライト、活性アルミナは成分元素として Al を多く含む化合物である。本実験で使用した無機物をそのよう

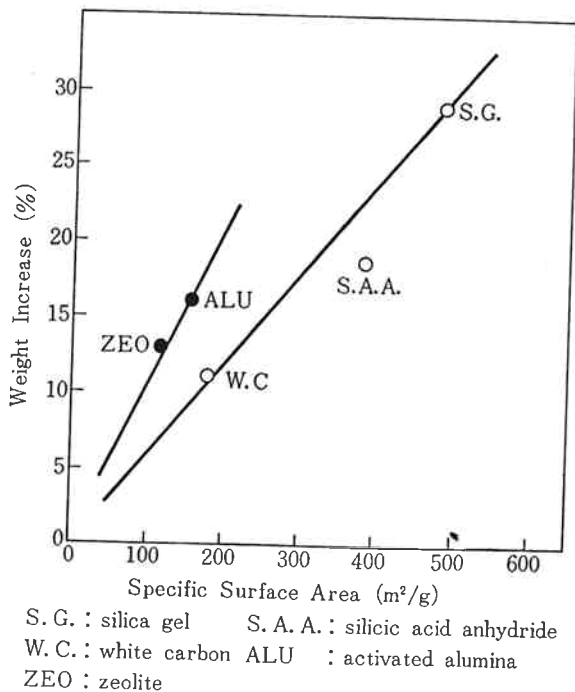


Fig. 4 The relation between the weight increase percent and the specific surface area.

に分類すると、それぞれのシリーズで重量増加率は比表面積に比例している。これは、同じ比表面積の場合 Al を多く含む無機物の方が、 SiO_2 のみからなる無機物よりグラフトされ易いことを示す。東出ら⁴⁾ は、thin flaky glass への放射線グラフト重合において、Al を含むガラスにのみ MMA などのビニルモノマーがグラフト重合したと報告しているが、ここで得られた結果は東出らの結果と傾向が一致している。

各々の系の抽出不能ポリマーおよび抽出ホモポリマーの分子量分布を GPC により測定した。その結果、大部分のポリマーが二峰性を示し、抽出不能ポリマーと抽出ホモポリマーで GPC スペクトルが異なることがわかった。二峰性の GPC スペクトルは、二種類の重合機構が存在することを示唆している。

抽出不能ポリマーが無機物に化学結合しているという直接証拠はないが、多くの状況証拠から大部分の抽出不能ポリマーは無機物にグラフト (化学結合) していると推定している。

4. 要 約

比表面積の比較的大きな 5 種類の無機物 (シリカゲル、ホワイトカーボン、無水ケイ酸、ゼオライト、活性アルミナ) へのスチレンの放射線グラフト重合を検討した。

各々の無機物—スチレン系の重合速度は、無機物の種類にかかわらず bulk 重合速度に較べて非常に速い。また、スチレンと直接接触しなくても真空下で無機物が存在すると、脱水効果でカチオン重合が起こり通常の bulk 重合に較べ重合速度が速くなることがわかった。

抽出不能ポリマーの量は無機物の種類により異なる。同じ化学組成の無機物であれば抽出不能ポリマー量は比表面積に比例する。また、同じ比表面積であれば SiO_2 のみからなる無機物よりも、成分元素として Al を多く含む無機物の方が抽出不能ポリマーの量が多い。

多くの状況証拠から抽出不能ポリマーは、大部分が無機物に化学結合されていると推定される。

文 献

- 1) Uskov, I. A., Tertykh, L. I., Solomko, V. P., and Polishuk, Yu. N.; *Vysokomol. Soed.* 8, 26 (1966).
- 2) A. Shimizu, K. Hayashi and S. Okamura; JAERI 5022, *Annual Report of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry*, (1969).
- 3) K. Ueno, K. Hayashi and S. Okamura; *J. Polym. Sci. B*, 3, 363 (1965).
- 4) H. Higashide and Y. Kanazawa; “高分子化学”, 25, 803 (1968).
Ibid.; “工業化学雑誌”, 73, 106 (1970).