

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2報)

前照射法によるシリカゲル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 II)

Preirradiation Polymerization of Styrene-Silica Gel System

Kazuyuki FUKANO
Eiichi KAGEYAMA

Preirradiation polymerization of styrene-silica gel system has been investigated in detail. Both graft polymer and homopolymer exhibited a bimodal molecular weight distribution on the gel-permeation chromatograms: a high molecular weight component formed by a radical process and a low molecular weight component formed by a cationic process.

1. はじめに

放射線グラフト重合の方法としては、同時照射法と前照射法の二つがある。前照射法では、前照射によりあらかじめ無機物に活性種を作っておき、次にモノマーと反応させるので、同時照射法よりは有効に無機物にグラフト重合できるのではないかと考えられた。そこで、無機物をシリカゲルにしぼり、シリカゲルへのスチレンの前照射放射線グラフト重合を検討した。

2. 実 験

[1] 試 料

シリカゲルおよびスチレンは前報で用いたものと同じものである。

[2] 実験手順

breakseal 付きH型ガラスアンプルに、シリカゲルを約 3g 入れ200°C で 10hr 以上脱気し熔封する。次に、これを液体チッソ中に入れ10⁶rad/hr で ⁶⁰Co の γ 線を照射する。照射後、シリカゲルを液体チッソ温度 (-196°C)

に保ったまま、別の側のアンプルにスチレンを入れ数回凍結脱気を行なった後、熔封する。スチレンの量はシリカゲルに対して 80wt.% とした。次に breakseal をこわし、モノマーをシリカゲル側に流しこみ、シリカゲルに接触させると同時に、液体チッソ中から取り出し、アンプルをよく振ってモノマーが均一にシリカゲルに吸着されるようにした後、ガラスアンプルを室温に放置して反応させた。反応後、ベンゼンを溶媒として Soxhlet 装置でホモポリマーを抽出した。乾燥後グラフト率を測定した。

3. 結果と考察

まず、前照射法における反応の進行状況を把握するために、反応時間(室温での放置時間)依存性を調べた。照射線量は 1 Mrad と一定にし、反応時間は 0.5 hr から 18 hr まで変えた。Fig. 1 に monomer conversion およびグラフト率の反応時間依存性を示す。monomer conversion およびグラフト率は共に 2 hr でほぼ飽和している。この結果から以後の実験の放置時間は

* 日本原子力研究所

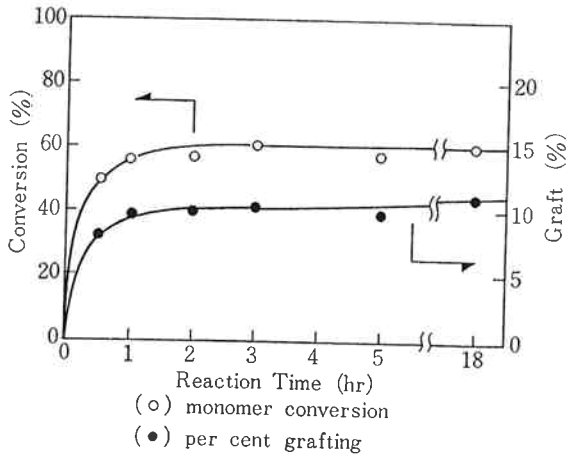


Fig. 1 Monomer conversion and per cent grafting versus reaction time. Radiation dose is 1 Mrad.

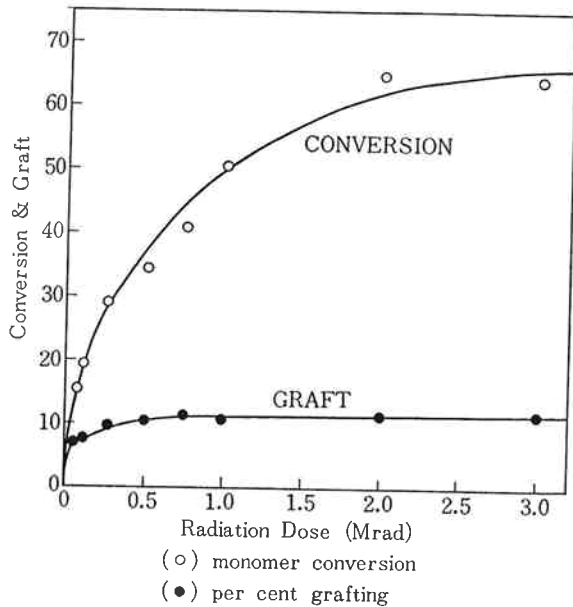


Fig. 2 Monomer conversion and per cent grafting versus radiation dose. Silica gel was preheated at 200°C.

5 hr とした。

次に、前照射法においてどの程度のグラフト率のものが得られるかを知るために照射線量依存性を調べた。

Fig. 2 に monomer conversion およびグラフト率の照射線量依存性を示す。照射線量は 0.05 Mrad から 3 Mrad まで変えた。monomer conversion は 2~3 Mrad でほぼ飽和に達しているが、最大値は65%程度で仕込みモノマーの約3分の2しか重合していない。一方、グラフト率は0.75 Mrad 以上でほぼ飽和しており、最大グラフト率は約10%である。シリカゲル-スチレン系の同時照射

法では30%程度のグラフト率のものが容易に得られており、この値と比較すると、前照射法では低いグラフト率のものしか得られないことがわかった。

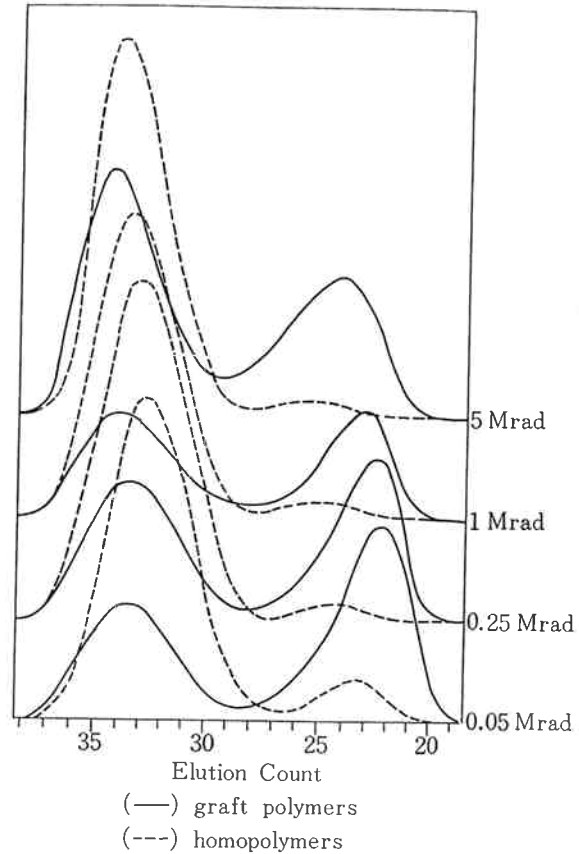


Fig. 3 GPC spectra with radiation dose. Silica gel was preheated at 200°C.

Fig. 3 に照射線量を変えた時のグラフトポリマーおよびホモポリマーの GPC チャートを示す。両ポリマー共に bimodal であるが、二つのピークの比および位置は照射線量と共に変化している。

次に、これらのピークがどのような重合機構で生成しているかを重合禁止剤の添加効果により調べた。まず、ラジカル重合禁止剤である p-ベンゾキノンの添加効果を調べた。p-ベンゾキノンの添加により monomer conversion およびグラフト率が減少することがわかったが、この減少部分はラジカル重合が禁止された部々と考えられる。Fig. 4 に p-ベンゾキノンを添加した時の両ポリマーの GPC チャートの変化を示す。この場合、照射線量は一定 (1 Mrad) で p-ベンゾキンオン濃度を変化させている。この図からわかるように、グラフトポリマーとホモポリマーの高分子量側ピークは p-ベンゾキノンの増加と共に減少しており、これらのピークがラジカル機構

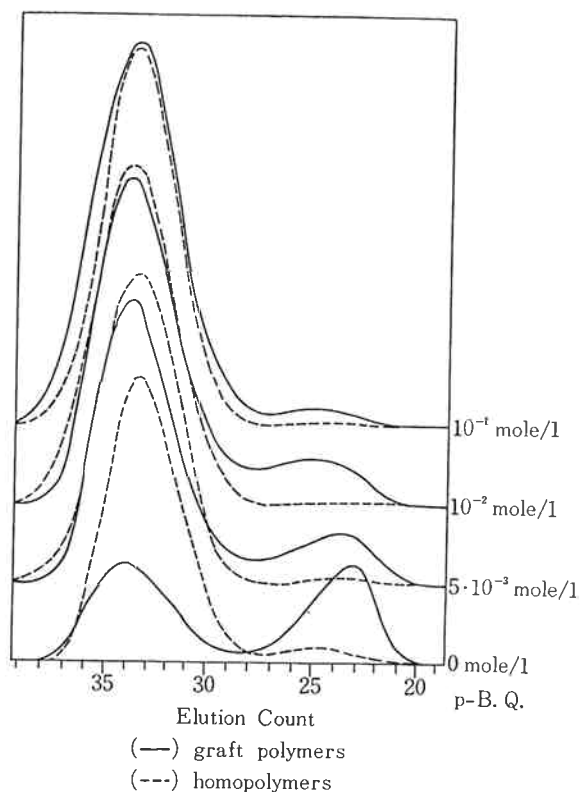


Fig. 4 GPC spectra with p-benzoquinone concentration.

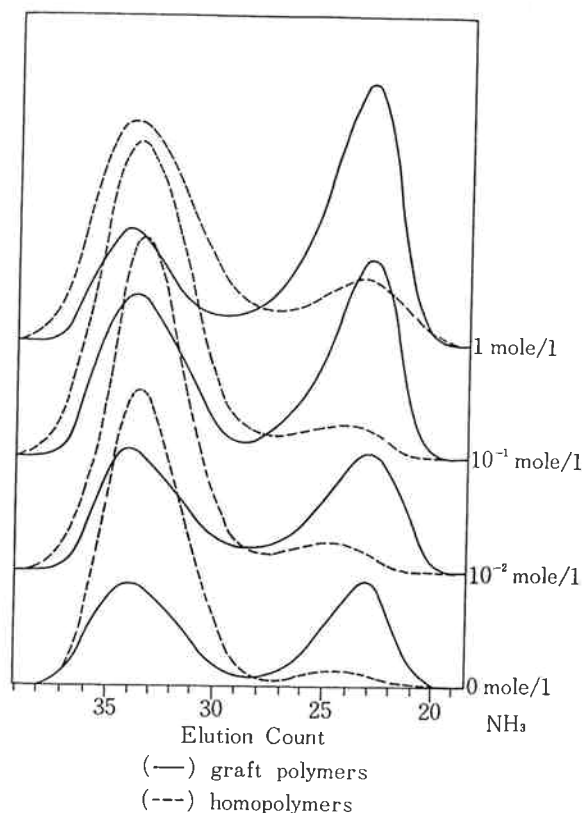


Fig. 5 GPC spectra with ammonia concentration.

で重合していることを示している。

次に、カチオン重合禁止剤であるアンモニアの添加効果を調べた。アンモニアの添加により monomer conversion およびグラフト率が減少することがわかったが、この減少部分はカチオン重合が禁止された部分と考えられる。Fig. 5 にアンモニアを添加した時の両ポリマーの GPC チャートの変化を示す。この場合、照射線量は一定 (1 Mrad) でアンモニア濃度を変化させている。この図からわかるように、グラフトポリマーとホモポリマーの低分子量側ピークはアンモニアの増加と共に減少しており、これらのピークがカチオン機構で重合していることを示している。

重合禁止剤の添加効果の結果は、グラフトポリマーとホモポリマーの高分子量ピークはラジカル機構で生成し、低分子量ピークはカチオン機構で生成することを示しているが、禁止剤は片方のピークにのみ影響し、残りのピークは禁止剤の影響を受けていないことから、ラジ

カル重合ピークとカチオン重合ピークはそれぞれ独立に生成しているといえる。このことは、重合の開始種は少なくともラジカル種とカチオン種の2種類が存在することを示唆している。

4. 要 約

前照射法によりシリカゲルにスチレンを放射線グラフト重合することを検討した。

反応時間依存性を調べた結果、反応はほぼ 2 hr で終了することがわかった。次に、照射線量依存性を検討した結果、グラフト率は 0.75 Mrad 以上で飽和し、量大グラフト率は約10%で予想に反して低いことがわかった。これはホモポリマーの生成が多いためである。

グラフトポリマーとホモポリマーの GPC チャートの二つのピークの重合機構を検討した。その結果、両ポリマーの高分子量ピークはラジカル機構で、低分子量ピークはカチオン機構で生成していることがわかった。