

同時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 (第3報)

深 野 一 幸
景 山 英 一*

Simultaneous Irradiation Polymerization of Styrene-Silica Gel System (Part III)

Kazuyuki FUKANO
Eiichi KAGEYAMA

The simultaneous irradiation polymerization of styrene-silica gel system was studied in detail. It was found that the simultaneous irradiation method formed more graft polymer than the preirradiation method did.

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。前照射法の場合を詳細に検討した結果、前照射法ではシリカゲルに対して最大 10 wt. % 程度しかグラフトできず好ましい方法ではないことがわかった。そこで、次に同時照射法の場合を詳細に検討した。まず、添加物効果から、同時照射法における重合の種類を調べ、さらにグラフト重合に及ぼす照射線量率及び、反応温度の影響を調べた。

2. 実 験

[1] 試 料

シリカゲル及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

実験手順は、第1報で述べた方法とほぼ同じである。異なっている点は、シリカゲルの前処理法とモノマーの吸着方法である。即ち、シリカゲルの前処理は、吸着水を完全に除くため真空中で 200°C で脱気した。また、

モノマーはシリカゲル重量の 80 wt. % を脱気密封後、ブレイクシールをこわして流しこみ、アンプルをよく振りシリカゲルに均一に吸着させた。吸着後は直ちに放射線照射した。照射後の手順は第1報と同じである。

3. 結果と考察

前報で示したように、前照射法の重合においては、ラジカル重合とカチオン重合が独立に同時に起っていた。同時照射法の場合も同じ種類の重合が起っていると推定されたが、これを確かめるために、重合禁止剤の添加効果を調べた。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検討した。その結果、p-ベンゾキノン添加によりグラフト率が顕著に減少することがわかった。同時照射法の場合もグラフトポリマーとホモポリマーの GPC チャートは共に二峰性を示すが、p-ベンゾキノン添加により両ポリマーの高分子量側ピークが減少する。Fig. 1 にグラフトポリマーの場合のみ示す。このことは同時照射法の場合も前照射法の場合と同じく高分子量側ピークはラジカル機構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

* 日本原子力研究所

効果を調べた。アンモニア添加により GPC チャートの低分子量ピークが減少することから、同時照射法の場合も低分子量ピークはカチオン機構で重合していることがわかった。

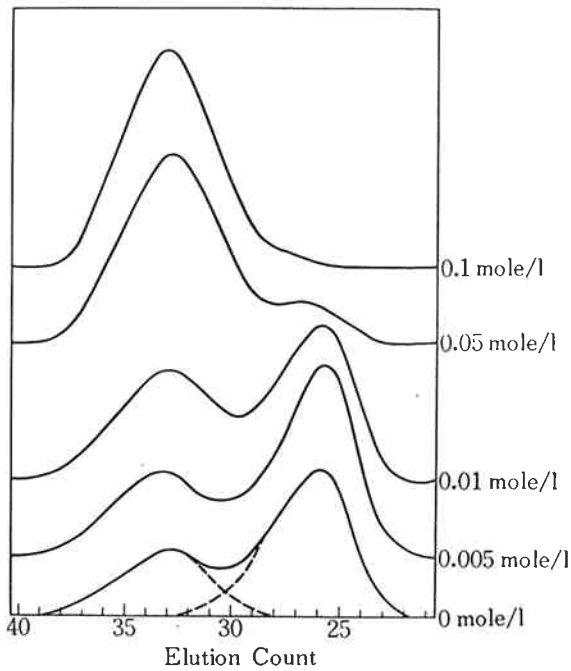


Fig. 1 GPC spectra of graft polymers with p-benzoquinone concentration

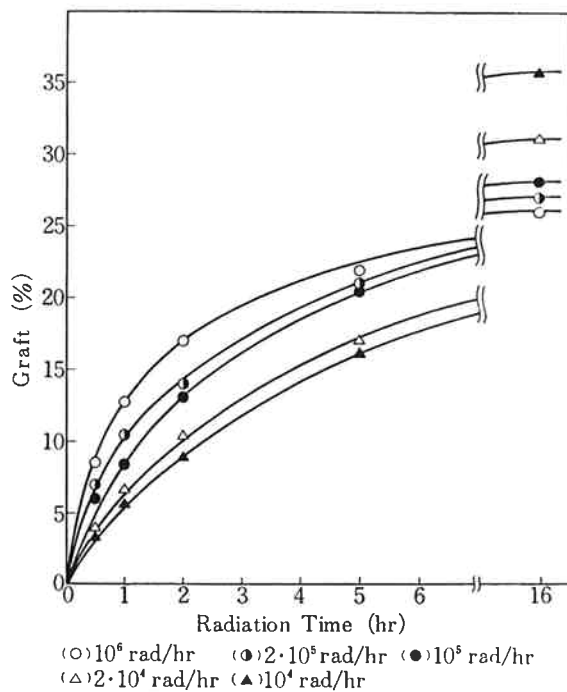


Fig. 2 Percent grafting versus radiation time at various dose rates

次に線量率依存性を検討した。照射は室温で行ない線量率を 10^4 rad/hr から 10^6 rad/hr まで変えた。種々の線量率で time-conversion curve を調べた結果、重合速度は線量率の増加と共に増加することがわかった。Fig. 2 に種々の線量率でのグラフト率を示す。グラフト率は 5 hr までは線量率が高い方が高くなっているが、16 hr では逆に線量率の低い方が高くなっている。これは conversion が異なるためで、同じ conversion で比較すると線量率が低い方がグラフト率は高くなっている。この傾向をもっと明白にみるためにグラフト効率を計算した。グラフト効率は、生成ポリマーに対するグラフトポリマーの割合で表わす。結果を Fig. 3 に示す。この図からわかるように線量率の低い方がグラフト効率は高い。即ち、ホモポリマーの生成を少なくするには線量率は低い方が好ましいことがわかる。一方、線量率を変え

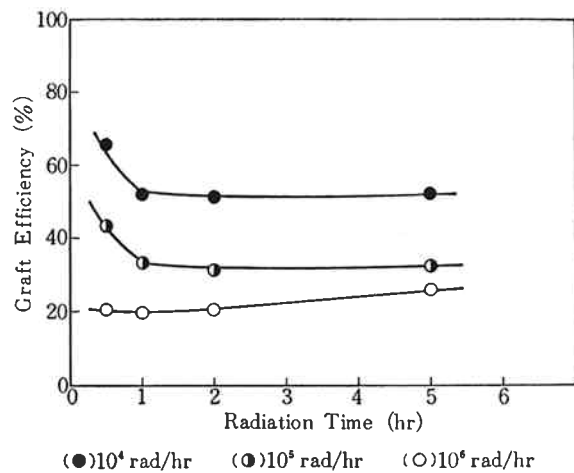


Fig. 3 Graft efficiency at various dose rates

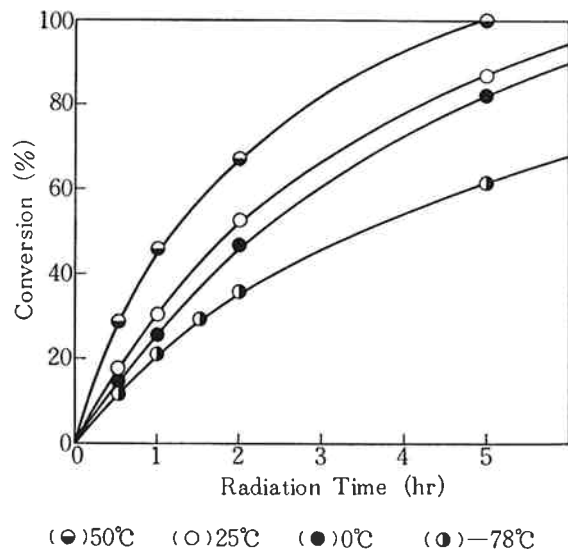


Fig. 4 Monomer conversion versus radiation time at various temperatures

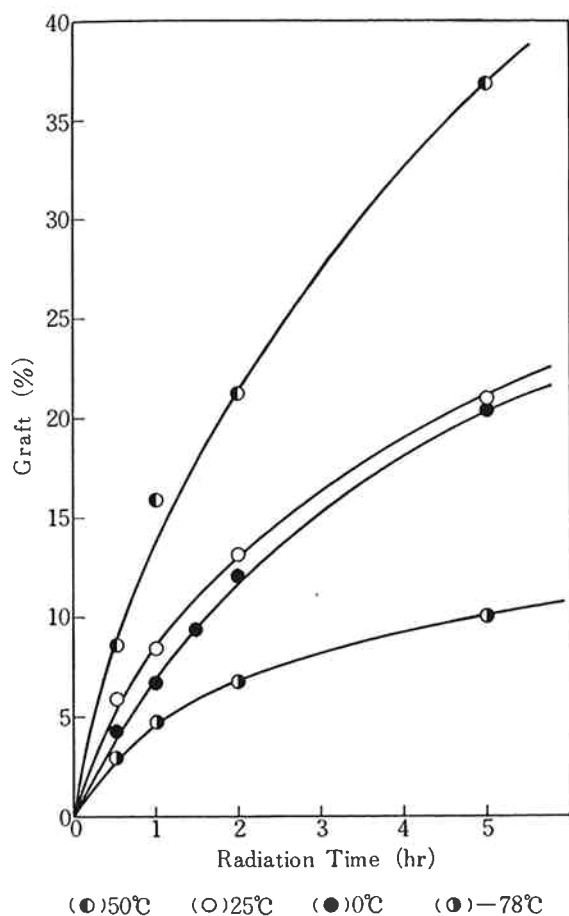


Fig. 5 Percent grafting versus radiation time at various temperatures

た場合の GPC チャートの変化は、線量率が低い程、ラジカル重合ピークの量が増えその位置が高分子量側へ shift することがわかった。

次に反応温度依存性を調べた。線量率は 10^5 rad/hr で一定とし、照射温度は 50°C 、 25°C 、 0°C 、 -78°C の 4 点で行なった。Fig. 4 に各温度での time-conversion curve を示す。重合速度は照射温度の低下と共に減少してい

る。しかし、 -78°C でも重合速度はかなり速い。Fig. 5 に各照射温度でのグラフト率を示す。グラフト率は照射温度の上昇と共に増加している。 50°C の場合、5 hr 以上照射すると 40% 以上のグラフト率のものが得られている。なお、同じ conversion で比較すると照射温度の高い方がグラフト率は高くなっている。一般のグラフト重合においては、温度の高い方がホモポリマーは生成しやすい。しかしながら、この系で逆の結果になっているのは、温度が高くなるにつれカチオン重合の生成割合が少なくなるためである。即ち、カチオン重合ポリマーのグラフト効率がラジカル重合ポリマーのグラフト効率よりかなり低いために、温度の高い方が全体のグラフト効率が高くなるという結果になっている。

以上の如く、シリカゲルスチレン系の同時照射法の場合には、線量率あるいは照射温度を変えることによりグラフト率が 40~50% 程度のもので任意に容易に得ることができることがわかった。

4. 要 約

同時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。重合禁止剤の添加効果から、グラフトポリマーとホモポリマーの GPC チャート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していることがわかった。

線量率依存性を調べた結果、線量率が低い方がホモポリマーの生成を少なくできグラフト効率が高くなることがわかった。

また、照射温度依存性を調べた結果、照射温度が高い方がホモポリマーの生成を少なくでき、グラフト効率が高くなることがわかった。

結局、同時照射法の場合には、線量率あるいは照射温度を変えることによりグラフト率が 40~50% 程度のもので任意に容易に得られることがわかった。