

## シリカゲル—スチレン系の反応機構の検討 (第4報)

深 野 一 幸  
景 山 英 一\*

Reaction Mechanism of Radiation-Induced Polymerization of  
Styrene—Silica Gel System. (Part IV)

Kazuyuki FUKANO  
Eiichi KAGEYAMA

In order to elucidate the grafting mechanism of the radiation-induced polymerization of styrene-silica gel system, some experiments have been carried out. Based on the results obtained, a possible reaction mechanism is proposed.

### 1. はじめに

これまで述べてきたように、シリカゲル—スチレン系の放射線重合では、グラフトポリマー及びホモポリマーの生成においてラジカル重合とカチオン重合が独立に、同時に起っていることがわかった。しかしながら、重合の開始点、グラフトサイト等反応の詳細はまだわかっていない。そこで、反応機構を考察するためのいくつかの実験を行ない、その結果をもとに反応機構を考察した。

### 2. グラフトサイトを考察するための実験

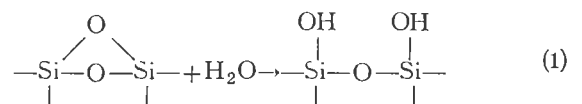
#### 〔1〕 アエロジル—スチレン系の放射線重合

アエロジルは乾式法で  $\text{SiCl}_4$  の還元により作られるシリカで、湿式法で作られるシリカゲルに較べ純度が非常に高い。シリカ中の不純物としては  $\text{Al}_2\text{O}_3$  として含まれる Al が最も多い。これまでに使用してきたシリカゲル中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は 0.03% であり、一方、アエロジル中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $0.003 \pm 0.002\%$  と 1 桁少ない。そこで、アエロジル—スチレン系の放射線重合を検討し、シリカゲル—スチレン系と比較することにより、シリカゲル—スチレン系における不純物の影響を調べた。その結果、両者は重合速度、グラフト率、GPC チャート等において非常に類似していることがわかり結局、シリカゲル—スチレン系の反応機構において不純物の影響を考慮しないでよいことがわかった。

#### 〔2〕 シリカゲル—スチレン系における水の影響

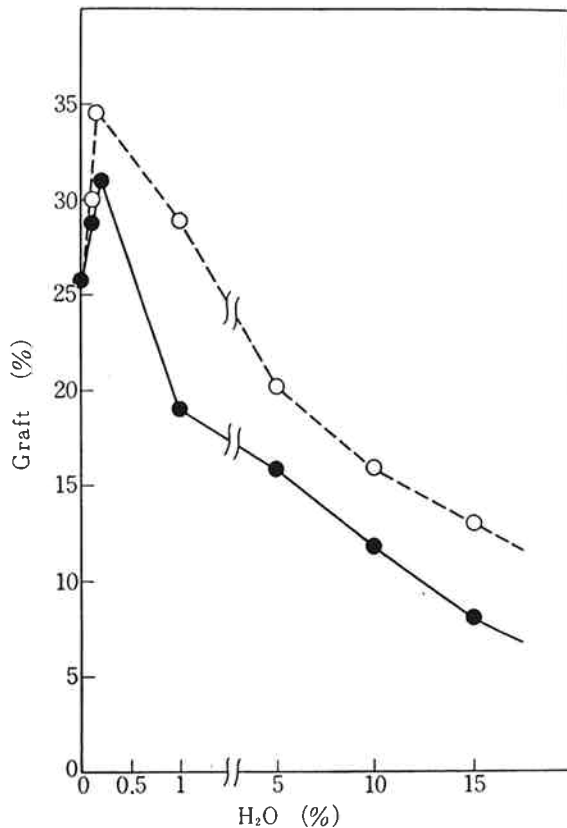
通常シリカゲルは 5~10 重量%の吸着水を含み、一方、水はカチオン重合の禁止剤である。そこで、シリカゲル—スチレン系において水を添加していくとグラフト重合反応にどのような影響があるかを調べた。水の添加は二つの方法 (1) 同時吸着法……水をスチレンに添加しこれらをシリカゲルに同時に吸着させた後照射する方法。(2) 前吸着法……水を吸着させた後、スチレンを吸着させてから照射する方法で行なった。

その結果、次のことがわかった。重合速度は両方法共に、水の添加量の増加と共に低下する。同じ水の添加量で比較すると同時吸着法の方が前吸着法より低い conversion を示す。これは、同時吸着法の方がカチオン重合禁止効果が大きいと思われる。グラフト率の変化は両方法で類似している。即ち、一般にグラフト率は水の添加量の増加と共に減少するが、16 Mrad の照射線量では、水を少量添加した方が無添加の場合よりグラフト率が上昇し添加量 0.2% で最大となることがわかった (Fig. 1)。これは、次の反応により吸着水がシラノールになり、シラノール基が増加するためと思われる。



これは逆に、シリカゲル側のグラフトサイトが大部分シラノール基であることを示唆している。

\* 日本原子力研究所



(○) simultaneous adsorption method  
(●) preadsorption method

Fig. 1 Percent grafting at 16 Mrad versus amount of H<sub>2</sub>O

### [3] シリカゲルの前処理温度の影響

シリカゲルは通常シラノール基と吸着水で覆われている。その表面と構造は熱処理により変化する。吸着水は120~130°Cで除かれる。さらに高い温度で熱すると徐々にシラノール基が除かれる。500°C程度までの加熱ではシラノール基が徐々に除かれるだけであるが、500°C以上に熱するとシリカゲルの構造が非晶型から結晶型へ徐々に変化し、比表面積が減少する。そこで、シリカゲルの前処理温度を変え、それが反応にどのように影響するかを調べた。シリカゲルの前処理は、200°C, 500°C, 800°Cで行ない、実験は同時照射法と前照射法の両方で行なった。その結果次のことがわかった。

同時照射法と前照射法の両方において、Gr (グラフトポリマーのラジカル重合ピーク) と Gi (グラフトポリマーのカチオン重合ピーク) の生成ポリマー鎖数は、シラノール基の減少と共に減少しており、これは Gr と Gi のグラフトサイトが共にシラノール基であることを示唆している。Hr (ホモポリマーのラジカル重合ピーク) の生成量もシラノール基の減少と共に減少しており、

これは Hr の生成機構においてシラノール基が関与することを示している。Hi (ホモポリマーのカチオン重合ピーク) の生成量は、シラノール基の数にあまり依存していない。これは Hi の生成はシラノール基とはあまり関係がないことを示唆していると思われる。

### 3. シリカゲルスチレン系の反応機構

シリカゲルの放射線照射により生成する活性種の種類と数は、ESR により多くの研究者により研究されている。イオン種としては大半が正孔であり、ラジカル種としては水素原子が大半である。結局、次の二つの反応で生成する活性種により大部分の重合反応が起っていると考えられる。

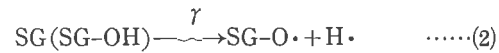


ここで SG はシリカゲルを、SG-OH はシラノール基を、SG $\oplus$  は正孔を表わす。

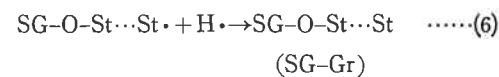
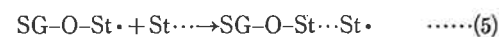
これまでに得られた結果を基に、前照射法の場合と同時照射法の場合のそれぞれの反応機構を組立てた。

#### [1] 前照射法の場合

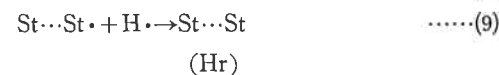
##### 1) シリカゲルの照射による活性種の生成



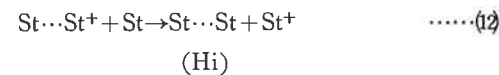
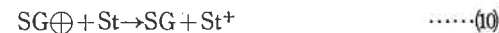
##### 2) Gr の生成



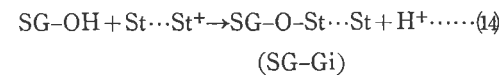
##### 3) Hr の生成



##### 4) Hi の生成

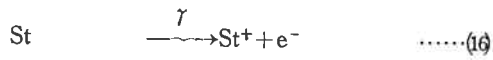
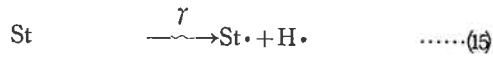
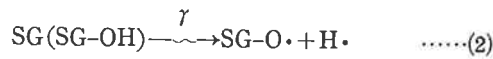


##### 5) Gi の生成

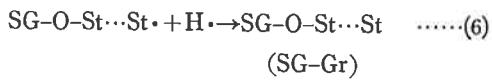
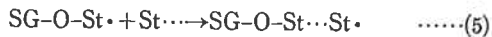


[2] 同時照射法の場合

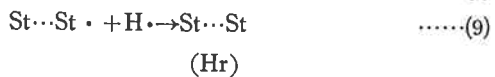
1) 照射による活性種の生成



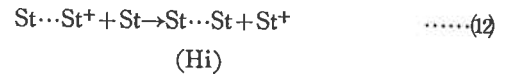
2) Gr の生成



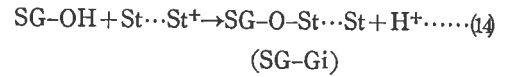
3) Hr の生成



4) Hi の生成



5) Gi の生成



4. 要 約

シリカゲル—スチレン系の反応機構を考察するためのいくつかの実験を行なった。

まず、アエロジル—スチレン系を検討し反応における不純物(特に Al)の影響を調べたが、影響は考慮しないでよいことがわかった。次に、水の添加効果を調べた結果、シラノール基が増えるとグラフト率が増加し、グラフトサイトはシラノール基と関係することがわかった。さらに、シリカゲルの前処理温度を変えシラノール基の影響を調べた結果、Gr, Gi, Hr の生成量がシラノール基に依存することがわかった。これまでに得られた結果を基に前照射法の場合と同時照射法の場合の反応機構を組立てた。