

各種ビニルモノマーのシリカゲルへの放射線 グラフト重合 (第5報)

深 野 一 幸
井 村 信 一
上 野 景 平*

Radiation-Induced Graft Polymerization of Several Vinyl Monomers onto Silica Gel. (Part V)

Kazuyuki FUKANO
Shinichi IMURA
Keihei UENO

The radiation-induced graft polymerization of vinyl monomers onto silica gel has been studied in order to grasp the general characteristics of the reaction; vinyl monomers used include methyl methacrylate, acrylonitrile, vinyl chloride, isobutene, and α -methylstyrene. The results show that the monomers polymerizing in a radical mechanism produce much graft polymer, while the monomers polymerizing in a cationic mechanism yield little grafting.

1. はじめに

シリカゲル-スチレン系で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。これは、放射線照射によりシリカゲルにラジカル種とイオン種の2種類の重合開始種が生成し、一方、スチレンはラジカル重合とカチオン重合の両方を行なうモノマーであるため、ラジカル重合とカチオン重合が同時に起ったものであるが、反応性の異なるモノマーでは重合挙動が異なることが予想される。そこで、スチレン以外の反応性の異なる数種類のモノマーを選びグラフト重合挙動を検討した。

検討したモノマーは、メチルメタアクリレート (MMA)、アクリロニトリル (AN)、塩化ビニル (VCl)、イソブテン (i-Bt)、 α -メチルスチレン (α -MS) の5種類である。

2. 実験

(1) 試料

シリカゲルはこれまでに使用したのと同じものを使用し、200°C で処理し脱気熔封した。

MMA, AN, α -MS は通常の精製法により精製して使用した。VCl, i-Bt は bulb to bulb により採取し使用した。モノマーの量はいずれの場合もスチレンの場合と同じくシリカゲルの80 wt. %とした。

(2) 実験手順

シリカゲル-スチレン系の場合と全く同じである。

ホモポリマーの抽出溶媒は、MMA の場合はアセトン、AN の場合はジメチルホルムアミドを、VCl の場合は THF を、 α -MS 及び i-Bt の場合はベンゼンを用いた。

シリカゲル-スチレン系の場合と同じく、グラフトシリカゲルを HF で処理し、グラフトポリマーを得た。

GPC の測定においては、AN の場合はジメチルホルムアミドを溶媒とし、それ以外の場合は THF を溶媒とした。

* 九州大学工学部

3. 結果及び考察

MMA と AN はラジカル重合性モノマーであるが、アニオン重合も起ることが報告されており、VCl はラジカル重合のみで反応するモノマーであり、*i*-Bt と α -MS はカチオン重合性のモノマーである。

照射は ^{60}Co の γ 線を使用して、室温 (25°C) 又は -78°C で、 10^5 rad/hr の線量率で行なった。

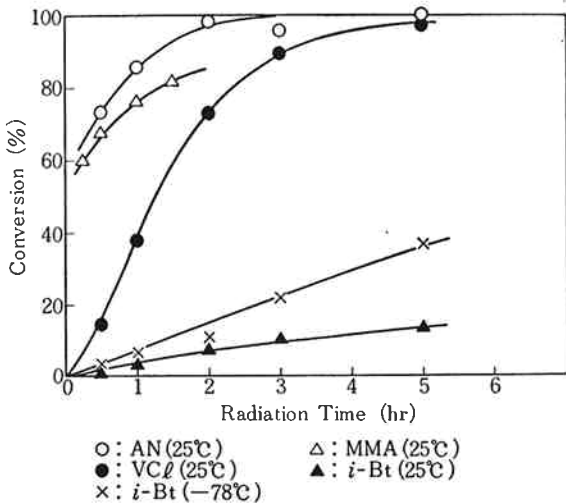


Fig. 1 Monomer conversion of various vinyl monomers-silica gel system at 10^5 rad/hr

Fig. 1 に各種モノマー—シリカゲル系の time-conversion curve を示す。AN 及び MMA は重合速度が非常に速く、次いで VCl, *i*-Bt の順である。*i*-Bt は 25°C と -78°C の両方で行なっているが、-78°C の方が重合速度が速くなっており、これは反応がイオン重合であることを示唆している。なお、*i*-Bt の場合、25°C で bulk 重合を行なったが重合しなかった。 α -MS の場合の結果を示していないが、これはこの場合の生成物がオリゴマーであるため conversion の測定ができなかったためである。なお、シリカゲルスチレン系の重合速度は VCl と *i*-Bt の中間になる。

Fig. 2 にそれぞれの系のグラフト率 (抽出不能ポリマー量) を表わす。AN, MMA, VCl は高いグラフト率が得られているが、*i*-Bt, α -MS の場合は、1%程度の非常に低いグラフト率しか得られていない。これらの結果は、AN, MMA, VCl の如くラジカル重合性のモノマーではホモポリマーの生成が少なくグラフト率が高くなり、*i*-Bt, α -MS の如くカチオン重合性のモノマーでは大部分がホモポリマーでグラフト率が低くなることを示している。ちなみに、ラジカル重合とカチオン重合が共

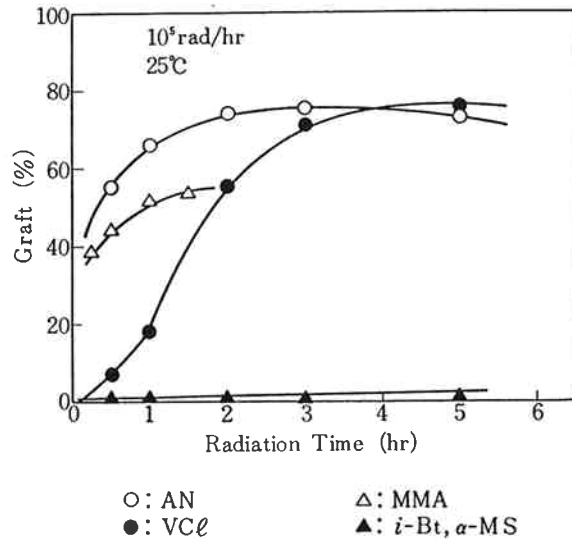


Fig. 2 Percent grafting of various vinyl monomers-silica gel system

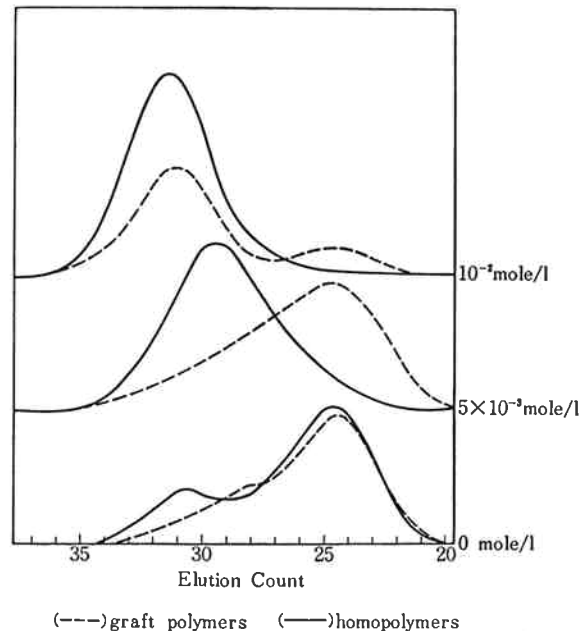


Fig. 3 GPC spectra with p-benzoquinone concentration at 0.5 Mrad

に起るスチレンではグラフト率は両者の中間になっている。

次にそれぞれの系の GPC チャートの特徴や反応の種類について述べる。

シリカゲル-MMA 系では、グラフトポリマー及びホモポリマーの GPC チャートは共に、高分子量側に main ピークと低分子量側に small ピークを有する。Fig. 3 に示す如く、p-ベンゾキノン添加すると高分子量ピークが減少することから main ピークはラジカル重

Table 1 Summary of the results.

System	Graft Efficiency	Polymerization Mechanism	Ground of Polymerization Mechanism
SG-MMA	high	radical (anionic)	addition of inhibitors, temperature dependence
SG-AN	high	radical (anionic)	addition of inhibitors
SG-VCl	high	radical	addition of inhibitors
SG-i·Bt	low	cationic	addition of inhibitors, temperature dependence
SG- α ·MS	low	cationic	addition of inhibitors, temperature dependence
SG-ST	middle	radical, cationic	addition of inhibitors, temperature dependence

合で生成しているといえる。また、低分子量ピークはアセトン添加で減少することからアニオン重合により生成しているのではないかと推測された。結局、シリカゲル-MMA系では大部分ラジカル重合が起っており、一部アニオン重合も起っているように思われる。

同様に、シリカゲル-AN系では、重合禁止剤の添加効果とGPCチャートからシリカゲル-MMA系と同じく大部分ラジカル重合が起っており、一部アニオン重合も起っていると推定された。また、シリカゲル-VCl系では、重合禁止剤の添加効果から、ラジカル重合のみが起っていると推定された。さらに、シリカゲル-i·Bt系、シリカゲル- α ·MS系では反応温度依存性、添加物効果からカチオン重合のみが起っていると推定された。

これまでの結果をまとめて Table 1 に示す。

結局、シリカゲル-ビニルモノマー系の放射線グラフト重合においては、シリカゲル側にラジカル種、カチオン種、アニオン種の3種類の重合開始種が生成し、その時存在するビニルモノマーの性質により重合の種類が決まっていると思われる。グラフト率からみると、ラジカル重合を行なうモノマーでは高いグラフト率のものが得

られるが、カチオン重合しかしないモノマー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。

4. 要 約

シリカゲル-ビニルモノマー系の放射線グラフト重合の一般的特徴を知るために、スチレン以外の MMA, AN, VCl, i·Bt, α ·MS の5種類のビニルモノマーのシリカゲルへの放射線グラフト重合を検討した。

その結果、シリカゲル-MMA系、シリカゲル-AN系では、高いグラフト率のものが得られ、反応は大部分ラジカル重合が起っているが、アニオン重合も一部起っていると推定された。シリカゲル-VCl系では、やはり高いグラフト率のものが得られ、反応はラジカル重合のみが起っていることがわかった。また、シリカゲル-i·Bt系、シリカゲル- α ·MS系ではカチオン重合のみが起っており、グラフト率は1%程度と非常に低いことがわかった。

結局、ラジカル重合性モノマーでは高いグラフト率のものが得られるが、カチオン重合性モノマー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。