〔28~29〕 高エネルギー放射線によるビニル重合反応

第7報 カチオン性乳化剤を用いた γ 線乳化重合

(1959年8月31日受理)

稲垣 寛*・八木 清*

佐伯三郎*・岡村誠三**

要 旨 カチオン性乳化剤を分散剤としてメタクリル酸メチル(MMA)、酢酸ビニル(VAc)およびスチレン(St)の γ 線乳化重合を行ない、モノマー濃度が50%でも安定な乳濁液が得られることを認めた。またMMAの γ 線乳化重合速度は線量率の約0.3乗に比例し、重合度は線量率に逆比例して減少した。温度を変えた重合速度より得られた全活性化エネルギーはVAcで、5.7kcal/mol、MMAで6.7kcal/mol、Stで6.2kcal/molであった。重合温度と重合度との関係は測定した温度範囲内ではVAc、MMA、Stのいずれも温度の上昇とともに重合度は増大した。

1. 緒 言

触媒乳化重合反応においては少量のカチオン性乳化剤のみを分散剤としてビニル化合物の安定な乳濁液を得ることは困難であるが、前報¹⁾の各種乳化剤を使用した γ 線乳化重合反応においてカチオン性乳化剤を用いたものはアニオン性乳化剤を用いたものに比べて重合速度はやや遅いが、安定な乳濁液が得られることが認められた。次にカチオン性の Stearyl Trimethyl Ammonium Chloride (STMAC) を乳化剤として MMA の乳化重合を行ない重合速度および重合度に及ぼす線量率の影響、モノマー濃度と重合速度との関係などについて調べた。また同じくカチオン性乳化剤を分散剤として VAc、MMA、St の乳化重合を 20, 40, 60°C の各温度で行ない、重合速度および重合度に及ぼす重合温度の影響について実験し、活性化エネルギーを求めた。現在までにカチオン性乳化剤を用いて γ 線乳化重合を行なった報告は見当たらないので得られた二、三の結果について報告する。

2. 実験装置および方法

照射装置および実験装置はいずれも前報¹⁾と同様のものを使用した。単量体は常法により精製し、乳化剤はいずれも不純分1%以下のものを使用した。単量体の充テンは 10^{-4} mmHg以下の減圧下で行ない、重合物は冷凍法により乳濁液を破壊し、沈殿させたのちガラスフィルターでろ別し、減圧乾燥により重合率を、粘度法により平均分子量を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 線量率の影響

線量率を 0.027×10^4 , 0.14×10^4 , 0.6×10^4 r/hr および 2.1×10^4 r の4段階に変えて $20 \pm 1^\circ\text{C}$ で、カチオ

* 京都大学化学研究所(大阪府高槻市古曾部)

** 京都大学工学部繊維化学教室(京都市左京区吉田本町)

第1図 MMAの γ 線乳化重合における線量率の影響 第2図 γ 線乳化重合における線量率と重合速度の関係

ン性乳化剤(STMAC)の0.1%水溶液を分散媒として、MMAと水との比を1:9にとって γ 線乳化重合を行なった結果は第1図のとおりで、線量率の増加とともに重合速度は大になる。第2図は重合速度と線量率とをプロットしたものでこの間に直線関係が認められる。これより重合速度 R_p は線量率の0.3乗に比例している。

これは St の触媒乳化重合において Kolthoff ら²⁾ が得た重合速度が触媒濃度の 0.4 乗に比例する値よりやや低い、重合初期の触媒濃度により生成粒子数が変化し、その結果重合速度が変わるとする Smith-Ewart の理論³⁾ を適用してさしつかえないであろう。線量率と得られた乳化重合物の粘度平均分子量との関係は第 3 図の

第 3 図 MMA の γ 線乳化重合における線量率と平均分子量

とおりで、線量 0 に外挿した分子量の対数と線量率の対数とから第 2 図とは逆の傾斜をした直線が得られ、その次数は -0.25 乗を示す。Kolthoff らは触媒乳化重合において分子量と触媒濃度の $-0.5 \sim -1.0$ 乗とが比例することを報告しており、また Dainton ら⁴⁾ はアクリルアミドの水溶液 γ 線重合の際に粘度平均重合度 $\bar{DP}$ と線量率 I との間に $\bar{DP} \propto I^{-0.21}$ なる関係があると述べている。触媒乳化重合における分子量と触媒濃度の関係よりも分子量の線量率依存性が小さいことは線量率の増大に伴って水から生成するラジカルの再結合が激しくなり、重合を開始するために有効に働くラジカル数が減少することの一つの原因と考えられる。

3.2 モノマー濃度の影響

カチオン性乳化剤 (STMAC) の 1% 水溶液中で MMA の濃度を 10, 20, 30, 50% と変化させて 2.1×10^4 r/hr の線量率下で重合を行なった。重合時間と重合率の関係をプロットすると第 4 図のごとくで、モノマー濃度の増加とともに単位時間あたりの重合率は低下する。

第 5 図のごとく重合時間と生成した重合物の量との関係をみると重合初期には重合物の生成量はモノマー濃度に無関係である。これはモノマー濃度は異なっても乳化剤濃度と線量率が同じであるため溶液中での乳化剤のミセルの数が変わらずその中で重合する初期の段階においては生成する重合物の量が等しくなるものと考えられる。また重合時間が 10 分以上になるとそれぞれの粒子に吸

第 4 図 MMA の γ 線乳化重合におけるモノマー濃度の影響

第 5 図 MMA の γ 線乳化重合におけるモノマー濃度と重合物生成量

着するモノマーによって重合が進行するため、その供給源である残存モノマーの濃度によって重合物の生成量に変化が生ずるものと想像される。このような方法で得られたポリマー濃度 50% の乳濁液は放置、ふりまぜなどに対しても安定である。

3.3 重合温度と重合速度

20, 40, 60°C において VAc, MMA および St の γ 線乳化重合を行なった。乳化剤濃度は 0.1% で VAc および MMA には STMAC を St には Cetyl Pyridinium Chloride (CPC) を使用し、モノマーと水との比は 1:9 とした。線量率 2.0×10^4 r/hr での重合時間と重合率との関係を第 6, 7 図および第 8 図に示した。MMA および St の一部については若干の誘導期が認められるが、その他はいずれも原点をとおり重合の進行とともに VAc は重合速度が加速され、MMA および St は減速される。

カチオン性乳化剤 (STMAC) 0.1%, モノマー濃度 10%

第6図 VAc の γ 線乳化重合における重合温度の影響

カチオン性乳化剤 (STMAC) 0.1%, モノマー濃度 10%

第7図 MMA の γ 線乳化重合における重合温度の影響

カチオン性乳化剤 (CPC) 0.1%, モノマー濃度 10%

第8図 St の γ 線乳化重合における重合温度の影響

カチオン性乳化剤 0.1%, モノマー濃度 10%, 2.0×10^4 r/hr

第9図 γ 線乳化重合における VAc, MMA, St の重合速度の温度依存性

これらの単量体の重合の活性化エネルギーを求めるために重合速度と $1/T$ の関係をプロットすれば第9図のとおりである。この傾斜よりそれぞれの全活性化エネルギーを算定すれば VAc で 5.7 kcal/mol, MMA で 6.7 kcal/mol および St で 6.2 kcal/mol を得た。これらを放射線塊状重合より得られた活性化エネルギーと比較すると, VAc でわれわれの 3.7 kcal/mol⁵⁾, MMA で Matheson らの 4.9 kcal/mol⁶⁾ および St で Ballantine らの 6.7 kcal/mol⁷⁾ が報告されており, 一般に乳化重合より得られた活性化エネルギーの方がやや高い値を示すが, とくに近い値である。また Ballantine ら⁸⁾ はアニオン性乳化剤を使用した St の γ 線乳化重合の活性化エネルギーを 3685 cal/mol と報告しているが, われわれの値よりやや小さい。この事実は乳化剤の違いによるものかあるいは乳化剤濃度やその他の理由に帰すべきかはさらに検討する必要がある。

3.4 重合温度と分子量

重合温度を変えて得られた各重合物の分子量および重合度を粘度法から求め, 重合率 0 に外挿して得られた値と重合温度との関係を図示すれば第10図のとおりである。実線は本実験値で, 点線は MMA および VAc を 3×10^4 r/hr の線量率下で 30, 50 および 70°C で γ 線塊状重合を行なった際の重合温度と重合度の関係である。この結果が示すとおり, 塊状重合においては MMA は重合温度の上昇とともに重合度は増大し, また St についても D.S. Ballantine らが同様の傾向を報告している⁷⁾。塊状重合における VAc は 30°C 以上では重合温度の上昇とともに重合度は低下しており, この理由としてわれわれは PVAc の重合度は連鎖移動反応が支配的に働くためであると推察した⁵⁾。 γ 線乳化重合においては MMA および St は重合温度の上昇とともに重合度は急激に

第10図 γ 線重合における重合温度と分子量、重合度との関係

上昇し、また VAc も塊状重合とは逆に重合温度とともにやや重合度の上昇が認められる。乳化重合の温度による重合度の増加割合が塊状重合より大である理由として現在のところラジカル重合における重合度は次の式で表わされるが

$$P = \frac{\text{生長反応の速さ}}{\text{停止反応の速さ} + \text{連鎖移動反応の速さ}}$$

乳化重合ではラジカルの発生する相と重合する相とが異なるので上の項が増大し、下の項のうち第1項または第2項のいずれかまたはいずれもが塊状重合に比べて減少するためと考えられる。これらと温度の上昇によって発生するラジカル数は影響を受けず、したがって停止反

応の速さが増加しないことと温度の上昇とともに重合度が増大する放射線重合の特色とが重なり合って第10図のごとき結果を示したものと考えられる。

4. 総 括

カチオン性乳化剤 STMAC を主な乳化剤として MMA の γ 線乳化重合を行ない、線量率の影響については重合速度は線量率の約 0.3 乗に、重合度は同じく -0.25 乗に比例することが認められた。またモノマー濃度を変えて乳化剤濃度および線量率を一定にした場合には初期の重合物生成量はほとんど同一であった。また重合速度および重合度は温度の上昇とともに増大した。重合速度より得られた全活性化エネルギーは VAc で 5.7 kcal/mol, MMA で 6.7 kcal/mol, St で 6.2 kcal/mol であった。

付 記： この報告は 1959 年 6 月 第 2 回放射線化学討論会(京都)で発表した。分子量の測定に協力された近藤定子嬢に感謝する。

文 献

- 1) 稲垣, 八木, 佐伯, 岡村: 高化, 17, 37 (1960)
- 2) F.A. Bovey, I.M. Kolthoff et al: "Emulsion Polymerization" 196 (1955)
- 3) W.V. Smith and R.H. Ewart: *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948)
- 4) E. Collinson, F.S. Dainton and G.S. McNaughton: *Trans. Faraday Soc.*, 53, 476 (1957)
- 5) 岡村, 稲垣, 片桐: 工化, 60, 850 (1957)
- 6) マガー教授来日講演会要旨集 21 (1959)
- 7) D.S. Ballantine, P. Colombo, A. Glines and B. Manowitz: *Chem. Eng. Prog.*, 50, 267 (1954)
- 8) D.S. Ballantine, et al: *Report of Brookhaven National Laboratory* 1 (March 1954)

Polymerization of Vinyl Compounds by High Energy Radiation

VII. γ -ray Emulsion Polymerization with Cationic Emulsifiers

By Hiroshi Inagaki, Kiyoshi Yagi, Saburo Saeki and Seizo Okamura

γ -ray emulsion polymerization of methyl methacrylate (MMA), vinyl acetate (VAc) and styrene (St) has been carried out with cationic emulsifiers. Stable emulsions with monomer concentrations upto 50 wt% were obtained. The rate of polymerization of MMA was proportional to 0.3 power of the dose rate. The overall activation energies calculated by experiments at different temperatures were 5.7 kcal/mol for VAc, 6.7 kcal/mol for MMA and 6.2 kcal/mol for St. It was observed with all the monomers used, that the degree of polymerization increases with temperature.