無水亜硫酸とアリルアルコールの放射線固相重合反応におけるイオン種の影響^{*1}

(昭和 41 年 4 月 30 日 受理)

伊藤 政幸・九里 善一郎^{*2}

アリルアルコール (All-OH) と無水亜硫酸 (SO_2) の等モル混合物を -196°C で γ 線照射し, ESR により生成中間体を測定した。

測定された中間体は, 光照射により消失する部分としない部分があり, 前者はイオン種, 後者はラジカルと考えられる。

この系を -196°C で γ 線照射後昇温すると最終生成物としてポリスルホンが得られるが, γ 線照射後同温度で光を照射すると収率は低下する。

γ 線照射しつつ光照射した場合の ESR スペクトルおよびポリスルホン収率は, γ 線照射後光照射した場合と同じである。

これらの結果より, この系の固相重合は, ラジカルおよびイオン種の両者に起因される。

1 緒 言

最近凝縮系放射線化学において, 捕捉電子の挙動に強い関心がよせられている。

捕捉電子を測定するには, 放射線照射により生じた捕捉電子を光によって捕捉中心より放出させ, その正イオンとの中和を計る。この際, 光照射の前後の ESR スペクトルを比較することにより行なうことができる。

一方固相重合においては, 生成捕捉されたラジカルおよびイオンと最終生成物であるポリマーとの関連に興味を持たれる。

著者らはさきに SO_2 と All-OH の等モル混合系を -196°C で γ 線照射後光照射することにより ESR スペクトルに減少する部分があることおよび生成ポリスルホンが減少することを報告した¹⁾。

本報においては ESR によって観察される初期過程と最終生成物であるポリスルホンの収率との相関関係および因果関係について検討する。

なお生成ポリスルホンは All-OH と SO_2 の交互共重合物である¹⁾。

2 実 験

2.1 試 薬

All-OH および SO_2 は前報に準じて精製して使用した。

2.2 実験方法

重合反応はガラス製アンプルに All-OH 2×10^{-2} mol を入れ, 凍結, 脱空気を 3 回行ない, SO_2 をガス留より 2×10^{-2} mol 導入し, アンプルを溶封する。

これを -196°C で ^{60}Co γ 線を照射し, 照射後未反応物を減圧吸引により除き, 生成ポリスルホンを秤量する。

ESR の測定は高純度石英製 ESR 用試料管に重合試料の場合と同様にモノマー混合物を封入し γ 線照射する。

照射後, 日本電子光学製 Model JES-3 BX 型で X band を用い測定した。まず光をシャ断した状態で測定を行ない, その後タングステンランプの光で照射して, ふたたび ESR の測定を行な

った。

3 結 果

モノマー混合物は -196°C において透明ガラス状であり, γ 線照射により青紫ないしは青色に着色する。この色は有機ガラス系の捕捉電子のものにくらべるとかなり濃く, 光照射すると ESR スペクトルの消失部分がある¹⁾にもかかわらずこの色に変化がないので, 捕捉ラジカルによるものと考えられる。

また後述のように捕捉イオンによると考えられる ESR スペクトルは, 10^6 rad 程度の照射により飽和するが, 着色はそれ以上の照射によっても濃度が増加しているため, 青紫の着色はラジカルに起因されよう。

3.1 γ 線照射後の光照射の影響

-196°C において線量率 5.7×10^5 rad/hr で 1 時間照射し, 同温度で 300 W 白色ランプから約 20 cm の距離で光を照射する。

図 1 にみられるように光を照射することにより収率はほぼ半減する。

そこで γ 線照射時間を変え, 光照射しない場合と 1 時間光照射した結果を図 2 に示す。

図 2 において, 図上引き算することにより光照射により減少した収率を求めると図 3 の結果が得られる。

3.2 ESR による捕捉ラジカルおよびイオンの観察

この系を γ 線照射し, ESR スペクトルを観察すると, 光照射

図 1 光照射時間と収率

γ 線照射線量 5.7×10^5 rad

^{*1} 本報を「無水亜硫酸中における放射線重合(第 7 報)」とする。

^{*2} Masayuki ITO, Zen-ichiro KURI 名古屋大学工学部合成化学教室：名古屋市千種区不老町。

1) 伊藤, 九里, 工化, 69, 531 (1966)。

図2 γ 線照射時間と重合率 γ 線照度 5.7×10^5 rad/hr

○: 光照射しない場合, ●: 1時間光照射した場合

図3 光照射による重合率の減少

線量率 5.7×10^5 rad/hr

によって消失する部分としない部分があり, 前者はイオン, 後者はラジカルと考えられ, これらの ESR スペクトルは前に報告した¹⁾。

γ 線照射時間とこれらイオンおよびラジカル濃度の関係をESRで測定し図4の結果を得た。

図4 γ 線照射時間とラジカルおよびイオン濃度線量率 5.7×10^5 rad/hr

●: イオン, ○: ラジカル

イオン濃度は 10^6 rad 程度で飽和するが, ラジカル濃度はそれ以上の線量でも直線的に増加する。

照射線量 d における捕獲ラジカル濃度を RC_d , ポリスルホン収率の光によって消失しない部分すなわちラジカルによって開始されると考えられる部分を RY_d とし, 同じく照射時間 d におけるポリスルホン生成効率を RE_d とする。

ここで $RE_d = RY_d / RC_d$ である。

図5に生成効率 RE_d と照射時間すなわち照射線量の関係を示す。効率は照射量の増加とともに低下する。

図5 生成ラジカル量に対するポリスルホン生成効率

線量率 5.7×10^5 rad/hr

捕獲イオンとそれに起因されるポリスルホン収率についても同様のことを考えてみる。すなわち図4において線量 d における捕獲イオン濃度を IC_d とし, 生成効率はラジカルの場合と同じ値 RE_d を用いるとイオン部分に起因するべき予想収率 IY_d はつぎのようになる。 $IY_d = IC_d \cdot RE_d$

そこで予想収率 IY_d と照射時間の関係を図6に示す。

なお図6には図3の光照射により減少した重合率を対照のために収率として示した。

図3の実験値は20分付近で最大値を示すのに対し, 収率予想曲線は20分付近で変曲点がみられるがそれ以後も収率が増加している。このように両曲線が一致しない原因としてはつぎのように考えられる。

ガラス状モノマー混合物は初め無色透明であるが, 照射時間の増加にしたがい青色の着色が増し, またヒビ割れもみられるようになり光の透過がさまたげられ, そのためイオン部分と考えられる光で消えるべき部分は完全にはなくなる, そのため, みか

図6 捕獲イオンによる予想収率と γ 線照射時間の関係

け上はイオンに起因されると考えている収率は低下する。

3.3 γ 線同時照射に対する光照射の影響

-196°C において 300 W 白色ランプを約 20 cm の距離から照射しつつ γ 線照射を行なった場合と γ 線照射後光照射を行なった場合、および光をまったく当てない場合について収率を比較すると表 1 のようになる。なお実験の再現性をみるため一部は同一条件で二試料実験を行なった。

また γ 線照射は 4.3×10^4 rad/hr で 2.3 時間行なった。

表 1

条 件	収 率 (%)
光を当てつつ γ 線照射	2.0
"	1.9
γ 線照射のみ	3.1
"	2.8
γ 線照射後光を当てる	1.8

表 1 にみられるように γ 線と同時に光を照射しても、後で光を照射しても同じ結果である。

また ESR スペクトルにおいても同様の結果が得られた。

以上の結果より、生成ポリスルホンの一部は捕捉イオンに起因されると考えられる。

4 考 察

捕捉イオンよりのポリスルホン生成がイオン機構か、ラジカル機構かを調べるためにイオン重合禁止剤としてアセトンを添加した結果を表 2 に示す。

照射は 4.3×10^4 rad/hr で 2.3 時間行ない光はまったく当てない。

アセトン添加量 (%)	収 率 (%)
3	2.8
5	3.0

表 1 の無添加の場合と同様の収率を示し、アセトン添加の影響はみられない。また SO_2 とモノマーとの重合反応はラジカル機構であることは一般に知られており、本実験の場合もポリスルホンの生成が捕捉イオンに起因されるにせよ、重合連鎖はラジカルによると考えるのが適当であろう。

すなわち捕捉イオンは不対電子を有するので、ラジカル重合を開始する可能性がある。

また捕捉イオンが何らかの反応を起こし、ラジカルが生成しそれが重合を開始するとも考えられる。

前者の考えによれば初期の機構はつぎのように考えられる。

-196°C で γ 線照射により、イオンおよびラジカルが生成捕捉される。

このまま昇温すれば、ラジカル $R \cdot$ およびイオン X^+ もしく

は $X + e \rightarrow X^-$ により生じた X^- によりラジカル重合が開始される。

ところが -196°C でさらに光を照射すると、つぎの反応でイオンが失われる。

したがって捕捉イオンの分だけ重合率は低下する。

この機構の難点は (3) 式において生成した励起分子 X^* より次式によりラジカルが生成する可能性があることである。

ところで (5) の反応が起こるとすれば、光を照射することによりラジカル量が増大するはずであるが、ESR スペクトルでは光を照射するとイオンと考えられる部分が消失するが、新たに生成、もしくは増大する部分はみられない。

したがって前の機構が正しいものとすれば、この系においては、ESR スペクトルの結果によれば、常識的予想に反し、(5) が起こらず、(4) が起こっていると考えられる。

一方、後者の考え、すなわち捕捉イオンが反応によりラジカルを生成するとすれば、その機構としては、つぎのように考えられる。

-196°C におけるイオンの生成

イオン-分子反応

したがってイオンは All-OH_2^+ の形で捕捉される。

ここに光を照射すると

(8) で生成した H が (7) で生成した $R \cdot$ と反応する。

この機構に従えば、光照射によりイオンのみならず $R \cdot$ も減少するはずである。

しかし前報¹⁾の ESR スペクトルの結果はこれを積極的には支持していない。

したがって実験結果を説明するには前の機構の方が適当と考えられる。

5 結 論

All-OH と SO_2 の放射線固相重合におけるポリスルホンの生成は、捕捉ラジカルおよび捕捉イオンの両者に起因される。

しかし、連鎖重合はラジカルによると考えられ、捕捉イオンがラジカル重合を開始する機構として二つの機構が考えられるが、確定するには至らなかった。

ESR の測定に協力された後藤博俊氏に感謝する。