γ線照射によるヘキサメチルシクロトリシロキサン⁴の固相重合

山 北 尋 已, D.S. バランタイン*

名古屋市工業技術試験所, 名古屋市北区平手町 1

*米国原子力委員会, 米国コロンビヤ特別区ワシントン

1968年12月27日 受理

空气中γ線照射によるヘキサメチルシクロトリシロキサンの固相重合を行ない、 $-78^{\circ}\sim 55^{\circ}\text{C}$ の温度範囲での重合速度の測定および顕微鏡による観察によって重合機構を検討した。その結果、重合率は長時間の照射によりある飽和値に達すること、 55°C において重合の初速度は線量率のほぼ1乗に比例すること、また比較的高い温度においては重合速度は反応容器の大きさによって影響されることなどが明らかになった。これらの実験結果を考慮して重合速度式を導いた。

また一方、位相差顕微鏡による観察の結果、この重合反応は微細なポリマー粒子の生成を伴い、不均一相で進行することを認めた。

1. 緒 言

有機環状化合物の放射線による固相重合は、従来の均一系液相重合には見られない種々の特異性を含むため、近年とくに注目を浴び、放射線化学の研究において重要な位置を占めるに至った。そのなかでヘキサメチルシクロトリシロキサン（下図、以下 HMCTS と略記、mp 64°C ）は Lawton¹⁾により電子線照射で固相において開環重合することが最初に報告されているが、そののちは、きわめてわずかの報告があるにすぎない^{2), 3)}。また、これらの報告の実験データは再現性に乏しいものが多く、反応機構についても不明の点が多い。一方、このモノマー結晶はトリオキサンと同様に“disordered crystal”であるといわれており⁴⁾、そのために昇華性が大きい。このことが固相重合におよぼす効果も注目すべきであると思われる。

本研究は HMCTS のγ線照射による固相重合において、重合速度におよぼす諸条件を検討するとともに、顕微鏡の観察を行なうことにより、この重合機構を解明することを目的とするものである。

2. 実験方法

HMCTS モノマーは G.E. の製品を昇華して用いた。この精製モノマーの純度はガスクロマトグラフィにより確認した。

重合速度測定用の試料では、モノマーをガラス容器に入れ、所定の温度において空气中で ^{60}Co のγ線を

照射して重合した。照射線量率は $1.3\times 10^5\sim 0.98\times 10^4$ rad/hr で、温度は $55^{\circ}\sim -78^{\circ}\text{C}$ の範囲であった。このようにして照射した試料は真空系に接続し、残存モノマーを昇華により取り除いたのち、秤量により生成ポリマーを定量した。

また別に、ガラス板（6 cm×1.6 cm）の上に少量のモノマーをのせ、カバーガラスでおおい、四隅を接着剤で封じたのち、融解、冷却したものを顕微鏡用試料として用いた。このようにして作った HMCTS 試料は通常、結晶のc軸がガラスの面に垂直に向いたものであるが、時には偶然の結果としてc軸のガラス面に平行なものが部分的にできることがある。これらの試料を $55^{\circ}\sim$ 室温で種々の時間照射したのち、偏光および位相差顕微鏡で観察し、重合の過程を追跡した。

3. 実験結果

HMCTS の 55°C のγ線重合において、反応容器の大きさを変えた場合の結果を Fig. 1 に示した。ここに用いた3種の容器はほぼ円筒形のガラスビンで、相互に相似形であり、それぞれアルミニウムハクを内張りした栓によって密封できるようになったものである。この図に見られるように重合の初速度は、この実験の範囲では容器の容積が増加するとともに低下した。この結果より、以下の数種の実験においては、実験条件を一定にするため上記3種の容器のうち2.24 ml のものを用いた。またモノマーは、前処理をした場合を除いて、昇華により精製したもの（羽毛状）をそのまま用いたのであるが、このモノマー結晶の0.4~0.5 g は2.24 ml の容器をほぼ満たすだけのかさをもっている。

Fig. 1 Effect of the size of reaction vessel on the polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane at 55°C. Monomer: 0.40 g.

Fig. 2 Effect of pre-treatment on the polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane at 55°C. Monomer: 0.35~0.5 g, reaction vessel: vol. 2.24 mL.

つぎに、モノマーを照射の直前に融解し、急冷または徐冷の前処理を行なったときの重合の結果を Fig. 2 に示した。急冷によって生成した微結晶の試料のほうが徐冷によって生成した大結晶の試料より重合の初速度が低いことがわかる。実験値にバラツキは見られるが、両曲線とも照射時間の増加とともにある飽和収率に近づくと思われる。

Fig. 3, 4 は前処理を行なわないモノマー結晶について、55°Cでの重合の初速度に対する照射線量率の影響を調べたものである。Fig. 4 の直線の勾配より、 $1.33 \times 10^5 \sim 0.98 \times 10^4$ rad/hr の範囲で固相重合の初速度は線量率の約0.93乗に比例することがわかる。

Fig. 5 は線量率 1.33×10^5 rad/hr において、55°C, 50°C, 45°C の各温度での重合率—時間曲線を示したものである。この温度範囲では重合温度の低いほど重合速度は低く、また各温度において重合率の飽和現象が見られた。

一方、Fig. 6 に示した結果は低温での照射を含むた

Fig. 3 Effect of dose rate on the polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane at 55°C. Dose rate (rad/hr) indicated by numbers in figure.

Fig. 4 Polymerization rate of hexamethylcyclotrisiloxane in air as a function of dose rate. Temperature: 55°C.

Fig. 5 Effect of temperature on the polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane in air. Dose rate: 1.33×10^5 rad/hr, monomer: 0.4~0.6 g.

Fig. 6 Effect of temperature on the polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane in air. Dose rate: 1.33×10^5 rad/hr, monomer: 0.40 g, reaction vessel: glass ampoule, vol. 2.4 ml.

Fig. 7 Polymerization rate of hexamethylcyclotrisiloxane as a function of $1/T$.

め、ガラス・アンプル中にモノマーを溶封して照射したものである。この結果のうち室温以上で照射したものについて Fig. 5 の結果と比較すると、かなりの不一致が見られる。Fig. 7 は Fig. 5, 6 の結果の Arrhenius プロットであるが、低温においては明らかに異常な温度依存性を示している。 -78°C での重合をさらに詳細に調べるため、照射容器の大きさ、およびモノマーの前処理の影響を検討した結果を Table 1 に示した。照射容器はいずれもガラス・アンプルを用いたが、容器の大きさは -78°C では重合速度に影響を及ぼさないと考えられる。また前処理の効果はほとんどないと考えたほうがよい程度である。さらに Table 2

Table 1 Effect of the size of ampoules and the preparative method of monomer on the polymerization at -78°C

Irradiation time (hr)	Ampoule	Preparation	Conversion (%)
52.3	S	—	1.50
52.3	M	—	1.39
52.3	L	—	1.46
44.1	S	Quenched	1.59
44.1	S	Annealed	1.67
70.1	S	Quenched	2.02
70.1	S	Annealed	2.33

Irradiation intensity 1.33×10^5 rad/hr

S: 2.5 ml, M: 5.0 ml, L: 10.2 ml

Table 2 Effect of post-irradiation heating on the polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane

Irradiation time (hr)	Heating time (hr)	Conversion (%)
70.3	0	2.11
70.3	70	2.33
136.0	0	3.19
136.0	70	3.56

Irradiation intensity 1.33×10^5 rad/hr

Irradiation temperature -78°C

Heating temperature 55°C

に後効果重合の結果を示した。

固体反応は一般に不均一系で起こるといわれている。さらに HMCTS の固相重合においては、原系のモノマーは結晶性で、 c 軸の方向以外では光学的に異方性であるのに対し、生成系のポリマーは無定形であることが報告されているが、これらの事実は HMCTS の固相重合が光学的方法により追跡できることを示唆するものである。われわれは前記の顕微鏡用試料のうち、 c 軸がガラス板の面に平行なものを選び、約 26°C で照射して、一定時間ごとに偏光顕微鏡で観察した。1 次の compensator を用いた場合、ある時間照射した試料では、部分的に赤色の領域（非結晶性ポリマーの部分）とその他の色に美しく着色した領域の共存状態が見られ、この赤色の領域は照射時間の増加とともにその面積を増した。続いて、同様の方法でできるかぎり薄い顕微鏡用試料を作り、位相差顕微鏡で重合の過程を追跡したところ、高倍率の場合には Fig. 8 に示したような微細な斑点を認めることができた。この図において、大きな模様と中程度の大きさの白い点は、

Fig. 8 Phase contrast microphotograph of irradiated hexamethylcyclotrisiloxane.
Magnification: 850 $\times$, Irradiation temperature: 26 $^{\circ}$ C, Irradiation dose: 5.4×10^6 rad.

Becke line 法により結晶中に生じた空隙であることが確認された。一方、微細な斑点は照射時間の増加とともに増加することなどの結果より、HMCTS ポリマーの粒子であると考えられる。このようなポリマー粒子の生成については、Adler が付加重合をするアクリルアミドの固相重合の場合に観察されることを報告している⁵⁾。なお、Fig. 8 の粒子の大きさは約 0.6μ であったが、前に述べた偏光顕微鏡による観察の場合には、低倍率 (100倍程度) であったことと試料が厚かったために非結晶性部分の領域として観察されたのであろう。Fig. 8 は c 軸がガラスの面に垂直な試料について観察したものであるが、 a 軸がガラス面に平行な試料について観察した結果においても、粒子は方向性をもたず、at random に成長していることを示した。

4. 考 察

Lawton ら¹⁾は HMCTS にベンゾイルパーオキシドなどのラジカル重合開始剤を加えて液相または固相で加温しても、ポリマーは得られなかったと報告している。これらの実験事実より、このモノマーの固相重合はイオン機構で起こる可能性が強いと考えられている。Burlant ら²⁾は HMCTS の γ 線固相重合を真空封管中で行なっているが、23 $^{\circ}$ C から融点の間の重合率のデータはバラツキが大きく、ある温度で一定時間照射後の重合率について最大値と最小値の比をとると 3:1 にもなっている。もし、この重合がイオン機構で起こるとすれば、一般にイオン重合においては再現性の乏しい場合が多いことより、この結果を理解できるであろう。

本研究は空气中照射のときの重合機構について調べ

たものであるが、一般に固相重合においては空気存在は液相重合におけるほど重合に影響を及ぼさない場合が多いので、HMCTS の固相重合においても空気存在は重合に本質的な変化をもたらさないと思われる。

一方、HMCTS はトリオキサンと同様に昇華性の大きいモノマーで、室温において約 4 mmHg の蒸気圧をもっていることが知られている。そのため、室温以上の照射の場合には、照射後のモノマー結晶は照射中の昇華により、かなり変化していることが認められた。このようなモノマー結晶の変化は、この重合を複雑にしていると考えられる。Fig. 1 の容器の大きさの効果について、定量的な説明をすることは困難であるが、上記の観点よりつぎのような説明が可能であろう。すなわち、反応容器中の空間が大きいほどモノマー結晶の昇華による消失と新しい結晶の生成が盛んに起こると考え、もしこの段階で重合の活性点がなんらかの形で非活性化されるとすれば、Fig. 1 の傾向を満足するであろう。また、この説明は Table 1 に示したように、-78 $^{\circ}$ C では容器の大きさの影響がないこととも一致する。

Fig. 8 の写真は、HMCTS の固相重合のある段階においてポリマーが微細な粒子として存在し、不均一相で重合が進むことを示唆している。この現象は、多分 HMCTS のモノマーとポリマーの密度が異なることと、ポリマーが非結晶性であることによると思われる。したがって、この点では HMCTS の重合は、結晶性ポリマーを生成するトリオキサンの重合とは異なり、ビニル重合であるアクリルアミドの固相重合に似ている。

55 $^{\circ}$ C から -78 $^{\circ}$ C の間の重合速度を表わした Fig. 6 と Fig. 7 において、低温では異常な温度依存性を示すことについては、Trofimova らも電子線照射による重合において報告している³⁾。0 $^{\circ}$ C よりも -78 $^{\circ}$ C での重合速度が大きい原因については、まず 0 $^{\circ}$ ~-78 $^{\circ}$ C の間の HMCTS の相転移とポリマーを取り出す段階での後効果重合による見かけの重合率の増加が考えられる。しかし、Table 2 に示したように HMCTS の後効果重合はほとんど認められなかったことと、Trofimova らが示差熱分析より -10 $^{\circ}$ C 付近に転位点を見出したと報告していることより、異常な温度依存性は結晶の転移によるものと考えるのが妥当であろう。

Fig. 2 に示したようなモノマーの徐冷および急冷による結晶の大きさの影響については、Trofimova らが HMCTS の電子線照射による重合においても同様の

結果をえている³⁾。しかし、2種の結晶の重合初速度の比は Fig. 2 の結果ほど大きくはない。トリオキサンなどの固相重合においては、急冷によって生成した微結晶のほうが、徐冷によって生成した大結晶より重合速度が大きいといわれており、HMCTSの結果とは反対である。この結果よりみれば、HMCTSの固相重合においては、急冷による結晶に多く存在する格子欠陥や結晶表面は重合を抑制する方向に働いているようにみえる。一方、Table 1 に示したように -78°C での重合で結晶の前処理の効果があまり現われなかったことについては、前に述べたような -10°C 付近の相転移を考慮すべきであろう。

つぎに、Fig. 5 のガラスビン中での重合速度と Fig. 6 のアンプル中での結果が一致しない原因としては、試料の結晶状態や反応容器の形状の違いなどが考えられる。HMCTSの重合では、このようなわずかな条件の違いも重合に影響を及ぼすのであろう。しかし、同じ batch から得られた精製モノマー結晶を用いて、同じ条件で行なった一連の実験においては、かなりバラツキの少ない重合曲線が得られることが認められた。

HMCTSの固相重合におけるモノマー消費の G 値、 $G(-M)$ を Fig. 5 の結果より計算すると、 55°C では280であった。この値を、同様に空气中照射で重合を行なった他の報告の結果と比較すると、 54°C において800 kV の resonance transformer generator の電子線で照射した Lawton らの結果¹⁾とはほぼ同じ程度であるが、Trofimova らの 55°C で1.5 MeV の電子線 ($I=2$ Mrad/min) を照射した結果³⁾は $G(-M) \approx 25$ であり、われわれの得た値の10分の1以下である。この大きな相違の原因としては、まず線量率の極端な違いが考えられる。しかし、Trofimova らの結果と、同様に電子線照射によって得た Lawton らの結果の違いは、線量率の違いで説明することは困難である。おそらく試料の作り方の相違によるものであろう。

Fig. 1, 2, 5 などの結果より、HMCTSの固相重合はポリマーの生成によって抑制される“自己抑制型”の反応であると考えられ、重合の初速度は、線量率の約1乗に比例することが示された。いま、この重合において単純化された状態を考え、活性点の生成と消滅について定常状態が成立し、また消滅は1分子停止によって起こると仮定すれば、

$$-d[A^*]/dt = k_i I[M] - k_t [A^*] = 0 \quad (1)$$

ただし k_t : 1分子停止の速度定数

k_i : 活性点の生成の速度定数

$[A^*]$: 重合の活性点の濃度

$[M]$: モノマー濃度

I : 照射線量率 t : 時間

ここで1分子停止を考えたのは、固相では分子の動きやすさが制限されるため、ある距離をもって存在する活性点どうしが反応する確率はほとんどないと考えたからである。もし、ここに前述の昇華による活性点の消滅を考える場合には、それは(1)式の停止の項に $-K[A^*]$ の項をつけ加えたような形になり(K は昇華速度に比例する定数)、見かけ上 k_t の増加として現われるにすぎないと考えられる。(1)式より

$$[A^*] = k_i I[M] / k_t \quad (2)$$

つぎに重合速度を液相の場合のように $k_p [A^*] [M]$ で表わすのは固相においては適当でないと考え、つぎの式で表わされるとする。

$$-d[M]/dt = k_p [A^*] f \quad (3)$$

ただし k_p : 成長速度定数

f : 活性点にモノマーの反応する効率

(3)式の f は、活性点のまわりがすべてモノマーで取りかこまれている場合に1であり、ポリマーの生成に伴って一定割合のモノマーが重合不能にされると仮定すれば、つぎの式で表わされる。

$$f = 1 - nx \quad (4)$$

ただし x : fraction で表わした重合率

n : 定数

したがって重合速度は、(2), (3), (4)式より

$$\begin{aligned} -d[M]/dt &= [M_0] (dx/dt) \\ &= k_p \{k_i I[M] / k_t\} (1 - nx) \\ [M] &= [M_0] (1 - x) \end{aligned}$$

ただし $[M_0]$: モノマー初濃度

$$dx/dt = (k_p k_i I / k_t) (1 - x) (1 - nx) \quad (5)$$

これを積分して、初期条件を入れると

$$-\ln\{(1 - nx)/(1 - x)\} = (k_p k_i I / k_t) (n - 1) t \quad (6)$$

また $(1 - nx)/(1 - x) = \exp\{-(k_p k_i I / k_t) (n - 1) t\}$

$n > 1$, $x \neq 1$ とすれば

$$t \rightarrow \infty \text{ のとき } x_{\infty} = 1/n \quad n = 1/x_{\infty}$$

(6)式が成り立つとすれば $-\log\{(1 - x/x_{\infty})/(1 - x)\}$ と t の間には比例関係が成り立たなければならない。

Fig. 9 は Fig. 5 の結果より計算した両者の関係であるが、ほぼ(6)式を満足していることがわかる。また、(5)式および(6)式は重合初速度の線量率依存性の結果や飽和重合率の存在することとも一致しているので、わずかの例外を除いては、この重合の傾向を表わしていると思われる。

Fig. 9 $-\log\{(1-x/x_\infty)/(1-x)\}$ versus t in the polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane.

付記：この研究は米国，Brookhaven National Laboratory において行なったものである。いろいろご教示をいただいた同研究所 Dr. G. Adler に感謝する。

文 献

- 1) E.J. Lawton, W.T. Grubb and J.S. Balwit: *J. Polymer Sci.*, **19**, 455 (1956)
- 2) W. Burlant and C. Taylor: *J. Polymer Sci.*, **41**, 547 (1959)
- 3) G.M. Trofimova, I.M. Barkalov, S.S. Kuzmina and V.I. Goldansky: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **161**, 882 (1965)
- 4) G. Peyronel: *Chimica Fisica*, **15**, 403 (1953)
- 5) G. Adler, D.S. Ballantine and B. Baysal: *J. Polymer Sci.*, **48**, 195 (1960)

Abstract

Solid State Polymerization of Hexamethylcyclotrisiloxane by γ -ray Irradiation

Hiromi YAMAKITA and D.S. Ballantine*

Government Industrial Research Institute, Nagoya; Hirate-machi, Kita-ku, Nagoya

*U.S Atomic Energy Commission, Washington D.C., U.S.A.

The solid state polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane by γ -ray irradiation in air has been studied in the temperature range of -78° to 55°C . It was shown that the rate of polymerization depends on the size of the reaction vessels at relatively high temperatures, and that the polymerization reaches a limiting conversion, usually about 30~50%. The conversion-time curves suggest that the reaction is retarded owing to the formation of polymer. The temperature dependence of the polymerization rate was unusual between -78°C and 0°C , which seems to be related to a phase transition of monomer crystal. The initial rate of polymerization at 55°C was approximately proportional to the first order of dose rate. Besides, the rate of polymerization at 55°C for the sample prepared by slow-cooling was higher than that prepared by shock-cooling. In order to explain these results, a kinetic scheme was assumed which includes the self-retarding effect of the polymerization.

The polymerization has been studied also by a microscopic technique. From the observations with a phase contrast microscope and a polarized microscope, it has been proven that the reaction involves the formation of polymer particles and proceeds heterogeneously, and that there is no particular direction of the propagation.

(Received December 27, 1968)