高分子科学 最近の進歩

3

ラジカル重合———大津 隆行*
生体高分子——構造——坪井 正道**

ラジカル重合

1. はじめに

ラジカル重合の最近の進歩については、総説^{1),2)}や成書^{3),4)}があるので参照されたい。本稿では、ここ3～4年来の文献から紙数の許す範囲でラジカル重合の進歩の概要を紹介することにする。

2. 新しいモノマーと重合形式

2-1. ビスシクロブタン

Hall らはビスシクロブタン類 (1) を合成した⁵⁾。

これらは光、ラジカルおよびアニオン開始剤によって (1) 式のごとく、環のひずみが原因となって容易に重合する^{6),7)}。

たとえば、2 はラジカル開始剤によって、固有粘度 3.0, mp 370°C (d), 無色の高分子量ポリマーが得られる。また、2 はビニルモノマーとラジカル共重合を行ない、その反応性はアクリロトニリルと類似する⁸⁾。

2-2. 金属錯体モノマー

Pittman らは多くの金属π錯体モノマーの合成を試み、次のようなものが報告された。

これら錯体モノマーはラジカル開始剤によって重合、共重合を行なう。また、フェロセンのポリマーはTCNQ など電子受容体と塩を形成し、今後の反応、応用が期待される。

また、メタクロイルアセトン¹⁶⁾、α-p-ビニルフェニルアセチルアセトン¹⁷⁾の銅キレート、および3-(2-ピロリルメチレンイミノ)プロペン-1, p-(2-ピロリルメチレンイミノ)スチレンの銅ならびにコバルト錯体の合成も行なわれ¹⁸⁾、とくに最後の錯体モノマーは単独ラジカル重合を行なう。しかし金属イオンによる停止が起こるため高重合度ポリマーは得られにくい。

2-3. その他

上記以外の新しいモノマー、とくに機能性モノマーの合成も試みられ^{19),20)}ているが、省略する。

* Takayuki Otsu 大阪市立大学 (工学部・558 大阪市住吉区杉本町 459) 教授・理博
Radical Polymerization

** Masamichi Tsuboi 東京大学 (薬学部・113 東京都文京区本郷 7-3-1) 教授・理博
Biopolymers—Structure

3. 新しい重合開始剤と1次ラジカルの決定

3-1. 新しい重合開始剤

新しい二元系のラジカル開始剤については多数の研究があるが、一部はすでに紹介した^{2), 21)}ので、ここでは単一系のホモリスを伴う開始剤について述べる。最近、Pryor ら²²⁾は molecular-assisted homolysis という新しいラジカル生成反応を提案し、これによる重合開始例をまとめた。いま、Q-X を不安定な原子あるいは基(X)をもつ物質、Mをビニルモノマーとすると、(2)式のごとく反応してラジカルを生成する。

この反応形式はもともとスチレンの熱重合の三分子開始機構(スチレン2分子間で Diels-Alder 付加体ができ、これにもう1分子のスチレンが反応して2個のモノラジカルを生成する)に基づいて提案されたものである。したがって、この際の Q-X は開始剤といえ、単離可能なビニルチオフェンと 4-フェニル-1,2,4-トリアジン-3,5-ジオンの Diels-Alder 付加物が(2)式の Q-X (ただし X=H) として働き、これはスチレンおよびメタクリル酸メチル(MMA)の開始剤として作用する²²⁾。

また、アルキルホウ素は酸素や過酸化物の存在下でレドックス分解し、低温ラジカル開始剤として働く(後述)が、トリフェニルホウ素はそれ自体で分解し、フェニルラジカルを生成する²³⁾。B-C 結合のホモリスの例でフェニルラジカルソースとしても興味があり、速度論ならびに ESR スペクトル解析より、(3)式のように分解する。

また、過酸化ベンゾイル(BPO)とトリエチルアミンを Na テトラフェニルボレーートの存在下で反応させると、3が単離される²⁴⁾。3は BPO とジメチルアニリン(DMA)の反応で中間体塩として生成が仮定されているものと同じである。

3は MMA の開始剤として優れており、(4)式のごとく N⁺-O 結合がホモリスして重合を開始する。

3-2. 1次ラジカルの構造の決定

これまで、ある開始系より生成する1次ラジカルの構造を決定する有効な手段はなく、生成ポリマーの末端基解析などから推定されてきた。最近、スピントラッピング法を応用してこれが可能となった^{25)~27)}。そ

のいくつかの例を紹介する。

a) トリエチルホウ素-酸素系開始剤²⁸⁾

さきにもふれたように、この系は極低温のラジカル開始剤として優れているが、これまで反応生成物の分析より C₂H₅・に基因する生成物しか確認されないことから、この反応により C₂H₅・のみが生成すると仮定されてきた。しかしこの反応ははじめトリエチルホウ素過酸化物[(5)式]を生成してすすむため、C₂H₅O・の生成も十分期待される。そこで、トラップ剤として 2-メチル-2-ニトロソプロパン(BNO)を用いて解析を行なった結果、[BNO]の低いときには C₂H₅・と C₂H₅O・の両者が、高いときには C₂H₅O・のみがトラップされた。したがって、これまでの結果と異なって、(6)式のように C₂H₅O・がまず生成し、これがモノマーの不存下(あるいは低反応性のモノマーの場合)では、すみやかに(7)式のように (C₂H₅)₃B と置換反応して C₂H₅・に転換すると考えられた。

b) BPO-DMA 系開始剤²⁹⁾

この系からは、3と同様の中間体塩を經由して(4)式のように1次ラジカルを生成すると考えられているが、この際に生成する DMA カチオンラジカルが開始能を有するかどうかも不明であった。そこで、この系に応用すると、N-メチルアニリンメチルラジカル(4)がトラップでき、(8)式のごとく α-メチル基から脱プロトンして4となり、重合開始に入ることが証明された。

c) 交互共重合系から生成する1次ラジカル

無水マレイン酸(MAH)あるいはMMA, ANのようなモノマーとルイス酸錯体は多くの電子供与性モノマーと交互共重合を行なう。いま、MAH-ビニルスルフィド系およびMAH-スチレン系に応用すると、それぞれ 4a および 4b と5がトラップされる。また、MAHの代わりにANあるいはアクリル酸メチルを用いると、4のラジカルのほかに6のラジカルがトラップされる³⁰⁾。

第1表 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$ に対するモノマーの反応性 (25°C)³¹⁾

モノマー	Q	e	k_1/k_3	k_2/k_3	k_1/k_2
イソブチルビニルエーテル	0.023	-1.77	9.06	—	—
t -ブチルビニルスルフィド	0.32	-1.1	7.43	—	—
スチレン	1.0	-0.8	29.8	—	—
酢酸ビニル	0.026	-0.22	0.28	—	—
メタクリル酸メチル	0.74	0.4	1.73	1.09	1.59
アクリル酸メチル	0.52	0.6	1.54	—	—
メタクロニトリル	1.12	0.81	0.71	1.56	0.45
アクリロニトリル	0.6	1.2	0.52	—	—

したがって、このような無開始剤交互重合における開始は、AN-スチレン系を例にとり示すと、(9)式のごとく電荷移動錯体(7)および Diels-Alder 中間体(8)を経て1次ラジカルを生成する。もちろん AN-ビニルスルフィド系などでは8は生成しない。

4. 開始反応の機構

4-1. 開始モノマーラジカルの構造

スピントラッピング法でトラップ剤が1次ラジカルと反応しないか、しにくい場合には、1次ラジカルとモノマーが反応したラジカルがトラップされる。このような例として $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$ と BNO を用いて、モノマーとの反応で生成するラジカルを同定すると、スチレン、AN などのビニルモノマーからは9のみが、MMA などの α -メチルビニルモノマーからは10と11がトラップされる。

したがって、1次ラジカルの付加はモノマーの β 炭素付加で進むことが確かめられたが、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$ のようなオキシラジカルでは α -メチル基を有するモノマー

からはその水素引き抜き反応も容易に(第1表参照)起こることがわかった [(10)(11) 式]。アルキルラジカルでは11は観察されない。

4-2. $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$ に対するモノマーの反応性²⁹⁾

上述したように、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$ とビニルモノマーの反応は(10)、(11)式で起こる。

BNO の存在下で反応を行なうと、生成ラジカルはそれぞれニトロキシドとしてトラップされる。いま、この反応をキシレン中に行なうと、(12)式が競争して起こり、生成するラジカル12もトラップされる。

したがって、生成するニトロキシドの ESR スペクトルよりそれぞれのニトロキシドの相対濃度を求め、これから9(あるいは10)、11および12の相対濃度が求まる。モノマーとキシレンの濃度をかえた実験から、 k_1/k_3 、 k_2/k_3 が求められる³¹⁾。代表的な結果を第1表に示す。

この表から、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$ と α -メチルモノマーの開始反応では α -メチル基からの水素引き抜き反応が比較的容易に起こることが注目される。また、 k_1/k_3 は $\text{CH}_3\cdot$ や $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ のような炭素ラジカルと異なってモノマーの極性因子に大きく依存することが注目される^{32)~35)}。この結果は Bevington によるベンゾイルオキシラジカルの反応性と一致する³⁶⁾。

生長ラジカルに対するモノマーの反応性については総説³⁵⁾を参照されたい。

5. 生長ラジカルの反応性-生長規制

5-1. 溶媒効果

ラジカル重合における溶媒の効果は、粘度の作用と

反応に及ぼす作用が重なって解析はむずかしい。前者に関しては Yokota ら³⁷⁾は MMA のラジカル重合速度が (13) 式のごとく表わされるとした。

$$R_p = k_p (k_d f / k_{t0})^{1/2} [M] [I]^{1/2} \eta^{1/2} \quad (13)$$

ここで、I は開始剤、 η は重合系の粘度、 k_{t0} は基準の停止速度定数である。

また、後者の作用は生成ポリマーの立体規則性あるいは共重合反応から取り扱われている。山田ら³⁸⁾は溶媒の作用を温度効果を調べることから取り扱い、立体規則性生成の活性化エンタルピーとエントロピーの間に isokinetic 関係の成立することを認め、この関係より溶媒効果の評価を試みている。共重合反応に及ぼす溶媒効果については他で紹介³⁹⁾したので省略する。

5-2. リビングラジカル重合の可能性

Horie ら⁴⁰⁾は過酸化ポリプロピレンとトリエチレンテトラミンを開始剤としてスチレンを乳化重合すると、開始剤を除いたあとでも重合が進行することから重合はリビング的に進むことを示した。その証拠として MMA とのブロックコポリマーの生成と単分散に近い ($\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.01 \sim 1.13$) ポリスチレンの生成があげられている。具体的な機構については今後の研究が待たれる。

5-3. ポリ MMA による MMA のレプリカ重合

1954 年、Szwarc は精製したポリ MMA の存在下で MMA を 60~90°C に加熱すると重合することを見だし、レプリカ重合の例とした。しかし、その後ポリ MMA 中の過酸化物に基因すると反論されてきたが、最近 Buter ら⁴¹⁾により別の角度からこの可能性が指摘された。それによると、アイソおよびシンジオポリ MMA の存在下で開始剤を加えなくとも MMA の重合が進行し、それぞれシンジオおよびアイソポリ MMA の生成をもたらす。ラジカル開始剤の存在下では通常のラジカルポリマーしか得られないが、DMF 中ではいくらか上記の効果がみられる。アイソおよびシンジオポリ MMA を DMF 中で混合するとステレオコンプレックスの生成が知られており、これがレプリカ重合の原因となると考えられている。

文 献

- 1) G. E. Scott, *et al.* : *J. Macromol. Sci. - Rev.*, **C 9**, 49 (1973)
- 2) 高分子学会編, 高分子科学の展望, I および II, (1971~1972)
- 3) 大津隆行 : ラジカル重合 (I), 化学同人 (1971)
- 4) A. D. Jenkins : *Radical Polymerization* (1972)
- 5) H. K. Hall, Jr., *et al.* : *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 137 (1971)
- 6) H. K. Hall, Jr., *et al.* : *ibid.*, **93**, 137 (1971)

- 7) H. K. Hall, Jr., *et al.* : *ibid.*, **93**, 140 (1971)
- 8) C. U. Pittman, Jr., *et al.* : *Macromolecules*, **4**, 302 (1971)
- 9) C. U. Pittman, Jr., *et al.* : *J. Polymer Sci., A-1*, **10**, 379 (1972)
- 10) C. U. Pittman, Jr., *et al.* : *Macromolecules*, **6**, 1 (1973)
- 11) C. U. Pittman, Jr., *et al.* : *J. M. Macromol. Sci.-Chem.*, **A9**, 1563 (1973)
- 12) J. C. Lai, *et al.* : *J. Polymer Sci., A-1*, **9**, 651 (1971)
- 13) C. U. Pittman, Jr., *et al.* : *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A8**, 923 (1974)
- 14) C. U. Pittman, Jr., *et al.* : *Macromolecules*, **4**, 291, 298 (1971)
- 15) C. U. Pittman, Jr., *et al.* : *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 7916 (1974)
- 16) 三崎敏三ら : 工化, **71**, 2041 (1968)
- 17) 浅見柳三ら : 日化秋季年会講演 (1974)
- 18) 伴野亟計ら : 日化, **1974**, 593
- 19) 大河原信 : 高分子の化学反応, 化学同人 (1972) 参照
- 20) 高分子学会編, 機能性高分子, 共立出版 (1974) 参照
- 21) 三枝武夫ら : 重合の開始, 至文堂 (1973)
- 22) W. A. Pryor, *et al.* : *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 5591 (1974)
- 23) T. Sato, T. Otsu : 未発表
- 24) T. Sato, T. Otsu : *Chem. Ind.*, **1969**, 125 ; *Makromol. Chem.*, **137**, 43 (1970)
- 25) 佐藤恒之, 大津隆行 : 化学, **29**, 910 (1974)
- 26) T. Kunitake, *et al.* : *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 57 (1974)
- 27) M. Rouge, *et al.* : *J. Polymer Sci., Polymer Letter Ed.*, **12**, 407 (1974)
- 28) T. Sato, T. Otsu : *Chem. Ind.*, **1973**, 745
- 29) T. Sato, T. Otsu : *Makromol. Chem.*, **176**, (1975)
- 30) T. Sato, T. Otsu : *J. Macromol. Sci.-Chem.*, in press
- 31) T. Sato, T. Otsu : *Polymer*, No. 3 (1975)
- 32) M. Szwarc : *J. Polymer Sci.*, **16**, 367 (1955)
- 33) J. C. Bevington, *et al.* : *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1329 (1968)
- 34) W. A. Pryor, *et al.* : *ibid.*, **65**, 1865 (1969)
- 35) T. Otsu : *Progress in Polym. Sci. Japan*, **1**, 1 (1971)
- 36) J. C. Bevington, *et al.* : *J. Polymer Sci.*, **22**, 257 (1956)
- 37) K. Yokota, *et al.* : *ibid.*, **B6**, 825 (1968)
- 38) 山田 英ら : 工化, **73**, 2270, 2375 (1970)
- 39) 大津隆行ら : 化学, **29**, 657 (1974)
- 40) K. Horie, D. Mikulasova : *Makromol. Chem.*, **175**, 2091 (1974)
- 41) B. Buter, *et al.* : *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **11**, 989, 1003, 1013 (1973)

(阪市大工 大津隆行)