液相場におけるラジカル重合

Radical Polymerization in Liquid Phase

妹尾真紀子

徳島大学工学部
Makiko SENO

佐藤恒之

徳島大学工学部
Tsuneyuki SATO

連鎖反応であるラジカル重合における素反応解析には、新規測定手法の開発や測定器機の高性能化があいまって、近年目覚ましい進展が見られる。液相場での素反応に及ぼす温度、圧力、光、磁場、あるいは反応場等の効果に関する最近の成果を紹介する。

1. はじめに

ラジカル重合は、成長ポリマーラジカルを伝体とする連鎖反応であり、ビニルポリマーの優れた合成法として、工業的にも重要な役割を担っている。フリーラジカルである成長中間体は電気的に中性で反応性が高く、選択性に乏しいため、種々のモノマーを組み合わせた共重合等で性質の幅広く異なるポリマーを合成するには有利であるが、その反応性を制御し構造の規制されたポリマーを選択的に合成するのは難しい。フリーラジカルは、制御すべき反応中間体として、残された最後のターゲットであるといわれて久しいが、正しくラジカル重合の特徴そのものである。ここでは、重合反応の制御という観点から、液相場でのラジカル重合に及ぼす外的効果として反応場の効果について最近の研究成果をまとめた。

2. 温度効果

ラジカル重合は連鎖反応であり、当然、各素反応は温度による促進効果を受ける。ESR 法^{1)~3)} やパルスレーザー重合 (PLP) 法^{4)~7)} によって精度よく決定された成長 (k_p) あるいは停止速度定数 (k_t) を用いて、多くのモノマーについて成長 (E_p) および停止 (E_t) 反応の活性化エネルギーが算出されている。開始反応や成長反応とは異なり、停止反応は拡散律速であるため、その k_t 値は重合系の粘度に依存し、したがって、 E_t 値もポリマーの構造ばかりでなく重合系に依存することになる⁸⁾。

典型的なモノマーの E_p および k_p 値を表 1 にまとめた^{1), 4), 5), 9)~15)}。 k_p 値はモノマーの構造によって大きく変化し、 E_p 値も 17~36 kJ mol⁻¹ と異なっているが、必ずしも k_p 値とは対応していない。アクリルアミドは極めて重合性の高いモノマーであるが ($k_p = 1.6 \times 10^4$ l mol⁻¹ s⁻¹, 25°C, 水中)、水溶液中 (pH 1.4) の重合で、成長の見かけの活性化エネルギーとして負の値 (-20

表 1 ビニルモノマーの成長反応の速度定数 (k_p) と活性化エネルギー (E_p)

モノマー	k_p		E_p
	l mol ⁻¹ s ⁻¹		kJ mol ⁻¹
酢酸ビニル	2920	(30°C)	20.7 ⁹⁾
メタクリル酸メチル	376	(30°C)	22.4 ¹⁰⁾
メタクリル酸 <i>t</i> -ブチル	380	(25°C)	27.7 ¹¹⁾
アクリル酸 <i>n</i> -ブチル	13900	(20°C)	17.4 ¹²⁾
フマル酸ジイソプロピル	0.24	(30°C)	16.8 ¹³⁾
イタコン酸ジイソプロピル	1.9	(40°C)	28.5 ¹⁾
メタクリロニトリル	16	(25°C)	29.7 ¹⁴⁾
スチレン	111	(30°C)	32.6 ⁴⁾
1,3-ブタジエン	57	(30°C)	35.7 ⁵⁾

kJ mol⁻¹) が観測された。成長ポリマーラジカルとモノマーとの会合がその原因とされている¹⁶⁾。メタクリルアミドではこのようなことはない ($E_p = 20$ kJ mol⁻¹)。

メタクリル酸エステルのラジカル重合で生成するポリマーの立体構造は温度の影響を受け、低温ほど、シンジオタクチック (*rr*) 成分が多くなる。しかし、その効果は小さく、MMA の重合では 70°C から 30°C まで下げても、*rr* 成分が 5% 増加する程度である。一方、トリチルエステルは本来イソタクチック (*mm*) 成分の多いポリマーを与えるモノマーであるが、ポリマー構造に次のような顕著な温度効果が観察された。*mm*: 69.9 (30°C), 81.7 (40°C), 93.4 (60°C), 98.1 (70°C)。かさ高いトリチルエステル基のためにポリマーラジカルはヘリカル構造をとるが、成長末端には二つのコンホメーションがあり、イソタクチック成長に適したコンホメーションが高温ほど有利になると考えられている¹⁷⁾。

3. 圧力効果

アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) や過酸化ベンゾイル (BPO) などの開始剤の分解は一分子反応であり加圧によって抑制され、活性化体積 ($\Delta V^\ddagger$) は正となり、それぞれ、+3.8 ml mol⁻¹ と +5 ml mol⁻¹ である。開始過程の見かけの $\Delta V^\ddagger$ は、ケージ反応の関与する開始剤

効率を組み入れるため、さらに正に大きくなる。AIBN で、 $+9.4 \text{ ml mol}^{-1}$ である。

一方、成長反応は二分子反応であり、圧力により促進され、負の $\Delta V^\ddagger$ が観測される。MMA のバルク重合では、 $\Delta V^\ddagger = -16.7 \text{ ml mol}^{-1}$ である¹⁸⁾。重合溶媒にトルエン ($-15.4 \text{ ml mol}^{-1}$) やメチルエチルケトン ($-15.4 \text{ ml mol}^{-1}$) さらに超臨界 CO_2 ($-16.7 \text{ ml mol}^{-1}$) を用いてもほとんど変わらない¹⁹⁾。また、エステルアルキル基によらず、ほぼ一定で、約 -16 ml mol^{-1} がメタクリル酸エステル特有の $\Delta V^\ddagger$ といえる²⁰⁾。アクリル酸エステルの重合では、かなり低い値となる。メチル、*n*-ブチル、および *n*-ドデシルエステルの成長反応の $\Delta V^\ddagger$ は、それぞれ、 -11.2 、 -12.1 、 $-11.7 \text{ ml mol}^{-1}$ である²¹⁾。スチレン (St) のバルク重合の成長反応には、 $\Delta V^\ddagger = -13.1 \text{ ml mol}^{-1}$ が得られている²²⁾。これらの値から推論される成長反応の遷移状態は、生成系に極めて近いものになる¹⁸⁾。しかし、成長反応は高反応性のフリーラジカルのビニル基への付加反応であり、その低い活性化エネルギーを考えれば、これまでどおり、遷移状態は始原系寄と考えざるをえない。遷移状態において、成長末端から数モノマー単位にわたって、置換基の配置が体積が減る方向に大きく変化するのではないだろうか。前末端基効果と関連して興味深い結果である。イソタクチック成長はシンジオタクチック成長に比べて置換基間の立体障害が大きく、加圧によってより大きな促進効果を受ける。したがって、生成ポリマーのイソタクチック成分は重合時の圧力とともに増加する。

停止反応も二分子反応であるが、拡散律速であるため加圧によって抑制される。その結果、 k_t に及ぼす圧力効果から算出される $\Delta V^\ddagger$ は正の値である。St の重合について、バルクおよび超臨界 CO_2 中において、それぞれ $+19.3 \text{ ml mol}^{-1}$ および $+20.4 \text{ ml mol}^{-1}$ が報告されている²³⁾。

4. 光 効 果

ラジカル重合における光の応用は、主に光反応によるラジカルの発生を利用した光開始においてである。

AIBN のようなアゾ化合物や BPO のような過酸化物は光によって容易にラジカル分解するため、熱開始剤としてだけでなく、光開始剤としてもよく用いられる。ベンゾフェノンやベンゾインメチルエーテルも光開始剤として多用されている。ケトンにアミンを組み合わせた開始系もある。これらの分解には紫外光が使用されるが、最近では可視光で分解する開始剤が注目されている^{24), 25)}。

Kamachi らは、紫外光照射下での重合で観測される成長ポリマーラジカルの ESR から算出される St の k_p 値 (70°C , $420 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) は、アゾ開始剤を用いた熱開

図1 ラジカル対に及ぼす磁場効果

始重合と同様に得られた値 ($190 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) に比較して、2 倍ほど大きいことを見いだした²⁶⁾。成長 St ラジカルが光励起し、反応性が増大したためである。

5. 磁 場 効 果

ラジカル重合系で、磁場効果としては、スピンの多重度の変化による開始ラジカルの長寿命化、それに伴う開始剤効率の変化によるものと重合系の分子の配向性の向上によるものとに大別できる。多くは前者によって、説明されている。

重合系内に生じたラジカル対は、図1に示したような反応経路をたどる²⁷⁾。このとき、磁場が存在すると、項間交差の速度に変化をもたらす。一重項 (S) 状態から三重項 (T) 状態への項間交差は促進され、T 状態→S 状態の項間交差は磁場の強度に依存して変化する。T 状態のラジカル対は、容易に再結合反応によって失活できないため、長寿命化したラジカル対の一方が散逸してしまう。このような磁場効果は、ラジカルの拡散速度が遅いほど顕著であるため、ミセル重合や、高粘度系の重合で観測されることが多い。

Turro らは、St の乳化重合系で水溶性の開始剤と油溶性の開始剤を用いることによって、ミセル内外での開始ラジカル対への磁場効果が異なることを示した²⁸⁾。また、水中でポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)により開始した MMA の重合は 14.1 kG の磁場存在下で促進された²⁹⁾。S 状態→T 状態の項間交差が促進されるためである。両端にナフチル基とベンゾイル基を有するポリエチレンオキシドによって形成したミセル内で AIBN を開始剤として光照射を行うと、エネルギー移動により T 状態の開始ラジカル対が生成する³⁰⁾。磁場 ($0.15 \sim 4 \text{ kG}$) によって T 状態→S 状態の項間交差が抑制されるために、生成ポリマーの分子量が増加する。

Simonescu は、MMA の重合をさまざまな均一溶液中で行い、 2.5 kG の磁場存在下で効果が現れることを報告している³¹⁾。表2に示したように、磁場の存在下で重

表2 種々の溶媒中でのMMAのラジカル重合に及ぼす磁場効果

溶 媒	平均重合速度 $\times 10^5$ ($\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$)	
	磁場不在下	磁場存在下 (2.5 kG)
ベンゼン	9.2	33.8
クロロホルム	5.4	49.8
酢酸エチル	1.7	3.1
テトラヒドロフラン	9.9	45.1
クロロヘキサノール	42.5	113.8
メチルエチルケトン	5.0	14.2
アセトン	4.9	8.2
エタノール	18.0	53.0
ジメチルホルムアミド	27.8	79.2
ジメチルスルホキシド	14.9	

モノマー濃度: 2 mol l^{-1} , 開始剤: 過酸化ベンゾイル (0.018 mol l^{-1}), 重合温度: 60°C

合速度は増加し、顕著な溶媒効果もみられる。磁場効果に影響を及ぼす要因として、重合系の粘度および極性を挙げている。還元剤存在下、メチレンブルーを増感剤として用いて光照射を行うと、水-メタノール中でアクリルアミドの重合が進行する³²⁾。このとき、1~7 kGの磁場存在下では、ラジカルの生成が抑えられ、生成ポリマーの収率は低下、分子量が増加する。しかし、粘度の低いメタノール中では、磁場効果は現れない。また、アクリロニトリルのバルク重合をAIBNを開始剤として行ったところ、不均一な重合が進行し、1.15 kGの磁場存在下で、重合収率が増加した³³⁾。これは、磁場が停止反応を抑制した結果であると説明している。生成ポリマーの分子量は増加、分子量分布は狭くなり、シンジオタクチック成分が増加し、結晶性が向上した。

一方、分子あるいは分子集合体の配向性の応用としては、液晶重合への応用が挙げられる。Perpliesらは、溶液重合では、磁場をかけても重合速度は変化しないが、液晶重合では、重合速度が増加し、生成ポリマーの配向度が高くなると報告している³⁴⁾。磁場をかけないときの液晶重合では、モノマーは不均一であり、そこで起こる停止反応が、磁場をかけることによって起こりにくくなるという説明がなされている。また、分子集合体として、キラルスメクチック相を含む低分子ゲル化剤が形成する会合体の配向が利用されている³⁵⁾。重合速度、生成ポリマーの分子量に磁場不在下と差が生じた。

6. 溶媒効果

溶媒効果については、ラジカル単独重合、共重合とも多くの報告がなされている。各素反応過程に対して、溶媒の異なる諸性質が影響を及ぼす結果である。

開始反応については、開始剤の分解速度が溶媒によって変化する³⁶⁾。また、開始剤効率、溶媒の粘度が大きく関係し、さらに一次ラジカルと溶媒の錯体形成によっても変化する³⁷⁾。拡散律速である停止反応に関しては、

図2 置換ベンゼン中でのビニルモノマーの成長速度定数(k_p)の溶媒置換基に対するハメットプロット

MMA: メタクリル酸メチル, PMA: メタクリル酸フェニル, VAc: 酢酸ビニル, VBz: 安息香酸ビニル, DMIm: デシルマレイミド

溶媒の粘度が最も大きな影響を与える。

反応中間体がフリーラジカルであるため、成長反応は、イオン重合と比較して溶媒効果は受けにくいとされていた。しかし、酢酸ビニルの重合速度が重合溶媒によって大きく変化することはよく知られている³⁸⁾。溶媒の誘電率がほぼ同じである、酢酸エチルと安息香酸エチルでは k_p が数倍も異なることから、成長ラジカルと芳香族溶媒分子の間の錯体形成によって、成長ラジカル末端が安定化し、 k_p が減少すると考えられた。以来、さまざまなモノマーについて、芳香族溶媒分子との錯体形成によって、 k_p が変化することが確認されている³⁹⁾。このときメタクリレートのような電子受容性モノマーと酢酸ビニルのような電子供与性モノマーでは異なる傾向を示す。成長ラジカルがさらに強い電子受容性であるマレイミド誘導体については、メタクリレートよりも大きな溶媒効果を受ける⁴⁰⁾(図2)。

芳香族溶媒だけでなく、非芳香族溶媒を含めて溶媒の諸性質と k_p の間の相関関係が明らかにされている。溶媒の諸性質が影響を及ぼすため、複雑な効果となって現れるが、LSER (Linear Solvent Energy Relationship) の取り扱いによって、MMAやStのラジカルおよびモノマーの反応性が溶媒の極性によって、それぞれ変化することが示された⁴¹⁾。また、イタコン酸エステルでは、置換基によって重合溶媒の影響が異なる。ブチル⁴²⁾、2-エチルヘキシル基⁴³⁾を有するイタコン酸エステルでは、 k_p の値は、溶媒の溶解性を示す溶解度パラメータとよい相関関係を示したのに対し、一方、極性基であるオリゴエチレン基を有するエステルでは、LSERの取り扱い扱

いによって、溶媒の極性とルイス塩基性が関係していることが明らかになった⁴⁴⁾。同じくオリゴエチレン鎖を有するマクロマーでは、水中ではミセルを形成する結果、ベンゼン中と比較すると k_p は数十倍も大きくなる^{45), 46)}。

ラジカル共重合においても、種々の重合系で溶媒効果が報告されている。単独重合と同じように、成長ラジカルと溶媒間の錯体形成によって、成長末端の反応性は変化し、モノマー反応性に反映される⁴⁷⁾。

しかし、共重合系の溶媒効果は、ラジカル末端の反応性だけでは明らかにならない。いわゆるブートストラップ効果によって、フリーの溶媒中と成長ラジカル付近のドメイン間に平衡が存在し、モノマー組成が異なるためである⁴⁸⁾。

重合溶媒は素反応速度だけではなく、生成ポリマーの構造、ミクロ構造にも影響する。酢酸ビニルのラジカル重合をペルフルオロ- α -ブチルアルコール中で行うと、高シンジオタクチックなポリマー ($r=72\%$) が得られ、ビニルピバレートでは、高ヘテロタクチック ($mr=61\%$) なポリマーが生成する⁴⁹⁾。

連鎖移動のない溶媒として注目されている超臨界流体中での素反応速度定数の決定も行われている⁵⁰⁾。超臨界 CO_2 に対する溶解性は低いが、均一系で進行する重合例が報告されている。ただし、St, MMA の重合で PLP 法によって決定された k_p の値には、ほとんど溶媒効果は現れていない。

文 献

- 1) T. Sato, *et al.*: *Eur. Polym. J.*, **30**, 347 (1994)
- 2) B. Yamada, *et al.*: *Macromolecules*, **24**, 5236 (1991)
- 3) T. Noda, *et al.*: *Macromolecules*, **31**, 9078 (1998)
- 4) B. G. Manders, *et al.*: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 2473 (1996)
- 5) J. Schweer, *et al.*: *Macromolecules*, **29**, 4536 (1996)
- 6) O. F. Olaj, *et al.*: *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **18**, 997 (1997)
- 7) M. Buback, C. Kowollik: *Macromolecules*, **31**, 3211 (1998)
- 8) H. Nakamura, *et al.*: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **35**, 153 (1997)
- 9) R. Balic, *et al.*: *Macromolecules*, **30**, 3775 (1997)
- 10) S. Beuermann, *et al.*: *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1545 (1997)
- 11) P. Pascal, *et al.*: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **14**, 213 (1993)
- 12) S. Beuermann, *et al.*: *Macromolecules*, **29**, 4206 (1996)
- 13) B. Yamada, *et al.*: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **13**, 531 (1992)
- 14) D. A. Shipp, *et al.*: *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **16**, 837 (1995)
- 15) S. Deibert, *et al.*: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **13**, 351 (1992)
- 16) P. Pascal, *et al.*: *Macromolecules*, **23**, 5161 (1990)
- 17) T. Nakano, *et al.*: *Polym. J.*, **28**, 556 (1996)
- 18) S. Beuermann, *et al.*: *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **15**, 351, 647 (1994)
- 19) M. A. Quadir, *et al.*: *Macromolecules*, **31**, 6481 (1998)
- 20) M. Buback, C. H. Kurz: *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2301 (1998)
- 21) M. Buback, *et al.*: *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1721 (1998)
- 22) M. Buback: *Macromol. Symp.*, **111**, 229 (1996)
- 23) S. Beuermann, *et al.*: *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **20**, 26 (1999)
- 24) A. Y. Polykarpov, *et al.*: *Macromolecules*, **29**, 8274 (1996)
- 25) M. T. L. Rees, *et al.*: *Macromolecules*, **31**, 1763 (1998)
- 26) M. Kamachi, A. Kajiwar: *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 787 (1997)
- 27) I. V. Khudyakov, *et al.*: *Chem. Rev.*, **93**, 537 (1993)
- 28) N. J. Turro, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3892 (1981)
- 29) M. Imoto, K. Nomoto: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 703 (1981)
- 30) J. Huang, *et al.*: *Polymer*, **35**, 1105 (1994)
- 31) A. P. Chiriac, C. I. Simionescu: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 567 (1996)
- 32) D. S. Bag, S. Maiti: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **36**, 1509 (1998)
- 33) D. S. Bag, S. Maiti: *Polymer*, **39**, 525 (1998)
- 34) E. Perplies, *et al.*: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **13**, 243 (1975)
- 35) M. Seno, *et al.*: *Eur. Polym. J.*, **30**, 1075 (1994)
- 36) K. Nozaki, P. D. Bartlett: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2299 (1947)
- 37) T. Yamamoto, *et al.*: *Polym. J.*, **26**, 58 (1994)
- 38) K. Yokota: *Polym. J.*, **11**, 929 (1979)
- 39) M. Kamachi: *Adv. Polym. Sci.*, **38**, 55 (1981)
- 40) T. Sato, *et al.*: *Polym. Bull.*, **35**, 345 (1995)
- 41) W. K. Czerwinski: *Macromolecules*, **28**, 5405 (1995)
- 42) T. Sato, *et al.*: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **27**, 2497 (1989)
- 43) T. Sato, *et al.*: *Makromol. Chem.*, **193**, 1439 (1992)
- 44) M. Seno, *et al.*: *Polym. Prepr., Jpn.*, **46**, 1476 (1997)
- 45) E. Nomura, *et al.*: *Macromolecules*, **30**, 2811 (1997)
- 46) Y. Shimana, *et al.*: *Polym. J.*, **31**, 219 (1999)
- 47) A. Matsumoto, *et al.*: *Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **35**, 1515 (1997)
- 48) K. F. O'Driscoll: *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **16**, 207 (1995)
- 49) K. Yamada, *et al.*: *Macromolecules*, **31**, 7598 (1998)
- 50) A. M. van Herk, *et al.*: *Macromolecules*, **30**, 4780 (1997)

佐藤恒之 徳島大学工学部化学応用工学科 (770-8506 徳島市南常三島2-1)・教授、工博
1963年徳島大学工学部応用化学科卒、1967年大阪市立大学大学院工学研究科博士課程中退、同年同大工学部助手、1985年徳島大学工学部助教授、1988年より現職。専門は高分子合成。〈趣味〉ジョギング、喫茶店でコーヒーを楽しみながら新聞を読み比べること

妹尾真紀子 同上・助手、工学修士
1988年徳島大学工学部応用化学科卒、1990年大阪大学大学院工学研究科博士前期課程修了、同年より現職。専門は高分子合成。〈趣味〉フラメンコ