p-ブロムスチレンのラジカル重合†

(昭和39年9月25日受理)

木下 雅悦・西垣 昌彦・井本 稔*

ラジカル重合における極性置換基の効果を調べる研究の一環として、p-ブロムスチレンのラジカル重合を解析した。全重合速度はスチレンよりも大きかった。また素反応速度定数の中、生長反応のそれはスチレンよりも大きく、また停止反応のそれはスチレンよりも小さかった。これらを他の置換スチレンの値と比較し電子吸引性の置換基をもつものほど生長反応速度定数の大きいことを認めた。他のスチレン類と共重合を行ない、種々のラジカル-単量体組合せについての反応性を求めハメット則と関係づけられることを認めた。

1 緒 言

p-ブロムスチレンがラジカル重合することは古くから知られており、Walling ら¹⁾はスチレンおよびメタクリル酸メチルと共重合させて共重合反応速度定数比 r_1, r_2 を求めている。またBraun²⁾はp-ブロムスチレンのラジカル重合をかなり詳しく調べ、0.5乗則の成立することを認め、単量体への連鎖移動定数がスチレンよりずっと大きく、これがパラ位のブロムによると報告している。その他 p-ブロムスチレンに関する報告は数多いが、ラジカル重合を素反応に至るまで解析した例はない。

著者らは p-置換スチレンのラジカル重合を解析し、極性置換基のラジカル重合性に及ぼす影響を調べてきたが³⁾、本報ではその一環として p-ブロムスチレンのラジカル重合の素反応とさらに p-メトキシスチレン、スチレンとの共重合について述べる。

p-ブロムスチレンは期待されたようにスチレンよりも速く重合し、0.5乗則を満足したが、単量体濃度に関しては一次以上の次数が得られた。素反応速度の中、開始反応速度は他の置換スチレンの場合とはほぼ同じであるが、生長反応速度定数は期待されたようにスチレンよりも大きく、一方停止反応速度定数はやはり期待されたようにスチレンよりも小さかった。また共重合では Walling ら¹⁾が p-クロルスチレンについて得たのと同じ傾向が観測され、これは p-クロルスチレン、p-ブロムスチレンが極性から考えて大体中性に近いとして説明できた。Braun らの結果からもわかるように生成重合体の重合度は比較的小さかった。

2 実 験

2.1 単量体の合成⁴⁾

常法に従いブロムベンゼンをアセチル化し、メーアワインボン

ドルフ還元により、p-ブロムフェニルメチルカルビノールとし、これを200°C位に加熱した酸性硫酸カリウム上に滴下、脱水してp-ブロムスチレンを得た。また簡便法として上記カルビノールに少量の硫酸水素カリウムを加えて弱減圧にして蒸留する方法も用いた。後者の方が操作が容易であった。ブロムベンゼンからの平均収率は28.2%。

2.2 単量体の精製

アセチル化はすべてパラ位に起こるため、他の置換体の混在は考える必要がない。粗製単量体は十分洗浄乾燥後、単蒸留を行ない、ついでガラス製フェンスケ環を充填した70cm長の蒸留塔で2回蒸留した後、シクロヘキサンを1:1に混合して活性アルミナあるいはシリカゲルのカラムを通し、前と同様蒸留塔でシクロヘキサンを分離した²⁾。p-ブロムスチレンを更に蒸留をくり返し、紫外吸収スペクトルに変化が認められなくなってから以下の仕込み操作でジラトメーターに仕込み重合を行なった。

bp 88°C (12mmHg), n_D^{20} 1.5950, 文献値⁵⁾ n_D^{20} 1.5950

2.3 仕込み方法

単量体は真空中で十分脱気後予備重合し、前留を留去してから主留分を図1に示すような装置を用いて測容器(V)中に留取した。まずa, bから各禁止剤溶液、開始剤溶液をC中に入れa, bを溶封後、系を減圧にして各溶媒をA, Bにとりc, dで切り取る。つぎに1線までドライアイス-メタノール浴に浸してコックDを開く。p-ブロムスチレンは沸点が高いためこの装置を赤外線ランプで加熱すると、はじめて単量体がW, V中に移動する。ときどき全体をとかしてm線で測容する。一定量を採取すればe

図1 単量体の仕込み装置

† 本報を「ビニル重合(第103報)」とする。

* Masayoshi KINOSHITA, Masahiko NISHIGAKI, Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部応用化学科: 大阪市住吉区杉本町。

- 1) C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1537 (1948); C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1543 (1948).
- 2) W. Kern, D. Braun, *Makromol. Chem.* 27, 23 (1958).
- 3) 木下, 井本, 高分子化学 20, 231 (1963); 木下, 高分子化学 20, 237 (1963); 木下, 工化 66, 982 (1963); M. Imoto, M. Kinoshita, *Makromol. Chem.* in press.
- 4) たとえば, C. S. Marvel, N. S. Moon, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 45 (1940); 松井, 工化 45, 412 (1942).

- 5) 村橋, 小田, 井本編, “プラスチックハンドブック”(1961) p. 705.

で焼切りV中の単量体でC中の禁止剤、開始剤をすばやく溶かし、ディラトメーター(X)に移しfで切って重合槽に入れる。禁止剤を用いない場合は相当する操作が省略できる。

2.4 重合方法

重合はすべて $30.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$ の定温水槽中で散光が当たらないようにして行ない、重合中の温度変化は $\pm 0.005^\circ\text{C}$ にとどめた。共重合実験以外はディラトメーターにより行なった。開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を用い、ラジカルの寿命を測る実験だけは水銀ランプからの紫外線を照射し、増感剤としてアゾビスクロヘキサンカルボニトリル(ACCN)を用いた。p-ブロムスチレンはかなり可視光線に近い所まで紫外線を吸収するため増感剤濃度を大きくし、硫酸-ピクリン酸からなる溶液フィルターを用いた。ディラトメーターに必要な重合に伴う体積収縮率は重合体の単量体溶液の比重から求めた(図2)。重合率10%のときの体積収縮率は1.25%となる。共重合実験および一部の重合速度測定は通常の封管法によった。

図2 p-ブロムスチレンの重合による体積の収縮率

2.5 分析

重合体、共重合体の分析はC, Hの他、カリウス法およびフラスコ燃焼法によりハロゲンを定量した。

3 結果と考察

3.1 重合速度

AIBNを開始剤とするp-ブロムスチレンの熱重合速度は図3に示すように、重合開始後約20分で一定となり、蒸留をくり返しても重合速度に変化はなかった。開始剤濃度の2分の1乗と重合速度の関係は図4に示すごとく直線になるから、p-ブロムスチレンのラジカル重合ではほぼ完全に2分子停止が起こっていると

図3 熱重合速度

考えられ、以下の素反応の解析が簡単に行なえる。一方、単量体濃度と重合速度の関係は図5に示すごとく直線にはならず、直線からずれる場合の通例として高単量体濃度で加速されるようになる。この原因は不明であるが、以下の実験には単量体濃度の影響を考慮の必要がないように、すべて塊状重合法を用いた。また種々の重合温度での重合速度から求めたアレーニウスプロットは、図6のごとくで、これより活性化エネルギーはスチレンとよく似た 21.7 kcal/mol という値が得られる。したがってp-ブロムスチレンのラジカル重合は一応正常に進行し、図5の曲線はむしろ反応性とは別の、たとえば系の粘度のような因子によるものらしい。

図4 全重合速度と開始剤濃度の関係

図5 全重合速度と単量体濃度の関係

$[I] = 9.15 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 溶媒: ベンゼン

図6 活性化エネルギー

図7 ラジカルの平均寿命
 $R_p = 13.81 \times 10^{-6} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$, $[M] = 7.61 \text{ mol/l}$, $\tau = 2.22 \text{ sec}$

3.2 ラジカルの平均寿命

Matheson⁶⁾の取扱いに従って回転セクター法によりラジカルの平均寿命 τ を求めた結果は図7のごとくで、これより塊状重合の速度が $13.81 \times 10^{-6} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$ で $\tau = 2.22 \text{ 秒}$ となり、 $k_p/2k_t = R_p \cdot \tau/[M]$ から $k_p/2k_t = 4.03 \times 10^{-6}$ となる。

3.3 開始反応速度

開始反応速度はジフェニルピクリルヒドラジル・ベンゼンコンプレックス (DPPH) の添加によって現われる禁止期間の長さから求めた。図8に示すように、DPPHは重合をよく禁止し、定常重合速度は少し抑制されているが、これを外挿して得られる値を

図8 DPPHによる重合の禁止
 図中の数字は実験番号を示す

図9 DPPH濃度と禁止期間の関係
 $[AIBN] = 9.04 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

禁止期間とし、これを禁止剤濃度に対して目盛り得られる直線 (図9) の勾配から開始反応速度を求めた。DPPHの濃度は同じ溶液でスチレンの重合を禁止し、その禁止期間の長さから決定した。図9から $R_i = 8.76 \times 10^{-9} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$ となり、他の置換スチレンおよびスチレンの場合とよく似た値が得られる。これは開始反応速度が AIBN の一定速度での分解につづく拡散の過程が律速になっているという考え方を支持する。開始反応速度を求めるには、かなり大量の AIBN を用いるため、それによる単量体濃度の補正を行なうと、*p*-ブロムスチレンの k_p^2/k_t 値は $7.49 \times 10^{-4} \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ となる。

3.4 素反応の速度定数

以上より $k_p = 186$, $2k_t = 4.62 \times 10^7 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ という値が得られ、AIBNの30°Cでの熱分解速度定数を $k_d = 8.9 \times 10^{-8} / \text{sec}^{6,7)}$ とすると、開始剤効率率は0.54となる。これを他の置換スチレンの値と比較すると表1のようになり、著者が先に報告したように電子吸引性置換基をもつものほど重合し易いという見方を支持する。また表1の k_p をハメットの置換基定数 σ に対して目盛ると図10のようになり、*p*-ブロムスチレンは少しずれるが、大体直線関係が成り立つと考えられる。

表1 置換スチレンの素反応速度定数の比較(30°C)

	$R_p \times 10^6$ (mol/l·sec)	k_p (l/mol·sec)	$2k_t \times 10^{-7}$ (l/mol·sec)	f
<i>p</i> -シアノスチレン	31.4**	219	3.5	0.73
<i>p</i> -ブロムスチレン	19.2	186	4.6	0.54
<i>p</i> -クロルスチレン	12.7	150	7.7	0.59
<i>p</i> -フルオルスチレン	7.72	112	12.7	0.55
スチレン	9.13	106	10.8	0.60
<i>p</i> -メチルスチレン	7.72	84.0	6.6	0.62
<i>p</i> -メトキンスチレン	8.43	71.3	3.3	0.52

* $[AIBN] = 9.1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 塊状重合

** 溶液重合からの外挿値

図10 k_p とハメットの σ との関係

3.5 スチレン、*p*-メトキンスチレンとの共重合

ポリ-*p*-ブロムスチレンは、Kern²⁾も指摘しているように、連鎖移動が大きいため比較的分子量の重合体を与えるが、元素分析値が計算値とよく合うので、スチレンおよび *p*-メトキンスチレンとのラジカル共重合を行なった。分析値; C: 52.60%, H: 3.93%, Br: 43.70%; ポリ-*p*-ブロムスチレン; $(C_8H_7Br)_n$ として計算値; C: 52.49%, H: 3.85%, Br: 43.66%。

共重合体組成は Br% により Fineman-Ross 法で r_1 , r_2 値を

6) M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1700 (1951).

7) F. M. Lewis, M. S. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 747 (1949).

図 11 p-ブロムスチレンと p-メトキシスチレン，スチレンの共重合の Fineman-Ross プロット

○: Br(M₁)-CH₃O(M₂), ●: H(M₁)-Br(M₂)

表 2 p-ブロムスチレンと p-メトキシスチレン，スチレンの共重合の r_1 , r_2 (30°C)

	r_1	r_2
p-ブロムスチレン(M ₁)-p-メトキシスチレン(M ₂)	1.1	0.43
p-ブロムスチレン(M ₁)-スチレン(M ₂)	1.1	0.60

求めた。p-ブロムスチレン-p-メトキシスチレン系での例を図 11 に示す。30°C での r_1 , r_2 値は表 2 のごとくである。

Walling ら¹⁾ による 60°C での値は p-ブロムスチレン (M₁)-スチレン (M₂) 系で $r_1=0.99$, $r_2=0.70$ であるから、温度により多少の r_1 , r_2 の変化が認められる。 r_1 , r_2 値と p-ブロムスチレンの k_p , 先に報告したスチレン, p-メトキシスチレンの k_p を組合わせると p-ブロムベンジル, ベンジル, p-メトキシベンジルラジカルのそれぞれの p-ブロムスチレン, スチレン, p-メトキシスチレンに対する反応性, また逆にこれらの単量体のそれぞれの種々の置換ポリスチリルラジカルに対する反応性がわかる。後に報告する他の組合わせの r_1 , r_2 値も加えて各置換ポリスチリルラジカルの種々の置換スチレンに対する反応性を図 12 に, 各置換スチレンの種々の置換ポリスチリルラジカルに対する反応性を図 13 に示す。この二つの図で興味ある点は,

1) ラジカル, 単量体のいずれも明らかに置換基の極性の影響を受けている。2) ラジカル側の置換基は単純な極性効果を示すのみであるが, 単量体側の置換基は極性効果の他に共鳴効果も示す。3) クロルスチレン, ブロムスチレン付近に極性の影響の最も少ない点がある。メタクリル酸メチル (MMA) もこの付近に

図 12 種々の置換スチリルラジカルの一連の置換スチレン単量体に対する反応性

k_{XY} で X はラジカル, Y は単量体を表わす

X ○: CH₃O, x: H, △: Cl, ◇: Br, □: CN, ●: MMA

図 13 種々の置換スチレン単量体の一連の置換スチリルラジカルに対する反応性

Y ○: CH₃O, x: H, △: Cl, ◇: Br, □: CN, ●: MMA

ある。

2) の結果から上のような構造の遷移状態への寄与, あるいは別の表わし方をすれば (1), (2) の炭素原子が sp^8 に近い形をとった生成系に近い遷移状態が考えられる。

p-ブロムスチレンから得られるグリニャール試薬からポリマー状のものが得られたが, 詳しくは追って報告する。