ビニルエーテルの放射線重合

(昭和 41 年 9 月 14 日 受理)

成瀬 勉・笛木 賢二・九里 善一郎^{*1}

放射線によるビニルエーテルの重合機構を明らかにするために種々のビニルエーテルについて研究した。重合は 25°C で普通の脱水系と完全脱水系についておこなった。

普通の脱水系において、重合速度はアンモニアのようなイオン捕捉剤でほとんど影響はみられないが、ラジカル禁止剤では著しい抑制作用がみられた。これらの結果はラジカル機構の証拠を与えるものである。

完全脱水系では *n*-ブチルビニルエーテルについて研究した。G(-M) は普通の脱水系の値より約 25 倍大きく、著しい重合速度の増加がみられた。アンモニア、メタノールの低濃度添加で重合は著しく抑制された。これらの結果はフリー・イオンによるカチオン機構を示すものである。このアンモニア添加系の結果より 25°C における成長速度定数として $k_p = 8.4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ の値が得られた。

1 緒 言

アルキル・ビニルエーテルは一般にラジカル開始剤では重合し難いモノマーで、BF₃、ヨウ素等カチオン触媒では容易に重合し高分子量の重合体が得られる。

現在、放射線によるビニルエーテルの重合の研究は数少なく、Pinner らによるエチル・ビニルエーテル¹⁾、Williams らによる *iso*-ブチル・ビニルエーテル²⁾ の研究などがある。前者はラジカル機構、後者の研究ではカチオン機構が提案されているが、組織だった研究はなされていない。

著者らはビニルエーテルの重合機構を明らかにするために、普通の脱水系と完全脱水系における種々のビニルエーテルに添加剤を加えその効果を研究した。また、完全脱水系における *n*-ブチル・ビニルエーテルのカチオン重合における成長速度定数を推定することを試みた。

2 実 験

2.1 試 料

ビニルエーテルはエチル、クロルエチル、*n*-ブチル、2-エチルヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルビニルエーテルを使用した。これらのモノマーは蒸留精製し高真空下で水素化カルシウムで1日脱水した。比較的低沸点であるエチル、クロルエチル、*n*-ブチル・ビニルエーテルは水素化カルシウム管(約 30 cm)を通した後、Na-Mirror で乾燥したものを試料とした。高沸点物の場合はナトリウム塊で1日脱水して、さらに Na-Mirror で脱水した。添加試薬アンモニアは塩化アンモニウムと水酸化カルシウムの反応で得たアンモニアを Na-Mirror で脱水した。酸化窒素は市販品を同様な脱水法で脱水した。

2.2 実験方法

線源は ⁶⁰Co 4000 キュリーを使用し、多くの場合線量率は $1.2 \times 10^5 \text{ rad/hr}$ で 25°C (±1°C) で重合させた。サンプリングは真空系内に貯えたモノマーを液体窒素浴でガラス製アンプルに適量

(約 2 ml) 採集し、排気したのち封管した。気体添加物はモノマーを適量採集した後、ガス留より容積既知のガス留に取りその圧力をマノメーターで測定し、その全量を試料用アンプルに入れた。液体添加物の場合は脱気し、その物の蒸気圧分だけ容積既知のガス留に取り同様な操作で入れた。生成量の決定は照射後の試料を開封し、真空乾燥器で各モノマーの沸点以上の温度に加熱し、モノマーを除去し残留物を重合物として測定した。重合の追跡はデラトメーターでおこなった。分子量測定はベンゼンを溶媒として氷点降下法により測定した。

3 結果および考察

3.1 普通の脱水系

添加剤の存在しない系における種々のモノマーの 25°C に対する重合の挙動を図 1 に示す。すべてのモノマーについて明らかにように実験範囲内では線量とともに重合率は直線的に増加する。置換基の効果はアルキル基が大きいほど、またノルマルより側鎖に置換基が入ったほうが速度は速くなる。*n*-アルキル・ビニルエーテル系列において炭素数の関数として G(-M) を取ると炭素数増加とともにほぼ直線的に増加する。これは炭素数増加により2重結合の放射線安定性に対する寄与が小さくなってラジカル生成値が高くなることによると考えられる。

図 1 重合率に対する線量

×: クロルエチル・ビニルエーテル, ○: 2-エチルヘキシル・ビニルエーテル, ●: ドデシル・ビニルエーテル, □: デシル・ビニルエーテル, △: オクチル・ビニルエーテル, ⊙: *n*-ブチル・ビニルエーテル, ⊖: エチル・ビニルエーテル

重合温度 25°C

^{*1} Tsutomu NARUSE, Kenji FUEKI, Zen-ichiro KURI 名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋千種区不老町。

1) S. H. Pinner, R. Worrall, *J. Appl. Polymer Sci.*, 2, 122 (1959).

2) M. A. Bonin, W. L. Miller, Ff. Williams, *J. Polymer letter*, 2, 143 (1964).

表 1

モノマー	線量率 (rad/hr)	重合温度 (°C)	$G(-M)$	線量率 依存性 $G(-M) \propto I^n$	活性化エ ネルギー (kcal/mol)	分子量
エチル・ビニ ルエーテル	1.2×10^5	25	160	$n = -0.37$	5.0	801
クロルエチル・ ビニルエーテル	"	"	1400	$n = -0.4$	6.4	700
n-ブチル・ビニ ルエーテル	"	"	240	$n = -0.45$	7.1	890
2-エチルヘキシ ル・ビニルエー テル	"	"	390	$n = 0.05$	7.0	1160
オクチル・ビニ ルエーテル	"	"	245			1424
デシル・ビニル エーテル	"	"	259	$n = -0.36$		1456
ドデシル・ビニ ルエーテル	"	"	337			1856

表1にはこれらモノマーに対する $G(-M)$ 、線量率依存性、活性化エネルギー、分子量の測定結果を示す。この結果より重合度は実験したモノマーについて同程度で7~10 箇である。 $G_{initial}$ を求めると置換基のアルキル基の大きいほど、またクロルエチル、2-エチルヘキシル・ビニルエーテルのような置換体のほうが大きくなる。単純な仮定として連鎖移動はこれらモノマーの間で同程度おこるとすれば、重合速度が置換基のアルキル基の大きいほど、また、クロルエチル、2-エチルヘキシル・ビニルエーテルで速くなることは成長速度よりむしろ初期活性種の生成 G 値に関係すると考えられよう。線量率依存性は $R_p \propto I^{0.5-0.65}$ と多少各モノマーで変動するが、ほぼラジカル2分子停止となる。実験したモノマー内で活性化エネルギーも一般にラジカル重合で得られている値とよく一致する。

つぎに、エチル、n-ブチル、クロルエチル・ビニルエーテルの各モノマーについて 25°C における紫外線 (400 W 高圧水銀灯) による光重合を試みた結果、各モノマーとも重合することがわかった。以上の結果はラジカル重合の可能性を示唆するものである。ここでさらにラジカル機構を明らかにするために添加剤 (ラジカル・イオン捕捉剤) の効果を研究した。

図2にはエチル・ビニルエーテルに対しカチオン重合の禁止剤としてアンモニアおよびラジカル禁止剤である酸化窒素を加えた結果である。図より明かなように酸化窒素で著しく抑制されるのに対し、アンモニアではほとんど相違がみられない。かような結果は重合機構がラジカル種に起因することを示す。

図3にはクロルエチル・ビニルエーテルに対し同様な効果を調べた結果であり、酸化窒素では禁止作用があるが、イオン重合の禁止剤としてのメタノールを添加しても影響はない。またここで

図2 エチル・ビニルエーテルに対する添加剤の効果

○：アンモニア，●：酸化窒素
重合温度 25°C，線量 7.2×10^5 rad

図3 クロルエチル・ビニルエーテルに対する添加剤の効果

●：酸化窒素，○：メタノール
重合温度 25°C，線量 9×10^5 rad

ラジカル禁止剤としてヘキサフェニルビイミダゾール*2,3,4) を加えて行なった結果が図4であり、光照射時 (普通の 60 W 電球) は完全に重合が禁止される。図中に●印で併記した結果は無添加系の結果であり、ヘキサフェニルビイミダゾール添加 (光照射し

図4 クロルエチル・ビニルエーテルに対するヘキサフェニルビイミダゾールの効果

○：ヘキサフェニルビイミダゾール添加，●：無添加
重合温度 25°C

図5 n-ブチル・ビニルエーテルに対する添加剤の効果

○：アンモニア } 線量 6.1×10^5 rad
●：酸化窒素 }
×：メタノール }
△：水 } 線量 5.2×10^5 rad
□：ピペリジン }
重合温度 25°C

*2 光照射でラジカルを生ずる。

3) 林 太郎，化学と工業，17，602 (1964)。

4) T. Hayashi, J. Chem. Phys., 32, 1568 (1960)。

図6 2-エチルヘキシル・ビニルエーテルに添加剤の効果

○: アンモニア, ●: 酸化窒素
重合温度 25°C, 線量 1.6×10^6 rad

ない)系と重合率が一致することから考えてヘキサフェニルビイミダゾールの副反応は無視され、ラジカル捕捉作用のみとすることができよう。

図5は *n*-ブチルビニルエーテルに対する同様な効果を示す。このとき、他のプロトン捕捉剤としてメタノール、ピペリジン、水を加えたが、アンモニアと同様重合にはほとんど影響がみられなかった。図6は 2-エチルヘキシル・ビニルエーテルに対し同様な実験をおこなったもので、同様な結果が認められた。

以上の結果からビニルエーテルの放射線重合はラジカル機構が支配的であると結論されよう。しかし、一般にモノマー反応性からの Q , e , L_{α} , L_{β} の値から判断すればビニルエーテルの重合はカチオン重合する系に属し、ラジカル単独重合は困難な系に属することは周知の事実であり、前記結果とは矛盾する。これらを検討するために *n*-ブチル・ビニルエーテルとアクリロニトリル、2-エチルヘキシル・ビニルエーテルとアクリロニトリルの放射線による共重合をおこなった。この試料の元素分析の結果より Fineman-Ross の式を利用して r_1 , r_2 を求めると $r_1 \approx 1$, $r_2 \approx 0$ となる。このときアクリロニトリル (AN) をモノマー (1) とし、*n*-ブチル・ビニルエーテル (*n*-BVE) をモノマー (2) とした。同様に AN を (1), 2-エチルヘキシル・ビニルエーテル (2-EHVE) を (2) としたときの r_1 , r_2 は $r_1 \approx 1.15$, $r_2 \approx 0$ となる。これら r_1 および r_2 の値は Price らによって BPO 開始剤による AN と高級ビニルエーテルの研究で求められた $r_1 = 0.85$, $r_2 = 0$ とほぼ一致する⁵⁾。また、これら r_1 , r_2 より e 値を求めると、*n*-BVE-AN 系では $e = -1.6$, 2-EHVE-AN 系では $e = -1.5$ となる。この結果はラジカル単独重合できないこととなり前結果と相反する。ここで放射線重合における重合形式を開始段階をラジカルとし、成長段階をラジカルからイオンに転換したイオンとも考えられるが、アンモニアで抑制されない事実を説明することはできない。したがって、ラジカルからイオンへの転換によるのではなく開始段階も成長段階もラジカルと考える。すなわち、たとえラジカル重合し難いモノマーであるとしても、重合度の低いオリゴマーは生成すると考えられよう。事実分子量の測定結果から重合度は 7~10 個程度であり、普通の脱水条件下では放射線によるビニルエーテルの重合はラジカル機構によると考えられる。

3.2 完全脱水系

以上、普通の脱水系についての結論が得られたが、なおカチオ

ン重合性のモノマーがなぜ放射線ではラジカル重合性であるかという疑問は取り除くことはできない。これに関して最近の岡村ら⁶⁾, Williams ら^{7,8)}の報告によれば嚴重に脱水したモノマーではイオン重合が放射線照射で容易に起こることが見出された。そこで *n*-BVE について脱水を注意深くおこなって実験を試みた。モノマーの脱水法としては前記モノマー精製脱水後、さらに Na-Mirror で 5 回以上脱水を繰り返したものを試料とした。もちろん、試料用アンプルは注意深くペーキングして使用した。

図7にはプロトン捕捉剤アンモニアの効果を示す。図から明らかに 10^{-9} mol の低濃度で抑制効果が観察され、濃度とともに抑制効果は大きくなり 8×10^{-7} mol でほぼ一定となる。このような結果はカチオン重合の明確な証拠を与えるものである。普通の完全な系の結果と比較すると重合速度は著しく速くなる。すなわち $G(-M) = 6000$ (完全脱水系), $G(-M) = 240$ (普通の脱水系) と 25 倍程度の相違がみられる。かような完全脱水系における重合速度の急激な増加はエチル・ビニルエーテルの場合にも認められた。つぎにプロトン捕捉剤としてメタノールを添加した結果が図8であり、メタノールによるプロトン捕獲が有効に働き

図7 アンモニア添加効果 (*n*-ブチル・ビニルエーテル)

○: 無添加, △: 7.8×10^{-9} mol, □: 1.6×10^{-8} mol, ●: 3.4×10^{-8} mol, ⊙: 4.1×10^{-8} mol, ⊖: 8.4×10^{-8} mol, ▽: 2.58×10^{-7} mol, ×: 8.35×10^{-7} mol

重合温度 25°C

図8 メタノール添加効果 (*n*-ブチル・ビニルエーテル)

○: 無添加, ⊙: 6.2×10^{-6} mol, ●: 3.4×10^{-6} mol, △: 1.65×10^{-5} mol

重合温度 25°C

- 6) 上野, 林, 岡村, 第 15 回高分子学会年会発表 (1966).
- 7) J. V. F. Best, T. H. Bates, Ff. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 192 (1962).
- 8) E. Hubmann, R. B. Taylor, Ff. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 88 (1966).

5) C. C. Price, T. C. Schwan, *J. Polymer Sci.*, 16, 577 (1955).

図9 線量率依存性 (*n*-ブチル・ビニルエーテル)

重合温度 25℃

A: 1.2×10^5 rad/hr, B: 6.9×10^4 rad/hr, C: 3.1×10^4 rad/hr, D: 1.8×10^4 rad/hr

カチオン種の脱活性による抑制作用と考えられる。

図9には線量率依存性の結果を示す。重合速度は $I^{0.46}$ となり停止機構が2分子停止であることがわかる。このことは電子（あるいは負イオン）との中和による停止と考えられる。

つぎにアンモニア、メタノールの効果の結果から成長イオンの成長速度定数の評価を試みた。アンモニアにより停止が起こるときの重合速度式はつぎのような型で表わすことができる^{9,10}。

$$G_{\text{NH}_3}(-M) = G_x \cdot \frac{k_p}{k_t} \cdot \frac{[M]}{[\text{NH}_3]}$$

$G_{\text{NH}_3}(-M)$ はアンモニア添加の場合のモノマー減少の G 値、 G_x は自由イオンの収率、 k_p は成長速度反応の速度定数、 k_t は停止反応の速度定数である。ここで $G_{\text{NH}_3}(-M)$ に対し $[M]/[\text{NH}_3]$ をプロットすれば (図10)、 $G_x k_p/k_t = 8.4 \times 10^{-2}$ となる。この場合アンモニア添加濃度の低い所は実験操作上不確かさをとまうので、低濃度の領域を除外して図10に示してある。 $G_x \cdot k_p/k_t$ において、 G_x は電気伝導度の測定によりエーテルについて得

図10 $[M]/[\text{NH}_3]$ および $[M]/[\text{CH}_3\text{OH}]$ に対する $G(-M)$

○: アンモニア, ●: メタノール

られている値 0.1 と仮定¹¹⁾、 k_t はプロトン移動反応の値 $1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ を仮定すれば $k_p = 8.4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ が得られる。この k_p の値は Williams らにより得られたシクロペンタジエンに対する値 $5.8 \times 10^8 \pm 1 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ¹²⁾、 α -メチルスチレンに対する $3 \times 10^8 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ⁸⁾ と比較して妥当なものと考えられる。

また同様な立場でメタノールとアンモニアとの停止剤の効率の評価をおこなった。図10において多少実験数は少ないが、 $G_x \cdot k_p/k_t = 6.7 \times 10^{-2}$ となる。このとき、 k_p 、 G_x はアンモニアの場合と同一のはずであるから、それらの値を代入すれば $k_t = 1.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ となる。

以上普通の脱水系、完全脱水系の結果を総括すれば、普通の脱水系においては微量の水のプロトン捕捉作用が支配的に作用し、水によって影響されないラジカル種による重合が観測され、完全脱水系ではカチオン種による重合が支配的に起こることが結論される。

(第15回高分子学会年会一部発表)

9) F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2324 (1943).10) C. G. Overberger, C. F. Enders, A. Monaci, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1969 (1956).11) G. R. Freeman, J. M. Fayadh, *J. Chem. Phys.*, **43**, 86 (1965).12) M. A. Bonin, W. R. Busler, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 199 (1965).