— 速 報 —

Bunte 塩 による 光 増 感 重 合^{*1,2}

(昭和 43 年 7 月 19 日 受理)

角岡正弘・藤井正敏・新城静雄・田中 誠・村田二郎^{*3}

1 緒 言

ある種の有機イオウ化合物が光重合増感剤となることは、例えば、ジスルフィド、チウラムモノスルフィド¹⁾、ジチオカルバメート²⁾、モノスルフィド³⁾について知られている。著者らは種々の Bunte 塩がビニルモノマーに対して良好な増感剤になることを見出したので、報告する。

Bunte 塩に関する研究はすでに多く報告されており、またその応用面での研究も多い。最近 Distler は Bunte 塩の基礎反応について総説を書いている⁴⁾。しかしながら Bunte 塩の光化学的挙動についてはほとんど研究されておらず、その光反応および光重合増感能について興味もたれる。本報告においては二、三のビニルモノマーについて種々の Bunte 塩を用いてその増感性について検討し、その結果増感能のたかいものは、ふつう光重合増感剤として利用されているアゾビスイソブチロニトリルと比較してみるとかなり活性であることがわかった。

2 実験および結果

Bunte 塩の合成は既報⁵⁾のようにハロゲン化物とチオ硫酸ナトリウムの反応によって合成し、生成物はエタノールより再結晶をくり返し、その組成は元素分析より確認した(表 1 参照)。

アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は市販品をエタノールより再結晶して使用した。mp 102~103°C。使用したビニルモノマー (アクリロニトリル [AN], スチレン [St], メタクリル酸メチル [MMA]) の精製は常法に従った⁶⁾。ジメチルスルホキシ

表 1 増感剤の元素分析値および紫外吸収スペクトル

実験 番号	増 感 剤	元 素 分 析				紫 外 吸 収		
		計 算 値		実 験 値		$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$ (溶媒)	$\epsilon_{300m\mu}$
C%	H%	C%	H%					
1	AIBN	—	—	—	—	345	13 (EtOH)	—
2	$C_6H_5COCH_2SSO_3Na$	37.79	2.77	37.92	2.59	249	12400 (H_2O)	705
3	$CH_3COCH_2SSO_3Na$	18.74	2.62	19.14	2.38	284	72 (H_2O)	55
4	$C_6H_5CH_2SSO_3Na$	37.16	3.12	36.94	2.96	260	300 (H_2O)	約 20
5	$CH_3OCCH_2SSO_3Na$	17.31	2.42	17.86	2.47	特性吸収なし		約 15
6	$CH_3CH_2SSO_3Na \cdot 1/2 H_2O$	13.87	3.47	14.09	3.23	243	55 (H_2O)	約 20
7	$C_6H_5SSO_3HNC_6H_5$	49.03	4.12	48.92	4.19	257	6730 (H_2O)	約 300
8	$C_6H_5SSO_3K$	31.54	2.21	31.33	1.96	263	1495 (H_2O)	約 300

表 2 光 重 合 (1)

実験 番号	増 感 剤	MMA (7.80 mol)		St (7.24 mol)		AN (12.65 mol)	
		$[C] \times 10^2$ (mol/l)	$R_p \times 10^4$ (mol/l·sec)	$[C] \times 10^2$ (mol/l)	$R_p \times 10^5$ (mol/l·sec)	$[C] \times 10^2$ (mol/l)	$R_p \times 10^4$ (mol/l·sec)
1	AIBN	3.00	5.86	2.99	7.50	3.01	18.6
2	$C_6H_5SSO_3HNC_6H_5$	3.07	3.68	3.02	4.89	3.02	12.9
3	$C_6H_5SSO_3K$	3.00	2.97	3.00	4.88	—	—
4	$C_6H_5CH_2SSO_3Na$	3.01	1.11	3.01	1.06	3.01	2.72
5	ナ シ	0	0.26	0	0.84	0	0.11

溶媒: DMSO, 25°C.

表 3 光 重 合 (2)

増 感 剤	$[C] \times 10^2$ (mol/l)		$R_p \times 10^5$ (mol/l·sec)
1	AIBN	3.00	30.5
2	$C_6H_5COCH_2SSO_3Na$	2.99	23.2
3	$CH_3COCH_2SSO_3Na$	3.01	17.8
4	$C_6H_5CH_2SSO_3Na$	3.00	8.8
5	$CH_3OCCH_2SSO_3Na$	3.00	5.8
6	$CH_3CH_2SSO_3Na \cdot 1/2 H_2O$	3.64	18.2

[MMA]=4.7 mol/l, 溶媒: DMSO, 20°C.

ド (DMSO) は市販品を 2 回減圧蒸留した。bp 80°C/17 mmHg。光重合は常法に従って封管 (硬質ガラス製) したものを光源 (東芝製高圧水銀ランプ SHL 100 UV) より 3 cm の位置においておこない、重合速度の算出は生成ポリマー重量によった。表 1 に Bunte 塩の $\lambda_{\max}$ と $\epsilon_{\max}$ を示した。さらに光源は 313 m μ に強い光を有するので、300 m μ における ϵ についても記した。この結果 Bunte 塩によって $\lambda_{\max}$ および $\epsilon_{\max}$ がことなるため、重合速度との関係をかたんに相関づけることはできないが、硬質ガラスを透過する波長による重合結果についてのべる。表 2 には MMA, St, AN の重合結果について AIBN, Bunte 塩, ブランクの結果について示す。結果から明らかに Bunte 塩の存在によって重合は加速される (実験 3, 4 と実験 5 との比較)。実験 1 と実験 2 を比較すると実験 2 は実験 1 とほぼ同程度の重合速度を示しており、Bunte 塩が光重合増感剤として有効であることを示している。これは三つのモノマーについて成立する。実験 2 と実験 3 の比較によって $K^{\oplus}$ と $C_6H_5NH^{\oplus}$ の影響は大きくないが、実験 3 と実験 4 の比較によりメチレン基の導入が活性を低くしており、これは $RSSO_3^{\ominus}$ の R 基の影響すなわち $RSSO_3^{\ominus}$ が開始に

*1 本報を「高分子光化学反応 (第 5 報)」とする。

*2 前報 (第 4 報), 角岡正弘, 田村 肇, 田中 誠, 村田二郎, 工化, 70, 599 (1967)。

*3 Masahiro TSUNOOKA, Masatoshi FUJII, Shizuo ARAKI, Makoto TANAKA, Niro MURATA 大阪府立大学工学部応用化学教室: 堺市百舌鳥梅町。

1) 大津, 納谷, 武藤, 今井, 工化, 62, 281 (1959)。

2) 大河原, 山科, 石山, 井本, 工化, 66, 1383 (1963): T. Otsu, J. Polymer Sci., 26, 237 (1957); 大津, 工化, 62, 1462 (1959)。

3) 角岡, 田村, 田中, 村田, 工化, 70, 599, 766 (1967)。

4) H. Distler, Angew. Chem. Intern. Ed., 6, 544 (1967)。

5) 例えば, J. L. Kice, J. Org. Chem., 28, 957 (1963)。

6) 大津, 竹本, “ビニル重合実験法”, 共立出版 (1964)。

関与することを暗示している。表3には MMA を用いた結果について、種々の Bunte 塩の活性をしらべた。実験6の結果より SSO_3^- 基が光増感基となっていることは明らかである。またふつう光増感基として利用されているカルボニル基が隣接することによってその活性は高められる（実験2, 3）。しかし同じカルボ

ニル基でもエステルの場合（実験5）は活性が低かった。以上の結果から Bunte 塩は光増感剤として作用することがわかったが、その機構がどのようなものか、増感性の違いはなにに帰するかは現在のところ明らかではない。

昭和 43 年 9 月 5 日発行 [定価 550 円 (送料 50 円)]

発行兼 東京都千代田区神田駿河台1の5 岩 城 広 吉
編集人

印刷人 東京都新宿区市ヶ谷本村町 27 岩 永 吉 光

印刷所 東京都新宿区市ヶ谷本村町 27 新日本印刷株式会社

発行所 101 東京都千代田区神田駿河台1丁目5番地

社 団 日 本 化 学 会
法 人

電 話 東 京 (292) 6161~6165

振 替 貯 金 口 座 東 京 6058 番

© 1968 The Chemical Society of Japan

落丁、乱丁がありましたときはお早目にお申し出ください。お取りかえいたします。