は純粋なXIIIの分離精製がきわめて困難で微量の黄色結晶しか得られなかった。しかしその赤外吸収スペクトルは既知の方法¹²⁾で合成した標品 (mp 160~161°C)*³ とまったく一致した。

この報告の一部は *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1012 (1967)

12) 篠田淳三, 佐藤壮吉, 薬誌, 48, 797 (1928).

*3 文献値¹²⁾ mp 189~190°C.

に速報として掲載され, また日本化学会第21年会で発表された。

本実験に協力された高橋徹也, 田口正行, 丹野 博, 伊藤千代の諸氏, ならびに試料の一部を提供された馬場 肇氏に感謝する。また使用した光照射装置は旭硝子奨励金によったもので, あわせて謝意を表する。

第IV族元素塩化物の存在下におけるビニルモノマーの紫外線重合

(昭和43年8月24日受理)

箕浦 有二*¹・戸嶋 博之*²

1 緒 言

第IV族元素の塩化物のなかで, CCl_4 はラジカル重合において連鎖移動剤として働くことはよく知られている。しかし, 単独で重合触媒活性を有するという報告はない。

SiCl_4 , GeCl_4 はベンゼン中ではカチオン触媒とはならないが, ハロゲン化金属たとえば HgCl_2 が共存すると重合活性が生じ, カチオン重合触媒となることを先に明らかにしたり。

SnCl_4 はよく知られたカチオン重合触媒であるが, エーテル中ではスチレンは重合しないことが知られている。また, メチルメタクリレートや酢酸ビニルなどのカルボニル基を有するモノマーと錯合体を作りラジカル重合性を増すことが報告されている^{2,3)}。

著者らは, これら第IV族元素の塩化物存在下でビニルモノマー (メタクリル酸メチル, 酢酸ビニル, スチレン) の紫外線重合をベンゼン中 (スチレンの場合はエチルエーテル中) 30°C で行なった。いずれの塩化物存在下においても重合速度の増加が見られ, 光増感剤として働いていることがわかった。

2 実 験

2.1 試薬の調製

使用モノマー (メタクリル酸メチル, 酢酸ビニル, スチレン) は常法により精製して使用した。

第IV族元素の塩化物のうち, CCl_4 , SiCl_4 , SnCl_4 は精留したのち使用した。 GeCl_4 は市販品の特級をそのまま使用した。

ベンゼンとエチルエーテルは常法により精製したのち使用した。

2.2 重 合

重合は通常の封管法により行なった。紫外線源として東芝製SHL-100 UV 高圧ランプを使用した。

*1 Yuji MINOURA 大阪市立大学原子力調査研究室：大阪市住吉区杉本町。

*2 Hiroyuki TOSHIMA 坂井化学工業株式会社：神戸市須磨区大池町。

1) 箕浦有二, 戸嶋博之, 工化投稿中。

2) 牧島象二, 奥沢信二郎, 平井英次, 日本化学会第19年会予稿集IV, 134 (1966)。

3) 伊保内 賢, 日本化学会名古屋大会講演 (1964)。

封管を溶封後, ランプから一定の距離 (10 cm) に置き 30°C の恒温槽中で重合を行なった。重合速度はポリマー収量より求めた。

2.3 粘度測定

ウペローデ粘度計を用いてベンゼン中 30°C で行なった。ポリスチレン, ポリメタクリル酸メチルの重合度は次を用いて求めた。

$$\bar{p}_n = 1770 [\eta]^{1.4} \text{ (ポリスチレン)}^{4)}$$

$$\bar{p}_n = 2200 [\eta]^{1.18} \text{ (ポリメタクリル酸メチル)}^{5)}$$

3 結果および考察

CCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 存在下でメタクリル酸メチル (MMA), 酢酸ビニル (VAc), スチレン (St) の紫外線重合を 30°C で行なった。MMA ($e=0.40$, $Q=0.74$) と VAc ($e=-0.22$, $Q=0.026$) の場合は, ベンゼン中で, また St ($e=-0.80$, $Q=1.00$) の場合はベンゼン中に行なうと SnCl_4 によって, カチオン重合を起こしてしまうのでエチルエーテル中に行なった。図 1, 2, 3

図1 第IV族元素の塩化物存在下におけるMMAの紫外線重合

[MMA] 4.68 mol/l (4.71 g), [halides] 6.24×10^{-2} mol/l
○: CCl_4 , △: SnCl_4 , ●: GeCl_4 , ×: SiCl_4 , ○: ブランク
ベンゼン中 30°C

4) F. R. Mayo, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3740 (1948).

5) A. V. Tobolsky, B. Baysal, *J. Polymer Sci.*, 9, 171 (1952).

図 2 第IV族元素の塩化物存在下における VAc の紫外線重合

[VAc] 5.44 mol/l (4.67 g), [halides] 6.24×10^{-2} mol/l
●: CCl_4 , □: SnCl_4 , △: GeCl_4 , ○: SiCl_4 , ⊕: プランク
ベンゼン中 30°C

図 3 第IV族元素の塩化物存在下における St の紫外線重合

[St] 4.35 mol/l (4.53 g), [halides] 6.24×10^{-2} mol/l
●: SnCl_4 , △: GeCl_4 , ○: CCl_4 , □: SiCl_4 , ⊕: プランク
エチルエーテル中 30°C

に MMA, VAc, St に対するそれぞれの塩化物の重合速度におよぼす影響を示した。

いずれのモノマーに対しても各塩化物の添加によって重合速度の増加がみられ、これら塩化物が光増感作用を有することがわかった。塩化物濃度の重合速度におよぼす影響については、実験を行っていないので不明であるが、ベンゼン中（あるいはエーテル中）で行なった本実験においては、MMA に対する各塩化物の活性の順序は $\text{CCl}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{GeCl}_4 > \text{SiCl}_4$ であった。VAc に対しては $\text{CCl}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{GeCl}_4 > \text{SiCl}_4$, St に対しては $\text{SnCl}_4 > \text{GeCl}_4 > \text{CCl}_4 > \text{SiCl}_4$ の順序であった。表 1 に各塩化物を用いた場合の各モノマーの初期重合速度 (R_p) の値を示した。

このように増感剤により初期重合速度 (R_p) がことなる原因と

しては、開始反応速度が大か、モノマーにこれらの化合物が作用して生長反応速度が大になるためか、または停止反応速度が小になるためかの三つが考えられる。これを明らかにするために、MMA と St についてはほぼ同一変換率の試料について重合度を測定してみた。結果は表 1 に示した。

表 1 第IV族元素の塩化物存在下における各モノマーの初期重合速度 (R_p) と重合度 ($\bar{P}_n$)

ハライド	MMA			St			VAC
	$R_p \times 10^6$ mol/l/sec	[η]	$\bar{P}_n$	$R_p \times 10^6$ mol/l/sec	[η]	$\bar{P}_n$	$R_p \times 10^6$ mol/l/sec
none	3.75	3.31	8514	0.67	0.93	1605	0.97
CCl_4	2.50	1.67	3920	2.20	0.57	805	3.22
SiCl_4	4.17	1.00	2200	1.39	0.74	1170	1.93
GeCl_4	7.78	1.11	2490	2.22	0.56	788	2.01
SnCl_4	20.0	1.15	2550	2.83	0.33	376	2.86

St については重合度 ($\bar{P}_n$) は次の順序となった。

$\bar{P}_n$: $\text{SiCl}_4 > \text{CCl}_4 > \text{GeCl}_4 > \text{SnCl}_4$, 重合速度は先の結果より, R_p : $\text{SnCl}_4 > \text{GeCl}_4 > \text{CCl}_4 > \text{SiCl}_4$ である。

St の場合は、このことより開始速度の差によってこのような結果が得られたもので、開始速度は $\text{SnCl}_4 > \text{GeCl}_4 > \text{CCl}_4 > \text{SiCl}_4$ の順に小であると考えられる。すなわち、上の順に量子収率が高くこれら塩化物がラジカルになりやすいためか、または生成ラジカルと St との反応性の相違によるためと推論される。

MMA の場合は、重合度の大きさは重合速度の順と同一であった。すなわち $\bar{P}_n$ は $\text{CCl}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{GeCl}_4 > \text{SiCl}_4$ であった。モノマーとこれら塩化物の相互作用により生長速度が大になるためにこのような結果が得られたと考えられる。

SnCl_4 については MMA あるいは VAc との間に錯合体が知られており重合活性が増大することが報告されている。開始段階だけでなく生長段階にも貢献しているために大きな重合速度が得られたものと思われる。また、同様な例として大津らは MMA あるいは VAc が塩化亜鉛とやはり錯合体を作り重合速度の増加をきたすことを報告している^{6,7)}。

以上の結果より紫外線照射した場合、 SiCl_4 , GeCl_4 の存在下においても MMA, VAc の重合が加速された。かなりイオン性の高い SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 も紫外線照射によりラジカル的に開裂し、生じたラジカルが重合触媒活性を持っているために重合速度が増加したものと思われる。つまり第IV族元素の塩化物 (CCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4) が光増感剤となることがわかった。

(1968 年 4 月, 日本化学会第 21 年会講演)

- 6) M. Imoto, T. Otsu, Y. Harada, *Makromol. Chem.*, **65**, 180 (1963).
- 7) M. Imoto, T. Otsu, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 310 (1963).