臭素による二、三のビニルモノマーの光重合

(昭和43年10月14日受理)

迫田 直一^{*1}・谷垣 禎一^{*1}・田淵 研三^{*2}

臭素を用いてメタクリル酸メチル (MMA), スチレン (St), アクリロニトリル (AN) およびアクリル酸エチル (EA) の光重合を行なった結果、臭素はいずれのモノマーに対しても光増感剤として働くことが認められた。この重合の開始機構を検討する目的で臭素、および MMA の臭素付加物による MMA の光重合を行なった結果、まず臭素が MMA に付加し、次いでその付加生成物の光分解によって生じたラジカルから重合が開始されることが予想された。さらに St, AN, および EA について同様の実験を行なった結果、臭素付加速度の大きい St ではその光重合速度は St の臭素付加物を用いた場合と全く一致し、臭素による St の光重合は St の臭素付加物生成過程を経るものと考えられる。一方、臭素付加速度の小さい AN, EA では臭素とそれぞれのモノマーの付加物からの重合は考えられず、臭素を用いた方がそれぞれの臭素付加物を用いた場合より、はるかに速い速度で重合した。これらの事実は添加物の効果からも支持され、例えば MMA の臭素による重合系にナフタリン、ビリジニアセトンを添加すると重合が著しく促進され、ナフタリンの場合は α -ブロムナフタリン、ビリジンの場合はビリジン過臭化物の生成が重合促進効果に寄与していることを明らかにした。

1 緒 言

ハロゲンが光重合の増感剤になりうることについてはすでに松田¹⁾の塩素によるアクリルアミドの光重合、Rafikov²⁾の塩素によるアクリロニトリルの光重合などの報告がある。

しかし、臭素についてはオレフィンへの付加反応に関する研究は知られているが³⁾、これを用いて光重合を行なった例はほとんど見当たらない。著者らは臭素によるメタクリル酸メチル(MMA), スチレン (St), アクリロニトリル (AN) およびアクリル酸エチル (EA) の光重合を行なった結果、臭素はいずれのモノマーに対しても光増感剤として働くことを見出した。また、St および MMA では臭素はまずモノマーに付加し、ついでその付加生成物の光分解によって生じたラジカルから重合が開始されるが、AN および EA では必ずしもこの過程を経ないことを二臭化オレフィンおよびその他の化合物の添加による光重合の結果から明らかにした。

2 実 験

2.1 試 料

モノマーは市販品を常法により精製し、使用直前に減圧蒸留して用いた。臭素は試薬一級品を酸化カルシウムで乾燥し、蒸留して用いた。MMA の二臭化物(DBMMA)は、MMA にこれと等モ

表 1 二臭化オレフィンの物理定数および臭素含有率

二臭化オレフィン ^{a)}	沸点または融点 (°C)	比重 d_{4}^{25}	臭素含有率 ^{b)} (%)
DBMMA	bp ₄ 72.5	1.769	60.2(61.5)
DBAN	bp ₄ 74.5	2.105	76.4(75.1)
DBEA	bp ₄ 75	1.765	64.3(61.5)
DBSt	mp 73	—	60.0(60.6)

a) DBMMA, DBAN, DBEA および DBSt はそれぞれ MMA, AN, EA および St の臭素付加物を示す。

b) () 内の数字はそれぞれの理論臭素含有率をあらわす。

*1 Naokazu SAKOTA, Teiichi TANIGAKI 愛媛大学工学部工業化学教室：松山市文京町。

*2 Tenzo TABUCHI 新居浜工業高等専門学校工業化学科：新居浜市八雲町。

1) 松田 正, 東村敏延, 岡村誠三, 日本化学会第 20 年会講演要旨集, N-208 (1967)。

2) S.R. Rafikov, et al., *Vysokomol. Soed.*, 5, 703(1963)。

3) H. Schmitz, H. J. Shumacher, A. Jäger, *Z. Physik. Chem.*, B 51, 281 (1942)。

ルの臭素をクロロホルム中で 5~10°C で反応させ、反応混合物を減圧蒸留して bp 72.5°C/6 mmHg の留分を単離して使用した。臭素含量 60.2% (理論値 61.5%)。その他の二臭化オレフィンも同様の方法で合成したもので、その物理定数および臭素含有率を表 1 に示した。

2.2 重合方法

モノマーおよび光増感剤を、封管重合用硝子管に入れ、10⁻² mmHg の減圧下で数回脱気したのち封管した。臭素の採取法としては、重合速度を求める実験においてはドライアイス-メタノール系で冷却したモノマー中に臭素の所定量を計りとりてあらかじめ所定濃度の溶液を作り、これを手早く硝子管中に仕込んだ。なお、St については仕込操作中に多少褪色が認められる。この現象は一部臭素の St への付加反応がおこっているとも考えられる。しかし、芳香族化合物と臭素とがすみやかに電荷移動型錯体を形成することはよく知られているから、仕込中に St の臭素付加物が生成しているかどうかは明らかでない。その他の実験においては、所定量の臭素を直接 1 ml のメスピペットで加えた。また、添加物を加える場合は冷却した硝子管中に臭素、添加物、モノマーをこの順序に加えて前述と同様に封管した。

重合は東芝ケミカルランプ FL-20 BL (極大波長 3600 Å) 3 本をとりつけた恒温空気浴槽中に行ない、封管をドラムにとりつけて回転させながら光を照射した。重合槽は内部周辺にガラス管をめぐらせて冷却水を循環し、同様に槽の底部にめぐらせたニクロム線に通ずる電流を調節し、槽内にとりつけた小型扇風機によって槽内の温度を均一 (30±0.3°C) に保った。

重合終了後反応混合物を大量のメタノール (EA のみについては 50 vol% 含水メタノール) 中に投入し、沈殿したポリマーを吸引ろ過し、50°C で 1 昼夜以上真空乾燥した。

重合物の分子量はポリメタクリル酸メチル (PMMA) についてのみ測定し、粘度法により次式⁴⁾ から求めた。

$$[\eta] = 5.12 \times 10^{-5} M^{0.76} \quad (\text{ベンゼン, } 30^\circ\text{C})$$

3 結果と考察

3.1 臭素および二臭化オレフィンによる光重合

予備実験の結果 MMA, St, AN および EA は臭素を増感剤

4) E. S. C. Ginsberg, T. G. Fox, H. F. Marson, *Polymer*, 3, 97 (1962)。

として光重合しうることを知った。また、えられた重合物の臭素含量が低いことから比較的分子量が大きいことが考えられ、実際 PMMA については粘度法で求めた分子量は 70000~200000 であった。そこで、MMA について時間と重合率との関係を求めると図 1 にみられるように若干の誘導期を伴うが、いずれの臭素濃度においても時間と重合率の間には直線関係が認められ、その傾きから求めた重合速度は臭素濃度の $1/2$ 次に比例し、ラジカルの 2 分子停止をとまなう重合によってポリマーが生じることがわかった (図 2)。

図 1 臭素による MMA の光重合
MMA 5 ml 臭素 (mol/l) ●: 1.2, ×: 0.6, △: 0.4,
□: 0.2, ○: 0.1, ○: 0.05

図 2 光増感剤濃度と MMA の重合速度との関係
●: 臭素 ○: DBMMA

Rafikov らはジメチルホルムアミド中で AN を塩素で光増感重合すると、モノマーの塩素付加物が副生すると述べており²⁾、臭素のビニルモノマーへの付加反応の速いことを考慮して MMA の臭素付加物 (DBMMA) を別に合成して、これを増感剤として MMA の光重合を行なった。図 3 に示すように誘導期は認められず、重合率は時間とともに直線的に増加し、その重合速度は同濃度の臭素によるそれとほぼ等しいことを認めた。また、図 2 からは重合速度は DBMMA の $1/2$ 次に比例することが明らかになった。これに対して AN では臭素および臭素付加物による重合は誘導期が存在せず、臭素による重合の速度は臭素付加物によるそれよりも大きいことが認められた (図 4)。EA でも臭素を用いた方が臭素付加物を用いたときより、はるかに速い速度で重合した。また、St では臭素と DBSt による重合は両者ともに誘導期を示さず、時間-転化率曲線はまったく一致した (図 5)。このように臭素による光重合の様子がモノマーの種類によって異なるこ

図 3 DBMMA による MMA の光重合
MMA 5 ml DBMMA (mol/l) ●: 1.36, ×: 1.08, △: 0.68
□: 0.41, ○: 0.27, ○: 0.13, ○: 0.008

図 4 アクリロニトリルの光重合
●: 臭素 0.2 mol/l ○: DBAN 0.2 mol/l

図 5 スチレンの光重合
●: 臭素 0.2 mol/l ○: DBSt 0.2 mol/l

とが明らかにされたが、それらの重合機構について考察すると次の (1)~(5) 式が考えられる。

ここで、M はモノマーをあらわし、 k は各素反応の速度定数を

あらわす。(1)~(3)式は臭素のモノマーへのラジカル付加反応を示し、(4)式は重合の生長反応を示している。臭素を用いた場合の各モノマーの重合の差異は(3)式と(4)式との反応速度の比で説明される。すなわち、(3)式の反応速度が(4)式のそれよりも大きい場合には、まず、主として臭素付加物が生成し、次に(5)式によって、重合が開始するものと考えられる。

(3)式と(4)式との反応速度定数の比はモノマーラジカルの臭素に対する連鎖移動定数($c_{tr}=k_{tr}/k_p$)

としてあらわされる。しかし、臭素についての連鎖移動定数はまだ測定されていないが、他のハロゲン化合物、たとえば四塩化炭素、四臭化炭素に対する連鎖移動定数はすでに測定されており⁵⁾、その大きさは $St > MMA \approx MA > AN$ の順序になっているので、臭素の場合にも、それらと同様の傾向があると考えられる。

c_{tr} の値の大きいモノマーでは臭素の濃度の高い重合初期において、(3)式の反応速度は(4)式の反応速度より速くなり、主として臭素付加物が生成し、重合は禁止される。MMA の臭素による重合で誘導期が存在するのは、誘導期中このような機構で DBMMA が生成しているためと思われる。MMA の臭素による重合で臭素の初濃度の高いところで長い誘導期がみられることは、このことをよく説明している。しかし、臭素の初濃度と誘導期の間には定量的な関係が見い出されなかった。St については付加反応が他のモノマーに比較して非常に速く、重合の開始と同時に DBSt が生成しているため光重合での誘導期が存在せず、またその重合速度が DBSt によるそれとまったく等しくなっているものと思われる。一方、AN、EA では c_{tr} が比較的小さいから臭素付加物は生成せず、(4)式による重合の生長のみが起こっていると思われる。AN、EA で臭素による重合速度がそれぞれの臭素付加物による重合速度より速いのは、臭素の光分解が臭素付加物のそれよりも容易であることから理解できる。

次に、DBMMA による MMA の光重合において重合度の逆数($1/P$)と初期重合速度(R_p)との関係を求めると、DBMMA の初濃度の高いところでは $1/P$ は急激に大きくなって直線にならないから、過剰の DBMMA が存在するときには生長ラジカルの DBMMA への連鎖移動が考えられる。そこで、 $1/P$ と R_p の関係を示す Tobolsky の式 $\left(1/P=c_m+c_{tr}\cdot\frac{[I]}{[M]}+AR_p\right)$ における A の値を実験値から最小二乗法により求めると 0.159 の値をえた。この値を用いて $(1/P-AR_p)$ と $[DBMMA]/[MMA]$ との関係の求めると図6のような直線が得られた。この傾きから求めた生長ラジカルの DBMMA への連鎖移動定数は 3.61×10^{-3} で、四臭化炭素に比べて非常に小さいことがわかった。一方、生長ラジカルの臭素に対する連鎖移動定数は求めることができなかったが、表2の分子量の結果から臭素を用いた場合にはそれと同濃度の DBMMA を用いたときより明らかに小さい値がえられているので、臭素に対する連鎖移動定数は DBMMA に対するそれより

表2 臭素および DBMMA による MMA の光重合によってえられる重合体の分子量

モノマー (ml)	光増感剤 (mol/l)	重合時間 (min)	重合率 (%)	M
MMA 5	Br ₂ 0.2	120	12.0	191000
" "	" 0.6	"	15.5	100000
" "	" 1.2	"	23.2	74000
" "	DBMMA 0.27	80	7.8	448000
" "	" 0.68	"	13.0	255000
" "	" 1.36	"	19.4	150000

表3 臭素による光重合における添加物の影響^{a)}

添加物	光増感剤	MMA (%)			St (%)			AN (%)			EA (%)	
		1hr	3hr	暗 3hr	1hr	3hr	暗 3hr	1hr	3hr	暗 3hr	1hr	暗 3hr
ナフタリン	臭素	9.4	95.0	0	4.8	14.0	0	24.4	70.2	0.1	93.1	0
"	"	1.7	4.3	1.0	0.2	0.7	0.5	7.7	26.4	0	0.9	0.5
ピリジン	臭素	31.3	100	0.1	3.9	14.0	0.4	0.2	1.2	0.1	73.0	0
"	"	1.0	2.3	0.1	0.2	0.6	0.6	0	0	0	0.1	0
アセトン	臭素	20.2	34.5	0	5.3	16.2	0	11.5	46.0	0.1	96.5	0
"	"	0.8	1.9	0.3	0.1	0.7	0.4	0.2	0	0	0	0
酢酸エチル	臭素	3.4	13.7	0	4.0	13.5	0	7.2	30.8	0.1	39.6	0
"	"	0.9	1.1	0.3	0.1	0.7	0.4	0	0	0	0	0
ジオキサン	臭素	3.5	18.5	0	4.2	13.5	0	7.7	27.4	0	37.9	0
"	"	0.8	1.9	1.2	0.2	0.8	0.6	0	0.8	0	0.3	0.1
"	臭素	4.2	18.6	0	4.4	14.1	0.1	6.6	30.4	0.2	44.3	0
"	"	0.9	3.3	0.5	0.2	0.8	0.4	0	0	0	0	0

a) 重合条件：モノマー 5 ml, 光増感剤 0.4 mol/l, 添加物 0.4 mol/l, 光重合は 30℃, 暗重合は 60℃ (恒温水槽中) で行なった。

図6 $[DBMMA]/[MMA]$ と $(1/P-AR_p)$ との関係

も大きいことが考えられる。

3・2 臭素による光重合における添加物の影響

臭素によるビニルモノマーの光重合においてモノマーの種類によってその光重合の機構が異なり、その差異は臭素とモノマーとの付加反応速度によって説明できた。次に、これらのことをさらに確認するために臭素と反応しやすい添加物を加えて臭素による光重合を試みた。すなわち、モノマーと臭素と添加物との3者の存在する重合系において、臭素による付加速度の速いモノマーは添加物による影響はみられない。また、逆に臭素による付加速度が遅いモノマーではむしろ臭素と添加物との反応が主として起こり、それが重合の開始に寄与することが考えられる。

そこで、表3および図7のような実験を行なった結果、まず臭素の付加速度の最も速い St ではナフタリン、ピリジン、アセトン、酢酸エチルおよびジオキサンなどのいずれの添加物も影響を与えないことが明らかとなった。これは臭素の St への付加反応が臭素と添加物との反応速度よりも速いため、添加物は臭素の St への付加反応に影響を与えないことを示している。次に、St について付加速度の速い MMA ではナフタリン、ピリジンおよびアセトンの添加により重合が促進され、酢酸エチル、ジオキサ

5) C. Walling, "Free Radicals in Solution", John Wiley and Sons, Inc., New York (1957) p. 157.

図7 フェノール-臭素混合系および2,4,6-トリブロムフェノールによるMMAの光重合
MMA 5 ml, ●: フェノール 0.2 mol/l, 臭素 0.2 mol/l
○: トリブロムフェノール 0.2 mol/l,
× トリブロムフェノール 0.2 mol/l, フェノール 0.2 mol/l

図8 ナフタリン-臭素混合系およびα-ブロムナフタリンによるMMAの光重合
MMA 5 ml, ●: ナフタリン 0.2 mol/l, 臭素 0.2 mol/l,
○: α-ブロムナフタリン 0.2 mol/l

ンではその影響を受けなかった。また、図7にみられるようにフェノールと臭素の混合系では長い誘導期ののち急激に重合した。したがって、MMAはStの場合と異なり、臭素はMMAと付加反応するよりフェノール、ナフタリン、ビリジンをおよびアセトンと反応してより増感作用の大きい化合物を形成するものと考えられる。ナフタリンおよびフェノールは臭素と常温で反応してそれぞれα-ブロムナフタリン⁶⁾、トリブロムフェノールを生成す

ることが知られているので、これらの化合物と、ナフタリンと臭素、およびフェノールと臭素との混合系によるMMAの光重合を比較した。その結果、図7および図8にみられるように臭素化合物および混合系による重合速度はそれぞれほぼ等しいが、混合系ではいずれも誘導期がみられた。このことより、この誘導期間中にα-ブロムナフタリン、トリブロムフェノールが生成され、これらの化合物がMMAの臭素付加物より光増感作用が大きいために重合が促進されるものと思われる。次に、ビリジンと臭素とは四塩化炭素中0°Cでビリジン過臭化物の結晶を生じ、臭素化反応に用いられることが知られている⁷⁾ので、この過臭化物を用いて重合を行ない、MMAの重合速度はビリジン-臭素混合系の場合とまったく一致すること、またANでは混合系および過臭化物のいずれを用いても重合が起らないことを知った。これよりビリジンの添加でビリジン過臭化物が生じ、MMAの場合これがすぐれた光増感剤になっていることが明らかになった。アセトンについては臭素との分子錯合体が知られている⁸⁾、アセトンによる促進効果とこれとの間の関連性はまだ明らかでない。酢酸エチルとジオキサンとはこれらのビニルモノマーの重合に何ら影響を与えなかった。ジオキサンと臭素との分子錯合体はすでに知られているので⁹⁾、この錯合体を別に合成して、これによるMMAの光重合を行なったがまったく重合が起らなかった。ジオキサンと臭素との混合系でMMAの重合が抑制されることなく臭素のみを加えた場合と同様に重合が起ったことは、MMAの存在下ではジオキサンと臭素との分子錯合体の形成は抑制されていると思われる。MMA-臭素系に対する添加物の効果と類似した効果は、同じく臭素付加速度の小さいAN、EAにおいてもみられた。ただし、AN-臭素系にビリジンを添加した場合は先にも述べたように重合が禁止された。以上の添加物効果に対する実験結果からStでは臭素付加反応が非常に起こりやすいこと、MMAではナフタリン、フェノール、ビリジンおよびアセトンのような臭素と反応しやすい化合物を添加するとビニルモノマーへの臭素付加反応が抑制され、逆にこれらの添加物と臭素とから新しい増感剤が生成することなどが明らかになった。

(1967年10月19日、第16回高分子討論会講演)

- 7) S. M. McElvain, L. R. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 206 (1951).
- 8) O. Hassel, K. O. Strømme, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 275 (1959).
- 9) O. Hassel, J. Hvosllef, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 873 (1954).

6) F. R. Mayo, W. B. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 911 (1952).