ホスゲンによるメタクリル酸メチルの光重合

(昭和 44 年 1 月 18 日 受理)

谷 垣 禎 一・坂 井 昭 夫・井 上 賢 三・迫 田 直 一^{*1}

ホスゲン存在下におけるメタクリル酸メチルの光重合を動力学的に研究し、ホスゲンが光増感剤として働くこと、および重合速度がモノマー濃度の 1 次、ホスゲン濃度の 1/2 次に比例することが明らかとなった。重合速度は水、エタノール、フェノールあるいはピリジンの添加によって増大したが、これはホスゲンが水、エタノールおよびフェノールとは 1:1 錯体を、また、ピリジンとは 1:2 錯体を形成し、これらの錯体がより有効な光増感剤として働くと考えたと説明できる。また、重合速度と得られたポリマーの平均重合度との関係から求めた k_p^2/k_t の値はすべての重合系で等しく、文献値とも一致した。したがって、これらの添加物は重合の生長反応および停止反応には関与せず、開始反応にのみ関与していると考えられる。全活性化エネルギーから算出した開始反応の活性化エネルギーはホスゲン単独系、ホスゲン-水系、ホスゲン-エタノール系およびホスゲン-フェノール系では 3~4 kcal/mol であり、ホスゲン-ピリジン系では 22 kcal/mol であった。

1 緒 言

ハロゲンによるビニル化合物の光重合に関しては、塩素を光増感剤とするアクリロニトリルの光重合¹⁾、臭素を光増感剤とする二、三のビニル化合物の光重合²⁾ が報告されている。一方、ホスゲンとビニル化合物との光反応では低分子量の含塩素化合物が得られることが知られている^{3,4,5)}。Heicklen⁶⁾ によれば、ホスゲンを光照射すると $\text{Cl}\cdot$ と $\cdot\text{COCl}$ に分解するが、 $\cdot\text{COCl}$ は常温では非常に不安定で容易に CO と $\text{Cl}\cdot$ とに分解するから、結局ホスゲンの光分解では 2 個の $\text{Cl}\cdot$ と CO とが定量的に生成する。したがって、 $\text{Cl}\cdot$ を重合の開始剤として用いる場合に、イオンのな副反応を起こす可能性のある塩素よりも、副反応がなく、しかも比較的蒸気圧が低く取扱いの簡便なホスゲンの方が有用である。

著者らは、メタクリル酸メチル、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸エチルなどのビニルモノマーについてホスゲンを増感剤とする光重合を試みたところ、いずれのモノマーでもかなり重合度の大きい重合体が得られること、また、水、アルコール類およびアミン類を重合系に添加すると、モノマーの種類によって重合が促進あるいは抑制されることを知った⁶⁾。本報ではメタクリル酸メチルのホスゲン存在下での光重合を動力学的に研究して添加物の影響を明らかにし、ホスゲン-添加物系における重合の開始機構を考察した。

2 実 験

2.1 試 薬

メタクリル酸メチル (MMA) と添加物のピリジン、フェノールおよびエタノールはいずれも市販品を常法により精製した。ホスゲン (帝人化成 (株) 製) は一度ポンペより真空冷却したトラ

ップに採取し、これを減圧下で蒸留したのち、さらにホスゲンの沸点以上にわずかに加温して残存する空気をホスゲン蒸気とともに除いたものを重合に用いた。クロルギ酸フェニルおよびクロルギ酸エチルはそれぞれフェノールおよびエタノールとホスゲンとより常法にしたがって合成し、クロルギ酸フェニルでは bp 76°C/11 mmHg ($n_D^{25}=1.5125$)、クロルギ酸エチルでは bp 94.0~94.3 °C/760 mmHg の留分を使用した。

2.2 重合方法

重合はパイレックスガラス製重合管を用いて封管法によって行なった。使用直前に蒸留した MMA および添加物の所定量を重合管に入れ、真空ラインに接続して凍結融解を数回繰り返して脱気したのち冷却しておく。次に、あらかじめ精製脱気したホスゲンをガス状にして真空ライン中に充たし、その圧力を真空ラインに接続したマンオメーターで読み取ったのち、前述の冷却しておいた重合管にホスゲンを凝集させ、再びその圧力を読み取る。別に、水酸化ナトリウム水溶液を入れた重合管をラインに接続して前述とまったく同様の方法でホスゲンを採取し、Volhard 法で定量した塩素含量からホスゲン採取量を計算して、真空ライン中のホスゲンの圧力の変化と採取量との関係を求めておき、この標準直線を用いて採取前後の圧力差より MMA に加えたホスゲン量を算出した。

重合は東芝蛍光灯 FLE-20 (3100 Å) 3 本を槽内壁に取り付けた定温空気槽中で、重合管をドラムに取り付けて回転させながら光照射下に行なった。空気槽内の温度は、槽内壁に取り付けたニクロム線に通ずる電流と冷却水の温度と流量とで調節し、小型ファンでかきまぜて均一かつ一定に保った。

3 結果と考察

3.1 ホスゲンのみによる光重合

図 1 にホスゲンによる MMA の光重合における時間-重合率の関係を示した。ホスゲンの濃度を変化させても時間と重合率の関係は常に原点を通る直線となり、誘導期は認められない。図 1 の直線の勾配より求めた R_p は MMA 単独の光重合の速度よりも大きく、ホスゲンに光増感作用があることは明らかである。なお、同一条件での熱重合はほとんど起こらないことを確認した。

ホスゲンが MMA の光重合の増感剤として働くことが明らかとなったので、その重合機構を知るために、 R_p とモノマー濃度 $[\text{M}]$ およびホスゲン濃度 $[\text{COCl}_2]$ との関係を求めた。ま

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

1) S. R. Rafikov, V. A. Sechkovskaya, G. P. Gladyshev, *Vysokomolekul. Soedin.*, 5, 703 (1963).

2) 田淵, 迫田, 工化, 72, 975 (1969).

3) J. Heicklen, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 445 (1965).

4) D. G. Marsh, J. Heicklen, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 269 (1966).

5) M. H. J. Wijnen, *ibid.*, 83, 3014 (1961).

6) 谷垣, 坂井, 迫田, 第 16 回高分子討論会要旨集, p. 233 (1967).

図1 ホスゲンによる MMA の光重合における
時間-重合率の関係

COCl₂ : —○— : 7.8×10^{-3} mol, —●— : 7.2×10^{-3} mol,
—○— : 4.7 " —○— : 3.1 "
—○— : 1.6 "

MMA : 5 ml 温度 : 35°C

図2 R_p と $[M]$ との関係

溶媒 : 塩化エチレン $[COCl_2]$: 0.596 mol/l

ず、塩化エチレンを溶媒として $[COCl_2]$ を一定として $[M]$ を変化させて R_p を求めると、図2に示したように R_p は $[M]$ の次に比例した。

一方、MMA 5 ml に種々の量のホスゲンを加えて光重合を行ない、その時間-重合率曲線から求めた R_p は表1のとおりで、これを $[COCl_2]$ の $1/2$ 次に対してプロットすると図3の実線のようになり、ホスゲン濃度の低い所では R_p は $[COCl_2]^{1/2}$ に比例するのが認められた。 $[COCl_2]$ の高い所では表1にみられるように $[M]$ の変化が大きくなるから、 R_p を $[M]$ の1次で補正

表1 重合速度のモノマー濃度に関する補正

ホスゲン 添加量 (ml)	ホスゲン 濃度 (mol/l)	MMA 使用量 (ml)	$[M]^a)$ (mol/l)	R_p (%/hr)	$R_p^*b)$ (%/hr)
0.114	0.304	5	9.15	2.7	2.7
0.228	0.596	5	8.95	3.3	3.4
0.342	0.875	5	8.76	3.7	4.0
0.455	1.142	5	8.58	4.0	4.4
0.596	1.398	5	8.40	4.6	5.1
0.683	1.654	5	8.24	5.0	5.8

a) ホスゲンの体積+MMAの体積=溶液の体積と仮定して計算した値。

b) R_p が $[M]$ の1次に比例するとして補正した値。

図3 ホスゲン濃度と R_p との関係

—●— : 未補正 —○— : 補正

し、その値 (R_p^*) を表1の最後の欄に示した。 $[COCl_2]^{1/2}$ に対して R_p^* をプロットすると図3の破線のように $[COCl_2]$ の高い所でも R_p は $[COCl_2]^{1/2}$ に比例することが明らかとなった*2。

以上の結果より、ホスゲンによる MMA の光重合において R_p は

$$R_p = k[COCl_2]^{1/2}[M] \quad k: \text{定数}$$

なる式であらわされることがわかった。これよりホスゲンによる MMA の光重合は2分子停止を伴うラジカル重合で、開始反応にはモノマーが関与していないことが明らかである。これらの事実と生成ポリマー中に微量の塩素が含まれていることを考えあわせると、ホスゲンを増感剤とする光重合では $Cl\cdot$ が重合を開始していることが明らかである。

3.2 添加物の影響

ホスゲン-MMA の系にホスゲンと何らかの相互作用を起こすと考えられる化合物、すなわち水、エタノール、フェノール、ピリジンなどを加えて、これらの化合物の光重合に対する影響について考察した。これらの添加物を加えた場合でも時間と重合率の関係は原点を通る直線となり、誘導期が存在しないことは、ホスゲン単独の場合と同様である。

まず、 $[COCl_2]$ を一定にして水、エタノール、フェノールなどの添加物の濃度を変化させると、図4に示すように添加物の濃度がホスゲンの濃度と等しくなるまでは R_p は添加物濃度 ($[ROH]$) の $1/2$ 次比例して増大した。しかし、 $[ROH]$ が $[COCl_2]$ 以上になると、水の場合は R_p は一定となって変化しないが、エタノールおよびフェノールでは R_p が低下した。図5は添加物の濃度を一定にしてホスゲンの濃度を変化させた時の結果を示したもので、アルコールの場合には R_p と $[COCl_2]^{1/2}$ との間に直線関係が得られた。しかし、水の場合には R_p と $[COCl_2]^{1/2}$ との間に $[COCl_2]$ と $[H_2O]$ が等しい点に折点をもつ直線関係が認められた。さらに、ホスゲンと添加物とを等モルにしてそれらの濃度を変化させて光重合を行なうと、図6に示したように R_p はホスゲンまたは添加物の濃度の $1/2$ 次比例した。以上の結果か

*2 以下の R_p はすべて $[M]$ で補正したものである。

図 4 添加物濃度と R_p との関係

—○—: $\text{COCl}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{OH}$ —●—: $\text{COCl}_2\text{-H}_2\text{O}$
 —○—: $\text{COCl}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [COCl₂]: 0.596 mol/l

図 5 ホスゲン濃度と R_p との関係

—○—: $\text{COCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ —●—: $\text{COCl}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 [ROH]: 0.596 mol/l

図 6 ホスゲン濃度と R_p との関係

—○—: $\text{COCl}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{OH}$ —●—: $\text{COCl}_2\text{-H}_2\text{O}$
 —○—: $\text{COCl}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [COCl₂]/[ROH]=1

図 7 クロルギ酸エステルによる光重合

—●—: $\text{COCl}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{OH}$ —○—: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOC1}$
 —●—: $\text{COCl}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ —○—: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOC1}$

ら、水、エタノールおよびフェノールを添加した系では、ホスゲンと添加物が等モル錯体を定量的に形成し、それがホスゲンよりも有効な光増感剤として、働いていることが明らかとなった。また、 R_p がそれらの等モル錯体の濃度の $1/2$ 次 に比例することより、水、エタノール、フェノールなどの存在する系でも重合は 2 分子停止を伴うラジカル重合で進んでいるものと考えられる。

水、エタノール、フェノールを添加した場合、それらとホスゲンとの等モル錯体が光増感剤となることが明らかにされたが、エタノールおよびフェノールはホスゲンと反応しやすく、それらとホスゲンとの 1:1 反応生成物であるクロルギ酸エステルと塩酸とが光増感剤として作用していることが想像される。そこで、別に合成したそれぞれのクロルギ酸エステルによる重合を同濃度のホスゲン-添加物系による重合と比較すると、図 7 に示したよう

にそれぞれのクロルギ酸エステルによる重合はホスゲン-添加物系の重合に比べて著しく遅く、また、塩酸による重合もほとんど起こらないことから、それらのクロルギ酸エステルおよび塩酸がホスゲン-添加物系による光重合の増感剤であるとは考えられない。したがって、ホスゲンが添加物と等モルで反応して、クロルギ酸エステル以外の、光分解によりホスゲンよりも塩素ラジカルを生じやすいような構造の錯体を形成していると考えられるが、その構造については明らかでない。

一方、ピリジンを添加した重合系では図 8 に示したように、ピ

リジン濃度 ($[Py]$) の非常に低い所 ($[Py]/[COCl_2] \approx 1/100$) では R_p は $[Py]^{1/2}$ に比例するが, $[Py]$ がある程度以上に増大すると R_p は次第に減少してくる。これは $[Py]$ が大きい場合には多量の白色沈物が重合管内に析出し, それが管の内壁に附着して光を遮断するためであろうと推察される。したがって, ビリジンを添加した系での重合においては, ビリジンの添加量をホスゲン濃度に等しくなるまで, 大きく変化させることができず, また, ホスゲンの濃度を小さくすることも誤差が大きくなる関係上困難である。

そこで, ホスゲンとビリジンとがいかなるモル比で反応しているかを知る目的で, ホスゲンとビリジンとのクロロホルム溶液の紫外吸収スペクトルを測定し, モル比法によりホスゲンとビリジンとの反応モル比を決定した。ホスゲン-ビリジン錯体の吸収と考えられる 256 m μ 吸収の極大波長における吸光度とビリジン濃度に対するホスゲン濃度の比との関係を示したのが図 9 である。これによれば, ホスゲンとビリジンのモル比が 1:2 の付近に明白な折点がみられ, 両者がこのモル比で錯体を形成していることが明らかである。 $[COCl_2]$ を一定として重合を行なった場合に R_p が $[Py]^{1/2}$ に比例することから, ビリジン添加系でも水, エタノールあるいはフェノールを添加した系と同様に 2 分子停止を伴うラジカル機構で重合が進んでいることが明らかである。

次にホスゲンによる光重合が一般の光重合に比較してどのような異なっているか, また添加物がホスゲンによる光重合反応のどの段階に作用しているかを確認するために, 各系の重合で得られたポリマーの重合度 ($\bar{P}$) とそれぞれの系での R_p との関係から k_p^2/k_t を求めた。ホスゲン単独系, ホスゲン-水系, ホスゲン-エタノール系およびホスゲン-ビリジン系については $1/\bar{P}$ と R_p との間に直線関係が得られ,

$$\frac{1}{\bar{P}} = c_M + \frac{k_t}{k_p^2[M]^2} R_p$$

なる式を用いてその直線の勾配より計算した k_p^2/k_t の値を表 2 に示した。ホスゲン-フェノール系およびクロルギ酸フェニルによる重合では $1/\bar{P}$ と R_p との関係は直線とならず, これらの化合物に対して, 連鎖移動が起こっていることが明らかとなったので, 最小二乗法によって k_p^2/k_t と連鎖移動定数 (c_{tr}) とを求めた。

表 2 MMA の光重合の結果 (35°C)

増感剤	$k \times 10^5$ ($l^{1/2}/mol^{1/2} \cdot sec$)	$k_p^2/k_t \times 10^3$ ($l/mol \cdot sec$)	c_{tr} $\times 10^4$	E (kcal/mol)	E_i (kcal/mol)
$COCl_2$	1.0	7.3	—	5.7	3
$COCl_2-H_2O$	11.4	6.4	—	6.1	4
$COCl_2-C_2H_5OH$	9.5	7.1	—	5.8	3
$COCl_2-C_6H_5OH$	2.0	7.3	4.3	5.5	3
$COCl_2-C_6H_5N$	80.0	7.8	—	15.3	22
C_6H_5OCOC	0.6	7.2	8.5	—	—

表 2 から明らかなように k_p^2/k_t の値はすべての重合系で 6.4 ~ 7.3 $\times 10^{-3} l/mol \cdot sec$ とほぼ一定値を示し, この値は Matheson ら⁷⁾ による 8.2×10^{-3} , 木下ら⁸⁾ による $5.8 \times 10^{-3} l/mol \cdot sec$ (30°C) に近い値であることから, ホスゲンおよびホスゲン-添加物

図 8 ビリジン濃度と R_p との関係
 $[COCl_2] = 0.596 mol/l$

図 9 ホスゲン-ビリジン錯体の 256 m μ における吸光度と $[COCl_2]/[Py]$ との関係
 $[Py] = 6.232 \times 10^{-4} mol/l$, 溶媒: $CHCl_3$, 25°C

系において, その生長反応と停止反応は一般のラジカル重合反応と同様に進行しており, したがって添加物は開始反応にのみ関与していると考えられる。また, ホスゲンによる連鎖移動が起こっていないのは, $R \cdot + COCl_2 \rightarrow RCl + \cdot COCl$ なる反応が非常に起こりにくい⁹⁾ ことから考えれば当然のことである。

重合温度 15~35°C で測定した各系の光重合における全活性化エネルギーは表 2 に示したように, ビリジン添加系以外は 5~7 kcal/mol で, MMA の無触媒光重合における全活性化エネルギーに近い値が得られた。 k_p^2/k_t の値が文献値に近いことから, $E_p - \frac{1}{2}E_t = 4.3 kcal/mol^{10)}$ を用いて全活性化エネルギーの値から算出した開始反応の活性化エネルギー E_i は, ホスゲン単独系, ホスゲン-水系, およびホスゲン-エタノール系に対しては 3~4 kcal/mol であるが, ビリジン添加系に対しては 22 kcal/mol と非常に大きい値となっている。これはホスゲン-ビリジン系において形成される錯体が, 水およびエタノールの場合のそれと異なることによるものである。

(昭和 43 年 4 月, 日本化学会第 21 年会講演)

7) M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5395 (1951).

8) 三浦, 木下, 井本, 第 16 回高分子討論会要旨集, p. 329 (1967).

9) F. Runge, *Z. Elektrochem.*, **60**, 956 (1956).

10) M. Mackay, H. Melville, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 323 (1949).