ポブコン重合におよぼす溶媒の影響^{*1,*2}

(昭和46年5月6日受理)

瀬尾 邦昭^{*3}・杉山 政則^{*3}・猪川 三郎^{*4}

1 緒 言

既報¹⁾でポブコン重合物中には、網目の内部深くにラジカルが埋蔵されており、そこにモノマーが達して重合が開始され、ついで新しく生じた重合物の圧力のために網目が切断されてラジカルが新生し、ポブコン重合が促進されることを述べた。本報では、種中のラジカルおよびモノマーがポブコン重合におよぼす影響を知る目的であらかじめ溶媒で加熱処理した種を用いてのポブコン重合および溶媒中でのポブコン重合を行なった結果、有意義な知見を得たので報告する。この報告中に用いた種はメタクリル酸 *n*-ブチル (*n*-BMA)-エチレングリコール・ジメタクリル酸 エステル (EGDMA), スチレン (St)-ジビニルベンゼン (DVB) 系ポブコン重合物、モノマーは *n*-BMA, St である。

2 実 験

2.1 試料の合成ならびに精製

n-BMA, St, EGDMA, DVB については既報¹⁾と同様に行なった。その他の試薬は市販特級品をそのまま使用した。

2.2 種として用いたポブコン重合物の製法

既報¹⁾と同様に行なった。

2.3 種の溶媒処理

n-BMA-EGDMA (EGDMA, 6.25%)^{*5}, St-DVB (DVB, 0.5%) 系ポブコン重合物を細粉^{*6}して、*n*-ヘキサン、エタノール、シクロヘキセン、ベンゼン、トルエンに浸し 55°C 15 時間加熱処理したのちガラスフィルターを用いてろ別し、室温で恒量になるまで高真空乾燥した。

2.4 ポブコン重合曲線の測定

三方コックと側管のついた容量 6 ml の膨張計を用い、側管から粉末にした種を入れ側管を封じ、三方コックを利用して減圧、窒素充テンを 5 回くり返したのち、あらかじめ窒素置換したモノマーを注入し封管したのち、55°C の恒温槽に入れ常法にしたがって測定した。溶媒中でのポブコン重合においては、適当量の

n-ヘキサン、シクロヘキセン、ベンゼン、トルエン、*n*-ヘキサン-四塩化炭素 (30 vol %), *n*-ヘキサン-四臭化炭素 (2.5 wt %), ベンゼン-四塩化炭素 (20 vol %) を含む *n*-BMA, St をモノマーとして用いた。

3 結果および考察

3.1 溶媒処理した種を用いてのポブコン重合

2.3 により溶媒中熱処理した *n*-BMA-EGDMA の種 0.1 g, St-DVB の種 0.25 g に *n*-BMA, St を加え、2.4 によりポブコン重合を行ない、図 1, 2 に示す重合曲線をえた。これらより、溶媒処理した種でもポブコン重合を行なうこと、エタノール、*n*-ヘキサンで処理した種に比べ、ベンゼン、トルエンで処理した種

図 1 溶媒処理した種の *n*-BMA 中でのポブコン重合曲線

処理溶媒の種類
○：*n*-ヘキサン，◐：エタノール，⊙：ベンゼン，●：トルエン，
●：シクロヘキセン
----：*n*-BMA-EGDMA 系の種 (0.1 g)，—：St-DVB 系の種 (0.25 g)

図 2 溶媒処理した種の St 中でのポブコン重合曲線

処理溶媒および種の種類、量は図 1 と同様

*1 この報文を「ポブコン重合に関する研究(第4報)」とする。

*2 前報(第3報), 瀬尾邦昭, 吉田 弘, 尾形 強, 猪川三郎, 日化, 89, 1236 (1968).

*3 Kuniaki SEO, Masanori SUGIYAMA 沼津工業高等専門学校工業化学科: 沼津市大岡.

*4 Saburo INOKAWA 静岡大学工学部合成化学科: 浜松市城北.

1) 瀬尾邦昭, 吉田 弘, 尾形 強, 猪川三郎, 日化, 89, 1230 (1968).

*5 *n*-BMA-EGDMA 混合物中の EGDMA の含有量が 6.25 vol %であることを示す。

*6 種々の大きさの *n*-BMA-EGDMA 系の種に、*n*-BMA を加えてポブコン重合を行なったところ、重合曲線は同一線上にのり、種の大きさの違いによるポブコン重合速度の差は認められなかった。以下の実験では、細粉した種をそのまま使用した。

表 1 溶媒を含むモノマー中でのポプコン重合物の重合量 (g)

モノマー 種の種類 時間 (分) 溶媒濃度 (vol%)	n-BMA St-DVB (0.25 g)		St St-DVB (0.25 g)		St n-BMA-EGDMA (0.1 g)		St-DVB (0.5 vol%) St-DVB (0.05 g)	
	50 20	重合量	100 10	重合量	50 10	重合量	200 10	重合量
溶 媒	溶 媒	重合量	溶 媒	重合量	溶 媒	重合量	溶 媒	重合量
n-ヘキサン-四塩化炭素	0.47		ベンゼン	0.18	ベンゼン	0.37	n-ヘキサン	0.22
ベンゼン-四塩化炭素	0.46		トルエン	0.17	n-ヘキサン	0.33	エタノール	0.21
n-ヘキサン	0.46		n-ヘキサン	0.15	トルエン	0.32	ベンゼン	0.18
ベンゼン	0.33		シクロヘキセン	0.07	シクロヘキセン	0.16	トルエン	0.16
トルエン	0.32		ベンゼン-四塩化炭素	0.03	ベンゼン-四塩化炭素	0.16	シクロヘキセン	0.05
n-ヘキサン-四塩化炭素	0.06		n-ヘキサン-四塩化炭素	0.02	n-ヘキサン-四塩化炭素	0.14	n-ヘキサン-四塩化炭素	0.04
シクロヘキセン	0.05		n-ヘキサン-四臭化炭素	0.01	n-ヘキサン-四臭化炭素	0.01	n-ヘキサン-四臭化炭素	0.03

図 3 重合開始 25 分後におけるポプコン重合物の重合量と溶媒濃度との関係

溶媒の種類

○: n-ヘキサン, ○: ベンゼン, ●: トルエン, ○: シクロヘキセン,
●: n-ヘキサン-四塩化炭素, ●: n-ヘキサン-四臭化炭素, ●: ベンゼン-四塩化炭素

種: n-BMA-EGDMA (0.1 g), モノマー: n-BMA

ほど重合開始に時間がかかるか、または重合速度がおそいことがわかった*7。この結果は種中のラジカルが加熱処理により完全には消滅しないが²⁾、その量は溶媒の種類により異なるためと考えられる。

3.2 溶媒を含むモノマー中でのポプコン重合

n-BMA-EGDMA 系の種 0.1 g に、種々の濃度の溶媒を含む

2) 膨潤により鎖の切断が起こる可能性もある。J. R, Ceresa, Polymer, 2, 213 (1961).

*7 ベンゼン、トルエンは、St, n-BMA ポリマーの良溶媒であり、エタノール、n-ヘキサンは貧溶媒である。

n-BMA を加え、2.4 によりポプコン重合を行ない、溶媒量と重合開始 25 分後における重合量との関係を図 3 にまとめた。

St-DVB 系の種 0.25 g に溶媒 20 vol% を含む n-BMA、溶媒 10 vol% を含む St を加えたとき、n-BMA-EGDMA 系の種 0.1 g に溶媒 10 vol% を含む St を加えたとき、および St-DVB 系の種 0.05 g に溶媒 10 vol% と DVB 0.5 vol% とを含む St を加えたときのポプコン重合曲線よりえられた重合開始一定時間での重合量と溶媒の種類との関係を表 1 にまとめた。

図 3、表 1 より、モノマーとして n-BMA を用いたときのポプコン重合の速さは n-ヘキサン、n-ヘキサン-四塩化炭素、ベンゼン-四塩化炭素>ベンゼン、トルエン>n-ヘキサン-四臭化炭素、シクロヘキセンの順であり、St を用いたときのポプコン重合の速さはベンゼン、トルエン、n-ヘキサン>シクロヘキセン、ベンゼン-四塩化炭素、n-ヘキサン-四塩化炭素>n-ヘキサン-四臭化炭素*8の順であった。また一般に St モノマーの方が n-BMA モノマーよりポプコン重合速度が遅いことがわかった。

以上のように、n-BMA と St のポプコン重合において異なった結果がでたことは、モノマーの物理的性質の違いにもよるが、表 1 の架橋剤成分として DVB を含んだ St の重合では、St ポリマーの良溶媒であるがベンゼン、トルエンに比べ、貧溶媒である n-ヘキサン、エタノール³⁾の溶媒中でのポプコン重合速度が大であり、n-BMA の重合の結果と類似していることより、St モノマーでは n-BMA に比べポプコン重合中に架橋の生成が難しく、生成ポリマーが溶媒に溶けやすく、生長ラジカルが溶媒へ連鎖移動を起こしやすくなっているためと考えられる。ポプコン重合の難易と架橋の数との関係は興味ある問題であり、詳細は現在なお検討中である。

*8 この順序は St 中での溶媒の連鎖移動係数の小さい順序と一致する。

3) 小竹無二雄監修，“大有機化学（第 22 巻）合成高分子化合物 I”，朝倉（1957）p.163, 1034.