(日本化学会誌, 1979, (4), p. 535~539)

ビス(2-クロロエチル)=ビニルホスホナートの γ 線重合 および高重合体の生成

(1978 年 10 月 9 日 受理)

山上 允之・福元 次夫*

難燃性ポリマーをうる目的でビス(2-クロロエチル)=ビニルホスホナートの γ 線塊状重合を行なった。定常状態での重合速度は線量率の一次に比例($R_p \propto I^{1.0}$)した。重合禁止剤の効果はラジカル機構を支持した。また重合中の連鎖移動が重合速度を遅くし、ポリマーの分子量をも低下させることから、生長鎖からモノマーへの退化的連鎖移動による1分子停止反応を想定した。開始剤重合の研究例では高重合体は得られないが、本研究では 10 Mrad の大線量の照射により分子量 16400 のポリマーが得られた。さらに 20 Mrad の照射では不溶性のゲルが得られることが明らかになった。その理由として、放射線重合では生成ポリマーも照射されて新たな活性ラジカルを生じ、これがモノマーと枝わかれ反応を起こすか、または同種のポリマーラジカルと橋かけ反応を起こすために高重合体になるものと結論した。

1 緒 言

ビニルホスホナートは熱安定性にすぐれていることから難燃剤として利用されているが、モノマーの状態では用途が限定されるため古くから重合¹⁾が検討されてきた。しかしこの種のモノマーでは、スチレン^{2)~4)}やメタクリル酸メチル⁵⁾とのコポリマーは得られるが単独の高重合体を得ることは困難である。

紺屋ら⁶⁾は種々の重合触媒を用いてビス(2-クロロエチル)=ビニルホスホナート(以下 CEVP と略記する)の重合を研究しており、たとえば過酸化ベンゾイルによる塊状重合では 94% の重合物が得られるが粘着性の半固体であった。また Muray⁷⁾はジイソプロペニル=ペルオキシカルボナートを用いベンゼン中で CEVP を重合させた場合、重合物はやはりペースト状の低重合物であったと報告している。

著者ら⁸⁾は最近 CEVP の γ 線塊状重合により高重合体を得られることを見いだした。本報では CEVP の γ 線塊状重合について重合初期の速度論的な研究と大線量照射による重合後期での高重合体の生成について明らかにする。

2 実 験

2.1 試 薬

CEVP は大八化学工業所(株)の製品を 5 mmHg の減圧下で蒸留し、147~151°C の留分($n_D^{20}=1.4751$)を用いた。この留分をバリアンガスクロマトグラフ 1700 を用いて測定(カラム: PEG 20 M, 検出器: TCD)したところ純度は 97% であった。2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル(DPPH)、 α -ベンゾキノン、ベンジル、ピリジン、アセトン、ベンゼンおよび石油エーテルは市販特級品をそのまま用いた。テトラヒドロフラン(THF)は和光純薬(株)の液体クロマトグラフィー用試薬を使用した。

2.2 照 射

約 1g の CEVP をアンプルに入れ真空ラインを用いて 10^{-4} mmHg の減圧下で封入した。この試料を ^{60}Co , 10000 Ci($7.1 \times 10^4 \sim 5.2 \times 10^5$ rad/hr), 10300 Ci(1.2×10^6 rad/hr), 24200 Ci(3.7×10^6 rad/hr) および 42300 Ci(1.0×10^7 rad/hr) の各線源を用いて所定の時間室温照射した。

2.3 ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による重合率の決定

GPC測定装置は日本ウォーターズリミテッドの ALC/GPC-244 型高速液体クロマトグラフを、また検出器は R-401 示差屈折計を使用した。カラムは日本ウォーターズリミテッドの μ -Styragel 100, 500, 10^3 , 10^4 Å (ポアサイズ)の合計4本を用い、移動相の THF は 2 ml/min の流速で流した。測定はすべて室温で行なった。

重合率(%)は照射試料の GPC チャート(図1参照)からポリマーを定量し、これの仕込みモノマー量に対する百分率(wt%)により決定した。2.1 で述べたモノマーに混在する 3% の不純物は照射後もほとんど変化しなかったため重合率の計算の対象から除いた。またこの研究中照射による分解生成物は検出されなかった。したがって GPC で測定された照射によるモノマーの消費量

* 大阪府立放射線中央研究所, 593 堺市新家町

- 1) M. I. Kabachnik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 1947, 233.
- 2) C. L. Arcus, R. J. S. Matthews, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4607.
- 3) M. Yamagami, T. Fukumoto, J. Tsurugi, *Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka*, 13, 108(1972).
- 4) M. Yamagami, T. Fukumoto, *ibid.*, 15, 86(1974).
- 5) R. V. Lindsey, Jr., *U. S. P.*, 2, 439, 214(1948).
- 6) 紺屋 栄, 横山正明, *工化*, 68, 1080(1965).
- 7) B. J. Muray, *J. Polym. Sci., Part C*, 1967, 1869.
- 8) 山上允之, 福元次夫, 日本化学会第 37 春季年会講演予稿集, II, p. 1233(1978).

とポリマーの生成量は測定誤差範囲内で一致した。

2.4 ポリマーの単離

反応混合物 1g に対して 5 ml の THF を加えてよくかきまぜ、これに 200 ml の石油エーテルを徐々に滴下して沈殿物を得た。沈殿物は 50°C で減圧乾燥させた。この分離操作で得た沈殿物の GPC チャートにはモノマーのピークは存在せず、また残留溶液の GPC チャートにはモノマーより大きな分子量をもつ物質のピークは含まれなかった。このようにして得られたポリマーを以下の測定に供した。

2.5 赤外吸収スペクトル

Perkin Elmer 221 型装置を用いて、モノマーは塩化ナトリウム板上ニートでポリマーは塩化ナトリウム板上フィルムでそれぞれ測定した。

2.6 蒸気圧法による数平均分子量 ($\bar{M}_n$) の測定

日立 115 型分子量測定装置を用いてポリマーの分子量を測定した。恒温槽の温度は 40°C に設定し溶媒はベンゼンを用いた。抵抗値 (ΔR) と試料濃度 (mol/kg) との検量線はベンジルを用いて作成した。

2.7 沈降速度法による重量平均分子量 ($\bar{M}_w$) の測定⁹⁾

(1) 式に示す Mandelkern の式¹¹⁾により分子量を求めた。

$$M = \left[\frac{S[\eta]^{1/2} \eta_0 N}{\phi^{1/2} P^{-1} (1 - \nu \rho)} \right]^{2/3} \quad (1)$$

ここで、 ϕ , P は普遍定数でビニル系高分子に対して $\phi^{1/2} P^{-1} = 2.5 \times 10^8$ となる。 N は Avogadro 数 (6.02×10^{23}), $[\eta]$ は溶質の固有粘度, η_0 は溶媒の粘度 (ポアズ: g/cm²·sec) (25°C), ρ は溶媒の密度 (g/ml) (25°C), ν は溶質の偏比容 (25°C), S は溶質の沈降係数 (10^{-18} sec) (25°C) である。ポリマーの S は日立 UCA 1 A 型分析用超速心機を用いて THF 溶液中で測定した。

10 Mrad の照射で得られたポリマーの実測値はそれぞれ $[\eta] = 1.67 \times 10^{-1}$, $\eta_0 = 4.9 \times 10^{-5}$, $\rho = 8.85 \times 10^{-1}$, $\nu = 6.4 \times 10^{-1}$, $S = 7.6 \times 10^{-18}$ を得た。これらの値から (1) 式から計算した結果、分子量は 3.8247×10^4 であった。

3 結果と考察

3.1 重合初期における速度論的研究

CEVP の γ 線照射で得られた反応混合物の GPC チャートの一例を

Fig. 1 GPC curve of γ -irradiated CEVP

- 9) 高分子学会編, “高分子実験化学講座 6, 高分子の重合度測定”, 共立出版 (1959) p.177.
- 10) 渡辺 格, 島内武彦, “生物物理化学実験法”, 培風館 (1962) p.12.
- 11) L. Mandelkern, W.R. Krigbaum, H.A. Scheraga, P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 20, 1392 (1952).

例を図 1 に示す。試料は 5.2×10^5 rad/hr の線量率で 1 時間照射したものである。図 1 で明らかなようにポリマーは高分子量側になだらかな Gauss 曲線となって溶出する。このポリマーの IR スペクトルを測定した結果、モノマーに特有の 1613 cm^{-1} に存在する二重結合の伸縮振動と 1405 cm^{-1} のビニル基の変角振動が消滅していた。これに対してホスホニリジジンの特性吸収が 1240 cm^{-1} と 1090 cm^{-1} に保持されていることから (2) 式に示した重合が起こったものと思われる。

図 2 には種々の線量率 (rad/hr) を用いて重合を行なったときの重合率と照射時間の関係を示す。重合の初期では誘導期間はみられず同一線量率におけるプロットを結ぶと原点を通る直線となる。したがってこの各直線の勾配は本重合系の定常状態における重合速度, R_p [重合率(%)/hr] とみなすことができる。図 2 から

Fig. 2 Polymer yield (%) of CEVP vs. irradiation time at various dose rates

Dose rate (rad/hr) —

- (1) : 1.0×10^7 , (2) : 3.7×10^6 , (3) : 1.2×10^6 ,
(4) : 5.2×10^5 , (5) : 2.5×10^5 , (6) : 1.3×10^5 ,
(7) : 7.1×10^4

Fig. 3 Relationship between polymerization rate of CEVP and dose rate

Table 1 Effects of various additives on polymerization of CEVP^{a)}

Additive	Mol (%)	Polymer yield (%)
None	—	25.8
DPPH	0.2	19.6
"	2.0	0
<i>p</i> -Benzoquinone	0.2	14.5
"	2.0	0
Pyridine	0.2	24.9
"	2.0	24.3
Acetone	0.2	25.8
"	2.0	24.7

^{a)} 5.2×10^5 rad/hr, 4 hr.

得られた R_p の値と線量率の関係を図3に対数プロットで示す。

図3の直線の勾配から重合速度は(3)式に示すように線量率の一次に比例することがわかる。

$$R_p \propto I^{1.0} \quad (3)$$

ここで, I は線量率である。

ビニルモノマーの放射線重合では極端な乾燥状態¹²⁾, 極低温¹³⁾, 高線量率¹⁴⁾などにおいてイオン重合が起こるが, 普通の条件下ではラジカル重合が支配的である。それゆえ重合速度は線量率の平方根に比例するいわゆる Square root 則にしたがい, 本重合系のように一次則にしたがうことはまれである。表1は重合に対する種々の添加剤の効果について示したものである。活性種の捕捉剤としてラジカルに対しては DPPH と *p*-ベンゾキノン, カチオンに対してはピリジン, アニオンに対してはアセトンそれぞれを使用した。

表1から明らかなように DPPH と *p*-ベンゾキノンでは2%の添加によりまったく重合が禁止されている。これに対しピリジンとアセトンではほとんど添加効果が認められない。このことから本研究の重合系には主としてラジカル機構が寄与していることが明らかであろう。

一方, ポリマーの分子量と線量率の関係は停止反応に影響され, 1/2 次則の成立する重合ではポリマーの分子量は線量率の平方根に反比例する。これに対し一次則の支配下では1分子停止反応が起こり, ポリマーの分子量は線量率とは無関係に一定となるはずである。表2には種々の線量率で得られたポリマーの数平均分子量を示す。次節では重合率30%以上での高重合体の生成について述べるので, 表2では定常状態とみなせる重合率の範囲から可能な限り広く試料を選んで分子量を求めた。

表2の結果から, 定常状態では生成ポリマーの分子量は線量率には無関係にほぼ一定となることが認められる。この結果は1分子停止反応を支持している。ラジカル重合において重合速度が線量率(または開始剤)の一次に比例する場合, 種々の原因が考えられる¹⁵⁾。まず生長ポリマーラジカルが沈殿して活性を失い1分

Table 2 Molecular weights ($\bar{M}_n$) of poly-CEVP in a steady state

Dose rate (rad/hr)	Irrad. time		Polymer yield (%)	$\bar{M}_n (\times 10^{-3})$	Degree of polymerization
	(hr)	(min)			
1.0×10^7		3	10.2	3.36	14.4
3.7×10^6		10	9.3	2.88	12.4
1.2×10^6		20	9.2	3.20	13.7
5.2×10^5	4		25.8	3.42	14.6
2.5×10^5	4		11.6	3.47	14.8
1.3×10^5	4		6.3	2.96	12.7
7.1×10^4	4		3.8	3.17	13.6

Fig. 4 Polymer yield (%) of CEVP vs. total dose at a dose rate of 10^7 rad/hr

子停止が起こる場合, つぎに停止反応が連鎖移動によって行なわれ, しかも連鎖移動したラジカルはふたたび重合を開始できない場合, すなわち“退化的連鎖移動”によって1分子停止が行なわれる場合についてそれぞれ考察する。

前者の理由に対して, 表2では重合率が3.8%から25.8%まで変化し, 重合系の粘度が増加してもポリマーの分子量の増大は認められない。また表2の実験の範囲ではポリマーの沈殿はみられなかった。したがってポリマーラジカルが沈殿により1分子停止反応が起こる可能性は少ないと思われる。図3の各重合速度の値をスチレンや MMA¹⁶⁾のそれとくらべると約 1/10 以下である。このように重合速度の遅いことと, 表2で明らかなようにポリマーの平均重合度が約 14 という小さい値をとることから, 著者らは, 本重合系では生長ポリマーラジカルからモノマーへの退化的連鎖移動により1分子停止反応が起こるため重合速度は線量率の一次に比例するものと推論した。

3.2 重合後期における高重合体の生成

前節では主として定常状態における重合性を速度論的な立場から研究した。本節では重合率が30%以上の重合後期において, 大線量を照射した場合の高重合体の生成について明らかにする。

図4に示すように 10 Mrad の照射でほとんどすべてのモノマーが重合する。図4のうち比較的重合率の高い 32%(1.7 Mrad), 77%(6.7 Mrad), 98%(10 Mrad) の重合段階で得られた3種類

12) Ff. Williams, Ka. Hayashi, K. Ueno, K. Hayashi, S. Okamura, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1501(1967).

13) I. Kaetsu, Y. Nakase, Ka. Hayashi, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A-3**, **8**, 1525(1969).

14) 田畑米穂, “放射線重合”, 産業図書 (1969) p. 84.

15) 横田健二, 高分子, **19**, 566(1970).

16) たとえば, J. Tsurugi, T. Fukumoto, M. Yamagami, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2705(1969).

Table 3 Preparations and properties of poly-CEVP^{a)}

Irrad. time (hr)	Dose (in 10 Mrad)	Polymer yield (%)	Gel-fraction (%)	Polymer	
				$T_m(^{\circ}\text{C})$	Form
0.15	0.15	28	0	—	Paste
1.0	1.0	98	0	—	Wax
2.0	2.0	100	58	80	Solid ^{b)}
3.0	3.0	100	79	130	Solid
4.0	4.0	100	84	160	Powder
6.0	6.0	100	84	160	Powder

a) Dose rate: 10^7 rad/hr. b) Gel fraction.

Fig. 5 GPC curve of three poly-CEVP

のポリマーの GPC を図 5 に示す。比較のためポリマー濃度を同一にし、おのおののポリマーについて別個に測定した数平均分子量の値も付記した。図 5 から、重合率 30% を越えると分子量が大きくなり分子量分布も広くなることがわかる。図 6 にはまた重合率と数平均分子量の関係を示した。図 6 において、重合率 30% 以下では前節(表 2)でも示したように分子量は重合率によって変わらない。しかし重合率がほぼ 30% 付近から重合率の増加とともに分子量は大きくなる。開始剤による塊状重合¹⁾では重合後期の変化率が 74% から 94% においても重合物の分子量はほぼ一定で粘着性の低重合体のみが得られた。それゆえ図 6 の分子量の増大は放射線重合の特異な効果によるものと思われる。

放射線重合では生成したポリマーも照射されるので、重合率の高いところでは新しく生じたポリマーラジカルによって重合が開始されることがある¹⁷⁾。また、ポリマーは照射したさいに受ける効果により一般に橋かけ型と崩壊型にわけられるが、CEVP のポリマーは橋かけ型とみなすことができる¹⁸⁾。したがって本重合系では生成したポリマーが γ 線照射されて新たなポリマーラジカルを生じ、これがモノマーと枝わかれ反応を起こすか、あるいは同種のポリマーラジカルと橋かけ反応を起こすため重合の後期になるほど分子量が大きくなるものと考えられる。すなわち図 5 で 10 Mrad の照射により得られたポリマー ($\bar{M}_n=16400$) は、定常状態で生成したポリマー ($\bar{M}_n=3600$) がさらに照射されることにより枝わかれ反応または橋かけ反応を起こし平均分子量の増大と分子量分布の拡大をともなって生成した高重合体と推定される。また図 5 の数平均分子量 16400 のポリマーを用いて沈降速

Fig. 6 Molecular weight ($\bar{M}_n$) vs. polymer yield(%) of CEVP

度法により平均分子量を求めたところ 38250 であった(2.7 参照)。後者の値を重量平均分子量、 $\bar{M}_w$ で表わし、両平均分子量の比をとると $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2.3$ となり、多分散¹⁹⁾ポリマーが含まれていることを支持している。

表 3 には各種重合率で得られたポリマーと、モノマーが消費されたのちもさらに照射をつづけて得られたポリマーの性質と生成条件について示す。ここでゲル分率とは THF に不溶性のポリマーの収率を表わす。20 Mrad 以上の照射ではすでにモノマーのすべてが消費され、ポリマーの橋かけ反応が進行していることがゲル収率の増加によって明らかである。ポリマーの性質もゲル化が進むにつれて硬くなり、軟化点も上昇する。しかし 40 Mrad 以上では照射による橋かけの効果は認められなくなる。ポリマーの色調も 40 Mrad まではほとんど白色に近いが 60 Mrad の照射では淡褐色に着色してくることから、これ以上の照射はかえって分解反応を促進するものと推定される。

以上、高重合体化が困難であった CEVP を、 γ 線により塊状重合させることにより、照射線量に応じて分子量数千のポリマーから不溶性のゲルまでの高重合体にすることが可能であることが明らかになった。

(1978 年 4 月, 日本化学会第 37 春季年会講演)

17) A. Chapiro, "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", John Wiley and Sons, New York (1962) p.154.

18) 文献 17) の p.353.

19) 分子量分布の広さを示す尺度としてしばしば $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が用いられる。単一分散分布ではこの値は 1 となり多分散になるほど 1 より大きくなる。たとえば A. V. Tobolsky 著, 村上謙吉, 高橋正夫, 中村茂夫共訳, "トボルスキー高分子の物性と構造", 東京化学同人 (1965) p.269.

γ -Induced Polymerization of Bis(2-chloroethyl) Vinylphosphonate and Preparation of Its High Polymers

Masayuki YAMAGAMI and Tsugio FUKUMOTO

Radiation Center of Osaka Prefecture ; Shinke-cho, Sakai-shi 593 Japan

In order to obtain a flame-retardant polymer, γ -induced polymerization of bis(2-chloroethyl) vinylphosphonate in the bulk system has been studied. In the steady state, polymerization rate is proportional to the first power of radiation intensity ($R_p \propto I^{1.0}$). The effects of various inhibitors on the polymerization support the radical mechanism. Chain transfer is responsible for the lower polymerization rate and lower molecular weights of the polymer. Monomolecular termination reaction appears to take place by the degradative chain transfer from the growing chain to the monomer. In contrast to a few previous studies for catalytic polymerization of this monomer, high molecular weight polymers have now been obtained at very large radiation dose, *i. e.* $\bar{M}_n = 16400$ at 10 Mrad, and cross-linked gels have been formed at a radiation dose of 20 Mrad. When the monomer is polymerized by irradiation to high conversions, resulting polymer is considered to be further radiolyzed to form the polymeric radicals which in turn may cause chain-branching or cross-linking giving the high polymers and also the gel products.

~~~~~