— 論 文 —

(日本化学会誌, 1985, (4), p. 767~770)

© 1985 The Chemical Society of Japan

スチレン, メタクリル酸メチルおよび酢酸ビニルの ラジカル重合における連鎖移動反応に およぼす溶媒効果

(1984 年 11 月 24 日 受理)

山本 統平*・山本 忠弘・広田 正義・蒲池 幹治**・野桜 俊一**

種々の溶媒中, 少量の四塩化炭素 (CCl_4) を連鎖移動剤として添加し, スチレン, メタクリル酸メチル (MMA) および酢酸ビニル (VAc) のラジカル重合を行ない, CCl_4 への連鎖移動定数 (C_t) を決定した。スチレン, MMA および VAc とも C_t の溶媒による変化は小さいことがわかった。 C_t と生長速度定数 (k_p) から引き抜き速度定数 (k_{abs}) をもとめたところ, スチレンおよび MMA では k_{abs} の溶媒による変化はほとんど認められないのに対し, VAc では溶媒により k_{abs} がいちじるしく変化し, またこの k_{abs} と k_p の間には比例関係が見られた。このため VAc でも C_t の溶媒効果が小さくなることがわかった。これらの結果から, 溶媒により生長ラジカルが安定化し, 有効ラジカル濃度が変化するという概念が支持された。

1 緒 言

ラジカル重合における生長末端ラジカルと芳香族溶媒との π -錯体の形成については, Olive ら¹⁾により提案され, その後 Bamford ら²⁾がメタクリル酸メチル (以下 MMA と略記する) のラジカル重合で溶媒の種類による生長速度定数 (以下 k_p と略記する) の変化を認め π -錯体形成で説明した。そして最近, 蒲池 ら³⁾により種々の芳香族溶媒中での多くのビニルモノマーの k_p がもめられ, この k_p の変化は生長ラジカルの π -錯体形成による安定化エネルギーの変化で説明できることが報告されている。山本ら⁴⁾も酢酸ビニル (以下 VAc と略記する) やアクリル酸エチルのように反応性の高い生長ラジカルが生じる場合には, 溶媒との相互作用による生長ラジカルの安定化が重要になることを報告した。

以上のようにラジカル重合における π -錯体形成の重要性はほ

ぼ認められているものの, このような錯体を形成している生長ラジカルも付加反応などを引き起こすのか, または錯体形成していない生長ラジカルのみが反応に関与できるのかは不明である。著者らは, たとえば付加反応と引き抜き反応のように速度の異なる反応を競争させれば, このような溶液中でのラジカルの挙動に関して知見が得られるのではないかと考えた。

本研究では, 種々の溶媒中でのスチレン MMA および VAc のラジカル重合を行ない, 連鎖移動剤として少量添加した四塩化炭素 (CCl_4) への連鎖移動定数 (以下 C_t と略記する) を求め若干の知見を得たので報告する。

2 実 験

用いたモノマーは, スチレンメタクリル酸メチル (MMA) および酢酸ビニル (VAc) である。溶媒としては, ベンゼン, トルエン, クロロベンゼン, *o*-ジクロロベンゼンおよび 1,2-ジクロロエタンを用いた。これらモノマー, 溶媒, 開始剤として用いた α, α' -アゾビスイソブチロニトリル (以下 AIBN と略記する) および連鎖移動剤として用いた CCl_4 などは常法により十分精製して重合に供した。重合は既報^{4,5,7)}と同様 Pyrex ガラス製重合管またはジラトメーターに上記試料を仕込み, 液体窒素浴を用い凍結融解法により脱気し減圧封管後 30°C の恒温水槽中に浸して行なった。重合率数%以内で重合をとめ, 冷沈殿剤中に沈殿させ, 重合物は減圧乾燥した。重合速度 (以下 R_p と略記する) は重量法またはジラトメーターによる体積収縮速度から求めた。数平均重合度 (以下 $\bar{P}_n$ と略記する) は, ポリスチレンおよびポリ(メ

姫路工業大学応用化学科, 671-22 姫路市書写

** 大阪大学理学部高分子学科, 560 豊中市待兼山町

- 1) G. H. Olive, S. Olive, *Makromol. Chem.*, **37**, 71 (1960); **58**, 188(1962); **68**, 219(1963); **96**, 221(1966).
- 2) C. H. Bamford, S. Brumby, *ibid.*, **105**, 122(1967).
- 3) M. Kamachi, D. J. Liaw, S. Nozakura, *Polym. J.*, **9**, 307(1977); M. Kamachi, M. Kohnno, D. J. Liaw, S. Nozakura, *ibid.*, **10**, 69(1978); M. Kamachi, D. J. Liaw, S. Nozakura, *ibid.*, **11**, 921(1979); M. Kamachi, J. Satoh, D. J. Liaw, S. Nozakura, *Macromolecules*, **10**, 501(1977); M. Kamachi, J. Satoh, S. Nozakura, *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1789(1978).
- 4) 山本統平, 山本忠弘, 三戸晶史, 広田正義, 日化, 1979, 408.
- 5) 山本統平, 山本忠弘, Ly Phat, 広田正義, 日化, 1981, 569.

6) 山本忠弘, 山本統平, 三戸晶史, 広田正義, 日化, 1978, 1561.

7) 山本統平, 山本忠弘, 山元俊文, 広田正義, 日化, 1980, 618.

Fig. 1 The influence of CCl_4 on the radical polymerizations of (a) Styrene, (b) methyl methacrylate and (c) vinyl acetate in the presence of 50 vol% of solvent at 30°C

Solvent: (●); Bulk, (○); Toluene, (◐); *o*-Dichlorobenzene
 [AIBN] (mol/l): (a) 6.08×10^{-3} , (b) 6.08×10^{-3} , (c) 3.04×10^{-2}
 Polymn. period(h): (a) {●; 20, ○; 44.5, ◐; 44.5} (b) {●; 8, ○; 8, ◐; 8} (c) {●; 1.5, ○; 24, ◐; 30}

タクリル酸メチル) はベンゼン中, ポリ(酢酸ビニル) はアセトン中, いずれも 30°C における極限粘度 $[\eta]$ を Ubbelohde 型粘度計により求め, 次式(1)~(3)により求めた^{9)~10)}. また連鎖移動定数は式(4)にしたがって $1/\bar{P}_n$ を $[\text{CCl}_4]/[\text{M}]$ に大してプロットして得られる直線の勾配から求めた。

$$\log \bar{P}_n = 3.205 + 1.37 \log [\eta] \quad (\text{Styrene}) \quad (1)$$

$$\log \bar{P}_n = 3.420 + 1.13 \log [\eta] \quad (\text{MMA}) \quad (2)$$

$$\log \bar{P}_n = 3.316 + 1.39 \log [\eta] \quad (\text{VAc}) \quad (3)$$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \left\{ \frac{1+x}{2} \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [\text{M}]^2} + C_m + C_1 \frac{[\text{AIBN}]}{[\text{M}]} + C_2 \frac{[\text{S}]}{[\text{M}]} + C_3 \frac{[\text{CCl}_4]}{[\text{M}]} \right\} \quad (4)$$

3 結果と考察

連鎖移動定数の決定は, 通常式(4)を適用して行なわれるが, 測定条件などによっては得られた値に問題がある場合が少なくない。すなわち Stockmeyer ら¹¹⁾はポリ(酢酸ビニル)ラジカルの約 100 種の溶媒に対する連鎖移動定数について報告しているが, 測定方法により同じ溶媒に対する値でも大きく異なる場合があるし, また横田ら¹²⁾は, 重合系の粘度が大きく変化するような条件では, 停止速度の変化による重合度の変化を考慮しなければならないことを報告している。

著者らもラジカル重合における溶媒効果の研究を行ってきたが, 重合条件の変化が大きい場合には以下のような影響が大きい

Fig. 2 Plots of $1/\bar{P}_n$ against $[\text{CCl}_4]/[\text{styrene}]$ in the polymerizations of styrene in several solvents at 30°C

[styrene] = 4.36 mol/l , [AIBN] = $6.08 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Solvent:

(●): Bulk, (○): Benzene, (○): Toluene, (◐): Chlorobenzene, (◐): *o*-Dichlorobenzene, (●): 1,2-Dichloroethane.

ことを認めた。すなわち系の極性の変化が大きい場合には, 開始剤の分解速度定数 (以下 k_d と略記する) や k_p の変化する可能性があり, モノマー濃度 (あるいは溶媒濃度) の変化によっては, k_p や開始効率 (以下 f と略記する) が変化することもあるし, 系の粘度が変化すれば停止速度定数 (以下 k_t と略記する) や f が変化する可能性もある。これらの速度定数の変化によっても, $\bar{P}_n$ が変化するので, $\bar{P}_n$ の変化により連鎖移動定数を決定するためには連鎖移動反応のみによる $\bar{P}_n$ の変化を求めねばならない。したがってモノマー濃度や溶媒濃度はできるだけ一定とし,

- 8) F. R. Mayo, R. A. Gregg, M. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1691(1951).
- 9) B. Baysal, A. V. Tovolsky, *J. Polym. Sci.*, **9**, 171 (1952).
- 10) 井本三郎, “酢酸ビニル樹脂”, 日刊工業新聞(1973) p. 155.
- 11) J. T. Clarke, R. O. Howard, W. H. Stockmeyer, *Makromol. Chem.*, **44/46**, 427(1961).
- 12) K. Yokota, M. Itoh, *Polym. Lett.*, **6**, 825(1968).

Fig. 3 Plots of $1/\bar{P}_n$ against $[CCl_4]/[MMA]$ in the polymerizations of MMA in several solvents at 30 °C

$[MMA]=4.69 \text{ mol/l}$, $[AIBN]=6.08 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

Solvent ;

(●) : Bulk, (○) : Benzene, (○) : Toluene, (◐) : Chlorobenzene, (◑) : *o*-Dichlorobenzene, (◒) : 1,2-Dichloroethane

Fig. 4 Plots of $1/\bar{P}_n$ against $[CCl_4]/[VAc]$ in the polymerizations of VAc in several solvents at 30 °C

$[VAc]=5.36 \text{ mol/l}$, $[AIBN]=3.04 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

Solvent ;

(●) : Bulk, (○) : Toluene, (◐) : Chlorobenzene, (◑) : *o*-Dichlorobenzene, (◒) : 1,2-Dichloroethane

連鎖移動剤の濃度も各素反応過程に影響を生じないようにできるだけ少量とする必要がある。

本研究では、モノマー濃度を一定とし、連鎖移動剤として用いた CCl_4 の濃度を最大でも 0.2 mol/l (約 $2 \text{ vol}\%$) として溶媒濃度の変化も押えたところ、図1に示すように、スチレン、MMA および VAc のいずれの重合においても CCl_4 添加による重合率の変化は非常に小さい。したがって本研究の条件では重合系の極性や粘度の変化はなく、 k_{df} , k_p および k_t の変化や退化的連鎖移動も重要ではないので、 CCl_4 添加による $\bar{P}_n$ の低下は CCl_4 への連鎖移動反応により生じたものとしてよいであろう。

式(4)における右辺第4項までは本実験条件では一定となるので、 $1/\bar{P}_n$ を $[CCl_4]/[M]$ に対してプロットすると、図2~4のようにスチレン、MMA および VAc のいずれにおいても良好な

直線が得られた。これらの直線の勾配を CCl_4 への C_t とし、得られた値は表1にまとめた。

スチレンの場合、表1のように CCl_4 への C_t は 1.7×10^{-2} 程度であり溶媒の種類による変化は小さい。これらの溶媒中でのスチレンの k_p はすでに報告⁶⁾したが表1のように溶媒の種類による変化も小さい。 k_p と C_t から引き抜き速度定数 (k_{abs}) を求めると表1のようになり、 k_{abs} の溶媒の種類による変化も小さく、生長ラジカルの溶媒による安定化も重要でなく、したがって付加反応の場合と同様に引き抜き反応にも溶媒効果が見られないのであろう。

MMA の場合、 CCl_4 への C_t は表1のようにスチレンや酢酸ビニルにくらべて非常に小さく、 10^{-4} オーダーであり (文献値: 9.25×10^{-5} ¹³⁾, 60°C)、溶媒による変化も小さい。これらの溶媒

Table 1 The values of C_t and k_{abs} for CCl_4 and k_p in the polymerizations of styrene, MMA and VAc at 30°C

Solvent	Styrene			MMA			VAc		
	C_t	k_p^a (1/mol·s)	k_{abs} (1/mol·s)	C_t $\times 10^5$	k_p^b (1/mol·s)	k_{abs} (1/mol·s)	C_t	k_p^c (1/mol·s)	k_{abs} (1/mol·s)
Bulk	0.018	124	2.3	0.90	260	0.023	0.75	3550	2660
Benzene	0.017	107	1.9	0.90	260	0.023			
Toluene	0.017	116	2.0	1.0	240	0.024	0.63	250	160
Chlorobenzene	0.018	109	1.9	0.90	240	0.023	0.64	110	70
<i>o</i> -Dichlorobenzene	0.017	104	1.9	1.0	260	0.026	0.67	170	120
1,2-Dichloroethane	0.018	107	1.9				0.76	2730	2100

a) Reference 6).

b) Reference 7).

c) Reference 4).

Fig. 5 Relationship between k_p and k_{abs} for CCl_4 (○) and chloroform (●) in the polymerizations of VAc in several solvents at 30°C

中での k_p の溶媒による変化も小さいので (表1), C_t と k_p から求めた k_{abs} の溶媒による変化も小さくなる。この現象は, MMA の場合もスチレンと同様に生長末端ラジカルの溶媒による安定化は小さく¹⁵⁾, 付加反応と同様に引き抜き反応でも溶媒効果が非常に小さいためと推定される。

一方, 表1のように溶媒の種類により k_p の大きく変化する酢酸ビニルでは, 生長ラジカルと溶媒との相互作用が重要であると考えられるから¹⁴⁾¹⁵⁾, C_t にも溶媒効果が期待される。しかし表1のように, 溶媒の種類による変化はあまり大きくなく, k_p と

14) M. Kamachi, D. J. Liaw, S. Nozakura, *Polym. J.*, **13**, 41(1981).

15) M. Kamachi, D. J. Liaw, S. Nozakura, *ibid.*, **11**, 921 (1979).

Table 2 The values of C_t and k_{abs} for chloroform in the polymerization of vinyl acetate at 30°C

Solvent	C_t	k_{abs} (1/mol·s)
Bulk	0.020	71
Benzene	0.027	7.8
Toluene	0.021	5.2
Chlorobenzene	0.028	3.1
<i>o</i> -Dichlorobenzene	0.019	3.2
1,2-Dichloroethane	0.025	68

C_t から求めた k_{abs} は, 図5に示したように本研究の溶媒中では, k_p とほぼ比例関係を示している。これは, 付加反応のみならず引き抜き反応にもいちじるしい溶媒効果があることを示している。

さらに酢酸ビニルの重合に対して CCl_4 よりもかなり弱い連鎖移動剤であるクロロホルムを用いた場合の C_t の溶媒効果を調べた。種々の溶媒中でのクロロホルムへの C_t を表2に示す。 k_p , k_{abs} との関係を見ると (図5) CCl_4 の場合と同様に両者の間には比例関係が見られ, クロロホルムからの引き抜き反応においてもいちじるしい溶媒効果があることを示している。

これらの現象は酢酸ビニルの生長末端に対する溶媒の影響を示すものであり, 著者らが k_p の溶媒効果ですでに示した概念で説明することが可能である¹⁶⁾。すなわち生長ラジカルの一部は芳香族溶媒中では安定化し反応に関与しないため, 有効ラジカル濃度が溶媒により異なることを示唆していると考えられる。

またスチレンや MMA では安定化の程度が小さい, k_p も k_{abs} も溶媒の種類により顕著な変化が認められないと考えられる。

16) M. Kamachi, *Adv. Polym. Sci.*, **38**, 55(1980).

The Effects of Solvents on Chain-transfer Reaction in Radical Polymerizations of Styrene, Methyl Methacrylate and Vinyl Acetate

Tohei YAMAMOTO*, Tadahiro YAMAMOTO, Masayoshi HIROTA, Mikiharu KAMACHI** and Shun-ichi NOZAKURA**

Department of Chemistry, Himeji Institute of Technology; Syosya, Himeji-shi 671-22 Japan

** Department of Macromolecular Science, Faculty of Science, Osaka University; Machikaneyama, Toyonaka-shi 560 Japan

Radical polymerizations of styrene, methyl methacrylate (MMA) and vinyl acetate (VAc) were carried out in several solvents in the presence of small amounts of carbon tetrachloride (CCl_4) as a chain transfer agent. There was little variation in the chain transfer constant (C_t) of the propagating radicals for CCl_4 determined with solvent. The absolute rate constants of abstraction (k_{abs}) were derived from the values of C_t and k_p (the propagation rate constant). The values of k_{abs} of both styrene and MMA scarcely varied with solvent. Those of vinyl acetate varied markedly and were found to be nearly proportional to the values of k_p . From these results it is concluded that the variations of k_{abs} observed were due to the variations in the concentrations of the effective propagating radicals with solvent.