ベンゼン類のプラズマ重合による粘性油状物の生成とその構造

北村桂介, 森 義雄, 堀井通代, 穂積啓一郎

京都薬科大学¹⁾Formation of Oily Materials by Plasma Polymerization of Benzene
Homologs and Characterization of Their Structures

KEISUKE KITAMURA, YOSHIO MORI, MICHIO HORII, and KEIICHIRO HOZUMI

Kyoto College of Pharmacy¹⁾

(Received December 15, 1975)

Some aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene, ethylbenzene, *p*-xylene, and styrene, were polymerized by subjecting them to a radio-frequency glow discharge at a reduced pressure (plasma polymerization), resulting in any of three types of products: powder, oil, and solid film, under varied plasma conditions. The oily products soluble in chloroform and carbon tetrachloride exhibited an average molecular weight of 400—600. The infrared spectra of these materials showed similar characteristics and also similar to normal polystyrene having a linear backbone chain, whereas their nuclear magnetic resonance (NMR) spectra did not show resemblance to the latter. NMR spectra of these products showed the presence of aromatic protons, widely shifted aliphatic protons, and olefinic protons, and the comparison of signal intensities of the polymer products with that of monomers suggested the formation of aliphatic chains derived from the cleavage of the aromatic rings.

Based on these spectral data, structure of the oily products is postulated to be a polystyrene type but to have longer and branched backbone chains involving some double bonds. By assuming 1.5 hydrogen atoms to be bonded to a chain carbon, as in the normal polystyrene, the number of backbone chain carbons per benzene ring should be about four. Values of H/C ratio calculated from this assumption agreed well with that obtained from elemental analysis.

緒 言

無機および有機の気体放電により得られるいろいろな活性種を化学的に利用するプラズマ化学の分野において、低圧グロー放電は気体の分子温度を低く保ちうることで、化学実験室で容易に安全に扱えるため、とくに期待が持たれる。²⁻⁵⁾すでにグロー放電による酸素プラズマは低温灰化法⁶⁻⁸⁾として分析化学領域で応用され、薬学分野の研究にも貢献している。一方、有機ガスをプラズマ化すると有機イオンおよびラジカルが豊富に得られ、適当な条件を与えるとこれらは加成的に分子量を増大して、高分子化合物を生成し、気相中または固体表面において

1) Location: Nakauchi-cho Misasagi, Yamashina Higashiyama-ku, Kyoto.

2) F.K. McTaggart, "Plasma Chemistry in Electrical Discharges," Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 1967.

3) B. Blaustein, "Chemical Reactions in Electrical Discharges," (Adv. in Chem. Ser., 80), Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1969.

4) J.R. Hollahan, A. Bell, "Techniques and Applications of Plasma Chemistry," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974.

5) 松本 修, 化学の領域, **28**, 48 (1974).6) C.E. Gleit, W.D. Holland, *Anal. Chem.*, **34**, 1454 (1962); J. Hollahan, *J. Chem. Ed.*, **5**, A401 (1966).7) 穂積啓一郎, 化学の領域, **25**, 713 (1971).8) 平岡賢三, 神 丕志, 織田昌平, 江口洋英, 鎌田 仁, 分析化学, **19**, 349 (1970); 穂積啓一郎, 松本 守, *ibid.*, **21**, 206 (1972); 水野謹吾, 横川清志, 安田典子, 穂積啓一郎, *ibid.*, **23**, 1010 (1974); 穂積啓一郎, 北村桂介, 藤田智美, 水野謹吾, *ibid.*, **24**, 410 (1975); 梅本光一郎, 穂積啓一郎, 薬誌, **91**, 828, 845, 890 (1971) など.

プラズマ重合を進行させる。²⁻⁴⁾

プラズマ重合では、不飽和系のオレフィンを持つ化合物だけでなく、芳香族、ヘテロ芳香族、含窒素アルキル化合物など、広い範囲のモノマーから高分子化合物を得ることができる。^{2-4,9,10)} 特に含窒素化合物を原料として、多孔質基材上に気相中から直接形成させた高分子薄膜は半透膜として特徴ある性質を有することがわかり、新しい逆浸透膜の製造法として注目されはじめている。^{4,11-13)} このように広い範囲のモノマー化合物から高分子物質が得られること、およびこれから半透膜などを製造しうることはプラズマ重合法の大きな魅力である。しかし反応器のプラズマ空間中における重合反応の機構、速度論などの基礎資料や生成物の構造、物性などについてはまだあまり検討されていない。ただし、スチレンとベンゼンについては固体生成物（粉末、膜状物）の赤外吸収 (IR) スペクトルが^{14,15)} またベンゼンの油状物の核磁気共鳴 (NMR) スペクトル³⁾ が提出されているが、構造についての総合的検討はなされていない。

一方、合成高分子の半透膜は、人工腎臓の透析膜、注射液や点眼液からのピロジエンの除去、酵素の分離精製、薬効成分の濃縮など医・薬学分野¹⁶⁾ での重要性が大きく、その開発は意義あるものと思われる。そこで著者らは、プラズマ重合法による高分子半透膜の製造を目標として、まずプラズマ重合反応に関する基礎的知見を得る実験を開始した。

一般にプラズマ重合で得られる生成物の形態は反応器のプラズマ条件の選択によって粉末、膜状物、粘性油状物のいずれかであるが、膜状物は支持物の上に固着して得られるので粘性油状物の極端に粘度の高いもの、あるいは架橋して粘性の失われたものともいえる。実際粉末、膜状物は有機溶媒に対して難溶であり、かなり架橋度が高くなっていることが想像される。一方粘性油状物は可溶性であり、重合度および架橋度とも粉末、膜状物より低次のものと考えられるが、生成物がこれらのいずれの形態をとるかは、反応器内でのガス圧力、高周波負荷電力、モノマー供給速度で決定され、かつかなりの再現性がある。

半透膜には膜状物が用いられ、この化学構造が究極の問題であるが、不溶性物の構造解析は困難が多いので、著者らはまず粘性油状物の生成反応ならびにその化学構造について検討することにした。この帰結は多少の修飾を必要とするとしても、膜状物の生成機構と化学構造の類推に参考となるところがあると思われる。モノマーとしてはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、*p*-キシレンを用いた。反応条件を適当に選ぶことにより、これらのモノマーから粘性油状物のみを生成させ、その IR, NMR スペクトルおよび元素分析値などから解析を試みた。

反応装置および操作法

反応装置の概略をFig. 1 に示す。放電形式は管状反応器外部にコイルをまいて行なう、無電極グロー放電で、周波数は 13.56 MHz、出力は 30 W 程度である。反応管は内径 7 cm、長さ 30 cm のパイレックス製を用いた。

反応操作は、まずニードルバルブ J1, J2 を閉じてから、真空ポンプにより排気し管内圧を 0.05 Torr に保つ。つぎに J1 を徐々に開いて

Fig. 1. Schematic Diagram of Apparatus

A: rotary pump	F: monomer
B: Ar gas	G: MacLeod vacuum gauge
C: flow meter	H: three-way stopcock
D: reaction tube	I: cold trap
E: r.f. discharge coil	J1, J2: needle valve

- 9) L.F. Thompson, K.G. Mayhan, *J. Appl. Poly. Sci.*, **16**, 2291 (1972).
- 10) H. Yasuda, C.E. Lamaze, *J. Appl. Poly. Sci.*, **17**, 1519 (1973); *idem.*, *ibid.*, **17**, 1533 (1973).
- 11) H. Yasuda, C.E. Lamaze, *J. Appl. Poly. Sci.*, **17**, 201 (1973).
- 12) H. Yasuda, *Appl. Poly. Symp.*, No. **22**, 241 (1973).
- 13) J.R. Hollahan, T. Wydeven, *Science*, **179**, 500 (1973).
- 14) H. Yasuda, C.E. Lamaze, *J. Appl. Poly. Sci.*, **15**, 2277 (1971); L.F. Thompson, K.G. Mayhan, *ibid.*, **16**, 2317 (1972).
- 15) M. Duval, A. Théorêt, *J. Appl. Poly. Sci.*, **17**, 527 (1973).
- 16) 萩原文二, 橋本光一編, “膜による分離,” 講談社サイエンティフィック, 東京, 1974.

Ar ガスを通じ、管内圧が 0.1 Torr となるようにする。この時の Ar ガス流量は 0.5 ml/min (1 気圧) 程度である。5—10 分待ち、この状態で安定していることを確かめてから、J2 を開いてモノマーガスを導入する。モノマー供給速度は管内圧の増加をもってその目安とした。すなわち反応開始時の管内圧を 0.3 Torr とし、モノマーを導入した後、管内圧がこの値を 10 分以上安定して示すようになれば、高周波電力をコイルに負荷し反応を開始する。

反応が開始すると、青白色あるいはこれにピンクが混ったような発光を示し、同時に管内圧は 0.1 Torr 程度に低下する。これは、反応前にモノマーの気化速度で支えられていた管内圧が、重合反応の開始によるモノマーの消失によって引き下げられるためと考えられる。この状態のままで反応を続けると粉末あるいは膜状物が得られるが、このときモノマー量を増やすと粘性油状物が多く得られるようになる。そこで反応が始まれば、バルブ J2 をさらに開いてモノマー供給量を多くし反応中の圧力が 0.3 Torr で安定するようにした。この条件では生成物はほとんど油状物質である。反応時間は 60 分とした。なお最初からモノマー供給量を多くすると管内圧が高くなり、放電の開始が困難となる。

反応を停止するには高周波入力を断ち、真空ポンプを停止して J2 を閉じる。ついで J1 の開きを大きくして Ar ガス流入量を増加させ、約 1 時間で常圧に戻るようにした。これは反応後すぐ空気を導入した場合、生成物中に生き残っているラジカルが空気中酸素と反応し、かなり酸化されるので、ラジカルができるだけ不活性化するのを待つためである。生成物は管壁全体に付着するが、コイルの部分に多い。これらを CHCl_3 でピーカに洗いこみ、不溶物のある場合は滷過し、 CHCl_3 を留去して生成物 (500 mg 前後) を得る。生成物は黄色ないしは茶かつ色の粘性の高い油状物で、 CCl_4 にもよく溶解する。融点降下法 (ラスト法)¹⁷⁾ により得られた平均分子量は 400—600 であった。

結 果 と 考 察

1. IR スペクトル

液膜法による生成物の IR スペクトルを Fig. 2 の b)—f) に示す。a) に通常の市販ポリスチレン膜のスペク

Fig. 2. IR Spectra of Plasma Polymerized Materials

a) normal polystyrene film	d) toluene
b) styrene	e) benzene
c) ethylbenzene	f) <i>p</i> -xylene

17) 菅正 巳, 有機微量分析研究懇談会編, “有機微量定量分析,” 南江堂, 東京, 1972, p. 621.

TABLE 1. Oxygen Contents of Plasma Polymerized Materials (%)

Styrene	Ethylbenzene	Toluene	Benzene	<i>p</i> -Xylene
2.55	1.28	1.83	2.93	1.90

トルを標準として対照させた. b)–e) のスチレン, エチルベンゼン, トルエン, ベンゼンは a) と各部にわたって類似している. すなわち, $2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ の CH 伸縮振動, $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ のベンゼン環骨格振動, $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ の面外変角振動に一致が見られ, $1700\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ のベンゼノイドのパターンも共通している. したがって, これらの生成物はいずれもポリスチレンとよく似た構造, すなわちベンゼンの鎖状炭化水素一置換体が鎖状部分でつながったものと推定される. ゆえに, 置換基を持たないベンゼンの場合には, 環の開裂が起こり, 二次的に生成した鎖状炭化水素が新たにベンゼンに結合する反応過程が含まなければならない.

f) は *p*-キシレンの場合で, モノマーがベンゼンのアルキル二置換体であるため, 他とはかなり異なったスペクトルを示しているが, 810 cm^{-1} , 1900 cm^{-1} の吸収から生成物もベンゼン環に関しては二置換体であると考えられる.

2. 酸素分析

Fig. 2 のすべての生成物において 1700 cm^{-1} 近辺にカルボニルの吸収, $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ に水酸基の吸収が見られ, 操作のところで述べたように, 反応後アルゴン気中で 1 時間放置する注意を守ってもなおこれらの生成物が酸化されていることがわかる. そこで元素分析により酸素の含量を求めたところ Table I に示すようにいずれも 3% 以下であって, 酸素の原子量を考慮に入れると酸化はごくわずかで, 生成物の構造全体に対する寄与は小さいことが判明した. この酸化が反応後生成物を空気に触れさせたときに起ったものか, あるいは反応器内に存在する酸素源, たとえばモノマー中の溶存空気, 水分, 反応装置の連結部の真空もれによる空気の侵入などに由来するものかは不明である.

3. NMR スペクトル

i) 化学シフト Fig. 3 の b)–f) に生成物の CCl_4 中 TMS 基準によるプロトン NMR スペクトルを示す. a) は市販の直鎖ポリスチレンを標準としてそのスペクトルを対比させた. 生成物のシグナルはいずれも 3 つの領域, すなわち $\delta 6.5\text{--}7.5\text{ ppm}$ の芳香環プロトン, $\delta 4.7\text{--}6.2\text{ ppm}$ のオレフィンプロトン, および $\delta 0.8\text{--}3.5$

Fig. 3. NMR Spectra of Plasma Polymerized Materials

- a) normal polystyrene
- b) styrene
- c) ethylbenzene
- d) toluene
- e) benzene
- f) *p*-xylene

TABLE II. Populations of NMR Signals in Fig. 3

Compound		p_{ar}	p_{ol}	p_{al}	$(p_{ar})_p/(p_{ar})_m$
Styrene	m ^{a)}	0.625	0.375	0.0	0.80
	p	0.51	0.05	0.44	
Ethylbenzene	m	0.50	0.0	0.50	0.88
	p	0.44	0.06	0.50	
Toluene	m	0.625	0.0	0.375	0.60
	p	0.37	0.05	0.58	
Benzene	m	1.0	0.0	0.0	0.45
	p	0.45	0.09	0.46	
<i>p</i> -Xylene	m	0.40	0.0	0.60	0.73
	p	0.29	0.03	0.67	

p_{ar} , p_{ol} , p_{al} represent populations in aromatic, olefinic, aliphatic regions respectively ($p_{ar}+p_{ol}+p_{al}=1$).

a) m: monomer, p: product

ppm の広い範囲にわたる脂肪族プロトンから成っており、共通の特徴をもつパターンを示している。まず芳香環プロトンは、いずれも $\delta 7$ ppm 近辺に中心を持つブロードな singlet であることから、ベンゼン環については鎖状炭化水素の一置換体であるという IR スペクトルの結果を支持している。また、a) の直鎖ポリスチレンではオルト位のプロトンが残りの環上プロトンから分離しているが、¹⁸⁾ プラズマ重合物の場合では分離しておらず、芳香環相互の距離が直鎖ポリスチレンより離れていると考えられる。

つぎに脂肪族プロトンは直鎖ポリスチレンに較べて化学シフトの範囲が広く、種々のメチレン、メチンが存在していることを示している。したがって鎖状部分は直鎖ポリスチレンのごとく単純ではなく、枝分れがあり、ベンゼン環も主鎖に直結するだけでなく一部はベンジル基として間接につながっている場合もあると考えられる。またオレフィンプロトンの弱い信号があることから、鎖の一部に二重結合が含まれていることがわかる。

f) の *p*-キシレンの場合では、 $\delta 2.28$ ppm に鋭いシグナルがあるが、これはベンゼン環についたメチル基に帰属できる。したがって一方のメチル基は残ったままで、すなわち *p*-tolyl 基として鎖状炭素につながっていると考えられる。

ii) シグナル強度 上述の 3 つの領域のシグナルの全体に対する相対強度 (population) を生成物およびモノマーについて Table II にまとめた。どの生成物も原料モノマーに比して芳香環プロトンが減少し、鎖状炭素プロトンが増加しており、環の開裂はすべての場合について起っていることが判明した。右端の欄に芳香環プロトンについて、生成物とモノマーの比を示したが、置換基を持たないベンゼンが 45%，トルエンが 60%，置換基に炭素を 2 個持っているものが 80% 前後であることから、置換基を持つものは環の開裂が少なく、置換基の反応が併発していると考えられる。

つぎにシグナルの population からベンゼン環 1 個あたりの鎖状部分の平均炭素数 n を求めた。そのためには 1 個の鎖炭素についている平均の水素数がわからなければならないが、これを直鎖ポリスチレンの場合と同様 1.5 と仮定すると、 n は次式で与えられる。

$$n = \frac{p_{ol} + p_{al}}{1.5} \bigg/ \frac{p_{ar}}{5}$$

Table II の実験値について計算した結果を Table III に示した。平均 4 個前後の鎖炭素ごとにベンゼン環が 1 個ついていることがわかる。通常の直鎖ポリスチレンでは鎖炭素 2 個にベンゼン環が 1 個であるから、プラズマ重合物ではそれよりも鎖状部分が長く、ベンゼン環の距離は離れており、化学シフトの結果と一致している。

この n の値を用いると各生成物についての水素と炭素の比 H/C は次式から計算することができる。

18) F.A. Bovey, "High Resolution NMR of Macromolecules," Academic Press, New York, 1972.

TABLE III. Calculated Values of n and (H/C)

	Styrene	Ethyl- benzene	Toluene	Benzene	<i>p</i> -Xylene
$n^a)$	3.2	4.2	5.6	4.0	4.5
(H/C) Calc.	1.07	1.11	1.15	1.10	1.19
Anal.	1.08	1.06	1.15	1.05	1.23

$$a) \quad n = \frac{p_{o1} + p_{a1}}{1.5} \bigg/ \frac{p_{ar}}{5}$$

$$H/C = \frac{5 + 1.5 \times n}{6 + n}$$

計算結果と元素分析から得られた値と比較するため Table III に示した。両者の数値はよく一致しており、 n の値が妥当であることを証明している。

結 論

ベンゼン類（ベンゼン，トルエン，エチルベンゼン，スチレン，*p*-キシレン）をプラズマ重合し，反応条件を適当に選ぶことによって有機溶媒に可溶な粘性油状物質のみを生成させ，その化学構造について IR, NMR, 元素分析値などから解析して次の結果を得た。

1. 生成物は平均分子量 400—600 程度であって，その構造はポリスチレン型，すなわちベンゼンの鎖状炭化水素の一置換体が鎖状部分でつながったものである。
2. 鎖状部分は枝分れ，二重結合を含んでおり，ベンゼン環 1 個につき 4 個前後の炭素の割合である。
3. 置換基のあるなしにかかわらずプラズマ反応過程で環の開裂が起っているが，置換基をもつものは開裂が少ない。

実 験 の 部

試薬 ベンゼン，トルエン，エチルベンゼン，*p*-キシレンはいずれも特級試薬，スチレンは 1 級試薬を蒸留して使用。

スペクトル測定 IR は島津赤外分光光度計 IR-27C を用い，NaCl 板上液膜法で測定。NMR は VARIAN A-60 を用い，CCl₄ 中 TMS 内部基準で測定。

分子量測定（融点降下法）¹⁷⁾ 2—4 mg の試料と約 10 倍量のボルネオール（石油エーテルより再結晶）をそれぞれ正確にガラス毛管に量りとり，封入後熔融固化して硫酸浴で融点を測定。安息香酸を用いてあらかじめ求めた $K_f = 34.1$ の値から平均分子量を計算。

謝辞 酸素分析を施行された京都大学元素分析センター諸氏，ならびに NMR の測定をされた本学 藤原靖弘助手に深謝の意を表する。