



ラジカル重合における反応規 制—生長ラジカルの溶媒和

蒲池 幹 治*

ビニル化合物のラジカル重合は1937年 Flory が連鎖反応機構を導入して以来活発な体系化が進められ、重合化学の分野では最もよく整理された研究分野である。近年、この分野では反応の制御という面に研究対象が向けられ2, 3のモノマーで金属塩添加による交互共重合体の合成および面区別による不斉重合が可能になって来た。このような重合プロセスの制御という点に目を向ける時、生長ラジカルの構造と性質に対し分子レベルでの基礎データが要求される。生長ラジカルの構造に対し最も的確な情報を与えてくれるのは ESR による研究であろう。また反応規制に関する第一歩としては溶媒効果などの研究により、生長ラジカルの反応性をどの程度制御できるかに関する知見が得られねばならない。筆者は過去5年間、ビニルエステル類およびメタクリル酸エステル類の素反応速度定数に対する芳香族溶媒の影響を検討して来た。本稿ではその成果の一部を紹介する。

筆者がこの研究に着手した1972年にはビニル化合物の全重合速度が溶媒により変化することは示されていたが、生長速度定数に溶媒効果の存在を示す研究は少なくメタクリル酸メチルやスチレンで高々1.3倍程度の変化が認められるにすぎなかった。従って全重合速度の大きな溶媒依存性は系の粘度変化に鋭敏な停止段階(ラジカルの再結合や不均化反応)にあると考えられ、生長ラジカルと溶媒間の相互作用に対しては否定的な意見すら出されていた。ただ2, 3のモノマーから得られたポリマーの立体規則性に溶媒効果の片鱗が覗かれるにすぎなかった。

*蒲池幹治 (Mikiharu KAMACHI), 大阪大学, 理学部高分子科, 助教授, 理学博士, 高分子化学

筆者はラジカルにも極性があることに注目し、生長ラジカルが親核性である安息香酸ビニルと親電子性であるメタクリル酸フェニルの素反応速度定数の溶媒効果を比較検討することにより生長ラジカルと溶媒の相互作用に関する知見を得ようと考えた。その際の溶媒として主にベンゼンおよび1置換ベンゼンを使用した。その結果、安息香酸ビニルの重合では生長速度定数に約8倍の変化が観測され、全重合速度の溶媒効果は系の粘性によるのではなく生長ラジカルの反応性に対する溶媒の影響によることを明らかにした。一方メタクリル酸フェニルでは溶媒依存性は少なく1.6倍程度の変化にすぎなかったが、安息香酸ビニルと逆の溶媒効果が観測され、生長ラジカル反応性に溶媒の影響があることを示唆している。しかしこのように1.6倍程度の変化しかない場合モノマーと溶媒間の相互作用の差異による反応性の変化も考えられよう。それ故、モノマーと溶媒間の相互作用をNMRで検討するほかメタクリル酸フェニルと類似の生長ラジカルを生じるメタクリル酸メチルの生長速度定数の溶媒依存性も検討した。その結果モノマー自身の溶媒和が観測されたが、それは反応性の変化に無関係であった。一方類似の生長ラジカルを生じる場合は全く同じ溶媒効果を受けることを確認した。すなわち生長速度定数の溶媒依存性は生長ラジカルに対する溶媒の影響である。

生長ラジカルと溶媒の間にはどのような相互作用があるのだろうか? 極性の異なる2つのビニルモノマーの重合速度に逆の溶媒効果が存在するのだから、その原因は生長ラジカルの極性によるものと予想される。その際、溶媒の誘

電率または分極率の影響が期待される。しかしそれらの間に何の相関もみられなかった。次に類似の誘電率をもつ安息香酸エチルと酢酸エチルを溶媒として安息香酸ビニルの重合を行なうと、後者の溶媒では速度定数が前者の3倍になり、極性よりもむしろ芳香環が重合速度の抑制に関与していることを示している。

芳香環の関与には2つの場合が考えられる。1つは溶媒への連鎖移動である。特に連鎖移動で生じたラジカルが安定な場合、連鎖移動の起こりやすさが重合速度を抑制することが考えられる。もう1つは生長ラジカルと芳香環の間に一時的な錯体形成が起こり、重合活性が弱められる場合である。連鎖移動定数と生長速度定数の関連を調べてみたが、両モノマーとも相関が認められず連鎖移動反応が溶媒効果の直接原因になっているとは考え難い。しかし連鎖反応で生じたラジカルの極性の差が反応速度に反映され、見掛けの変化をもたらすことが考えられる。そこで溶媒ラジカルの極性を Hammett の σ_m または σ_l で見積り、生長速度定数との関係を検討したが何ら有意義な関係は認められなかった。Hammett σ_p を用いて plot すると図1に示すように安息香酸ビニルでは上に凸の曲線、メタクリル酸フェニルでは下に凸の曲線が得られ、溶媒の芳香環がラジカルの安定化に直接関与していることを示唆している。このよ

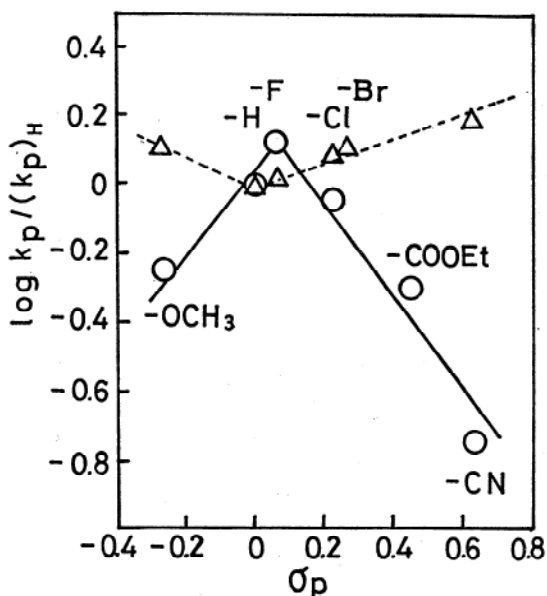


図-1

うな現象は生長ラジカルと芳香環の間に錯体形成が起こり、一時的な安定化をもたらしている場合には考えられることである。

Ag⁺と芳香族溶媒の錯体形成に見られるように生長ラジカルの場合にも位置選択性があることを考慮し、安息香酸ビニルは電子供与体、メタクリル酸エステルは電子受容体として芳香族溶媒に作用するとして錯体形成の安定化エネルギーを算出した。図2にはメタクリル酸フェニ

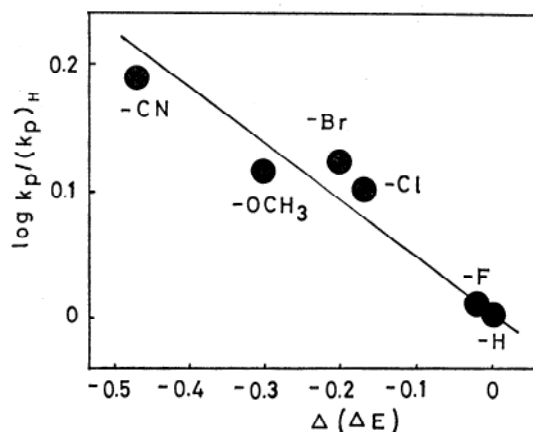


図-2

ルの場合を示す。安定化エネルギーと速度定数の間にはよい相関がみられ、安定化エネルギーが大きくなるほど速度定数の低下が認められた。全く同様の関係が安息香酸ビニルにも成り立ち、生長ラジカルの安定化が反応性を低下させていることが推測された。ここで錯体形成を示す直接的な実験証拠が望まれる。

この確認に EPR を採用した。しかし現在の装置では重合と同一条件で生長ラジカルを観測することが不可能であったから、低温凍結下で重合させ、その EPR スペクトルを測定した。その際のモノマーとしては、比較が容易なように、固相系で生長ラジカルのスペクトルが知られているメタクリルメチルを用いた。いろいろな溶媒を用いて測定したがいずれも9本線スペクトルが得られる。しかしその強度分布は溶媒により異なった。そこで2種の重水素化メタクリル酸メチルを合成し、それらのスペクトルの比較より生長ラジカルは次に示すような2つの Conformation からなることを明らかにした。9本線スペクトルの強度分布の温度変

Two stable conformations

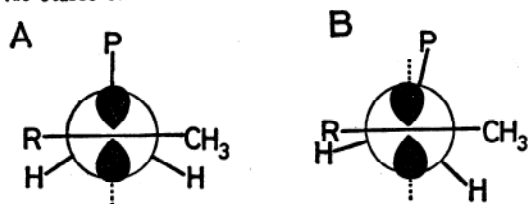


図-3

化より、種々の溶媒における2つの Conformation の安定性を比較した。その結果、使用した非芳香族溶媒では Conformation B が若

干安定であるのに対し、芳香族溶媒では Conformation A が3~5 kcal/mol だけ安定になり、生長ラジカルの安定化に芳香環が関与していることを示唆している。このような芳香環と生長ラジカルの相互作用に対し、今後 flow 法や閃光法を用いて確認する予定である。

以上生長ラジカルと芳香環の間に相互作用があり、ラジカル重合でも生長段階を規制し得る可能性があることを明らかにした。今後は第3物質添加によるラジカル重合の制御に向かっていきたいと考えている。