



ラジカル重合と ESR

蒲池 幹 治*

われわれの周辺をみわたすといたる所で高分子材料が使われ、人間生活に豊さをもたらしている。そのような高分子の合成に広く利用されている方法の一つにラジカル重合がある。ラジカル重合が開始・生長・停止・連鎖移動という4つの反応過程よりなることは、約50年前 Flory により提案され、多くの人によりその妥当性が示されてきた。しかし、報告されている各素過程の速度定数に注目すると、同一条件下で測定された値でもオーダーが違っており、何れが正しい値か迷う場合が多い。この原因は速度定数を決定する手続の繁雑さによると考えられる。筆者も約10年前からラジカル重合の溶媒効果に関する研究をして来たが¹⁾²⁾、回転セクター法を用いる速度定数の決定法には測定条件の制約が厳しく、精度の高い結果を出すことは容易でない。もう少し一般的な素反応速度定数の決定法が望まれる。電子スピン共鳴 (ESR) 法が開発されて以来、ラジカル重合への利用は多くの人に注目されてきたが、通常のラジカル重合系ではラジカル濃度が低く、ソビエトで開発された特殊な装置を除いて、観測された例はなかった³⁾。

近年、筆者らは日本電子技術陣の全面的な協力を得て、光重合用のキャビティを作り、重合系と全く同一条件下で生長ラジカルの ESR スペクトルの観測に成功した。ここではその結果についてのべる。

現在重合に使用している ESR キャビティ (TM₁₁₀ 型) を図1に示す。従来のキャビティは磁力線が中央に集中しているから、測定に使用出来る部分は円筒の中心部であったが、TM₁₁₀ キャビティは磁力線が照射面に平行に

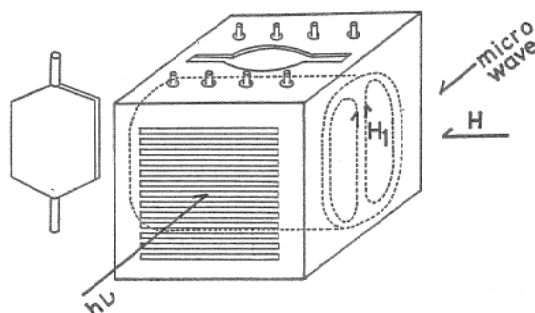
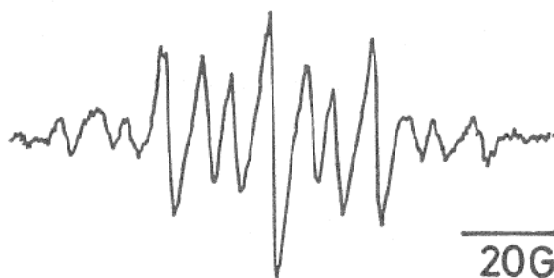
図1 TM₁₁₀ キャビティ

図2 ポリメタクリル酸メチルラジカルの ESR スペクトル (室温)

なっているため、図1に示すような平板セルを用いると光照射面積が著しく増大し、ラジカル濃度が増加するので感度向上が期待された。

通常のラジカル重合と同一条件に調整したメタクリル酸エステルや酢酸ビニルを用いて、室温光照射下で ESR を測定すると、従来のキャビティでは観測出来なかった重合系の ESR スペクトルが簡単に観測された⁴⁾。得られた ESR スペクトルを図2および図3に示す。各スペクトルの最も大きなピークに注目し、その経時変化を調べたところ、光照射後、約10秒で一定値に達する。その1例を図4に示す。ラジカル濃度は数分後、光遮断する迄一定であり、約50年前 Flory により提出された定常状態仮定の正しいことをはじめて実証することができた。重合速度 (Rp) は次式で示されるから、任意の

$$R_p = k_p [M] [M]$$

*蒲池幹治 (Mikiharu KAMACHI), 大阪大学理学部高分子学科, 野桜研究室助教授, 理学博士, 高分子合成, 物理有機化学

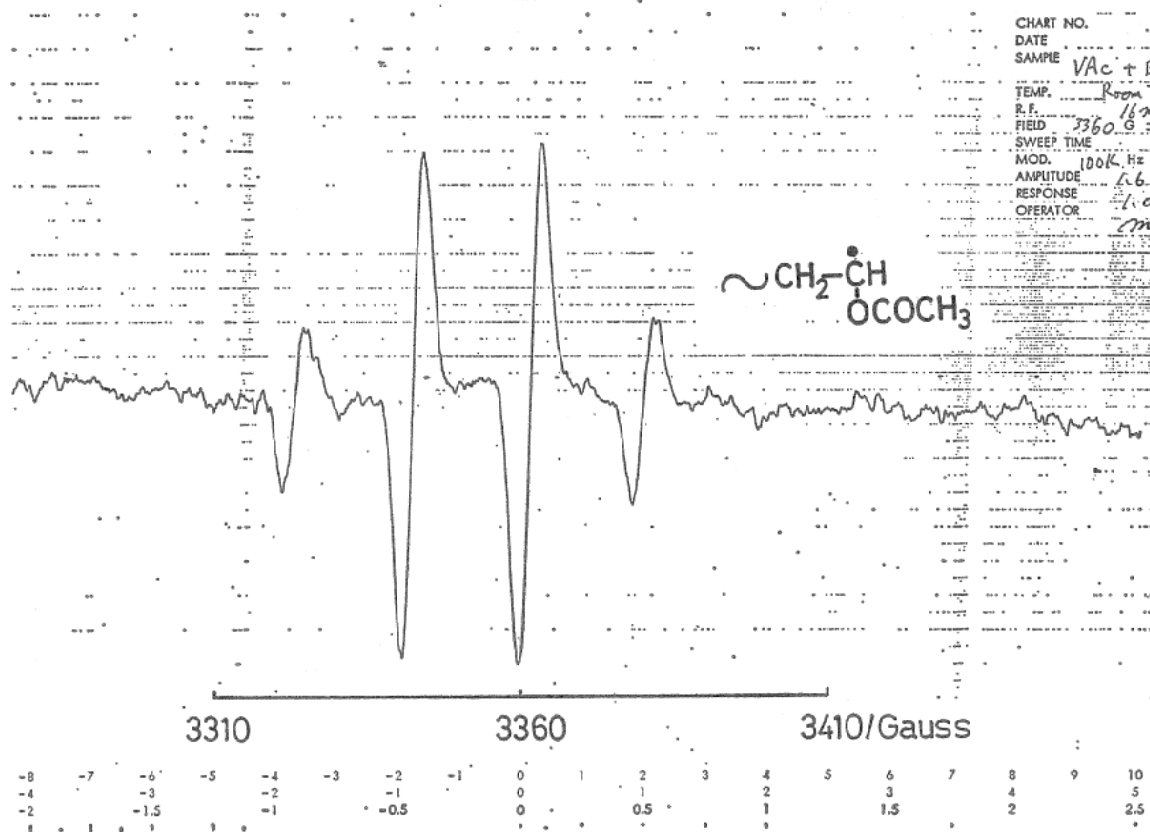


図3 ポリ酢酸ビニルラジカルの ESR スペクトル

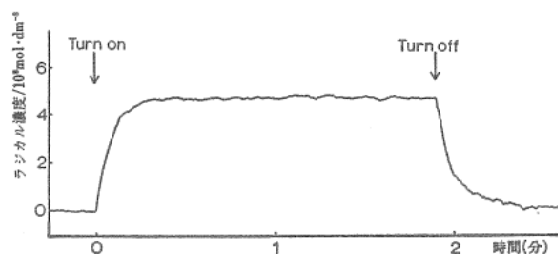


図4 酢酸ビニルのラジカル重合におけるラジカル濃度の時間依存性

Table I. Kinetic data for MMA and TPMA

Monomer M ₀	Radical × 10 ⁷ M	R _p × 10 ⁵ Ms ⁻¹	k _p M ⁻¹ s ⁻¹	k _t × 10 ⁻⁵ M ⁻¹ s ⁻¹
MMA	2.7	21.5	187	—
TPMA	10.5	2.73	26	3.01

モノマー濃度 ([M]) における R_p およびラジカル濃度 ([M]) がわかれば、生長速度定数 (k_p) は容易に決定し得る。従って数分間光照射した際得られる ESR スペクトルや生じたポリマー量より、[M] と R_p を求め、上式より k_p を算出した。その結果を表 1 に示す。

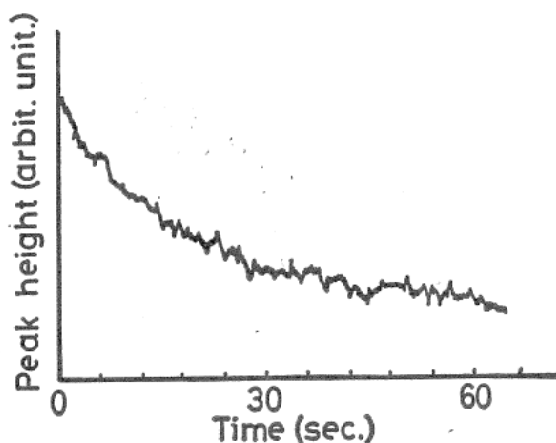


図5 光遮断後のシグナル強度の経時変化

光を遮断すると、生長ラジカルはただちに消失した。1例として、酢酸ビニルを用いた際の生長ラジカルの消失が図5に示されている。酢酸ビニルやメタクリル酸メチルの場合、消失速度が早く、定量的データを得ることが出来なかったが、かさ高い置換基を持つメタクリル酸トリフェニルメチルでは比較的寿命が長く、記録計で追跡が可能であった。その結果を図5に示す。ラジカルの消失は2分子停止と考えられ

生産と技術

るので、ラジカル濃度を2次プロットするとよい直線関係が得られ、停止速度定数 (kt) を求めることができた (表1)。メタクリル酸メチルや酢酸ビニルの場合も、もう少し早い記録計またはオッシロスコープを用いれば、減衰曲線から kt を見積ることが可能である。

未だ改善すべき点が多々残されているが、TM キャビティを用いることにより、ラジカル重合の素過程はいうまでもなく、生長ラジカルの性質、反応制御に ESR 法が貢献する時が

来るものと信じている。

文 献

1. M. Kamachi, J. Satoh, D. J. Liaw and S. Nozakura, *Macromolecules*, **10**, 501 (1977).
2. M. Kamachi, D. J. Liaw and S. Nozakura *Polym. J.*, **13**, 991 (1981).
3. S. E. Bresler, E. N. Kozbekov and V. N. Shadrin, *Makromol. Chem.*, **157**, 167 (1972).
4. M. Kamachi, K. Kohno, Y. Kuwae, and S. Nozakura, *Polym. J.*, **14**, 749 (1982).