

E S Rを用いるラジカル重合の精密解析とその応用

大阪市立大学工学部教授

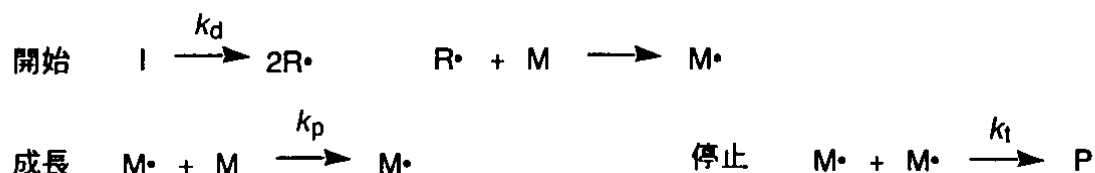
山田 文一郎

ESR を用いるラジカル重合の精密解析とその応用

1 研究の背景と目的

高分子材料は、特性に応じて多種多様な用途で使用されている。低分子化合物(モノマー)から高分子を生成する過程が重合であり、モノマーの反応性に応じた種々の重合法が開発されている。ビニルモノマーの重合は、成長の活性種の種類によりラジカル、アニオン、カチオンおよび配位重合に分類される。ラジカル重合は、他と比べ条件の設定が容易で、極性モノマーも重合でき、重合の再現性が高く、容易に高分子量のポリマーを得ることができ、しかも、水系でも重合ができることから、実験室でも工業生産においてもポリマー生成法としてもっとも重要な地位を占めている。

ラジカル重合は、少なくとも次ぎに示す開始、成長および停止の3種類の素反応より成り立つ典型的な連鎖反応である。



ここで I、R $\cdot$ 、M、M $\cdot$ および P はそれぞれ開始剤、一次ラジカル、モノマー、成長ラジカルおよびポリマーを表す。k_d、k_pとk_tは、開始剤の分解、成長と停止の速度定数を表す。重合速度は(1)式で与えられるが、連鎖てい伝体である成長ラジカルは濃度が低く寿命も短いため直接定量はできないとされてきた。そのため、(2)式で表される定常状態を仮定しラジカル濃度項を含まない重合速度式(3)式が用いられてきた。

$$R_p = k_p[M][M\cdot] \quad (1)$$

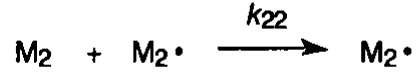
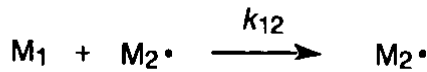
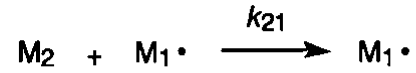
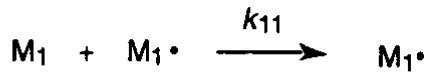
$$2k_d f[I] = k_t[M\cdot]^2 \quad (2)$$

$$R_p = (2k_d f[I]/k_t)^{0.5} k_p[M] \quad (3)$$

しかし、ラジカル重合の有用性が認識されるほど、重合の精密化あるいは制御による用途により適したポリマーの生成が強く望まれるようになってきている。このような状況で、ESRの性能の向上により重合条件と測定条件を選べば、いくつかのモノマーでは成長ラジカル濃度が直接決定でき信頼性の高い素反応速度定数が求められることが注目される。

我々は、以前からESRを用いるラジカル重合の研究を続けており、既にスチレン(St)の重合におけるk_pおよびk_tを(1)および(2)式にもとづき重合率および温度の広い範囲にわたって決定し、ラジカル重合によるポリマー生成のより定量的な考察を可能にすることができた¹⁻⁴⁾。

広範囲のモノマーの組み合わせで共重合体が生成することも、ラジカル重合の重要な特徴である。もっとも簡単な2元共重合でも、2種類のモノマーと2種類の成長ラジカルが含まれ成長は次の4種類となる。開始の律速段階は開始剤の分解であり、モノマーの種類が増しても変わらないであろうが、関与するラジカルの種類も多くなるため停止の種類は増す。



ここで、 M_1 および M_2 はモノマー、 $M_1\cdot$ および $M_2\cdot$ はであり、それぞれ M_1 および M_2 を末端単位とする成長ラジカルを表す。成長速度定数を k_{11} 、 k_{12} 、 k_{21} と k_{22} で表す。モノマー組成と共重合体組成に関係に関しては、非常に多数の組み合わせについて下の式で定義されるモノマー反応性比 (r_1 と r_2) が決定されている。

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad r_2 = k_{22}/k_{21}$$

$$R_{\text{copoly}} = k_{11}[M_1][M_1\cdot] + k_{12}[M_1][M_2\cdot] + k_{21}[M_2][M_1\cdot] + k_{22}[M_2][M_2\cdot] \quad (4)$$

工業生産では、高重合率にいたる共重合が行われており、共重合の速度論解析は共重合速度の予測と解析ばかりでなく共重合体組成の共重合の進行にともなう変化を知るためにも必要となっている。共重合速度は次式で与えられる。

ラジカル組成に関して定常状態を表す(5) 式を用いれば、(4) 式をラジカル濃度を含まない速度式に誘導できるが、速度解析に適した式ではないので省略する。

$$k_{12}[M_1][M_2\cdot] = k_{21}[M_2][M_1\cdot] \quad (5)$$

ESR法による成長ラジカルの定量に基づく共重合の速度論解析は、佐藤らによりいくつかの系で行われているが観測されるESRスペクトルは複雑であり、2種類の成長ラジカルを区別して定量することはできていない⁵⁻⁷⁾。このため、(4)式ではなく(6)式を用いて全成長速度定数 (k_p') が決定されている。

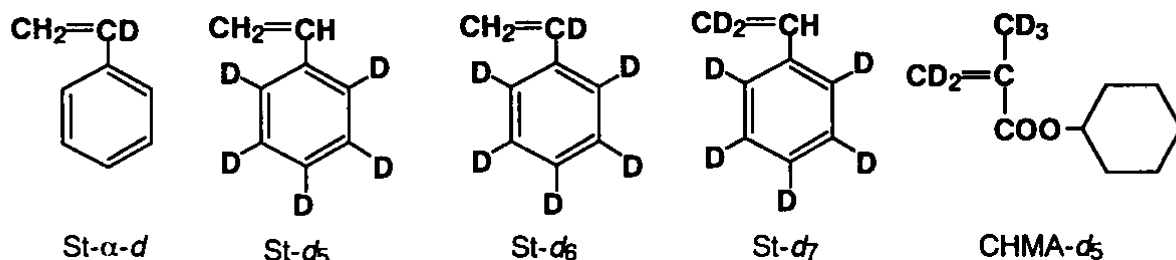
$$R_{\text{copoly}} = k_p' \{ [M_1] + [M_2] \} \{ [M_1\cdot] + [M_2\cdot] \} \quad (6)$$

さらに、 k_p' は(7) 式のようにモノマー組成およびモノマー反応性比の関数としても表される。しかし、(7) 式が実験結果に合わないことは多くの例で示されており、前末端基モデルを採用すべきであるとの考えもある⁸⁾。

$$k_p' = (r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2) / (r_1 f_1 / k_{11} + r_2 f_2 / k_{22}) \quad (7)$$

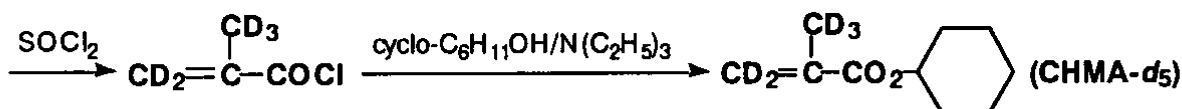
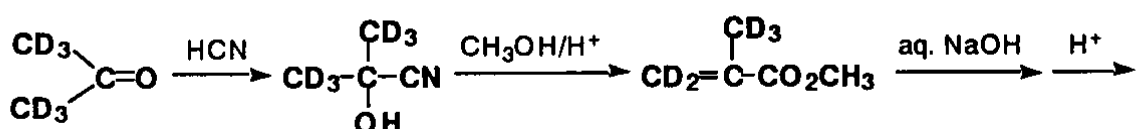
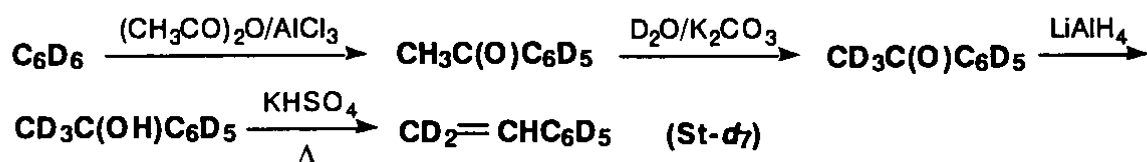
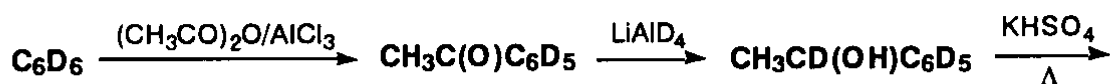
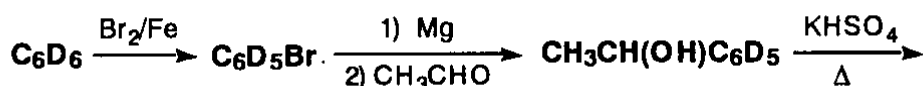
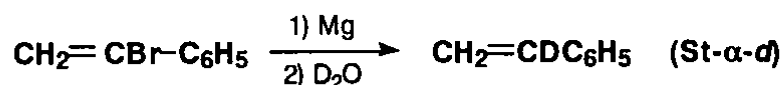
$$f_1 = [M_1] / ([M_1] + [M_2]) \quad f_2 = [M_2] / ([M_1] + [M_2])$$

本研究では、共重合の速度論解析の隘路となっていると成長ラジカルを区別した定量を重水素化モノマーの使用により実現し、その結果にもとづく速度論解析の可能性について検討した。重水素化モノマーとしては、成長ラジカルの予想されるスペクトルや合成経路を考慮して種々の重水素化したSt およびメタクリル酸- d_5 シクロヘキシル (CHMA- d_5) を選んだ。



2 研究方法・研究内容

重水素化St および CHMA- d_5 は、下記のスキームに従って合成した。合成したCHMA- d_5 は、無水メタクリル酸を不純物として含むため、リサイクル型分取高速液体クロマトグラフィーによって精製した。



St およびメタクリル酸シクロヘキシル (CHMA) は、市販品を減圧蒸留して使用した。2,2'-アゾビスイソ酪酸メチル (MAIB) は n-ヘキサンから再結晶した。共重合は真空下で溶封したガラス管中で行った。60℃で所定の時間重合した後、ガラス管の内容は過剰のメタノールに注ぎコポリマーを単離した。共重合系の成長ラジカルの ESR スペクトルは、Bruker ESP-300 を用いて記録した。また、シグナル強度からラジカル濃度を求めるための検量線は、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルオキシドを用いて作成した。

3 研究結果

1) ポリ(St) ラジカルの ESR スペクトル

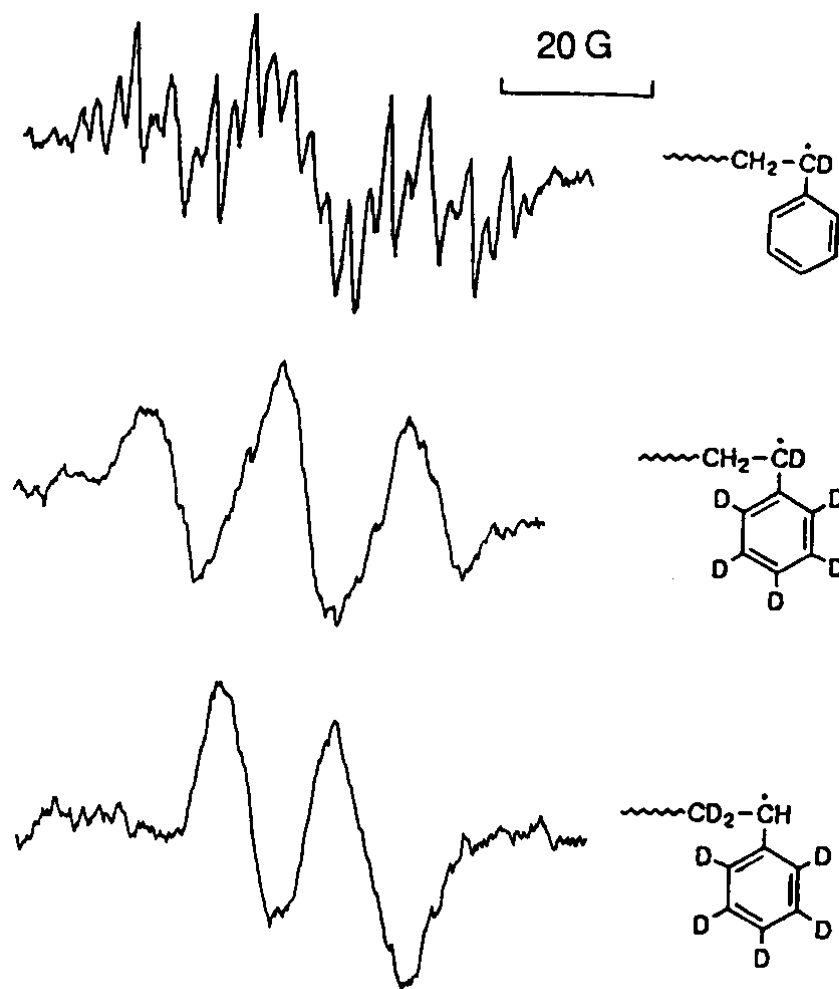


図1 重水素化Stの成長ラジカルのESRスペクトル

表1 ポリ(St)およびポリ(重水素化-St)ラジカルのESR結合定数

ポリマーラジカル	結合定数 (G)				
	α	β	m	o	p
St- α -d	2.6 ^{a)}	15.5, 18.1	1.8	5.0	5.9
St- d_5	15.7	15.7, 18.3	0.82 ^{a)}	0.7 ^{a)}	0.9 ^{a)}
St- d_6	-	33.5 ^{b)}	-	-	-
St- d_7	15.2	-	-	-	-
St	15.90	15.90, 18.30	1.70	4.95	5.95

a) 重水素の結合定数。 b) 2種類の結合定数の和。

ポリ(St)ラジカルの分解能のよいスペクトルは既に報告したが²⁾、合計3個の α -および β -プロトンに対して2種類の結合定数が得られ、それらの帰属は確定できていない。重水素のカップリングはプロトンの約1/6.5であるため、一般に重水素化によりスペクトルの線幅が増すが分裂を少なくすることができるから、重水素化Stを用いて結合定数の特定を行った。図1には、重水素化Stの成長ラジカルのスペクトルを示し、シミュレーションで決定した結合定数を表1にまとめる。なお、St- d_5 ラジカルのスペクトルは5)で、CHMA- d_5 ラジカルとともに示す。

2) 重水素化モノマーの k_p

共重合の解析には、単独重合の素反応速度定数も必要となるため、ESRによる成長ラジカルの定量に基づき(1)式を用いて k_p を決定した。単独重合の結果と k_p の値を表2に示す。重

表2 St, St- d_5 , CHMA およびCHMA- d_5 の60℃における単独重合の結果と k_p 値

モノマー	[M] (mol/L)	[MAIB] (mol/L)	$R_p \times 10^5$ (mol/Ls)	$[M\cdot] \times 10^8$ (mol/L)	k_p (L/mol s)
St- d_5	3.00	0.10	6.26	4.99	418
St	3.00	0.10	6.31	4.73	444
CHMA- d_5	1.0	0.05	19.5	18.8	1040
CHMA ^{a)}	1.0	0.05 ^{b)}	14.6	29.0	510

a) 文献. 9. b) 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル

水素化による同位体効果のため、二重結合炭素に結合した重水素はラジカル付加反応を促進することが知られており、CHMAとCHMA- d_5 の比較はこの予想に一致する。St- d_5 の場合は、反応点である二重結合から離れた位置での重水素置換であるため k_p に影響はみられない。

3) モノマー反応性比

St- d_5 (M_1) と CHMA- d_5 (M_2) の共重合体組成は、 ^1H NMRスペクトルの 3.0 ~ 4.8 ppm の OCH プロトンのシグナルとその他の CH および CH_2 プロトンのシグナルの強度比により計算した。モノマー組成と共重合体組成の関係より非線形最小二乗法により計算したモノマー反応性比は、 $r_1 = 0.28$ および $r_2 = 0.46$ となった。なお、St (M_1)-CHMA (M_2) の共重合では $r_1 = 0.57$ および $r_2 = 0.53$ となる。反応性がCHMAとCHMA- d_5 で異なり、それらのラジカルの反応性も同じでないことがモノマー反応性比に反映されているのであろう。

4) 共重合速度

共重合速度 (mol/L s) の計算には、共重合体組成が必要になり(8)式を用いて計算した。

$$R_{\text{copoly}} = 1000w/[Vt\{m_1x + m_2(1-x)\}] \quad (8)$$

w、V および t はそれぞれ生成したポリマーの重さおよび重合混合物の体積および重合時間を表す。 m_1 と m_2 はモノマー M_1 とモノマー M_2 の分子量である。共重合結果に基づき計算した共重合速度を図2に示すが、モノマー組成により大きく変化する。

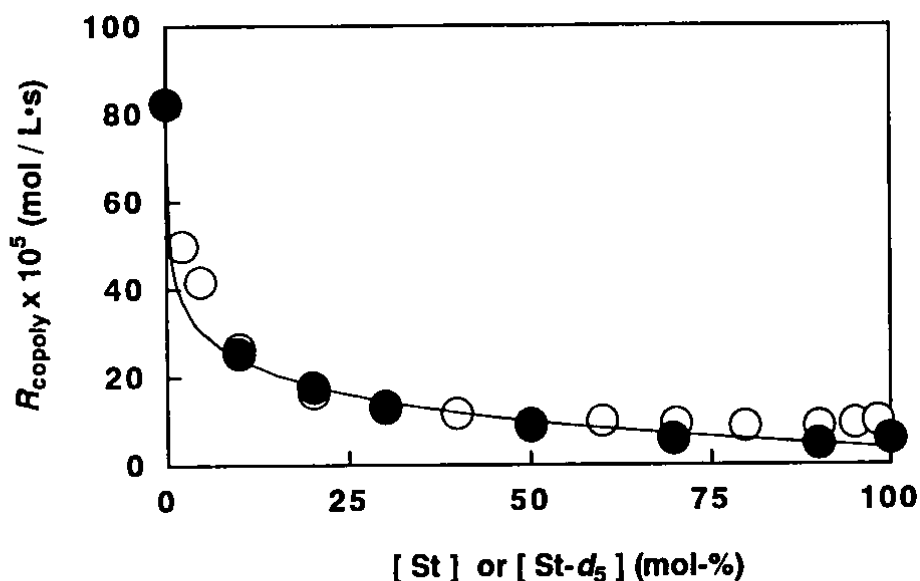


図2 60 °CにおけるSt (M₁)-CHMA (M₂) (○) およびSt-d₅ (M₁)-CHMA-d₅ (M₂) (●) 共重合における共重合速度のモノマー組成による変化: [M₁] + [M₂] = 3.0 mol/L, [MAIB] = 0.10 mol/L

5) 単独重合における成長ラジカルのスペクトル

Stの成長ラジカルのESRスペクトルは、 $\alpha, \beta, \beta, 2, 3, 4, 5$ および6-位の8個のプロトンがカップリングを示すため非常に複雑になる²⁾。また、CHMAの重合では9本線スペクトルが観測される⁹⁾。スチレン-d₅の単独重合で観測される成長ラジカルは1個の α -プロトンと2個の β -プロトンによる分裂のみが認められ、図3のようにブロードな4本線スペクトルとなる。その積分強度比は1:3:3:1であり、 g 値は2.0024である。図3に示すCHMA-d₅の成長ラジカルのスペクトルは、ブロードな一本線であり g 値は2.0036である。スペクトルの強度からラジカル濃度を求める際には、飽和が起こってはならない。この点に十分留意し測定を行った。なお、非重水素化ラジカルに比べて、重水素化ラジカルは飽和を起こしやすい。

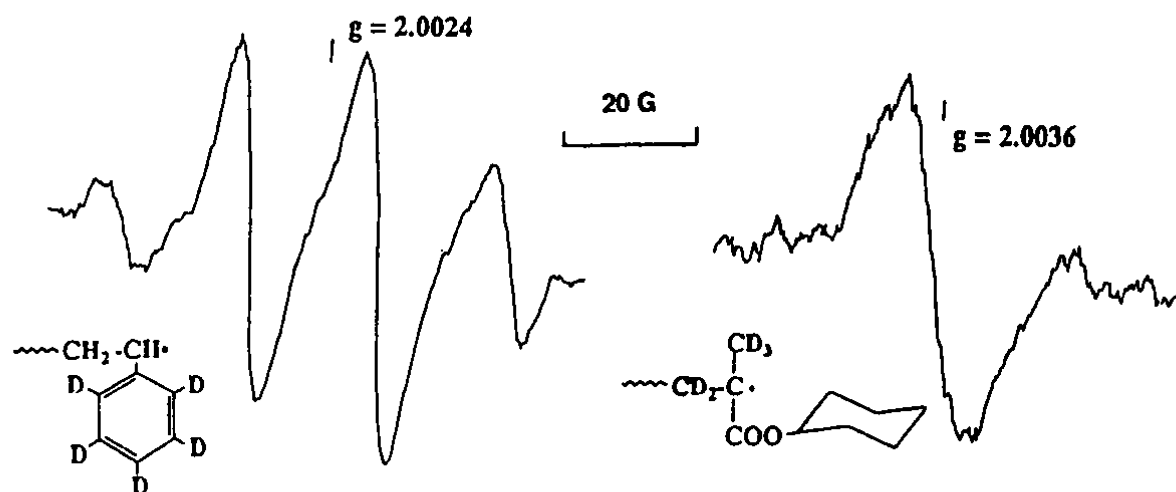


図3 St-d₅ (A)およびCHMA-d₅ (B)のベンゼン溶液中での重合中に観測される成長ラジカルのESRスペクトル

6) 共重合における成長ラジカルのスペクトル

St-CHMAの共重合で認められるESRスペクトルを図4に示すが、いずれの組成においても2成分に分離することは不可能である。また、佐藤らは5)、単独重合における成長ラジカル濃度が高いため、StやCHMAより容易にスペクトルの観測が可能なイタコン酸ジn-ブチルおよびN-シクロヘキシルマレイミドの共重合をにおいて成長ラジカルのESRスペクトルを観測し、単独重合におけるスペクトルの重ね合わせよりも分裂が増すことを確認している。

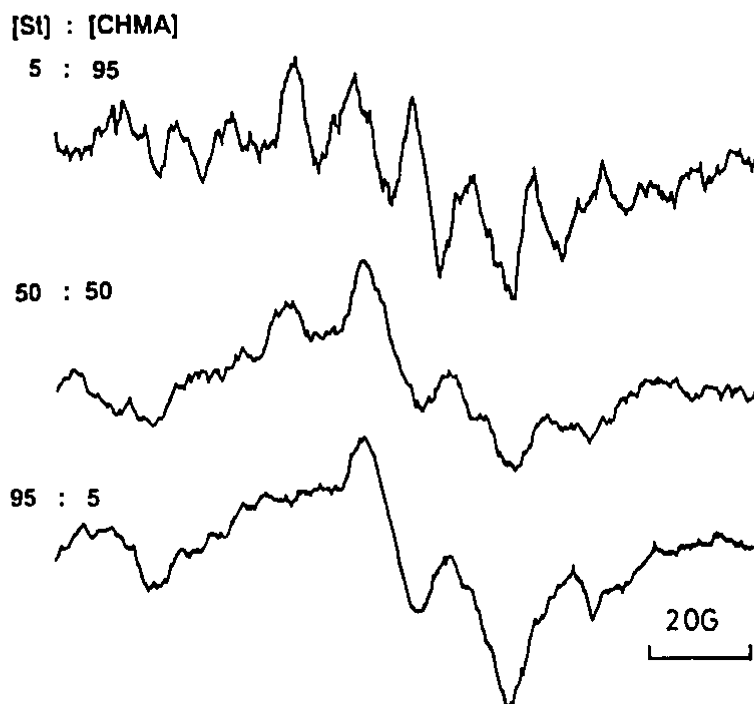


図4 St-CHMA共重合で観測される成長ラジカルのESR スペクトル

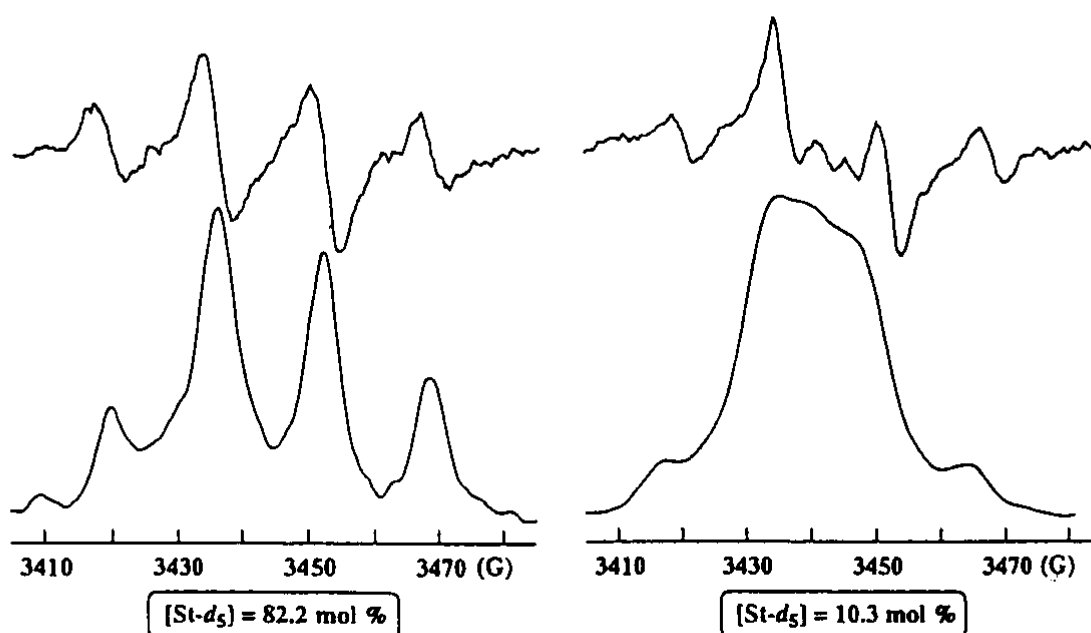


図5 St- d_5 -CHMA- d_5 共重合で観測される成長ラジカルの微分形および積分形のESRスペクトル

St- d_5 とCHMA- d_5 の共重合のスペクトルの例を図5に示す。図6には、全成長ラジカル濃度のモノマー組成による変化を示す。St- d_5 の仕込み組成が増加するに従い全成長ラジカル濃度は減少するが、同様の傾向はSt-CHMAの共重合でもみられる。図6のスペクトルは、1本線と4本線の2成分の重ね合わせであり新たな分裂はない。St- d_5 ラジカルの4本線スペクトルのうち、内側の2本線はCHMA- d_5 ラジカルの1本線スペクトルと重なるが、外側の2本線は重ならない。そこで、外側の2本線の強度がポリ(St- d_5)ラジカルのスペクトルの1/4であることを考慮して成長ラジカルの組成を計算した。表3には、全ラジカル濃度および成長ラジカル組成とそれらに基づいて計算した個々の成長ラジカル濃度をまとめる。この結果、(5)式で表されるラジカル組成についての定常状態の成立が実験で確認される。

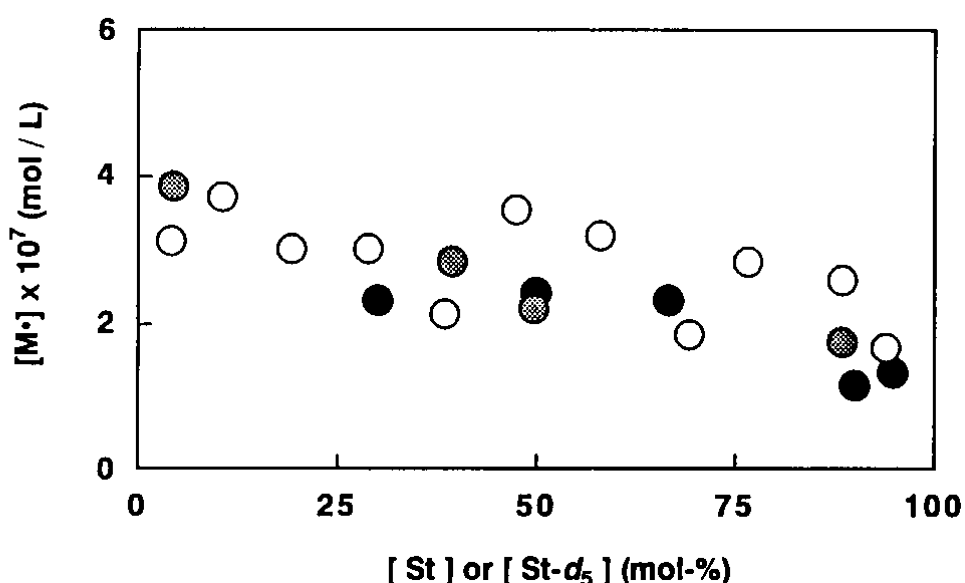


図6 いろいろなモノマー組成で決定したSt-CHMA (○), St- d_5 -CHMA (●)およびSt- d_5 -CHMA- d_5 (●)共重合の全ラジカル濃度。共重合の条件は図2と同じ。

表3 St- d_5 (M_1)-CHMA- d_5 (M_2)の60℃における共重合のラジカル定量の結果

$[M_1]/$ $([M_1] + [M_2])$	$([M_1 \cdot] + [M_2 \cdot])$ $\times 10^7$ (mol/L)	$[M_1 \cdot]/$ $([M_1 \cdot] + [M_2 \cdot])$	$[M_1 \cdot] \times 10^7$ (mol/L)	$[M_2 \cdot] \times 10^7$ (mol/L)
0.95	1.35	0.91	1.23	0.12
0.90	1.20	0.91	1.03	0.10
0.67	1.30	0.82	1.07	0.23
0.50	2.39	0.80	1.92	0.48
0.30	2.31	0.57	1.32	0.99
0.20	1.16	0.43	0.50	0.66

7) 成長速度定数の決定法

i) 連立方程式

R_{copoly} 、 $[M_1\cdot]$ および $[M_2\cdot]$ は既に求めているので(4) 式に代入して、連立方程式の解として k_{11} 、 k_{12} 、 k_{21} および k_{22} が決定できると考えた。6 種類のモノマー組成で R_{copoly} とラジカル濃度が得られているので、任意の 4 種類の組み合わせについて連立方程式を解き 4 組の速度定数の値が得られ、それらが一致すれば速度定数の決定に関してはほとんど問題がなくなるはずであった。しかし、(4) 式の各項は 10^0 mol/L のオーダーのモノマー濃度と 10^{-7} mol/L のオーダーのラジカル濃度との積であるため、実験誤差が増幅されることが問題となる。このため、各組成で得た速度定数の値は一致せず負の値となることもあり、この方法では各成長速度定数の値を決定することはできないと結論した。

ii) 数値計算

共重合速度および全成長ラジカル濃度は図 2 および 6 から求められるので、 k_p' は(6) 式より計算することができる。いくつかのモノマー組成における k_p' を計算し、モノマー仕込み組成の 1 および 0 へ外挿すれば縦軸の切片として共重合系における単独成長速度定数 k_{11} および k_{22} が得られる。また、モノマー反応性比と組み合わせると次式より残る 2 種の交叉成長速度定数 k_{12} および k_{21} が計算できる。

$$k_{12} = r_1/k_{11} \quad k_{21} = r_2/k_{22}$$

その結果、 k_{11} 、 k_{12} 、 k_{21} 、 k_{22} はそれぞれ 50、180、440 および 200 mol/L·s となり、図 7 のようにこれらの速度定数で実験結果が説明できることがわかる。St- d_5 および CHMA- d_5 の単独重合での k_p と共重合での単独成長速度定数 k_{11} および k_{22} とを比較すると、それぞれ単独重合での値の約 1/8 および 約 1/5 となった。その理由を特定することは現段階ではできないが、前末端単位を含む共重合体組成の影響と考えられる。

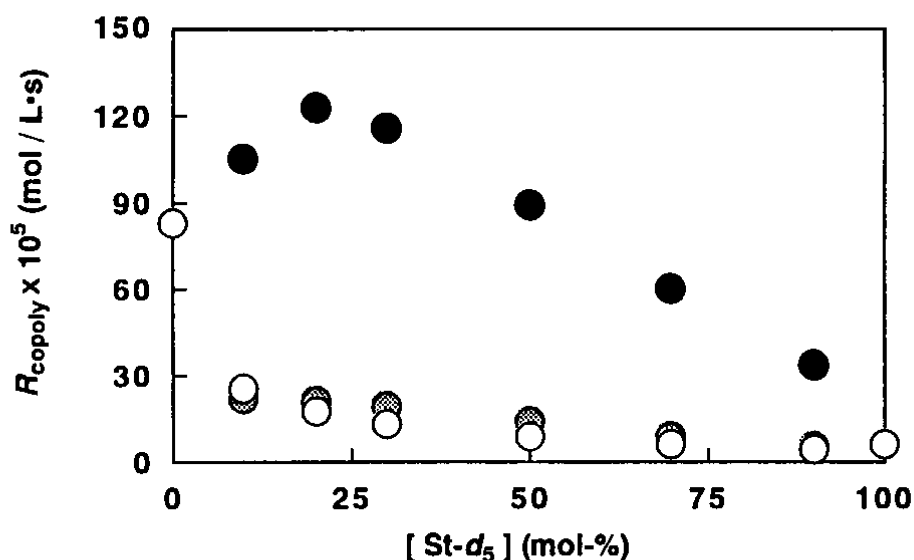


図 7 数値計算したいろいろなモノマー組成における共重合速度。○: 実測値、●: $k_{11} = 418$, $k_{21} = 1500$, $k_{21} = 2300$, $k_{22} = 1040$ L/mol·s で計算した値、●: $k_{11} = 50$, $k_{12} = 180$, $k_{21} = 440$, $k_{22} = 200$ L/mol·s で計算した値

4 生活や産業への貢献および波及効果

ESR を用いることにより、共重合系における二種の成長ラジカルを区別して定量することに成功した。しかし、速度論解析に関してはモノマー濃度とラジカル濃度の積が速度式に含まれるため、実験誤差が増幅されることとなり共重合の成長速度定数は簡単には決定できないことが明らかとなった。共重合系の全ラジカル濃度やラジカル組成は決定できるから、共重合で従来から知られている速度式の誘導の妥当性は証明した。その上で、外挿により得た共重合の単独成長の速度定数が単独重合の場合より明らかに小さいことを確認した。本研究では、従来の共重合速度式の確認も必要であったため重水素化モノマーを使用した。一般の共重合においては全ラジカル濃度さえ決定できればラジカル組成に関しては定常状態が成立するから、各ラジカル濃度を計算し数値計算により共重合速度を合理的に得ることができる。このような、実証をともなう共重合速度論の研究の結果、今後はさらに高重合率にいたる速度論解析への道も開けたといえる。

5 参考文献

- 1) B. Yamada, M. Kageoka, T. Otsu, *Macromolecules*, **24**, 5234 (1991)
- 2) B. Yamada, M. Kageoka, T. Otsu, *Macromolecules*, **25**, 4828 (1992)
- 3) B. Yamada, M. Kageoka, T. Otsu, *Polym. Bull.*, **28**, 75 (1992)
- 4) B. Yamada, M. Kageoka, T. Otsu, *Polym. Bull.*, **29**, 385 (1992)
- 5) T. Sato, K. Takahashi, H. Tanaka, T. Oota, *Macromolecules*, **24**, 2330 (1991)
- 6) T. Sato, S. Shimooka, M. Seno, H. Tanaka, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 833 (1994)
- 7) T. Sato, S. Kawasaki, M. Seno, H. Tanaka, *Makromol. Chem.*, **194**, 2247 (1993)
- 8) T. Fukuda, K. Kubo, Y. Ma, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 875 (1992)
- 9) A. Matsumoto, K. Mizuta, T. Otsu, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2531 (1993)

6 発表論文

- 1 ESR study of the radical polymerization of styrene 6. ESR spectra of propagating radicals from deuterated styrenes
B. Yamada, S. Tagashira, K. Sakamoto, Y. Nagano, Y. Miura, *Polym. Bull.*, **38**, 339-346 (1997)
- 2 Radical polymerization of deuterated styrenes as studied by ESR spectroscopy
B. Yamada, S. Kumagai, Y. Nagano, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **37**(2), 521-522 (1996)