

# メタクリル酸メチルと四塩化炭素のテロメリゼーションにおける溶媒の添加効果

浅田 幸作, 稲垣 慎二

## Effect of Solvents on Telomerization of Methylmethacrylate with Carbon Tetrachloride

Kousaku ASADA, Shinji INAGAKI

With  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyronitrile as an initiator, the telomerization of methylmethacrylate and carbon tetrachloride was carried out in the presence of solvent such as benzene, cyclohexane, toluene and nitrobenzene etc.

When their solution was diluted by more solvent, the rate of initiation decreased, but the average number of polymerization increased.

### 1. 緒言

オレフィンと四塩化炭素のラジカルテロメリゼーション<sup>1)</sup>については、従来多数の研究報告や優秀な総説が発表されている。著者らも以前にメタクリル酸メチルと四塩化炭素のテロメリゼーション<sup>2),3)</sup>について述べてきた。

ここでテロメリゼーション系に各種の溶媒を添加して、これらの溶媒が反応速度、生成テロマーの分子量や構造にどのような影響をおよぼすかを検討することは興味深い問題であろう。これまでにテロメリゼーション系<sup>4)</sup>に溶媒を添加した例があり、たとえば Joyce<sup>4)</sup>らはエチレンと四塩化炭素の反応を抑制するために反応性の小さい非極性溶媒（イソオクタン、ベンゼン、*n*-ヘプタン）<sup>5),6)</sup>を添加して目的を達している。また、浅原<sup>7)</sup>らも同じ反応系に各種の芳香族溶媒を添加して反応速度、生成テロマーの分子量分布などを検討している。J.C. Robb<sup>7)</sup>らも一連の光テロメリゼーションの研究のうち、スチレンとブロムトリクロルメタン系にベンゼン、シクロヘキサンを添加して反応の遅延現象を見ている。

本報では添加溶媒として、ベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、*P*-キシレン、ニトロベンゼン、アニリン、*tert*-ブタノール、アセトン、クロルベンゼンを用い、また、開始剤としては  $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリルを用いてメタクリル酸メチルと四塩化炭素のテロメリゼーションを行い、反応速度、テロマーの分子量と構造にどのような影響を与えるかを検討した。

### 2. 実験

#### 2.1. 使用薬品

メタクリル酸メチル (MMA)、四塩化炭素 (CCl<sub>4</sub>)<sup>3)</sup>、 $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は前報と同様に精製した。MMAは-10°Cで保存し、使用直前に再蒸留して用いた。添加溶媒のベンゼン、トルエン、*P*-キシレン、シクロヘキサン、ニトロベンゼン、アニリン、*tert*-ブタノール、アセトン、クロルベンゼンは常法通り脱水精製し、最後に回転バンド式精密蒸留装置（柴田科学KK）で2度分留して用いた。

#### 2.2. 実験操作

内容 30ml の硬質ガラス製アンプルに MMA, CCl<sub>4</sub>, AIBN, および添加溶媒をそれぞれ計算量ずつ、全量で 15ml になるように仕込み、真空ラインに接続してドライアイスメタノール浴、あるいは液体チッ素浴で凍結させアンプル内上部の空気を除去する。常法通り凍結脱気、溶解の操作を三度繰り返した後、10<sup>-4</sup>mmHg で溶封した。これを 60°C に設定された恒温水浴中で所定時間、振とうさせずに反応を行った。反応終了後、ただちに冷却して反応を停止させ、開封して未反応物を 0°C 以下で留去し、1mmHg 以下、室温で恒量になるまで乾燥した。

数平均重合度は前報と同様に塩素含有量から算出した。塩素含有量測定には柳本微量ハロゲン分析装置 MX-3型<sup>8)</sup>を使用した。また Ray のエブリオメーター法でも検討した。赤外吸収スペクトルは1%KB<sub>r</sub>法でパーキンエルマー-337型で測定した。

### 3. 結果と考察

各種の溶媒を添加した MMA と CCl<sub>4</sub> のテロメリゼーションは反応温度 60°C, [CCl<sub>4</sub>]<sub>0</sub>/[MMA]<sub>0</sub>。モル比、

(表1) MMA と CCl<sub>4</sub> のテロメリゼーション結果

実験 番号	溶 媒	添加量 (溶量%)	反応 時間 (分)	MMA 変化率 (%)	塩 素 含有量 (%)	数平均 重合度	実験 番号	溶 媒	添加量 (%)	反応 時間 (分)	MMA 変化率 (%)	塩 素 含有量 (%)	数平均 重合度
11	—	—	30	6.31	7.33	15.2	63	ベンゼン	20	30	(6.82)	—	—
12	—	—	60	10.63	8.48	17.8	64	〃	〃	60	11.87	6.79	19.3
13	—	—	120	21.22	10.41	12.1	70	トルエン	10	30	6.80	7.17	18.2
14	—	—	180	32.02	11.97	10.3	71	〃	〃	60	12.48	8.97	14.3
15	—	—	240	38.72	12.77	9.6	72	〃	〃	120	24.46	7.51	17.3
21	シクロヘ キサ	10	120	21.07	10.88	11.5	73	〃	〃	180	34.37	7.51	18.9
22	〃	20	〃	20.85	10.90	11.5	74	〃	30	30	5.47	1.39	110.2
23	〃	30	〃	19.56	11.90	10.4	75	〃	〃	60	(10.55)	—	—
24	〃	40	〃	18.74	7.83	16.6	76	〃	〃	120	(21.01)	—	—
25	〃	50	〃	18.04	5.44	24.5	77	〃	〃	180	23.88	3.59	37.9
27	〃	30	30	(5.01)	—	—	78	〃	50	30	(5.03)	—	—
28	〃	〃	60	11.62	4.87	27.6	79	〃	〃	60	9.18	2.40	57.5
29	〃	〃	90	16.60	6.87	19.1	80	〃	〃	120	(15.67)	—	—
31	〃	50	30	3.07	4.86	27.6	81	〃	〃	180	(25.92)	—	—
32	〃	〃	60	7.23	4.91	27.3	82	ニトロベ ンゼン	30	30	4.69	1.30	107.8
33	〃	〃	90	13.05	6.57	20.0	83	〃	〃	60	8.67	0.48	292.7
34	〃	〃	180	25.53	3.95	34.4	84	〃	〃	120	(13.96)	—	—
35	〃	10	30	6.62	4.50	30.0	85	〃	〃	180	(19.61)	—	—
36	〃	〃	60	12.34	7.59	17.1	86	アニリン	〃	30	4.90	0.58	244.7
37	〃	〃	180	30.50	11.60	10.7	87	〃	〃	60	(15.35)	—	—
50	ベンゼン	10	30	7.55	5.35	25.0	88	〃	〃	120	27.63	0.45	312.5
51	〃	〃	60	13.34	8.03	16.1	91	P-キシ レン	〃	180	23.02	0.73	192.8
52	〃	〃	120	21.33	11.29	11.0	92	〃	〃	120	19.54	0.52	271.7
54	〃	30	30	(6.45)	—	—	93	〃	〃	60	11.21	0.42	337.0
55	〃	〃	60	10.81	5.11	26.2	94	〃	〃	30	5.81	0.18	777.8
56	〃	〃	120	21.71	7.61	17.1	95	tert-ブ タノール	〃	60	11.25	1.25	112.4
58	〃	〃	180	28.31	7.89	16.4	96	アセトン	〃	120	20.82	9.99	12.7
59	〃	50	120	(20.08)	—	—	97	〃	〃	60	10.98	8.90	15.8
60	〃	〃	30	5.31	3.80	35.8	98	クロルベ ンゼン	〃	60	(4.73)	—	—
61	〃	〃	60	7.90	7.29	17.9	99	〃	〃	120	(25.14)	—	—
62	〃	〃	180	(27.65)	—	—							

5.5, AIBN 濃度  $1.02 \times 10^{-2}$  モル/l の一定条件で溶媒添加量 (溶量%) と反応時間を变化させて実施した。この結果を表1に示す。表の中で MMA 変化率はテロマー末端に付加している CCl<sub>4</sub> を塩素含有量から計算して除去し、算出したものである。また、数平均重合度も塩素含有量から算出しているが、若干の試料についてエブリオメーターにより測定した結果と、誤差範囲内のよい一致をみた。

### 3.1. 溶媒添加と反応速度の関係

表1に示した結果のうち、最も詳細に検討したシクロヘキサン、ベンゼン、トルエンについて各々の反応初速度を取り、溶媒添加量に対してプロットし、図1に示した。

ここで三者とも添加量が10%では単独テロメリゼーションに比較してかなり速度が高く極大点を示し、30%以

上では逆に低下する傾向がみられる。しかし、図1に示したのはあくまでも初速度であるが反応の後半になると添加量10%でも単独テロメリゼーションの速度に近接してくる。反応の進行にともなう速度の低下は前報にもその理由を MMA の濃度低下によるものと考えたが、溶媒を添加した場合にもほとんどその現象が観察された。

J.C. Robb<sup>7)</sup>らはスチレンとブロムトリクロルメタンの光テロメリゼーションにおいて、ベンゼンとシクロヘキサンを添加して反応を行った結果、反応速度が低下することを認めている。彼らはこの溶媒による反応禁止作用を“かご効果”によって説明している。すなわち、光照射によって生成したトリクロルメチルラジカル ( $\cdot\text{CCl}_3$ ) が添加溶媒の“かご”の中に閉じ込められ、スチレンに付加して反応を開始する能力を失って再結合するためと考えている。“かご効果”で本結果を処理すれば、添加量

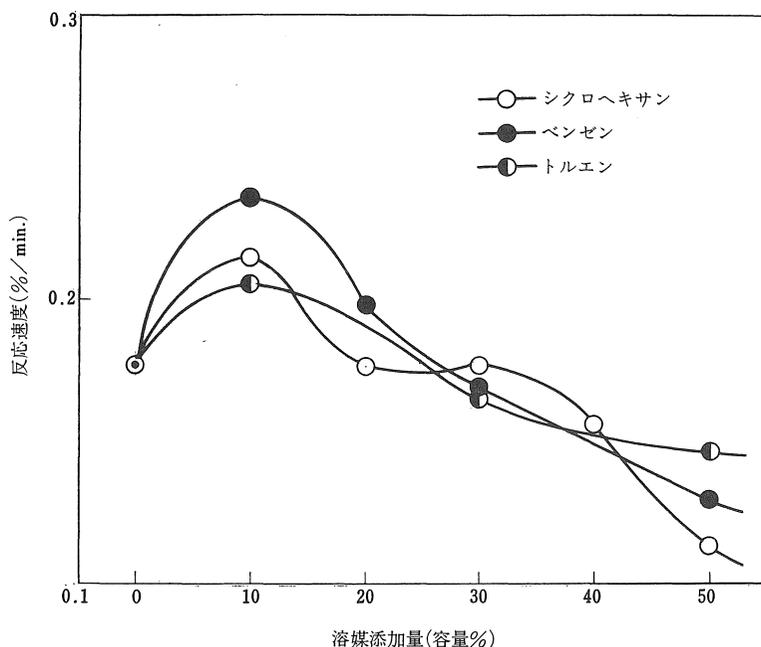


図1 溶媒添加量と反応速度の関係

30%以上の場合は充分説明し得るが、10%の場合の反応促進効果を説明することはできない。

また、E. C. Kocyman<sup>9)</sup>らはトリクロルメチルラジカルのオレフィンに対する付加に際して、多環式芳香族炭化水素が反応遅延剤として作用することを発表している。この作用は芳香核に対する連鎖担体トリクロルメチルラジカルの付加によるものであると説明されている。浅原<sup>10)</sup>もエチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションで単環式芳香族化合物の反応遅延作用に同様な説明を加えている。

しかしながら、本実験のような反応促進作用をテロメリゼーションで認めたという報告は全くない。したがって、全く推測の域を出るものではなく、今後の検討が充分必要とされるものであるが現段階では一応次のように言える。溶媒添加量が10%程度では“かご効果”や生成ラジカルと溶媒との相互作用が起こるのに不充分であり、しかも、良い希釈剤として何らかの作用でラジカル移動を促進している。また、添加溶媒量とAIBNの分解速度との間に何か関係が存在するかもしれない。

山本<sup>10)</sup>らはAIBNの分解反応における溶媒効果を検討した結果、分解速度は溶媒の極性増加とともに増加することを認めている。本実験でもAIBNの分解速度、トリクロルメチルラジカルと溶媒との相互作用、さらに極性と何らかの相関関係が期待された。したがって表1に示したようにニトロベンゼン、アニリン、クロルベンゼンなどを添加してテロメリゼーションを実施したが、反

応速度と極性パラメーター（双極子モーメントと誘電率）との間に何らかの関係を見出すことは困難であった。ここで用いた極性パラメーターは25°Cのデータであること、および四塩化炭素との混合溶媒であることなどから正確性にかなり欠けるのもっと広範な検討を加えて次回に考察しようと考えている。

### 3.2. 溶媒添加と数平均重合度の関係

シクロヘキサン、ベンゼン、の添加量を変化させて、添加量が数平均重合度にどのような影響を与えるかを検討した。その結果を図2に示した。

バラツキが多くて明確な関係は得られないが、溶媒添加量が少量の場合には単独テロメリゼーションに比べて大差なく、溶媒量が増加すると分子量も増加する傾向を示す。このことは前節で述べた“かご効果”によって生長テロマーラジカルが四塩化炭素へ連鎖移動して停止する確立を減少させるためと考えられる。

また、この生長テロマーラジカルは添加した溶媒へ連鎖移動して停止する可脂性もあるだろう。表1の結果からベンゼンとトルエン添加の場合を比較すると、添加量が多い場合に一般にトルエン添加のほうが塩素含有量が低く分子量が高い。ポリメタクリル酸メチルラジカルのベンゼンへの連鎖移動定数は0.0022、トルエンの場合には0.0098(60°C)<sup>11)</sup>であるので明らかにトルエンへの移動のほうが起りやすい。すなわち生長テロマーラジカルは四塩化炭素に移動して停止するのだが、その中にトルエンのメチル基の水素引き抜きによって停止する機構も含

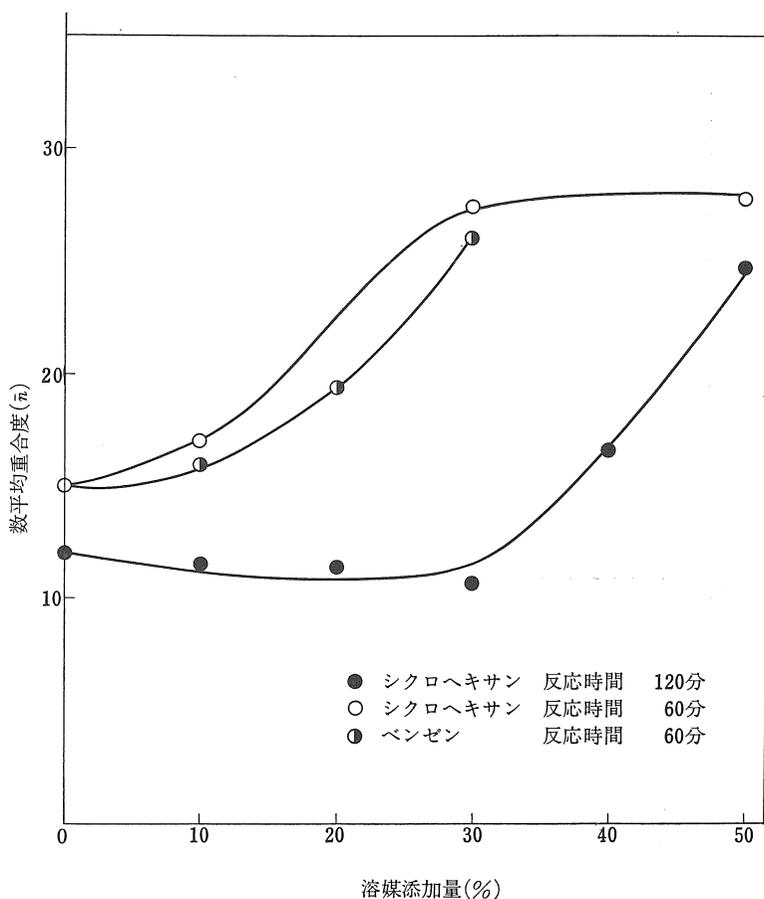


図2 溶媒添加量 (溶量%)

まれていると考えられる。また *P*-キシレンの場合にはさらに高分子量になることは上述の理由を支持するだろう。その他の溶媒の場合、アセトンを除いて、すべてかなりの高分子量テロマーが生成し、上述のような相互作用が同様に考えられる。しかし極性パラメーターとの間には何らの関係もない。

表2 テロマーとシンジオ部定量結果

添加溶媒と濃度	S %	添加溶媒と濃度	S %
シクロヘキサン 10%	58.0	ベンゼン 30%	56.5
シクロヘキサン 20%	54.0	トルエン 30%	58.5
シクロヘキサン 30%	57.5	ニトロベンゼン 30%	58.5
シクロヘキサン 50%	62.0	アニリン 30%	60.0
ベンゼン 10%	56.5	カーキシレン 30%	58.5
ベンゼン 20%	56.0	なし	56.0

また、溶媒を添加した場合に、前報の単独テロメリゼーションと同様に反応の進行にともなう分子量の低下が見られる。

### 3.3 添加溶媒とテロマーの立体規則性

得られたテロマーのシンジオ部定量を常法の赤外吸収スペクトルを用いて行った。その結果を表2にまとめて示す。

表2からわかるように、テロマーのシンジオ部は溶媒の種類を変化させても、また添加量を変化させても何ら影響を受けず一定であった。

## 4. まとめ

以上のように MMA と  $\text{CCl}_4$  のテロメリゼーションに各種の溶媒を添加した結果をまとめると、

1) 溶媒添加量を変化 (0~50%) させると、反応速度は影響を受ける。すなわち、添加量30%以下では促進作用、30%以上では遅延作用が見られる。遅延作用は“かご効果”および  $\cdot\text{CCl}_3$  と溶媒の相互作用から説明されるが、促進作用についてはその理由が明らかでない。

- 2) 反応速度は添加溶媒の極性とは明確な関係はない。
- 3) 生成テロマーの分子量は溶媒添加量が30%以上の時、高分子側に移行する。
- 4) テロマーの立体規則性はこれらの溶媒に何ら影響を受けない。

最後に有益な御助言をいただいた堀卓也教授に謝意を表します。

#### 文 献

- 1) a) 永坂晃, 化学, **10**, 479 (1955). b) 高木行雄, 浅原照三, 有合化, **19**, 172 (1961). c) 土田英俊, 篠原功, 有合化, **22**, 33 (1964). d) 浅原照三, 平野二郎, 油化学, **14**, 153 (1965). e) 増尾富士雄, 高分子, **15**, 204 (1966).
- 2) 浅田幸作, 稲垣慎二, 愛知工大研報, **2**, 119 (1966).
- 3) 浅田幸作, 稲垣慎二, 清水寿, 愛知工大研報, **3**, 121 (1967).
- 4) R.M. Toyce, W.E. Hanford, J. Harmcen, U.S.P., 2,440,800.
- 5) 高木行雄, 浅原照三, 工化, **64**, 1634 (1961).
- 6) 浅原照三, 平野二郎, 工化, **69**, 1214 (1966).
- 7) W.J. Kirkham, J.C. Robb, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1757(1961).
- 8) N.H. Ray, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 809 (1952).
- 9) E.C. Kooyman, E. Farenbarst, *Trans, Faraday Soc.*, **49**, 58 (1953).
- 10) 山本修, 山下順三, 橋本春吉, 工化, **71**, 223 (1968).
- 11) R. Chadha, J. Shakla, G. Misra, *Trans, Faraday Soc.*, **53**, 240 (1957).