

電極反応を用いるメタクリル酸メチルの重合

Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Electrode Reactions

妹尾 学・金子雄治・早野茂夫・山辺武郎

Manabu SENŌ・Yūji KANEKO・Shigeo HAYANO and Takeo YAMABE

1. ま え が き

電極反応によって生成するラジカルを、重合反応の開始剤として利用しようとする多くの報告がある。たとえば、ラジカル機構による電解重合と考えられるものに、陰極反応によって生成する水素ラジカルを利用する Dineen ら¹⁾、Yong ら²⁾ の報告、脂肪酸塩の陽極反応 (コルベ反応) によって生成するアルキル、アルコキシラジカルを利用する Smith ら³⁾、Funt ら⁴⁾ の報告などがあり、イオン機構による電解重合と考えられるものに (BF₄⁻, ClO₄⁻) - (スチレン, イソブチルビニルエーテル) 系の陽極反応による重合、(スチレン, アクリロニトリル) - N, N'-ジメチルホルムアミド - NaNO₃ 系の陰極反応による重合^{5,6)} などがある。これら電極反応によって開始される重合反応は、現在なお確立された方法であるとはいえないが、電流密度の調節によって、重合開始反応に関与するラジカル濃度を制御できる点に特徴があり、新しい方法として注目されるとともに、重合開始機構の解明の一つの手段として興味がある。

本報告では、コルベ反応を利用するメタクリル酸メチル - N, N'-ジメチルホルムアミド - 酢酸亜鉛系の電解重合について行なった予備的研究の結果を報告する。

2. 実 験

試料として用いたメタクリル酸メチルは、市販品 (藤倉化成) を、アルカリ洗浄, 脱水, 減圧蒸留によって精製し, 溶媒 N, N'-ジメチルホルムアミドは, 脱水, 減圧蒸留によって, 酢酸亜鉛は, 再結晶, 乾燥によって, 精製した。

電解重合に使用した装置は, 図・1 に示すものである。電極には白金を用い, 極面積 5.31 cm², 極間距離 1.3

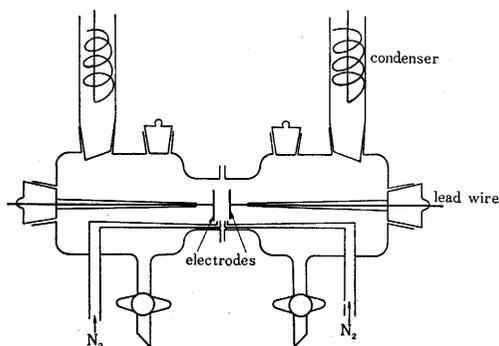
cm である。容量は 440 cm³, 試料液の攪拌と, 電極面の洗浄との目的に, 窒素ガスを流した。電源として, 直流安定化電源 (菊水 722 C 型), 矩形波電源 (東京電気特器 PG-401 型) を用い, 実験は一定電流のもとで, 20 時間通電して行ない, 4 時間おきに試料の一部 (10 cc) を採取し, メタノール中で沈殿, エチルメチルケトンで再溶解を繰り返し, 生成ポリマーを精製し, 収量を求め, またエチルメチルケトン溶液の粘度測定から⁷⁾, 分子量を求めた。

試料溶液の組成は, 次のとおりである。メタクリル酸メチル 220 ml, N, N'-ジメチルホルムアミド 220 ml, 酢酸亜鉛 17.6 g。電解によって陰極上に析出した亜鉛は, とどき通電を止めて除去した。なお, はじめ陽極室, 陰極室を仕切るために, 隔膜としてイオン交換膜を用いたが, 電気抵抗が著しく高いために使用できず, 以後無隔膜で行なった。実験はすべて室温 (15~20°C) で行なった。

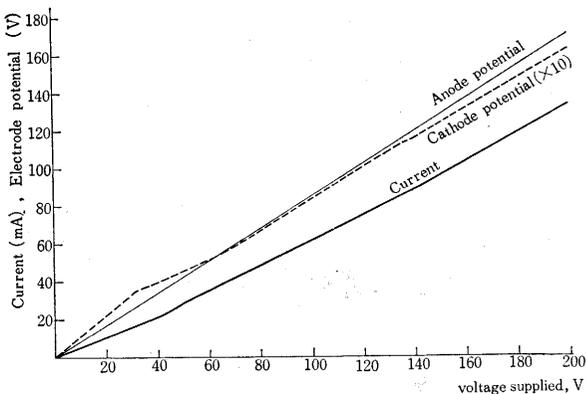
3. 結果と考察

本研究で使用した試料, 装置における端子電圧と電流, 陽極電位, 陰極電位は, 図・2 に示すとおりであり, 電流および陰極電位は, 端子電圧 35 V および 135 V 付近に折れ曲りをもつが, 陽極電位は端子電圧に比例して増加する。測定された全範囲において, 陽極における電位強度は, 全電位強度の 80~90% を占める。

ポリマーの収量は, 図・3 に示すように, 通電量にはほぼ比例するが, 原点は通らない。これは不純物の存在のためと考えられる。図・3 から求められる重合速度と電

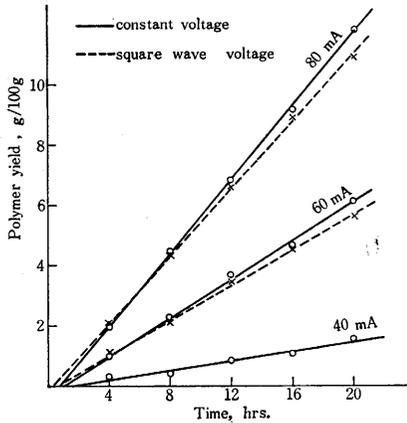


図・1

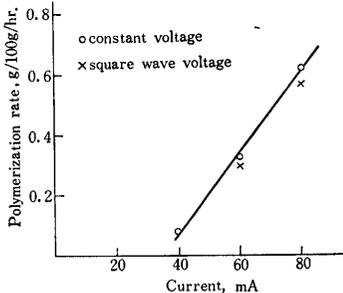


図・2

研究速報



図・3



図・4

流密度との関係を、図・4 に示した。重合速度と電流密度は、測定された範囲内で、ほぼ直線関係にあるが、原点は通らない。すなわち、低電流密度で重合速度は非常に小さくなり、重合速度に関して電流密度の閾値の存在が推定される。これは不純物による遅延効果のためとは考えられず、本質的な理由、たとえば電極面で生成したラジカルの寿命、濃度に関する問題であると思われる。

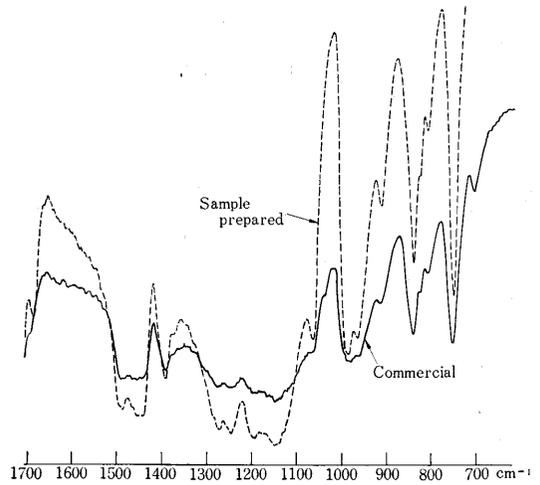
重合速度と電流密度との直線関係は、Funt ら⁴⁾ によっても見出されているが、これは普通のラジカル重合の開始剤濃度が電解重合の電流密度に比例すると考えるとき、よく知られた開始剤濃度の平方根則⁸⁾ に一致しない。この問題に対しては Funt らの考察があるが、ここでは論じない。

以上の結果、および実験条件、生成ポリマーの分子量を表・1 にまとめて示した。

表・1 メタクリル酸メチルの電解重合

| 電流* | 電圧 | 電流密度 | 重合速度 | 平均分子量 |
|-------|-----|--------------------|-----------|-----------------------|
| mA | V | mA/cm ² | g/100g/hr | |
| 40 | 70 | 7.54 | 0.0783 | 8.9 × 10 ⁵ |
| 60 | 95 | 11.3 | 0.321 | 7.3 × 10 ⁵ |
| 80 | 130 | 15.1 | 0.612 | 6.2 × 10 ⁵ |
| 60(矩) | 95 | 11.3 | 0.295 | 5.3 × 10 ⁵ |
| 80(矩) | 130 | 15.1 | 0.565 | 4.8 × 10 ⁵ |

* (矩)は矩形波電源(1000 c/s, duty ratio 50%)の使用を意味する。



図・5

生成ポリマーの赤外吸収スペクトルを、市販(藤倉化成)のポリメタクリル酸メチルのスペクトルと対比させて、図・5 に示した。顕著な差異は認められず、立体規則性は認められない。

生成ポリマーの分子量は、表・1 に示すように、10⁵ のオーダーであり、電流密度の増大とともに多少減少する。これは期待される結果である。

矩形波電源の使用は、顕著な結果を生じなかった。ただ重合速度は多少低下し、分子量も減少する。これは予想に反する結果であり、さらに duty ratio (通電時間と断続時間との比)の小さい条件での実験を必要とすると考える。

以上の実験の結果、コルベ反応を利用する電解重合の基本的な特徴が明らかにされた。しかし、さらに詳細な点については、多くの未解決の問題がある。たとえば、重合を開始するものはアルキルラジカルか、アルコキシラジカルかという問題、開始剤効率、電流効率を決定するものは何かなどの問題である。これらの問題を解決することが、今後の課題である。

終りに、終始ご指導をいただいた浅原照三教授に感謝する。

(1966年2月2日受理)

文 献

- 1) E. Dineen, T. C. Schwan, L. C. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., **96**, 226(1949)
- 2) T. Y. Yong, W. E. McEwen, J. Kleitenberg, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5834(1957)
- 3) W. B. Smith, H. G. Gilde, J. Am. Chem. Soc., **82**, 659 (1960); W. B. Smith, D. T. Manning, J. Polymer Sci., **59** s 45(1962)
- 4) B. L. Funt, K. C. Yu, J. Polymer Sci., **62**, 359 (1962)
- 5) J. W. Breitenbach, Ch. Srna, Pure and Appl. Chem., **4**, 245(1962)
- 6) B. L. Funt, F. D. Williams, J. Polymer Sci., **A 2**, 865(1964)
- 7) J. Bischoff, V. Desreux, J. Polymer Sci., **10**, 437 (1953)
- 8) たとえば、鶴田, "高分子合成反応"(日刊工業, 昭34), p. 14