

ナフトキノンのラジカル重合への高度利用

Radical polymerization of naphthoquinone use of high-digree application.

松田寛次¹, 佐々木大輔², 星徹³, 萩原俊紀³, 澤口孝志³Hirotsugu Matsuda¹, Daisuke Sasaki², Touru Hosi³, Tosiki Hagiwara³, Takasi Sawaguti³

Abstract: Naphthoquinone is used in large field of such as medicine and agricultural chemical. Recently, development is expected in three field that chain-transfer agent, polymerization - inhibitor and sensitizer. In general, a chemical compound containing thiol, carbon tetrachloride are used as chain-transfer agent. they have demerit that environmental burden and unpleasant odor. Naphthoquinone has some merit that none environmental burden and unpleasant odor, not stay inside system. However, there aren't detailed report that reaction mechanism and product in radical polymerization with naphthoquinone.. In this report, we studied influence of naphthoquinone in the radical polymerization of styrene.

1. 緒言

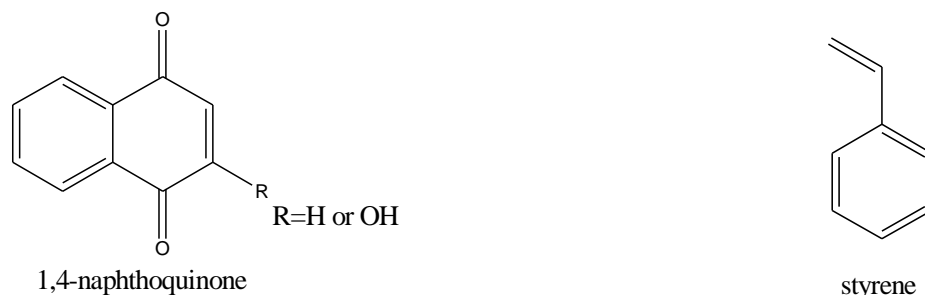
ナフトキノンは医薬、農薬、製鉄用脱硫触媒などの広い分野で利用されており、現在では連鎖移動剤、重合禁止剤、増感剤の3つの分野での市場開発が進められている。今回着目したのは連鎖移動剤としての機能である。

連鎖移動剤とはラジカル重合において生長ポリマー鎖の末端に反応してポリマーの生長を停止させると同時に新たな重合開始ラジカルを発生させることのできるラジカル重合制御剤である。これを利用して分子量制御、末端修飾、反応性基付与のために使用される。連鎖移動剤としては主にチオールを含むものや四塩化炭素などが使用されるが、環境負荷の点や不快臭などのデメリットがある。しかし、ナフトキノンを使用すると不快臭がなく、環境負荷を与えないなどのメリットに加え、系内に残留しないと考えられている。¹⁾しかし、ベンゾキノンやナフトキノンのラジカル重合における反応機構や生成ポリマーの構造は一般に理解されているが詳細は未だに明らかではない。これらを解明することでラジカル重合の新たな制御が可能であると考えられる。

本研究ではナフトキノンの新たな用途を確立するために、まずはスチレンのラジカル重合へナフトキノンの導入して、分子量、時間、生成物へ与える影響をみた。

2. 実験操作

1,4-ナフトキノンの(0.0413 g, 2.60×10^{-4} mol)及びラジカル開始剤 α, α' -アズビスイソブチルニトリル(0.2140 g, 1.30×10^{-3} mol)をそれぞれ定量後窒素置換し、窒素でバブリングしたトルエン(13.81ml, 0.130mol)及びスチレン(3.0 ml, 2.60×10^{-2} mol)に加え溶解させた後、80°Cで24時間反応させた。反応終了後、メタノールを用いて再沈殿精製した。また、濾液はロータリーエバポレーター、沈殿物は吸引濾過で溶媒及びモノマーを除去し、回収した。



Scheme1 Structure of 1,4-naphthoquinone and styrene.

1 : 日大理工・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 3 : 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.

3. 実験結果

まず、ナフトキノンのスチレンの重合への影響をみるための試薬の調製を Table. 2 に示す。

Table.1 Results of polymerization of styrene.

SampleNo.	1,4-naphthoquinone (mol%)	1,4-naphthoquinone×10 ³ (mol)	Temp. (°C)	AIBN×10 ³ (mol)	Toluene (mol)	Styrene×10 ² (mol)	Yield (Wt%)
1	0	0	80	1.3	0.13	2.6	86
2	1	0.26	80	1.3	0.13	2.6	79
3	3	0.78	80	1.3	0.13	2.6	68
4	5	1.3	80	1.3	0.13	2.6	65
5	7	1.8	80	1.3	0.13	2.6	37
6	10	2.6	80	1.3	0.13	2.6	30

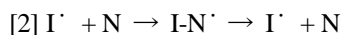
これらを反応させた際に Sample 1 から Sample 4 までは沈殿物が生成されたが、それ以降のサンプルでは沈殿物は生成されなかった。沈殿物が生成されなかった際の回収はロータリーエバポレーターで行った。

Sample 1 から Sample 4 までの沈殿物は ¹H-NMR の解析結果からポリスチレンであることがわかった。また、それらの濾液と沈殿物が生成されなかった Sample 5 及び Sample 6 は ¹H-NMR において同様のシグナルを示し、未反応のスチレン、ナフトキノンは、ポリスチレンの他に開始剤である AIBN とナフトキノンは反応したと思われる生成物を確認することができた。

このことからナフトキノンの反応速度がポリスチレンの生長速度よりも速いと予想し、これらの分子量と時間の相関図をとった。(Fig. 1)

Fig. 1 をみると Sample 1 の生長速度よりも他のサンプルの方が明らかに遅いことがわかる。これらのことから、ナフトキノンの重合において何らかの反応を示し、反応を遅延させていることがわかる。この予想はナフトキノンの導入時に生長速度が明らかに遅いことに加え、⁽²⁾類似構造を持つ p-benzoquinone が重合反応において遅延剤の働きをするという報告に基づいたものである。

ここで系内において起こりうる反応を



(I:AIBN N:ナフトキノンの M:モノマー P:ポリマー)の4つであると考え、[2]の反応が主に起きていると仮定し、擬似的なリビング重合を行うことができるのかを検証した。

Table.2 Results of polymerization of styrene to confirm a suspected living polymerization. (80°C)

	AIBN×10 ³ (mol)	Toluene (mol)	Styrene×10 ³ (mol)	1,4-naphthoquinone×10 ³ (mol)	Aditione of styrene×10 ³ (mol)	Reaction time (h)	Mn (-)
Sample A	1.3	0.13	2.6	1.3	2.6	5	2700
Sample B	1.3	0.13	2.6	0	2.6	5	3600
Sample C	1.3	0.13	5.2	1.3	0	5	2600
Sample D	1.3	0.13	2.6	1.3	2.6	2.5	1500
Sample E	1.3	0.13	2.6	1.3	0	5	1800

Table. 2 をみると、Sample D と Sample E の分子量が他と比べて小さいのがわかる。この二つと他のサンプルの大きな違いは反応時間と途中に導入するナフトキノンの有無である。この二つの結果から、Sample A, Sample B, 及び Sample C の分子量が比較的高いのは重合時間が関係ないことがわかる。さらに、Sample A と Sample C を比較すると、モノマーであるスチレンをはじめから入れてある状態と途中から導入する場合とでは分子量に大きな差はないことがわかる。このことから導入したモノマーは系内でおこる重合反応に関与していると予想することができた。

今回の実験では擬似的なリビング重合が起きているのかの構造的な確認まではいかなかったが、モノマーを重合途中に導入しても通常通りに反応が進むことがわかった。

4. 参考文献

(1) 川崎化成の R&D 紹介

(2) B.Yamada et.al, *Prog Polym Sci*, 565-630(1999).

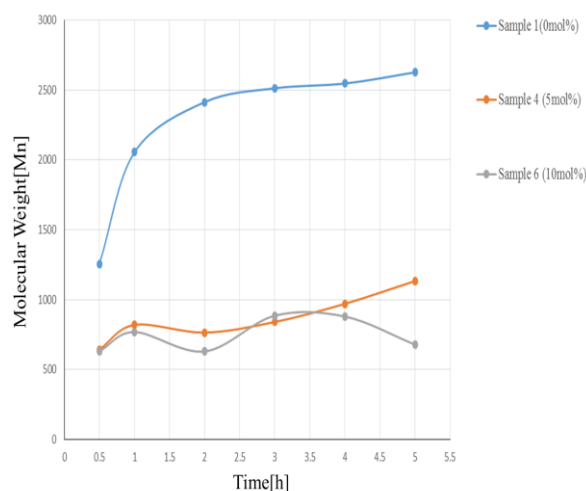


Fig.1 The relation between time and molecular weight.