

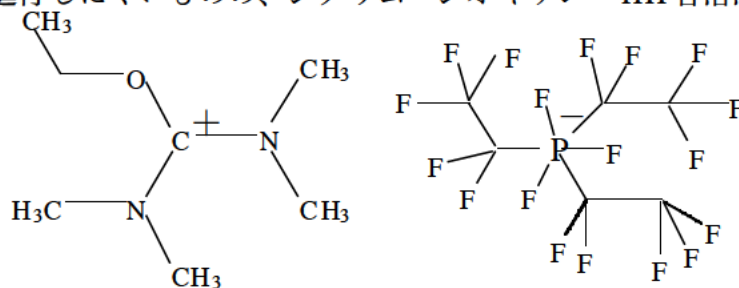
通常のラジカル重合開始剤と異なるイソウロニウムイオン液体に関する研究

(東北生活文化大) ○菅野 修一

【緒言】様々なイソウロニウムイオン液体のラジカル重合開始能についてこれまで当研究室において検討してきたが、重合機構の解明には至っていない。本研究では重合機構もさることながら、イソウロニウムイオン液体が従来のラジカル重合開始剤とは異なる特性を有することについて、これまで得られた知見をベースにさらに詳しく検討し、実用的なラジカル重合開始剤としての可能性について探る。

【実験】各種ビニルモノマーは市販特級試薬（和光純薬）からラジカル重合禁止剤を除去した後、減圧蒸留することで精製して使用した。イソウロニウムイオン液体は市販試薬(Merk)をそのまま用いた。重合溶媒としての各種有機溶媒も市販（和光純薬）の高速液体クロマトグラフィー用超高純度試薬をそのまま用いた。ビニルモノマー・重合溶媒と共に重合開始剤としてのイソウロニウムイオン液体をパイレックスガラス製褐色重合管に仕込み、所定温度で一定時間反応を行った。この重合液を強撹拌した100mlビーカー内の大量の貧溶媒中に投入することでポリマーを採取し、50-℃に制御した減圧オーブン内で一昼夜減圧乾燥後に重量法で転化率をもとめた。このポリマーの分子量及び分子量分布は、GPCを用い標準ポリスチレン換算で算出した。

【結果と考察】イソウロニウムイオン液体の一種である*O*-エチル-*N,N,N',N'*-テトラメチルイソウロニウムトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロフォスフェート([etmi]e3fap)の化学構造式をScheme1に示したとおり、アニオン及びカチオン共にバルキーで非対称な有機化合物という観点から、典型的なイオン液体と言いうことが出来る。この[etmi]e3fapの重合開始能の一例として、Table1-にはアルゴン雰囲気下70℃(一部は60℃)における酢酸ビニル(VAc)のバルク重合及びベンゼン・トルエン・ジグリム・ジオキサン・四塩化炭素・*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)・ジメチルスルホキシド(DMSO)・テトラヒドロフラン(THF)の各種溶液重合の結果をまとめて示した。VAcはQ値が極めて小さいこともあり、通常のラジカル重合開始剤を用いた場合は重合しにくい。この場合も、バルク重合は進行しにくいものの、ジグリム・ジオキサン・THF各溶液重合は進行しやすい傾向が認められた。



Scheme 1. *O*-Ethyl-*N,N,N',N'*-tetramethylisouronium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ([etmi]e3fap)

Table 1. Effect of Solvents on the Polymerization of VAc Initiated with [etmi]e3fap^a

Entry	Time (hr)	Solvent	Conversion (%)	$\overline{M}_n^d$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n^d$
1 ^b	4	(Nil)	6.4	—	—
2	4	Benzene	(Trace)	—	—
3	4	Toluene	4.6	—	—
4	4	Diglyme	37.0	7000	1.59
5	4	Dioxane	19.1	12000	1.71
6	4	Carbon Tetrachloride	3.2	—	—
7	4	DMF	(Trace)	—	—
8	4	DMSO	(Trace)	—	—
9 ^c	4	THF	32.0	4000	1.65

^aVAc 5.5 mmol, [etmi]e3fap 0.055 mmol, solvent 1.0 ml, under argon, 70 °C. ^bVAc 10.9 mmol, [etmi]e3fap 0.109 mmol. ^c60 °C.

^dDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).

Study on Isouronium Type Ionic Liquids Different from Conventional Radical Initiator.

Shuichi KANNO, Tohoku Seikatsu Bunka University, 1-18-2 Nijinooka Izumi-ku, Sendai-shi, Miyagi 981-8585, Japan, Tel 022-346-1295, Fax 022-274-8530, e-mail skanno@mishima.ac.jp