

有機イソシアナートを一成分とするビニル重合

第一報 トルエンジイソシアナートによる
メタクリル酸メチルの重合

岡本 弘 稲垣 慎二 尾之内 千夫

Vinyl Polymerization by Organic Isocyanates Part 1. Organic Isocyanate as Initiator for Methyl Methacrylate

Hiroshi OKAMOTO, Shinji INAGAKI, and Yukio ONOUCHI

It has been found that the binary mixture of toluene diisocyanate and triethylamine initiates the polymerization of methyl methacrylate effectively.

The polymer showed relatively high melting point compared with the ordinary polymer prepared by radical initiator. The molecular weight determined by viscosity measurement was 10^6 .

The activation energy for this polymerization was found as 5.8Kcal/mole. A mechanism of the initiation reaction was suggested as radical.

1 緒言

イソシアナートの特異反応については、これまでに多くの報告があるが、そのうち、特にアミン系触媒を用いたビニルモノマーとの反応については著者らの研究が最初である⁽¹⁾。最近、有機金属触媒によるイソシアナートとビニルモノマーとの共重合の研究が行なわれた⁽²⁾。これらの研究はいずれも、イソシアナートを共重合成分あるいは反応剤と考えて行ったものであって、イソシアナート自身を重合触媒として使用した例は未だない。

本研究は有機イソシアナート、またはイソシアナートとアミンの組合せが、ビニルモノマーの重合開始能力をもち、しかも得られた重合生成物が特にラジカル重合触媒によるものと異なり、その融点、分子量が著しく高いことが認められたので報告する。

2 実験

2.1 試料

メタクリル酸メチル (MMAと略記) は、常法通り、禁止剤を除去し、脱水乾燥後、窒素気流中で減圧蒸留⁽³⁾し、その中留分を使用した。b.p. 42.5~43.0°C / 60mm Hg。トルエン-2,4-ジイソシアナート (TDIと略記) は、市販品をガラスフィルターでろ過した後、窒素気流中で減圧蒸留し、アンプルにつめ、冷暗所に保存し、使用直

前に開封して用いた。b.p. 125~126°C / 11mmHg。

トリエチルアミン (TEAと略記) は、酸化アルミニウムで乾燥してから常圧蒸留した。b.p. 89.0~89.5°C。その他の溶剤、試薬も常法通り精製して用いた。

2.2 重合

溶液重合、塊状重合ともに、所定量の試料をアンプルに入れ、常法通り、窒素置換を行い、溶封し、所定の温度の恒温槽中に静置して重合させた。

反応終了後、開封し、約20倍量のメタノール中に沈澱させ、ガラスフィルターでろ過し、40°Cで48時間真空乾燥した。

2.3 生成ポリマーの性状測定

ポリマーの融点は柳本微量融点測定装置で300°Cまでの範囲で測定した。

分子量は、ベンゼン溶液、30°Cで変形ウベローデ希釈型粘度計を用いて、 $[\eta]$ を求め、次式より算出した。

$$[\eta] = 0.74 \times 10^{-4} M^{0.76}$$

赤外吸収スペクトルは、パーキンエルマー 337 型により、フィルムとして測定した。

3 結果および考察

3.1 TDIが触媒として、MMAが重合するかの検討

TDIは緒言に述べたように有機金属触媒のもとでビニ

ルモノマーと共重合することは最近認められているが、著者らは、触媒を添加せずにビニルモノマーに対してTDIの割合を順次減少していった時、反応系がどのような挙動を示すかに大いに興味を持った。

そこでMMAに対して、触媒量あるいは、それより少し多量のTDIを添加し、MMAが重合するかどうかを、先ず検討した。その結果を表1に示す。

表1 TDIによるMMAの重合

実験番号	MMA(ml)	TDI(ml)	反応時間(hr)	重合率(%)
1	5	0	5	0
2	5	0	10	1.70
3	5	0.17	5	2.42
4	5	0.17	10	5.61

これから、明らかに、TDIはMMAの重合に際し、何らかの形態で触媒作用をしていることが判明し、さらに生成ポリマーの分子量測定値は極めて高く、また融点は290°Cから300°C以上であることが認められた。

しかし、触媒としての効果があるとは言え、まだかなり重合率が低く、満足すべきものではないので、イソシアナートの活性剤としてのアミン触媒を添加してみた。アミンとしてはTEAを用い、TDIに対し、モル比で0.5の割合で添加した結果、21.1%の重合率を得た。したがって以下では、TDI-TEA系によるMMAの重合について検討を加えた。

3.2 TDI-TEAによるMMAの重合

TDI-TEA系によるMMAの重合を、窒素ふん囲気中、反応温度、TDI/TEAモル比を種々変化させて実施した。なお、塊状重合では再現性があまり良くなく、

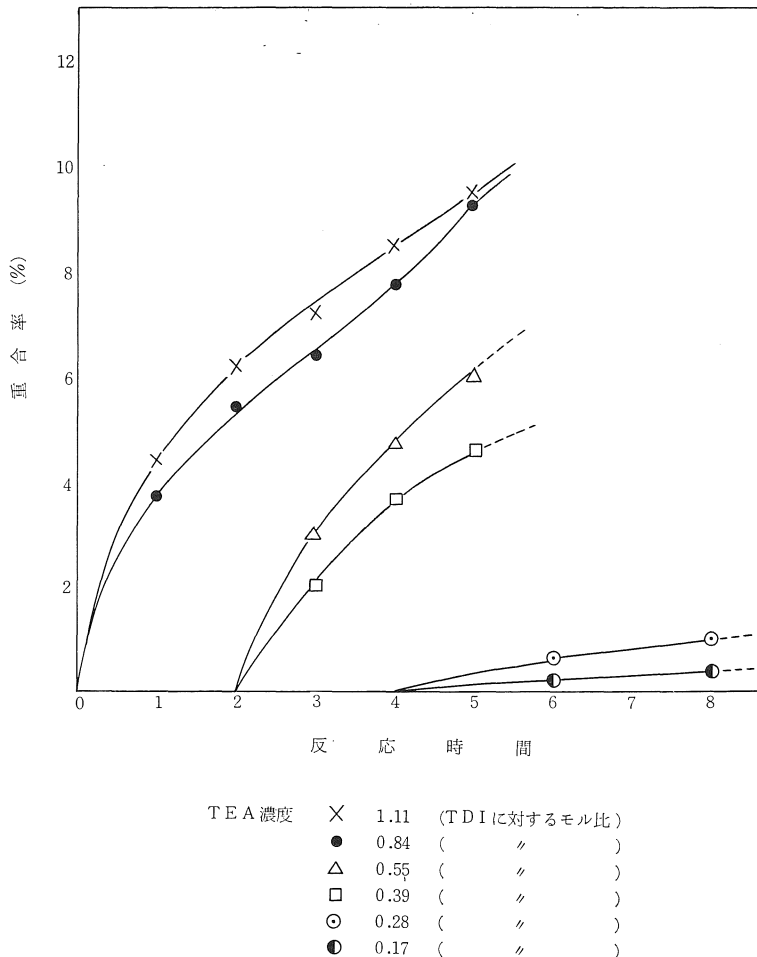


図1 TDI-TEAによるMMAの重合

問題が残るのでベンゼンを溶媒とする溶液重合を行った。

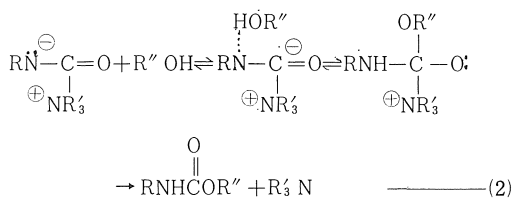
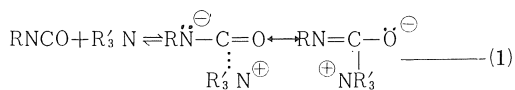
3.2.1 TDIに対するTEA濃度の影響

MMA濃度、4.68モル/ℓのベンゼン溶液に、TDIを 1.29×10^{-3} モル添加して一定とし、TEA/TDIモル比を種々変化させて実施した重合時間と重合率の関係を図1に示した。反応温度は60°Cで一定とした。

これから、TEAの濃度が低い所、すなわち、TEA/TDIモル比が0.170~0.55では、反応初期（反応時間2~4時間）で、全く重合せず、誘導期間の存在が認められた。重合速度が、TDIとTEAのモル比にかなり影響を受けることは、TDIとTEAとが何らかの相互作用をして、重合活性を与えるということを示唆しているだろう。なお、TEA単独では全く重合しなかった。

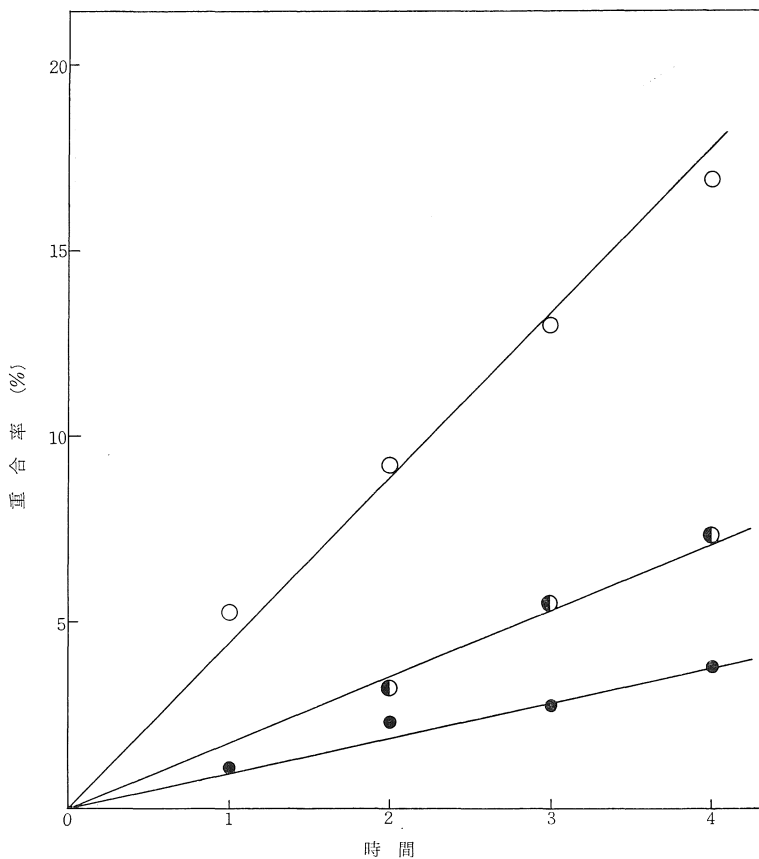
さて、アルコールとイソシアナートからウレタンを生成する反応では、ここで用いたTEAのような第三級ア

ミンで次のように促進される。⁴⁾



したがって、本反応でも、(1)式のように、TDIとTEAの反応によって共有結合を作り、その結果生成するラジカルアニオンが重合を起させる糸口になるのではないかと考えられる。

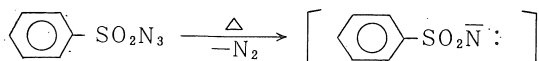
さらに、Dermer⁵⁾らは、ベンゼンスルホン酸アジドの分解ラジカルによるアクリロニトリルの重合を行って



○ ; 80°C, ◐ ; 60°C, ● ; 30°C,

図2 種々の温度によるMMAの重合

るが、このようなN-ラジカルによる機構も考慮に入れる必要があるかも知れない。



3.2.2 重合温度の影響

TEA/TDIモル比を0.84, TDI濃度, MMA濃度を

3.2.1と同様にして一定とし, 重合温度と重合時間を変化させて実施した結果を図2に示した。これから重合温度が高い程重合しやすいことがわかる。図2の初速度 k (モル/l.sec) を取り, この対数と重合温度との関係を図3に示した。実験点が少なく, 多少のバラツキは見られるが, Arrheniusの式から見かけの活性化エネルギーとして, 5.8kcal/モル を得た。

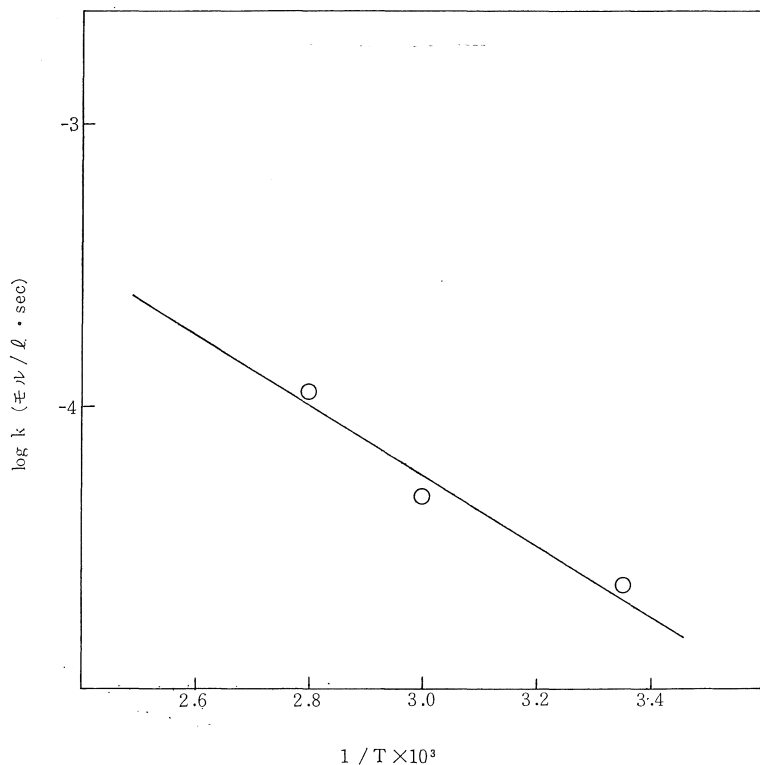


図3 重合速度と温度の関係

これは, 一般ラジカル重合で得られる活性化エネルギーよりはかなり低い値であるが, 一応, ラジカル重合機構を推す根拠となるであろう。

3.2.3 ラジカル重合禁止剤の添加効果

TDI—TEA系によるビニルモノマーの重合は, これまでにその例は皆無であって, その反応機構は全く不明であり, また, 本研究のこれまでの結果では何ら決断を下すべきものを得ていない。

一般にラジカル重合を証明する最も簡単な手段としては, ハイドロキノンなどの禁止剤を添加して, その効果より推測されている。

著者らは, TDI—TEA系に, ハイドロキノン, およびラジカル補捉剤としての α, α -ジフェニル- β -ピクリルヒドラジル (DPPH) を添加してその影響を検討した。MMA濃度, TEA濃度, TDI濃度は前と同様にして, 禁止剤をTDIに対して10%添加し, 60°C で行った重合結果を表2に示した。

表2 禁止剤の効果

実験番号	禁止剤	反応時間(hr)	重合率(%)
78	ハイドロキノン	2	0.92
79	ハイドロキノン	5	1.02
80	DPPH	2	0
81	DPPH	5	0

DPPHでは重合は全く禁止されたが、ハイドロキノンでは若干重合が進行している。しかし、生成ポリマーの赤外吸収スペクトルから得た知見ではPMMAとは考え

られず、おそらく、ハイドロキノンとTDIの反応生成物と考えられた。結局、重合は禁止されたと考えてよく、TDI-TEA系触媒は一応ラジカル的に進行している可能性が強いと考えられる。

3.3 生成ポリマーの性状

生成ポリマーは、いずれも白色ないし淡黄色粉末であり、過酸化ベンゾイルを開始剤として得たPMMAに比べて、溶剤に対する溶解性はかなり悪い。図4に本研究で得たPMMAと過酸化ベンゾイルで得たPMMAとの赤外吸収スペクトルを示したが、両者に差はなく、TDIが付加している事実は認められない。

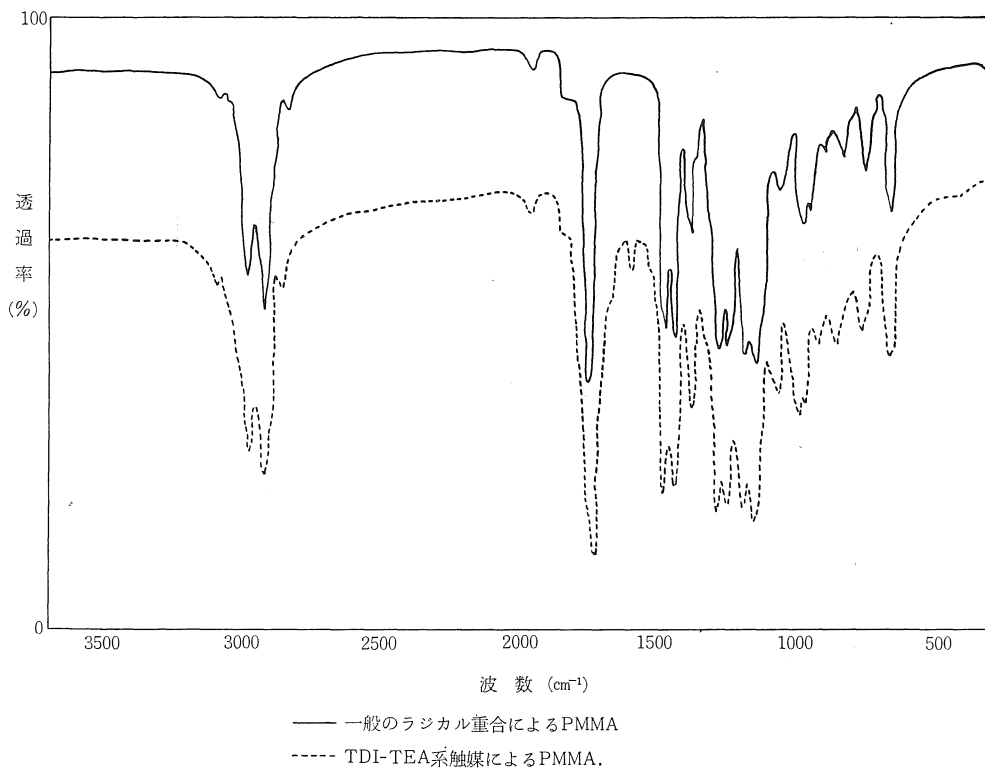


図4 生成ポリマーの赤外吸収スペクトル

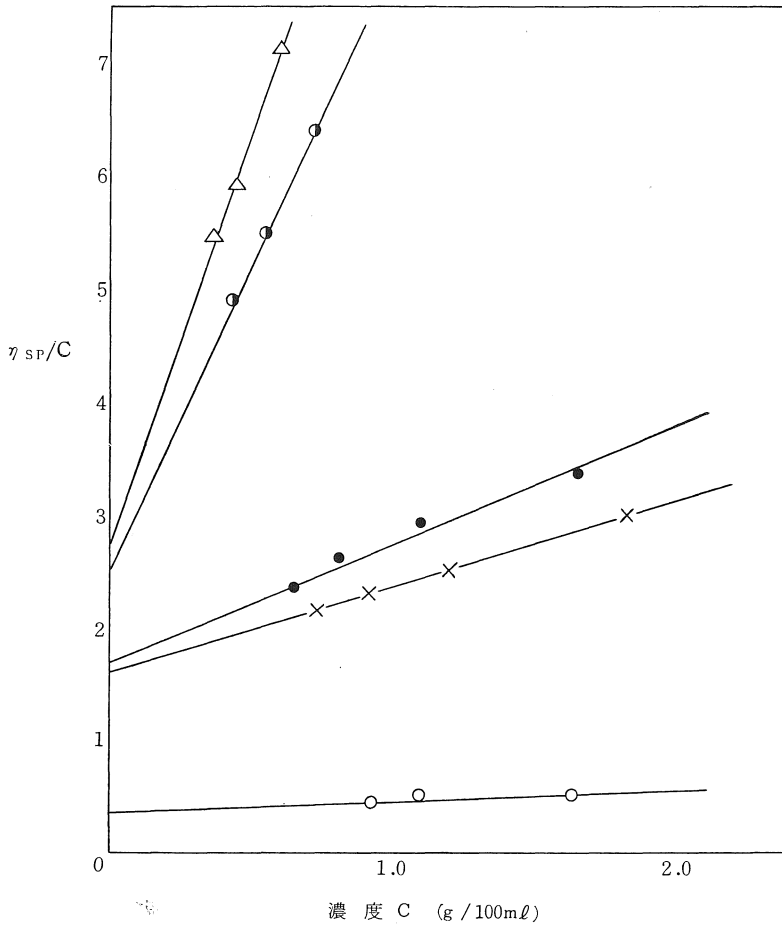
次に TDI—TEA 系で得たポリマーと過酸化ベンゾイルで得たポリマーの融点を表 3 に示した。

表3 ポリマーの融点

ポリマーの生成条件	融点 (°C)
BPO触媒	145~160
TDI—TEA溶液重合	290~300
TDI—TEA塊状重合	300以上

本研究で得たポリマー、特に塊状重合で得たものは驚くほど融点が高く、これまでに、このように高い融点を有するPMMAは例がない。

生成ポリマーと BPO で得たポリマーの粘度をベンゼン溶液、30°Cで測定し、濃度と η_{sp}/C との関係を図5に示した。



- △ ● ; 塊状重合によるPMMA
- × ; 溶液重合によるPMMA
- ; 一般のラジカル重合によるPMMA

図5 生成ポリマーの $[\eta]$ 測定

BPOで得たPMMAに比べ、本研究で得たPMMAはその勾配が大きく、ハギンス定数はかなり大である。〔 η 〕から分子量を求め、表4に示したが、これもかなり高値を得た。

表4 PMMA の 分子量

ポリマー生成条件	分子量
BPO触媒	7.08×10^4
TDI—TEA溶液重合	50.2 "
"	53.9 "
TDI—TEA塊状重合	91.2 "
"	105 "

以上、ポリマーの性質を調べた結果、融点が極めて高いこと、ハギンス定数が高値であること、また分子量が高いことなどから考え併せて、TDI—TEA系触媒では重合中架橋が行われるのではないかと考えられる。

4 ま と め

以上のように、TDI—TEA触媒系によるMMAの重合反応を検討した結果、これまでに考えられていなかった触媒を見い出し、しかも分子量、融点ともに非常に高いポリマーを得た。

重合は、一応ラジカル機構的に進行すると考えられるが、決定的な証明は得られていない。今後、詳細な検討を加え、次報で報告する。

最後に浅田教授はじめ、川合克宏君、柴田理君ら高分子研究室の各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 岡本弘, 日化23年会講演予稿集IV P2151 (1970)
岡本弘, 愛知工大報 5, 77 (1970)
- 2) R.A. Godfrey, G. W. Miller, *J. Polymer Sci.A-1*, 7, 2387 (1969)
- 3) 竹本, 大津, ビニル重合実験法 P91
- 4) J.W. Britain, *Ind.Eng. Chem. Prod. Pes.Develop*, 1, 261 (1962)
- 5) O.C. Dermer, M. T. Edmison, *J.Am. Chem. Soc.*, 84, 3220 (1962)