

有機イソシアナートを一成分とするビニル重合

第4報 イソシアナート末端プレポリマーによる
メタクリル酸メチルの重合

岡本 弘* 稲垣慎二* 尾之内千夫* 山田英介*

Vinyl Polymerization by Organic Isocyanates

IV. Polymerization of Methyl Methacrylate by the Prepolymer
Containing Isocyanate Groups on its Chain Ends

Hiroshi OKAMOTO, Shinji INAGAKI, Yukio ONOUCHI
Eisuke YAMADA

1. 緒言

イソシアナートの特異反応のうち、とくにイソシアナートを一成分とし、三級アミンとの複合触媒によってビニルモノマーが重合することを見い出してこれまでに報告してきた。前報¹⁾までは、トルエン-2,4-ジイソシアナートなどの芳香族イソシアナートとトリエチルアミンを用いて、メタクリル酸メチルの重合を実施し、重合反応がラジカル機構的であり、しかも生成ポリマーの物性値はとくに興味もたれるものであった。

さて、重合反応の開始が $-N=C=O$ のあるサイトでアミンとコンプレックスを生成して、ここから起こっているとすれば、ジイソシアナート、 $OCN-R-NCO$ の R をさらに分子量の高いものを選べば、両端の $-N=C=O$ からビニルモノマーの重合が開始され、いわゆる AB 型のブロックポリマーが生成するはずである。

本報ではまず、トルエン-2,4-ジイソシアナートとポリプロピレングリコールから両末端にイソシアナート基を有するプレポリマーを合成し、これとトリエチルアミン共触媒系でメタクリル酸メチルを反応させることにより、ブロック型のポリマーの生成を認めたので報告する。

2. 実験

メタクリル酸メチル (MMA と略記) とトリエチルアミン (TEA と略記)、トルエン-2,4-ジイソシアナート (TDI と略記)¹⁾ は前報と同様に精製した。

ポリプロピレングリコール (PPG と略記) は、市販品をチッ素気流下、 100°C で4時間減圧脱水して Ogg²⁾ らの方法で OH 価を求めた。OH 価から求めた分子量は、1190であった。

プレポリマーは PPG, 119g (1/10 モル) と TDI, 39.7g (1.1/5 モル) を反応器に取り、チッ素気流中、 $50\sim 55^{\circ}\text{C}$ で2時間かきまぜながら反応させて合成した。得られたプレポリマーには未反応の TDI が残存しているので白ガソリンで洗浄して、フリー $-N=C=O$ が存在しないことを確認して以下の実験に供試した。

合成したプレポリマー、MMA、TEA を所定量、アンプルに入れ、常法通りチッ素置換してから溶封して 60°C の恒温水浴中で静置重合させた。重合終了後、多量のメタノール中に沈澱させ、ベンゼン-メタノールで精製した後 40°C で48時間真空乾燥した。

生成ポリマーの赤外吸収スペクトルは日立 EPI.S-2型赤外分光光度計により測定した。また、イソシアナート

* 応用化学教室

基の定量は通常のアミンによる定量法を採用した。

3. 結果と考察

MMA, TEA 量を一定として, プレポリマーの濃度を変化させて 60°C で実施した重合結果を表 1 に示した。

表 1 プレポリマーによる MMA の重合結果

番号	MMA (ml)	プレポリマー (g)	TEA (ml)	収量 (g)	重合率 (%) (MMA 基準)
1	10	1.03	0.1	0.83	8.02
2	10	2.10	0.1	0.81	7.03
3	10	3.10	0.1	0.54	4.31
4	10	3.64	1.0	0.35	2.66

重合時間は 3 時間で一定としたが, 5 時間位重合させると完全にゲル化してゴム状弾性体となるため, ゲル化の以前に重合を停止させた, しかしこのゴム状生成物には大いに興味もたれ, 詳細な物性については後に検討をする必要がある。

著者らは先に重合開始反応がイソシアナートと TEA から生成するコンプレックスによるものであると推測した。そこでこの重合系の NCO % を各重合時間で測定し, 結果を図 1 に示した。

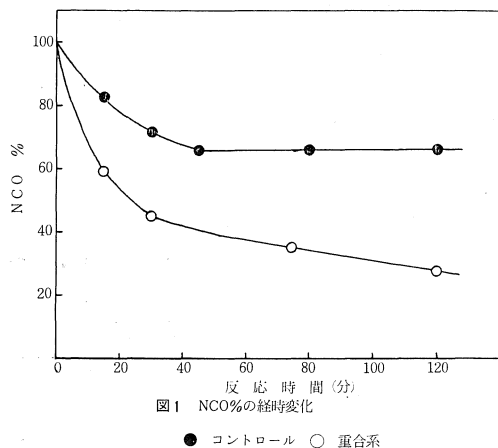


図 1 NCO% の経時変化

● コントロール ○ 重合系

重合時間 120 分で 72% のイソシアナート基が何らかの反応で消費されていることがわかる。しかし, この重合系では TEA を使用しているため, プレポリマー自身の二量化, 三量化反応などが起る可能性があるため, MMA のかわりにベンゼンを同量仕込み, 上と同様に NCO % の経時変化を求めたものを図 1 に併記した。この結果反応時間 120 分で 34% のイソシアナート基が変化し, MMA が存在する重合系よりもかなり低値を示している。また, 長時間反応を行ってもこの系ではゲル化しないことから, 主として二量化反応が起っているものと考えら

れる。したがってイソシアナート基はそれ自身の反応が若干進行するとともに大半は MMA の重合反応に寄与していると予想される。

図 2 に生成ポリマー, プレポリマー, ならびに一般のラジカル重合で得た MMA ポリマーの赤外吸収スペクトルを比較して示した。

生成ポリマーにはすべて MMA ポリマーに相当する吸収が見られ, さらに 3250cm^{-1} に $-\text{NH}$, 3060cm^{-1} , 1605cm^{-1} にフェニル基, 1100cm^{-1} 付近にエーテルに起因する吸収が存在する。したがって単なるホモポリマーではなく, プレポリマーから重合が開始され, ABA 型のブロック共重合となっている可能性が強い。このことは表 2 に示した元素

分析値で N が 0.71% 存在すること, 酸素含有量が高いことから推察される。

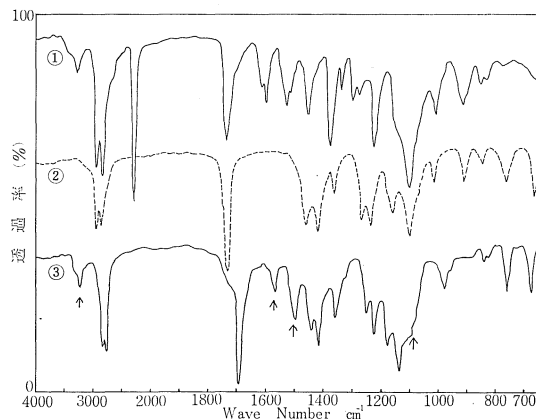
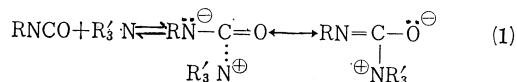


図 2. プレポリマー①, PMMA ②, 生成ポリマー③の赤外吸収スペクトル

表 2 生成ポリマーの元素分析

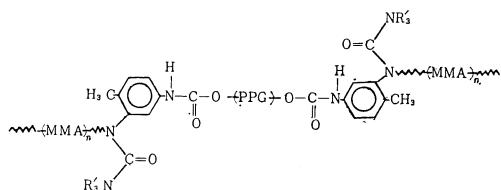
	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
生成ポリマー	58.84	7.91	32.54	0.71
市販 MMA ポリマー	59.98	8.06	31.96	0

重合機構については判明していないが, 前報で考察したように(1)式のようにイソシアナートと第 3 級アミンの反応からコンプレックスが生成し, ラジカルイオンによって開始されると考えるのが妥当であると思われる。



現段階で以上のような実験事実からだけでは, ブロックポリマーの生成機構を明確化することは困難である

が、一応その重合形態はつぎのような ABA 型ブロックポリマーとなっていることが予想される。



プレポリマーとヒドロパーオキシドの反応で、プレポリマー鎖端にラジカル開始能を有する反応基をつけ、ビニルモノマーの存在下で反応させることにより、ラジカル的に ABA 型のブロックポリマーを作った Tobolsky らの例があるが、³⁾プレポリマーとの直接反応によりこのような型のブロックポリマーを合成した例はなく興味あるところである。

詳細は反応機構、ポリマーの構造については別に報告する。

最後に本研究に協力された清水勤君に謝意を表します。

文 献

- 1) 岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 日化24年会講演予稿集 4, 2169 (1971).
- 岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 愛知工大研報, 6, 101 (1971).
- 岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集 P15 (1971).
- 岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 愛知工大研報, 7, 71 (1972).
- 岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 愛知工大研報, 7, 81 (1972).
- 2) Ogg et. al., Ind, Eng., Chem., Anal. Ed., 17, 394 (1945).
- 3) A. V. Tobolsky et. al J. Appl. Polym. Sci, 8, 307 (1964).