

—ノート—

フェニルイソシアナート—トリエチルアルミニウム 共触媒系によるビニル重合

岡本 弘*, 稲垣 慎二*, 尾之内千夫*, 清水 勉*

Vinyl Polymerization with Phenyl Isocyanate-Triethylaluminum

Hiroshi OKAMOTO, Shinji INAGAKI,
Yukio ONOUCHI, Tsutomu SHIMIZU

1. 緒 言

イソシアナート ($R-N=C=O$) は隣接二重結合を有する化合物で、化学的に非常に活性であり、種々の特異反応を示すことが知られている。著者らは、イソシアナートの新しい反応として、これとアミンの共触媒系がビニル化合物の重合開始剤として作用し、さらに、特異なポリマーが得られることを認め、これまでに報告してきた¹⁾。

最近、トリエチルアルミニウム ($AlEt_3$)、*n*-ブチルリチウム (*n*-BuLi) などの有機金属触媒の存在下で、イソシアナートとビニル化合物あるいは環状化合物との共重合について研究されている²⁾。しかし、これらはイソシアナートを共重合の一分成分として用いており、本研究のように重合触媒として用いた例はない。

本研究においては、イソシアナートとしてフェニルイソシアナート (PI) を用い、これと $AlEt_3$ の複合触媒がメタクリル酸メチル (MMA)、スチレン (St)、アクリロニトリル (AN) などのビニル化合物の重合開始剤として作用することを認めた。そして、種々の条件下で MMA の重合を行い、その反応機構について若干検討した。

2. 実 験

2.1 試 薬

フェニルイソシアナート (PI) は市販品を窒素気流中で減圧留蒸して用いた。(b.p.58°C/18mmHg)メタクリル酸メチル (MMA)、スチレン (St)、アクリロニトリル (AN) は通常の方法によって精製し、脱水した後、窒素気流中で蒸留して使用した。トリエチルアルミニウム ($AlEt_3$) は15%ヘキサソール溶液で市販品をそのまま使用した。ベンゼンも通常の方法で精製し、脱水した後、蒸留し、金属ナトリウムを入れて保存した。

2.2 重 合

窒素置換したアンプルに所定量のビニル化合物、PI、 $AlEt_3$ 、ベンゼンをそれぞれ入れ、通常の方法によって窒素置換し、アンプルを溶封し、所定温度の恒温槽中で静置重合させた。反応終了後、内容物を希塩酸酸性メタノール中に沈殿させ、濾過し、ベンゼン—メタノールで再沈殿を数回行い、40°Cで48時間真空乾燥してポリマーを得た。

2.3 生成ポリマーの性状測定

生成ポリマーの軟化温度、分子量、赤外吸収スペクトル (IR) の測定は前報¹⁾と同様に行った。また、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の立体規則性は、IRスペクトルより、 1063cm^{-1} と 1393cm^{-1} の吸光度比を求め、これから、シンジオタクチック (S) の含有率を求めた。

3. 結果および考察

3.1 PI- $AlEt_3$ 系によるビニル重合

先に述べたように、イソシアナートと三級アミンの複合触媒がビニル化合物の重合開始剤として作用すること、あるいは、有機金属触媒の存在下でイソシアナートとビニル化合物が共重合することが報告されている。そこで、われわれは、イソシアナートと有機金属化合物の組合せがビニル化合物の重合開始剤として作用するか否かについて検討した。

イソシアナートとして PI、有機金属化合物として $AlEt_3$ を用い、この触媒系による各種ビニル化合物の重合結果を表1に示す。

表1から明らかなように、PIあるいは $AlEt_3$ 単独の場合には全く重合の進行は認められないが、PI- $AlEt_3$ 系においては重合開始剤として作用することが認められる。また、No 4とNo5からわかるように、 $AlEt_3$ の添加量が増すとかえって重合率は低下する傾向にある。した

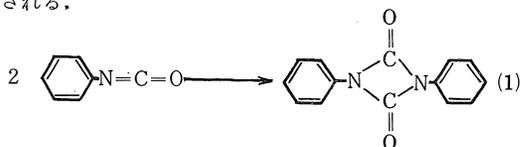
* 応用化学科

表1 PI-AIEt₃系によるビニル重合¹⁾

No	モノマー	PI (ml)	AIEt ₃ ²⁾ (ml)	反応時間 (hr)	重合率 (%)
1	MMA	0	0	5	0
2	MMA	0.1	0	5	0
3	MMA	0	0.1	5	0
4	MMA	0.1	0.1	0.5	8.6
5	MMA	0.1	1.0	5	2.1
6	St	0.1	0	25	0
7	St	0	0.2	25	2.21
8	St	0.1	0.2	25	7.34
9	AN	0.1	0	28.5	0
10	AN	0	0.2	28.5	0.52
11	AN	0.1	0.2	28.5	14.21

1) 反応温度60°C, モノマー10ml, ベンゼン10ml, 2) 15%ヘキサン溶液

がって, この触媒系においては PIとAIEt₃の最適モル比が存在すると思われる。この効果については, 現在, 明確ではないが, おそらく, AIEt₃をPIに対して多量に添加するとPIの副反応すなわち(1)式に示すような二量化反応を促進し, その結果, PIが安定な化合物を生成するために重合の開始効率を低下させているものと推察される。



3.2 PI-AIEt₃共触媒系によるMMAの重合

表1に示したように PI-AIEt₃系はビニル化合物の重合触媒として作用することが明らかになった。以下では, ビニル化合物としてMMAを用い, ベンゼンを溶媒とする溶液重合を実施した。

MMA濃度 4.68モル/l, AIEt₃濃度 1.31×10^{-2} モル/lで一定とし, PI濃度を変化させた場合の反応時間と重合率の関係を図1に示した。なお, 反応温度は60°Cである。

これから, PI濃度が増加すると重合率は高くなることがわかる。そして3.1に示したように, PIあるいはAIEt₃単独では重合しないこと, また, 重合速度はPIとAIEt₃のモル比にかなり影響されることから, PIとAIEt₃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が推察される。

同様に, MMA濃度 4.68モル/l, PI濃度 4.57×10^{-2} モル/l, AIEt₃濃度 1.31×10^{-2} モル/lで一定とし, 反応温度を50°~80°Cの範囲で重合を行い, 反応時間と重合率の関係を図2に示した。これから, 反応温度の上昇とともに重合率も増加することがわかる。また, 図2から, 重合速度(Rp)と温度の関係を図3に示した。これか

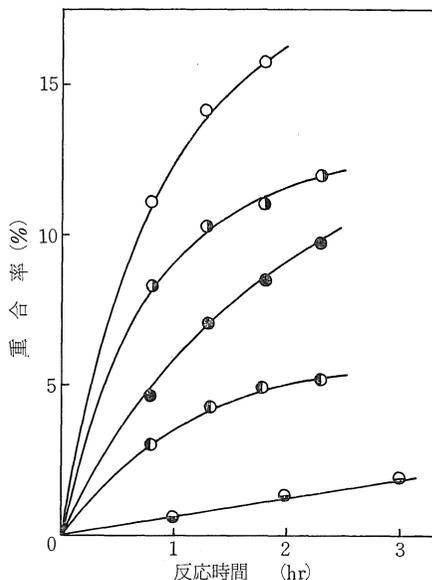


図1 PI-AIEt₃共触媒系によるMMAの重合
PI濃度 ($\times 10^{-2}$ モル/l)
○: 5.94, ●: 4.57, ⊙: 3.20,
⊕: 2.28, ⊖: 0.46

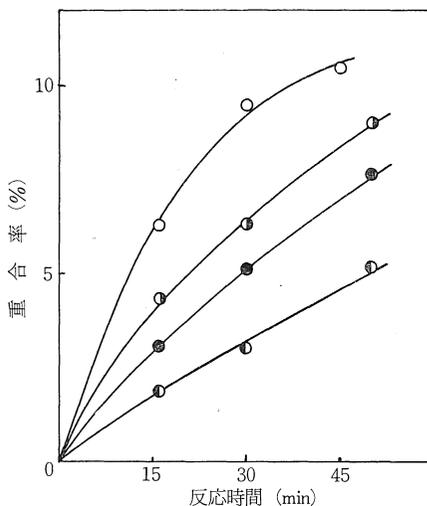


図2 種々の温度におけるMMAの重合
○: 80°C ●: 70°C
⊙: 60°C ⊕: 50°C

ら見かけの活性化エネルギーを求めた結果, 10.5Kcal/モルを得た。一般に, MMAのラジカル重合で得られる活性化エネルギーは約18Kcal/モルであり, これと比較するとかなり低値である。しかし, 前報で報告したように, イソシアナートトリエチルアミン(TEA)共触媒系によるMMAの重合においても4~10Kcal/モルであり, 本重合もこれと類似していることが示唆される。したがって, これらの結果から, 一応ラジカル重合機構によって進行するものと思われる。

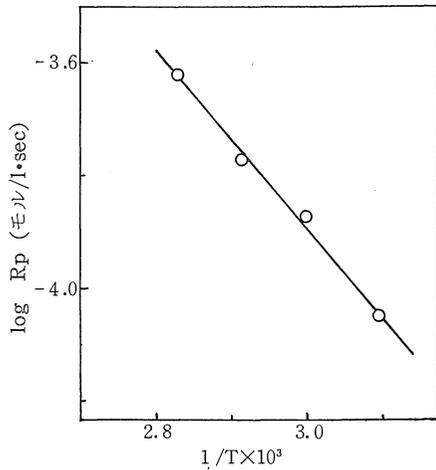


図3 重合速度と温度の関係

3.3 生成ポリマーの性状

PI-AlEt₃ 共触媒系によって得られたポリマーは、いずれの場合(表1)においても白色粉末であり、通常のラジカル開始剤(BPO)を用いて得られるポリマーのIRスペクトルと比較しても差はなく、イソシアナートが共重合している事実は認められなかった。

表2にMMAを用いた場合の生成ポリマーの軟化温度、分子量、立体規則性を示した。

表2 生成ポリマー (PMMA)

重合触媒	軟化温度(°C)	分子量(×10 ⁻⁴) ¹⁾	S% ²⁾
BPO ³⁾	110~120	7	63
PI-TEA	130~140	12	76
PI-AlEt ₃	140~170	13	74

1) 25°C, ベンゼン溶媒 2) シンジオタクチック含有率 3) 過酸化ベンゾイル

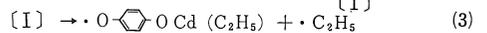
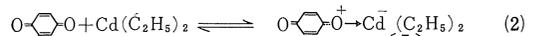
BPOを重合触媒として得られたPMMAと比べてPI-AlEt₃共触媒系によって得られたポリマーは分子量、立体規則性(S%)が高いことがわかる。

3.3 反応機構について

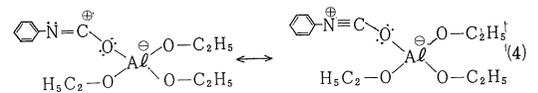
イソシアナート-AlEt₃ 共触媒系によるビニル化合物の重合についての研究はこれまでに例はなく、その反応

機構については全く不明である。重合は、一応ラジカル機構的に進行するものと考えられるが、現段階では確証を得ていない。そこで、これまでの研究結果から若干検討した。

有機金属化合物を触媒の成分とするビニル重合については古川らによって広範囲に研究されており、そのうち、特にZn, Cdなどのアルキル化合物はキノン類が共触媒として作用し、つぎのような開始機構を考えている³⁾。



また、Pestemerらは、フェニルイソシアナートをルイス酸であるアルミニウムエトキシドの配位は(4)式のようなであり、共鳴構造に起因するC=N伸縮振動の吸収が1750cm⁻¹付近に新たに出現すると報告している。⁴⁾



したがって、PIとAlEt₃の反応は、最初、(2)式あるいは(4)式に類似した錯体を生成し、つぎに、この錯体が(3)式に示したように分解し、その結果としてラジカルが生成し、これがビニル化合物の重合を開始するものと思われる。しかし、これらの実験的確認は得られず、今後詳細な検討を加え、次報で報告する。

文 献

- 1) H. Okamoto, S. Inagaki, Y. Onouchi, J. Polym. Sci., in press.
- 2) R. A. Godfrey, G. W. Miller, J. Polym. Sci., A-1, 7, 2387 (1969)
J. Furukawa, S. Yamashita, M. Maruhashi, K. Harada, Makromol. Chem., 85, 80 (1965)
- 3) 古川, 鶴田, 笹野, 坂田, 伊藤, 工化, 61, 1631 (1958)
- 4) M. Pestemer, D. Lauerer, Angew. Chem., 72, 612 (1960)