

有機イソシアナートを一成分とするビニル重合

第3報 フェニルイソチオ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

III. Phenyl Isothiocyanate as Initiator for Methyl Methacrylate

Hiroshi OKAMOTO, Shinji INAGAKI, Yukio ONOUCHI

フェニルイソチオシアナート(PTI)とトリエチルアミン(TEA)の組合せでメタクリル酸メチル(MMA)の重合を試みたところ、イソシアナート類と同様に触媒作用を有することが認められた。また生成ポリマーの性状もイソシアナート類を用いた場合と同じように高い軟化温度、分子量を示した。重合速度 R_p にはつぎのような関係が認められるが、 $R_p = k_1[MMA]^{2.5}[PTI]^{0.22}[TEA]^{0.48}$ PTIとTEAの混合物の濃度を $[I]$ とすると、 $R_p = k_2[MMA]^{2.5}[I]^{0.52}$ となり、ほぼ $\frac{1}{2}$ 乗則を満足する。また、本重合はヒドロキノンの添加によって全く禁止され、一応ラジカル的に進行していると考えられる。

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数の研究が報告されているが、前報で報告したように有機イソシアナート、あるいは有機イソシアナートとアミンの組合せがビニル化合物の重合開始能力を有することを見出し、重合機構や生成ポリマーの物性について検討し、報告した。

イソシアナート ($R-N=C=O$) のような隣接二重結合を有する化合物として、他にイソチオシアナート ($R-N=C=S$) があり、一般にイソシアナートと同様な反応を示す。そこで、フェニルイソチオシアナートについて検討した結果、イソチオシアナート単独ではメタクリル酸メチルの重合開始能力を有さないが、イソチオシアナートとトリエチルアミンの共触媒系においては重合触媒として作用することがわかり、得られたポリマーの分子量および軟化温度も著しく高いことを認めたので報告する。

本報では、フェニルイソチオシアナートとトリエチル

アミン共触媒系でメタクリル酸メチルの重合を実施し、重合温度、フェニルイソチオシアナートとトリエチルアミンの濃度、モノマー濃度などの影響について検討した。

2. 実験

2.1 試料

メタクリル酸メチル(MMAと略記)、トリエチルアミン(TEAと略記)、その他の溶剤、試薬は前報と同様に精製して用いた。フェニルイソチオシアナート(PTIと略記)もイソシアナートと同様に精製して用いた (*b.p.* 95°C/12mmHg)

2.2 重合

前報と同様にベンゼンを溶媒とする溶液重合を行ない、反応終了後、過剰のメタノールに沈澱させ、40°Cで48時間真空乾燥して重合率を求めた。

2.3 生成ポリマーの性状測定

ポリマーの軟化温度、分子量、赤外吸収スペクトル、元素分析の測定は前報と同様である。

* 応用化学教室

3. 結果と考察

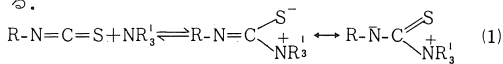
3.1 PTI-TEA系による MMA の重合

まず、PTIおよびPTI-TEA系でMMAが重合するかどうかを検討した。反応温度60°Cで実施した結果を表1に示す。

表1 PTIおよびPTI-TEA系によるMMAの重合

実験 番号	MMA (ml)	Bz (ml)	PTI (ml)	TEA (ml)	反応時間 (hr)	重合率 (%)
1	10	10	0	0	21	1.41
2	10	10	0.1	0	25	0.46
3	10	10	0	0.1	21	0
4	10	10	0.1	0.1	21	17.81

これから、MMAの重合に際し、PTIおよびTEA単独では触媒能力は認められないが、PTI-TEA系では明らかに触媒能力を有している。これはイソシアナートの場合と同様に、PTIとTEAがつぎのようなコンプレックスを生成し、これが触媒種になっていると考えられる。



以下では、PTI-TEA共触媒系によるMMAの重合を窒素気流中で反応温度、PTI、TEAのモル比を変化させて実施した。

3.2 PTIに対するTEA濃度の影響

MMA濃度4.68モル/l, PTI濃度 4.18×10^{-2} モル/lで一定とし、TEA濃度を変化させ反応温度60°Cで実施

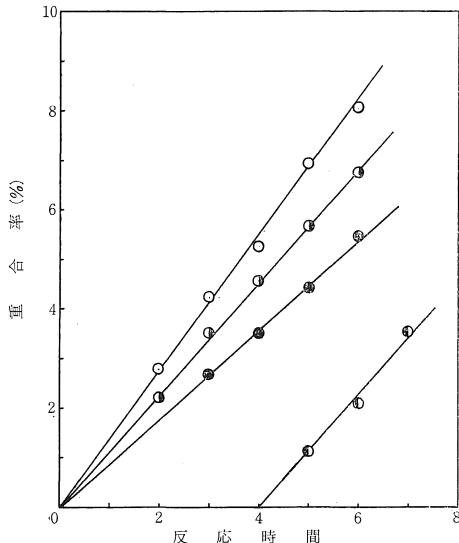


図1 PTI-TEA系によるMMAの重合
TEA濃度 ○ : 0.86 (PTIに対するモル比)
● : 0.60 (")
■ : 0.34 (")
◆ : 0.09 (")

した重合時間と重合率の関係を図1に示した。

これから、TEA濃度が低くなるにつれて重合速度は小さくなり、[TEA]/[PTI]モル比が0.09では反応初期で全く重合せず、誘導期間の存在が認められる。これは前に述べたようにPTIとTEAが(1)式のような配位をとるためであろうと推測される。また、フェニルイソシアナート (PIと略記) の場合と比較するとPTI-TEA系の方が重合速度は小さいが、イソシアナート基 (-N=C=O) がイソチオシアナート基 (-N=C=S) よりも反応性に富むということから予想できる。

図1の初速度を取り、重合速度とTEA濃度の関係を図2に示した。

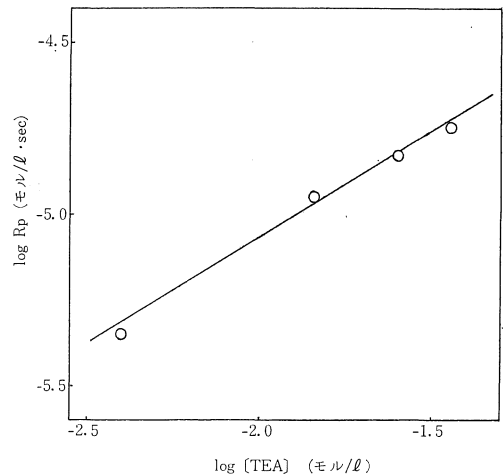


図2. TEA濃度の影響

これから、重合速度とTEA濃度の間にはきれいな直線関係が得られ、重合速度はTEA濃度の0.48乗に比例することがわかる。

3.3 PTI濃度の影響

反応条件は3.2と同様で一定とし、PTI濃度を変化さ

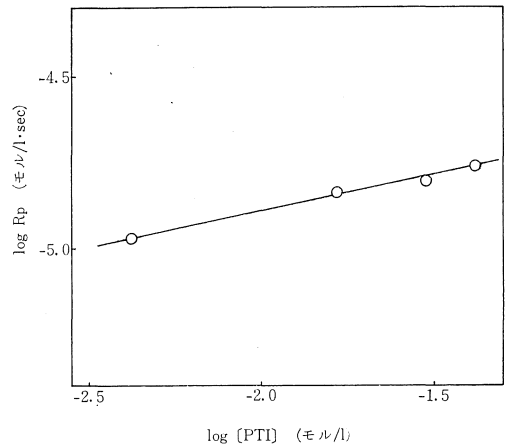


図3. PTI濃度の影響

せて反応を行ない、PTI 濃度と重合速度の関係を図 3 に示した。

これも同様に直線関係が得られ、PTI濃度の0.22乗に比例することがわかる。

3.4 全触媒濃度の影響

これまで触媒の一成分の影響について検討してきたが、(1)式のような両者のコンプレックスによって重合が開始すると考えているため、このコンプレックスの濃度の影響について検討した。

MMA 濃度4.68モル/l, [TEA] / [PTI] モル比を0.86で一定とし、全触媒濃度を変化させて重合率と重合時間の関係を探る、これから初速度を取って、重合速度と全触媒濃度の関係を図 4 に示した。

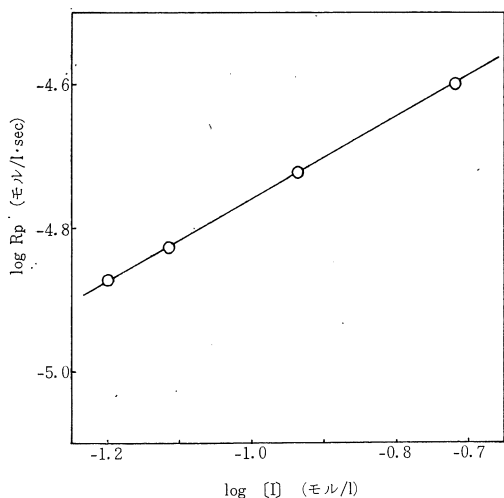


図4. 全触媒濃度の影響

この結果、重合速度は PTI-TEA 共触媒濃度の0.52乗に比例することがわかった。これはほぼ通常のラジカル重合で得られる1/2乗則を満足していると考えられる。

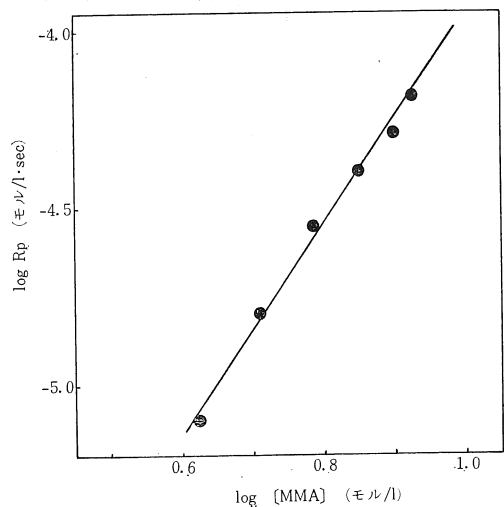


図5. モノマー濃度の影響

3.5 モノマー濃度の影響

PTI と TEA の濃度を一定とし、モノマー (MMA) 濃度を変化させ、60℃で重合を行い、モノマー濃度と重合速度の関係を図 5 に示した。

これから、モノマー濃度の 2.5乗に比例することがわかる。この値は通常のラジカル重合で得られる値とくらべるとかなり高く、またPI-TEA系による値 (1.6) と比較してもかなり高い。したがって、インチオシアナートの場合にはさらに複雑な停止反応が起っていると考えられる。

3.6 重合温度の影響

反応条件は3.2と同様で一定とし、重合温度を 60°~80℃の範囲で実施し、重合時間と重合率の関係を図6に示した。

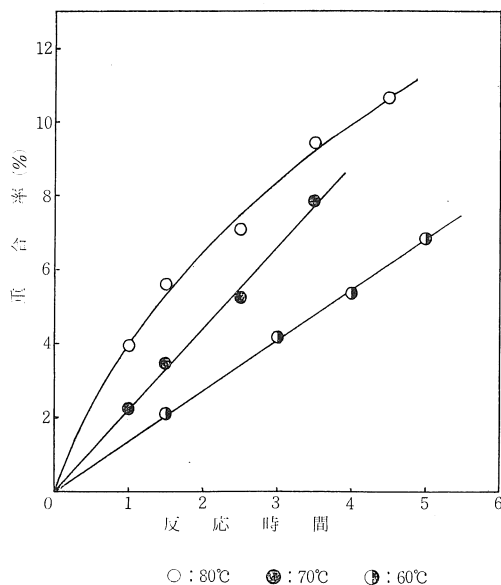


図6. 重合温度の影響

これから、重合温度が高い程重合しやすいことがわかる。また、図 6 の初速度をとって重合速度と重合温度の関係を図 7 に示した。

実験点が少ないが Arrhenius 式から見かけの活性化エネルギーを求めた結果 11Kcal/モルを得た。これはイソシアナートとTEA系による MMA の重合反応における値と同様に低い値である。

3.7 ラジカル重合禁止剤の添加効果

PTI-TEA 系によるビニルモノマーの重合は、イソシアナート-TEA 系と同様にこれまでに全く例はなく、その反応機構は不明であるため、重合反応がラジカルのかイオンのかどうかを証明する常法手段としてハイドロキノンおよび α, α' -ジフェニル- β -ピクリルヒドラ

ジル (DPPH) のラジカル重合禁止剤を添加してその効果を検討した。

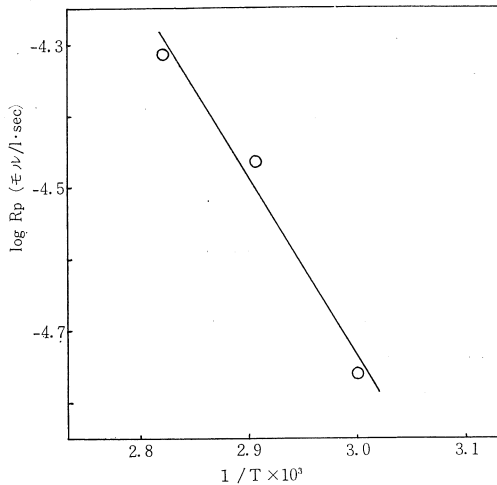


図7. 重合速度と温度の関係

反応条件は3.2と同様で一定とし、禁止剤をPTIに対して10wt%添加して重合結果を表2に示した。

表2 ラジカル重合禁止剤の添加効果

実験番号	禁止剤	反応時間 (hr)	重合率 (%)
90	ハイドロキノン	5	0
91	ハイドロキノン	15	0
92	DPPH	5	0
93	DPPH	15	0

結局、ハイドロキノンおよびDPPHを添加することによって重合は全く禁止される。このことから、PTI—TEA 共触媒系では一応ラジカル的に重合が進行している可能性が強いと考えられる。

3.8 生成ポリマーの性状

生成ポリマーは白色粉末であり、軟化温度は約180°C、分子量は10⁶と通常のPMMAと比較して著しく高いことを認めた。また両者の赤外吸収スペクトルを調べた結果、PTIが付加しているかどうかは判定が困難であるがPMMAと差はない。また、元素分析の結果においても誤差範囲内でPMMAと一致しており、一応PTIが付加している事実は認められない。

4. まとめ

以上、PTI—TEA共触媒系がMMAの重合開始能力を有することがわかり、しかも得られたポリマーは通常のPMMAとくらべて分子量、軟化温度が著しく高いことが認められた。また、種々の条件によるMMAの重合反応を検討した結果、全重合速度R_pはつぎのようになることがわかった。

$$R_p = k [MMA]^{2.5} [PTI]^{0.22} [TEA]^{0.48}$$

PTIとTEAの混合物を[I]とすると

$$R_p = k' [MMA]^{2.5} [I]^{0.52}$$

となることがわかった。PI—TEA共触媒系における速度式R_p=k[MMA]^{1.6}[PI]^{0.14}[TEA]^{0.58}とくらべると、モノマー濃度の影響が大である。これについては現在検討中であるが、分子量がPIの場合と比較して10倍位であることから、イオウ(R—N=C=S)の影響が何らかの形で重合系に影響していると考えられる。

反応機構については、ハイドロキノンおよびDPPHの添加によって重合が停止すること、全触媒濃度の1/2乗に比例すること、および低い活性化エネルギー(11Kcal/モル)を示したことなどから、ラジカル的に重合が進行していると考えられる。

最後に、本研究に協力された竹内敏男君に謝意を表します。

(昭和47年4月1日、日本化学会第26春季年会発表)

文 献

- 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).