

液状ゴム／水／四塩化炭素／銅(Ⅱ)イオン系によるメタクリル酸メチルの重合

原稿受付 昭和51年10月15日

杉 山 一 男

Polymerization of Methyl Methacrylate by the System of Liquid Rubber/Water/Carbon Tetrachloride/Cu (Ⅱ) Ion

Kazuo SUGIYAMA

両末端に水酸基を有する液状ゴム—ポリブタジエン (LBR) 存在下におけるメタクリル酸メチル (MMA) の重合を水、四塩化炭素、銅 (Ⅱ) イオン共存下で85℃で試みたところ、高重合率でポリMMAを与えた。重合速度はLBRとMMAそれぞれの初濃度の1乗に比例した。また重合速度におよぼす水、四塩化炭素、および銅(Ⅱ)イオンの濃度の影響を検討した結果、それぞれ10%、3%および 1×10^{-5} gr/dl が重合系中にあるとき、最大の重合率を与えた。重合におよぼす微量金属イオンの添加効果は、 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ の序列であったが、種々の金属イオン存在下におけるLBRのテトラヒドロフラン溶液粘度の挙動から得た錯体形成のしやすさは $\text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ となった。また本開始剤系によるMMAの重合はラジカル機構で進行しており、みかけの全活性化エネルギーは 8.46 kcal/mal と推算した。

1. 緒 言

両末端に反応性の官能基をもつ種々のテレキーリックポリマーの合成およびその利用に関する研究は Uranek ら¹⁾以来、各方面で注目されており、近年多数の報告がみられるものの用途に見るべきものがないのが現状である²⁾。

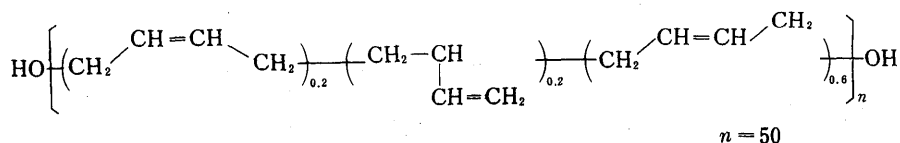
一方、天然および合成高分子存在下におけるメタクリル酸メチル (以下MMAと略記する) の重合については、井本らによって一連の研究がなされている³⁾。これら高分子／水系によるMMAの重合では微量の銅 (Ⅱ) イオンの共存は重要であるがその作用機作は明確でない^{4,5)}。

本報では、これらに関連してテレキーリックポリマーの構造に注目し、両末端に水酸基をもつ液状ゴム—ポリブタジエン (以下LBRと略記する) 存在下においてMMAの重合を試みたところ、重合が容易に生起することを見出した。また開始剤系の成分として他に水、四塩化炭素および銅 (Ⅱ) イオンの共存が必要であったので、重合におよぼすそれら各成分の添加効果を検討した。

2. 実 験

2.1 試 薬

テレキーリックポリマーは株式会社ヒロタニ



から提供された下記の構造をもった液状ゴム Paly bd® R-45M (以下LBRと略記する) をそのまま用いた。

水はアンバーライト IR-120 および IR-410 を通したイオン交換水を2回蒸留して用いた。

四塩化炭素, ジオキサン, ベンゼンなどは常法にしたがって精製した。塩化第二銅は試薬特級をそのまま使用した。

MMAは常法によって精製し, 使用直前窒素気流中で蒸留した。

2.2 重 合

重合は既報⁶⁾にしたがって行ない, 重合速度は得られたポリマーの乾燥重量より求めた。

2.3 重合度の算出

ポリMMAの重合度 (P_n) はベンゼン中, 30 ± 0.02°Cで Ubbelohde 型粘度計を用いて極限粘度 $[\eta]$ を求め, $[\eta]$ から次式にしたがって求めた⁷⁾。

$$\log P_n = 3.346 + 1.32 \log [\eta]$$

ただし, 得られたポリマーは一部がLBRによって架橋したゲル化物も含まれていたため, ベンゼンに溶解して不溶部を分離したのち, 可溶部のみ再沈, 精製をくりかえして粘度測定に供した。

3. 結果と考察

3.1 MMA量の影響

LBR存在下におけるMMAの重合速度 (R_p) におよぼすモノマー濃度の影響を調べるために, 銅(II)イオン, 水, 四塩化炭素共存下, 85°CでMMA濃度を変化させ重合を行なった。重合時間と重合率の関係より得られた R_p と仕込みMMA濃度の関係を図1に示す。図1より各プロットは原点を通る直線となったことから, R_p は MMA 濃度の1乗に比例することが分る。また重合時間90分で得られたポリMMAの重合度の測定結果も図1にあわせて示す。こ

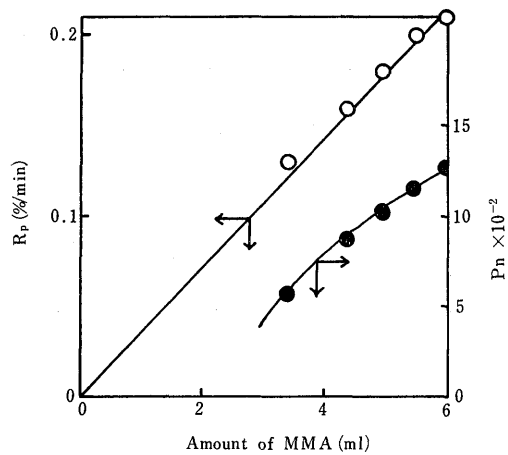


Fig. 1 Relationship between amount of MMA vs. R_p and P_n , respectively.

LBR:0.1 gr, H_2O :0.6 ml, CCl_4 :0.5 ml, $CuCl_2$: 1×10^{-5} gr/dl, 85°C.

に重合物は一部がゲル化していたため, 2. 3項にしたがって処理し, ポリMMAを再沈精製した。

3.2 LBR量の影響

つぎにMMAの重合における液状ゴムの濃度依存性を調べるために, 種々の量のLBR存在下, MMAの重合を銅(II)イオン, 水, 四塩化炭素共存下で行った結果, R_p と仕込みLBR濃度との関係は図2に示すように, R_p はLBR濃度の1乗に比例した。また比較のためジオキサンを加えて均一系で重合を行なったところ, R_p は小さくなるがやはりLBRの1乗に比例した。さらに不均一系で重合時間90分で得られたポリMMAの重合度は, LBRの添加量の増大につれ, しいに小さくなっている。これよりLBRはMMAの重合の触媒となっている事が推察される。以上の結果から $R_p \propto [MMA][LBR]$ が成立する。なおLBRとはほぼ同粘度のポリエチルグリコール (重合度200) 存在下, 図2と同条件でMMAの重合を試みたがほとんど重合は生じなかった。これらのことからLBRは単に重合系の高粘度成分として働いているのではなく⁸⁾開始反応に重要な役割

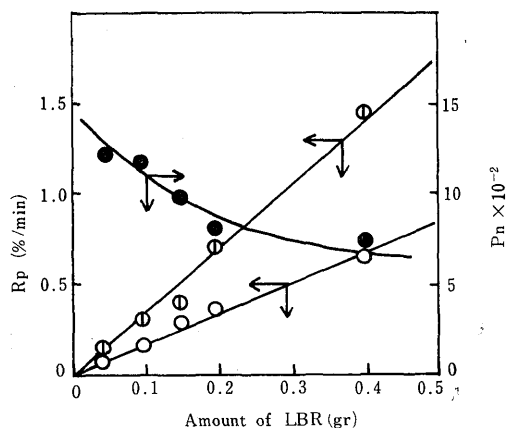


Fig. 2 Relationship between amount of LBR vs. R_p and P_n , respectively.

MMA: 3 ml, H_2O : 0.6 ml, CCl_4 : 0.5 ml, $CuCl_2$: 1×10^{-5} gr/dl, $85^\circ C$.

⊙; dioxane: 0 ml. ○; dioxane: 2 ml.

を果しているものと思われる。また末端の水酸基とともに、後述のようにLBR連鎖中の π 結合がCu(II)イオンや水との錯体形成に寄与し重合触媒となっていると思われる。

3.3 水の影響

井本らは高分子存在下におけるMMAの重合では水の共存が重要であることを述べている⁹⁾。LBR存在下でのMMAの重合でも水が効果的な開始剤系の一成分となっていることから、水の添加効果を調べた。MMA 3 ml, LBR 0.1 gr, 四塩化炭素 0.5 ml, $CuCl_2$ 1×10^{-5} gr/dl で水の添加量を変化させ $85^\circ C$, 3時間重合を行なった結果を図3に示す。これより水のない場合も重合は起こるが重合率は水の量につれ増大し約0.6 ml (10%) 付近で最大値を与える。

3.4 四塩化炭素の影響

通常のラジカル開始剤を用いない本開始剤系のような場合、しばしば四塩化炭素の適当量が共存すると重合速度が増大することが知られている¹⁰⁾。そこでLBR存在下におけるMMAの重合における四塩化炭素の添加効果を調べた

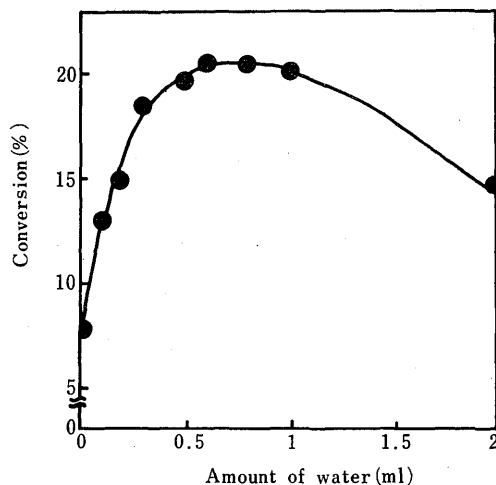


Fig. 3 Relationship between amount of water vs. conversion.

MMA: 3 ml, LBR: 0.1 gr, CCl_4 : 0.2 ml, $CuCl_2$: 1×10^{-5} gr/dl $85^\circ C$, 3 hr in dioxane.

め銅(II)イオン、水共存下で四塩化炭素量を変化させてMMAの重合を行なった。結果を図4に示す。これより四塩化炭素は0.2 ml (約3%) 付近で最大の重合率を与え、それ以後は添

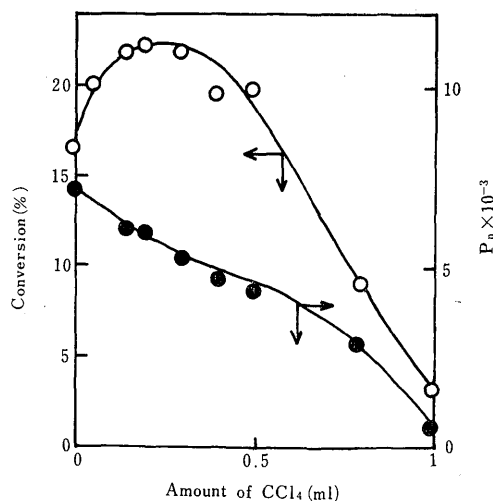


Fig. 4 Relationship between amount of CCl_4 vs. conversion.

MMA: 3 ml, LBR: 0.1 gr, H_2O : 0.6 ml, $CuCl_2$: 1×10^{-5} gr/dl, $85^\circ C$, 3hr, in dioxane.

加量にしたがって急速に重合率は低下する。また生成するポリMMAの重合度は四塩化炭素量の増大とともに単調に小さくなる。これは重合系中に生じたトリクロルメチルラジカルによって連鎖移動がおこっているためであろう¹¹⁾。

3.5 銅(II)イオンの影響

LBR存在下におけるMMAの重合速度におよぼす銅(II)イオンの影響を調べるために、MMA 3 ml, LBR 0.1 gr とし、水および四塩化炭素は、それぞれすでに最適と知れた10% および3%と一定にして、銅(II)イオンの添加量を変化して、85°C, 3時間重合を行なった。図5より銅(II)イオンを添加しない場合、重合率は3%であるが、銅(II)イオンが 1×10^{-5} gr/dl 付近で最大の重合率を与える。さらに十分量の銅(II)イオンが共存すると重合は起こらなくなる。これは(1)生成ラジカルが塩化第二銅から塩素を引き抜いて停止反応が起ったか¹¹⁾, (2)後述するように銅(II)イオンとLBRが強く錯体を形成するためMMAの重合に触媒作用を示さなくなったためと推測できる。ここで重合系における銅(II)イオンの作用機作を明らかにするため種々の金属

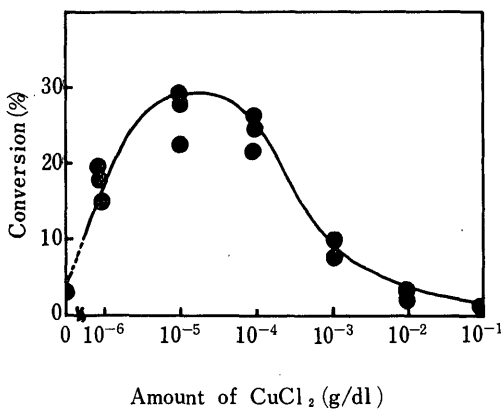


Fig. 5 Relationship between amount of CuCl₂ vs. conversion.

MMA: 3 ml, LBR: 0.1 gr, H₂O: 0.6 ml, CCl₄: 0.2 ml, 85°C, 3hr, in dioxane.

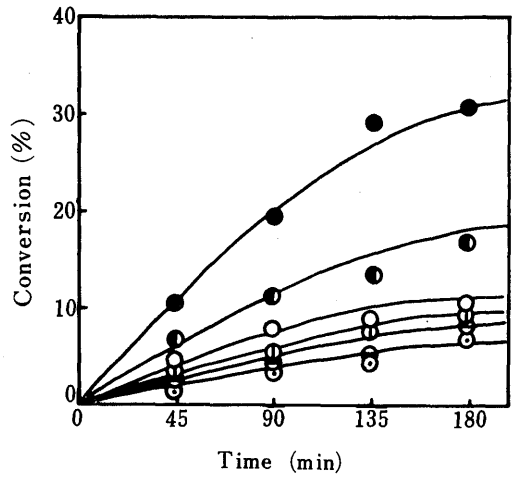


Fig. 6 Time-conversion curves for the polymerization of MMA.

MMA: 3ml, LBR: 0.1gr, H₂O: 0.6 ml, CCl₄: 0.2 ml, Metal(II)chloride: 1×10^{-5} gr/dl, 85°C, in dioxane.

●: Cu⁺⁺, ◐: Zn⁺⁺, ○: Co⁺⁺, ⊕: Cd⁺⁺, ⊖: Ba⁺⁺, ⊙: Mg⁺⁺.

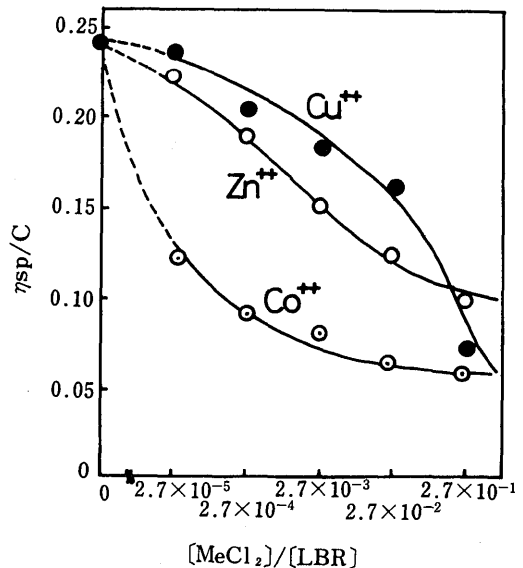


Fig. 7 Viscosity of LBR in the presence of metal(II) chloride (MeCl₂) in tetrahydrofuran at 30°C.

イオンの添加効果を調べた。CuCl₂, ZnCl₂, CoCl₂, CdCl₂, BaCl₂ および MgCl₂ をそれぞれ 1×10^{-5} gr/dl 加え、他の添加物は上と同条件でMMAの重合を試みた。その結果、金属イオンの種類によって重合の開始能が異なり、図6に示すように開始剤系の一成分としての触媒効果は $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ であった。ところがLBRのTHF溶液に金属イオン(Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺)を加えて溶液粘度を測定したところ図7の結果を得た。金属イオンとLBRのモル比が大きくなると η_{sp}/c がしだいに低下している。これはLBRが金属イオンと錯体を形成してLBRの連鎖が収縮したため溶液粘度が低下していると考えられる¹²⁾。したがって $\text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ の順に強い錯体を形成する。この錯体形成には、水酸基以外にLBR中の多数の π 結合が関与していると思われる。この結果と重合の場合とからLBRと金属イオンが錯体を強く形成するほど触媒能力は低下することがわかる。銅(Ⅱ)イオンの場合、 1×10^{-5} gr/dl で最大の重合率を与えたが、これは $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{LBR}]$ が 2.4×10^{-5} にあたり、わずかに η_{sp}/c が低下してほとんどLBRの連鎖が収縮していない場合である。この時、水、四塩化炭素が同時に関与してMMAの重合の場を形成する。また重合系で銅(Ⅱ)イオンの濃度が増大すると重合率が急速に小さくなるのはLBRと銅(Ⅱ)イオンが強く錯体を形成したため触媒作用を示さなくなることとも一因と考えられる。

3.5 ラジカル機構

LBRの存在下、銅(Ⅱ)イオン、四塩化炭素、水共存下でのMMAの重合がラジカル機構で進行していることを確認するため、MMAとスチレンの共重合85℃、3時間ジオキサン中に行なった。得られた共重合体の組成は元素分析値より計算した。図8より共重合組成曲線はラジカル機構に特徴的な逆S字型であったので本開始剤系によるMMAの重合はラジカル機構で進行していると思われる。

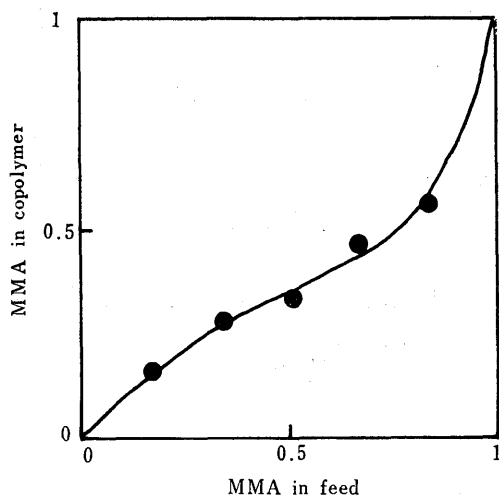


Fig. 8 Composition curve for the copolymerization of MMA with styrene. LBR : 0.1 gr, CCl₄ : 0.2 ml, H₂O : 0.6 ml, CuCl₂ : 1×10^{-5} gr/dl, 85°C, 3hr, in dioxane.

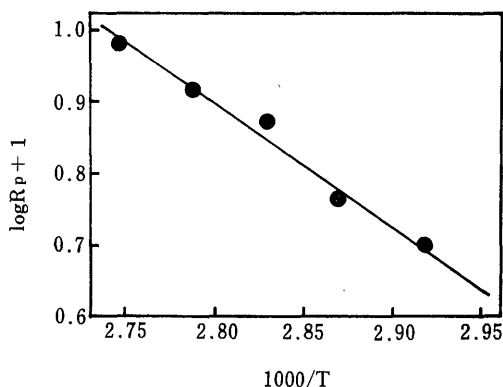


Fig. 9 Arrhenius plot for the polymerization of MMA.

MMA : 3 ml, LBR : 0.4 gr, H₂O : 0.6 ml, CCl₄ : 0.2 ml, CuCl₂ : 1×10^{-5} gr/dl in dioxane.

3.6 活性化エネルギー

本開始剤系によるMMAの重合の見かけの全活性化エネルギーを推算するために、すでに得た各成分の最適量をそれぞれ仕込み70から90℃の温度範囲でMMAの重合を試みた。各温度に

おける時間—重合率曲線の時間 θ における接線から算出した重合速度の対数と絶対重合温度の逆数の関係を図9に示す。図9の直線の勾配から算出した活性化エネルギーは8.46kcal/molであり、これはレドックス系開始剤によるビニル重合で得られる値に近い。

付記 本報は日本化学会第33秋季年会にて口頭発表した。

文 献

- 1) C. C. Uraneck, H. L. Hsieh, O. G. Buck, *J. Polymer Sci.*, **46**, 535 (1960)
- 2) 山下晋三, 高分子学会編「高分子の設計, 3巻」P 114, 1972
- 3) 伊勢ら編, 「高分子化学と生化学の境域」化学同人, 第2章, 1971
- 4) 伊木, 木下, 井本, 工化, **74**, 295 (1971)
- 5) 上野, 木下, 井本, 工化, **74**, 1921 (1971)
- 6) K. Sugiyama, T. Nakaya, M. Imoto, *Polymer J.*, **2**, 709 (1971)
- 7) F. J. Welch, *J. Polymer Sci.*, **61**, 243 (1962)
- 8) 木下, 伊本, 井本, 大阪市立大学紀要, **10**, 173 (1968)
- 9) M. Imoto, K. Ree, T. Ouchi, *Chem. Lett.*, 435 (1973)
- 10) M. Imoto, K. Takemoto, H. Sutoh, *Makromol Chem.*, **110**, 31 (1967)
- 11) M. Imoto, T. Ouchi, Y. Nakamura, H. Oguishi, *Polymer Lett.*, **13**, 141 (1975)
- 12) 西出, 出口, 西川, 土田, 第24回高分子学会年次大会講演要旨集 P 65