塩化鉄(III)-トリフェノキシホスフォラスジクロリド系触媒によるテトラヒドロフランの重合

(昭和 42 年 7 月 29 日 受理)

山下 岩男・正木 明雄^{*1}

塩化鉄(III)-トリフェノキシホスフォラスジクロリド (1:1) 系によるテトラヒドロフランの塊状重合の速度論的研究が行なわれた。ある誘導期間の後、重合速度は他の著者によって報告された他の触媒の場合と同じく次式によって与えられることを見出した。

$$-d[M]/dt = k_p \alpha [C]_0 ([M] - [M]_0)$$

ここに α は触媒の 1 mol 当り生成される成長活性種のモル濃度を意味する定数である。重合過程における前半期においては、数平均重合度 ($\bar{P}_n$) はポリマー収量に比例して増加し、重合はほとんど連鎖移動および停止反応なしに進行する。しかし重合後半期においては、 $\bar{P}_n$ は減少する。一方、ポリマーが、ジクロルメタン中で触媒により処理されるとき、その $\bar{P}_n$ が減少することが見出された。それゆえ、重合過程における $\bar{P}_n$ の低下は、開始種の生成に関与しなかった触媒が、生成ポリマーを分解するという考えで説明することが可能である。これらの結果は、前報において塩化鉄(III)-亜リン酸トリフェニル系を用いるテトラヒドロフランの重合において塩化鉄(III)と亜リン酸トリフェニルの反応により生成するトリフェノキシホスフォラスジクロリドが、実際触媒成分として働くという推定を支持する。

1 緒 言

テトラヒドロフラン (以下 THF と略す) の重合触媒としては、今までに多数知られており、最近にいたって、その速度論的研究から、リビング平衡重合であることが明らかにされた¹⁻⁶⁾。先に、著者らは、THF の重合触媒として、塩化鉄(III)-亜リン酸トリフェニル ($\text{FeCl}_3-(\phi\text{O})_3\text{P}$) 系を見出し⁷⁾、触媒成分の重合最適比は、 $\text{Fe}/\text{P}=3$ であること、重合系中に Fe^{II} イオンの生成していることなどから、重合開始種は、次のように推定した⁸⁾。

さらにこの触媒系による重合過程におけるポリマー重合度は、重合初期は、重合の進行とともに増加するが、一定時間ないしは一定収量後急激に減少することが見い出されている。

もし上に推定された開始成長種 (P^*) 生成反応が正しいとすれば、その中間生成物と考えられるトリフェノキシホスフォラスジクロリド $(\phi\text{O})_3\text{PCl}_2$ 、TPPD と略す) と FeCl_3 の系 ($\text{Fe}/\text{P}=1$) を用いた THF の重合においても同様な動力学的挙動ないし重合度変化を行なうはずである。これらの諸点を明らかにすることを目的とし、 FeCl_3 -TPPD 系による THF 重合の速度論的研究を行なったので報告する。なお FeCl_3 -TPPD 系で THF が重合す

るという報告は、いままでにない。

2 実験方法

2.1 試 薬

THF: 塩化銅 (I) および水酸化カリウムの存在下でそれぞれ 1 昼夜ずつ還流後蒸留したものを、カリウム-ナトリウム合金とともに還流煮沸後蒸留したものを、重合直前に精留して使用した。

FeCl_3 : 市販特級品をそのまま使用した。

$\text{P}(\text{O}\phi)_3$: 市販品を蒸留して使用した。

PCl_5 : 市販品をそのまま使用した。

TPPD: Zhmurova ら⁹⁾の方法にしたがって次のようにして合成した。

2.2 重合方法

乾燥窒素気流下で、 FeCl_3 と TPPD を一定量重合用試験管に秤取し、これに THF を注入して、試験管を封管し、所定の恒温槽 (温度精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$) 中で塊状静置重合を行なった。重合はみかけ上均一に進行する。

2.3 ポリマーの分離および精製

所定時間の重合後アンブルを取り出し、ポリマーをメタノールで洗浄して、重合を停止させ、THF に溶解して、水中に注いでポリマーを沈殿させた。沈殿ポリマーは減圧下定量に達するまで乾燥し、ポリマー収量とした。

2.4 ポリマーの分子量測定

あとで記すように重合の前半期、すなわちほぼリビングに重合が進行する期間に得られるポリマーを試料とし、Mechrolab 社製の Membrane Osmometer Model 502 を用いて、直接数平均分子量を測定し、一方同試料を、ペンゼン 20 ml に、30, 40, 60 mg のポリマーを溶解し、 25°C にて溶液粘度を測定し、外挿法にて極限粘度を求めた。Osmometer で得られた数平均分子量和極限粘度との関係を図 1 に示す。これより数平均分子量 1 万~10 万の範囲で次式が得られる^{*2}。

$$[\eta] = 5.70 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0.73}$$

9) I. N. Zhmurova, A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim., 29, 1687 (1959).

*1 Iwao YAMASHITA, Akio MASAKI 大阪工業技術試験所：大阪府池田市緑ヶ丘。

1) B. A. Rozenberg, O. M. Chekuta, E. B. Lydwig, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev, Vysokomol. Soed., 6, 2030 (1964).

2) B. A. Rozenberg, E. B. Lydwig, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev, *ibid.*, 6, 2035 (1964).

3) E. B. Lydwig, B. A. Rozenberg, T. M. Zuereva, A. P. Gantmakher, S. S. Medvedev, *ibid.*, 8, 269 (1965).

4) D. Vofsi, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., A 3, 3261 (1965).

5) D. Sims, Makromol. Chem., 98, 235, 245 (1966).

6) H. Imai, T. Saegusa, S. Matsumoto, T. Tadasa, J. Furukawa, *ibid.*, 102, 222 (1967).

7) I. Yamashita, M. Serizawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1721 (1964).

8) 山下岩男, 芹沢 実, 正木明雄, 第 14 回高分子討論会講演要旨集, p. 103 (1965).

図1 極限粘度と数平均分子量の関係

以下数平均分子量 ($\bar{M}_n$) または数平均重合度 ($\bar{P}_n$) は、大部分極限粘度よりこの関係式を用いて算出し、一部は直接 Osmometer にて測定した。

3 結果と考察

3.1 触媒成分の比率

最適触媒成分を明らかにするため、予備的実験を行なった。 FeCl_3 を一定量に保ち、TPPD の量を変化させた 24 時間の重合結果を図 2 に示す。 $\text{P/Fe}=1$ で重合収量 ($[\text{M}_p]$) : 重合したモノマーの濃度 (mol/l)、 $\bar{P}_n$ ともに最大となる。またポリマーの分子数 ($[\text{N}_p]=[\text{M}_p]/\bar{P}_n$) も同様な傾向がある。この現象は複雑で完全には説明することはできない。しかし次のように大まかに解釈することができる。 $\text{P/Fe}=1$ で活性点がもっとも多く生成し、 $\text{P/Fe}<1$ の領域では、TPPD 量の増加とともに活性点が増加する。 $\text{P/Fe}>1$ の領域では、過剰の TPPD が重合抑制作用たとえば、活性点生成反応の抑制、生成した活性点の失活反応、または成長反応の停止などをひきおこすものと考えられる。すなわち、TPPD は、1) 活性点生成に必要な触媒成分 (共触媒) であると同時に、2) 触媒作用の禁止にも働くという二面性をもっている

図2 触媒成分比変化による THF の重合 (A)
THF: 12.1 mol/l (塊状重合), FeCl_3 : 0.060 mol/l, 0°C , 24 hr
●: $[\text{M}_p]$ □: $\bar{P}_n$ △: $[\text{N}_p]$

ように思われる。なお、 $\text{P/Fe}<1$ の領域で、 $\bar{P}_n$ が $\text{P/Fe}=1$ の点に比して著しく低いのは、過剰の FeCl_3 が移動反応を促進しているものと考えられる。

一方、TPPD を一定に保ち、 FeCl_3 量を変化させると図 3 のような結果が得られた。 $\text{Fe/P}=1$ までは $[\text{M}_p]$ は増加し、その後はほとんど変化なく、また $[\text{N}_p]$ は $\text{Fe/P}=2$ まで増加するが、これもその後大きな変化はない。 $\bar{P}_n$ は $\text{Fe/P}>1$ と $\text{Fe/P}<1$ の領域で大きく異なる。これらの変化は、次のように解釈できる。 $\text{Fe/P}=1$ までの $[\text{M}_p]$ の増加は、主として活性点の増加に起因するが、 $\text{Fe/P}=2$ 以上では、過剰の FeCl_3 による移動反応が、 $\text{Fe/P}<1$ より起こり易く、 $\bar{P}_n$ が低下し、 $[\text{N}_p]$ が増加するものと考えられる。 $\text{Fe/P}=0.5$ における $\bar{P}_n$ が、 $\text{Fe/P}=1$ のそれより低いのは TPPD の重合抑制作用によるものであろう。

図3 触媒成分比変化による THF の重合 (B)
THF: 12.1 mol/l (塊状重合), TPPD: 0.060 mol/l, 0°C , 24 hr

以上のような実験の定性的解釈から、本触媒系が、 $\text{Fe/P}=1$ で活性点が生成するものと考えられ、また実際上の触媒効果もこの比率で最適であることが示された。この比率は前報の FeCl_3 -垂リン酸トリフェニル系が、 $\text{Fe/P}=3$ で最適であったのと対照的であり、 FeCl_3 -垂リン酸トリフェニル系の推定開始種生成機構と矛盾しない。以下の実験は、 $\text{Fe/P}=1$ の比率で重合を行なった。なおこの程度の触媒濃度では、 FeCl_3 単独では重合は起こらない。また TPPD は高濃度でもまったく重合能はない。

3.2 重合結果

図 4 に重合温度 0°C で、触媒濃度を変えて行なった重合の時間~収量曲線を示す。触媒はつねにモル比 $\text{Fe/P}=1$ で用い、その濃度は FeCl_3 あるいは TPPD の濃度 ($[\text{C}]_0$) であらわす。図 4 から分るようにポリマー収量 ($[\text{M}_p]$) は、飽和収量 10.4 mol/l (重合率約 88%) に達し、それ以上にはあがらない。表 1 は飽和収量に達せしめたのち、モノマーを追加して重合させると重合は

表1 モノマーの追加重合

当初モノマー量 3.6 g, 重合時間 30 時間後の追加
モノマー量 3.6 g, 0°C , 塊状重合

	重合時間 (hr)	FeCl_3 (mol/l)	TPPD (mol/l)	ポリマー収量 (g)	重合率 (%)
{	当初	0.060	0.060	3.18	88.0
	モノマー追加後	—	—	6.30	87.5
{	当初	0.060	0.060	3.18	88.0
	モノマー追加後	—	—	6.25	86.8

*2 $\bar{M}_n$ と極限粘度との関係式は、すでに C. E. H. Bawn ら (Polymer, 6, 661 (1965)) の式 $[\eta]=2.98 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0.79}$ ($[\eta]$ は 25°C , ベンゼン中測定) があるが、より高分子量範囲のものである。

図4 重合時間と収量の関係

重合温度 0°C, 塊状静置重合, $[M]_0: 12.1 \text{ mol/l}$,
 $[C]_0 \text{ (mol/l)} = \bullet: 0.109, \triangle: 0.085, \circ: 0.060, \square: 0.040$

さらに進むが、飽和収率以上には進行しないことを示している。このことは、他の触媒による THF の重合と同様に生長活性種の寿命が長いことを示している。なお、モノマー追加後の重合が長時間要するのは、すなわち重合速度が低下するのは系が塊状重合であるため、高重合率では系の流動性がなくなってくるため、追加時新しいモノマーの系全体への拡散に時間を要するためと思われる。

また図4から、20~50 分程度の誘導期のあることが観察される。そしてこの誘導期は、 $[C]_0$ の高いほど短い。

一方、図5に得られたポリマーの $\bar{P}_n$ と $[M_p]/[C]_0$ の関係を示す。 $\bar{P}_n$ は最初 $[M_p]/[C]_0$ に比例して増大し、重合が逐次的に進行することを示しているが、重合率が40~50%を越えると $\bar{P}_n$ が低下しはじめる。この $\bar{P}_n$ が増加する期間を重合前半期、その以後を重合後半期と呼ぶことにする。なお、前半期の直線のたて軸との勾配は、あとで述べる触媒有効係数 α をあらわしている。

図5 重合収量と重合度の関係

3.3 重合の前半期

モノマー消費速度が、平衡重合機構にもとづく1次速度則にしたがうと仮定して、図4の結果をプロットすると、図6が得られる。重合後半期特にその最終期を除けば、若干の誘導期の後、ほぼ直線関係が得られ、かなり高重合率のところまで式(1)が成立することがわかる。

$$-d[M]/dt = k([M] - [M]_e) \quad (1)$$

ここで $[M]_e$ は平衡時のモノマー濃度をあらわし、その値は0°Cの重合温度では 1.7 mol/l である¹⁰⁾。図6の直線の勾配は k をあらわしており、 k と $[C]_0$ の関係は、図7のように原点を通る直線関係がある。それゆえ式(2)が成立する。

$$-d[M]/dt = k_p' [C]_0 ([M] - [M]_e) \quad (2)$$

一方、図5より重合前半期の $\bar{P}_n$ は式(3)であらわされる。

$$\bar{P}_n = [M_p] / \alpha [C]_0 \quad (3)$$

また、つぎのような関係がある。

$$\alpha [C]_0 = [P^*] \quad (4)$$

$$k_p' = \alpha k_p \quad (5)$$

図6 重合系中のモノマー濃度の1次プロット

図7 k と $[C]_0$ の関係

ここに、 α は鍵谷ら¹¹⁾により定義された触媒有効係数であって、触媒単位モル数あたりの活性成長種 (P^*) の生成割合をあらわす。図3の前半期の勾配より、 $\alpha = 0.087$ と算出された。また図4から得られる k と α の値から、式(5)によってあらわされる真の速度定数 k_p は、 $3.2 \times 10^{-2} \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ と計算される。

このように、重合の前半期は、ここに使用した触媒濃度範囲では、停止または移動反応の無視し得るリビング重合の様相を呈する。

つぎに重合速度の温度依存性をしらべた。図8に示されているように、重合速度の1次プロットは、おおむね直線関係が得られ

10) M. P. Dreyfuss, P. Dreyfuss, *J. Polymer Sci.*, A-1, 4 2179 (1966).

11) 鍵谷 勤, 八田正和, 福井謙一, 高分子化学, 20, 737 (1963).

図 8 重合温度変化によるモノマー濃度の 1 次プロット
 ○: 0°C △: 15°C □: 30°C
 $[M]_0 = 0^\circ\text{C}: 1.7 \text{ mol/l}, 15^\circ\text{C}: 1.9 \text{ mol/l}, 30^\circ\text{C}: 3.4 \text{ mol/l}$ として計算⁹⁾

図 9 重合温度変化による $\bar{P}_n \sim [M_p]$ の関係

図 10 k_p の温度依存性

た。一方、 $\bar{P}_n$ は重合温度が高いほどその最大値が低い。また α は、0.09~0.07 の範囲にあり、結果として 0°C の場合とあまり変わらない (図 9)。 α が重合温度によって変化しないものとして、図 8 の勾配すなわち k_p' から k_p を算出して、これと重合温度との関係を図 10 にあらわした。図 10 より成長反応の活性化エネルギーは約 12.2 kcal/mol と計算される。この値は他の触媒による THF 重合で出された値とあまり変わらない。

3.4 重合後半期における重合度変化

重合後半期は図 5 に示したように $\bar{P}_n$ が急激に低下する。一般に $\bar{P}_n$ の低下の原因としては、連鎖移動反応、生成ポリマーの主鎖切断、活性点の増加の 3 種が考えられる。しかし本研究の場合は次のような考えでは説明できない。

1) 重合系中に当初より含まれている少量の不純物や、触媒成分による連鎖移動反応。この場合は、鍵谷ら¹²⁾により指摘されているように重合後半期において $\bar{P}_n$ が一定値に収斂するだけで、

$\bar{P}_n$ の低下はおこらない。 $\bar{P}_n$ が低下するためには溶媒等の大量試剤への移動反応でなければならない。

2) 成長活性末端 (P^*) とポリマーのエーテル結合とのエーテル交換反応 (ポリマー鎖への移動反応) では Dreyfuss ら¹⁰⁾ の指摘しているように重合度分布は変化するが $\bar{P}_n$ は変わらないはずである。

3) P^* によりポリマーの主鎖切断反応とそれと同時に停止がおこる場合を想定しても、 $[P^*]$ の低下により、モノマー消費速度が式 (1) から期待されるより低下するはずであるが、このような現象は見られない。

4) 重合後半期において、何らかの活性点増加反応が起こり、そのために $\bar{P}_n$ が低下すると考えても、 $[P^*]$ 増加にともなう重合速度の増大が観測されないで、この考えは否定される。

文献によると、 FeCl_3 -塩化チオニル系触媒と、ポリマーの反応で、ポリマーが分解されることが記載されている¹³⁾。

そこで、次のようにポリマーが本触媒系によっても分解されるかどうかを調べた。すなわち、ポリマーのジクロルメタン溶液に、 FeCl_3 および TPPD の触媒成分を添加して、一定時間 0°C で反応させ、反応後水を加えてふりまぜ、触媒を除去し、ジクロルメタンを減圧化で気化させポリマーを得た。一方、触媒を加えないポリマーのジクロルメタン溶液を 0°C で同時間保持した後、上記と同様に処理して、それぞれのポリマーの反応前後の還元粘度および回収率を調べた。結果を表 2 に示す。触媒のない場合には、還元粘度の低下はほとんど見られず、回収率もよい。それに比べて、触媒のある場合には還元粘度および回収率のいちじるしい低下が見られる。回収率の低下は後処理中の低重合体の流出によるものと考えられる。

表 2 触媒によるポリマーの分解

ポリマー 0.300 g, ジクロルメタン 3 ml, FeCl_3 2.5×10^{-4} mol, TPPD 2.5×10^{-4} mol, 反応温度 0°C

使用ポリマーの η_{sp}/c	触媒	反 応 時 間 (hr)			
		12	24	12	24
0.96	なし	0.95	98	0.95	98
	あり	0.46	75	0.43	65
1.46	なし	1.42	99	1.42	97
	あり	0.56	74	0.51	69

* η_{sp}/c は 0.200 g/100 ml の濃度にて、25°C ベンゼン溶液で測定した。

以上表 2 の結果から、ポリマーが本触媒系により分解されることが明らかとなった。

鍵谷らによれば迅速開始型重合の場合で、停止反応が無視し得る場合、 $\bar{P}_n$ は式 (6) であらわされることを示した。

$$\bar{P}_n = \frac{[M_p]}{\alpha[C]_0 + [P_f]} \quad (6)$$

ここで $[P_f]$ は連鎖移動反応、ポリマーの分解反応などにより増加したポリマー分子の濃度である。

いま、重合後半期も停止反応、移動反応が無視し得るものとして、次の素反応を考えて見る。

12) 鍵谷 勤, 八田正和, 福井謙一, 高分子化学, 20, 730 (1963).

13) H. Meerwein, H. Delfs, H. Morschel, Angew. Chem., 72, 927 (1960).

分解反応 $P_r + C' \xrightarrow{k_f} P_{r-f} + P_f + C'$ (または C'') (b)*3

ここで P_f は分解 (ポリマーのエーテル結合切断反応) により増加したポリマー分子, C' は開始種生成反応にあずからなかった触媒成分またはそれから生成する切断活性種である。(a) および (b) より式 (7) および (8) が得られる。

$$-d[M]/dt = k_p \alpha [C]_0 ([M] - [M]_0) = k ([M] - [M]_0) \quad (7)$$

$$d[P_f]/dt = k_f (1 - \alpha) [C]_0 [M_p] = K [M_p] \quad (8)$$

$$(k = k_p \alpha [C]_0, \quad K = k_f (1 - \alpha) [C]_0)$$

ここで式 (7) は, 解析の都合上式 (9) で近似されるものとする。実際重合温度 0°C の場合は $[M]_0 = 1.7 \text{ mol/l}$ であり, 重合の終期を除けば, モノマー消費速度にあまり大きな影響をもたない。

$$d[M]/dt = k[M] \quad (9)$$

式 (9) および (8) から $[P_f]$ を求めると,

$$[P_f] = \frac{K}{k} \left([M]_0 \cdot \ln \frac{[M]_0}{[M]} - [M_p] \right) \quad (10)$$

が得られる。したがって, 式 (6) より式 (11) が得られる。

$$\bar{P}_n = \frac{[M_p]}{\alpha [C]_0 + K/k \cdot A} \quad (11)$$

$$\left(A = [M]_0 \cdot \ln \frac{[M]_0}{[M]} - [M_p] \right)$$

式 (11) に実験した $[C]_0$, $[M_p]$, $\bar{P}_n$ の数値を代入すると, $K/k \approx 0.001$ が得られる。この値と $[C]_0$, $[M_p]$ の値を用いて,

*3 C' は分解反応によって消費されないか, もしくは C' が分解反応により変化した C'' も切断活性種として, C' と同様に働くと仮定する。

図 11 重合過程中において生成したポリマーが, 開始反応にあずからなかった触媒により分解されると仮定した場合の $\bar{P}_n$ と $[M_p]$ との関係

$\bar{P}_n$ と $[M_0]/[C]_0$ の関係図を画くと図 11 が得られる。この曲線は図 5 とかなりよく近似しており, 触媒によるポリマーの分解が起こっているものとして, 重合後半期の $\bar{P}_n$ の低下を説明することができる。

以上の諸点, とくに, 1) FeCl_3 -TPPD 系が THF 重合に対し, 触媒活性をもつこと, 2) $\bar{P}_n$ の重合過程中における特徴ある変化の 2 点は, 前報⁸⁾における FeCl_3 -亜リン酸トリフェニル系の重合開始種が, FeCl_3 と亜リン酸トリフェニルの反応により生成する TPPD が触媒成分となり過剰の FeCl_3 とともに触媒作用を示すという推定を支持する。