アセト酢酸エチル銅(II)キレートによるメタクリル酸メチルの重合^{*1}

(昭和43年3月15日受理)

大津 隆行・西川 幸利・青木 修三^{*2}

アセト酢酸エチル銅(II)キレート $[\text{Cu}(\text{eacac})_2]$ を合成し、これを開始剤としてメタクリル酸メチル(MMA)の重合を60°C、ベンゼン中で行なった。 $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ はアセチルアセトン銅(II)キレートより高い開始能を示したが、添加物による加速効果は認められなかった。動力学的研究より重合速度(R_p)は、 $R_p = k[\text{MMA}]^{1.4}[\text{Cu}(\text{eacac})_2]^{0.6}$ で表わされ、開始反応の活性化エネルギーは26.0 kcal/molと求められた。以上の結果より、開始過程はまずモノマーと $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ の間で錯体を形成し、ついで銅-酸素間の結合がホモリシスを起こして、開始ラジカルを生成すると考えられた。

1 緒 言

最近、金属を含むラジカル重合開始剤の研究が活発に進められている。それはラジカル重合におけるモノマーの選択的あるいは立体規則性重合の可能性が期待されるためである。この意味で、Kastning ら¹⁾のアセチルアセトン金属キレート $[\text{Me}(\text{acac})_x]$ によるビニル重合の研究報告は、上記の可能性を示唆した内容のものであり注目を集めた。

その後、アセチルアセトンならびに関連β-ジケトン金属キレートを開始剤とするビニルモノマーの重合は多くの研究者²⁻⁶⁾によって研究され、ラジカル重合を誘起することが報告された。前報⁶⁾で著者らはアセチルアセトンの各種キレートによるビニルモノマーの重合について研究し、二、三の点でKastning ら¹⁾の結果と異なり、上記の可能性のないことを指摘した。また、重合速度がモノマー濃度の高次に比例することが認められ、キレート中の金属-酸素結合の単なるラジカル分解により重合開始が起こるのではないことを強調した。

今回はリガンドの構造の効果を調べる研究の一環としてアセト酢酸エチル銅(II)キレート $[\text{Cu}(\text{eacac})_2]$ を用いてメタクリル酸メチル(MMA)のラジカル重合を行ない、得られた結果について報告する。

2 実 験

2.1 試薬類

$\text{Cu}(\text{eacac})_2$ は常法⁷⁾に従って調製し、クロロホルムから3回再結晶した(mp 190~192°C, 文献値⁷⁾ 192~193°C)。MMA は常法に従って精製、乾燥した後、冷暗所に保存し、使用直前に再蒸留した。溶媒は常法に従って精製、乾燥した。

2.2 重合操作

重合は封管法(窒素置換後、真空下で溶封)により所定温度のふりまぜ装置付恒温槽中(50~80°C)で行なった。ただし、光の

影響を避けるために遮光下で行なった。所定時間重合後、封管を取り出し、ドライアイス-メタノール浴中で冷却し、その内容物を多量のメタノール中に投入して重合を停止させるとともに生成ポリマーを沈殿させた。十分に沈殿をメタノールで洗浄したのちろ過、乾燥した。このようにして得られたポリマーは秤量後、再沈殿を繰り返して精製した。

2.3 ポリマーの平均重合度ならびに立体規則性

生成ポリマーの数平均重合度($\bar{P}_n$)はベンゼン溶液の極限粘度($[\eta]$)から次式⁸⁾を用いて計算した。

$$\log \bar{P}_n = 3.343 + 1.315 \log [\eta]$$

生成ポリマーの立体規則性は既報⁹⁾同様赤外スペクトルより決定した。

3 結果と考察

3.1 $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ の開始剤活性

表1にMMAの塊状重合(80°C)における重合活性を、アセチルアセトン金属キレートと比較した結果をしめす。

表1 $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ の重合活性(80°C)^{a)}

キレート	重合時間 (hr)	重合率 (%)	S(%) ^{b)}
$\text{Mn}(\text{acac})_3$	0.5	15.11	39
$\text{Co}(\text{acac})_3$	1.5	4.82	43
$\text{Mn}(\text{acac})_2$	1.5	4.25	53
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	2.0	4.64	48
$\text{Cu}(\text{eacac})_2$	2.0	6.40	42

a) 重合は0.5 wt%のキレートをMMAに対して用い、塊状で行なった。
 $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ 以外のデータは前報⁶⁾。

b) 通常のラジカル重合では $S=42\%$ である。⁶⁾

表1の結果より、 $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ の活性は $\text{Mn}(\text{acac})_3$ より劣るが、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ あるいは $\text{Mn}(\text{acac})_2$ と同程度である。しかし、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ より幾分高いことがわかる。生成ポリマーのシンジオタクチシティー(S%)は、実験誤差内で通常のラジカル重合体とかわらなかった。

図1に60°Cにおける時間-重合率曲線の比較をしめす。この図から、重合率は時間とともに直線的に増大し、重合速度は60°Cにおいても $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ の方が $\text{Cu}(\text{acac})_2$ より大であった。このことはアセチルアセトンリガンド中の CH_3 基が OC_2H_5 基に置換されることによってキレートの $\text{Cu}-\text{O}$ 結合のホモリシスが容易

*1 本報を「金属を含む重合開始剤系(第11報)」とする。

*2 Takayuki OTSU, Yukitoshi NISHIKAWA, Shuzo AOKI, 大阪市立大学工学部応用化学科: 大阪市住吉区杉本町。

1) E. G. Kastning, H. Naarmann, H. Reis. Ch. Berding, *Angew. Chem.*, 77, 313 (1965).

2) C. H. Bamford, D. J. Lind, *Chem. & Ind.*, 1965, 1627.

3) 上原, 田中, 村田, 工化, 70, 1564 (1967).

4) 井沢, 清水, 久保, 東洋曹達研究報告, 10, 123 (1966).

5) 板倉, 田中, 伊藤, 工化, 70, 1227 (1967).

6) 大津, 南井, 西川, *J. Macromol. Sci.*, 投稿中.

7) W. Wislicenus, *Ber.*, 31, 3151 (1898).

8) T. G. Fox, J. B. Kinsinger, H. F. Mason, E. M. Schule, *Polymer*, 3, 71 (1962).

9) T. Otsu, B. Yamada, M. Imoto, *J. Macromol. Sci.*, 1, 61 (1965).

図 1 $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ (—○—), および $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (—●—) による MMA の塊状重合における時間-重合率曲線 (60°C)
 $[\text{I}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$

になるためと考えられる¹⁰⁾。

3.2 添加物効果

$\text{Cu}(\text{eacac})_2$ による MMA の重合におよぼす添加物の効果を表 2 にしめす。

表 2 の結果より重合速度は添加物によって幾分変化するが、Kastning ら¹⁾ が指摘したような顕著な効果は認められなかった。同様な結果は $\text{Mn}(\text{acac})_3$ についての前報の結果⁶⁾ ならびに、Bamford ら²⁾、清水ら⁴⁾ の結果とも一致する。また、生成ポリマーの S% も実験誤差内で一定であった。

表 2 $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ による MMA の重合^{a)}におよぼす添加物効果

添加物	重合率 (%)	$\bar{P}_n \times 10^{-4}$	S (%)
アセト酢酸エチル	2.28	1.37	47
CCl_4	3.63	1.70	43
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	1.91	1.45	39
ビリジン	2.00	1.65	43
ベンゼン	1.88	1.13	45
エタノール	1.55	2.20	43
ジオキサン	3.00	1.60	39

a) 重合は $\text{Cu}(\text{eacac})_2 = 1.55 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ で添加物はモノマー 10 ml に対して 0.2 ml を加えて、60°C で 2 hr 行なった。

3.3 $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ 濃度と重合速度の関係

図 2 に種々の濃度の $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ を用いて MMA の塊状重合を行なったさいの時間-重合率関係をしめす。いずれの濃度においても誘導期を示さずに直線関係が成立し、その勾配より重合速度 (R_p) を求めると表 3 のようになる。

表 3 より、 R_p と $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ 開始剤濃度の関係を図示すると図 3 のようになる。この図から R_p は開始剤濃度の 1/2 次比例し、通常のラジカル重合でみられると同様に、二分子停止の起きていることがわかる。

また、Tobolsky ら¹¹⁾ の取り扱いに従って、 $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ 開始剤への連鎖移動定数を求めた。 $(1/\bar{P}_n - 0.828 R_p)$ と $[\text{Cu}(\text{eacac})_2]/[\text{MMA}]$ のプロットを図 4 にしめす (ここで 0.828 は定数である)。この図からモノマーへの連鎖移動定数は 4×10^{-5} 、および開始剤への連鎖移動定数は ~ 0 であることがわかる。前者の値は文献値¹¹⁾ $\sim 1 \times 10^{-5}$ と多少異なる。

3.4 モノマー濃度と重合速度の関係

図 5 に $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ 濃度を一定に保ち、ベンゼンを希釈剤とし

図 2 MMA の塊状重合における時間-重合率曲線 (60°C)
 $[\text{Cu}(\text{eacac})_2] = 4.66 \times 10^{-2}$ (1), 3.16×10^{-2} (2), 2.33×10^{-2} (3), 1.55×10^{-2} (4), $7.76 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (5)

表 3 $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ 濃度と R_p および $\bar{P}_n$ の関係

$[\text{Cu}(\text{eacac})_2] \times 10^2 (\text{mol/l})$	$R_p \times 10^6 (\text{mol/l} \cdot \text{sec})$	$\bar{P}_n \times 10^{-4}$
0.78	1.45	1.92
1.55	2.10	1.71
2.33	2.70	1.55
3.11	3.16	1.57
4.66	3.90	1.42

図 3 R_p と $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ 開始剤濃度との関係
 $[\text{MMA}] = 9.30 \text{ mol/l}$, 60°C

図 4 $(1/\bar{P}_n - 0.828 R_p)$ と $[\text{Cu}(\text{eacac})_2]/[\text{MMA}]$ との関係

て MMA 濃度を变化させて重合を行なったさいの時間-重合率関係をしめす。この場合にも直線関係が成立し、その勾配より R_p を求めて、モノマー濃度の依存指数を調べるためにプロットすると図 6 が得られる。

図 6 の直線の勾配から R_p はモノマー濃度の 1.4 次比例す

10) D. Hall, A. J. McKinnon, T. N. Waters, *J. Chem. Soc.* (A), 1966, 615.

11) B. Baysal, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, 8, 529 (1952).

図5 MMAの重合における時間-重合率曲線 (60°C)
 $[\text{Cu}(\text{eacac})_2] = 3.16 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, ベンゼン中
 $[\text{MMA}] = 9.30(1), 7.44(2), 5.58(3), 3.92(4), 1.86 \text{ mol/l}(5)$

図6 R_p と MMA 濃度との関係
 $[\text{Cu}(\text{eacac})_2] = 3.16 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (ベンゼン中), 60°C

ることがわかる。したがって、重合速度は次式のように実験的に表わされる。

$$R_p = 7.82 \times 10^{-6} [\text{Cu}(\text{eacac})_2]^{0.5} [\text{MMA}]^{1.4}$$

この式から、 $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ による MMA の重合でモノマー次数が 1.4 と高次に表わされることが特徴である。同様な結果は $\text{Mn}(\text{acac})_3$ についても 1.44 次⁶⁾と求められておりよく一致するが、Bamford ら²⁾の結果 (1.0 次) とは一致しない。最近、スチレンの重合にさいしてはさらに高次となることが認められており、この点は、キレート開始剤の特徴とみられ、開始機構と密接に関係するものと思われる。

3.5 温度の効果

図7に、 $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ による MMA の塊状重合の R_p と重合温度の関係をしめす。このような直線の勾配より全重合反応の活性化エネルギーは 17.6 kcal/mol と求められる。文献¹²⁾から MMA の重合および停止の活性化エネルギーを用いて、 $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ による開始反応の活性化エネルギーを計算すると、26.0 kcal/mol と得られた。この値は $\text{Mn}(\text{acac})_3$ についての値⁶⁾ 25.2 kcal/mol

12) M. S. Matheson, E. B. Bevilacqua, E. E. Auer, E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 497 (1949).

図7 R_p と重合温度との関係
 $[\text{MMA}] = 9.30 \text{ mol/l}$, $[\text{Cu}(\text{eacac})_2] = 3.16 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

と一致し、過酸化ベンゾイル (29~31 kcal/mol)¹³⁾あるいはアゾビスイソブチロニトリル (30.8 kcal/mol)¹³⁾の値よりむしろ小さい。

3.6 $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ による開始機構

Arnett ら¹⁴⁾は、 $\text{Me}(\text{acac})_x$ によるラジカルの生成過程を Me-O 結合のホモリシスで示した。

この機構で進むならば、アセチルアセトンラジカルの生成と同時にキレートの中心金属の還元が起こらねばならない。このような点については $\text{Mn}(\text{acac})_3$ について詳しく研究され、生成ポリスチレン中にケトンの吸収の認められること、ならびにスペクトル的に中心金属の還元のおこることが確かめられた。同様に Bamford ら²⁾は MMA について R_p のモノマー濃度依存指数が 1.0 次と得られた事実より、上記の機構を支持した。

しかしながら、井沢、清水ら⁴⁾はヘプタン溶媒中で、このようなキレートのラジカル分解が 100°C 以下では認められないことを指摘した。また重合開始の活性化エネルギーが 26.0 kcal/mol と小さいことを考え合わせると、上記の機構は受け入れがたい。この点は、前報⁶⁾ならびに本研究で得られたモノマー次数が 1.5 次に近いことから、開始過程におけるモノマーの関与を考えねばならない。

このような機構に従うならば、動力学的結果ならびにこれまでに観察している事実をうまく説明することができる。

これに関連して、最近 Bamford ら¹⁵⁾は三フッ化アセチルアセトン ($\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, facac と略記) の $\text{Mn}(\text{III})$ キレート

- 13) J. C. Bevington 著, 大津ら訳, “ラジカル重合”, 化学同人, (1966) p. 14, 23.
- 14) E. M. Arnett, M. A. Mendelsohn, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3821, 3824 (1962).
- 15) C. H. Bamford, D. J. Lind, *Chem. commun.*, 1966, 792; *Proc. Roy. Soc.*, A 302, 145 (1968).

がアニオン重合性の高いビニルモノマーについて選択的にラジカル重合を開始することを認めた。この場合、まずモノマーが $\text{Mn}-(\text{facac})_3$ に配位して錯体を形成し、ついで電子移行がおこると仮定して説明した。

また、著者らはある種の $\text{Me}(\text{acac})_2$ がアルデヒド類あるいは環状エーテル類の高重合触媒として作用することを見出し、この場合には配位アニオン重合機構によるものと推論した¹⁶⁾。以上の

ような理由から、本研究あるいは前報⁶⁾で示したキレートによるビニル重合においては、開始過程でモノマーが錯体形成に関与し、ついで $\text{Me}-\text{O}$ 結合のホモリシスが起これると同時にリガンドとモノマーが結合した開始ラジカルを生成するものと考えられる。モノマーとキレートの錯体形成については後報で明らかにする。

(昭和 41 年 10 月, 高分子研究発表会 (名古屋) 一部講演)

- 16) T. Otsu, Y. Nishikawa, S. Watanuma, *Makromol. Chem.*, 印刷中.

メタクリル酸エステルのナトリウムメトキシドによるアニオン低重合^{*1}

(昭和 42 年 6 月 6 日 受理)

下村 猛・小野和彦・土田英俊・篠原 功^{*2}

メタノール中 CH_3ONa を開始剤としてメタクリル酸メチル (MMA) とメタクリル酸イソブチル (IBMA) のアニオン低重合反応を行なった。この系の反応は連鎖移動が主になるので生成物の重合度はメタノール濃度に著しく影響される。オリゴメタクリル酸メチル (OMMA) は 6 量体まで液体から粘稠油状であるが、それ以上の重合度では白色粉末、またオリゴメタクリル酸イソブチル (OIBMA) は 5, 6 量体以上でゲル状物として得られる。赤外吸収スペクトルでエーテル結合の $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 1100 cm^{-1} を認めるのでこれの定量から、この系がメトキシドイオンの単量体への付加で開始され、メタノールへ連鎖移動することを確認した。また、 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ の吸収強度を測定し次式により分子量を近似できる。

$$\bar{M}_n = 10^4 - 1.25 \times 10^4 D_{1100}/D_{1720} \quad (200 \leq \bar{M}_n \leq 1500) \quad (1)$$

ここで、 $\bar{M}_n$ は OMMA の数平均分子量、 D_{1100} , D_{1720} はそれぞれ $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ および $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ の吸収強度である。OMMA の融点は重合度 20 以上で約 90°C に収束し、OIBMA では重合度 17 以上で約 0°C に収束する。

OMMA, OIBMA のベンゼン溶液中 25°C における極限粘度 $[\eta]$ と数平均分子量 $\bar{M}_n$ はつぎの関係式を満足する。

$$[\eta]_{\text{MMA}} = 0.81 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.51} \quad (200 \leq \bar{M}_n \leq 3000) \quad (2)$$

$$[\eta]_{\text{IBMA}} = 0.74 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.84} \quad (300 \leq \bar{M}_n \leq 1800) \quad (3)$$

1 緒 言

一般に CH_3ONa によるメタクリル酸メチル (MMA) のアニオン重合性は乏しく、普通は重合しない。Völker らは CH_3ONa を触媒として、かなり高い温度 $180\sim 250^\circ\text{C}$ で MMA の重合を試み、鎖状の 1~4 量体および環状 3 量体が得られると報告している¹⁾。

メタノール中のメタクリル酸エステルの重合は、まずメトキシドアニオンが単量体に付加して重合が開始され、続いて、活性アニオン末端がメタノールに速やかに連鎖移動すると考えられるので、長い連鎖生成はないと推定される。著者らは $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{ONa}$ 系での MMA およびメタクリル酸イソブチル (IBMA) の低重合反応を検討した。

2 実 験

2.1 原料の精製

2.1.1 メタクリル酸メチル 市販品を 5% 水酸化ナトリウム

水溶液で 2 回洗って禁止剤を除き、中和水洗後塩化カルシウムで脱水し、使用直前に減圧蒸留を行なって $48^\circ\text{C}/100\text{ mmHg}$ の中間留分を使用した。

2.1.2 メタクリル酸イソブチル 市販品を減圧蒸留を行なって禁止剤を除き、 $56^\circ\text{C}/20\text{ mmHg}$ の中間留分を使用した。

2.1.3 メタノール 市販品を金属マグネシウムで脱水し、窒素気流中で蒸留を行なって 64.5°C の中間留分を使用した。

2.1.4 ベンゼンおよびその他の溶剤類 市販品を $25\text{ mm}\phi \times 1000\text{ mm}$ のヘリックス充填塔を用いて蒸留精製した。

2.1.5 ナトリウムメトキシド-メタノール溶液 金属ナトリウムをメタノール中で反応させた。 CH_3ONa 濃度は単量体濃度に対して 2.5 vol% で使用した。

2.2 重合反応

硬質ガラス製の重合管に、一定体積になるように計算された $\text{CH}_3\text{ONa}-\text{CH}_3\text{OH}$ 溶液と MMA を所定のモル比で取り、常法どおり脱ガス、真空封管し、 $100 \pm 0.01^\circ\text{C}$ で所定時間振盪重合させた。反応終了後、 10°C 以下にして反応を停止させ、反応混合物をベンゼンに溶解して水洗により未反応物を除去、無水硫酸ナトリウムで脱水、乾燥剤を別して除き、ベンゼン溶液を留去して試料を得た。この系の IBMA の重合および精製は MMA の場合と同様の方法で行ない試料を得た。

2.3 分 析

分子量測定は試料のベンゼン溶液を蒸気圧 (VPO) 法および溶

*1 本報を「オリゴマーに関する研究 (第 18 報)」とする。前報, 工化, 71, 283 (1968)。

*2 Takeshi SHIMOMURA, Kazuhiko ONO, Eishun TSUCHIDA, Isao SHINOHARA 早稲田大学理工学部: 東京都新宿区西大久保。

1) T. Völker, A. Neumann, U. Baumann, *Makromol. Chem.*, 63, 182 (1963)。