効果は図4に示した。図は、モノマー消費がANよりもCPT-SO₂錯体の濃度により高次で依存していることを暗示しており、錯体の濃度がCPTとSO₂の両方に依存して2次であること、したがって錯体機構でなければ説明できない事を語っている。クロロホルムでの希釈がAN含量を減少させる理由は明らかでないが、希釈が錯体の反応性を増加せしめていることになる。事実、CPT-SO₂二元系ではクロロホルム中で著しい重合の加速が認められた。

このように、オレフィン-SO₂系の共重合は中間体としての電荷移動錯体を終ることが示されたが、錯体を新しい活性化されたモノマーと見なすことによってANとのランダムポリマーが得られる。オレフィンポリスルホン熱的に不安定であるが、このよ

表4 CPT-SO₂-AN三元共重合(UV照射)

実験 番号	CPT (g)	SO ₂ (g)	AN (g)	溶 (ml)	媒	温 (°C)	AIBN (mg)	時 (hrs)	収 (%)	ポリマー組成 AN重 (%)	融 (°C)	η_{sp}/c^b
402	0.45	0.67	0.40	DMF	1.4	21	31	11	86.3	28.4	186~191	0.09
403	0.47	0.47	0.41	トルエン	1.4	"	31	11	88.9	17.0	210~230	0.23
404	0.56	3.00	0.34	—	—	"	33	11	61.4	6.2	198~210	0.22
405	0.44	0.51	0.40	DMF	1.4	0	5	26.5	56.0	27.7	183~200	0.19
406	0.44	2.59	0.41	—	—	"	5	26.5	65.2	8.9	199~215	0.30
408	0.45	3.16	0.43	—	—	"	—	34.5	66.3	10.4	210~217	0.29
411	0.45	0.54	0.41	—	—	"	—	6	33.8	10.6	193~209	0.29
412	2.66	3.13	2.50	—	—	"	1	7	56.5	14.8	217~227	0.47
413	2.65	3.02	2.45	—	—	"	1	7	44.5	8.6	200~216	0.51

a) microscopic melting temperature

b) 0.1% LiClを含むDMF中30°C、濃度0.2g/100mlで測定

うな三元共重合がその安定性を改良する可能性がある。表4には高収率で得られた試料が示してある。これらの試料の熱分解は図5に示した。熱安定性はAN含量とともに増加することが認められた。

各種アルカリ金属によるトリメチルアミン中におけるアニオン重合*

(昭和45年3月11日受理)

波田 靖夫・山口 格*

トリメチルアミン中において触媒にアルカリ金属を用いてスチレンおよびメタクリル酸メチルの重合を行なった。重合速度は触媒量、モノマー濃度の一次に比例する。また重合速度はスチレンでは $\text{Na} \approx \text{K} > \text{Li}$ 、メタクリル酸メチルでは $\text{Na} > \text{K} > \text{Li}$ の順で減少する。スチレンの場合、その全活性化エネルギーはLi, Na, Kでそれぞれ8.6, 4.6, 3.3 kcal/molであった。

1 緒 言

著者らはこれまでトリメチルアミン中におけるアニオン重合について若干の検討を行ってきた。そして同溶媒中でナトリウムを触媒としたスチレンあるいはメタクリル酸メチルの重合では全重合速度はモノマー濃度および触媒濃度の一次に比例すること、また見掛けの活性化エネルギーはそれぞれ5.3, 3.0 kcal/molであることを明らかにしてきた^{1,2)}。

本報ではそれに引続き、トリメチルアミン中でアルカリ金属種を変えた場合について検討し、この系における反応についての知見を得ようと試みた。

2 実 験

2.1 試 剤

a) スチレン、メタクリル酸メチル、トリメチルアミン 既報^{1,2)}と同様常法により精製した。

b) リチウム、ナトリウム、カリウム分散体 媒体に固形パラフィンをういた市販の分散体を使用した。金属含量はそれぞれ、

30 wt%, 40 wt% および 25 wt% であり、粒子径は約20 μ 程度のものである。なお、分散体の媒体などは重合反応にほとんど影響を与えないことを別に確かめた。すなわち、金属分散体を溶媒であるトリメチルアミンで4~5回洗い、パラフィンなどを除去し反応を行なったが、反応速度には変化がなく、媒体などとはなら重合反応に影響を与えていないと考えられた。

c) リチウム、ナトリウム、カリウム金属 市販品をそのまま使用した。

2.2 操 作

金属分散体を用いた場合は既報¹⁾と同様にマグネチックスターラーでかきまぜできるガラス製耐圧反応管で行なった。フィルム状金属を用いる時は、洗浄乾燥した容量約20 mlの反応管に所定量の金属を秤り取り、脱気した後少量の液安あるいはモノメチルアミンを加えて溶解させる。次いで徐々に溶媒を留去した後、残留アンモニアまたはモノメチルアミンは真空ポンプでできるだけ除去した。その場合、フィルム面積は溶媒量およびその除去の仕方により調整することができた。次いで溶媒のトリメチルアミンを加え所定温度の浴中に保持した後、浴温と同温度のモノマーを添加した。所定時間反応させた後、多量のメタノールで金属および活性末端を殺しポリマーを得た。

3 結 果

3.1 フィルム状リチウムによるスチレンの重合

スチレンの重合では触媒に金属ナトリウムを用いた場合、全重

*1 前報, 山口 格, 波田靖夫, 高分子化学, 24, 209, 203 (1967)。

*2 Yasuo HATA, Tadashi YAMAGUCHI 東北大学工学部応用化学科: 仙台市荒巻字青葉。

1) 山口 格, 波田靖夫, 高分子化学, 24, 209 (1967)。

2) 山口 格, 波田靖夫, 高分子化学, 24, 203 (1967)。

図 1 触媒量と重合率の関係

重合温度: -25°C , 重合時間: 5 min, 触媒: モノメチル
アミン溶液から生成させたフィルム状金属リチウム
[M]: 2.50 mol/l

合速度は $R_p = \text{const}[C][M]$ なる関係式で表わせる⁷⁾。触媒にリチウムやカリウムを用いた場合にも同様な関係が認められた。カリウムの場合、ナトリウムの場合と同様な分散体を用い、同じような操作で重合ができたが、リチウム分散体の場合には重合性が低い。そのためリチウムを一度モノメチルアミンあるいは液安に溶解した後、溶媒を除去してできるフィルム状金属で重合を行った。

重合温度 -25°C , モノマー濃度 2.50 mol/l と一定にして, 5 分間重合させた。この時の触媒量と重合率の関係が図 1 である。これより重合速度は見掛け上触媒量の一次に比例する次式で与えられた。

$$R_p = \text{const } C_0 \quad (C_0: \text{仕込み触媒量})$$

重合温度 -25°C , 触媒量 7.0 g/l と一定にして, 5 分間重合させた。このときのモノマー濃度と重合率の関係が図 2 である。これより重合速度は見掛け上モノマー濃度の一次に比例する次式で与えられた。

$$R_p = \text{const}[M]$$

したがって, 全重合速度は次式で与えられる。

$$R_p = \text{const } C_0[M]$$

図 2 モノマー濃度と重合率の関係

重合温度: -25°C , 重合時間: 5 min, 触媒: モノメチル
アミン溶液から生成させたフィルム状金属リチウム
 $C_0 = 7.0 \text{ g/l}$

3.2 スチレンの重合における全活性化エネルギー

触媒にフィルム状リチウムを用い, 触媒量 8.4 g/l, モノマー濃度 2.50 mol/l と一定にし, 重合温度を変えて 5 分間重合させた。その場合の重合率と重合温度の逆数をプロットしたのが図 3 である。これよりフィルム状リチウムの場合, 全活性化エネルギーは 8.6 kcal/mol と求めた。

触媒にフィルム状ナトリウムを用い, 触媒量 23.0 g/l, モノマー濃度 2.0 mol/l と一定にして, 重合温度を変化させて 5 分間重合させた。そのときの重合率と重合温度の逆数をプロットしたのが図 4 である。これよりフィルム状ナトリウムの場合, 全活性化エネルギーは 4.6 kcal/mol と求めた。これは既報⁷⁾で求めたナトリウム分散体使用の場合の 5.3 kcal/mol より若干小さい値となっている。

また触媒にフィルム状カリウムを用い, 触媒量 24.0 g/l, モノマー濃度 2.0 mol/l と一定にし, 重合温度を変えて重合した。その場合, 重合時間 5 分での重合率と温度の逆数をプロットしたの

図 3 重合温度と重合率の関係

重合時間: 5 min, 触媒: モノメチルアミン溶液から
生成させたフィルム状金属リチウム
 $C_0: 8.4 \text{ g/l}$, [M]: 2.50 mol/l

図 4 重合温度と重合率の関係

重合時間: 5 min, 触媒: 液安溶液より生成させた
フィルム状金属ナトリウム
 $C_0: 23.0 \text{ g/l}$, [M]: 2.0 mol/l

図5 重合温度と重合率の関係

重合時間：5 min, 触媒：液安溶液から生成させたフィルム状金属カリウム
 C_0 : 24 g/l, $[M]$: 2.0 mol/l

が図5である。これよりフィルム状カリウムの場合、全活性化エネルギーは 3.3 kcal/mol と求まった。

3.3 スチレンの重合速度におよぼす金属種の影響

フィルム状金属触媒を用い、重合温度 -25°C 、触媒量 9×10^{-2} mol/l (Li 0.6 g/l; Na 2.1 g/l; K 3.1 g/l) およびモノマー濃度 2.48 mol/l と一定にして、5分間重合した際の重合率を比較した。その結果が表1である。これを見るとリチウムとナトリウムの場合で重合速度に大きな差のあることがわかる。

図6には触媒量 3.44×10^{-2} mol/l, モノマー濃度 1.65 mol/l と一定にした場合のナトリウム (0.8 g/l) とカリウム (1.3 g/l, 2.7

表1 金属種による重合率の比較

触 媒	$[Co]$ (g/l)	$[M]$ (mol/l)	重合率 (%)
Li	0.6	2.48	5.48
Na	2.1	2.48	86.7
K	3.1	3.00	79.6
K	1.3	1.65	40.0*

重合温度： -25°C

重合時間：5 min

触 媒：液安溶液から生成させたフィルム状金属

* 触 媒：カリウム分散体 (図6参照)

図6 重合速度におよぼす触媒金属種の影響

重合温度： -25°C , $[M]$: 1.65 mol/l
 C_0 : (1,3) 0.8 g/l (Na), (2,5) 1.3 g/l (K), (4) 2.7 g/l (K)
 1: ナトリウム分散体-スチレン, 2: カリウム分散体-スチレン, 3: ナトリウム分散体-MMA, 4, 5: カリウム分散体-MMA

g/l) の重合時間-重合率曲線を比較してある。これからみるとスチレンの重合に対しては、ナトリウムとカリウムではほとんど同じ重合速度を与えることがわかる。

結局、トリメチルアミン中スチレンの重合では、重合速度は $K \approx Na > Li$ の順に減少することが明らかとなった。

3.4 メタクリル酸メチルの重合におよぼす金属種の影響

触媒にナトリウムとカリウムを選び、重合温度 -20°C 、触媒量 3.44×10^{-2} mol/l およびモノマー濃度 1.65 mol/l と一定にした場合の重合時間-重合率曲線を図7に示した。これよりナトリウムとカリウムの間には明らかに差が認められる。この重合速度の差が金属表面上の活性点の数によるものか、あるいは他の要因によるものかを知るため、重合率と重合度の関係を求めたのが図8である。ここでは横軸に転化率を、縦軸に分子量をとっているが、触媒量が等しい場合にはナトリウムとカリウムの直線はほぼ重なり、重合度に差異のないことを示している。またカリウムの場合は触媒量が二倍になると分子量は約二分の一となっている。このことは明らかにアニオン重合における活性末端部に差異があることを示していると考えてよい。すなわち、この系での活性末端は遊離イオンの形をとっているのではなく、対カチオンを比較的近くに引き寄せた形のイオン対を形成していると考えられる。

リチウムを用いた場合には重合率は著しく低く、結局メタクリ

図7 トリメチルアミン中におけるナトリウムおよびカリウム分散体によるメタクリレートの時重合率曲線

重合温度： -20°C , $[M]$: 1.65 mol/l

C_0 : 1: ナトリウム分散体 0.8 g/l, 2: カリウム分散体 2.7 g/l

3: カリウム分散体 1.3 g/l

図8 重合率と分子量の関係

重合温度： -20°C , $[M]$: 1.65 mol/l

C_0 : 1: ナトリウム分散体 0.8 g/l, 2: カリウム分散体 2.7 g/l

3: カリウム分散体 1.3 g/l

ル酸メチルの重合では、重合速度は $\text{Na} > \text{K} > \text{Li}$ の順に減少することが明らかとなった。

3.5 スチレンとメタクリル酸メチルの重合速度

図6にはスチレン、メタクリル酸メチルの単独重合について触媒量 $3.44 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、モノマー濃度 1.65 mol/l と一定にして重合時間-重合率曲線をプロットしてある。これより触媒金属種が同じ場合は重合速度はスチレンの方がむしろメタクリル酸メチルよりかなり早いことがわかる。

4 考 察

以上トリメチルアミン中アルカリ金属による重合においては、全重合速度は触媒種の違いによらず見掛け上 $R_p = \text{const } C_0[M]$ なる関係で表わせることを示した。

また3・2で求めた各金属についての全活性化エネルギーをまとめたのが表2であるが、これを見ると $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ の順に小さくなっており、イオン化ポテンシャルの大きさと平行な関係のあることがわかる。

表2 スチレンの重合

触 媒	$E_{\text{overall}}(\text{kcal/mol})$	$I_p(\text{eV})$
Li	8.6	5.4
Na	4.6	5.0
K	3.3	4.3

ナトリウムを触媒としたとき、分散体とフィルム状金属の間で若干の差が認められたが、これは触媒調製の相異による触媒表面の活性の差、あるいは触媒の表面積、言いかえれば、反応し得る状態にある金属原子の量と関係があると考えられる。すなわち、生成したポリマーが触媒金属表面上、あるいはその近傍に存在することにより、重合の生長反応に対し、モノマーの拡散が大ききいてくるためではないかと考えられる。ポリマーの集合した間をモノマーが拡散していく場合、温度の影響は金属表面での反応より小さきいてくることが考えられるからである。

同じ金属を用いてもスチレンとメタクリル酸メチルで重合速度に違いがあったが、その一つの理由としてポリマー末端部において、モノマーの活性末端への拡散も考える必要があるように思われる。すなわち、溶媒であるトリメチルアミンはポリマーに対する溶解力は大きくない。そしてポリスチレンとポリメタクリル酸

メチルを比較すると、トリメチルアミンの極性が小さいため、極性の大きいポリメタクリル酸メチルに対してはポリスチレンのそれよりはるかに溶解性は悪くなる。そのため重合過程において、メタクリル酸メチルの場合の方が生成ポリマーはより低分子量でも固体状で析出してくることになり、場合によっては触媒金属を包んでしまうような形になるのであろう。このように考えるとスチレンとメタクリル酸メチルの場合での重合速度の差の一部は説明できよう。

Kwei ら³⁾はトルエン-キシレン中においてナトリウム分散体を用いスチレンの重合を行ない、重合速度を $R_p = \text{const } C_0 t^{1/2}$ と得て、金属表面上の活性点へのモノマーの拡散の重要性を示している。

著者らの前述した速度式と異なる主な理由としては使用した溶媒の違いが考えられよう。

塊状あるいは通常の炭化水素溶媒中における金属ナトリウムによるスチレン等の重合では、その重合速度はKwei らの報告その他にも見られるようになり遅い。これは金属表面からモノマーへの電荷の移動が必ずしも速やかに起こらぬことと、移動後もポリマーアニオンあるいは対金属カチオンへの溶媒和力が弱いいため、金属表面より溶媒中へ活性点が移動しにくいためであろう。そのためこの系においては重合はポリマー末端の活性点が金属表面上に近接したままの状態、進みその結果としてモノマーの拡散が必然的に律速となってくるものと考えられる。

しかしトリメチルアミンは極性は小さいが塩基性は大きく、その対カチオンへの溶媒和力は特に大きいため、反応初期において金属表面上で生成するポリマーアニオンおよび金属カチオンが溶媒側へ遊離しやすく、遊離後は均一触媒系と類似の型式で反応が進行すると思われる。これは有機化合物のメタル化の場合、エーテル等の塩基性溶媒の方がはるかに反応が速やかに進行する例もある。

Kwei らの場合重合速度はかなり遅いが、トリメチルアミンの系では反応は非常に速やかである。この反応の場の相異が重合速度が $t^{1/2}$ に比例するか、あるいはモノマー濃度の1次となるかの違いになったものとする。

3) K. P. S. Kwei, T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., B*, 2, 557 (1964).