オクタメチルシクロテトラシロキサン存在下でのビニルモノマーの重合

(昭和 45 年 9 月 4 日 受理)

箕浦 有二・田 伏 裕^{*1}

スチレン (St) およびメタクリル酸メチル (MMA) をオクタメチルシクロテトラシロキサン (D_4) の存在下で、ベンゾイルペルオキシドを開始剤として 50°C で重合した。いずれのモノマーの場合も、重合速度は D_4 を添加しない場合と同じであったが、重合度は D_4 の濃度の増加とともに減少した。 50°C での St および MMA の重合における D_4 の連鎖移動定数は 0.40×10^{-8} および 0.25×10^{-8} であった。また D_4 の Q_{tr} および e_{tr} は 1.47×10^{-4} および $+0.24$ であった。この方法で得られたポリスチレンは末端に D_4 残基が結合していると考えられるので、 D_4 とカチオンおよびアニオン共重合を行なった。その結果 D_4 -St グラフトポリマーが生成することが明らかにされた。

1 緒 言

有機ケイ素化合物は、ビニルモノマーのラジカル重合において連鎖移動剤として働くことが知られている。例えば Curtice, Gilman¹⁾らは、スチレン (以下 St と略す) の重合 (70°C) において、トリエチルシラン (Et_3SiH)、また著者ら²⁾は、メチルトリクロルシラン (CH_3SiCl_3)、クロルシラン (SiCl_4) が連鎖移動剤として働くことを報告した。さらに、Huff, Perry³⁾あるいは著者ら²⁾は、St に対するテトラメチルシランの連鎖移動反応は Si-CH_3 のメチル基の水素の引き抜きによって起こると報告している。

従って、含ケイ素モノマーであるオクタメチルシクロテトラシロキサン (以下 D_4 と略す) も同様に、ビニルモノマーのラジカル重合において連鎖移動剤として働くと考えられるので、 D_4 の存在下で St, MMA などと重合し、 D_4 に対する連鎖移動定数を求めた。また、この重合で得られる PSt, PMMA は末端に D_4 を基を有しているため、 D_4 との共重合を行なうことにより、

ポリシロキサンに St, MMA のグラフトしたポリマーが得られると考えられる。

すなわち、 D_4 存在下、ベンゼン中で過酸化ベンゾイル (BPO) を開始剤として、St およびメタクリル酸メチル (以下 MMA と略す) を重合し、Mayo の式より D_4 の連鎖移動定数 (C_{tr}) を求め、両者の C_{tr} より D_4 の Q_{tr} , e_{tr} を計算した。St に D_4 を連鎖移動させたポリマーと D_4 を混合し、 D_4 の開環触媒であるアニオン⁴⁻⁶⁾、カチオン触媒⁷⁻⁹⁾を用いて共重合体の合成を試みた。

アニオン触媒としては K-ナフタリン錯体を、カチオン触媒としては五塩化アンチモン (SbCl_5) を用いた。得られたポリマーを分別し、Poly D_4 を幹としたグラフトポリマーの存在することを明らかにした。

2 実 験

2.1 試 薬

D_4 は、信越化学提供のものを水素化カルシウム存在下で減圧蒸留した (bp $70^\circ\text{C}/20 \text{ mmHg}$)。St, MMA, ベンゼン、およびテトラヒドロフラン (THF) は常法通りに精製し、使用直前に水素化カルシウム存在下で蒸留した (St : $54^\circ\text{C}/30 \text{ mmHg}$, MMA : $46^\circ\text{C}/100 \text{ mmHg}$, ベンゼン 80°C , THF 66°C)。

K-ナフタリン錯体は THF 中で常法通りに作成し、 SbCl_5 は使用直前に減圧蒸留した (bp $102.5^\circ\text{C}/68 \text{ mmHg}$)。

2.2 重 合

所定量の St あるいは MMA および BPO, ベンゼン, D_4 を重合管中にとり、脱ガス、窒素置換を繰り返した後、減圧下で熔封し、 50°C の水溶液中で所定時間重合した。重合後、開封し、内容を大量のメタノール中に投入し、沈殿物をろ過

*1 Yuji MINOURA, Akira TABUSE 大阪市立大学原子力基礎研究所：大阪市住吉区杉本町。

1) H. Gilman, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4754 (1957).

2) 箕浦, 榎本, 工化, **70**, 1021 (1967).

3) T. Huff, E. Perry, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, 1553 (1963).

4) W. T. Grubb, R. Osthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1045 (1955).

5) M. Morton, E. E. Bostick, *J. Polymer Sci.*, **A-2**, 513 (1964).

6) M. Morton, E. E. Bostick, *J. Polymer Sci.*, **A-2**, 523 (1964).

7) D. W. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2294 (1964).

8) K. A. Andvianov, S. E. Yakushikina, *Vysokomol. Soedin.*, **2**, 1508 (1960).

9) T. C. Kendrick, *J. Chem. Soc.*, 1965, 2027.

し、減圧乾燥してポリマーを得た。

2.3 D₄ のグラフト重合

D₄ の存在下で重合し得たポリマーを所定量重合管中にとり、D₄ および溶媒を加え、脱ガス、窒素置換をくり返した後、窒素雰囲気下で注射器により触媒溶液を加えて減圧下で熔封した。

ここでアニオン重合の場合は溶媒として THF を用い、0°C で、また、カチオン重合の場合はベンゼン中 30°C で行なった。

ポリマーの分離は単独重合と同様に行なった。

2.4 粘度測定

ウペローデ粘度計を用い、ベンゼン中 30°C で行なった。また重合度は次の粘度式より計算した。

$$\text{ポリスチレン}^{10)} \quad \bar{P} = 1770[\eta]^{1.40}$$

$$\text{ポリメタクリル酸メチル}^{11)} \quad \bar{P} = 2200[\eta]^{1.13}$$

3 結果と考察

3.1 D₄ の連鎖移動定数

著者ら²⁾は、テトラメチルシラン(Si(CH₃)₄)の存在下での St のラジカル重合においては、生成ラジカルがメチル基上の水素を引き抜き、テトラメチルシランが連鎖移動剤として働くと考えている。D₄ も同様の反応により連鎖移動剤として働くと考えられる。

そこで St, MMA のラジカル重合における D₄ の C_{tr} を求めた。

まず最初に、D₄ が BPO により、開環反応(重合)しないことを確かめた。すなわち、ベンゼン中 50°C, [D₄]=1.01 mol/l, [BPO]=1.5×10⁻² mol/l の条件下で、20 あるいは 40 時間反応を行ない、その反応溶液のガスクロマトグラムについて検討を行なった。その結果、各時間のガスクロマトグラムは反応前のものとまったく同一で、何ら差異はみられなかった。またポリシロキサン生成もみられなかったことから、D₄ は BPO によって開環反応しないことがわかった。

ついで、D₄ の St, MMA のラジカル重合における C_{tr} を求めるため、仕込モノマー量を一定にし、D₄ 量を変化させ、開始剤として BPO を用い、ベンゼン中 50°C で一定時間重合を行なっ

表 1 D₄ 存在下での St の重合*

St (mol/l)	D ₄ (mol/l)	D ₄ /St (mol比)	変化率 (%)	[η]*2	$\bar{P}$	$1/\bar{P} \times 10^3$	C _{tr}
3.0	1.3	0.433	7.5	0.626	919	1.10	4.0 × 10 ⁻⁴
"	1.0	0.333	7.7	0.637	942	1.05	
"	0.5	0.166	7.9	0.681	1033	0.975	
"	0	0	7.5	0.698	1070	0.932	

*1 開始剤濃度: [BPO]=1.0×10⁻¹ mol/l, ベンゼン中: 50°C, 重合時間: 6 時間

*2 ベンゼン中: 30°C

表 2 D₄ の存在下での MMA の重合*1

MMA (mol/l)	D ₄ (mol/l)	D ₄ /St (mol比)	変化率 (%)	[η]*2	$\bar{P}$	$1/\bar{P} \times 10^3$	C _{tr}
3.3	1.00	0.303	9.3	1.570	3960	0.253	2.5 × 10 ⁻⁴
"	0.52	0.156	8.7	1.684	4420	0.226	
"	0.19	0.058	8.8	1.875	4920	0.203	
"	0	0	9.2	1.960	5390	0.186	

*1 開始剤濃度: [BPO]=1.0×10⁻¹ mol/l, ベンゼン中: 50°C, 重合時間: 90 min

*2 ベンゼン中: 30°C

10) F. Mayo, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3740 (1948).

11) A. Tobolsky, B. Baysal, *J. Polymer Sci.*, **9**, 171 (1952).

図 1 $1/P_n$ と $[D_4]/[\text{モノマー}]$ の関係

た。D₄-St 系の結果を表 1 に、D₄-MMA 系の結果を表 2 に示した。

表 1, 2 から、ポリマー収率は仕込 D₄ 濃度に関係なく一定で D₄ はモノマーの重合速度に影響しないが、ポリマーの重合度は D₄ の濃度の増加に伴ない減少していることがわかる。従って D₄ は St, MMA のラジカル重合において連鎖移動剤として働いていると考えられる。

D₄ の C_{tr} を Mayo の式¹²⁾を用いて図 1 より求めた。

$$1/\bar{P}_n = 1/\bar{P}_{n0} + C_{tr} \frac{[D_4]}{[M]}$$

ここで、 $\bar{P}_{n0}$, $\bar{P}_n$ はそれぞれ $[D_4]=0$ の時、およびある $[D_4]/[M]$ で得たポリマーの数平均重合度を示し、 $[D_4]$, $[M]$ はそれぞれ D₄ およびモノマーに仕込濃度を示す。

図 1 から St の場合の D₄ の C_{tr} を計算すると、C_{tr}=4.0×10⁻⁴, MMA の場合は C_{tr}=2.5×10⁻⁴ であった。

3.2 D₄ の Q, e 値の決定

D₄ の Q, e¹³⁾を Mesrobian¹⁴⁾の次式により求めた。

$$C_{tr} = k_{tr}/k_{11} = Q_{tr}/Q_1 \exp[-e_1(e_{tr}-e_1)]$$

その結果を次に示す。

$$Q_{tr} = 1.74 \times 10^{-4}$$

$$e_{tr} = +0.24$$

ここで用いた St, MMA の Q, e の値は次のとおりである。

$$Q: \text{St}=1.0, \text{MMA}=0.74$$

$$e: \text{St}=-0.8, \text{MMA}=+0.4$$

ここに示したように、D₄ の Q_{tr} は非常に小さく、生成した Si-CH₂ ラジカルはすぐにモノマーと反応し、再開始するためモノマーの重合速度に影響しなかったものと考えられる。

表 3 に D₄ と著者が求めたクロルシランの C_{tr}, Q, e の値と併記した。Q の値および e 値がテトラメチルシランの値に近いこと

表 3 各種有機ケイ素化合物の連鎖移動定数と Q, e

Si Compd.	C _{tr} (St)	C _{tr} (MMA)	Q	e
(CH ₃) ₄ Si	0.31 × 10 ⁻³	0.13 × 10 ⁻³	1.03 × 10 ⁻⁴	+0.58
(CH ₃) ₃ SiCl	1.25 × "	0.22 × "	2.33 × "	+1.30
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	1.78 × "	0.25 × "	2.83 × "	+1.50
(CH ₃)SiCl ₃	1.92 × "	0.27 × "	3.10 × "	+1.48
SiCl ₄	2.00 × "	0.36 × "	3.35 × "	+1.43
D ₄	0.40 × "	0.25 × "	1.74 × "	+0.24

12) R. Greig, F. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2373(1948).

13) J. Alfrey, C. Price, *J. Polymer Sci.*, **2**, 101 (1947).

14) N. Fuhrmann, R. Mesrobian, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3281 (1954).

は D_4 でも同じようにメチル基の水素が引抜かれるためである。またテトラメチルシランに比べ Q が少し大きく、 e が少し小さいのは $-Si-O-$ 結合のあるため、 $\cdot CH_2-Si-O$ の $d\pi-p\pi$ 共鳴を考へることによりよく説明される。

3.3 共重合体の合成

いままで共重合体の合成方法は種々知られている。例えば Cross Propagation 可能な二つのモノマーからランダム共重合体の合成、あるいはリビングポリマーを用いたブロック共重合体の合成などがある。しかしラジカル重合可能なモノマーにラジカル重合しないモノマーを連鎖移動によってポリマー末端に導入し、その後イオン重合によって共重合体を合成する方法はあまり知られていない。

ここでは、ラジカル重合しないモノマーとして D_4 を、ラジカル重合可能なモノマーとして St を選び、 K -ナフタリン、 $SbCl_5$ を触媒として共重合体（グラフト共重合体）の合成を試みた。

先に述べた連鎖移動法により、 D_4 unit を導入したプレポリマー（ポリスチレン）を表4によって合成した。

またプレポリマー中の D_4 の確認は、赤外吸収スペクトル（図2）および CH 分析（表4）によったが、 IR スペクトルには弱いながら 1258 cm^{-1} 、 801 cm^{-1} に $Si-C$ の吸収がみられ、 CH 分析からもプレポリマー中に D_4 の存在が確認できた。連鎖移動の機構よりプレポリマー中の D_4 はポリマーの末端に結合しているものと考えられる。しかし、連鎖移動定数の小さいことより、かなりの量の D_4 末端をもたないスチレンホモポリマーの共存が考えられる。

このプレポリマーと D_4 を混合し、アニオン共重合の場合は THF 中、 $0^\circ C$ で触媒として K -ナフタリンを用い、カチオン共重合の場合は、ベンゼン中 $30^\circ C$ で触媒として $SbCl_5$ を用いた。

表4 プレポリマーの合成

St (mol/l)	D_4 (mol/l)	収 率 (%)	H (%)	C (%)	St/ D_4
6.83	4.23	56.7	7.37	88.79	47.01
[BPO] = 8.78×10^{-2} mol/l, ベンゼン中: $50^\circ C$, 48 時間					

表5 共重合体の合成

Run No.	触 媒	プレポ リマー (g)	D_4 (g)	D_4 (mol/l)	重 合 時 間 (hr)	収 量 (g)	増加量 ³ (g)
1	K -ナフタリン ¹	1.01	3.82	1.29	24	1.70	0.69
2	$SbCl_5$ ²	1.08	"	"	48	1.91	0.83

¹ $[K\text{-ナフタリン}] = 1.28 \times 10^{-2}$ mol/l, THF 中 $0^\circ C$

² $[SbCl_5] = 1.26 \times 10^{-2}$ mol/l, ベンゼン中 $30^\circ C$

³ 増加量 = 収量 - プレポリマー

図2 プレポリマーの IR 吸収スペクトル

[St] = 6.83, [D_4] = 4.26 mol/l, [BPO] = 8.78×10^{-2} mol/l
ベンゼン中 $50^\circ C$, 48 時間

表6 ポリマーの分別

No.	沈 殿 剤* (ml)	沈 殿 量 (%)
1	21	23.2
2	25	25.0
3	28	7.2
4	32	8.3
5	48	8.5
6	85	2.9
7	—	20.2
合 計		95.3

* 沈殿剤: n -ヘキサン (1) + メタノール (3), ポリマー濃度: 1.217 g/60ml (ベンゼン)

図3 各フラクションの IR 吸収スペクトル

(試料番号は表6と同じ)

共重合の結果を表5に示した。

K -ナフタリンを用いた場合、得られたポリマーは白色粉末で、ポリマー収量は仕込プレポリマー量よりも増加していた。この増加量は D_4 が重合したものである。そこで、得られたポリマー中に共重合体が存在するかどうかを確かめるため、分別沈殿を行った。溶媒としてベンゼンを、沈殿剤として n -ヘキサンとメタノールの1対3の混合液を用いた。

その結果を表6に示した。

分別の結果、フラクション No. 1, 2 についての IR スペクトル（図3）にはポリシロキサン基に基づく吸収はごくわずかであった。しかし、No. 3, 4, 5, 6 の IR スペクトルには、 D_4 の吸収は強く現われ次第に増加していった。No. 7 は油状で St に基づく吸収はごくわずかであった。従って No. 1, 2 はほとんどがポリスチレンであり、No. 7 はほとんどがポリシロキサンであると考えられ、No. 3, 4, 5, 6 は共重合体であると考えられる。以上の結果 D_4 と末端に D_4 を有するポリスチレンが共重合し、ポリスチレンを枝とするポリシロキサンのグラフト共重合体が生成することがわかった。

また、表7に n -ヘキサンを用いたコポリマーの抽出分離の結果を示した。 n -ヘキサンはポリシロキサンに対しては良溶媒、ポリスチレンに対しては非溶媒である。抽出の結果、 n -ヘキサン可溶部の IR スペクトルにポリシロキサンとポリスチレンに基づく吸収をもつポリマーが得られ、 D_4 ポリマーに St がグラフトしていることが明らかにされた。

次に触媒として $SbCl_5$ を用いると、得られたポリマーは粘性液状ポリマーと粉末ポリマーの混合物であった。この混合ポリマーを n -ヘキサンを用いて抽出分別を行ない、その結果を表8に示した。前実験と同じくカチオン重合によっても n -ヘキサン可溶部に St の吸収がみられ、 D_4 に St がグラフトしていることが確

表 7 共重合体の分離

ポリマー溶液 (0.583 g/10ml ベンゼン) (表 5 Run No.1)	
50 ml: <i>n</i> -ヘキサン (ポリシロキサンに対し良溶媒) (ポリスチレンに対し非溶媒)	
不 溶 部 0.391 g 66.6%	可 溶 部 0.185 g 39.1%
IR 吸 収 { St Si-C (微弱)	IR 吸 収 { St Si-C (強)

表 8 コポリマーの分離

ポリマー溶液 (0.527 g/10ml ベンゼン) (表 5 Run No.2)	
50 ml: <i>n</i> -ヘキサン (ポリシロキサンに対し良溶媒) (ポリスチレンに対し非溶媒)	
不 溶 部 0.284 g 5.36%	可 溶 部 0.234 g 44.3%
IR 吸 収 { St Si-C (微弱)	IR 吸 収 { St Si-C (強)

かめられた。

いずれの場合も *n*-ヘキサン可溶部にはグラフトポリマー以外に D_4 ポリマーが混在しているが、両者の分離はすることができなかった。

3.4 仕込 D_4 濃度と生成共重合体量の関係

以上の研究で St と D_4 のグラフト共重合体が生成することがわかったので、仕込 D_4 濃度を変化して共重合を行なった。

プレポリマーの合成は前記同様に行なったが、用いたプレポリマーの $[\eta]$ はアニオン共重合、カチオン共重合に対してそれぞれ 0.246, 0.233 である。また、いずれの場合も仕込プレポリマー量は 1.0 g, 仕込 D_4 量は 1.912, 2.967, 3.823 g で、アニオン共重合の場合は THF 中 0°C, 24 時間, カチオン共重合の場合はベンゼン中 30°C, 48 時間で行ない結果を表 9 に示し、図 4 には仕込 D_4 量と生成ポリマー中の *n*-ヘキサン不溶部 (P_{St}) (Poly と D_4 グラフトポリマー) と可溶部量の関係を示した。

その結果、いずれの場合も不溶量は仕込 D_4 に関係なくほぼ一定であったが、可溶部は仕込 D_4 量とともに増加した。このことは D_4 の連鎖移動定数が小さいことより明らかなように、プレポリマー中に D_4 を有するポリマーは少く、そのため D_4 の量を増加してもグラフト重合に消費されるプレポリマーの量がわずかなためである。また、そのためプレポリマーの $[\eta]$ もほとんど変化もなかったと考えられる。

4 結 論

D_4 は St, MMA のラジカル重合において連鎖移動剤として働き、St に対しては $C_{tr}=4.0 \times 10^{-4}$, MMA に対しては $C_{tr}=2.5$

表 9a $SbCl_5$ による共重合

プレ ポリマー (g)	D_4 (g)	取 量 (g)	<i>n</i> -ヘキサン*		不 溶 部 ポリマー (%)	不 溶 部 の [η]	全ポリマ ーの性状
			可 溶 (g)	不 溶 (g)			
1.07	1.91	1.83	0.85	0.97	91	0.252	油 状 と 白色粉末
1.08	3.00	2.60	1.67	0.93	87	0.253	"
1.08	3.82	3.18	2.20	0.98	90	0.250	"

プレポリマーの $[\eta]=0.233$, Cat($SbCl_5$)= 5.0×10^{-2} mol/l

ベンゼン中 30°C, 48 時間

* 溶媒: ベンゼン, 沈殿剤: *n*-ヘキサン

表 9b K-ナフタリンによる共重合

プレ ポリマー (g)	D_4 (g)	取 量 (g)	<i>n</i> -ヘキサン*		不 溶 部 ポリマー (%)	不 溶 部 の [η]	全ポリマ ーの性状
			可 溶 (g)	不 溶 (g)			
1.01	1.91	1.15	0.34	0.80	80	0.283	白色粉末
1.02	3.00	2.11	1.25	0.81	80	0.282	"
1.02	3.82	3.34	2.52	0.82	81	0.283	"

プレポリマーの $[\eta]=0.246$, Cat.[K-ナフタリン]= 1.0×10^{-2} mol/l

THF 中 0°C, 24 時間

* 溶媒: ベンゼン, 沈殿剤: *n*-ヘキサン

図 4 D_4 仕込量と *n*-ヘキサン不溶部量との関係

仕込プレポリマー量 1.0 g

K-ナフタリン触媒*1 *n*-ヘキサン可溶部: (○), 不溶部: (●)

$SbCl_5$ 触媒*2 *n*-ヘキサン可溶部: (△), 不溶部: (▲)

*1 [K-ナフタリン]= 1.0×10^{-2} mol/l, THF 中 0°C, 24 時間

*2 [$SbCl_5$]= 5.0×10^{-2} mol/l, ベンゼン中 30°C, 48 時間

$\times 10^{-4}$ であった。また、 D_4 は $Q_{tr}=1.74 \times 10^{-4}$, $e_{tr}=+0.24$ をもち、再開始能は大であることがわかった。

また、ラジカル重合によって St に多量の D_4 を連鎖移動させたポリマーをプレポリマーとして、このプレポリマーと D_4 を混合し、K-ナフタリン、 $SbCl_5$ を触媒として共重合を行なうと、いずれの場合もグラフト共重合体が生成することがわかった。

(1969 年 4 月, 日本化学会第 22 年会発表)