テトラヒドロフランの重合

三 枝 武 夫*・松 本 脩 一*

Polymerization of Tetrahydrofuran.

Takeo SAEGUSA* and Shū-ichi MATSUMOTO*

I. 緒 言

環状エーテルは、つぎの一般式にしたがって開環重合し、ポリエーテルをあたえる。

$n=2$ はエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシド、 $n=3$ はオキサシクロブタンで、工業的には 3,3-ビス(クロルメチル)オキサシクロブタンのポリマーが重要である。 $n=4$ はテトラヒドロフランになる。

これら環状モノマーの重合には、多くの触媒があり、触媒の種類によって、生成ポリマーの性質(重合度や立体規則性)がかわってくる。これら環状エーテル類の重合触媒系は

- (i) カチオン重合触媒
- (ii) アニオン重合触媒
- (iii) 配位アニオン重合触媒

の三つに大別される。アルキレンオキシドの重合に対しては三種の重合触媒系がいずれも有効であるが、オキサシクロブタン($n=3$)およびテトラヒドロフラン($n=4$)の重合はカチオン機構によってのみ進行する。

環状エーテルの開環重合に関してはここ数年来、有機金属化合物を重合触媒とした配位アニオン重合やカチオン重合の研究が活発となり、そのうちには新しい高分子材料として工業生産されるにいったものもある。

本総説においてはテトラヒドロフラン(以下 THF と略記する)の単独重合および共重合について最近の進歩を中心にのべてみたい。またそれに関連して開環重合触

媒作用や開環共重合についての一般的な特徴にもできるだけふれてみたいと思う。

THF の開環重合でポリ(テトラメチレンオキシド)が生ずる。

2-メチルテトラヒドロフランなどの置換 THF は他の環状エーテルとの共重合によって開環重合をおこなすが、単独重合は現在まで知られていない。一般に環状モノマーに置換基がつくと、開環重合性は低下する。

THF の五員環はシクロペンタン環と同様に各原子の結合角の歪なしに構成することのできる最小の環である。したがって、THF の重合の driving force を結合角の歪に帰することはできない。これに対しては *eclipse-trans* 配座間のエネルギー差が考えられる。すなわち環の面は平面にちかく、環の相隣メチレン基について水素原子は互に *eclipse* の関係にある。それがポリマーになると安定な *trans* 配座をしめることになる。しかし、結合角の歪が driving force となっている3員環、4員環の環状エーテルの重合にくらべて、THF の重合にともなう自由エネルギーの変化はずっと小さく、その重合性も小さい。

THF が重合することは 1937 年 H. Meerwein によって初めて見出された。彼は $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ (トリエチルオキシニウム・ボロフルオレート)の C_2H_5^+ カチオンと陰性試薬との反応を、THF 溶媒中で行ったところ、溶剤の THF が開環重合することを見出したものである⁵⁻⁷⁾。その後フリーデルクラフツ触媒あるいはこれに活性ハロゲン化合物やエポキシドを組合わせた系な

* 京都大学工学部合成化学科(京都市左京区吉田本町)

* Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University (Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto)

ど種々の開始剤が主として H. Meerwein らにより見出されている。

最近われわれは有機アルミニウム化合物およびこれを適当量の水で処理した系にエピクロルヒドリン(以下 ECH と略記)や塩化アセチルなどを添加した系で THF が重合し、高分子量のポリマーを高収率で与えることを見出した。

また有機アルミニウム触媒をも含めて一般にルイス触媒による重合の場合に、エポキシドだけでなく、一般に THF よりもカチオン重合しやすいモノマーを少量添加すると重合がいちじるしく促進されることを見出し、このような添加剤の作用に対してプロモーターという概念を導入した。

THF の重合ではこれらの触媒系(触媒+共触媒、触媒+プロモーター組みあわせ系)にモノマーが反応して環状トリアルキルオキシニウムイオン〔2〕を生成し、これが重合の成長活性種となる。

環状トリアルキルオキシニウムイオンは THF のみならず一般に他の環状エーテルのカチオン重合における成長活性種とされている。

THF の重合においては、また、成長反応が平衡反応であることが特徴的である。触媒系を選択すれば、停止反応の起らない条件を見出すことはそれほど困難でなく、その場合平衡リビング重合系としてのとり扱いができる。これにより、最近速度論的研究や熱力学的研究が活発に行われている。

工業的な面では、低重合度のポリ THF で両末端が OH 基になったものはポリウレタン(ウレタン弾性系)製造用原料のポリグリコールとして工業生産されている。たとえば Teracol (du Pont 社) などである。また THF とエチレンオキシドとの共重合体もポリグリコールとして工業的に重要である。一方高重合度のポリ THF は結晶性の樹脂となるが軟化点が高い(約 40°C)ため高分子材料としての用途にまだ開発されたものがない。THF と種々のモノマーとの共重合は若干研究されている。共重合は新しい高分子材料として工業的にも学問的にも興味がある。

以下、THF の重合に関する研究を、重合開始剤とそ

の作用機構、成長反応機構と速度論などを中心としてまとめてみた。

II. 重合開始剤と重合機構

1. 重合開始剤と開始機構 前にも述べたように THF の重合はカチオン重合であり環状トリアルキルオキシニウムイオンを経由して進行する。したがって重合開始剤は THF モノマーと反応して環状トリアルキルオキシニウムイオンをあたえるものということになる。これまで数多くの開始剤が見出されているがそれらは表 1 のように分類できるであろう。

表 1 重合開始剤

分類	例 ^{a)}
A. 単離されたイオンコンプレックス	Et ₃ OBF ₄ , CH ₃ COSbCl ₆ R-C $\begin{array}{l} \text{OS'} \\ \text{BF}_4 \\ \text{OS'} \end{array}$ (C ₆ H ₅) ₃ CSbCl ₆ ClCH=N(CH ₃) ₂ FeCl ₄ , C ₆ H ₅ N ₂ PF ₆ 等
A. プロトン酸を中心とするもの	HClO ₄ , HIO ₃ , HSO ₃ F, HSO ₃ Cl, (HSO ₃) ₂ O, HBF ₄ , HSbCl ₆ , H ₂ SO ₄ -(CH ₃ CO) ₂ O, HClO ₄ -(CH ₃ CO) ₂ O 等
C. フリーデル, クラフツ触媒を中心とするもの	CH ₃ COCl-BF ₃ , CH ₃ OCH ₂ Cl-FeCl ₃ , SOCl ₂ -AlCl ₃ , POCl ₃ -FeCl ₃ , BF ₃ -エチレンオキシド, SiF ₄ -エチレンオキシド, SbCl ₅ -ECH 等
D. 有機アルミニウム化合物を中心とするもの	AlEt ₃ -ECH, AlEt ₂ Cl-ECH, AlEt ₃ -H ₂ O-ECH, AlOEt-ECH 等

a) Et=CH₃CH₂-

i. 単離されたイオンコンプレックス

a. トリアルキルオキシニウム塩⁷⁻⁹⁾ R₃O⁺A⁻の構造をもち一般に Et₃O⁺A⁻(A=BF₄⁻, SbCl₆⁻, AlCl₄⁻, FeCl₄⁻)がよく研究されている。トリアルキルオキシニウム塩はルイス酸のエーテレートとエポキシドまたはハロゲン化アルキルから簡単に合成することができる^{5,6)}。たとえば

トリアルキルオキシニウム塩はアルキルカチオン源としてモノマーに作用し環状トリアルキルオキシニウムイオ

ンを与える。この反応は可逆的であるが過剰の THF の存在下では平衡はほとんど右へかたよっている。

$\text{Et}-\text{O}^{\oplus} \text{A}^{\ominus}$ のような環状トリアルキルオキシニウム塩を直接単離することもできる^{1,5,6)}。

b. カルボクソニウム塩¹⁾ このものはオルト酸エステルまたはアセタールとルイス酸から合成される¹⁰⁾。

この場合も (a) と同じように R' がアルキルカチオンとしてはなれやすく、これが重合を開始する。

c. アシリウム塩¹¹⁾ ルイス酸と酸ハライドからつくられる。

[8] のような塩を単離することもできる。

d. カルボニウム塩¹²⁾ トリフェニルメチルカチオン、トロピリウムカチオンなどの塩は安定にとり出せる。

これによる重合では、アルキルカチオンが直接 THF に結合して重合を開始するとは限らない。たとえば、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^{\oplus}\text{SbCl}_6^{\ominus}$ による THF の重合では、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^{\oplus}$ が THF から α 位の水素をひきぬいて $[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}^{\oplus}]$ をあたえ、これが重合を開始することが示されている^{12a)}。

e. その他 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^{\oplus}\text{PF}_6^{\ominus}$ ^{13,14)} も重合を開始するが重合が [10] のようにフェニルカチオンによるものか、[11] の分解で生じた PF_5 によるものかは明らかでない。

また Burrows らは LiPF_6 を開始剤として高分子量のポリマーを得ているが、重合は LiPF_6 の分解で生成した PF_5 によるものであろうと述べている¹⁵⁾。

$[\text{ClCH}=\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{\oplus}\text{FeCl}_4^{\ominus}$ は開始剤としても有効である。開始機構は明らかにされていないがポリマー末端にホルミル基が入る¹⁶⁾。

i. に属するようなイオンコンプレックスで THF の重合開始に有効と思われるものはまだ他にも考えられるであろう。イオン・コンプレックスが分解せずに単離されることは、対アニオンの求核性が小さいことによるもので、これらによる重合では対アニオンによる停止がおこりにくいことになり、いわゆるリビング重合になることが多く、速度論的な研究にしばしば用いられる。

ii. プロトン酸による重合¹⁾ プロトン酸としてはかなり強いもの、すなわち対アニオンが非常に安定なものが重合を引き起す。この場合には [12] のような環状ジアルキルオキシニウムイオンが生じそれがさらにモノマーと反応して環状トリアルキルオキシニウムイオン [13] を生成する段階が律速となる。

プロトン酸触媒で酸塩化物あるいは酸無水物が共触媒として有効である。この場合には両成分の反応によって生成したアシリウムイオンが重合を開始する (**i. c.** 参照)。

プロトン酸による重合では高分子量のポリマーは生成せずほとんど油状の低分子量ポリマーができる。しかし

われは前者をプロモーターと呼ぶことを提案した^{24,25)}。これに関しては後に詳しくのべることにする。

iv. 有機アルミニウム化合物を中心とする開始剤

われわれは有機アルミニウム化合物またはこれを適量の水で処理した系に CH_3COCl , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ などの共触媒やエポキシドなどのプロモーターを加えると THF の重合開始剤として有効であることを見出した²⁵⁾。重合例を表 3, 表 4 に示す。また Weissmehl らもわれわれとは独立にアルキルアルミニウム-エピクロルヒドリンに

表 3 アルミニウムアルキル-プロモーター (または共触媒) 系による THF の重合²⁵⁾

モノマー 0.25 mol; アルミニウムアルキル, 対モノマー 1 mol%
プロモーター (または共触媒), 対モノマー 1 mol%, 0°C 塊状重合

Al-アルキル	プロモーター (または共触媒)	重合時間 (day)	重合率 (%)	$\eta_{sp}/C^{25)}$
AlEt_3	なし	1	0	—
	エピクロルヒドリン	1	24.7	3.49
	プロピレンオキシド	1	25.8	3.49
	CH_3COCl	1	5.3	0.33
	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$	1	4.1	1.06
AlEt_2Cl	なし	1	0	—
	エピクロルヒドリン	1	少量	—
AlEtCl_2	なし	2	0	—
	エピクロルヒドリン	2	31.3	—

a) ベンゼン中 (0.2 g/100 ml) 30°C で測定

表 4 $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ -プロモーター (または共触媒) 系による THF の重合²⁵⁾

モノマー 0.125 mol; AlEt_3 , 0.00315 mol (2.5 mol%)
 $\text{H}_2\text{O}/\text{AlEt}_3=1$, 0°C 塊状重合, 重合時間 2 日

プロモーター (または共触媒) (mol)	重合率 (%)	$\eta_{sp}/C^{25)}$
なし	0	—
エピクロルヒドリン	0.00315	98.4
プロピレンオキシド	0.00630	32.9
β -プロピオラクトン	0.00630	99.0
ジケテン	0.00630	44.5
CH_3COCl	0.00630	64.4
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$	0.00630	100

a) ベンゼン中 (0.2 g/100 ml) 30°C で測定

よる THF の重合について報告している²⁶⁾。 AlEt_3 , $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ は特に有効な開始剤で高重合度のポリマーを高収率で与えるが AlEt_2Cl や AlEtCl_2 は低重合度のポリマーしか生成しない。 AlEt_2Cl , AlEtCl_2 による重合は速度論的研究の結果からしてもふつうの金属ハロゲン化合物触媒に近い (後述)。共触媒, プロモーターを加えない場合これらの触媒は THF の重合に全く不活性である。

これらの開始剤による重合もカチオン重合である。有

機金属の金属-炭素結合の分極 ($>\text{Al}^\oplus\text{-C}^\ominus$) から考えるとカチオン機構は一見奇異にもみえるが, 一方 Al の電子構造からそれがルイス酸として挙動することは十分理解される。 AlEt_3 , $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系のルイス酸としての作用はピリジンやキサントンの付加化合物の IR スペクトルの研究によって実証されている。一方トリチウム水を用いた実験から $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系がプロトン酸としての作用をも, もっていることがわかっている^{27,28)}。このように THF の重合開始剤という点からみるとこれらの系は普通のフリーデルクラフツ触媒と共触媒, プロモーターの系と同じように考えられる。しかしこれらの有機アルミニウム触媒は前述のように金属炭素結合をもっており, 有機金属としての性質を有する点でふつうのフリーデルクラフツ触媒とは異なる。この特異性は $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系による THF とエポキシドとの共重合などの場合に特にはっきりとあらわれてくる (後述)。また $\text{AlEt}_3\text{-ECH}$, $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O-ECH}$ による THF の重合は停止反応や連鎖移動反応のないリビング重合であり速度論的な研究がわれわれによって行われている (後述)。

AlEt_3 と H_2O との反応は式 [26] のように進み, 生成物は [27] で表わされるものの混合物であると考えられる²⁹⁾。

われわれはまた, $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の推定構造にもとづいて, これと類似の構造をもつと考えられるアルミニウムオキシエチルとも称すべきもの (式 [29]) をつぎの反応でつくり, これに共触媒やプロモーターを組合わせると THF の重合を開始することを示した²⁹⁾。重合例を表 5 に示す。

$\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系と関連した系ではこのほか AlEt_3 -抱水クロラル系も共触媒やプロモーターの共存下に THF の重合を開始する³⁰⁾。このようなアルミニウムアルキルを中心とする系が触媒として有効なのに対して亜鉛アルキルを用いた系は THF の重合に対して全く不活性である。

表 5 オキシアルミニウム化合物-プロモーター（または共触媒）系による THF の重合²⁹⁾

モノマー 0.25 mol; 触媒 1 mol%; プロモーター（または共触媒）1 mol%, 0°C 塊状重合, 重合時間 24 hr

開 始 剤	重 合 率 (%)	η_{sp}/C
AlOCl	0	—
AlOCl-ECH	trace	—
AlOBr	0	—
AlOBr-ECH	3.4	—
AlOI	0	—
AlOI-ECH	trace	—
AlOEt	0	—
AlOEt-ECH	100	1.52
AlOEt-PO	6.2	0.31
AlOEt-CH ₃ OCH ₂ Cl	10.0	0.18
AlOEt-(CH ₃) ₃ CCl	0	—

2. 重合機構 種々の開始剤による重合の開始反応については大部分 1 の開始剤のところでのべてあるので、以下にプロモーターの作用機構とその特徴および成長反応における平衡、停止反応と対アニオンの特性、連鎖移動についてのべる。

i. プロモーターと共触媒 われわれは、THF と 3, 3-ビス(クロルメチル)オキサシクロブタン(以下 BCMO と略記) とのカチオン共重合の実験中、THF に少量の BCMO がはいると THF のみの場合よりもポリマーの生成がいちじるしく促進されることに気がついた^{31,32)}。分析の結果生成したポリマーはほとんど THF のホモポリマーに近いものであった。そこで BCMO だけでなく種々のカチオン重合性のモノマーの THF の重合に対する影響を検討した結果、一般に THF よりも開環重合しやすい、三員環、四員環の環状化合物がいちじるしい促進作用をもつことがわかった^{23,24)} (表 2)。このような環状化合物の作用はつぎのようになるようにいわれる共触媒とはことなり、これらをプロモーターとよぶことを提案した。

プロモーターは THF モノマーそれ自身よりもひらきやすく、THF 存在下に触媒と反応して環状オキソニウムイオンを生成しこれが THF の重合の開始種となる。ここでプロモーターの概念をはっきりさせるためにその反応を通常の共触媒の作用と比較してみよう。いまプロモーターとして ECH を、共触媒として CH₃OCH₂Cl をと

共触媒

プロモーター

または

(Lは触媒として用いたルイス酸を表わす)

りあげて重合の開始反応を示すと [30], [31], [32] となる。いずれの場合にも環状トリアルキルオキソニウムイオンが生成しこれが重合の成長活性種となる。

さて [30] および [31] との比較から共触媒とプロモーターの違いはつぎのように述べるができるであろう。すなわち共触媒は成長活性種である環状トリアルキルオキソニウムイオンを生成する時に自分自身が 2 つのフラグメントにわかれ一方は生成したカチオンすなわち生長ポリマー鎖に、一方は対アニオンに入る。これは上のような活性ハロゲン化合物に限らず水、酸無水物、アルコールなど普通のカチオン重合の共触媒として知られているものは皆同じである。これに対してプロモーターは自分自身もモノマーであってフラグメントに分れることなく一つのユニットとしてカチオン成長鎖にはいる。また上の反応機構からプロモーターの共存下における重合では系の加水分解後両端に OH 基を有するポリマー(ポリグリコール)が生成する可能性があってポリウレタンの原料としてのポリグリコール製造法としての工業的意義が大きいのと思われる。

また共触媒とプロモーターの作用のちがいを別の面からみるために成長中のポリマー鎖とこれらの化合物の反応を考えてみる。この反応は共触媒の場合には連鎖移動反応(式 [33])となりプロモーターの場合には共重合反応(式 [34])となる。

* プロモーターの場合に最初の開環が水の共触媒にもとづくプロトンによる(式 [32])のか、あるいは直接開環によるのか(式 [31])はまだ充分あきらかにされていない。Ofstead は BF₃-エチレンオキシドによる重合において水が関与しない開環の可能性を指摘している³³⁾。またわれわれもフリーデルクラフツ触媒に ECH をプロモーターとした系の速度論的研究からほぼ同じことを結論した³⁴⁾。現在の段階では [31] と [32] の両者がおけると考えるのが妥当であろうが、とくに水を加えない限り [31] の寄与が大きく本稿では便宜上以後直接開環形式であらわすことにする。

がわかった。(表6, 図7), 図7ではECHがないと全く重合が起らずECHを加えてゆくと「p*」が増加するが, このときkpの値はECH添加量によって変化しない。

ECHプロモーターの作用機構は重合初期生成物の

したがって重合系中に共触媒やプロモーターが未反応で存在する場合, 前者は連鎖移動反応のために高重合度のポリマーができないが, 後者ではその可能性がある。

プロモーター発見の動機からして, プロモーターを重合系中に大量に加えた場合には, 共重合反応になるわけであり, プロモーターは大部分モノマーとして作用する。しかしプロモーターの作用として重要なことは開始反応の促進である。プロモーターが存在しない場合[35]の反応で環状トリアルキルオキソニウムイオンを与える反応は起らないかまたはおこっても非常におそいに対し, [36]においては, プロモーターは開環しやすく, そのために環状トリアルキルオキソニウムイオンを速やかに生成する。

THFの重合では環状トリアルキルオキソニウムイオンの生成が律速となり, 重合速度はその濃度の1次に比例する。即ち, プロモーターの重合促進は, 環状トリアルキルオキソニウムイオンの濃度を高めることにある。このことは速度論的研究によりはっきりと示される³⁵⁾。すなわち種々の開始剤によるTHFの重合の成長反応速度定数kpおよび活性成長種濃度「p*」を求めた結果(詳細後述), プロモーターの添加によってkpはあまり変らないが, 触媒単位モル数当りに生成する「p*」が大きく増加し, 重合速度の促進は「p*」の増大によること

* [34]の反応でエポキシ環の開裂のし方には2通りあるがここでは論じないことにする。

表6 THFの重合におけるECH添加の効果^{a)}
0°C 塊状重合

[C] ₀ ^{a)} (mol/l)	[ECH] ₀ (mol/l)	kp×10 ⁴ (l/mol·sec)	α ^{b)}
触媒 BF ₃ ·OEt ₂			
0.208	0	5.41	0.0097
0.035	0.125	8.65	0.14
触媒 SbCl ₅			
0.038	0	8.71	0.058
0.018	0.064	8.41	0.29

a) 触媒初濃度

b) α=(P*)/[C]₀ (P*)は活性成長種濃度

検討によっても証明された³⁶⁾。すなわち AlEt₃-H₂O-ECH系によるTHFの初期重合系をCH₃ONaで処理し, 加水分解したのち生成物を分析すると[37]の化合物が実際の重合時における「p*」の1/30程度の量が検出された。

[38]のオキソニウムイオンによる重合開始が支持される。

しかもこの場合HO(CH₂)₄O(CH₂)₄OCH₃のようなプロモーターの関与しない活性種に相当する生成物は全く生成しない。

さて, ここでBF₃·OEt₂のような普通のフリーデルクラフツ触媒のエーテレートにECHを添加した系による重合について考える。前にも記したようにこの系では[39], [40]のようなトリアルキルオキソニウム塩の生成することが知られており, このような系でのTHFの重合の開始はEt⁺によると考えられている。

ところがわれわれの実験で, 重合初期生成物をCH₃ONa処理したものはEtO(CH₂)₄OCH₃の他にその数倍

程度の〔37〕が確認された。すなわち Et^+ による開始のほかに、ECH のプロモーター開環による開始 (式〔38〕) がかなりおこっていることになる。したがってこのような系を“ $\text{Et}_3\text{O} \cdot \text{BF}_4$ を *in situ* につくるもの”と簡単に考えることはできない。

ii. 成長反応における平衡 THF の重合の成長反応はつぎのような平衡で表わされる。この平衡はつぎのよ

うに考えることができる。

いまオキシニウムイオンとエーテルとの反応をエーテル酸素原子による $\text{S}_\text{N}2$ 反応と考える。〔42〕の環状トリアルキルオキシニウムイオンの①または②の炭素をモノマーが攻撃すると環が開いて成長反応となるが (コース a) 一方前末端ユニットの酸素原子⑤が④の炭素を攻撃して③-④の結合が切れると解重合反応になる (コース b)、このような平衡は終極重合率 (モノマーとポリマーの平衡混合物組成) の温度、モノマー濃度、触媒濃度などの依存性から十分予想されるが、Meerwein は〔43〕のような反応を行うことによって解重合反応を一そうはっきりとさせた¹⁾。

また $\text{FeCl}_3\text{-SOCl}_2$ 系によって調製したポリ THF (平均重合度 15) 100 g と SbCl_5 54 g の反応で下のような生成物を得ている¹⁾。

27 g オキシニウム塩:

53 g モノマー

17 g ダイマージクロリド : $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$

23 g トリマージクロリド:

5.2 g テトラマージクロリド:

平衡リビング重合の成長反応は〔44〕であらわされ〔45〕が成立する。

$$-\frac{d(\text{M})}{dt} = k_p[\text{P}^*][\text{M}] - k-p[\text{P}^*] =$$

$$k_p[\text{P}^*]\{[\text{M}] - [\text{M}]_e\} \quad [45]$$

ここで、 $[\text{M}]_e$ は重合平衡に達した系のモノマー濃度で、 $-d[\text{M}]/dt=0$ から $[\text{M}]_e = k-p/k_p$ となる。これからわかるように $[\text{M}]_e$ は温度には依存するが、モノマー濃度、開始剤の種類などには関係なく一定のはずである。このことは実験的にも示されている^{11,12,14,37)}。重合にともなうエンタルピーおよびエントロピーの変化をそれぞれ $4H_p$, $4S_p$ とすると

$$\ln [\text{M}]_e = \ln \frac{k-p}{k_p} = \frac{4H_p}{RT} - \frac{4S_p}{R} \quad [46]$$

ただしモノマーの活量がそのモル濃度に等しくまたモノマーとポリマーの混合物は理想的に挙動するものとしている。 $[\text{M}]_e$ の温度依存性から〔46〕により $4H_p$ および $4S_p$ をもとめることができる。また同様にして重合の天井温度 T_c の値ももとめられる。各種の開始剤についてもとめられた $4H_p$, $4S_p$, T_c の値を表 7 に示す。

表 7 THF の重合の熱力学定数

開始剤	状態変化	$-4H_p$ (kcal/mol)	$-4S_p$ (cal/mol deg)	T_c (°C)	文献
PF_5	液体モノマー →ポリマー溶液	4.28 ± 0.2	17.0 ± 0.6	83	38
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSbCl}_6$	液体モノマー →ポリマー溶液	5.3 ± 1.0	—	60~70	12
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2\text{-ECH}$	—	5.5	20.8	73	37
—	理想状態からの ずれを考慮した 値 液体モノマー →非晶性ポリ マー	2.97 ± 1	9.75 ± 2	80 ± 3	39
—	熱化学定数から の推定値	5.2	10.2	—	40

Ivin らはモノマーポリマー混合物の理想状態からのずれを考慮してこれらの値を求めている³⁹⁾。またシクロペンタンの仮想的な開環重合の $4H_p$, $4S_p$ を分子の熱化学定数から推定し、これらの値は環状エーテルに対しても大体同じになるであろうと想像されているがこれらの値も表 7 に合わせてあげた⁴⁰⁾。

iii. 停止反応と対アニオンの安定性 THF の重合で

得られるポリマーは、用いる触媒系によって、分子量がいちじるしくちがひ、非常に大きい結晶性固体から油状のものまであり、ポリマー収率もまたさまざまである。 AlEt_2Cl , AlEtCl_2 , AlCl_3 , SnCl_4 に ECH を加えた系による重合などでは低分子量のポリマーが少量生成するのみでこれらの場合には停止反応の速度が大きいことが原因となっている³⁴⁾。主な停止反応は〔47〕のような対アニオンの成長オキソニウムイオンに対する求核反応である。

これに対して BF_3 , SbCl_5 , PF_5 , SiF_4 などを中心とした開始剤や $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O-ECH}$ などでは停止反応が起こりにくく高分子量のポリマーを生成する。触媒から生じた BF_4^- , SbCl_6^- , PF_6^- などの対アニオンは求核反応をおこしがたく、成長オキソニウムイオンを分解させないためと思われる。このようなアニオンからなるオキソニウム塩その他イオンコンプレックスが安定で単離されることもアニオンの求核性の小さいためである。Burrows らは BF_3 による THF の重合で BF_3 の濃度が 5 mol% 以下では生成ポリマーは低分子量のものであるが BF_3 の濃度が 5~20 mol% の範囲では高分子量のポリマーが生成することを示した^{15,17)}。しかも BF_3 濃度を増加していった場合に重合速度は変わらず生成ポリマーの分子量だけが大きくなる。この事実はつぎのようにして説明されている。すなわち BF_3 濃度が小さいところでは〔48〕のような反応(一種の触媒連鎖移動)が起こるために低分子量のポリマーしか生じないが BF_3 濃度が大きくなると BF_3 と BF_3OH^- とが会合して〔49〕のようなアニオンとなりこのものは求核性がずっと小さくなるので連鎖移動がおさえられ高重合度のポリマーが生成する¹⁵⁾。

iv. 連鎖移動反応 一般のカチオン重合の連鎖移動剤、たとえば水などは THF の重合においても連鎖移動剤となり、生成したポリマーの分子量分布は非常に広がる^{41,42)}。これらの他 THF の重合においては鎖状エーテルやオルト酸エステルが連鎖移動剤となる¹⁴⁾。エーテル類による連鎖移動は〔50〕式で示される。

またポリ THF もエーテル結合を有するから、上と同じようにしてポリマー鎖への連鎖移動も起る可能性がある。しかしこのようなポリマーエーテルの連鎖移動ではポリマーの平均分子量は変化せず分子量分布が変わるだけである¹⁴⁾。

III. 重合の速度論

II-2-ii で示したように THF 重合の成長反応は可逆的である。求核性の小さい対アニオンを生ずる開始剤を用い、塊状重合または不活性溶媒中で重合を行うと連鎖移動反応や停止反応の速度は無視できる程小さく、しかも開始反応速度は成長反応速度にくらべて小さくない。このような平衡リビング重合系は重合の速度論からみて興味があり、THF の重合においてもこれらの問題が研究の一つの焦点になっている。このような重合を引き起こす開始剤にはいくつかのものがあひ、トリアルキルオキソニウム塩^{11,37,43)}, $\text{BF}_3\text{-エチレンオキシド}$ ³³⁾, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSbCl}_6$ ¹²⁾, $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O-ECH}$ ⁴⁴⁾ などが速度論的、熱力学的な研究に用いられている。

1. 速度論的研究 Sims は PF_5 による THF の重合で平衡に達した重合系にモノマーを添加するとさらに重合が起ることを示している³⁸⁾。しかし、いわゆるリビング重合系としてとり扱い得るためには、連鎖移動のな

図1 $\text{BF}_3\text{-エチレンオキシド}$ 系触媒による THF の重合
ポリマーの分子量と重合率との関係³³⁾, 0°C 塊状重合

いこと、すなわち重合率とポリマーの数平均分子量との間に直線関係の成立することが必要である。トリアルキルオキシニウム塩、 $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O-ECH}$, $\text{BF}_3\text{-エチレンオキシド}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{PF}_6^{13)}$ による重合においてこの関係は実験的にたしかめられている。一例を 図 1 に示す。図 1 の各直線はそれぞれ異なった開始剤濃度に対応している。この関係は、開始剤単位モル数あたりに生成する活性成長末端の数が一定である場合には、加えた触媒量と分子量とが逆比例するというこもできる。

三宅らの理論的研究によれば平衡リビング重合系で系が平衡に達するかなり以前では平衡のない場合と同様に生成するポリマーの分子量分布は非常に狭く、平衡に近づくにつれてしだいにひろくなり結局平衡状態では最確分布になる⁴⁵⁾。Ofstead は $\text{BF}_3\text{-エチレンオキシド}$ による重合で生成したポリマーを分別し分子量分布を調べている。結果は 図 2 に示した通りで、この時の $\overline{M}_w/\overline{M}_n$

図 2 $\text{BF}_3\text{-エチレンオキシド}$ 系触媒による THF の重合
ポリマー分子量分布³³⁾ (数平均重合度 96) 実線はポアソン
分布の理論曲線

は 1.03 である³³⁾。(ここに $\overline{M}_w$ は重量平均分子量, $\overline{M}_n$ は数平均分子量である) また Johnston らは $\text{BF}_3\text{-エチレンオキシド}$ による THF の重合で得た低分子量のポリグリコールの分子量分布をしらべポアソン分布よりは少し広いと述べている^{46,47)}。このような分子量分布の狭いオリゴマーはポリウレタンの原料として工業的な意味が大きいと思われる。 $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O-ECH}$ 系による重合でも同様に分子量分布の狭いポリマーが得られる⁴⁴⁾ ($\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.04$)。また Et_3OBF_4 による重合において平衡に達する以前のポリマーは分布が狭く平衡に達した後では最確分布 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n=2$) になっていることが示されている⁴²⁾。

このような条件が満足された平衡リビング重合系の速度論的解析の例を以下にあげよう。

i. トリアルキルオキシニウム塩による重合 $\text{Et}_3\text{O}\cdot\text{BF}_4$ を開始剤とした Tobolsky らの研究を中心にしてのべる⁴³⁾。重合の素反応をつぎのように示すことができる。

P^* は活性成長種 (環状トリアルキルオキシニウムイオン), I は開始剤, M はモノマー, k_i , k_p , $k-p$ はそれぞれの反応の速度定数である。[51], [52] から速度式として [53], [54] が得られる。

$$-\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_i[\text{I}](\text{[M]} - \text{[M]}e) \dots \dots \dots [53]$$

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_i[\text{I}](\text{[M]} - \text{[M]}e) + k_p(\text{[I]}_0 - [\text{I}])(\text{[M]} - \text{[M]}e) \dots \dots \dots [54]$$

モノマー濃度があまり小さくなく、開始剤濃度が小さい場合には [54] は [55] で近似できる。

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p[\text{I}]_0(\text{[M]} - \text{[M]}e) \dots \dots \dots [55]$$

[55] の関係は実験的に見出されたものと一致する (図 3, 図 4) Rozenberg らもやはり $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2\text{-ECH}$ による重合で同じ関係を見出している³⁷⁾。[53], [55] を積分して [56], [57] が導かれる。

図 3 Et_3OBF_4 による THF の重合
モノマー初濃度と重合速度の関係⁴³⁾
0°C 溶媒: ジクロロエタン

→ Et_3OBF_4 初濃度 ($\text{mol/l} \times 10^2$)

図4 Et_3OBF_4 による THF の重合
 Et_3OBF_4 初濃度と重合速度の関係⁽⁴⁾
 0°C 溶媒: ジクロロエタン

$$2.3 \log \frac{[I]_0}{[I]} = k_1 \int_0^t ([M] - [M]_e) dt \quad [56]$$

$$2.3 \log \left(\frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e} \right) = k_p [I]_0 t \quad [57]$$

Tobolsky らはまた開始剤として C^{14} を含んだ $\text{Et}_3\text{O} \cdot \text{BF}_4$ を用いて開始剤の消費を求め、[56] 式が成立することを確かめ k_1 を算出している。

$$k_1 = 1.32 \sim 1.64 ([M]_0 = 6.1 \text{ mol/l},$$

$$[M]_e = 2.62 \text{ mol/l}, \text{ 重合温度 } 0^\circ\text{C})$$

また開始剤が重合の比較的初期に大部分(重合率 15% で 91%) 消費されていることが示された。さらにこの場合に C^{14} の分析から求められた分子量は Osmometry から求められた値とよく一致し、開始反応が $\text{Et}^\oplus$ の移動によって起ることが確かめられた。[57] 式から k_p を求めることができ、 k_p の温度依存性から成長反応のアレニウスパラメーターがもとめられる。Rozenberg らも全く同様にして $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -ECH, $\text{CH}_3\text{COSbCl}_2$ などによ

る重合を検討している^(11,37)。これらの結果をまとめて表 8 にしめす。これには次にのべる BF_3 -エチレンオキシド, AlEt_3 - H_2O -ECH による重合の結果も比較のためにあげた。

ii. AlEt_3 - H_2O -ECH⁽⁴⁾ による重合 この開始剤系による重合の速度論的取り扱いは原理的には III-1-i と全く同じである。ただこの系においては活性成長末端濃度と開始剤成分の初濃度との関係が簡単には決まらない。そこでこれらの系では開始反応の速度は成長反応の速度に比べて十分大きく、活性成長末端の濃度 $[P^*]$ は重合のごく初期をのぞけば一定であると考ええる。この条件が満足されていることは生成ポリマーの分子量と重合率との直線関係から十分支持される。重合素反応としては [52] のみを考え、これから [58], [59] が導かれる。

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [P^*] \{ [M] - [M]_e \} \quad [58]$$

$$2.3 \log \left(\frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e} \right) = k_p [P^*] t \quad [59]$$

図5 AlEt_3 - $\text{H}_2\text{O}(2:1)$ -ECH による THF の重合⁽⁴⁾
 $(M)_0 = 12.1 (\text{mol/l}), (M)_e = 1.70 (\text{mol/l})$ $(\text{AlEt}_3) = 0.179$
 $(\text{mol/l}), [\text{ECH}] = 0.159 (\text{mol/l})$ 0°C 塊状重合

表 8 THF の重合の成長反応速度定数と活性化エネルギー

開 始 剤	溶 媒	$k_p \times 10^8$		ΔE_p kcal/mol	A_p l/mol·sec	文 献
		重合温度(°C)	l/mol·sec			
Et_3OBF_4	ジクロロエタン	0	4.83	9.93 ^{a)}	—	43
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -ECH	Et_2O	20	16.6	13.3	1.64×10^8	37
$\text{Et}_3\text{OSbCl}_6$	"	—	—	15.0	—	11
$\text{CH}_3\text{COSbCl}_6$	"	—	—	15.0	—	11
BF_3 -エチレンオキシド	なし	0	3.47	—	—	33
AlEt_3 - $\text{H}_2\text{O}(2:1)$ -ECH	シクロヘキサン	0	12.8	—	—	35

a) 重合速度の温度依存性から求めた値

〔59〕の関係は実験的に支持されている。すなわち 図 5 では短い誘導期の後 $2.3 \log \left(\frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e} \right)$ の値は時間に比例して増加している。

$AlEt_3-H_2O(2:1)-ECH$ による重合では触媒成分の濃度の変化の影響は〔60〕式であらわされる。

$$2.3 \log \left(\frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e} \right) = k[AlEt_3]_0[ECH]_0 \dots [60]$$

$[AlEt_3]_0$ は $AlEt_3-H_2O$ 系調製時の $AlEt_3$ の量をあらわす。〔59〕,〔60〕から〔61〕が出てくる。

$$[P^*] = k'[AlEt_3]_0[ECH]_0 \dots [61]$$

重合がリビングであることから $[P^*]$ は生成したポリマー分子の数に等しくこれは〔62〕により求めることができる。

$$[P^*] = \frac{[M]_0 \times \text{重合率}(\%)}{\text{数平均重合度}} \dots [62]$$

このようにして $[P^*]$ を求め〔61〕の関係が実験的に支持された(図 6, 図7)。また〔59〕から成長反応速度定数 k_p を求めることができるが、その値は表 8 にあげた通りである。

われわれはさらにこの系で $H_2O/AlEt_3$ および重合温度をかえた場合(0° と 25°C) の k_p , $[P^*]$ ならびに触媒

図 6 $AlEt_3-H_2O(2:1)-ECH$ による THF の重合
 $[P^*]$ と $[AlEt_3]$ の関係⁴⁾
 $[M]_0 = 6.16$ (mol/l), $[ECH]_0 = 0.185$ (mol/l)
 0°C 溶媒: シクロヘキサン

図 7 $AlEt_3-H_2O(2:1)-ECH$ による THF の重合
 $[P^*]$ と $[ECH]_0$ の関係⁴⁾
 $[M]_0 = 6.16$ (mol/l), $[AlEt_3] = 0.924$ (mol/l)
 0°C 溶媒: シクロヘキサン

の開始効率, α (〔63〕であたえられる) を検討した。

$$\alpha = \frac{[P^*]}{[I]_0} \dots [63]$$

ここで $[I]_0$ は開始剤初濃度であるが $AlEt_3-H_2O-ECH$ 系においては $[I]_0 = [AlEt_3]_0$ とした。 $[ECH]_0$ がある

表 9 $AlEt_3-H_2O-ECH$ 系による THF の重合
 $H_2O/AlEt_3$ 比および重合温度の影響 (塊状重合)

$\frac{H_2O}{AlEt_3}$	重合温度 (°C)	$k_p \times 10^8$ (l/mol·sec)	$\alpha^a)$
0	0	5.39	0.00056
	25	41.7	0.00046
0.1	0	8.78	0.0033
	25	44.6	0.0065
0.25	0	10.0	0.0061
	25	52.4	0.0097
0.5	0	9.13	0.0078
	25	54.3	0.0150
0.75	0	10.3	0.0138
	25	39.3	0.0099
0.8	0	7.53	0.0078
	25	39.3	0.0099
1.0	0	7.53	0.0078
	25	39.3	0.0099

a) $\alpha = [P^*]/[AlEt_3]_0$

程度大きなところではこのようにして求めた触媒開始効率は一つの系についてほぼ一定値を示す。

表 9 によれば $\text{H}_2\text{O}/\text{AlEt}_3$ を加えた時の触媒活性の変化は, $[\text{P}^*]$ (つまり α) の変化によるものであって, k_p は $\text{H}_2\text{O}/\text{AlEt}_3$ によってほとんどかわらない。また重合温度を高くすると k_p は増大するが α はあまり変らない。以上のように THF の重合においては触媒種の変化により主として α が変ることがわかったがこの点をさらに詳細に検討するため触媒の酸特性との対応がしらべられた。酸特性としてはルイス酸強度をとり, これをキサントン [64] のカルボニル伸縮振動帯のシフト ($\Delta\nu_{\text{CO}}$)

であらわした。また $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系のほか種々のフリーデルクラフツ触媒に ECH を加えた系についても k_p, α を求めこれらを比較した。結果を表 10 に示す。ふつう

表 10 各種開始剤による THF の重合^{a)}

開始剤 ^{a)}	$\Delta\nu_{\text{CO}}^b$ (cm^{-1})	$k_p \times 10^3$ ($\text{l/mol} \cdot \text{sec}$)	α
AlEt_3	83	5.39	0.00056
$\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}(2:1)$	88	9.13	0.0078
$\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}(1:1)$	103	7.53	0.0078
AlOEt	113	8.30	0.018
SbCl_5	252	8.48	0.49
FeCl_3	141	6.49	—
SnCl_4	133	10.2	0.22
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	118	8.22	0.14
AlCl_3	113	6.33	0.085
AlEtCl_2	109	6.54	0.18

a) すべて ECH をプロモーターとして添加

b)キサントンのカルボニル伸縮振動吸収帯のシフト (本文参照)

のフリーデルクラフツ触媒を用いた場合にはリビング重合にならない場合が多いが重合の初期をとって近似的な値を求めた。この場合にも α は $[\text{ECH}]_0$ がほとんど影響しない条件下で触媒濃度と $[\text{P}^*]$ から求めた。これらの結果 THF の重合においては k_p は触媒種によってほとんど変化していないことがあきらかになった。触媒の種類によってポリマー生成速度はかわるがその変化は主として α の値の変化によるものであり, さらに α 値は触媒のルイス酸強度と定性的に対応している。すなわち触媒のルイス酸強度が強い程 α の値も大きくなるといえる。このことは $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ の系列及びフリーデルクラフツ触媒の系列のどちらにもあてはまる。以上, THF の重合における見かけ上の触媒活性の変化には開始反応が大いに関係しているといえるがその他にすでに示した

ように停止反応も大きな影響をもっている。また $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O-ECH}$ による重合で高分子量のポリマーが高収率で得られるのはフリーデルクラフツ触媒などの場合に起りがちな停止反応のほかポリマーの分解がほとんどないことによるといえるであろう。また ECH 添加の k_p, α に及ぼす影響からプロモーターの開始反応における役割が支持されるのはすでにのべた通りである (II-2-i)³⁵⁾。

IV. THF の共重合

THF の共重合については数多くの研究があるが環状モノマーとの共重合がほとんどで中でも環状エーテルについての研究が多い。ビニルモノマーとの共重合も研究されている。共重合体の中には工業的に重要と思われるものが含まれている。

1. THF とアルキレンオキシドとの共重合 Murbach らは触媒に BF_3 共触媒にエチレングリコールを用いて THF とエチレンオキシドの共重合を行ない, 共重合体のポリグリコールを得ている。得られたポリグリコールをジフェニル-4-4'-ジイソシアナートで処理するとポリウレタンがつくられる。ここでエチレングリコールはポリマーの両末端を確実に OH 基にするために用いられたものである。この場合に求められたモノマー反応性比 (MRR) は表 11 にあげた通りである。他にもいくつかの系で THF-アルキレンオキシド共重合の MRR

表 11 THF(M_1) とアルキレンオキシド (M_2) の共重合におけるモノマー反応性比

M_2	開始剤	重合条件	r_1	r_2	文献
エチレンオキシド	$\text{BF}_3\text{-エチレングリコール}$	ジクロロエタン中 0°C	2.2	0.08	48
ECH	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	0°C	3.85 ± 0.05	0.00 ± 0.05	54
"	"	20°C	2.5	0.25	53
"	AlEt_3	塩化メチレン中 0°C	80 ± 20	2 ± 1	55
"	$\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}(1:1)$	"	20 ± 5	0.5 ± 0.3	55

がまとめられているがそれらはすべて表 11 にまとめた。 SbCl_5 を開始剤とした THF-アリルグリシジルエーテルとの共重合では高分子量のゴム状物質が得られ, 生成物はオレフィン結合を側鎖にもつためイオウ加硫が可能である⁴⁹⁾。

この他種々のアルキレンオキシド, たとえばエチレンオキシド, プロピレンオキシド, ECH, フェニルグリシジルエーテル, などと THF とのカチオン共重合に関する特許もある^{18, 50~52)}。開始剤としては BF_3 またはその付加化合物, SbCl_5 , PF_5 または $\text{PF}_5 \cdot \text{THF}$, $\text{FeCl}_3\text{-ClCH}_2\text{-}$

OCH₂Cl などが用いられている。Rozenberg らは THF と ECH, フェニルグリシジルエーテルの共重合を研究し, ECH-THF の場合に MRR が求められている。(表 11)⁵³⁾ THF と ECH の共重合に関しては他にもかなりよく研究されている^{54,55)}。得られた MRR の値は表 11 に示す通りである。有機アルミニウム触媒による THF-ECH の共重合において共重合体の他に ECH の結晶性ホモポリマーが生成していることが認められた。この現象は重合系の溶媒の量が増加するといちじるしくなる。モノマー反応性比の値から考えて、一種類の活性種の存在だけでは ECH のホモポリマーが多量に副成する現象は説明できない。このことは触媒系に共重合に対して活性な活性種の他に ECH の単独重合に対する活性種の存在を示すものと考えられる。ECH-THF の共重合がカチオン機構によって進行することは確かであると思われるが, ECH のカチオン重合では普通結晶性のポリマーは生成しない。これからも別種の活性中心の存在が推定される。

一つの重合系において性質の異なる活性中心が共存することを示唆する事実は開環共重合でしばしば見られるところで, BF₃・OEt₂ による β-プロピオラクトンと BCMO の共重合において, 詳細な研究がある⁵⁶⁾。したがって開環共重合反応性の解析にあたって, ビニルモノマーのラジカル共重合の手法によって単に機械的にもとめられたモノマー反応性比を採用する時には十分の注意が必要である。

2. 他の環状エーテルと THF との共重合 四員環の環状エーテルであるオキサシクロブタン誘導体との共重合が知られており中でも BCMO-THF の共重合がよく研究されている。BCMO-THF 共重合体の性状は仕込みのモノマー比によってかわり, THF の多いところではゴム状となる。種々の開始剤による共重合の MRR は表 12 にあげたがその値は開始剤の性質によって変っている。その他 [65], [66], [67], [68] のような化合物との共重合が報告されている。

[65] との共重合体はゴム状で加硫が可能である。[68] との共重合の MRR は表 12 にあげた。なお置換 THF とアルキレンオキシドを含めた種々の環状エーテルとの共重合が研究されている⁵⁴⁾。岩月らは THF などの種々の環状エーテル相互間の共重合において環状エーテルの塩基性とモノマー反応性との間に平行関係のあることを見出している⁵⁹⁾。

3. その他のモノマーと THF の共重合 環状エーテル以外ではジケテンと THF の共重合が研究され, 得られた共重合体の加水分解生成物からブロック共重合の起っていることが示された⁶⁰⁾。β-プロピオラクトンと THF の共重合も研究されているが高分子量の共重合体は得られていない⁶¹⁾。トリオキサソと THF の共重合についても報告がある⁶²⁾。環状モノマー以外ではスチレンおよびイソプレンとの共重合が特許にあり開始剤として CH₃COCl-AlCl₃, POCl₃-FeCl₃, SbCl₅, HClO₄-(CH₃CO)₂O が用いられている。生成物は液状である⁶³⁾。

以上, THF の重合反応に関する研究について一通りながめてみた。この他にポリ THF の結晶や溶液に関する研究, 分解反応の研究などがあるが本総説では省略した。(昭和 41 年 5 月 2 日受理)

文 献

* 環状エーテルの開環重合に関する総説, 成書

成 書

J. Furukawa, T. Saegusa, "Polymerization of Aldehydes and Oxides" John Wiley & Sons Inc., New York, 1963

N.G. Gaylord (ed.) "Polyethers"

Vol. 1 John Wiley & Sons, New York

表 12 THF (M₁) と環状モノマー (M₂) との共重合におけるモノマー反応性比

M ₂	開 始 剤	重 合 条 件	r ₁	r ₂	文 献
BCMO	BF ₃ ・OEt ₂	トルエン中 0°C	1.00±0.05	0.82±0.05	31, 32
"	AlEt ₃ -ECH	塩化メチレン中 0°C	1.85±0.01	0.01±0.01	55
"	AlEt ₃ -H ₂ O(1:1)-ECH	"	1.50±0.20	0.00	"
"	AlEt ₃	} C ₂ H ₅ Cl 中 20°C	0.40±0.05	0.45±0.05	57
(68)	AlEt ₃ -H ₂ O(1:1)				
"	AlEt ₃	トルエン中 20°C	0.17±0.1	1.74±0.1	"
β-プロピオラクトン	BF ₃ ・OEt ₂	0°C	2.9 ±0.5	0.4 ±0.2	60
"	AlEt ₃ -H ₂ O	"	5.5 ±0.1	0.1 ±0.1	"

総説

- 1) H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel, *Angew. Chem.* **72** 927 (1960)
- 2) 三枝 “高分子の合成” 化学増刊 **7** (1961) (化学同人)
- 3) 三枝, “新しい高分子合成化学” 化学増刊 **13** (1964) (化学同人)
- 4) 古川, 三枝, 工化 **65** 649 (1962)

文献

- 5) H. Meerwein et. al., *J. prakt. Chem.* **147** 257 (1937)
- 6) H. Meerwein et. al., *J. prakt. Chem.* **154** 83 (1940)
- 7) H. Meerwein, *Ger. P* 741,478 (19399)
- 8) H. Meerwein, *Angew. Chem.* **59** 168 (1947)
- 9) K. Hamann, *Angew. Chem.* **63** 231 (1951)
- 10) H. Meerwein et. al., *Liebigs Ann. Chem.* **632** 38 (1960)
- 11) E.B. Ludvig et. al., *Vysokomol. soed.* **7** 269 (1965)
- 12) C.E.H. Bawn et. al., *Polymer* **6** 95 (1965)
- 12a) I. Kuntz, *J. Polymer Sci.* **B** **4** 427 (1966)
- 13) M.P. Dreyfuss, P. Dreyfuss, *Polymer* **6** 93 (1965)
- 14) M.P. Dreyfuss, P. Dreyfuss, *Polymer Preprints* **6** 608 (1965)
- 15) R.C. Burrows, *Polymer Preprints* **6** 600 (1965)
- 16) W. Ziegenbein, K.H. Hornung, *Ger. P* 1,159,651 (1963)
- 17) R.C. Burrows, B.F. Crowe, *J. Appl. Polymer Sci.* **6** 465 (1962)
- 18) E.L. Muettterties, *USP* 2856,370 (1958)
- 19) E.L. Muettterties et. al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **16** 52 (1960)
- 20) J.B. Rose “The Chemistry of Cationic Polymerization”; P.H. Plesch ed., Pergamon Press, Oxford (1963)
- 21) D.B. Miller, *Polymer Preprints* **6** 613 (1965)
- 22) 山下, 芹沢, 正木, 第14回高分子討論会
- 23) 三枝, 今井, 古川, *Makromol. Chem.* **54** 218 (1962)
- 24) 三枝, 今井, 平井, 古川, 工化 **66** 474 (1963)
- 25) 三枝, 今井, 古川, *Makromol. Chem.* **65** 60 (1963)
- 26) K. Weissermel, E. Nölken, *Makromol. Chem.* **68** 140 (1963)
- 27) 三枝, 今井, 上島, 古川, 触媒 **7** 43 (1965)
- 28) 三枝, 今井, 上島, 古川, *Makromol. Chem.* in press.
- 29) 今井, 三枝, 大杉, 古川, *Makromol. Chem.* **81** 119 (1965)
- 30) 三枝, 藤井, 田中, 上島, 高分子討論会 (1966) で発表の予定
- 31) 三枝, 今井, 古川, *Makromol. Chem.* **56** 55 (1962)
- 32) 三枝, 今井, 平井, 古川, 工化 **65** 699 (1962)
- 33) E.A. Ofstead, *Polymer Preprints* **6** 674 (1965)
- 34) 三枝, 今井, 松本, 野内, 古川, 高分子学会第14回年次大会で発表
- 35) 三枝, 今井, 松本, 第14回高分子討論会講演要旨集 p. 109
- 36) 三枝, 松本, 上島, 今井, 国際高分子シンポジウム (1966) にて発表の予定
- 37) B.A. Rozenberg et. al., *Vysokomol. soed.* **6** 2030 (1964)
- 38) D. Sims, *J. Chem. Soc.* **1964** 864
- 39) K.J. Ivin, J. Leonard, *Polymer* **6** 621 (1965)
- 40) F.S. Dainton, K.J. Ivin, *Quart. Rev.* **12** 61 (1958)
- 41) B.A. Rozenberg et. al., *Vysokomol. soed.* **6** 2035 (1964)
- 42) B.A. Rozenberg et. al., *Vysokomol. soed.* **7** 1051 (1965)
- 43) D. Vofsi, A.V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.* **A3**, 3261 (1965)
- 44) 三枝, 今井, 只左, 松本, 古川, *Makromol. Chem.* in press.
- 45) A. Miyake, W.H. Stockmeyer, *Makromol. Chem.* **88** 90 (1965)
- 46) P.R. Johnston, *J. Appl. Polymer Sci.* **9** 461 (1965)
- 47) P.R. Johnston, *J. Appl. Polymer Sci.* **9** 467 (1965)
- 48) W.J. Murbach, A. Adicoff, *Ind. Eng. Chem.* **52** 772 (1960)
- 49) E.I. du Pont de Nemours & Co., 日特公 10046 (1960)
- 50) H. Meerwein, H. Morschel, *Ger. P* 914,425 (1954)
- 51) H. Morschel, W. Schulte, D. Delfs, *Ger. P* 914,425 (1954)
- 52) H. Morschel, H. Meerwein, D. Delfs, *Ger. P* 914,438 (1954)
- 53) B.A. Rozenberg et. al., *Vysokomol. soed.* **7** 1010 (1965)
- 54) 石垣, 庄野, 八浜, *Makromol. Chem.* **79** 170 (1964)
- 55) 三枝, 上島, 今井, 古川, *Makromol. Chem.* **79** 221 (1964)
- 56) 三枝, 多田, 古川, 日本化学会第19年会で発表
- 57) L.V. Alferova, V.A. Kropachev, *Vysokomol. soed.* **7** 1065 (1965)
- 58) E.J. Goldberg, *USP* 2,906,738 (1959)
- 59) 岩月, 滝川, 岡田, 山下, 石井, 工化 **67** 1236 (1964)
- 60) 多田, 山田, 三枝, 古川, *Makromol. Chem.* in press.
- 61) 多田, 三枝, 古川, 工化 **66** 1501 (1963)
- 62) V. Jaacks et. al., *Angew. Chem.* **73** 177 (1961)
- 63) R. Merten, *Ger. P* 1,083,055 (1960)