

有機イソシアナートを一成分とするビニル重合

第2報 芳香族イソシアナート類によるメタクリル酸メチルの重合

岡本 弘*・稲垣 慎二*・尾之内 千夫*

Vinyl Polymerization by Organic Isocyanates

II. Polymerization of Methyl Methacrylate by Some Aromatic Isocyanates.

Hiroshi OKAMOTO, Shinji INAGAKI, Yukio ONOUCHI

トルエン-2,4-ジイソシアナート, トルエン-2,4と2,6-ジイソシアナート混合物, フェニルイソシアナート, メタキシレンジイソシアナート, ジフェニルメタンジイソシアナート, およびオルトリルイソシアナートとトリエチルアミンの共触媒系でメタクリル酸メチルの重合を実施した結果, いずれの生成ポリマーも通常のラジカル触媒で得られるものより高い軟化温度, 分子量を示した。

この重合反応は, ハイドロキノンの添加によって全く禁止され, 触媒濃度と重合速度の間には $\frac{1}{2}$ 乗則が成立する。しかし, 見かけの活性化エネルギーは4.1~9.8 Kcal/モルであって一般のラジカル重合で見られるよりもかなり低い値を示して, 重合反応はイソシアナートとアミンがコンプレックスを生成し, これから, ラジカルあるいはラジカルイオンの進行するものと考えられる。

1. 緒言

有機イソシアナート, または有機イソシアナートとアミンの組合せがビニル化合物の重合開始能力を有することを見出し, 重合機構や生成ポリマーの物性について検討を加えた¹⁾。イソシアナートの特異反応についてはこれまでに多くの研究が報告されているが, それらはいずれもイソシアナートを反応剤あるいは共重成分と考えて行ったもので, 本研究のような重合触媒として使用した例は全くない。

前報では, トルエン-2,4-ジイソシアナートとトリエチルアミンの共触媒系でメタクリル酸メチルが重合し, しかも得られたポリマーが通常の重合反応で得られたものにくらべて, 軟化温度および分子量が著しく高いことを報告した。また, 重合機構は一応ラジカル的であると述べたが詳細には言及していない。

本報ではトルエン-2,4-ジイソシアナートを含めて7種類の芳香族モノとジイソシアナートを選び, これらとアミンとの共触媒系でメタクリル酸メチルの重合を実施し, 重合温度, イソシアナートとアミンの濃度, モノマー濃度などの影響について検討した。また, モノイソ

シアナートとジイソシアナートの重合反応に与える影響, 芳香族イソシアナート中の置換基の位置と数の影響なども検討し, 重合機構解明の一助とした。

2. 実験

2.1 試料

メタクリル酸メチル (MMAと略記), イソシアナート類, トリエチルアミン (TEAと略記), その他の溶媒, 試薬は, 前報と同様に精製して用いた。なお, 用いた芳香族イソシアナートの種類, 構造および性状を表1に示す。

2.2 重合

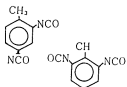

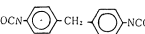


前報と同様にベンゼンを溶媒とする溶液重合を行い, 重合終了後, 過剰のメタノールに沈澱させ, ベンゼン-メタノールで精製した後40°Cで48時間真空乾燥して重合率を求めた。

2.3 生成ポリマーの性状測定

ポリマーの軟化温度, 分子量, 赤外吸収スペクトルの測定は前報と同様である。元素分析は, 柳本製作所製CHN分析装置を用いた。

* 応用化学教室

表1 芳香族イソシアナート類

芳香族イソシアナート	略記号	構造式	b. p.	d ₄ ²⁰
トルエン-2,4-ジイソシアナート	TDI-100			
トルエン-2,4および2,6-ジイソシアナートの混合物	TDI-80/20* TDI-65/35*		118~120°C/11mm	1.224
メタキシレンジイソシアナート	MXDI		78°C/20mm	1.24
ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート	MDI		175~177°C/3mm	1.197
フェニルイソシアナート	PI		58°C/18mm	1.09
オルトトリルイソシアナート	o-TI		64°C/20mm	1.06

*2,4体と2,6体の混合割合

3. 結果および考察

3.1 イソシアナート-TEA系によるMMAの重合

トルエン-2,4-ジイソシアナートがMMAの重合に際し、何らかの形態で触媒作用を示すことが判明しているが、イソシアナート単独では満足すべきものでないため、イソシアナートの活性剤としてのTEAを添加した結果、かなりの促進効果が認められた。したがって以下ではイソシアナート-TEA系によるMMAの重合について検討する。

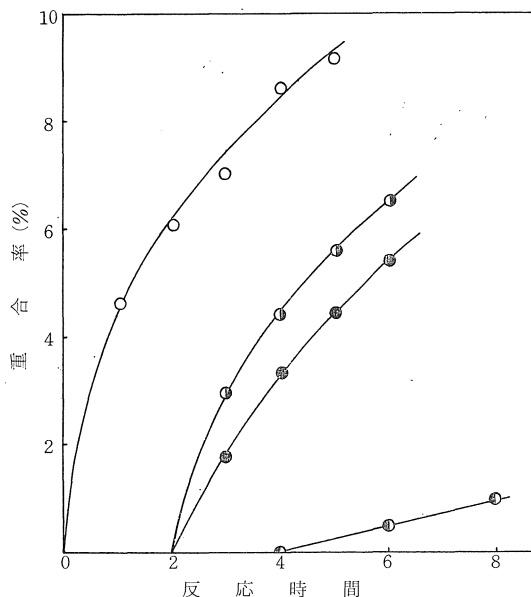


図1 TDI-100-TEA系によるMMAの重合

TEA濃度 ○ 2.05 (TDIに対するモル比)
● 1.02 (")
■ 0.72 (")
□ 0.41 (")

3.2 イソシアナートに対するTEA濃度の影響

MMA濃度4.68モル/l, イソシアナート類をそれぞれ一定量添加し, [TEA] / [イソシアナート] モル比を変化させ, 反応温度60°Cで実施した場合の重合時間と重合率の関係を図1~7に示した。

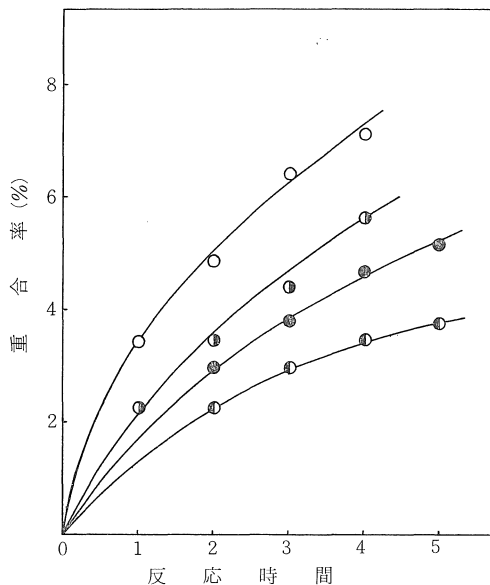


図2 TDI-80/20-TEA系によるMMAの重合

TEA濃度 ○ 1.02 (TDIに対するモル比)
● 0.61 (")
■ 0.31 (")
□ 0.20 (")

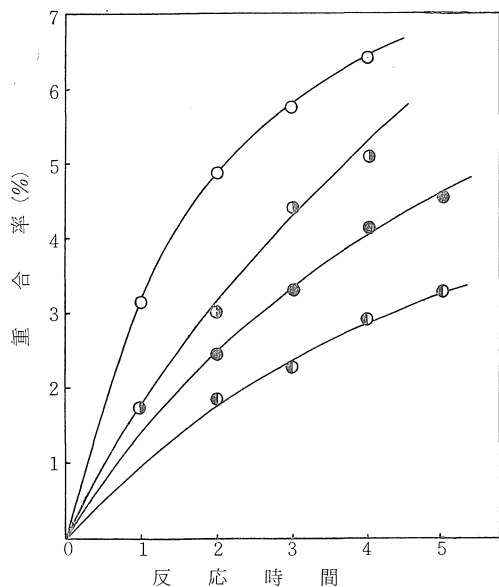


図3 TDI-65/35-TEA系によるMMAの重合
TEA濃度 ○ 1.02 (TDIに対するモル比)
⊖ 0.61 (//)
⊕ 0.31 (//)
⊙ 0.20 (//)

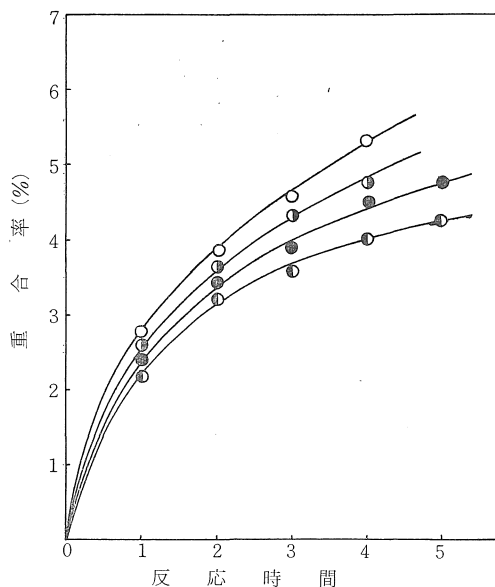


図5 MDI-TEA系によるMMAの重合
TEA濃度 ○ 1.10 (MDIに対するモル比)
⊖ 0.66 (//)
⊕ 0.33 (//)
⊙ 0.22 (//)

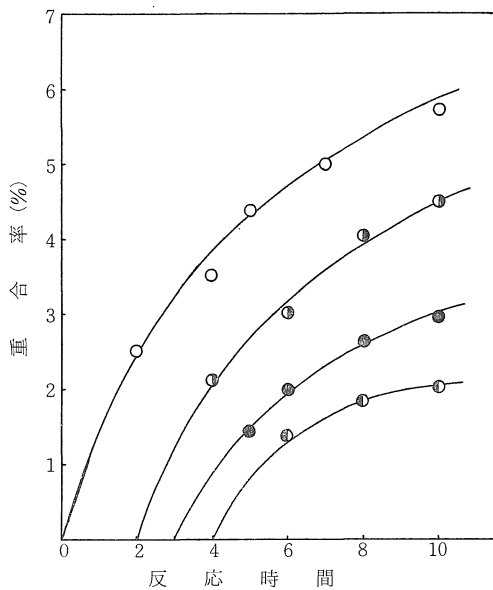


図4 MXDI-TEA系によるMMAの重合
TEA濃度 ○ 1.09 (MXDIに対するモル比)
⊖ 0.65 (//)
⊕ 0.33 (//)
⊙ 0.22 (//)

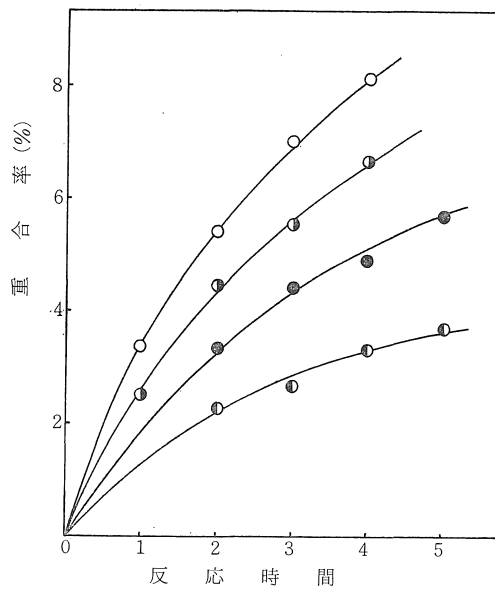
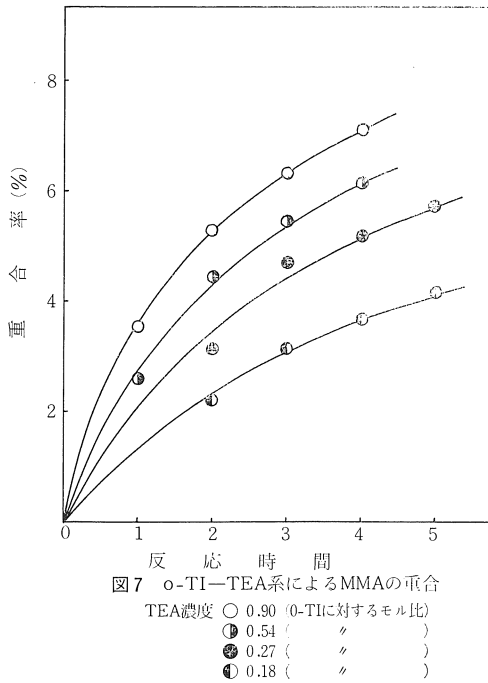
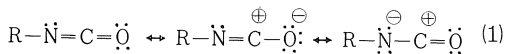


図6 PI-TEA系によるMMAの重合
TEA濃度 ○ 0.78 (PIに対するモル比)
⊖ 0.47 (//)
⊕ 0.24 (//)
⊙ 0.16 (//)

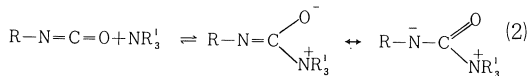


これから TEA の濃度が低くなるにつれて重合速度は遅くなり、なかには誘導期間が存在するものも認められる。このことは、イソシアナートと TEA の相互作用、すなわちコンプレックスの生成によって触媒能力を示すものと考えられる。

一般に、イソシアナートはつぎのような共鳴構造をとると考えられており、



三級アミンがつぎのように配位すると Pestmer らによって報告されている。



このことを確認するためにクロロホルム溶液中でPIとTEAを反応させ、赤外吸収スペクトルによって追跡した結果を図8に示した。

2250 cm^{-1} の $-N=C=O$ による吸収が減少し、そのかわりに(2)式に示したような $C=O$ の吸収が新しく現われているのがわかる。

図1~7の重合初速度を取り、重合速度とTEA濃度の関係を図9~図15に示した。これらの図から重合速度とTEA濃度の間にはきれいな直線関係が得られ、重合速度はTEA濃度の0.5~1.1乗に比例することがわかる。

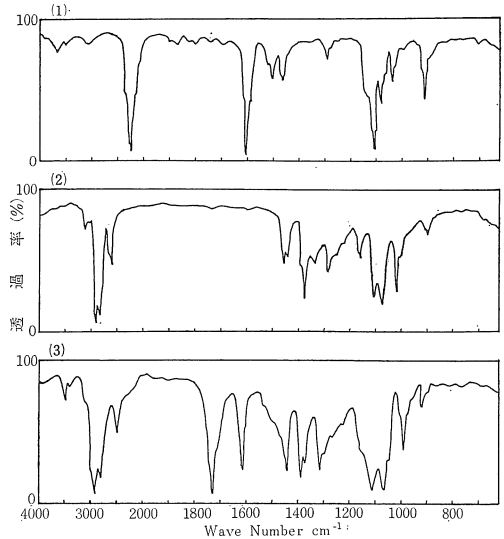


図8 フェニルイソシアナートとトリエチルアミンの反応
 (1) フェニルイソシアナート(PI)溶媒クロロホルム
 (2) トリエチルアミン (TEA)
 (3) PI (1モル) とTEA (4モル) の反応生成物 (60°C, 2時間)

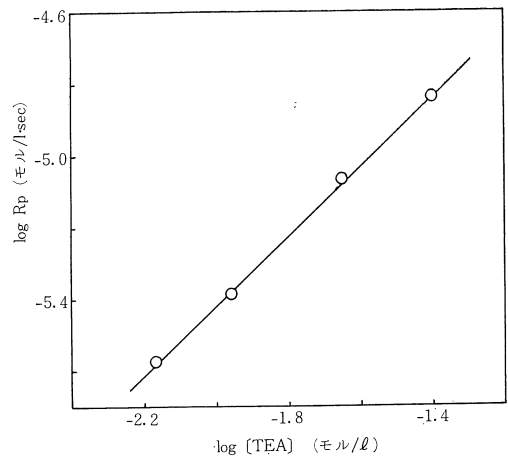


図9 TDI-100を用いた場合のTEA濃度と重合速度の関係

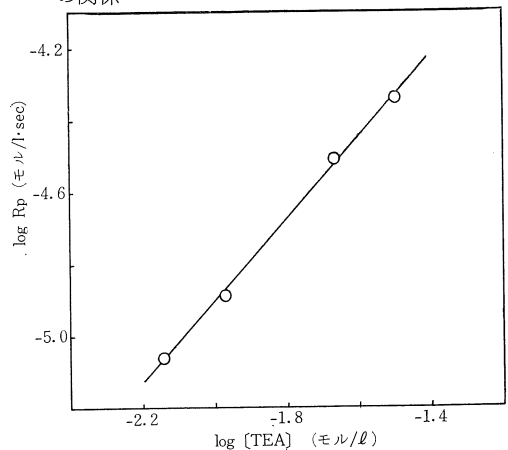


図10 TDI-80/20を用いた場合のTEA濃度と重合速度の関係

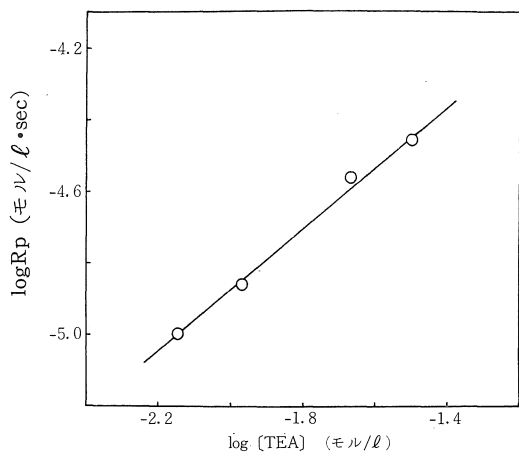


図11 TDI-65/35を用いた場合のTEA濃度と重合速度の関係

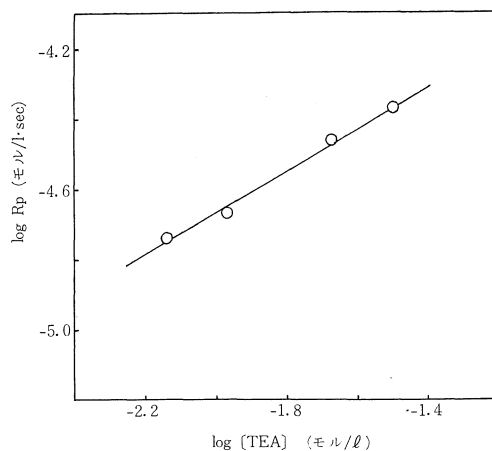


図14 PIを用いた場合のTEA濃度と重合速度の関係

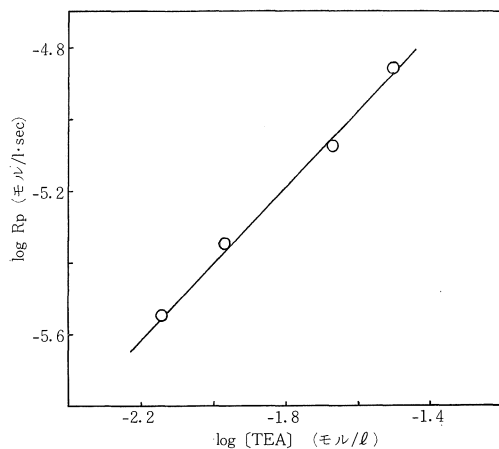


図12 MXDIを用いた場合のTEA濃度と重合速度の関係

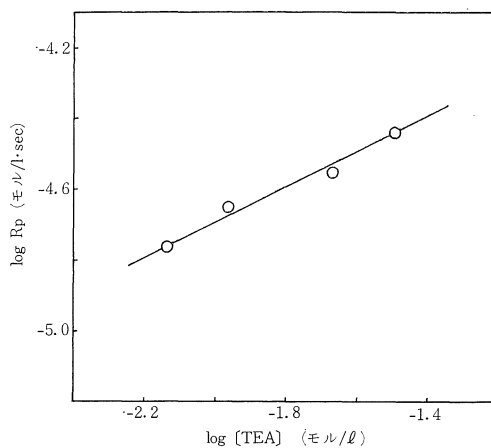


図15 o-TIを用いた場合のTEA濃度と重合速度の関係

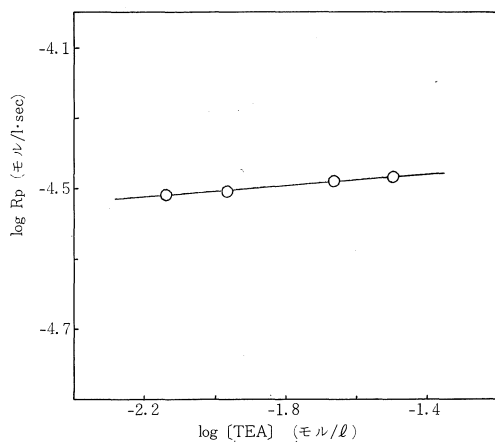


図13 MDIを用いた場合のTEA濃度と重合速度の関係

3.3 イソシアナート濃度の影響

反応条件は 3.2と同様にして、イソシアナート濃度を变化させて反応を行い、イソシアナート濃度と重合速度の関係を図16～図21に示した。

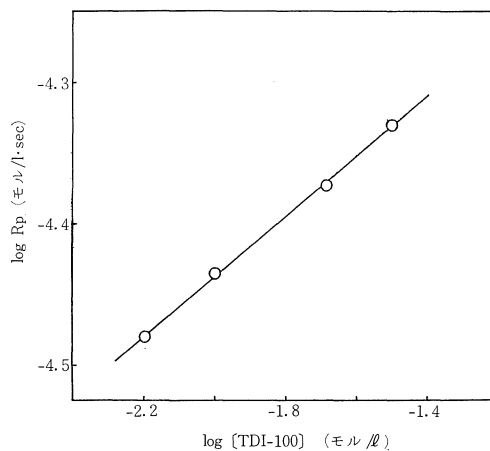


図16 TDI-100濃度の影響

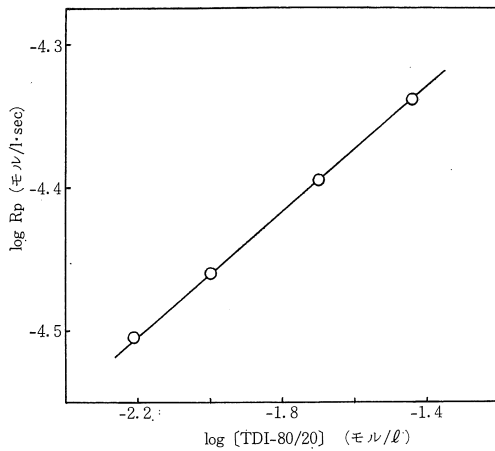


図17 TDI—80/20濃度の影響

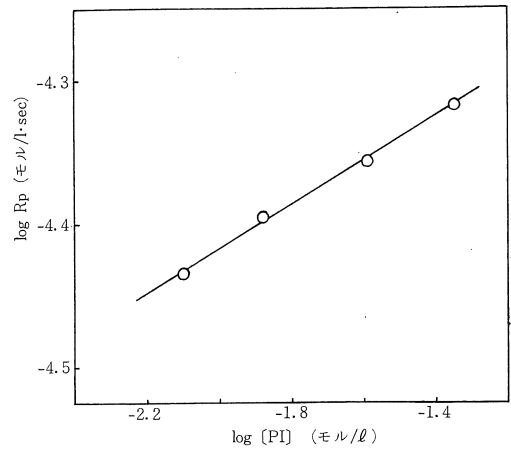


図20 PI 濃度の影響

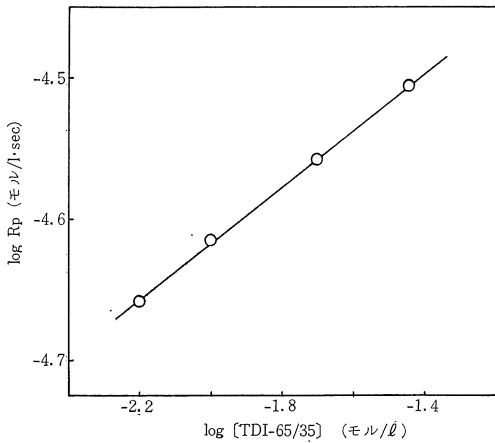


図18 TDI—65/35濃度の影響

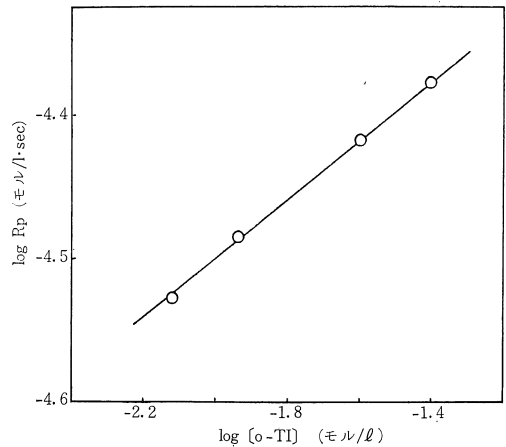


図21 o—TI濃度の影響

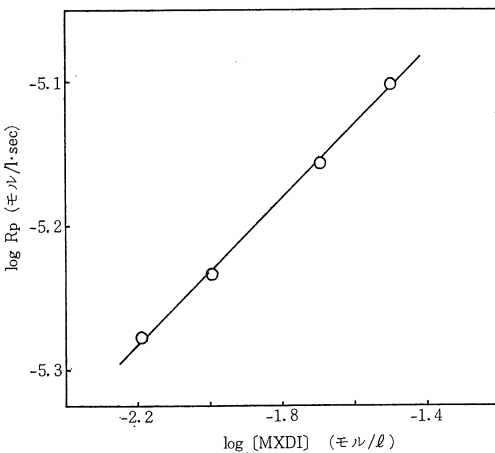


図19 MXDI濃度の影響

これも同様に直線関係が得られ、イソシアナート濃度の0.14~0.24乗に比例することがわかる。

触媒成分として、イソシアナートとTEAの組合せを考えているわけであるが、重合速度はイソシアナート濃度よりもむしろTEA濃度に依存している。これは(2)式のような配位を考えた場合、コンプレックスの生成能が重合速度に与える影響が大であるので、当然の結果であろう。すなわち、モノイソシアナートの場合にはTEAとのモル比が1、ジイソシアナートについてはモル比が2で最大の重合速度を示す。

なお、いずれのイソシアナートでも単独でわずかな重合開始能力を有しているが、TEA単独では全く重合の進行は認められない。

3.4 全触媒濃度の影響

これまで、触媒の一成分の濃度の影響を検討してきたが、両者から生成するコンプレックスによって重合が

開始するとすれば、全触媒濃度すなわちコンプレックスの濃度の影響を検討しなければならない。

そこで、モノイソシアナートとしてPI、ジイソシアナートとしてTDI-100を選び、 $[TEA] / [PI]$ モル比を0.78、 $[TEA] / [TDI]$ モル比を1.56で一定として、全濃度を变化させて重合率と重合時間の関係を前と同様に求めた。これから初速度を求め、全触媒濃度との関係を図22に示した。

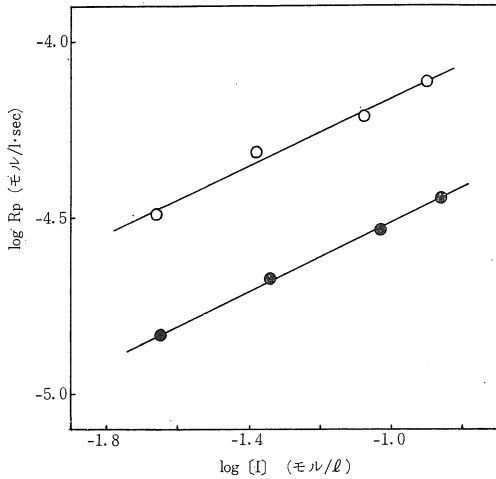


図22 重合速度と触媒濃度の関係

- ; PI-TEA, $[TEA] / [PI] = 0.78$
- ; TDI-100-TEA, $[TEA] / [TDI-100] = 1.56$

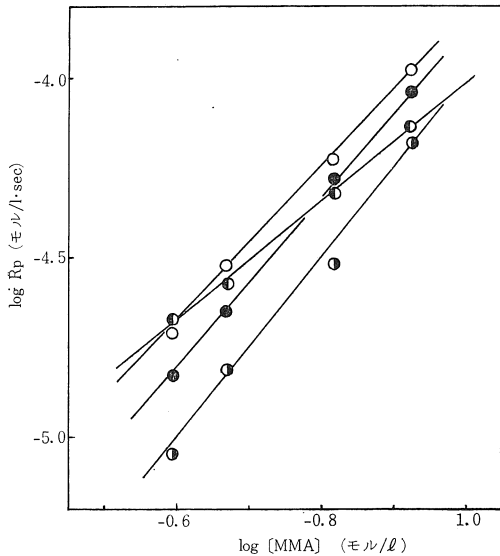


図23 モノマー濃度の影響

- ; TDI-100
- ; MXDI
- ⊙ ; PI
- ; o-TI

多少のバラツキは見られるが、重合速度はPI-TEA系で0.47乗、TDI-TEA系で0.49乗に比例していて、ほぼ通常のラジカル重合で得られている $1/2$ 乗則を満足している。

3.5 モノマー濃度の影響

イソシアナートとTEAの濃度を一定とし、モノマー(MMA)濃度を变化させ、60°Cで反応を行い、モノマー濃度と重合速度の関係を図23に示した。

これから、モノマー濃度の1.6~2.5乗に比例することがわかる。これは一般のラジカル重合による値(1~1.5乗)とくらべると高い値を示していることから、かなり複雑な停止反応が起っていると考えられる。

3.6 重合温度の影響

反応条件は3.2と同様にして重合温度を30°~80°Cで重合を行い、初速度をとって重合温度との関係をArrheniusプロットして図24~図30に示した。

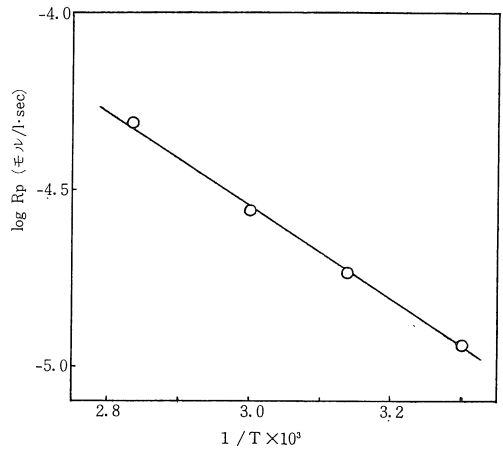


図24 重合速度と温度の関係 (TDI-100)

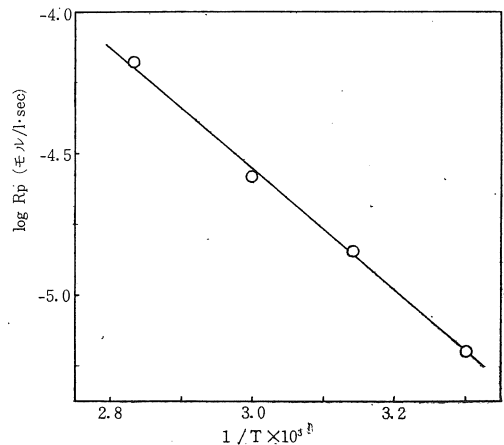


図25 重合速度と温度の関係 (TDI-80/20)

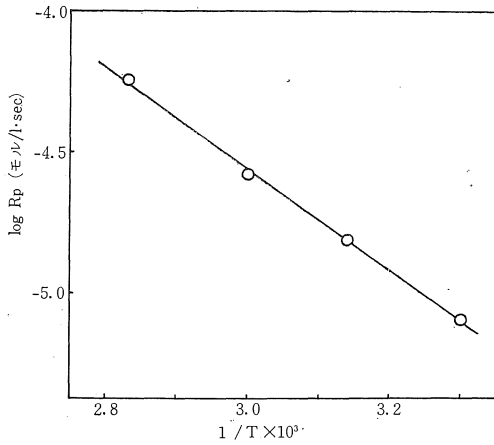


図26 重合速度と温度の関係 (TDI-65/35)

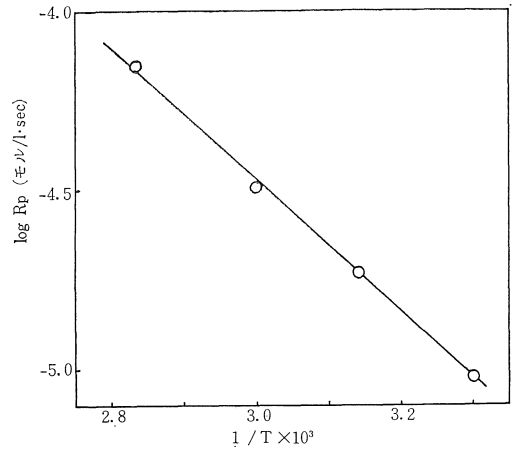


図29 重合速度と温度の関係 (PI)

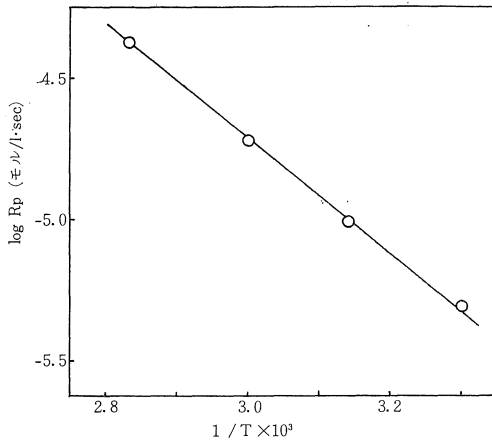


図27 重合速度と温度の関係 (MXDI)

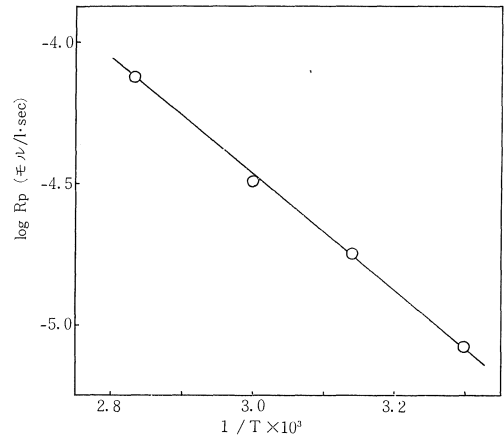


図30 重合速度と温度の関係 (o-TI)

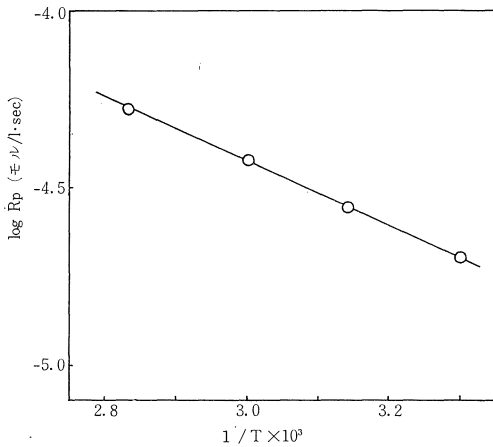


図28 重合速度と温度の関係 (MDI)

多少のバラツキはあるが、見かけの活性化エネルギーを求めた結果4~10Kcal/モルであった。これは一般のラジカル重合による値とくらべてかなり低い値を示しているが、コンプレックスによる重合反応での活性化エネルギーは一般に低いと報告されている。

3.7 ラジカル重合禁止剤の添加効果

前に述べたようにイソシアナート-TEA系触媒によるビニルモノマーの重合はこれまでに全く例はなく、その反応機構は不明な点が多いが、重合反応がラジカル的に進行するのがあるいはイオンの進行するのを見極めるため、常法手段によりハイドロキノンなどの禁止剤の添加効果より推察した。

反応条件は3.2と同様にして、ハイドロキノンをイソシアナートに対して10wt%添加して反応を行った結果を表2に示した。

表2 ラジカル重合禁止剤(ハイドロキノン)の添加効果*

No.	イソシアナート	反応時間 (hr.)	重合率 (%)
250	TDI-100	4	0.92
251	"	8	1.04
252	TDI-80/20	3	0.37
253	"	6	0.81
254	TDI-65/35	3	0.43
255	"	6	0.77
256	MXDI	3	0
257	"	6	0
258	MDI	3	0
259	"	6	0
260	PI	3	0
261	"	6	0
262	o-TI	3	0
263	"	6	0

* イソシアナートに対して 10wt% 添加

TDIではわずかに重合しているように見えるが、この生成物は、赤外吸収スペクトル分析の結果ポリマーとは考えられず、ハイドロキノンと TDI の反応生成物と思われる。結局、いずれのイソシアナート-アミンの組合せでもハイドロキノンの添加によって重合は禁止された。また、ラジカル捕捉剤としての α , α' -ジフェニル- β -ピクリルヒドラジンを添加した場合にも同様な結果が得られた。

このことより、本重合は一応ラジカル的に進行していると推察される。

3.8 TDI-TEA 触媒による MMA とスチレンの共重合

MMAとスチレンを 50wt%づつ仕込み、TDI-TEA によるベンゼン溶液重合を4時間 60°C で実施した。反応終了後、未反応の MMA とスチレン、およびベンゼンを蒸留し、蒸留物中の MMA とスチレンの割合を赤外吸収スペクトルから求めた。その結果、未反応 MMA は 48%、スチレンは 52% であって共重合体中の組成比は 52:48 となり一般のラジカル共重合で認められている結果とよく一致する。

3.9 生成ポリマーの性状

本研究で得たポリマーの軟化温度と分子量を表 3 に示した。

表3 ポリマーの軟化温度と分子量

イソシアナート	分子量 ($\times 10^{-4}$)	軟化温度 (°C)
TDI-100	50.2	190~210
TDI-80/20	48.5	170~200
TDI-65/35	54.5	180~200
MXDI	115.7	210~230
MDI	63.5	260~280
PI	12.2	150~170
o-TI	70.5	210~240
(B.P.O.)	7.1	110~130

生成ポリマーはいずれも白色粉末であり、過酸化ベンゾイル (B.P.O.) を開始剤として得た PMMA とくらべると分子量、軟化温度が著しく高いことを認めた。また、両者の赤外吸収スペクトルを調べた結果、いずれの場合も差はなく、イソシアナートが付加しているかどうかは判定が困難であった。しかし、元素分析の結果から窒素が約 0.6% 含まれており、イソシアナート基の数によって分子量が異なることから重合中に架橋的な反応が起っている可能性が考えられるが、これについては現在検討中である。

4. まとめ

重合速度とモノマー濃度、触媒濃度および重合温度との関係を検討した結果から、全重合速度を R_p として、速度式を

$$R_p = k [MMA]^\alpha [\text{イソシアナート}]^\beta [\text{TEA}]^\gamma$$

のように設定した場合の指数と見かけの活性化エネルギーを表 4 に示した。

表4 芳香族イソシアナートによる MMA の重合 $R_p = k [MMA]^\alpha [\text{イソシアナート}]^\beta [\text{TEA}]^\gamma$

芳香族イソシアナート	α	β	γ	E_a (Kcal/モル)
TDI-100	2.4	0.19	1.10	5.8
DI-80/20		0.19	0.81	9.8
TDI-65/35		0.21	0.79	8.6
MXDI	2.5	0.24	1.05	8.8
MDI			0.10	4.1
PI	1.6	0.14	0.58	7.0
o-TI	2.0	0.20	0.56	8.8

通常のラジカル重合では、 R_p はモノマー濃度の 1~1.5 乗に比例することが周知の事実であるが、本研究で得られた値は一般にこれより高い値を示している。イソ

シアナート基を1個有するPIと α -TIは比較的低値で通例の値に近似しているが、イソシアナート基を2個もっているTDIとMXDIではかなり高い値を示す。これはイソシアナート基とTEAがコンプレックスを生成して、これのあるサイトから重合が開始されるとすれば、一応納得のできる結果であり、ジイソシアナートの場合にはバイラジカルが生成する可能性が強い。

さらに、このことは表2に示した分子量測定値はPIを用いたものは低く、他のジイソシアナートの場合には高い値を示すことから推察されるだろう。

イソシアナート濃度についてはイソシアナートの種類が変わってもほぼ類似した値が見られるが、TEA濃度については一定の関係が成立しない。これはイソシアナートとTEAのコンプレックス生成能の差によるものと考えられ、 r 値はMDIを例外としてモノイソシアナートよりもジイソシアナートの方が高い値を示している。また、TDIのうち、2,4体のものの値は高く、2,6体の混合比が増加すると減少する。メチル基のオルト位に存在するイソシアナート基は一般にパラ位のイソシアナート基より反応性に劣ることから本結果を指示するだろう。

イソシアナートとTEAの混合物の濃度に対しては、 R_p はほぼ $1/2$ 乗則を満足し、一般のラジカル重合と類似している。共触媒の濃度を $[I]$ とすると、

$$\text{TDI-100では、} \quad R_p = k_2 [\text{MMA}]^{2.4} [I]^{0.49}$$

$$\text{PIでは} \quad R_p = k_2 [\text{MMA}]^{1.6} [I]^{0.47}$$

のような速度式が得られる。

活性化エネルギー (E_a) は 4.1~9.8Kcal/モル であ

り、通常のMMAのラジカル重合で得られる値と比較すると $1/2 \sim 1/3$ であるが、一般にコンプレックスによるラジカル重合では数Kcal/モルであると報告されている。

以上の事実と共重合の結果、およびハイドロキノンによる重合禁止効果を考察して、イソシアナートとTEA共触媒による重合反応はラジカルあるいはラジカルイオン的に進行するものと考えられる。

したがって、イソシアナートとTEAはまず反応してコンプレックスを生成し、その結果チッ素あるいは酸素上に生成するラジカルまたはラジカルイオンがモノマーに連鎖移動して重合を開始するものと考えられる。しかし、現段階ではラジカル種が何であるかという明確な概拠はない。

最後に、本研究に協力された加藤卓夫君に謝意を表します。

(昭和46年10月18日 中部化学関係学協会支部連合秋季大会発表)

文 献

- 岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 日化24年会講演予稿集 4, 2169 (1971).
岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 愛知工大研報, 6, 101 (1971).
岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集 P 15 (1971).
- Pestmer et. al, Angew. chem., 72, 612 (1960).