

金属キレートによるスチレンの重合

井 沢 正 一
清 水 明 彦
久 保 正 宏

Metal Chelate Initiated Polymerization of Styrene

Shoichi Izawa
Akihiko Shimizu
Masahiro Kubo

Homogeneous polymerization of styrene(St) was investigated in the presence of various metal chelates as initiator. From the results of these experiments, it was found that; 1) Activity for the polymerization depended on type of the chelate and that of metal acetylacetonate was in order of Mn (III) > Co (III) > Mn (II) > Cr (III), Cu (II) > Fe (III), Ni (II), Zn (II), Co (II), MoO₂ (II) > TiO (II), Fe(II), heat > VO (II). 2) The polymerization proceeded via radical mechanism, in which radicals resulted from elimination of ligands. 3) The rate of polymerization could be represented by the following equation;

$$R_p = 4.9 \times 10^{-4} [C]^{0.5} [M]^{1.3} (110^\circ C., \text{ in } n\text{-heptane})$$

The activation energy was 19.2 kcal/mol. It might be concluded therefore that the St monomer took part in the initiation of the polymerization. 4) No effect of these metal chelates on micro-structure of the resulting polymer was observed without TiO(acetylacetonate)₂.

1. ま え が き

遷移金属化合物によるオレフィンの配位アニオン重合では、既述金属へのオレフィンの配位により、その生長反応、したがって生成ポリマーのマイクロ構造が規制される。このような遷移金属化合物をラジカル重合の開始剤として用いることが可能ならば、従来のラジカル開始剤とは異なった作用を示すことが予想される。たとえば、これまで共重合し得なかったモノマー同志を共重合せしめたり、立体規則性重合触媒として作用する可能性があるわけである。事実、遷移金属のキレート化合物にこのような作用があることを認めた報告が最近出されている¹⁻³⁾。これが事実とするならば、これまでエチレンと共重合し難いとされていた共役ビニルモノマー、たとえばスチレンあるいはブタジエンとの共重合が容易に行なえるようになったり、あるいは立体規則性ポリマーをラジカル重合で製造しうる可能性がでてくるわけで企業の見地からみても興味深い。

本報では、各種金属キレート化合物によるスチレンの

重合および共重合を行ない、(1)モノマーの重合開始への関与の可能性、(2)生成ポリマーのマイクロ構造、(3)重合機構などについて検討した結果を報告する。

2. 試薬および実験方法

2.1 試薬の精製

アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は市販品をエタノールから再結晶させたものを使用した。トリスジメチルグリオキシマト・コバルト (III) (Co(III) dmg · $\frac{1}{2}$ H₂O) およびビスジメチルグリオキシマト・ニッケル (Ni(II) dmg) はそれぞれ Nakahara ら⁴⁾ および Tschugaeff⁵⁾ の方法により合成したものを使用した。ジ-tert-ブチルパーオキシド (DTBP) およびその他の金属キレート化合物は市販品をそのまま使用した。

スチレン (St)、および溶媒は常法により精製したものをを使用した。

2.2 重合方法

重合、共重合は先報⁶⁾の手法に従い容積約 20ml^lの封管中で行なった。重合終了後、内容物を大量の塩酸メ

Table I Results of Polymerization of Styrene with Various Metal Chelates at 110°C.: Styrene 5ml., Benzene 5ml., Metal Chelate 0.5 wt-% (vs. Monomer), 1 hr.

Catalyst	Conversion (%)	Polymn. activity ^a (g/g hr)	Mn × 10 ⁻⁴	Thermal weight loss of Catalyst ^b (%)	Ionization potential of central metal ion ^c (V)	Electronegativity of central metal ion
Heat	2.5	—	—	—	—	—
AIBN	29.8	59.4	4.5	—	—	—
DTBP	10.0	19.1	15	—	—	—
Mn(III)acac ₃	24.5	48.9	14	20.2	(32)	—
Co(III)acac ₃	8.7	17.3	20	0.2	33.8	—
Mn(II)acac ₂	7.0	13.9	—	10.8	15.7	1.4
Cr(III)acac ₃	5.9	11.5	—	0.0	(31)	1.6
Cu(II)acac ₂	5.1	10.2	36	0.3	20.2	2.0
Fe(III)acac ₃	4.2	8.8	—	2.2	31.7	1.8
Ni(II)acac ₂	4.2	8.5	—	22.2	18.1	—
Zn(II)acac ₂	3.7	7.5	30	21.4	17.9	1.5
Co(II)acac ₂	3.6	7.1	24	19.6	17.3	—
MoO ₂ acac ₂	3.4	6.4	—	—	—	—
TiOacac ₂	2.7	4.7	170	6.8	—	—
Fe(II)acac ₂	2.4	4.8	—	3.8	16.5	1.7
VOacac ₂	1.2	2.4	23	0.1	—	—
Mn(II)EDTA	3.8	7.4	36	—	—	—
Co(III)EDTA	3.3	6.8	—	—	—	—
Ni(II)dmg	6.0	11.3	26	—	—	—
Co(III)dmg	1.4	2.7	—	—	—	—

a) g polymer / g catalyst, hr

b) Determined by heating at 110°, 130°, and 150°C respectively for 1 hr. under atmosphere.

c) $M^{(n-1)+} \rightarrow M^{n+}$, ex. $Cr^{II} \rightarrow Cr^{III}$

Table II Effect of Central Metal Ions on Vinyl polymerization with Metal Acetylacetonates

	Monomer	Solvent	Temperature (°C)	Order of polymerization activity
Present result	St	benzene	110	Mn(III) >> Co(III) > Mn(II) > Cr(III), Cu(II) > Fe(III), Ni(II), Zn(II), Co(II), MoO ₂ (II) > TiO(II), Fe(II), heat > VO(II)
Arnett et al.	St	—	110	Mn(III) > Ce(IV) > Co(III) > Fe(III) > Cr(III) > heat
Kastning et al.	St	—	120	Mn(III) > Co(III) > Ni(II) > Fe(III) > Mn(II) > Ce(IV) > heat > Zn(II) > Co(II)
Bamford et al.	MMA	—	80	Mn(III) > Ni(II), V(III), Cr(III) > Co(III), TiO, Pb(II)
Otsu et al.	MMA	—	80	Mn(III) >> Co(III), Mn(II), Cu(II), Cr(III) > Al(III), Fe(III), Co(II), TiO(II), Zr(IV), Zn(II), Ni(II), heat > VO(II), Li(I), Ti(II), Na(I), Mg(II) > V(III), MoO ₂ (II).

タノール溶液に投入して生成ポリマーを沈澱させ、熱トルエン-メタノール系で精製した。精製ポリマーは60°C, 8時間真空乾燥したのち秤量した。

2.3 ポリマー組成の分析

生成ポリマーの組成分析は、いずれも元素分析(C.H.)により行なった。生成ポリマー中の開始剤片の存在は赤外吸収スペクトルにより推定した。

ポリスチレンの立体規則性は熱メチルエチルケトン(MEK)不溶部で表した。

2.4 ポリマーの $[\eta]$ および分子量

生成ポリスチレンの極限粘度 $[\eta]$ は30°C, ベンゼン溶液の粘度測定により求めた。生成ポリマーの分子量は次式にしたがって $[\eta]$ から算出した⁷⁾。

$$[\eta] = 1.1 \times 10^{-4} M_n^{0.73}$$

M_n : 数平均分子量

3. 結果

3.1 各種金属キレートによる重合

110°C, 各種金属キレートによるスチレンの溶液重合の結果をTable Iに示す。また、この表には中心金属イオンのイオン化電位, 電気陰性度, および生成ポリマーの分子量を合せて示した。この表から2, 3の例外を除いて金属キレートが重合開始能力を有することが明らかである。重合活性の大きさは, アセチルアセトナートキレート > ジメチルグリオキシムキレート > エチレンジアミン四酢酸(二ナトリウム塩)キレートの順であつ

Table III Results of Polymerization of Styrene by the Binary Catalyst System containing Mn(III)acac₃ at 110°C: Styrene 5ml., Benzene 5ml, Mn(III)acac₃ 0.5 wt-% (vs. Monomer), Secondary Component 0.5 wt-% (vs. Monomer), 1 hr.

Secondary component	Conversion (%)	Polymerization activity (g/g cat., hr)
—	24.5	48.9
NiCl ₂	22.3	44.0
ZnCl ₂	15.1	33.0
CuCl ₂	5.2	9.7
Acetylacetone	26.3	50.7
Dichloromethane	23.2	45.5
Ethyl alcohol	23.0	46.9
Dimethyl aniline	22.2	46.3
Pyridine	22.2	43.1
Chloroform	0.8	1.5
Hydroquinone	1.1	2.1
DPPH	trace	—

た。Table IIはアセチルアセトナートキレートについて、中心金属イオンの違いによる重合活性の変化を、これまでの研究者が得た結果とともに整理したものである。実験条件の違いだけでは説明できないような差異もみられるが、大体の傾向は一致している。

3.2 第二成分の加添効果

Table IIIに結果を示す。コンプレックスを作り得る化合物として金属ハロゲン化物, ケトンおよびアミン化合物, 有機ハロゲン化物を添加したが, アセチルアセトンを加えた場合を除いていずれも重合率を低下させた。また, ハイドロキノンあるいはジフェニルピクリルヒドrazil (DPPH) のごときラジカル重合禁止剤の添加により重合は禁止された。

3.3 MMAとの共重合

Table IVに結果を示した。Fig. 1に共重合組成曲線を示す。また、この図には典型的なラジカル開始剤である

Table IV Results of Copolymerization of Styrene (M_1) with MMA (M_2) at 110°C.: St+MMA=10ml., Mn(III)acac₃ 0.5wt-% (vs. Monomer), <10min..

$[M_1]$ in comonomer mol. %	Conversion (%)	Copolymer		
		C (%)	H (%)	$[M_1]$ mol. %
18.9	6.7	68.16	7.97	24.6
38.3	3.2	72.73	7.83	38.4
48.2	5.0	76.20	7.92	49.3
58.3	4.2	77.73	7.80	52.5
78.9	4.0	83.80	7.92	73.1

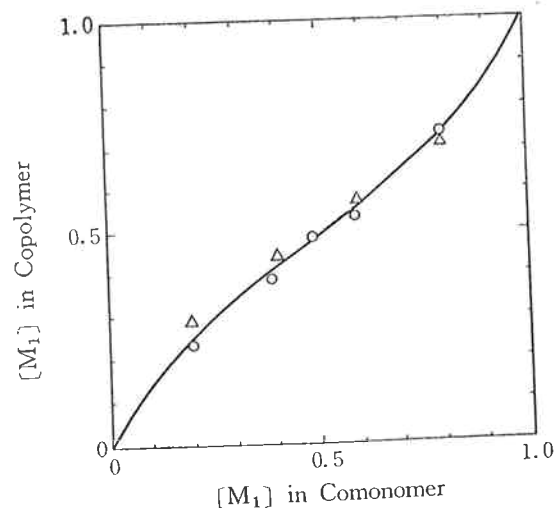


Fig. 1 Monomer-copolymer composition curve for copolymerization of styrene $[M_1]$ with MMA $[M_2]$ initiated by AIBN and Mn(III)acac₃; (Δ) by AIBN at 60°C⁸⁾; (\circ) by Mn(III)acac₃ at 110°C.

AIBN による共重合⁸⁾結果を参考のために示した。

この図から Mn(III)acac₃ を用いたときの共重合組成曲線がラジカル開始剤を用いたときのそれとよく一致することがわかる。Finemann-Ross 法⁹⁾によりモノマー反応性比 r₁, r₂ を算出したところ r₁=r₂≒0.57 であった。

3. 4 重合速度におよぼす開始剤濃度およびモノマー濃度の影響

Fig. 2 に開始剤濃度の影響, Fig. 3 にモノマー濃度の影響を検討した結果を示す。Fig. 2 から重合速度 R_p が開始剤濃度 [C] の 1/2 乗に比例することが認められ

$$R_p = 4.9 \times 10^{-4} [C]^{0.5} [M]^{1.3}$$

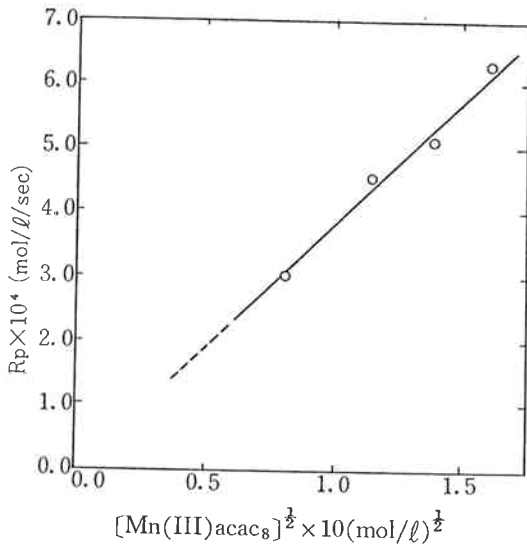


Fig. 2 Relation between $[Mn(III)acac_3]^{1/2}$ and R_p ; $[St]=3.90 \text{ mol/l}$, $110^\circ C.$, in n-heptane

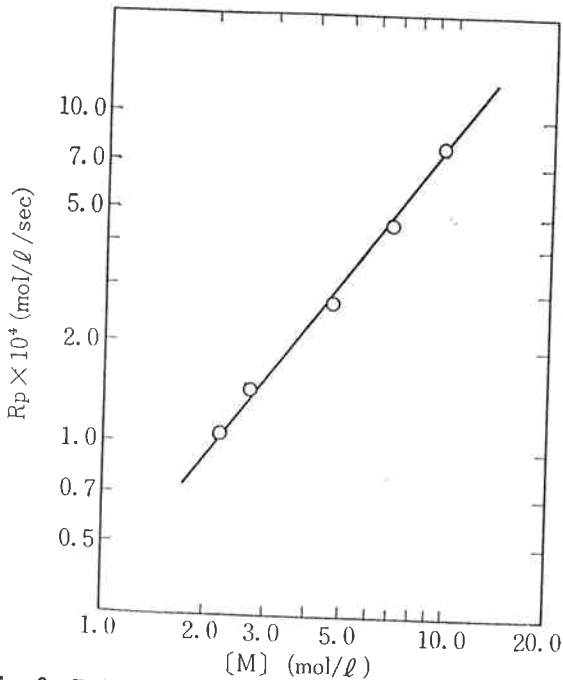


Fig. 3 Relation between monomer concentration and R_p ; $[Mn(III)acac_3]=6.43 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $110^\circ C.$, in n-heptane.

た。Fig. 3 は R_p がモノマー濃度 [M] の1.3乗に比例することを示している。これらの結果から下に示すような重合速度式を得た。

3. 5 重合速度におよぼす温度の影響

Fig. 4 に重合温度の影響を検討した結果を示す。いずれの場合も5分以上の誘導期がみられた。これらの結

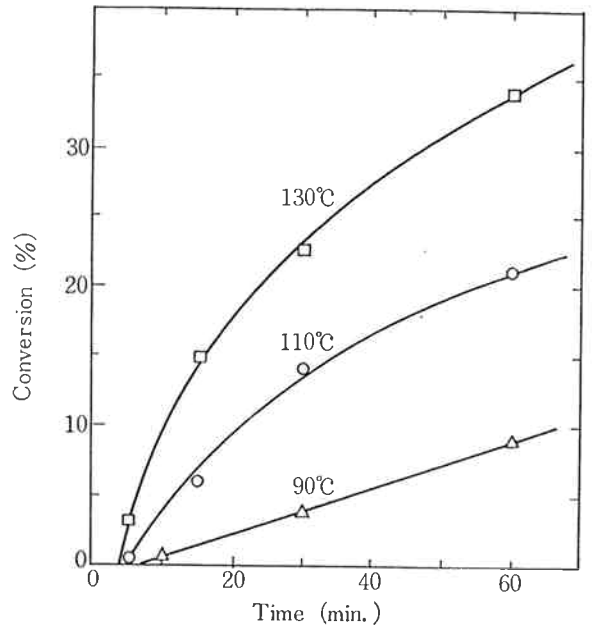


Fig. 4 The effect of temperature on the polymerization of styrene in the presence of Mn(III)acac₃; styrene 5 ml., catalyst 0.5 wt-% (vs. monomer), n-heptane 5 ml.

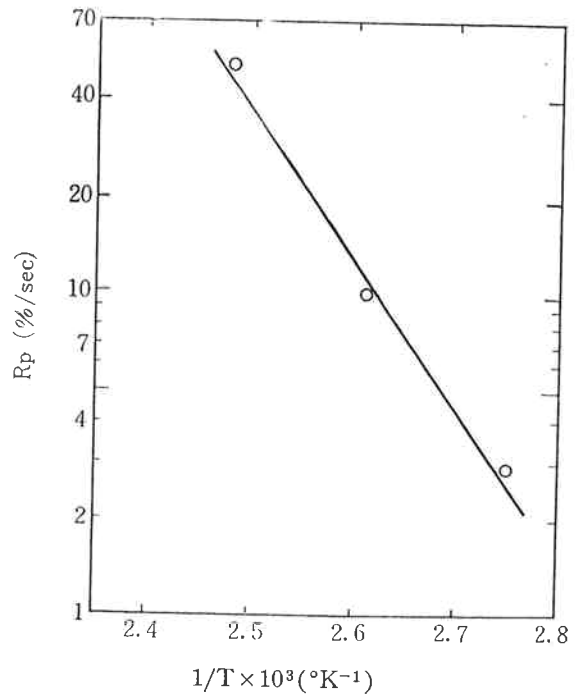


Fig. 5 Relation between the reciprocal temperature and R_p ; styrene 5 ml., Mn(III)acac₃ 0.5 wt-%, n-heptane 5 ml.

果から得られたアレニウスプロットを Fig. 5 に示した。この直線の勾配から活性化エネルギーとして 19.2 kcal./mol. を得た。

3. 6 IRスペクトル

AIBN, および Mn(III)acac_3 により得られたポリスチレンの IR スペクトル図を Fig. 6 に示した。また, Fig. 7 に Mn(III)acac_3 の IR スペクトル図を示した。Fig. 6 から Mn(III)acac_3 を開始剤として調整したポリスチレンには, 1720cm^{-1} に $>\text{C}=\text{O}$ 基による吸収が認められる。Fig. 7 の Mn(III)acac_3 の IR スペクトルには, この吸収が認められない故, このピークはポリマー中の残留キレートによるものではなく, Mn(III)acac_3 か

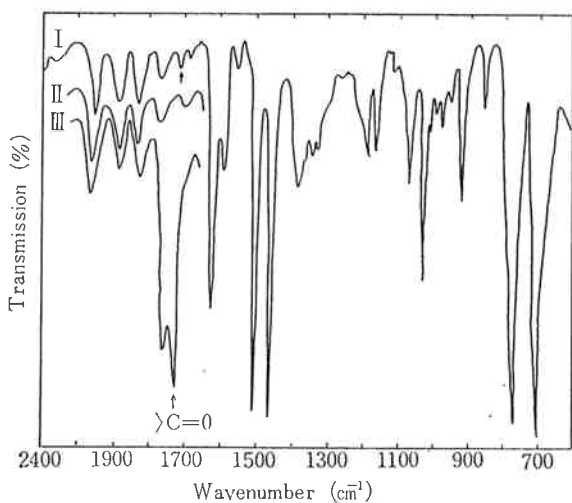


Fig. 6 Infrared spectra of polystyrene obtained under various conditions (KBr disk); (I) polymer obtained with 0.5 wt-% Mn(III)acac_3 , (II) polymer obtained with 0.5 wt-% AIBN, (III) polymer obtained with 40 wt-% Mn(III)acac_3 .

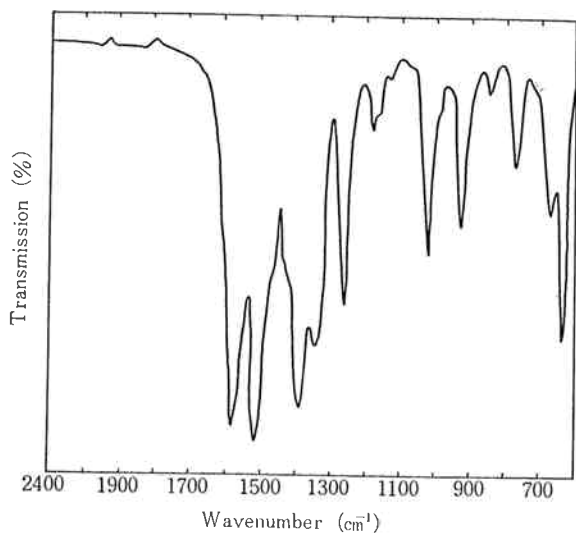


Fig. 7 Infrared spectrum of $\text{Mn(III) (acetylacetonate)}_3$ (benzene soln.)

ら解離した acac 基がポリマー鎖の一部に入ったことを示している。

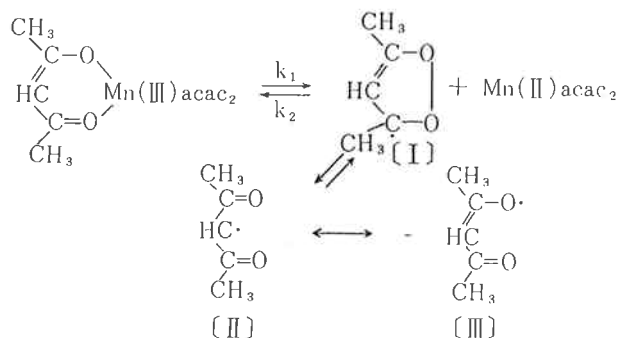
3. 7 MEKによる抽出結果

熱, AIBN, Mn(III)acac_3 , Ni(II)acac_2 , TiO(acac)_2 , および $\text{Mn(III)acac}_3 + \text{CCl}_4$ 系開始剤によるポリスチレンについてそれぞれ抽出を行なったが, TiO(acac)_2 によるもの以外はすべて完全に抽出された。

4. 考 察

4. 1 重合機構

Mn(III)acac_3 を開始剤とするスチレンの重合は, 重合速度が開始剤濃度の2乗に比例すること, ラジカル重合禁止剤の添加により禁止されること, およびメタクリル酸メチルとの共重合組成曲線が典型的ラジカル開始剤を用いた場合の曲線とほぼ一致することなどから, ラジカル機構により進行していることは明らかである。このことは重合の活性化エネルギーが通常ラジカル重合で得られた $23.5 \text{ kcal./mol.}^{10)}$ にほぼ同じ 19.2 kcal./mol. であることから支持される。開始ラジカルは, Arnett ら¹¹⁾ が提出した自動酸化機構と同じ経路をたどって生じるものと考えられる。

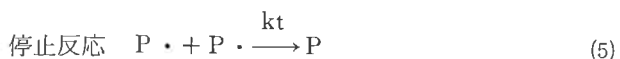
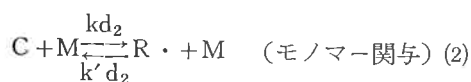


ただし, acac: アセチルアセトナート配位子

Kastning ら¹⁾ は ^{14}C でラベルしたキレートを用いてビニル重合を行ない, 生成ポリマーの放射能測定によりポリマー中に配位子片が入っていること認めている。acac \cdot が開始ラジカルであるとすれば, 少なくとも生成ポリマーの一端には $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}-$ 基, あるいは $\text{CH}_3\text{COCH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 基が存在する故, その IR スペクトルは $>\text{C}=\text{O}$ 基の吸収を示すはずである。Fig. 6 は予想通りのスペクトルが得られたことを示している。それゆえ開始ラジカルが acac \cdot であることはまず間違いない。

つぎに金属キレートによるスチレンの重合の素反応について考えてみる。重合の素反応は次のように表わせる。





ただし, C : 金属キレート, M : スチレンモノマー,
R · acac ·, P · : 生長ポリマーラジカル,
k : 速度定数

したがって, それぞれの反応速度は

$$Rd_1 = kd_1[C] \quad (6)$$

$$Rd_2 = kd_2[C][M] \quad (7)$$

$$Ri = ki[R \cdot][M]$$

$$Rp = kp[P \cdot][M]$$

$$Rt = kt[P \cdot]^2$$

となる。今, 定常状態を仮定すると

$$Rd = Ri = Rt$$

ただし, $Rd = Rd_1$ または Rd_2 , $kd \gg k'd$

よって $Rd = ki[R \cdot][M] = kt[P \cdot]^2$

$$\therefore [P \cdot] = (Rd/kt)^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore Rp = kp(Rd/kt)^{\frac{1}{2}}[M] \quad (8)$$

モノマーが開始剤の分解に関与しないときは(8)式に(6)式を代入して

$$Rp = kp(kd_1/kt)^{\frac{1}{2}}[C]^{\frac{1}{2}}[M]$$

分解に関与するときは(7)式を用いて

$$Rp = kp(kd_2/kt)^{\frac{1}{2}}[C]^{\frac{1}{2}}[M]^{\frac{3}{2}}$$

となる。

本実験の結果では $Rp \propto [M]^{1.3}$ の関係が得られた。したがって, 重合の開始が大部分(2)式によって起こっているものと思われる。この関係がいかなるものであるかについては次項で考察するが, いずれにせよモノマーの関与はキレートの分解をより容易にすることが予想される。Bamford ら²⁾は Mn(III)acac₃ によるメタクリル酸メチルの重合において, $Rp \propto [M]$, $E = 26$ kcal./mol. なる結果を得た。これから彼らはこの重合反応の律速段階にモノマーが関与していないと述べている。しかし, 同じメタクリル酸メチルの重合において大津ら³⁾は, $Rp \propto [N]^{1.44}$, $E = 17$ kcal./mol. を得ている。この値は, 本実験結果とよく一致している。以上のような考察から開始反応にモノマーが関与していると結論される。

ポリマー生長鎖末端において π -コンプレックスを形成する可能性のある化合物を添加することにより重合速度が増加したり, 立体規則性重合が促進されたりする現象が知られている。Kastning ら¹⁾は Mn(III)acac₃ 系触

媒の重合活性が有機ハロゲン化物, あるいは金属ハロゲン化物の添加により増加すると報告した。しかし, Table. III から明らかなように, 本実験では第二成分の添加効果は認められなかった。Bamford ら²⁾, および大津ら³⁾も同様な結果を得ている。

また, MEK 抽出実験の結果から, Mn(III)acac₃ 系触媒による立体規則性重合の可能性は認められなかった。ただし, TiO(acac)₂ による重合体のみは MEK 不溶であり, アイソタクチック構造を有することが確かめられた。他のアセチルアセトナートによる重合体に比べて異常に高分子量の重合体を与えることから, 重合機構が他のものと異なるものと思われる。

4. 2 重合活性

前項での考察により開始ラジカルが金属キレートから解離した配位子ラジカルであることはほぼ明らかになった。とすれば, 金属キレートの重合活性はラジカル解離の難易と生成ラジカルの反応性によって決まるであろう。

事実 Kastning ら¹⁾は Mn(III) の一連の 1,3-ジカルボニルキレートについて調べ, 重合活性がキレートの安定定数に比例することを指摘している。しかしながら, これは中心金属イオンが同じで配位子の構造が類似している場合に言えることであって一般的な関係ではない。このことは, Table. I において重合活性と中心金属イオンのイオン化電位あるいは電気陰性度との間にほとんど相関性がみられないことから間接的に証明される。普通いわれるキレートの安定度はイオンの解離に対するものであり, これだけでラジカルの解離の起こり易さを判断することは無理といえよう。

開始剤の熱安定性との間にもはっきりした関係は見出し得なかった。重合はキレートの分解温度以下でも十分に進行し, これに伴ってキレートの分解が観察された。しかし, モノマーが存在しないときはヘプタン中で重合温度に加熱してもキレートの分解は起こらなかった。このことは開始ラジカルの生成反応が平衡反応 (Mn(III)acac₃ ⇌ Mn(II)acac₂ + acac ·) であることを示唆している。すなわち, モノマーは次々と acac · を消費して平衡を右に移行させているものと思われる。

しかしながら, 平衡反応に対する寄与だけでは $Rp \propto [M]^{1.3}$ を説明することは不可能であり, モノマーはもっと直接的な形で解離に関与しているはずである。ここでは, このような相互作用として中心金属イオンへのモノマーの配位を考えた。

一般に遷移金属のアセチルアセトナートは Cr(III) のそれを除いてイオン性の結合をしていることが知られている。また d 軌道電子と π -結合することによりアセチ

ルアセトナート環は芳香環に似た性格を有するとされている。モノマーの配位がd軌道に対して行なわれるとすれば、配位はキレート環の共鳴を乱すことになり、配位子の解離を容易ならしめることが予想される。ところでd軌道が一つまたは二つの電子によってすべて埋められている場合は不対電子同志を対にして空軌道を用意するためのエネルギーが必要である。したがって、配位の難易はこのエネルギーの大小によって大きく左右されるであろう。

Mn(III)acac₃ は3d軌道に一つの空軌道を持っている。Mn(III)acac₃ が他の金属アセチルアセトナートに比べてはるかに優れた重合活性を示すのはこのためであると推測される。もちろん、このような効果だけでは重合活性を説明することはできないが、モノマーの配位が重要な因子であることは確かであろう。

5. むすび

各種金属キレートを開始剤としてスチレンの重合およびメタクリル酸メチルとの共重合を行ない、これらキレートの重合活性について検討した。さらに重合機構についても考察した。

- (1) 金属アセチルアセトナートの重合活性の順序は Mn(III) ≫ Co(III) > Mn(II) > Cr(III), Cu(II) > Fe(III), Ni(II), Zn(II), Co(II), MoO₂(II) > TiO(II), Fe(II), heat > VO(II)
- (2) 重合機構はラジカル的であり、開始ラジカルはキレートから解離した配位子ラジカルである。
- (3) Mn(III)acac₃ によるスチレンの重合速度式として下式を得た。

$$R_p = 4.9 \times 10^{-4} [C]^{0.5} [M]^{1.3}$$

(110°C, n-ヘプタン中)

また、重合の活性化エネルギー 19.2 kcal./mol. を

得た。これらの結果から、キレートの分解にモノマーが関与していると推論した。

- (4) 既述金属キレートには、生成ポリマーのマイクロ構造の規制作用は認められない。また、第二成分添加効果も認められない。

(終りに、本研究を行なう機会を与えられた日本ポリケミカル小坂研究所長に謝意を表します。また、元素分析ならびにIR分析をお願いした研究第六室下瀬、高田両室員に深謝します。)

文 献

- 1) E. G. Kastning, H. Naarmann and C. Bercling, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **4**, 322 (1965).
- 2) C. H. Bamford D. J. Lind, *Chem. and Ind.*, Sept. 18, 1627 (1965).
- 3) 大津隆行, 南井宜明, 井本稔, 第19回日化年会要旨集 p. 273 (1966).
- 4) A. Nakahara, R. Tsuchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3103 (1954).
- 5) Tschugaeff, L., *Z. anorg. Chem.*, **46**, 144 (1905).
- 6) T. Otsu, A. Shimizu, M. Imoto, *J. Polymer Sci.*, **A 3**, 615 (1965).
- 7) G. Natta et al., *Makromol. Chem.*, **20**, 37 (1956).
- 8) 中田忠志, 木下泰男, 大津隆行, 井本稔, 第13回高分子年会講演要旨集 (1964).
- 9) M. Finemann et al., *J. Polymer Sci.*, **5**, 269 (1950).
- 10) C. H. Bamford, M. J. S. Dewar, *Proc. Roy. Soc.*, **A 192**, 308 (1948).
- 11) E. M. Arnett, M. A. Medelsohn, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3824 (1962).