

錯体触媒によるメタクリル酸メチルの重合

秋 元 明
井 村 信 一
迫 村 寿 男

Polymerization of Methyl Methacrylate by Some Transition Metal Complex Catalysts

Akira AKIMOTO
Shin-ichi IMURA
Toshio SAKOMURA

Polymerization of methyl methacrylate and its copolymerization with styrene have been investigated in aqueous system using $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as catalyst. Some primary amines were found to be effective for improvement of the polymer yields. The poly(methyl methacrylate-styrene) copolymer obtained by using the above systems possessed features characteristic of radical polymerization.

1. はじめに

極性ビニルモノマーの立体規則性重合の分野において最近進められている研究は水媒体もしくは極性媒体中での重合である。Luttinger¹⁾ および Wilkinson ら²⁾ は第8族金属化合物と還元剤との組み合わせによりアセチレンのトランス重合に成功した。ここで Luttinger は溶媒としてアルコール、水および極性溶媒を用い、Wilkinson らはテトラヒドロフランを使用している。Reinhart ら³⁾ はロジウム塩を用い水中でブタジエンのトランス-1,4重合を報告した。その後パラジウム塩やロジウム塩によるブタジエンの重合では、極性配位子の重合速度への効果、ならびに生成ポリマーの立体規則性への影響について検討がなされた^{4)~6)}。

ここで興味を持たれることはブタジエン以外の典型的な極性ビニルモノマーを用いた場合に、上記のような立体規則性重合が可能であるかということである。Kharasch ら⁷⁾ が塩化パラジウムとスチレンとの錯体を発見したことが研究の契機となり、Youngman ら⁸⁾ は種々の極性ビニルモノマーの重合を、第8族金属ハロゲン化物によりナトリウムヘキサデシルベンゼンスルホン酸で乳化重合を報告している。この報告では、第8族金属ハロゲン化物は選択的に極性ビニルモノマーを重合すること、立

体規則性ポリマーは生成しないことを述べている。さらに平井ら⁹⁾ は塩化ルテニウムによるメタクリル酸メチルの重合を検討し、この触媒は三級ホスフィンの存在によりメタクリル酸メチルを配位アニオンのように重合することを見出した。

本報告は塩化パラジウムおよび塩化ロジウムによる極性ビニルモノマーの重合に関するものであり、非水媒体および水媒体中での重合、ルイス塩基の添加効果ならびに共重合についてまとめたものである。

2. 実 験

[1] 試 薬

モノマー

極性ビニルモノマー（市販特級品）はすべて常法により精製し、重合直前に蒸留して使用した。

溶 媒

ベンゼン（市販特級品）は常法にて精製し、ナトリウム線を入れて貯蔵したものを使用した。水はイオン交換水を使用した。

触 媒

塩化パラジウム、塩化ロジウム（共に市販品）は特に精製せず使用した。第2成分としてのルイス塩基は常法により精製した。

〔2〕重 合

重合は通常の封管法に従った。モノマーおよび触媒などの仕込み操作はすべて窒素気流中、ドライボックス中にて行った。あらかじめ窒素置換した封管に、溶媒、触媒（第2成分の存在する時にはこれも加える。）およびモノマーをこの順に添加し溶封する。封管は所定温度の浴槽中で振盪する。所定時間後、内容物を、塩酸を少量含むメタノールに投入し重合を停止させる。モノマーが酢酸ビニルの場合は石油エーテルに投入した。その後、メタノール不溶部（もしくは石油エーテル不溶部）をガラスフィルターで分離し乾燥した。

3. 結果と考察

〔1〕PdCl₂·2H₂O, RhCl₃·3H₂O によるビニルモノマーの重合

Table 1 および Table 2 は、PdCl₂·2H₂O および RhCl₃·3H₂O による各種ビニルモノマーの重合結果を示したものである。これらの金属塩化物はメタクリル酸

Table 1 Polymerization of vinyl monomer catalyzed by PdCl₂·2H₂O^a

No.	Vinyl monomer	Polymer yield
		%
1	Vinyl chloride	0
2	Methyl methacrylate	4
3	Vinyl acetate	0
4	Acrylonitrile	0
5	Styrene	trace

a Vinyl monomer, 5ml; C₆H₆, 5ml; PdCl₂·2H₂O, 1 mole % on monomer; polymerization at 60°C for 20hr.

Table 2 Polymerization of vinyl monomer catalyzed by RhCl₃·3H₂O^a

No.	Vinyl monomer	Polymer yield
		%
11	Methyl methacrylate	5
15	Acrylonitrile	0
13	Styrene	trace

a Vinyl monomer, 5 ml; C₆H₆, 5 ml; RhCl₃·3H₂O, 1 mole % on monomer; polymerization at 60°C for 20hr.

メチル (MMA) を重合し、スチレン (St) のこみ跡量のポリマーを与える。しかしながら、アクリロニトリル (AN), 酢酸ビニル (VAc) および塩化ビニル (VC) を重合しない。本重合系は重合初期から不均一系であるが、その重合結果は通常のラジカル重合で観察されるモノマーの反応性の結果からもアニオン重合で観察されるモノマーの反応性の結果からも全く異なる。後に示すように本重合は水媒体中で可能であることから、系のカチオン重合性は否定される故、この結果は重合の開始にモノマーが関与していることを示すものであろう。

〔2〕水媒体中での重合

Table 3 は水媒体中で各種極性ビニルモノマーを重合した結果である。ベンゼンを水にかえた以外は Table 1 および 2 と同一条件である。水を使用した場合も、両金属塩化物はMMAと St のみを選択的に重合させる。この場合、水を使用すると共に収率は増大するが、RhCl₃·3H₂O においてその増大は著しい。水の使用により重合系は初期に均一で後期に不均一になるため、この増大現象を説明することは困難ではあるが、モノマーに選択性がある事は重合開始にモノマーが関与することを支持するものであろう。

Table 3 Polymerization of vinyl monomer in water catalyzed by PdCl₂·2H₂O and RhCl₃·3H₂O^a

No.	Vinyl monomer	Catalyst	Polymer yield %
6	Vinyl chloride	PdCl ₂ ·2H ₂ O	0
7	Methyl methacrylate	PdCl ₂ ·2H ₂ O	6
8	Vinyl acetate	PdCl ₂ ·2H ₂ O	0
9	Acrylonitrile	PdCl ₂ ·2H ₂ O	0
10	Styrene	PdCl ₂ ·2H ₂ O	3
17	Vinyl chloride	RhCl ₃ ·3H ₂ O	0
12	Methyl methacrylate	RhCl ₃ ·3H ₂ O	25
18	Vinyl acetate	RhCl ₃ ·3H ₂ O	0
16	Acrylonitrile	RhCl ₃ ·3H ₂ O	0
14	Styrene	RhCl ₃ ·3H ₂ O	5

a Vinyl monomer, 5ml; H₂O, 5ml; catalyst, 1 mole % on monomer; polymerization at 60°C for 20hr.

〔3〕電子供与性化合物の効果

PdCl₂·2H₂O または RhCl₃·3H₂O による極性ビニルモノマーの重合は重合開始に触媒とモノマーとの相互作用が関係していることを示唆した。これは水系での重

合においても同様に示されている。

Table 4 および 5 は $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ による MMA の重合において、触媒の第 2 成分としての電子供与性化合物の効果を検討したものである。電子供与性化合物としては含イオウ化合物、含窒素化合物を用い、単座配位能のものと 2 座配位能のものを用いて、配位子の性質について検討した。

Table 4 Polymerization of MMA with $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -electron donor catalyst ^a

No.	Electron donor	Polymer yield %
21	Tetrahydrothiophen	16
22	Ethylenedithioglycol	10
23	Triphenylphosphin	7
25	Stearylamine	21
38	Ethylenediamine	8
36	Dipyridyl	7
7	—	6

^a MMA, 5ml; H_2O , 5ml; $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1 mole % on monomer; electron donor, 1 mole % on monomer; polymerization at 60°C for 20hr.

一般に $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ では電子供与性化合物の添加効果があり、特にアミンを用いるとその効果が大きい。これは新に生じた Pd とアミンとの錯体によるものと思われる。しかしながら $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ではその効果はほとんどなく、モノアミンにのみその効果が認められた。これらの化合物の添加による錯体の重合開始への対応は複雑である。

Table 5 Polymerization of MMA by $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -electron donor catalyst ^a

No.	Electron donor	Polymer yield %
66	Tetrahydrothiophen	1
67	Ethylenedithioglycol	14
71	Triphenylphosphin	1
68	Stearylamine	31
70	Ethylenediamine	9
12	—	25

^a MMA, 5ml; H_2O , 5ml; $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1 mole % on monomer; electron donor, 1 mole % on monomer; polymerization at 60°C for 20hr.

[4] 共重合

Table 6 は $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ により St と MMA の共重合を行った結果を示したものである。両触媒共に、St と MMA の共重合を開始する。しかしながら両モノマー組成の変化によって生じる共重合速度の変化は小さく、通常のラジカル触媒による共重合結果とやや性質を異にする。ただ、生成ポリマーの組成分析(元素分析)より、共重合はラジカル的に進行していることがわかる。

Table 6 Copolymerization of St and MMA at 60°C

No.	Catalyst	Monomer charge St/MMA by vol.	Yield %	Polymer analysis MM A, mole %
80	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$	50/50	28.0	53
81	$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50/50	2.5	52
82	$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50/50	1.4	48
83	$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70/30	2.3	38
84	$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30/70	2.2	68
85	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	50/50	30.0	50
86	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	50/50	10.0	51

^a Total vinyl monomer, 5ml; H_2O , 5ml; catalyst, 1 mole % on monomer; polymerization for 20hr

4. 要 旨

$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ により各種極性ビニルモノマーの重合を検討した。

上記触媒は MMA を選択的に重合し、水系においても重合は可能である。さらに触媒の第 2 成分としての電子供与性化合物としてはモノアミンが有効であった。さらに MMA と St との共重合から、本重合系はラジカル的に進行することを認めた。

文 献

- 1) L. B. Luttinger; *J. Org. Chem.*, **27**, 1591 (1962).
- 2) M. L. H. Green, and G. Wilkinson; *Chem. Ind. (London)*, **1960**, 1136.
- 3) R. E. Reinhart, H. P. Smith, H. S. Witt, and H. Romeyn, Jr.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4864 (1961).
- 4) A. J. Canale; *J. Polym. Sci., B*, **2**, 1041 (1964).
- 5) D. G. T. Cooper; *Polymer*, **7**, 113 (1966).
- 6) J. P. Durand, F. Dawans, and Ph. Teyssie; *J. Polym. Sci., A-1*, **8**, 979 (1970).

- 7) M. S. Kharash, R. C. Seyler, and F. R. Mayo; *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 882 (1938).
- 8) R. S. Berger, and E. A. Youngman; *J. Polym. Sci., A-1*, 357 (1964).
- 9) K. Hiraki, S. Kaneko, and H. Hirai; "paper presented at 19th Annual Meeting on Macromolecules", Society of Polymer Science of Japan, Tokyo, 1970; Preprints, 20A24.