

トリエチルアルミニウムによるビニル重合 およびアルキレンオキシドとの共重合

井 村 信 一
秋 元 明
小 坂 勇 次 郎

AlEt₃-Catalyzed Vinyl Polymerization and Copolymerization with Epichlorohydrin

Shinichi IMURA
Akira AKIMOTO
Yujiro KOSAKA

The polymerization of methyl methacrylate and acrylonitrile initiated by a 1:1 complex of triethylaluminum and hexamethylphosphoric acid triamide (HMPA) has been shown to proceed through an anionic mechanism. The complex also initiates the copolymerization of vinyl monomers with epichlorohydrin. The effect of HMPA/AlEt₃ ratios on the polymer structures and yields was investigated.

1. はじめに

メタクリル酸メチル(MMA)やアクリロニトリル(AN)のような極性ビニルモノマーのアニオン重合において、ルイス塩基の添加効果は、最近よく検討されている。これらは有機金属化合物系の開始剤について研究されている。たとえば、トリエチルアルミニウム(AlEt₃)によるMMAのアニオン重合では、 α , α' ジピリジルのようなルイス塩基の配位が、AlEt₃のアルキル基のアニオン特性を増大させることがわかっている。有機マグネシウムのルイス塩基配位錯体の反応性は、リガンドの型や性質に依存し、配位錯体はアクリロニトリルの重合に対し、異なる触媒活性を示すことが報告されている¹⁾。

これらの錯体による極性ビニルモノマーの共重合でも、上記の機構を反映する。 n -ブチルリチウムによるスチレンと α -メチルスチレンの共重合では、ヘキサメチルりん酸トリアミド(HMPA)の存在で、 α -メチルスチレンへの選択性が增大する²⁾。

本報告はAlEt₃によるMMAおよびANの重合、およびアクリル酸エステルとエピクロルヒドリン(ECH)との共重合において、HMPAの効果を検討したものである。

2. 実 験

[1] 試薬

すべてのモノマーおよび溶媒は常法により精製した。AN, ECH, およびベンゼンは窒素气流中で蒸留した。アクリル酸エステル, MMA およびHMPAは減圧下に蒸留した。AlEt₃は減圧蒸留しベンゼン溶液として保存した。

[2] 重合

仕込み操作などはすべて窒素雰囲気中で行った。-78°Cに冷却したガラスアンプルにAlEt₃およびHMPAのベンゼン溶液を任意のモル比になるよう加える。次にモノマーを加え、アンプルは脱気後溶封し所定温度で重合する。反応後重合混合物は少量の塩酸を含むメタノールに投入し、沈殿したポリマーはろ過し、洗滌後乾燥する。共重合の操作も上記と同様にした。

3. 結果と考察

表1, 2はAlEt₃-HMPA触媒(任意のHMPA/AlEt₃モル比)によるMMAおよびANの重合の結果である。一定時間におけるポリマーの収率を比較した。AlEt₃単独ではMMAの重合を開始せず、ANでは少量

のポリマーを与えるにすぎない。一定の $AlEt_3$ 濃度に、HMPA を添加していくと MMA および AN のポリマーの収率は増大する。HMPA/ $AlEt_3$ モル比が1までは収率は増大するが、それをすぎるともはや収率はそんなに増大しない。

HMPA の存在は MMA および AN のポリマーの分子量もいちぢるしく増大させる。HMPA/ $AlEt_3$ モル比が1では $[\eta]$ が3.0をこえるほどにもなる。ポリ (MMA) の場合、分子量はモル比が1で最大になる。

HMPA の存在下における重合では、HMPA の濃度は低く、反応混合物の極性には変化を与えていない。上記のモル比が大きい時でも重合速度が一定であることはこのことをうらづけている。このことは HMPA の存在が新しい触媒サイトを形成しているという考え方につながる。

アルキルアルミニウムの化学では、NMR スペクトルから、アルキルアルミニウムのアルミニウムイオンの電

気陰性度は、メチルとメチレンプロトンの内部ケミカルシフトの差、 $\delta_{int.} = \delta_{CH_3} - \delta_{CH_2}$ 、より評価できることがわかっている。 $\delta_{int.}$ はベンゼン中での $AlEt_3$ の初期値80から、HMPA 存在下での129まで変化することがわかっている。モル比が1をこえると、 $\delta_{int.}$ は129で一定である。このことは HMPA と $AlEt_3$ が強い錯体を形成していることを意味する。この内部ケミカルシフトの結果は HMPA- $AlEt_3$ 触媒による MMA と AN の重合結果と同一の傾向を示す。

Fig. 1 はアクリル酸エステル類とECHの共重合を $AlEt_3$ 触媒にておこない、その際のHMPAの添加した効果を検討したものである。アクリル酸エステル類ではエチルアクリレートの方がブチルアクリレートよりも共重合しやすい。得られたコポリマーの性状はゴム状で白色であった。

Table 1 Polymerization of Methyl Methacrylate Catalyzed by $AlEt_3$ and HMPA^{a)}

Expt. No.	HMPA/ $AlEt_3$ molar ratio	Yield %	$[\eta]^b$
1	0.0	0	—
2	0.2	7	0.20
3	0.5	12	0.50
4	1.0	32	3.00
5	2.0	30	2.90

a) MMA, 5 ml; benzene, 5 ml; $AlEt_3$, 1 mole% on monomer; polymerized at 80°C for 20 hr.

b) Measured in benzene at 30°C.

Table 2 Polymerization of Acrylonitrile Catalyzed by $AlEt_3$ and HMPA^{a)}

Expt. No.	HMPA/ $AlEt_3$ molar ratio	Yield %	$[\eta]^b$
7	0.0	6	—
8	0.5	10	—
9	1.0	43	3.55
10	2.0	47	3.60

a) AN, 5 ml; benzene, 5 ml; $AlEt_3$, 1 mole% on monomer; polymerized at 80°C for 20 hr.

b) Measured in N,N-dimethylformamide at 30°C.

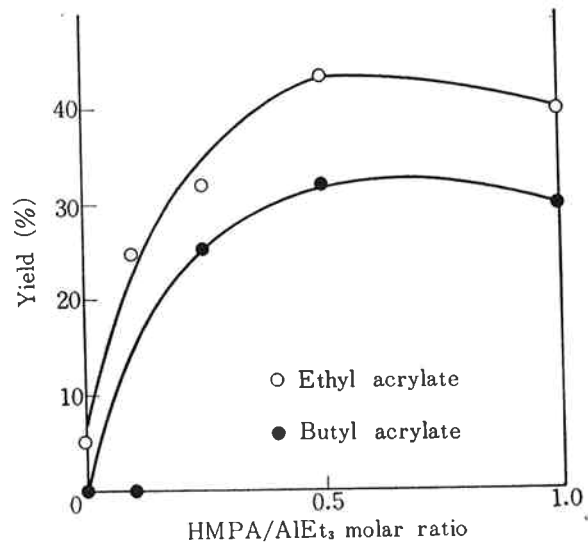


Fig. 1 Copolymerization of acrylic esters with epichlorohydrin catalyzed by $AlEt_3$ in the presence of HMPA. ECH, 5ml; acrylic ester, 5ml; $AlEt_3$, 2mole% on total monomer; polymerized at 80°C for 24hr.

MMA や AN の単独重合において認められるように、 $AlEt_3$ 単独では、これらの共重合も開始しない。 $AlEt_3$ に HMPA を添加すると共重合が開始される。共重合速度は、このモル比が1の時に必ずしも最大になるのではなく、0.5で最大となっている。

Fig. 2 には Fig. 1 で得られたコポリマーの $[\eta]$ を示した。 $[\eta]$ はかなり高い値であり、共重合速度と $[\eta]$ とは相補的な関係を示した。また、エチルアクリレートとブチルアクリレートとに関してはエチルアクリレートによるコポリマーの方が $[\eta]$ は大きい。

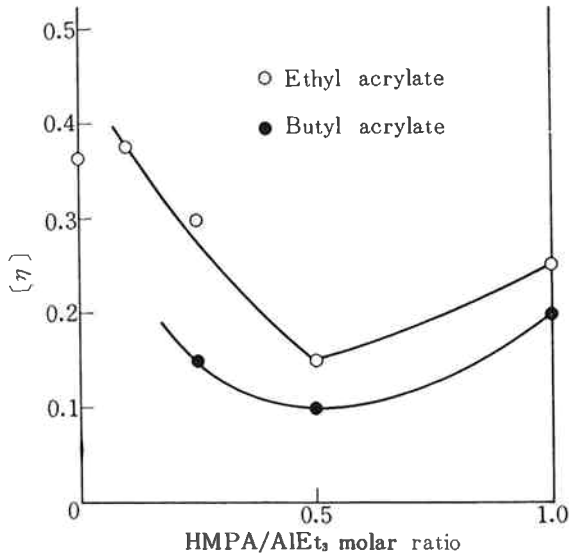


Fig. 2 [η] values of copolymers obtained in Figure 1. Measured in acetone at 30°C.

Fig. 3 は AN と ECH との共重合結果である。Fig. には収率と [η] を示した。収率に関しては、先述の共重合と同様に HMPA と AlEt₃ とのモル比の適度のところで最大値を有する。一方、[η] に関しては、HMPA の量が多いほど高い値を示す。

4. 要 旨

メタクリル酸メチルおよびアクリロニトリルは、トリエチルアルミニウム-ヘキサメチルりん酸トリアミド錯体により比較的高温でアニオン重合する。さらに本触媒はこれらのビニルモノマーとエピクロルヒドリンとの共

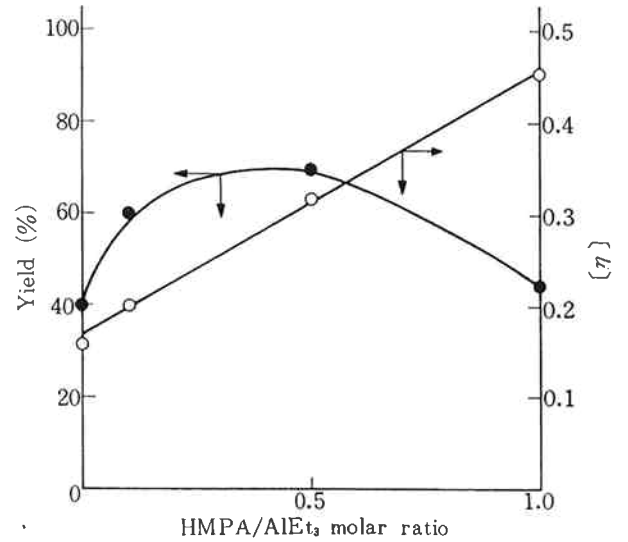


Fig. 3 Copolymerization of acrylonitrile with epichlorhydrin by AlEt₃ in the presence of HMPA. AN, 5ml; ECH, 5ml; AlEt₃, 2mole% on total monomers; polymerized at 80°C for 24hr; [η] was measured in N, N-dimethylformamide at 30°C.

重合を開始する。

文 献

- 1) B. Erussalimsky and I. Krassnoseslskaya; *Makromol Chem.*, **123**, 80 (1969).
- 2) W. Kampf, H. Weber, and K. P. Stocks; *Angew. Makromol. Chem.*, **24**, 177 (1972).