$$[M_1] \div K_1[AC]_0 \cdot [SO_2]_0 \quad (6)$$

$$[M_2] \div K_2[BT]_0 \cdot [SO_2]_0 \quad (7)$$

と近似できる。 M_1 - M_2 の2元共重合と考え、Mayo の共重合組成式²⁵⁾に (6), (7) を代入すれば (8) 式を得る。

$$\frac{(M_1)}{(M_2)} = \frac{[M_1]\{r_1[M_1] + [M_2]\}}{[M_2]\{[M_1] + r_2[M_2]\}} \\ = \frac{[AC]_0\{r_1(K_1/K_2)[AC]_0 + [BT]_0\}}{[BT]_0\{[AC]_0 + r_2(K_2/K_1)[BT]_0\}} \quad (8)$$

(8) 式の右辺は形式上 $r_1(K_1/K_2)$ と $r_2(K_2/K_1)$ を反応性比とする AC と BT の共重合組成式にあたる。左辺はポリマー中の (AC $\cdot$ SO₂) ユニットと (BT $\cdot$ SO₂) ユニットの組成比を示すが、AC/SO₂=1/1, BT/SO₂=1/1 であるから AC と BT の組成比に等しい。

$[AC]_0$, $[BT]_0$ を仕込みモノマー組成から, (M_1) , (M_2) をポリマー分析結果から算出すると表7のようになる。

表 7

実験番号	モノマー初濃度(mol/l)		ポリマー組成(mol%)	
	[AC] ₀	[BT] ₀	(M ₁)	(M ₂)
1-02	1.95	1.95	7.11	40.14
1-03	2.89	1.44	13.28	37.70
1-04	3.77	0.94	21.80	33.55
1-05	4.64	0.46	21.43	29.10
1-06	0.93	3.70	2.38	44.72
1-07	1.42	2.84	4.70	47.86
1-08	1.52	1.52	6.53	41.89
1-09	1.06	1.06	10.40	41.71

(M₁), (M₂) の値はポリマー中の SO₂ mol % を AC mol % と BT mol % に按分して求めた。

(8) 式に表7の数値を入れ、通常の積分法を用いて

$$r_1(K_1/K_2)=0.1 \quad (9)$$

25) F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1594 (1944).

$$r_2(K_2/K_1)=5.0 \quad (10)$$

がえられた。故に共重合組成式は

$$\frac{(M_1)}{(M_2)} = \frac{[AC]_0\{0.1[AC]_0 + [BT]_0\}}{[BT]_0\{[AC]_0 + 5.0[BT]_0\}} \quad (11)$$

(11) 式を用いれば、AC と BT の仕込み濃度より、生成する3元共重合体の組成を計算できる。(11) 式を用いて計算した3元共重合体の組成の計算値と実験値を図5に示す。

図 5

共重合曲線, ポリマー中の $-(CH_2-CH-SO_2)-$ ユニットの mol %
CH₂Cl
はポリマー中の AC ユニット/AC ユニット+BT ユニットの計算値

図5の中で、ポリマー中の $-(CH_2-CH-SO_2)-$ ユニットの (M₁ ユニットの mol % (縦軸) はポリマー中の AC ユニット/(AC ユニット+BT ユニット) の計算値である。図5で計算値と実験値がかなりよく一致しており、2種のコンプレックスの間の2元共重合であるという考えの正しいことが立証された。

β -プロピオラクトンのアルカリ触媒による重合

(昭和 37 年 1 月 9 日 受理)

岡村 誠三・東村 敏延・田中 厚生*

β -プロピオラクトンのアルカリ触媒による重合を行ない、重合条件と生成ポリマーの分子量との関係を検討した。従来 β -プロピオラクトンはアルカリ触媒では高重合度のポリマーは得られていないが、無極性溶媒中で低モノマー濃度、低触媒濃度で重合を行なうと、カセイカリ触媒によって高分子量のポリエステル型のポリマーが得られた。触媒としてアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、酢酸塩を用いると、重合速度は金属のアルカリ性が強く酸性の弱い酸の塩ほど大であった。しかし生成ポリマーの重合度については重合速度のように簡単な関係は見出されなかった。比較のため塩化スズ (IV) など酸性触媒を用いて重合を行なったが、生成ポリマーの構造はアルカリ触媒で得たポリマーと若干差があることが認められた。

1 緒 言

β -プロピオラクトン (以下 BPL と略記) は酸またはアルカリ触媒で低重合度のポリエステルを生ずることはよく知られている¹⁾。また最近有機金属化合物による重合も試みられている²⁾。

* 京都大学工学部高分子化学教室：京都市左京区吉田。

- 1) T.L. Gresham, J.E. Jansen, F.W. Shaver, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 998 (1948).
- 2) S. Inoue, Y. Tomoi, T. Tsuruta, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* 48, 229 (1961).

一方種々の方法で高重合度のポリマーを合成する研究が行なわれ、高エネルギー放射線による固相重合³⁾、金属リン酸塩による重合⁴⁾などがその成功した例である。これらの研究はすべて新しい触媒系を求めることを目的としたものであって、その他の重合条件についてはほとんど検討されていない。特に一般のアルカリ触媒による重合では高重合度のポリマーは得られないとして、重

3) S. Okamura, K. Hayashi, Y. Kitanishi, M. Nishii, *Isotopes and Radiation* 3, 510 (1960).

4) 福井, 鎌谷, 清水, 左納, 高分子討論会 (要旨集) p. 115 (1961).

合条件と生成ポリマーの性質との関係についての報告は見当たらない。

ビニル化合物のイオン重合では、適当な条件を選ぶとポリマーの重合度および立体規則性が規定できる例の多いことはよく知られた事実である。それゆえここではアルカリ触媒を用いて、重合条件と生成ポリマーの性質の関係を検討することを目的として研究を行なった。また比較のために酸触媒による重合もあわせて行ない生成ポリマーの構造を比較した。この結果カセイカリを触媒とする場合、適当な条件では高重合度のポリマーが得られることが明らかとなった。

2 実 験

2.1 操 作

重合は塩化カルシウム管を付したゴム栓をした三角フラスコ中でかきまぜることなく行なった。まず乾燥箱の中で窒素気流中で触媒の所定量を重合フラスコ中に秤取し、溶媒およびモノマーを添加する。乾燥箱からそのまま取り出し塩化カルシウム管を付し、所定温度の恒温槽中で重合させる。それゆえ重合は空气中で進行している。またここで用いた触媒はすべて反応系に不溶であり、生成ポリマーも高温での重合（ここでは 95°C の重合）を除いてはすべて反応系に析出してくる。それ故触媒の粒度が重合速度に影響するが、ここでは水酸化物は粉砕することなく普通の粒状のまま使用し、その他の塩は乳鉢で粉砕して使用した。所定の時間反応させたのち、生成ポリマーをメタノールでアルカリ性がなくなるまで洗浄し、40°C で減圧乾燥して精製した。

生成ポリマーの重合度は 30°C のクロロホルム溶液の極限粘度数 $[\eta]$ (100 ml/g) で比較した。

極端に重合度の小さいポリマーでは融点は低い、ある程度以上の重合度では融点は重合度に関係なく一定の値となった。したがって融点によって重合度の比較を行なうことは適当でない。若干の試料について得た測定結果を図 1 に示した。

図 1 種々の条件で得たポリ BPL の極限粘度数 $[\eta]$ と融点の関係

生成ポリマーの構造は高重合度のポリマーは皮膜について、低重合度のポリマーは KBr 錠剤法によって赤外スペクトルを測定し検討した。

2.2 試 料

BPL (大日本セルロイドより提供された) は無水硫酸ソーダで脱水後、減圧蒸留を 2 度行なったものを使用した。

溶媒としてのトルエンおよびテトラヒドロフラン (以下 THF と略) は常法にしたがって脱水に注意して精製した。

触媒としての炭酸塩は無水の市販特級品を 130°C で 3 時間乾燥したものを粉砕して使用した。水酸化物は市販の特級品をそのま

ま使用したので、かなりの水分を含有しているものと考えられる。また酢酸塩についても無水の市販特級品をそのまま使用した。

3 結 果

3.1 重 合 速 度

トルエンを溶媒として異なる炭酸カリウムの濃度で重合した場合の時間-重合率曲線を図 2 に示す。このように炭酸塩触媒の場合は、脱水を十分行なうと長い重合禁止期が認められた。そして図 2 より見られるように最大重合速度はほぼ触媒濃度に比例する。定量的結果ではないが、一定時間の収率を比較すると、水酸

図 2 K_2CO_3 を触媒とする BPL の重合の時間-重合率曲線 (BPL 30 vol%, トルエン溶媒, 重合温度 50°C, K_2CO_3 ; ● 54×10^{-3} ○ 36×10^{-3} ◐ 18×10^{-3} mol/l)

化物および炭酸塩ともに重合速度はつぎの金属の順に増大することが明らかに認められた。

実験の項で述べたように触媒は粒状のまま精製せずに用いた場合もあるので、その有効濃度を一定にすることは困難であり、したがって重合速度は定性的な議論のみしかできない。

次に Na および K について種々の塩での重合速度を比較したところ、一定の金属では次の順序に重合速度が増大した。

酢酸塩 < 炭酸塩 < 水酸化物

また重合速度に対する温度の影響は極めて大きく、表 1 に示すように +50°C 以上では 10 時間の程度で重合するところが、室温では 10 日以上を要した。

表 1 BPL の重合に及ぼす重合温度の影響

BPL (ml)	トルエン (ml)	触媒種類	触媒 (mg)	重合温度 (°C)	重合時間	重合率 (%)	$[\eta]$ (100ml/g)
20	—	KOH	150	50	21 hr	97	0.12
20	—	〃	〃	室温**	ca. 6 day	97	0.39
4	16	KOH	30	95	数時間でゲル化	0.07*	
4	16	〃	〃	50	23 hr	90	0.42
4	16	〃	〃	室温	14 day	62	1.38
6	14	K_2CO_3	100	50	15 hr	47	0.10
6	14	〃	〃	室温	10 day	44	0.35

* クロロホルム可溶部のポリマーについての測定値

** 室温はほぼ 10~15°C であった

3.2 生成ポリマーの重合度

固体触媒のため重合速度の規定が困難であるので主として最終生成物の $[\eta]$ を議論した。この場合図 3 にカセイカリの例を示すように、重合の進行に伴ってかなりの程度重合度は増加するように思われる。この傾向は特にトルエンの溶液重合の場合に著しい。炭酸カリウムの実験では重合初期では余りポリマーの重合度に変化がないことを示したが、図 3 では実験点が少ないので便宜

図3 重合率とポリマーの極限粘度数との関係

(●を除いてはすべて BPL 30 vol %, トルエン溶媒,
●は塊状重合, 重合温度 50°C, KOH 触媒;
○ 45×10⁻³ ◐ および ● 135×10⁻³ ◑ 450×10⁻³ mol/l)

図4 触媒濃度とポリマーの極限粘度数との関係

(BPL 30 vol %, トルエン溶媒, 重合温度 50°C, 重合時間 26 hr, 重合率はすべて 78~96% の間にあった)

上各点を直線で結んだ。以下の実験では重合率の影響が小さいように、できるだけ高重合率で得たポリマーについて重合度を比較した。

トルエン溶液重合の系について触媒濃度と重合度との関係を図4に示す。この系では触媒濃度の減少は著しくポリマーの重合度を増大する。この傾向は低誘電率の反応系で、触媒がカセイカリの場合に特に顕著に認められるが、炭酸塩触媒の場合は認められない。カセイカリのような簡単なアルカリ触媒でこのように大きい[η]を有するポリマーが得られることは興味のある事実である。

触媒濃度と同様にモノマー濃度の減少も図5に示すように、生成ポリマーの重合度に変化的な変化を与える。すなわちトルエンを溶媒としてカセイカリを触媒とする系のみモノマー濃度の減少に伴ってポリマーの重合度は増大した。水酸化物以外の触媒については図7および図8に示すが、全体としていえることはモノマー濃度の減少によってポリマーの重合度は増大するか変化しないかのいずれかである。これらモノマー濃度の影響は反応系の極性の影響と考えられる。この考え方を確めるために一定のモノマー濃度でトルエンと THF の混合溶媒中で重合を行なった。図6に示すように THF の増加は著しくポリマーの重合度を低下させることが明らかとなった。

重合度に及ぼす重合温度の影響については表1に見られるように、重合温度を低下すると重合速度は小となるが重合度は大きくなる。特に低モノマー濃度でカセイカリを触媒としてトルエン溶媒で室温での重合を行なうと、[η] が 1.38 と非常に大きい重合度のポリマーが得られた。

図5 BPL 濃度とポリマーの極限粘度数との関係

(重合温度 50°C, ○ トルエン溶媒, KOH 135×10⁻³ mol/l, 重合時間 25 hr, 重合率 90~98%
● THF 溶媒, その他の重合条件は○と同じ
◐ トルエン溶媒, NaOH 120×10⁻³ mol/l, 重合時間 26.5 hr, 重合率 71~95%)

図6 溶媒組成とポリマーの極限粘度数との関係
(BPL 20 vol %, トルエン-THF 混合溶媒, 80 vol %, KOH 135×10⁻³ mol/l, 重合温度 50°C, 重合時間 25 hr, 重合率約 90%)
(横軸の数値はモノマーを除いた溶媒の成分のみを示す)

図7 炭酸塩のアルカリ金属の種類のポリマーの極限粘度数に与える影響

(トルエン溶媒, 重合温度 50°C, 触媒濃度はすべて 36×10⁻³ mol/l, 重合率は約 90% になるように重合時間を調節した
○ Na₂CO₃ ◐ K₂CO₃ ● Rb₂CO₃ ◑ Cs₂CO₃)

一定の重合条件で炭酸塩の金属の種類がポリマーの重合度を与える影響を図7に示した。見かけの重合速度は明らかにアルカリ金属の塩基性の増大とともに増加するが、ポリマーの重合度は金属の塩基性と単調な相関関係は認められない。同様の傾向は水酸化物でも認められる。この原因が本質的なものか、触媒の純度などに帰因するものか今のところ結論を下せないが、一応ポリマーの重合度に影響する金属の順は次のようになる。

次に若干のカリウム化合物について触媒の種類の重合度に対する影響を検討したのが図8である。図8から酸性の弱い酸の塩程高重合度のポリマーを生ずる傾向にあることが示される。図8の

図8 種々のカリウム塩触媒で得たポリマーの極限粘度の比較

(トルエン溶媒, 重合温度 50°C, 触媒濃度はすべて 36×10^{-3} mol/l, 重合率は KOH, K_2CO_3 触媒の場合約 90%, CH_3CO_2K の場合 70~80%)
 ● KOH ○ K_2CO_3 ● CH_3CO_2K

図9 アルカリ触媒で得たポリ BPL 皮膚の赤外スペクトル (KOH 触媒, [M] 30 vol %, トルエン溶媒, 重合温度 50°C, $[\eta]$ 0.86)

実験では酢酸塩触媒の場合重合速度が小さいので他の触媒と同じ濃度で比較していないが, これら弱い触媒では触媒濃度の重合度に対する影響は顕著でないので図8の傾向は正しいと考えられる。

2.3 生成ポリマーの赤外スペクトル

図9と図10にそれぞれ代表的なアルカリ触媒および酸触媒で得た高重合度のポリマーの皮膚の赤外スペクトルを示す。このスペクトルは既に福井ら⁴⁾によって報告されたスペクトルと完全に一致している。福井らの報告にしたがって前者のスペクトルをI型, 後者をII型と呼ぶことにする。そしてこれらはいずれも 1720 cm^{-1} の $C=O$ の伸縮振動, 1170 cm^{-1} の $C-O-$ の伸縮振動が強く現われており, ポリエステル型のポリマーが得られていることは確実である。

図9はカセイカリを触媒としてトルエン溶液重合で得た $[\eta]$ が 0.86 という高重合度のポリマーのスペクトルである。その他の触媒を用いた場合の末端基などの変化を検討するため, KOH, Na_2CO_3 , $NaOH$, CH_3CO_2K などを触媒として得た低重合度のポリマー ($[\eta]$ はほぼ 0.1 のポリマー) のスペクトルを KBr 錠剤法で測定した。これらアルカリ触媒で得たポリマーは触媒および溶媒の種類に無関係にすべてI型の吸収を示し, その吸収の位置だけでなく相対的な強度も図9のスペクトルと変らなかった。それゆえこれら触媒によって得たポリマーはすべて同一の構造を有していると思われる。ただ酢酸カリウム触媒で得たポリマーと,

図10 酸触媒で得たポリ BPL 皮膚の赤外スペクトル

カセイカリ触媒で塊状重合を行なって得たクロロホルム不溶性のポリマーの場合のみ, 1330 cm^{-1} と 1270 cm^{-1} の吸収の強さが逆転して前者の吸収の方が強くなった。またカセイカリおよびカセイソーダで重合した低重合度のポリマーでは, 1090 cm^{-1} に弱い吸収が認められた。

塩化スズ(IV)を触媒として得た低重合度のポリマーはほぼII型の吸収スペクトルを示し, この場合も重合度によって吸収の位置および相対強度は変化しないように思われる。酸触媒についてはまた別に詳細に報告する予定である。

4 考 察

アルカリ触媒で得たポリマーはすべてI型の赤外スペクトルを示した。後述するように 1400 cm^{-1} 付近の吸収に若干の問題はあるが, すべて同じ機構で重合しポリエステル型のポリマーを与えているものと考えられる。低分子付加物を生成する BPL の反応から推定して, この重合は次の機構で進行するものと考えられる⁵⁾。

開始反応は(1)式で見られるように触媒の付加と考えられるので, 触媒の塩基性が大きいほど開始反応速度が大であり, したがって重合速度も大となると予想される。このことは実験結果と一致している。一方生成ポリマーの重合度は(2)式で示されるように, 対イオン M^+ によって影響され, 触媒切片のXの影響は受けないと思われる。図3および図7から見られるようにアルカリ金属の種類は確かに生成ポリマーの重合度に影響を与えているが, それと同時に図8に見られるように触媒のアニオン側も影響を与えている。このこととアルカリ金属の塩基性とポリマーの重合度とが簡単な関係にないことと考えあわせると, 生長中の対イオンは M^+ といった簡単な形でなく, 触媒分子が会合したような複雑な形となっているのであろう。このことは触媒が反応系に溶解しにくいことから容易に予想されるところである。

このように対イオンの形は複雑であるが, カセイカリ触媒を用

いと、無極性溶媒中で低モノマー濃度、低触媒濃度の重合では高重合度のポリマーが得られることは興味がある。従来 BPL のアルカリ触媒による重合ではもとより、他の触媒でもここで示した1日程度の重合で定量的にポリマーを得る条件で $[\eta]$ が1前後のポリマーを得た報告は少ない。これは主として研究が塊状重合で行なわれていたためであろう。このように高重合度のポリマーが得られる系の重合では、図3および図4に見られるように付加重合と異なり、重合の進行に伴ない、かつ触媒濃度が減少するにつれて重合度が増加するという事実が認められる。これは誘電率の低い系では生長連鎖の寿命が長く、そのため高重合度のポリマーが生成することを暗示している。系の誘電率が増加すると対イオンの付加は減少するはずであるから、停止反応は対イオンの付加以外の反応も関与しているものと考えられる。

これら動力学的挙動とともに生成ポリマーの構造も問題となる。赤外スペクトルのI型とII型の $1300\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ および 1000 cm^{-1} 付近の吸収の差は主としてポリマーの末端基がカルボキシ

ル基であるか、それがエステル化されたものであるかに帰因すると考えられていた⁴⁾。しかしこれらの吸収の強度がポリマーの重合度にほとんど依存しないことは、この吸収を示す官能基がポリマーの末端に存在するものでないことを示している。そしてこれらの型が触媒の種類によって異なることは極めて重要な事実である。放射線重合で得られたポリマーはII型の構造が報告されており⁸⁾、しかもこのポリマーは高結晶性を有している⁹⁾。したがってポリマー中に不規則にカルボキシル基が存在することがこれらの吸収の原因と考えられず、この点については更に検討を加えなくてはならない⁷⁾。酸触媒による重合および赤外スペクトルについての検討は現在継続中であり別に報告する。

以上 BPL のアルカリ触媒による重合を行ない、重合条件と生成ポリマーの性質の関係を検討した。その結果カセイカリ媒触を用いて適当な条件で重合すると高重合度のポリマーが得られることが認められた。さらにその他の知見に基づいて反応機構について若干の検討を行ない、重合中の対イオンの形がかなり複雑なものであることを推定した。

付記：本研究を行なうに当り有益な御意見を承わった京都大学工学部燃料化学教室の鍵谷、清水、左納の諸氏、ならびに試料を提供して頂いた大日本セルロイドに感謝する。

5) H. E. Zaugg, *Organic Reaction* 8, 305 (1954).

6) K. Hayashi, Y. Kitanishi, M. Nishii, S. Okamura, *Makromol. Chem.* 47, 237 (1961).

7) S. Okamura, T. Higashimura, R. Kato, Y. Kikuchi, *Makromol. Chem.* in press.