シアノコバルト (II) 錯体によるメタクリル酸メチルの重合

(昭和 39 年 11 月 17 日 受理)

高橋 三視*・飯村 一賀**・竹田 政民**

水素添加の一触媒として知られているシアノコバルト (II) 錯体が、ビニル化合物を重合させる能力のあることを見いだしたので、この錯体を触媒として、メタクリル酸メチルの重合およびスチレンとの共重合反応を行ない、次の事実を明らかにした。

(1) シアノコバルト (II) 錯体水溶液とメタクリル酸メチルを水素気中で反応させると、メタクリル酸メチルは、ある誘導期をおいて重合を開始する。重合系に乳化剤を添加すると、誘導期は短縮されて重合は急速に進行し、飽和重合率も大きく増加する。(2) シアノコバルト (II) 錯体触媒の重合系に共存する水素を窒素で置換すると、重合速度ならびに飽和重合率はいちじるしく低下する。また、空気を存在させると重合は起こらない。(3) スチレンとの共重合反応では、本触媒は一般のラジカル触媒と同じ重合形式を示した。

更に、これらの結果および重合反応の進行にともなう水素吸収量を測定した結果より、重合触媒としての活性種は、 $\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}^{3-}$ なる錯イオンであり、水素はこの活性型錯イオンを介して、少なくとも、重合の開始に関与していることを考察した。

1 緒 言

コバルト (II) 塩水溶液に、過剰のシアニ化アルカリを加えたとき生成するシアノコバルト (II) 錯体 pentacyanocobaltate (II) は、近時、特殊な水素添加の一触媒として注目をあつめ、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{N}=\text{O}$ など種々の不飽和結合を有する化合物についての還元例⁽¹⁻¹¹⁾が報告されているが、著者の一人は⁽¹²⁾、この錯体が還元触媒としての作用以外に、重合触媒としても作用することを見いだした。すなわち、 $\text{Co}^{3+}-\text{CN}^-$ 系はメタクリル酸メチル、スチレン、ブタジエンなどのビニル系化合物を重合せしめるが、この作用はシアノコバルト (II) 錯体について見いだされた全く新しい性質である。

本報ではシアノコバルト (II) 錯体を触媒として、メタクリル酸メチルの重合を行ない、この錯体の重合触媒としての活性について検討した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 単量体および試薬類

(1) メタクリル酸メチル 市販品を酸性亜硫酸ナトリウム飽和水溶液、5% 水酸化ナトリウム水溶液で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、窒素気流中で減圧蒸留して用いた (bp 43°C/90 mmHg)。

(2) スチレン 市販品を 10% 水酸化ナトリウム、蒸留水の順で洗浄後、塩化カルシウムで乾燥し、窒素気流中で減圧蒸留した (bp 51°C/30 mmHg)。

(3) 触媒 適量の塩化コバルトと、その6倍当量のシアニ化カリウムを重合容器内において混合水溶液とし、触媒に用いた。

(4) 乳化剤 Atlas Powder 社製の非イオン界面活性剤 "Tween 80" を選び、これをそのまま使用した。

(5) 水素および窒素 アルカリ性ピロガロール溶液で洗浄して用いた。

2.2 重合方法

(1) 単独重合 容量約 120 ml のツンベルグ管を重合容器として用い、これの副室に塩化コバルト水溶液を、主室にメタクリル酸メチル、シアニ化カリウム水溶液および乳化剤水溶液をとり、これに蒸留水を加えて、反応液量を 10 ml と一定にした。容器内の気相を常圧の水素で置換した後、これらを混合し、25°C の恒温水槽中で振盪させながら重合を行なった。一定時間後、反応混合物をとり出し、空気とよく接触させて触媒を不活性化し (この錯体は空気存在により失活する。3・6 参照)、次いでベンゼンを加えて重合体を溶解し、水洗をくり返して触媒残分を溶出した後、溶液をメタノール中に注入して、重合体を沈殿させた。分離した重合体は、更にメタノールで洗浄してから、恒量に達するまで室温で減圧乾燥し、重合率を求めた。

(2) 共重合 スチレンとメタクリル酸メチルの種々の割合の単量体混合物 5 ml に対し、錯体の成分溶液、乳化剤および蒸留水を単独重合の場合と同じ条件になるように採取し、水素気中でこれらを混合し、25°C で共重合させた。反応の停止、共重合体の分離、精製なども上述の方法に準じて行ない、重合率を求めたが、その値はすべて 8~12% の範囲内にとどめた。

2.3 共重合体の組成分析

* Mitsumi TAKAHASHI 職業訓練大学校教養学科：東京都小平市小川西町。

** Kazuyoshi IIMURA, Masatami TAKEDA 東京理科大学理学部化学科：東京都新宿区神楽坂。

1) 井口、日化 63, 634, 1752 (1942)。

2) M. E. Winfield. *Revs. Pure. Appl. Chem.*, (Australia) 5, 217 (1955)。

3) N. K. King, M. E. Winfield. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2060 (1958)。

4) 井口、高橋、その他、日化第9年会講演 (1956)；第10年会講演 (1957)；第11年会講演 (1958)；第12年会講演 (1959)；第13年会講演 (1960) および錯塩化学討論会講演 (1956)；(1957)；(1958)。

5) 井口、"無機化学全書 XV-2"、丸善、(1959) p. 395。

6) N. K. King, M. E. Winfield, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3366 (1961)。

7) J. Kwiatek, I. L. Mador, J. K. Seyler, *ibid.* 84, 304 (1962)。

8) M. Murakami, J. W. Kang, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1243 (1962)。

9) 村上、鈴木、姜、日化 83, 1226 (1962)。

10) 村上、川井、鈴木、日化 84, 669 (1963)。

11) J. Kwiatek, I. L. Mador, J. K. Seyler, *Advances in Chemistry* 37, 201 (1963)。

12) M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 622 (1963)。

共重合体の組成は炭素および水素の元素分析値から算出し、単量体反応性比は直線交差法¹³⁾により求めた。

2.4 分子量測定法

試料をベンゼン溶液とし、ウベローデ粘度計を用いて、25°Cにおける極限粘度 $[\eta]$ を求め、次の粘度式¹⁴⁾によって分子量 M を算出した。

$$[\eta] = 0.74 \times 10^{-4} \times M^{0.78}$$

2.5 水素吸収量の測定

ワールブルグ検圧計を用い、25°Cの恒温水槽中で、反応の進行とともに起きる水素圧の変化を経時的に測定し、これを標準状態に換算した μl で表示した。なお、検圧法では重合による体積の収縮もガス圧の減少として測定されるので、この値も考慮に入れて吸収量を計算した。

3 実験結果

3.1 重合経過

メタクリル酸メチル 5ml と、シアノコバルト(II)錯体 $5 \times 10^{-5} \text{mol}$ を含む水溶液とを 25°C の水素気中で反応させると、水相に分散された単量体は次第に粘度を増し、約 35~40 時間後に互に膠着し合った。不可逆的な餅状凝固物を液面に分離する。またこの系に、乳化剤を単量体に対し 1 wt% 添加して反応を行なうと、約 2~3 時間で、単量体を吸蔵した重合体の小粒子を乳濁液中に生成する。これらは漸次その大きさを増して行くが、径が 2~5 mm の粒子になると、最早や膠着し合うこともなく、白色の固形物となって器底に沈降する。これらの重合における重合率と分子量の経時変化を図 1 に示す。

乳化剤を用いない場合には(図 1 の A)，約 15 時間の誘導期において重合を開始したが、その速度は小さく、150 時間を経過しても重合率は約 30% であった。一方、乳化剤を添加した場合(図 1 の B)には、ほとんど直ちに重合が始まり、重合率 30% 前後で重合速度の急激な加速現象が認められ、図上の変曲点は重合率 70% 付近のところであらわれた。そして 10 時間以降におい

図 1 コバルト(II)シアノ錯体によるメタクリル酸メチルの重合 (25°C, H_2 中)

錯体 $5 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ 溶液 1ml., 単量体 5ml., 全液量 10ml.,
A: 乳化剤 1wt% (対単量体) B: 乳化剤無添加
—: 重合率,: 分子量

て重合率約 80% で反応は終止した。また分子量は乳化剤を添加した場合(図 1 の B')には、加速現象の起こる時期を境として急激に増加し、それ以前では $2 \sim 3 \times 10^4$ 、それ以後では約 1×10^6 を示した。これに対し、乳化剤を用いない場合(図 1 の A')には、分子量は時間とともに増加して、150 時間後には、約 5×10^6 に達し、乳化剤を添加した場合よりもはるかに分子量の高い重合体の得られることが特徴的に見いだされた。

3.2 乳化剤濃度の影響

単量体と錯体の量を一定にし、乳化剤を単量体に対し 1~4 wt% に変化させて重合を行なったときの結果を図 2 に示す。

図 2 乳化剤濃度の影響 (25°C)

錯体 $5 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ 溶液 1ml., 単量体 5ml.
乳化剤: 1% (A), 2% (B), 4% (C)
—: 重合率,: 分子量

図 2 に見られるように、乳化剤濃度の増加とともに重合速度は増大し、したがって、加速の起きる時期もいちじるしく早められたが、飽和重合率は乳化剤濃度に関係なく、ほぼ一定であった。しかし、分子量は乳化剤濃度が増すにつれて逆に小さくなり、乳化剤濃度の増加が生成重合体の分子量を低下させることが認められた。

3.3 錯体濃度の影響

単量体と乳化剤の量を一定にし、錯体の量を $0.5 \sim 5 \times 10^{-4} \text{mol}$ に変化させて重合を行なったところ、錯体濃度の増加にともなう重合速度の増大と、加速の起きる時期の短縮とが観察された。

また飽和重合率は錯体濃度に影響されることなく、ほぼ一定値

図 3 錯体濃度の影響 (25°C)

単量体 5ml., 乳化剤 1wt%
錯体 $5 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ 溶液 5ml.
5 (A), 10 (B), 35 (C), 50 (D)
—: 重合率,: 分子量

- 13) F.R. Mayo, F.M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1594 (1944).
- 14) J. Baxendale, S. Bywater, M. Evans., *J. Polymer Sci.* 9, 171 (1952).

を保つが、分子量は錯体濃度が増すにつれて低下しており、錯体濃度の影響と乳化剤濃度の影響とは相似的であることが認められた。

3.4 重合温度の影響

一定条件の下に、25、40、55℃の各温度で重合を行なったときの結果を図4に示す。

図4 温度の影響

錯体 $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 溶液 1ml., 乳化剤 1wt%, 単量体 5ml.
温度 25°C (A), 40°C (B), 55°C (C)
—: 重合率,: 分子量

図4に見られるように、重合温度が 25°C から 40°C に上昇すると、重合の初速度は増大し、したがって、加速の起きる時期も早められたが、飽和重合率は若干低下するのが認められた。55°C に上昇させると重合の初速度は更に増大するが、最早や加速現象は認められず、さきの乳化剤を加えない場合の重合と同様の経過をたどって、飽和重合率も急激に低下した。一方、分子量は温度の上昇にともなって増大しており、重合温度を高くすると分子量の大きい重合体の得られる傾向が認められた。

3.5 スチレンとメタクリル酸メチルの共重合

シアノコバルト (II) 錯体による重合反応の形式を明らかにするため、スチレンとメタクリル酸メチルの共重合を行なった。この結果を図5に示す。また単量体反応性比としては、それぞれ $r_1 = 0.45$, および $r_2 = 0.50$ を得た。

図5に示した共重合曲線と、上に得られた単量体反応性比との値から、この錯体を触媒とする重合反応は一般のラジカル触媒による重合と同じ形式に従って進行していることが認められた。

図5 スチレンとメタクリル酸メチルとの共重合

図6 重合気相の影響 (40°C)

錯体 $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 溶液 1ml., 乳化剤 1wt%, 単量体 5ml.
A: 水素中の重合, B: 窒素中の重合
—: 重合率,: 分子量

3.6 反応気相の影響

一定条件の下に、重合系の気相を空気および窒素に交換して重合を行ない、シアノコバルト (II) 錯体の重合触媒作用と気相との関係について検討した。

3.6.1 空気中における重合 重合系の気相部分を空気のままにして反応を行なった場合は、25時間経過しても重合体の生成はまったく認められなかった。また塩化コバルトとシアニ化カリウムの水溶液の空気中での混合溶液を触媒として用い、水素気中で同様の反応を 25 時間行なったが、この場合にも重合反応は全然惹起されなかった。これによりシアノコバルト (II) 錯体の触媒作用は空気存在によって、いちじるしく減殺されることが認められた。

3.6.2 窒素気中における重合 図6に示したように、窒素気中では水素気中に比べ、重合の速度は小さく、飽和重合率も低い。得られた重合体の分子量は大きい。そして、その重合経過にはさきに述べた反応温度 55°C の場合と顕著な類似性が見られた。これによりシアノコバルト (II) 錯体は単独では触媒作用は弱い。

図7 重合系の水素の経時変化 (25°C)

錯体 $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 溶液 1ml
A: 錯体のみの系, B: 単量体 5ml 及び乳化剤 1wt% 添加の系、ただし、吸収量は標準状態での体積を表わす

が、水素の存在においてその作用はいちじるしく強められることが認められた。

3・7 水素吸収量の測定

シアノコバルト(Ⅱ)錯体触媒の重合作用機構を追求する一手段として、重合反応の進行にともなう水素圧の変化を経時的に測定してみた。なお、対照実験としてメタクリル酸メチルを存在させない場合の水素圧の変化も同時にしらべた。この結果を図7に示す。

反応の初期に急速な水素吸収があるが、これは吸収量が対照実験とほぼ等しいことから、主としてシアノコバルト(Ⅱ)錯体自身の水素吸収と考えられる。その後は、対照試料の水素吸収は停止しているのに対し、メタクリル酸メチルの存在する系ではさらに過剰の水素吸収が続き、その経時変化は同一条件での重合反応における重合率の経時変化(図1のB)とよく対応している。すなわち、重合率が徐々に上昇している期間は水素吸収もゆるやかな一定速度で進行しているが、重合率の急上昇とともに急激な水素吸収が見られた。

4 結 論

各種気相中における重合結果および重合反応の進行にともなう

水素吸収量の測定結果から見ると、シアノコバルト(Ⅱ)錯体触媒の重合活性種は、恐らく、Winfield⁶⁾やKwiatk⁷⁾が、本錯体の還元触媒作用の研究において考えているような、 $\text{Co(CN)}_5\text{H}^{3-}$ なる、水素を吸収した状態の錯イオンであると思われる。そして水素はこの活性型錯イオンを介して、メタクリル酸メチルの重合反応の開始にあづかっているものと推測される。一方、重合反応の加速現象のあらわれるのと平行して、急激な水素吸収が起こること；乳化剤や錯体の添加濃度を増加させることによって、単量体と触媒との接触する度合が多くなると、分子量の小さい重合体を生成すること；などから考えると、活性型錯イオン $\text{Co(CN)}_5\text{H}^{3-}$ は、連鎖移動、重合の停止などの効果を有するものと思われる。また、スチレンとの共重合実験の結果からは、本錯体は、一般のラジカル触媒と同じ重合形式を示すことが認められたが、重合機構の詳細については、更にシアノコバルト(Ⅱ)錯体触媒の性質を検討した上で考察する。

(昭和37年5月、第11回高分子年次大会および昭和38年11月、第12回高分子討論会で講演)

終りにのぞみ、御助言をいただいた東京理科大学井口昌亮教授ならびに研究費の御援助を得た八幡化学工業株式会社に感謝の意を表する。

ポリグリコリド・ラクチドの生成と生成物の性状†

(昭和39年6月26日受理)

浅原 照三・片山 志富*

グリコール酸とD,L-乳酸との共重縮合によってポリグリコリド・ラクチドを得て、その構造および物性の検討を行なった。

その結果、少量の乳酸添加が著しくポリグリコリド・ラクチドの分子量、極限粘度、密度、融点を低下することがわかり、この原因が第1, 2および3報の結果から説明された。ポリグリコリド・ラクチドは乳酸含有率25%以下では結晶性で、含有率の増加とともに上記物性値の変化があると同時に、分子鎖間距離は増加し、25%以上で無定形物質となる。これらの検討の結果、ポリグリコリド・ラクチドはグリコール酸単位と乳酸単位が乱雑に配置した斜方晶系のジグザグ構造の線型ポリエステルであると推定された。

1 緒 言

既に第1¹⁾, 2²⁾および3報³⁾において、著者らはポリグリコリドおよびポリラクチドに関して、その生成反応と生成物の性状を検討して報告した。

ポリグリコリドとポリラクチドはその生成反応および生成物の性状において、著しい相違が認められた。すなわち、無触媒、あるいは酸化アンチモンの存在でのグリコール酸からのポリグリコリドの生成反応はカルボキシ基濃度に関する見掛けの三次反応であり、生成物は結晶性で紡糸性および冷延伸性のあるポリマーであったのに対し、D,L-乳酸からの無触媒におけるポリラクチド

の生成反応は二次反応であり、生成物は無定形物質であった。縮合のメカニズムの検討の結果は、脱離される水酸基および水素がグリコール酸の場合は $[\text{H}]\text{OCH}_2\text{CO}[\text{OH}]$ であるのに対して、D,L-乳酸の場合は $[\text{HO}]\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2[\text{H}]$ の[]の部分であることがわかった。

著者らは、これら反応性、生成物の性状において相反した性質を持ったグリコール酸とD,L-乳酸の共重縮合を行なって、共重合物の性状を検討した。

2 実験 方 法

2・1 原料および反応方法

グリコール酸は第1および2報と同じ結晶性のものを用い、D,L-乳酸は第3報と同じ93.03%水溶液組成のものを用いた。いずれも水以外の不純物は0.005%を越えない。

反応装置は第1および3報と同様のものであって、外浴を加熱媒体で加熱し、その中に縦型反応管を入れ、200 ml/minの流速

† 本研究を「脂肪族ポリエステルの研究(第4報)」とする。

* Teruzo ASAHARA, Shitomi KATAYAMA 東京大学生産技術研究所：東京都港区麻布新亀土町。

1) 浅原, 山下, 片山, 工化 66, 485 (1963)。

2) 浅原, 片山, 工化 67, 362 (1964)。

3) 浅原, 片山, 工化 67, 956 (1964)。