

エピクロロヒドリン・アルキレンポリアミン重縮合物の銅 (II) 錯体によるメタクリル酸メチルの重合反応

西内 豊道・川添 綾子・吉村 裕子
(教育学部有機化学研究室)

Polymerization of Methylmethacrylate by Copper (II) - complexes of Resins Synthesized by Reaction of Epichlorohydrin with Alkylenepolyamines

Toyomichi NISHIUCHI, Ayako KAWAZOE and Hiroko YOSHIMURA
(Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Education)

Cu (II) -complexes were prepared from resins synthesized by the reaction of epichlorohydrin (ECH) with 1, 3-diaminopropan (DAP) or iminobispropylamine (IBPA) according to the previous report. In this paper, the kinetic studies of the polymerization of methylmethacrylate (MMA) by the complexes were carried out in the water or the mixed medium of water and tetrachlorocarbene (CCl₄).

An adequate amount of water was required for the polymerization, and the rate of polymerization enlarged abruptly by the addition of a very small amount of CCl₄ to the water medium, but on the contrary, the molecular weight of the resulting polymer fell abruptly. It was found that chelate Cu (II) ion and the free N-atom which take not part in chelation of complex initiates effectively the polymerization. The polymerization proceeds by radical mechanism and the following rate equation of polymerization was obtained. $R_p = \text{const.} [K]^{0.5} [\text{MMA}]^{1.0}$ ([K] is the concentration of complex.) The apparent overall activation energy of the polymerization in water and water-CCl₄ medium was 19.7 and 10.6 on (DAP-ECH)·Cu(II) complex and 17.0 and 12.0 Kcal/mol on (IBPA·ECH)·Cu(II) complex, respectively.

1. 緒 言

西内は既報¹⁾において、アンモニアあるいは1, 3-ジアミノプロパン (DAP) やイミノビスプロピルアミン (IBPA) のようなアルキレンポリアミン類とエピクロロヒドリン (ECH) とを適当な仕込割合で反応させることにより樹脂状物質を生成し、ついでこの樹脂が適切な条件でCu (II) および Hg (II) イオンを効果的に収着捕捉し、さらにこの収着金属イオンは酸により容易に溶離し、再生された樹脂は繰り返し収着に使用できることを認め、そのキレート樹脂としての有用性を報告した。

ところで、一般に高分子の金属錯体は種々の化学反応において触媒作用を示すことが認められている。例えば、大内ら²⁾は酢酸銅-エチレンジアミン錯体によりメタクリル酸メチル (MMA) の溶液均一ラジカル重合反応を、また井本らはナイロン6・水・Cu (II) 系による、大内ら³⁾はナイロン3・水・Cu (II) 系による。さらに西内ら⁴⁾はジアミノセルロース (DAC)・Cu (II) 系による MMA の不均一ラジカル重合反応についてそれぞれ報告し、また一般的な重合開始効果も検討され、その機構も提案されている。^{1) 5)} そこで、本報では既報¹⁾の DAP ならびに IBPA と ECH との重縮合物の銅 (II) 錯体を触媒とする MMA の重合反応について、そ

の最適条件を求め、ついでその動力学的検討を行ったので、その結果について報告する。

2. 実 験

2.1 樹脂の調製

既報¹⁾を参考にし、生成樹脂の強度および粉末化の容易さ、ならびに金属イオンの収着性などを考慮し、次の様な条件で樹脂を調製した。すなわち、DAP あるいは IBPA 1 モルに対し ECH 1.2モル、水 6 モルの割合で、40° ~50 °C で24時間反応させた。

2.2 銅錯体の調製

既報¹⁾を参考にし、収着性の大きい次の条件で銅錯体を調製した。すなわち、pH 9.5 (DAP の場合) あるいは8.0 (IBPAの場合)の緩衝液 500 ml に 2 m mol/l の濃度の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を溶かし、これに樹脂 0.5 g を投入し、1時間かきまぜた後23時間室温で静置した。緩衝液は IM アンモニア水~IM 塩化アンモニウム系を用いた。銅収着量は収着前後の銅液のキレート滴定⁶⁾値の差から算出した。生成錯体は銅イオンが検出されなくなるまで水洗し、ついでメタノールで脱水後エーテルで洗い乾燥状態で保存する。

2.3 MMA の重合

常法により精製した MMA モノマーおよび所定量の銅錯体ならびに水あるいは水・ CCl_4 を重合管にとり、 N_2 フラッシュ後真空封管する。ついで所定温度で振盪し重合させる。所定時間重合後開管し、0.1 % ハイドロキノン水溶液の少量を添加後、内容物を大量のメタノール中に投入し、ポリマーを粉末状に析出させ、数回メタノールで洗浄精製し、さらにエーテルで流つた後乾燥秤量して、これから重合率および重合速度を求めた。

2.4 分子量測定

生成ポリメタクリル酸メチル (PMMA) をアセトン溶媒、メタノール沈澱剤を用いて溶解・沈澱を繰り返して精製し、これを水系ポリマーの場合は 4 g を 50 ml アセトンに、水・ CCl_4 系のポリマーの場合は 0.45 g を 30 ml アセトンに溶解し、濾過後濾液の 1 部で濃度を測定し、残部でウペローデ型粘度計を用い 25 °C で粘度を測定し、表 1 記載の粘度式⁷⁾を用いて PMMA の分子量を求めた。

3 結果および考察

3.1 銅錯体中の窒素および銅量

生成重合物中の窒素量をケールダール法で求めた結果、N原子のモル数は DAP・ECH 樹脂で 9.73 m mol/g 樹脂、IBPA・ECH 樹脂で 12.80 m mol/g 樹脂であった。また樹脂 (あるいは錯体) 中の Cu (II) 量は、前者で 1.55 m mol/g 樹脂 (1.41 m mol/g 錯体)、後者で 1.89 m mol/g 樹脂 (1.68 m mol/g 錯体) であった。A m mol/g 樹脂の銅量の錯体 1 g 当りの量への換算は $A/(1 + 0.06355 A)$ 式を用いた。以下の MMA 重合反応にはこの両錯体を用いた。

3.2 重合に及ぼす添加水量の影響

MMA 重合反応に及ぼす添加水量の影響について検討した結果を図1に示したが、両錯体ともほぼ同様な曲線が得られた。水が存在しない場合にはほとんど重合が起こらず、水が重合機構に大

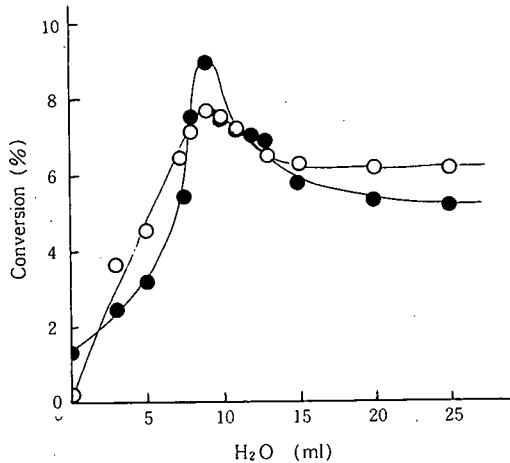


Fig. 1 Effect of the amount of added water on the polymerization
 Complex: 0.03g, MMA; 5ml, 85°C, 5h.
 —○— (DAP~ECH)·Cu(II) complex
 —●— (IBPA~ECH)·Cu(II) complex

きな役割を果たしていることは明らかである。水の増加とともに重合率も増大し、9 ml の水の共存のとき極大値を示す。それ以上水が増加すると重合率はかえって減少し、さらに 15 ml 以上になるとほぼ一定となる。これらの結果は井本らのナイロン3-水-銅(II)イオン系における MMA 重合の場合³⁾とほぼ同様であった。この結果、重合反応の動力学的解析のための実験での添加水量は、水量による重合率の変化も少なく、かつ MMA 濃度もあまり低くなりすぎない様な 15 ml が適当と考えた。

3.3 重合に及ぼす水・CCl₄ 量の影響

既報⁴⁾において西内らは DAC·Cu(II)系による MMA のラジカル重合反応で少量の CCl₄ を添加して大きな重合率を得た。本実験においても検討し、結果を図2に示した。それによると、両錯体とも水 14.5 ml, CCl₄ 0.5 ml の混合系が最も重合率が高く、また CCl₄

図2挿入

あるいは水をまったく含まない系では、まったくかあるいはほとんど重合しなかった。これらのことは既報⁴⁾の場合とまったく同様であった。水に微量の CCl₄ 混合系が高重合率を示す理由としては、次式の様にほとんどラジカル的に開始反応が起るため、逆に CCl₄ が多過ぎるとこれに連鎖移動反応が起り易く高分子量のポリマーが生成し難いためであろう。結局、重合は水相中でラジカル的に起り⁸⁾、多量の水とラジカル生成剤としての少量の CCl₄ 共存系が最も効果を示したので、

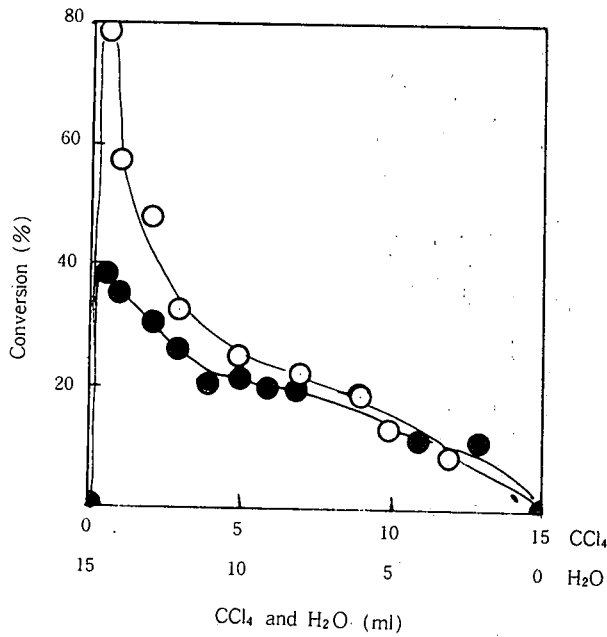
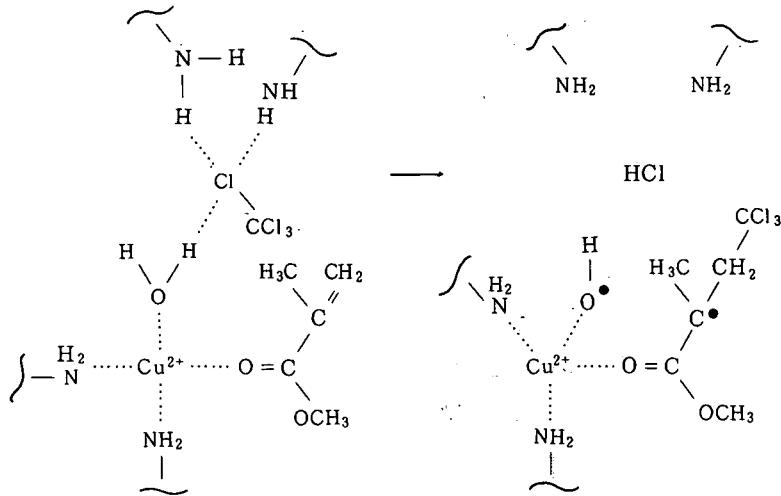


Fig. 2 Effect of the added ratio of CCl₄ to water on the polymerization
 Complex: 0.03g, MMA: 5ml, 90°C, 2h.
 —○—: (DAP~ECH)·Cu(II) complex
 —●—: (IBPA~ECH)·Cu(II) complex



以下の実験でもこの割合の混合溶媒を用いた。

3. 4 重合に及ぼす錯体中の銅 (II) 含量の影響

収着条件を変えることにより、種々の銅 (II) 含量の錯体を調製し、MMA 重合に及ぼす錯体の

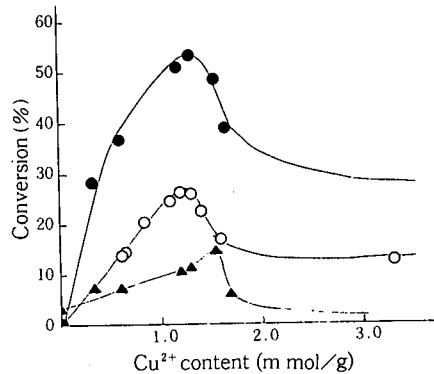


Fig. 3 Effect of Cu^{2+} content in complex on the polymerization

Complex: 0.03g, MMA: 5ml,
water: 14.5 ml, CCl_4 : 0.5ml

- : (DAP~ECH)· Cu^{2+} complex,
80°C, 1hr.
- : (IBPA~ECH)· Cu^{2+} complex,
90°C, 2hr.
- ▲—: (IBPA~ECH)· Cu^{2+} complex,
water 15ml (CCl_4 , 0ml), 85°C,
5hr.

銅(II)含量の影響を検討した結果を図3に示した。ただし、これらの錯体は各種縮合物 1 g 当り 9.73 m mol (1, 3-DAP·ECH 重縮合物)あるいは 12.80 m mol (IBPA·ECH 重縮合物)のN原子を含む樹脂(重縮合物)を用いてそれぞれ調製したものである。結果によると、MMA 重合に及ぼす影響としては、錯体中の銅(II)イオン含量が適当の場合に最も効果があった。一般にポリアミン類 - Cu^{2+} -水, CCl_4 系での MMA 重合反応では Cu^{2+} と 1/1 錯体を形成したものは重合せず、遊離のアミノ基の存在が必要であるとされている。⁹⁾ またビニルアミン・VA 共重合体の銅錯体による重合反応の場合、銅イオンはもっぱら共重合体中のN原子に配位すること、また両者の単独重合体混合系においても銅イオンはポリビニルアミンのN原子にのみ配位し、PVA には配位しないことが見いだされている。¹⁰⁾ これらのことは本実験の場合も同様と考えられるので、あまり銅(II)収着量が多くなり、キレートに関与していないフリーのN原子の数が減少するとかえって重合率が低下するのであろう。

3.5 重合反応の動力学

3.5.1 錯体濃度と重合速度との関係

まず、DAP·ECH 重縮合物の銅(II)錯体量と重合率との関係について検討した結果を図4に示した。この重合条件では錯体量 0.01 g までは錯体量と共に重合率は急激に増大するが、それ以上ではあまり大きな変化がない。

つぎに錯体添加量を変えて、MMA 重合時間~重合量の関係を検討して図5に示した。いずれも重合初期においては、重合量は重合時間とともに直線的に増加している。これらの結果から、錯

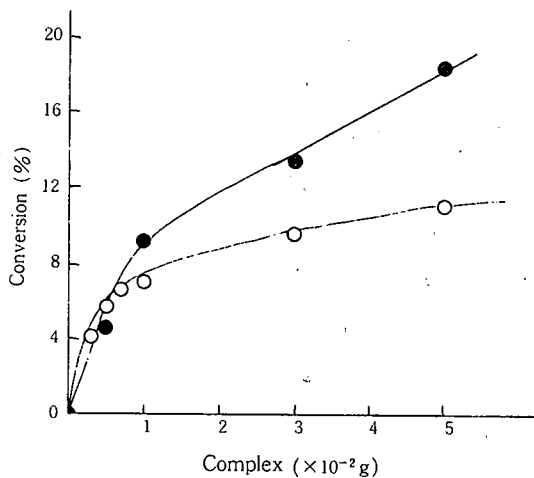


Fig. 4 Effect of the amount of complex on the polymerization
MMA: 5ml, water: 15ml, 85°C, 10hr.

—○—: (DAP~ECH)·Cu²⁺ complex
—●—: (IBPA~ECH)·Cu²⁺ complex

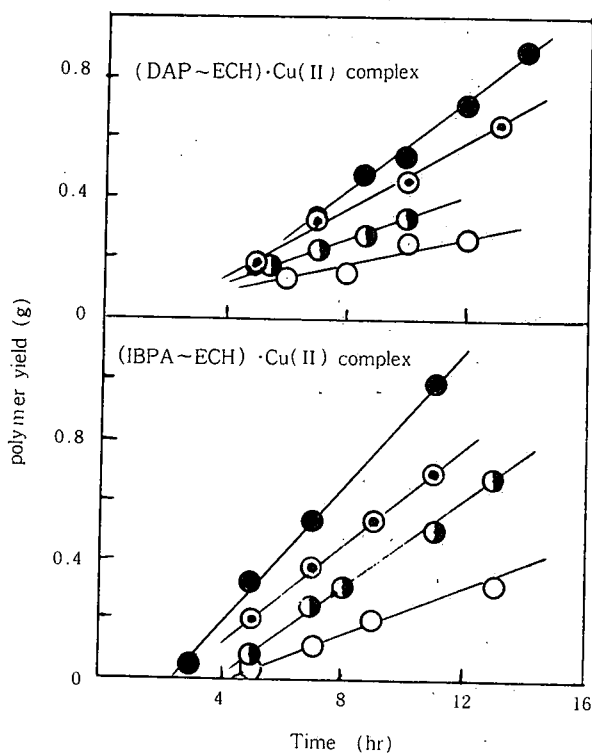


Fig. 5 Polymer yield vs. amount of complex

MMA : 5ml, Water : 15ml, 85°C, Cu (II) content in
(DAP~ECH)·Cu (II) complex : 1.44m mol/g.

Cu (II) content in (IBPA~ECH)·Cu (II) complex : 1.68m
mol/g., Complex (g)———

○ : 0.005, ◐ : 0.01, ⊙ : 0.03, ● : 0.05

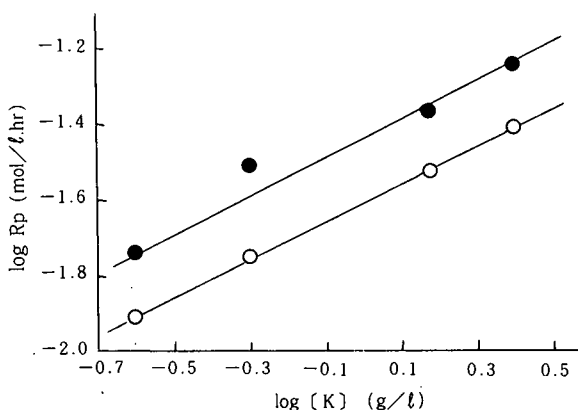


Fig. 6 Rate of polymerization vs. concentration of complex
 MMA: 5ml, Water: 15ml, 85°C,
 ○: (DAP~ECH)·Cu(Ⅱ) complex
 ●: (IBPA~ECH)·Cu(Ⅱ) complex

体濃度 [K] と重合初速度 Rp (g/h) との関係を求めプロットすると図6のようによい直線が得られ、これら直線の傾きから、Rp はいずれも錯体濃度の0.5乗に比例することがわかった。これは、いわゆる平方根の法則と合致していて、重合がラジカル重合機構で進んでいることを意味するが、ただ本実験の場合のように不均一系重合反応系では一般には許されないことではあるが、井本らも述べているように⁸⁾、しばしば見掛けの反応次数が0.5あるいは1.0というような値が得られている。例えば、デンブーン水-CCl₄系での MMA 重合の場合、Rp はデンブーン濃度の0.5乗に比例するとし¹¹⁾、また西内らも DAC·Cu(Ⅱ)錯体の H₂O·CCl₄系での MMA 重合反応でも、Rp は錯体濃度の0.5乗に比例することを報告している。¹⁾ いずれにしろ、この重合反応では停止反応が2個の重合体ラジカル間の2分子反応で起っていることになる。

3. 5. 2 単量体濃度と重合速度との関係

つぎに錯体量、水の量、重合温度を一定にして MMA モノマー量を変え、重合時間~重合量の関係を検討して図7に示した。この場合も重合初期においては重合量は重合時間とともに直線的に増大している。これらの結果から、重合初速度 Rp と MMA 量との関係をも求めプロットすると図8のような直線が得られ、この傾きから重合速度のモノマー濃度次数を求めると、いずれも1.0であった。元来この次数は開始反応の形で左右され、触媒重合においては通常1~1.5乗であり、開始剤効率fが1に近い様な場合は一乗となり、fが極めて小さい場合には1.5乗となる。¹²⁾ したがって本実験での錯体により生成する開始ラジカルはほとんど全て重合開始に用いられることがわかる。

以上の結果から、結局速度式は次式で表わすことができる。

$$R_p = \text{const} \cdot [K]^{0.5} [M]^{1.0}$$

ただし、[K] は錯体濃度、[M] は MMA 濃度を表わす。

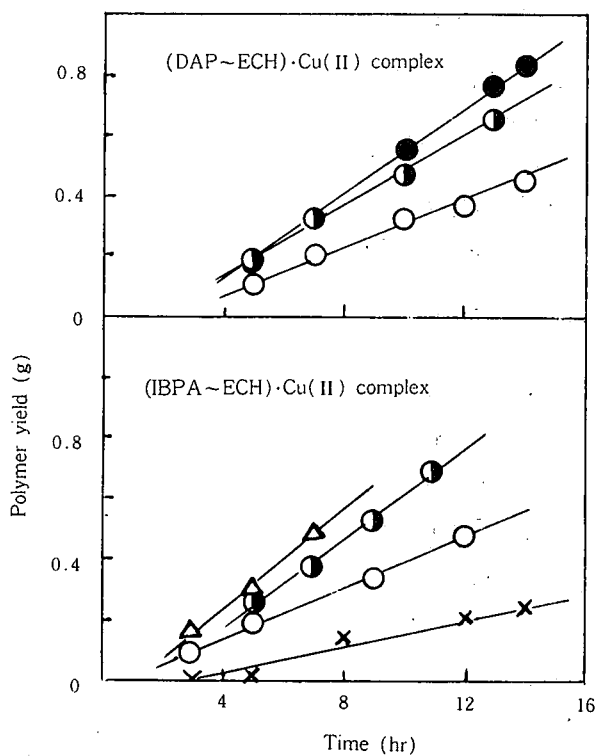


Fig. 7 Polymer yield vs. amount of MMA
 Complex (same as complex of Fig. 5)
 : 0.03g, Water: 15ml, 85°C, MMA (ml) —
 x: 1, O: 3, ●: 5, ●: 6, △: 7

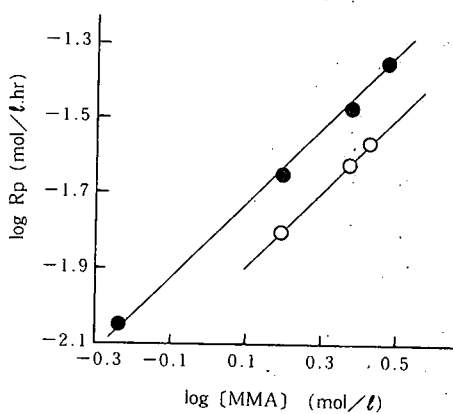


Fig. 8 Rate of polymerization vs. concentration
 of MMA
 Complex: 0.03g, Water: 15ml, 85°C,
 O: (DAP~ECH)·Cu(II) complex
 ●: (IBPA~ECH)·Cu(II) complex

3. 5. 3 活性化エネルギー

前述したように、水に少量の CCl_4 を添加した媒体中で錯体による MMA の重合性が大きいことが認められたので、水媒体系と水- CCl_4 媒体系とにおける重合反応の活性化エネルギーを求め比較検討を行った。

まず、水媒体系の場合に、 $75^\circ \sim 90^\circ \text{C}$ の温度範囲で行った重合の変化率～時間曲線から重合初速度を求め、Arrhenius プロットすると、図9のようないずれも直線関係が得られ、これからこの系における見かけの全活性化エネルギーはそれぞれ 19.7 kcal/mol (DAP~ECH 系) ならびに 17.0 kcal/mol (IBPA~ECH 系) と算出され、一航のラジカル触媒による MMA 重合のその 20 kcal/mol より僅かに小さかった。

つぎに、水- CCl_4 媒体系の場合は、 $70^\circ \sim 90^\circ \text{C}$ の湿度範囲での同様の実験で得られた活性化エネルギーは、それぞれ 10.6 kcal/mol (DAP~ECH 系) ならびに 12.0 kcal/mol (IBPA~ECH 系) であった。(Arrhenius プロットは図9に示した。) いずれの樹脂系も、水- CCl_4 媒体系の方が水媒体系の場合よりも活性化エネルギーが大きく低下している。この差は重合素反応のうち、もっぱら開始反応機構に由来しているものと思われる。なお水- CCl_4 媒体系での全活性化エネルギーの値は既報¹⁾の DAC-Cu(Ⅱ) 錯体の場合の 11.7 kcal/mol とほぼ同じ値であった。

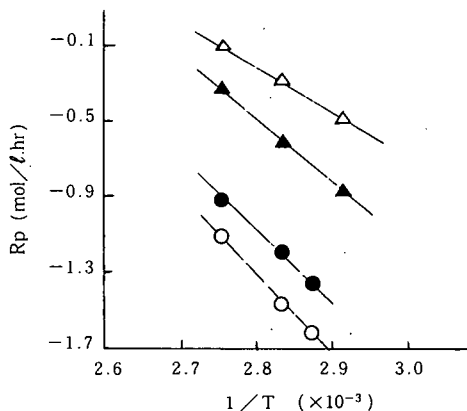


Fig. 9 Arrhenius plot
 Complex (same as complex of Fig. 5)
 : 0.03g, MMA: 5ml,
 Medium: Water: 15ml (or Water: 14.5ml,
 CCl_4 : 0.5ml)
 ○: (DAP~ECH)·Cu(Ⅱ) complex—water
 medium,
 ●: (IBPA~ECH)·Cu(Ⅱ) complex—water
 medium,
 △: (IBPA~ECH)·Cu(Ⅱ) complex—water ●
 CCl_4 medium,
 ▲: (IBPA~ECH)·Cu(Ⅱ) complex—water ●
 CCl_4 medium

3. 6 生成ポリマーの分子量

水媒体系ならびに水・CCl₄ 媒体系での生成 PMMA は外観的にもやや異なるものもあるので、重合率の比較的近いものをいくつか選び粘度測定結果から平均分子量および重合度を求めた。重合条件、重合率、粘度測定条件を含めた結果を表 1 に示した。PMMA は常法により精製し、

Table 1 Molecular weight of the resulting polymers

Complex	Cu(II) content (m mol/g complex)	Medium		Time (hr)	Conversion (%)	[η]	\bar{M}_n ($\times 10^3$)	\bar{M}_w ($\times 10^3$)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
		H ₂ O	CCl ₄						
DAP-ECH Cu (II)	1.44	15	0	9	18.94	2.53	1850	2570	1.39
DAP-ECH Cu (II)	1.44	14.5	0.5	0.67	17.85	0.66	345	407	1.18
IBPA-ECH Cu (II)	1.68	15	0	7	20.10	1.81	1220	1626	1.33
IBPA-ECH Cu (II)	1.68	14.5	0.5	1	22.94	0.63	326	382	1.17
IBPA-ECH Cu (II)	1.68	16.0	4.0	2	20.49	0.48	232	264	1.14

MMA: 5 ml, Polymerization temp.: 90° C, Viscosity solvent: Acetone, Temp.: 25° C. The value of molecular weight of the resulting polymer were determined by the following equations, respectively. [η]= $2.45 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.80}$, [η]= $5.30 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.73}$

濾過後濃度および粘度を測定した。結果によると、水媒体系に比較して水・CCl₄ 媒体系での PMMA の分子量は大きく低下している。CCl₄ による連鎖移動反応の影響であろう。また水媒体系での生成 PMMA の分子量がかなり大きいのはゲル効果にも基因しているものと思われる。つぎに両媒体系における \bar{M}_w/\bar{M}_n の値から、やはり水・CCl₄ 媒体系の方が単分散により近い分子量分布であることが認められた。

4. 総 括

DAP~ECH および IBPA~ECH の両重縮合物の銅 (II) 錯体による MMA の水ならびに水・CCl₄ 媒体系における重合反応の動力学的検討を行った。

重合には適量の水が必要で、さらに少量の CCl₄ の添加により重合率は急増するが、生成 PMMA の分子量は逆に急減する。また錯体の重合開始作用は適量のキレート銅 (II) イオンと、これに関与していないフリーの N 原子が効果的である。重合はラジカル機構で進み、不均一系であるにもかかわらず、 $R_p = \text{const.} [K]^{0.5} [M]^{1.0}$ ($[K]$ は錯体濃度, $[M]$ は MMA 濃度を表わす) で示す速度式が成立した。水媒体系および水・CCl₄ 媒体系での活性化エネルギーは、DAP~ECH 系錯体でそれぞれ 19.7 kcal/mol および 10.6 kcal/mol で、IBPA~ECH 系錯体では、同じく 17.0 kcal/mol, および 12.0 kcal/mol であった。

5. 文 献

- 1) 西内豊道, 高知大学術研究報告, 第33巻, 自然科学, 17 (1984).
- 2) 大内辰郎, 山本武一, 井本稔, 日化, 1973, 2003.
- 3) 大内辰郎, 西村民雄, 井本稔, 高分子論文集, 32, 196 (1975).
- 4) 西内豊道, 勢川慎一, 安岡幸, 日化, 1980, 1269.
- 5) M. Imoto, K. Takemoto, H. Sudoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40, 413 (1967).
井本稔, 化学増刊, 53, 23 (1972).

- 6) 上野景平, "キレート滴定法", 南江堂(1972) p.306, p.327
- 7) J. Brandrup, E. H. Immergut, "Polymer Handbook", Wiley-Interscience, New York (1974) p.IV 9, p. II 60.
- 8) 井本稔, 大内辰郎, 森田英二郎, 日化, 1979, 1540.
- 9) 北条紘正, "キレート樹脂・イオン交換樹脂" 講談社(1976), p.101.
- 10) K. Kimura, Y. Inaki, K. Takemoto, *Makro mol. Chem.*, 176, 2225 (1975).
- 11) 井本稔, 李敬雨, 仲矢忠雄, 大内辰郎, 日化, 1973, 1560.
- 12) 大津隆行, 竹本喜一, "ビニル重合実験法" 共立出版(1960), p.250.

(昭和60年9月30日受理)

(昭和61年3月29日発行)