By experiments on the fractionation of the polymer by water, and from melting-point measurements, it is found that PAAm obtained by a conventional anionic catalyst contains both transition and vinyl structures in one polymer chain.

(1965年11月1日受理)

中山博之*・東村敏延*・岡村誠三*

1. 緒 言

$$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2 + \text{B}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CHCONH}^{\ominus} + \text{BH} \quad (3)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_1[M][M^*] \quad (2)$$

在し、 $\overset{\oplus}{B}$ の構造によってその起こりやすさの異なることを見出した。また、われわれ⁴⁾ は種々の金属アルコキシドを触媒とする場合の重合を定性的に検討し、対イオンの塩基性が強いほど、極性溶媒中ほど (1) の分子内プロトン転位反応が促進されて、転位重合しやすいものと考えた。

しかし、従来の報告はすべて転位重合の割合が定量的に求められていないため、詳細な議論は困難であった。

前報でアクリルアミドの転位重合においてポリマー構造の割合を定量的に求めることが可能となったので、本報告では種々の重合条件の変化によるポリマー構造の変化を定量的に検討し、その機構に関する知見を得ようとした。

ここでは触媒を *sec*-BuONa に限定し、触媒濃度、モノマー濃度、重合溶媒、重合温度などの重合条件を変化

* 京都大学工学部高分子化学教室(京都市左京区吉田泉殿町)

させ、ポリマーの構造および分子量に及ぼす影響を検討した。また、比較のため一部 Ca および Al アルコキシドを触媒に用いた。

2. 実験

2.1 試薬

アクリルアミド (AAM): 市販品を少量のクロロホルムを含んだベンゼンにて、3 回再結晶して使用した。mp 85°C (文献値 84.5°C)。

ナトリウム *sec*-ブトキシド [*sec*-BuONa], およびカルシウム *sec*-ブトキシド [(*sec*-BuO)₂Ca]: Na, または Ca と *sec*-ブタノールを 100°C で約 2 時間反応後、過剰のアルコールを蒸発除去して合成した。使用前に 180°C にて約 2 時間乾燥した。

アルミニウム *sec*-ブトキシド [(*sec*-BuO)₃Al]: 市販品をそのまま使用した。

トルエン, クロロベンゼン, ニトロベンゼン, ジオキサン, ピリジン: 市販特級品を常法⁵⁾により精製使用した。

ジメチルホルムアミド (DMF), *p*-シメン: 市販特級品を CaH₂ にて脱水後、2 回減圧蒸留した。

2.2 重合操作

a) 200 ml の冷却管つきエルレンマイヤーに所定量のモノマー, 溶媒およびラジカル重合禁止剤(フェニル-β-ナフチルアミン: 0.1~0.2 g/100 ml) を入れ所定の温度に加熱後、窒素気流中で触媒を加え、窒素ふんい気下で反応させた。所定時間反応後、約 10 倍量の塩酸酸性メタノールを添加して反応を停止した。その不溶部を室温でロ別後、減圧乾燥してポリマーの収量とした。さらに必要なときには、ロ液からメタノールを蒸発除去し、さらに多量のアセトンを注ぎ、その室温での不溶部をロ別乾燥してアセトン不溶部を得た。しかし、特にことわらないかぎりポリマーはメタノール不溶部である。

b) ポリマーの分子量はポリマーの 1% 醋酸溶液の 30°C の粘度数 (η_{sp}/C) で比較した。

c) ポリマー組成の定量: 前報¹⁾に述べたポリマーの IR スペクトルの *D* 比および第一級アミドの定量から、転位重合の割合 (*T* 比) を求めた。

3. 結果および考察

3.1 水およびアルコールの影響

重合系中には、モノマーや溶媒中に除去しえない水分と、触媒に残存するアルコールが不純物として混入する可能性がある。これらの不純物の影響を検討するため、水およびアルコールを添加した実験を行なった。

Table 1 に示すように、水の添加によってポリマーの *T* 比, および η_{sp}/C ともにほとんど変化は見られなかった。

Table 1. Effect of water concentration.

H ₂ O (mmol/l)	Yield (%)	η_{sp}/C	<i>T</i> -ratio
0.2	98	0.25	0.77
15.6	100	0.24	0.73

[M]₀ 1.41 mol/l, [C]₀ 0.011 mol/l (*sec*-BuONa),
Solvent: Toluene, Temperature 100°C, Time 2 hr

[M]₀ 1.41 mol/l, Catalyst: *sec*-BuONa (0.011 mol/l),
Solvent: Toluene, Temperature 100°C, Time 2 hr

Fig. 1. Effect of methyl alcohol concentration on the structure of polymer.

メタノールの添加の影響を Fig. 1 に示した。メタノールを触媒の 10 倍量添加しても、ポリマーの *T* 比, および η_{sp}/C ともに変化は見られなかった。また、これらの条件ではメタノールの添加にかかわらず、ほぼ定量的にポリマーを得ることができた。メタノールの添加方法として、溶媒にメタノールを添加するものと、触媒系にメタノールを添加して熟成させたものと2とおり行なったが、両者の間に差異は認められなかった。

以上の結果から、不純物として考えられる水とアルコールは、ポリマーの *T* 比および η_{sp}/C に影響を及ぼさないものと考えられる。

3.2 ポリマー収率の影響

ポリマーの *T* 比および η_{sp}/C の収率による変化について、トルエン中の重合結果を Fig. 2 に示した。*T* 比は収率 60% 付近から収率とともに増大した。それゆえ以下の実験では、重合後期の *T* 比の一定になる範囲 (80% 以上) で *T* 比を求めることにした。重合条件によっては低収率で重合が停止することがあるが、この場合には最終収率をとった。

収率の増加に伴うポリマーの η_{sp}/C の増加も顕著である。この現象から、(1) 式の連鎖生長反応以外にも、ポリマー, およびオリゴマー間の反応の存在が考えられる。このことは、3.3 項で確かめた。

3.3 モノマーおよび触媒濃度の影響

ポリマーの *T* 比, および η_{sp}/C のモノマー初濃度 ([M]₀) による変化について、トルエン中の重合結果を

[M]₀ 0.85 mol/l, Catalyst: *sec*-BuONa (0.011 mol/l), Solvent: Toluene, Temperature 100°C

Fig. 2. Effect of polymer yield on the structure of polymer.

Catalyst: *sec*-BuONa (0.0056 mol/l), Solvent: Toluene, Temperature 100°C, Time 2 hr

Fig. 3. Effect of monomer concentration on the structure of polymer.

Fig. 3 に示した。ここで収率はすべて 90% 以上であった。モノマー濃度によって η_{sp}/C はあまり変化しないが、モノマー濃度を増加させると T 比は急激に減少して、ビニル重合部分の多いポリマーを得た。ここで付加重合のみを考えると、転位重合とビニル重合の割合は、カルバニオンにモノマーが付加する反応 (5) と、カルバニオンが転位して窒素アニオンになる反応 (6) との速度比によって決まると考えられる。そこで、重合系中のモノマー濃度が多ければ、(5) 式の反応が速くなってビニ

ル重合物が得られやすいことは容易に推察される。このように考えると、モノマー濃度による T 比の減少、および収率による T 比の増加が説明される。

ポリマーの T 比、および η_{sp}/C の触媒初濃度 ($[C]_0$) による変化について、トルエン中 100°C での重合結果を Fig. 4 に示した。これらの収率は $[C]_0 = 1 \text{ mol/l}$

[M]₀ 0.56 mol/l, Catalyst: *sec*-BuONa, Solvent: Toluene, Temperature 100°C, Time 2 hr

Fig. 4. Effect of catalyst concentration on the structure of polymer.

の場合 (収率 65%) を除いてはすべて 80% 以上であった。触媒濃度が増加するにつれて T 比は増加し、 $[C]_0$ が 10 m mol/l 以上になると T 比はほぼ一定値に達した。これは、触媒濃度を大にすることによって、後に述べる対イオンの作用が大きくなるためかもしれない。また、 η_{sp}/C も触媒濃度とともに増加する傾向にあった。これは、高触媒濃度でポリマー、およびオリゴマー間の反応が促進されるためであろう。

3.4 重合温度の影響

重合温度の影響を、無極性溶媒として *p*-シメン、極性溶媒としてニトロベンゼンを選んで検討した。無極性溶媒として、トルエンの代わりに *p*-シメンを用いたのは、高温での重合を可能にするためだが、100°C における同一の重合条件では、*p*-シメンとトルエン中で同様の T 比を示した。

ポリマーの T 比、および η_{sp}/C の重合温度による変化について、*p*-シメン中の重合結果を Fig. 5 に示した。

[M]₀ 0.56 mol/l, Catalyst: *sec*-BuONa (0.011 mol/l), Solvent: *p*-cymene, Time 1 hr

Fig. 5. Effect of polymerization temperature on the structure of polymer.

ここで収率はすべて 90% 以上であった。80~160°C の範囲で、重合温度の増加とともに T 比はほとんど変化しないが、 η_{sp}/C は特に高温の場合を除き重合温度とともに増大した。これは、クロルベンゼンなどを溶媒とした場合、80°C から 115°C の温度範囲で重合温度を上げると、高分子量の H_2O 不溶部分が得られやすいという緒方⁶⁾の結果と一致する。この結果の説明としては、3.1 で述べたようにポリマー、およびオリゴマー間の反応を考えて、高温になるほどこの反応が促進されるものとして説明される。この反応としては、(3) 式の開始反応あるいはモノマー移動反応によってポリマー末端に存在する二重結合に活性末端の攻撃する反応が考えやすい。ゆえに、ポリマーの分子量を規定するためには、停止反応を規定するだけでなく、ポリマーどうしの反応を規定する因子も考慮しなければならないと考えられる。

ポリマーの T 比、および η_{sp}/C の重合温度による変化について、ニトロベンゼン中の重合結果を Fig. 6 に示した。ここで、メタノール不溶性のポリマーの収率は 20~40% で、重合温度の低いほどその収率は大きかった。しかし、メタノールに可溶でアセトン不溶性のオリ

[M]₀ 0.56 mol/l, Catalyst: *sec*-BuONa (0.011 mol/l), Solvent: Nitrobenzene, Time 1 hr

Fig. 6. Effect of polymerization temperature on the structure of polymer.

ゴマーが得られ、モノマーの多くは低分子量のポリマーに変化していることがわかった。ニトロベンゼン中の場合には重合温度の増加とともに T 比は増加した。この系では、ビニル重合よりも転位反応に要する活性化エネルギーは大きく、Fig. 6 から求めるとその差は約 8 kcal/mol であった。 η_{sp}/C は *p*-シメン中の場合と比較して重合温度による変化が小さかった。

3.5 重合溶媒の影響

極性および構造の異なった溶媒を用いて重合を行なった結果を Table 2 に示した。溶媒の種類による T 比の変化を検討するために、溶媒の誘電率を尺度として 100°C における T 比の変化を見ると Fig. 7 のようになった。図から明らかなように、溶媒の誘電率による変化から考えて、溶媒は二つの型に分けられる。すなわち、トルエン、クロルベンゼン、ニトロベンゼンなどの芳香族系溶媒と、ジオキサン、ピリジン、DMF などのカチオンを溶媒和しやすい塩基性溶媒とである。

芳香族系溶媒では、溶媒の誘電率が小さいほど転位重合の割合は大きかった。活性末端における対カチオンの作用、およびモノマーの極性基の対イオンに対する錯合体生成能力は、低誘電率溶媒で大きくなると考えられるので、付加モノマーに対する対イオンの作用を大きくすることによって、転位重合を促進できると考えられる。また、塩基性溶媒中では、芳香族系溶媒とは逆に溶媒の誘電率が高いほど転位重合の割合は大きかった。塩基性溶媒では、高誘電率溶媒で対イオンの溶媒和は大きくなるものと考えられるので、活性末端における対イオンの作用を極度に小さくすることによっても、転位重合が促進される可能性があることも考えられる。この溶媒による二つの T 比の変化は興味ある現象であるが、その内容については今後の研究課題である。

3.6 (*sec*-BuO)₂Ca および (*sec*-BuO)₃Al による重合

アルコキシド触媒における金属の影響を調べるため、(*sec*-BuO)₂Ca および (*sec*-BuO)₃Al を用いて二三の溶媒中で重合を行なった。

Table 2. Effect of solvent on polymerization.

Solvent	$\epsilon^a)$	[C] ₀ (mol/l)	Yield (%)	η_{sp}/C	T -ratio
Toluene	2.4 (25°C)	0.022	100	0.32	0.90
Chlorobenzene	5.6 (25°C)	0.033	98	0.39	0.82
Nitrobenzene	34.8 (20°C)	0.033	80	0.27	0.71
DMF	26.6 (25°C)	0.033	72	0.29	0.93
Pyridine	12.3 (25°C)	0.033	57	0.38	0.81
Dioxane	2.2 (25°C)	0.022	55	0.22	0.77

a) Dielectric constant of solvent

[M]₀ 0.56 mol/l, Temperature 100°C, Catalyst: *sec*-BuONa, Time 2 hr (DMF 3 hr)

Fig. 7. The relations between dielectric constant of solvent and T -ratio from Table 2.

(*sec*-BuO)₂Ca を用いた 場合の結果を Table 3 に示した。いずれの溶媒中でも収率はほぼ 100% に近い値が得られた。ポリマーの T 比および η_{sp}/C は、他の溶媒に比してニトロベンゼン中ではやや小さかった。この傾向は *sec*-BuONa の場合と同様である。

同様に、(*sec*-BuO)₃Al による重合の結果を Table 4 に示した。重合速度は遅く、12 時間反応させてもメタノール不溶部は 10~20% の収率しか得られず、モノマーの多くはアセトン不溶の低分子量のポリマーに変化していた。 T 比は *sec*-BuONa の場合と異なり、溶媒によってほとんど差は認められなかった。このことは Al が Na や Ca に比して錯合体生成能力が大きいため、Lewis

塩基性の乏しい芳香族溶媒の影響を受けにくいと考えられる。

以上の結果から、触媒を 1 種類に限定しても、ポリマー収率、モノマー濃度、触媒濃度、重合溶媒を変えることによって、ポリマー構造が変化することが明らかとなった。中でも、モノマー濃度を上げることによって現在までに知られているよりも、かなりビニル重合の割合の多いポリマーを得ることができた。

また、重合条件によるポリマー構造の変化を説明するためには、モノマー濃度と対イオンの作用の二つの因子が転位重合を支配する重要な因子だと考えられる。

付 記：本報告の一部は、日本化学会第 17 年会 (1964 年) に発表した。

文 献

- 1) 中山 博之, 東村 敏延, 岡村 誠三: 高化, **23**, 433 (1966)
- 2) N. Ogata: *Makromol. Chem.*, **40**, 55 (1960)
- 3) H. Tani, N. Oguni, T. Araki: *Makromol. Chem.*, **76**, 82 (1964)
- 4) 岡村 誠三, 東村 敏延, 妹尾 忠雄: 高化, **20**, 364 (1963)
- 5) 桑田 勉: 「溶剤」, (1947) 丸善
- 6) N. Ogata: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 906 (1960)

Table 3. Effect of solvent on polymerization by (*sec*-BuO)₂Ca.

No.	Solvent	[C] ₀ (mol/l)	Yield (%)	η_{sp}/C	T -ratio
63	Toluene	0.024	99	0.41	0.86
64	Toluene	0.048	100	0.33	0.87
65	Chlorobenzene	0.048	100	0.40	0.89
66	Nitrobenzene	0.024	78	0.20	0.77
67	Nitrobenzene	0.060	97	0.22	0.80

[M]₀ 1.41 mol/l, Temperature 100°C, Time 5 hr

Table 4. Effect of solvent on polymerization by (*sec*-BuO)₃Al.

No.	Solvent	[C] ₀ (mol/l)	Yield of methanol insoluble part (%)	Yield of acetone insoluble part (%)	T -ratio of methanol insoluble part (%)
52	Toluene	0.10	9	46	0.80
53	Toluene	0.15	11	—	0.80
54	Chlorobenzene	0.10	6	—	—
55	Chlorobenzene	0.15	12	67	0.84
56	Nitrobenzene	0.10	23	—	0.80
57	Nitrobenzene	0.15	19	78	0.81

[M]₀ 1.41 mol/l, Temperature 100°C, Time 12 hr

The Transition Polymerization of Acrylamide by Anionic Mechanism

II. The Relationship between Polymer Structure and Polymerization Conditions in the System of Metal *sec*-Butoxide Catalysts

By Hiroyuki Nakayama*, Toshinobu Higashimura*
and Seizo Okamura*

The relationship between the structure of the polymer and the polymerization conditions have been studied by using the analytical method described in the previous paper. In the polymerization with *sec*-BuONa catalyst, a polymer with a large fraction of transition units is produced in high conversion with high catalyst and low monomer concentration. In aromatic solvents, the fraction of transition units in the polymer decreases with increasing solvent polarity. Otherwise, using basic solvents, such as, dioxane, pyridine and dimethylformamide, the amount of the transition unit in the polymer increases as the polarity of the solvent increases. Similar results are obtained when $(\textit{sec}\text{-CuO})_2\text{Ca}$ is used as a catalyst. However, the structure of the polymer obtained with $(\textit{sec}\text{-BuO})_3\text{Al}$ is independent of the polarity of a solvent. These results show that the structure of the resultant polymer is mainly controlled by the monomer concentration and by the strength of the catalyst in complex formation with an amide group. In the system for which the molecular weight of the polymer increases as the polymerization temperature is raised and as the degree of conversion is increased, it is supposed that the resultant polymer molecule adds to another polymer molecule.

* Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University (Kyoto)