部分スルホン化ポリスチレンによるメタクリル酸メチルのラジカル重合*

中村 栄顕*¹・大内 辰郎*¹・井本 稔*¹

(受付 1975 年 8 月 1 日・審査終了 1975 年 10 月 27 日)

要 旨 60% スルホン化ポリスチレン (PS-S-Na) を用いてメタクリル酸メチル (MMA) の重合を行った。PS-S-Na の水溶液にて MMA の重合を開始し、重合はラジカル的に進行することを知った。また、この系での重合速度は Michaelis-Menten 式と一致し、pH と重合温度を変化させると、pH が中性付近で、重合温度は 85°C 付近でそれぞれ重合速度に極大値が認められ、これらの結果から、この系での重合は酵素モデルになるものと考えた。さらに、70~85°C の範囲での重合の見掛けの全活性化エネルギーは 12.8 kcal/mol であった。この値は、通常のラジカル重合の値よりもかなり小さい。

1 緒 言

井本らはこの十数年来、デンプン・ナイロンなどの高分子と水の存在下でのメタクリル酸メチル (MMA) のラジカル重合を度々報告してきた^{1)~4)}。これらの重合の特徴としては、(1) 金属塩 (特に銅[II]、鉄[III] 塩) あるいは四塩化炭素の存在が必要であること、(2) モノマーに選択性があり、特に MMA が重合しやすいこと、(3) Michaelis-Menten 式に合致することなどである。

我々は先に、スルホン基を含む高分子としてメタアリルスルホン酸ナトリウム (PMAS-Na) を用いたビニルモノマーのラジカル重合を報告した^{5),6)}。その結果を要約すると、(1) PMAS-Na と水のみで重合を開始し、(2) モノマーに対する選択性がモノマーの e 値と直線的相関関係を有し、 e 値が正であるもののみ重合し、(3) pH と重合温度の変化で重合速度に極大値がみられ、Michaelis-Menten 式と一致し、これらの結果から酵素モデルになると考えられた。

そこで今回は、スルホン基を持つ高分子の疎水効果を調べるために部分スルホン化ポリスチレン (PS-S-Na) を用いて MMA の重合を行った。

2 実験方法

2.1 試薬

PS-S-Na は後述のとおり特別合成された巴川製紙 (株) 提供品をそのまま使用した。なお、提供品の検査を当方になり行った。その合成法は、重合度 30 のポリスチレンをジクロロエタン中クロルスルホン酸でスルホン化した後、NaOH 溶液で中和し、セルロースチューブで 3 日間透析した。その透析液をろ過後、ろ液を濃縮し、減圧乾燥して調製している。

その PS-S-Na の元素分析値を次に示す。この結果
実測値: C, 57.83; H, 4.83%.

スルホン化度 60% としての計算値:

C, 57.89; H, 4.85%.

から、この PS-S-Na のスルホン化度は約 60% である。また、IR スペクトルより PS-S-Na はほとんどパラ置換体であると考えられ、KI-法より過酸化物は検出されなかった。

塩化第二銅、濃硫酸および水酸化ナトリウムは市販特級品をそのまま使用した。また、水はイオン交換水を 1 回蒸留し、ビニルモノマーは常法により精製した。

2.2 重合方法

重合は重合管に所定の試料を仕込み、窒素置換脱気後、溶封し、所定温度の恒温槽中で振とうして行った。反応終了後、重合物を多量のメタノール中で沈殿させ、1 昼夜放置後ろ過し、メタノールでよく洗浄して減圧乾燥させた。重合率は重量法に従い下式から求めた。

* 本報を「ビニル重合 第 337 報」とする。前報「ビニル重合 第 336 報」, K. Sugiyama, T. Nakaya, M. Imoto: *Makromol. Chem.*, **176**, 587 (1975).

*¹ 関西大学工学部応用化学科 (〒564 吹田市千里山)

Table 1. Effects of copper (II) ion and water on the polymerization of MMA of various vinyl monomers in the presence of PS-S-Na. (Monomer, 3 ml; PS-S-Na, 0.1 g; temp, 85°C; time, 3 hr.)

CuCl ₂ ·2H ₂ O (mg)	H ₂ O (ml)	Conversion (%)		
		MMA	AN	St
0	0	0.5	0	2.3
0	5	59.4	1.4	7.3
6	0	0	0	1.8
6	5	3.5	2.3	2.4

Fig. 1. Effect of the amount of water on the polymerization of MMA initiated with PS-S-Na.

MMA, 3 ml; PS-S-Na, 0.1 g; temp, 85°C; time, 2 hr.

Fig. 2. Effect of the amount of PS-S-Na on the polymerization of MMA.

MMA, 3 ml; H₂O, 5 ml; temp, 85°C; time, 1 hr.

Table 2. Inhibiting effect of radical scavenger on the polymerization of MMA. (MMA, 3 ml; PS-S-Na, 0.1 g; H₂O, 5 ml; temp, 85°C; time, 3 hr.)

Radical scavenger	Conversion (%)
None	59.4
In air	5.3
DPPH ^{a)}	0
HQ ^{a)}	0
BQ ^{a)}	0

^{a)} 0.1 g.

Fig. 3. Monomer-copolymer composition curve.

MMA+St, 6 ml; PS-S-Na, 0.1 g; H₂O, 5 ml; temp, 85°C; time, 1 hr.

$$\begin{aligned}
 & \text{重合率 (\%)} \\
 &= \frac{\text{重合沈殿物の全重量 (g)} - \text{仕込み PS-S-Na 量 (g)}}{\text{仕込みモノマーの量 (g)}} \\
 & \times 100 \quad (1)
 \end{aligned}$$

Fig. 4. Effect of the amount of MMA on the polymerization.
PS-S-Na, 0.1 g; H₂O, 5 ml; temp, 85°C; time, 1 hr.

Fig. 5. Lineweaver-Burk plot.
PS-S-Na, 0.1 g; H₂O, 5 ml; temp, 85°C.

Table 3. The Michaelis constants for the polymerization of MMA initiated with PMAS-Na or PS-S-Na. (temp, 85°C.)

Macromolecule catalyst	H ₂ O (ml)	K _m (g)
PMAS-Na ^{a)}	5	0.98
PMAS-Na ^{b)}	10	1.05
PS-S-Na ^{b)}	5	0.95

^{a)} 0.05 g; ^{b)} 0.1 g.

3 結果と考察

3.1 PS-S-Na による各種ビニルモノマーの重合

PS-S-Na によるビニル重合に関するモノマーの選択性を MMA, スチレン (St) およびアクリロニトリル (AN) について調べた結果を Table 1 に示す。この表から、水が存在すると MMA と St に重合促進効果が

見られ、特に MMA に著しい効果が認められた。

なお、PMAS-Na ではスチレンは全く重合せず、AN には著しい重合促進効果が見られたこと^{5),6)}と比べると、PS-S-Na では逆の結果が得られたことになる。このことは、PS-S-Na の場合高分子に疎水性が増加したことにより、疎水性の大きいモノマーである St が高分子に吸着されやすくなり、逆に親水性の高い AN は吸着されにくくなると考える。

Fig. 6. Effect of pH on the polymerization of MMA.

MMA, 3 ml; PS-S-Na, 0.1 g; H₂O, 5 ml; temp, 85°C; time, 1 hr.

Fig. 7. Effect of temperature on the polymerization of MMA.

MMA, 3 ml; PS-S-Na, 0.1 g; H₂O, 5 ml; time, 1 hr.

また、銅(II)イオンの存在で重合を抑制するが、この系での重合がラジカル的に進行しているという後述の結果 (Table 2, Fig. 3) と矛盾しない^{7),9)}。

なお、以下の実験ではモノマーに MMA を選んで重合を行った。また、この系での重合では MMA のグラフは全く起こっていなかった。

3.2 水の量の影響

Table 1 より、この系での重合には水が必要であることが予想されるので、MMA と PS-S-Na の量を一定として水の量を変化させ、水の量の影響を調べた結果を Fig. 1 に示す。この図から明らかに、水の存在が不可欠であることが分かるが、水が 4 ml 以上になると重合率が一定となる。このことは重合の開始が水相で起こり、成長速度が開始速度に比例すると考えるならば、水の量の増加と共に MMA の水への溶解量も増加し、PS-S-Na への MMA の吸着が増大することにより開始速度が速くなるが、水が 4 ml 以上ではいくら MMA が水に溶解しても、すでに PS-S-Na に MMA が飽和状態で吸着しているために開始速度が一定となり、重合率が一定となる。

3.3 PS-S-Na の量の影響

Fig. 2 は MMA と水の量を一定にして、PS-S-Na の量を変化させた時の重合率と PS-S-Na の量の関係である。この図から、PS-S-Na の量の増加と共に重合率も増大し、PS-S-Na は重合開始能のあることが分かるが、0.15 g 付近から重合率がほぼ一定となる。これは PS-S-Na が 0.15 g 以上になっても吸着される MMA の量が一定となり、(これは水に溶解している MMA の量が一定であるため) 開始速度が一定となるために重合率が一定となったのである。

3.4 ラジカル重合の確認

この系での重合がラジカル機構で進むことを確かめるために、通常ラジカル捕捉剤を加えた重合と、St と MMA との共重合を行った。(Table 2, Fig. 3) これらの結果から、この系はラジカル重合であることが確認される。

3.5 MMA の量の影響

Fig. 4 に PS-S-Na と水の量を一定として、MMA の量を変化させた時のポリマー収量と MMA の量の関係を示す。この図から、MMA が 3 ml 付近までは急激にポリマー収量が増加するが、それ以上では一定となる。この傾向は井本らが Michaelis-Menten 式を導入した動機となったものである¹⁾⁻⁴⁾。

そこで、Michaelis-Menten 式を次のように解釈する。

ここで、 E と S はそれぞれ PS-S-Na/水と MMA とし、重合速度 (R_p) が重合開始速度に直線的に比例すると考えると以下の関係式が得られる。

$$R_p = \frac{k_2[E][S]}{K_m + [S]} \quad (2)$$

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

したがって、(2) 式より Lineweaver-Burk 式 (3) が与えられる。

$$\frac{1}{R_p} = \frac{K_m}{k_2[E]} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{k_2[E]} \quad (3)$$

ここで、(3) 式に従って MMA が 3 ml の所までで重合速度 (R_p) の逆数と MMA の量の逆数をプロットすると Fig. 5 に見られるような直線関係が得られ、Michaelis-Menten 式と一致することが分かった。

この図から算出した K_m 値と PMAS-Na を用いた時に求めた K_m 値⁹⁾を Table 3 にまとめる。PS-S-Na の場合も PMAS-Na の場合も共に K_m 値がほぼ 1 の値を示した。

3.6 pH の影響

MMA, PS-S-Na および水の量を一定にし、水の pH を変化させた時の重合結果を Fig. 6 に示す。なお、pH 溶液は硫酸と水酸化ナトリウムで調製した。この図から、pH 6.5 付近で重合率が最大となり、この系での重合は中性付近で触媒効率が一番大きくなることを示している。また、この pH 領域での熱重合は 0.1% 以下であった。

3.7 温度の影響

Fig. 7 は MMA, PS-S-Na と水の量を一定として、重合温度を変化させた時の温度と重合率の関係である。この図から、85°C 付近で重合率が最大となることが分かる。なお、この重合温度領域での熱重合は 0.5% 以下であった。

また、70~85°C の範囲でアレニウスプロットをして見掛けの全活性化エネルギーを求めたところ、12.8 kcal/mol の値が得られ、通常ラジカル重合の値よりもかなり小さい値であった。

4 結 論

この系での重合はモノマーに対する選択性を除くと、PMAS-Na とよく似た挙動を示すことから、PMAS-Na と同様の機構⁹⁾で重合が開始されることが予想できる。

また、pH および重合温度の変化で重合率に極大値が認められ、Michaelis-Menten 式にも従う。なお、こ

の系は酵素モデルになるものと考えた。

謝 辞 PS-S-Na を提供された 巴川製紙(株)に 感謝の意を表す。

文 献

- 1) S. Kimura, T. Takitani, M. Imoto: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 2102 (1962).
- 2) 井本 稔, 竹本喜一工化誌, **70**, 1851 (1967).
- 3) 井本 稔: 有合協, **26**, 82 (1968).
- 4) 井本 稔: 有合協, **29**, 831 (1971).
- 5) M. Imoto, T. Ouchi, Y. Nakamura, H. Ogushi: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **13**, 131 (1975).
- 6) M. Imoto, Y. Nakamura, T. Ouchi, H. Suzuki: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 投稿中.
- 7) W.I. Bengough, W.H. Fairservice: *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1206 (1965).
- 8) W.I. Bengough, B.S. Jamieson: *Polymer Preprints*, **11**, 706 (1970).

Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated with Partially Sulfonated Polystyrene*

Yoshiaki NAKAMURA*¹, Tatsuro OUCHI*¹, and Minoru IMOTO*¹

*Vinyl Polymerization. 337,

*¹Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kansai University (Senriyama, Suita-shi, Osaka 564)

Radical polymerization of methyl methacrylate initiated with the system of partially sulfonated polystyrene and water was carried out. The result agree with Michaelis-Menten relationship. The maxima of rate of polymerization were observed in the neighborhood of neutrality and 85°C. Thus the system can be explained by an enzymatic model. Overall activation energy was 12.8 kcal/mol at 70°~85°C. The value is appreciably smaller than that of usual radical polymerization.

KEY WORDS Partially sulfonated polystyrene/Methyl methacrylate/Michaelis-Menten relationship/Enzymatic model/

(Received August 1, 1975; Accepted October 27, 1975)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **33**(1) 36—40 (1976)]