p-ビニルベンズアミドと *p*-スチレンスルホンアミドのアニオン共重合

(昭和 42 年 7 月 31 日 受理)

浅原 智彦・依田 直也・斎藤 肇・額田 健吉*

p-ビニルベンズアミドと *p*-スチレンスルホンアミドのアニオン共重合系は、ある重合条件を境界として重合機構を異にし、一方ではプロトン移動共重合、他方ではビニル型共重合となる。その境界ではポリマーの生成速度がほとんど 0 となる。これらの重合条件について検討した結果、触媒濃度と *p*-スチレンスルホンアミド仕込み量の相対関係で境界点が決定されることがわかった。また生成ポリマーの構造を赤外スペクトル、高分解能 NMR スペクトルによって決定した。

1 緒 言

Breslow ら¹⁾によって、アクリルアミドのプロトン移動共重合が報告されて以来、脂肪族モノマーでは、詳細な研究がなされている²⁻⁴⁾。最近依田ら⁵⁾、小西ら⁶⁾によって芳香族モノマーのプロトン移動共重合によって高融点の芳香族ポリスルホンアミドの合成が報告され、プロトン移動共重合がきわめて興味ある分野であることを示している。しかしプロトン移動共重合しうるモノマーの種類は必ずしも多くなく、またその重合機構も解明されるべき点が残されている。さらに各種モノマー間の共重合反応は未知であり、従来ビニルモノマー、環状モノマーとの共重合⁷⁾が知られているにすぎない。

著者らは前報⁸⁾において *p*-ビニルベンズアミドのアニオン重合系に塩化リチウムなどの無機塩を添加するとプロトン移動が禁止され、ビニル型共重合が優先する事実を報告した。本報では芳香族モノマーとして *p*-ビニルベンズアミド (以下 VBA と略) と *p*-スチレンスルホンアミド (同 SSA) を用いる共重合を検討し、重合条件によってそれらの重合機構が異なる興味ある事実を見出したのでこれらの結果をまとめて報告する。

3 実 験

2.1 試 料

p-ビニルベンズアミドは *p*-(β-ブロムエチル)安息香酸⁹⁾から式 1 を経て合成し、アセトンから再結晶した (mp 170°C)。

*1 Tomohiko ASAHARA, Naoya YODA, Hazime SAITÔ, Kenkichi NUKADA 東洋レーヨン基礎研究所：鎌倉市手広。

- 1) D. S. Breslow, G. E. Hulse, A. S. Matlack, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 376 (1957).
- 2) N. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 906 (1960).
- 3) K. Yokota, M. Shimizu, Y. Yamashita, Y. Ishii, *Makromol. Chem.*, **77**, 1 (1964).
- 4) 中山博之, 東村敏延, 岡村誠三, 高分子化学, **23**, 423 (1966).
- 5) N. Yoda, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci., A*, **3**, 2229 (1965).
- 6) A. Konishi, N. Yoda, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci., A*, **3**, 3833 (1965).
- 7) 伊藤浩一, 馬場健一, 山下雄也, 工化, **68**, 703 (1965).
- 8) T. Asahara, N. Yoda, *J. Polymer Sci., B*, **4**, 921 (1966).
- 9) E. L. Foreman, S. M. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1435 (1940).

分析；C=73.5% (計算値 73.4%), H=6.19% (同 6.18%), N=9.48% (同 9.52%), 分子量 149.5 (同 147.2)。

p-スチレンスルホンアミドは依田らの方法⁵⁾で合成しエタノール/水から再結晶した (mp 136~137°C)。分析値；C=52.4% (同 52.4% 理論値), H=4.96% (同 4.98%), N=7.65% (同 7.35%), S=17.50% (同 17.65%), 分子量 184 (同 183.2)。

n-BuLi は Foote 社製の市販品 (15% ヘキサン溶液) をそのまま用いた。濃度は塩酸滴定で補正した。

t-BuONa は常法により調製したものをアルゴン置換のガラスアンプル中に保存し、使用時に開封して用いた。

重合溶媒はすべて市販品を水素化カルシウムで十分脱水したのち、五酸化リンの存在下に蒸留したものをアンプルに封じて冷却下に保存したものをを用いた。

2.2 重 合

あらかじめアルゴン置換したアンプルに乾燥窒素ボックス中でモノマーと *t*-BuONa を精秤し、同じくアンプル中に入れた溶媒 (*n*-BuLi のときは触媒を含む溶媒) を高真空下に混合、溶封し、所定の温度で静置重合を行なった。重合物はメタノール中に投じてガラスフィルターでろ過したのち、減圧下 60~80°C で乾燥した (SSA 単独ポリマーはメタノール可溶なのでこの段階で除去できる)。

2.3 重合体の構造決定

VBA 部分は赤外スペクトルの吸収強度⁹⁾によった。SSA 部分については Varian HR-100 および A-60 による NMR スペクトルを用いた。

3 結果と考察

3.1 共重合におよぼす触媒濃度の影響

共重合反応においても系の触媒濃度の増加とともに、全重合速度も大きくなるのが一般的であるが、本共重合反応ではこれと逆の現象を呈する領域が存在し、しかも全重合速度の変化は共重合比、重合機構と密接に関係していることがわかった。

すなわち共重合において *p*-スチレンスルホンアミド (SSA) の仕込み量が、ある程度以上多いときは、モノマー仕込み比を一定 ([VBA]/[SSA]≒5) としたまま触媒濃度を変えると図 1 C およ

表 1 VBA/SSA 共重合における触媒濃度の影響^{a)}

VBA × 10 ³ (mol)	SSA × 10 ³ (mol)	SSA の仕 込み量 ^{b)} (mol%)	[t-BuONa] × 10 ² (mol/l)	コポリマー 中の SSA 分率 ^{c)} (mol%)	共重合 形式 ^{d)}
3.35	0.634	15.9	2.24	22.9	ビニル
3.38	0.650	16.1	5.04	19.4	"
3.42	0.709	17.2	7.00	17.6	"

a) 重合溶媒；DMSO 5.0 ml, 重合 120°C/17 hr.

b) 総モノマー量を 100 mol% としたとき。

c) ポリマーのイオウ分析から計算。

d) 赤外 (図 4) および MNR スペクトル (図 5) による。

図 1 VBA/SSA 共重合における触媒濃度の影響

A : [VBA]/[SSA] = 13 B : [VBA]/[SSA] = 36

C : = 5

び表 1 のように、触媒濃度の増加とともに、ポリマー収率の減少、SSA 共重合比の低下を示す。この領域ではプロトン移動重合はまったくおこらず、共重合は式 (2) のようにすべてビニル型重合となる。

表 1 では総モノマー中の SSA 仕込み量がほぼ一定であるにもかかわらず、触媒濃度の増加とともにポリマー中の SSA 分率が減少する傾向が見られ、類似の現象が以下の共重合にもすべて認められることからきわめて興味あるものと考えられる。

つぎに SSA 仕込み量を少なくして [VBA]/[SSA] = 13 とし、同じく触媒濃度を変えると共重合は表 2 およびポリマー収率について図 1 A の結果となる。A の左 2 個のプロットについてはたがいに重合機構が異なるので、その中間には機構が逆転する特異点の存在が考えられる。そこでビニル重合側のプロット 1 個を用いて曲線 C とほぼ平行に曲線をひき横軸との交差点を求めてから、

この点が特異点であることを確かめるためにこの条件のいくつかの重合を行なったところ、ポリマー収量はゼロまたはこんせきであった。

ここで共重合系はこの特異点を中心として触媒濃度の低いほうがビニル型共重合で均一系、高いほうがプロトン移動共重合で生成ポリマーの沈降のため不均一系となることがわかった。また特異点で得られたこんせきのポリマーの構造は赤外スペクトルからはプロトン移動、ビニル重合両者の混合に近い。

表 2 [VBA]/[SSA] = 13 の共重合^{a)}

VBA × 10 ³ (mol)	SSA × 10 ³ (mol)	SSA の仕 込み量 ^{b)} (mol%)	[t-BuONa] × 10 ² (mol/l)	系	コポリマー 中の SSA 分率 ^{c)} (mol%)	η_{inh}^c	重合 形式
3.42	0.262	7.12	3.62	均一	9.0	—	ビニル
3.36	0.268	7.39	8.14	不均一	1.3	0.12	プロトン移動
3.36	0.262	7.23	11.32	不均一	0.7	0.12	プロトン移動

a) 重合条件；表 1 と同じ。 b) 表 1 と同じ。

c) Conc. H₂SO₄, C = 0.0050 g/ml, 25°C.表 3 [VBA]/[SSA] = 36 における共重合^{a)}

VBA × 10 ³ (mol)	SSA × 10 ³ (mol)	SSA の仕 込み量 ^{b)} (mol%)	[t-BuONa] × 10 ² (mol/l)	系	コポリマー 中の SSA 分率 ^{c)} (mol%)	η_{inh}	重合 形式
3.57	0.098	2.74	1.05	均一	17.3	0.78	ビニル
3.67	0.115	3.05	3.16	"	—	—	ビニル
3.71	0.104	2.73	4.66	不均一	4.0	0.10	プロトン移動

a) 重合条件その他、表 2 に同じ。

また SSA 仕込み比をさらに少なくして [VBA]/[SSA] = 36 とすると同じく図 1 B、表 3 の結果を得た。このとき図 1 B ではビニル重合側の 2 個のプロットを結ぶ直線を延長して特異点をもとめた。

ここでモノマー仕込み比が約 13 のときポリマー収率がほとんどゼロとなる特異点や、その両側における系の均一不均一と重合機構の相互の関係など表 2 と同様であり、表 2、表 3 は表 1 と同様に触媒濃度の上昇とともにしだいに SSA がポリマー中へ入りにくくなり、いわば“しめ出される”傾向を示している。

図 1 C で触媒濃度の上昇とともにポリマー収率が減少するのは図 1 A、B における境界点より左側の現象を見ていることになり、これを外挿すればモノマー仕込み比約 5 の共重合においても重合の特異点を求められることになるが、これは触媒濃度について約 $12 \times 10^{-2} \sim 14 \times 10^{-2}$ である。

以上、表 1、2 および 3、ならびに図 1 の結果から明らかなように、この共重合の特異点はモノマーの仕込み比によって移動することがわかった。また、重合機構は (3) 式によって説明される。

3.2 モノマー仕込み比の影響

前節で述べたようにこれら共重合系にはポリマー生成速度が、ほぼゼロとなる特異点が触媒濃度について存在するが、同様の現

象がモノマー仕込み比について観察され、この両側では共重合機構が異なる。ここで SSA の仕込み比を大きく、触媒濃度を小さくすると系はつねにビニル重合となり、後述するように数十モル % の触媒を用いないと系がプロトン移動重合領域へ入らないので、ここでは SSA 仕込み量を小さくし、触媒濃度をかなり大きくすると図 2 に示す結果をえた。図 2 の特異点の右側すなわち、SSA 仕込み比が小さい点ではプロトン移動共重合がおこって生成ポリマーが析出し、左側すなわち SSA の多いほうではビニル共重合となって系は均一である。

図 2 SSA 仕込み量の少ない点におけるモノマー仕込み比の影響
総モノマー量: $3.71 \times 10^{-3} \sim 3.80 \times 10^{-3}$ mol, $n\text{-BuLi}$: 4.67×10^{-4} mol,
溶媒: ヘキサメチルホスホルアミド 5.0 ml, 重合: $120^\circ\text{C}/20$ hr

図 2 のプロットにつき共重合比の変化は、表 4 のようになり、SSA のモノマー仕込み量とポリマー中の分率の比 $d[M_2]/[M_2]$ がプロトン移動領域では、ビニル重合領域に比べて低下していること、すなわち SSA が“しめ出される”現象がここにも見られる。

このモノマー仕込み比についての特異点は現象的に前節の触媒濃度についての特異点と酷似しているがこれはまた VBA の単独アニオン重合系への無機塩添加⁸⁾に見られる挙動とも似ている。すなわち図 3 [A] に示すように VBA/SSA 共重合系では触媒濃度、モノマー仕込み比について特異点が現われるのに対し、無機

表 4 モノマー仕込み比と共重合比

SSA 仕込み量 [M ₂] (mol%)	ポリマー η _{inh}	コポリマー中の SSA 分率 d[M ₂] (mol%)	$\frac{d[M_2]}{[M_2]}$
25.2	0.57	25.9	1.03
16.6	0.59	18.7	1.14
8.1	0.72	10.4	1.17
3.2	0.18	1.4	0.44

図 3 VBA/SSA 共重合と LiCl 添加 VBA 重合の特異点の類似

塩添加重合系では [B] のように添加量ゼロが特異点となり、その左右で重合機構が異なる¹⁰⁾。またこの特異点付近では表 4 の共重合でビニル重合側から特異点へ近づくにつれてポリマー収率が減少するのに対し、生成ポリマーの粘度数が上昇していること、塩化リチウム添加の VBA 重合でも添加量減少とともに同様の現象を呈することから、この特異点付近ではポリマー鎖長の減少すなわち重合活性点がゼロ近くなることを示している。

3.3 共重合体の構造

生成共重合体の構造のうち VBA 単位については VBA 単独ポリマーの赤外スペクトル⁸⁾から決定されるが、SSA はその単独モデルポリマーの赤外スペクトルにほとんど差がないので、共重合体中の SSA 単位の構造決定をその赤外スペクトル (図 4) によ

図 4 VBA/SSA 共重合体の赤外スペクトル (KBr)

ることはできなかった。実際には図 4 にもみられるように VBA のプロトン移動型、ビニル重合型には互いにもう一方の構造に基づく弱い肩吸収 (矢印) が存在しているから VBA 単位中には式 4 のように 10%⁸⁾ 以下の異なる構造が混入しており、いずれかの構造が 100% ではないが便宜上 90% 以上を有する構造の名称をとった。

$m/n > 9$ プロトン移動重合型

$n < 1/9$ ビニル重合型

共重合体はまず赤外スペクトルで VBA 部分について構造決定し、そのうち VBA がビニル重合型のものは DMSO- d_6 、プロトン移動重合型のものは D_2SO_4 の 10 wt % の溶液として NMR を測定し、NMR スペクトルから SSA 部分の構造をきめた。図 5 A~C にそれぞれ VBA 単位がビニル重合であることが赤外スペクトルから既知であり SSA 単位の構造が未知な共重合体、モデルポリマーとしての VBA 単独ビニル重合体、SSA の単独ラジカル重合体のスペクトルを示す。

ここで式 5 A の SSA プロトン移動重合型のメチレン部分のシグナルは A_2B_2 系であり、B のビニル重合型のメチレン、メチンは A_2B 系のスピニ系であると期待されるのに対し、フェニル

10) 浅原智彦, 依田直也, 第 16 回高分子学会年次大会 III D 07, 東京 (1967)。

[A] VBA/SSA (モル比 74/26) 共重合体

[B] VBA 単独ビニル重合体

[C] SSS 単独ラジカル重合体

図 5 生成ポリマーの NMR スペクトル
(DMSO-d₆, 10 wt %, 100 Mc, 120°C)

ン部分は両者とも A₂B₂ (または AB) スピン系^{*2}になるはずである。これからプロトン移動型のメチレン部分は対称のシグナルであり、その面積強度はフェニレン部分 4.0 に対して 4.0 であり、ビニル重合型では非対称であって 3.0 の面積強度となる。

図 5 A~C のスペクトルでは 7 ppm 付近の両側の 2 本はフェニレン部分に帰属でき、中央のピークは -CONH₂ によるものである^{11a)}。A~C とともに現われている 1.4 ppm 付近のピークは化学シフトの図表^{11b)} からメチレン、メチンに帰属されるが、あきらかに非対称形であって A₂B 系のビニル重合単位と考えられる。

^{*2} この形のシグナルは、近似的にダブルレットが 2 本現われるが、各線の半値幅がダブルレットの分裂の大きさに比べて十分大きくなり、それぞれが 1 本のように見えている。

11a) NMR Spectra Catalog, Spectrum No. 40, 71, 453, Varian Associates (1962).

11b) K. Nukada, O. Yamamoto, T. Suzuki, M. Takeuchi, M. Ohnishi, *Anal. Chem.*, 35, 1892 (1963).

また、フェニレン部分の面積強度を 4.0 とすると、1.4 ppm 付近のピークは A~C についてそれぞれ 3.0, 3.0, 2.9 となっていることから VBA, SSA 両単位ともビニル重合型であると結論できる^{*3}。

つぎに VBA がプロトン移動重合している共重合体の D₂SO₄ 溶液の NMR スペクトルを図 6 に示す。メチレン部分はさきに述べたように A₂B₂ 系で対称である。図 5 C からわかるように、SSA ビニル重合体の脂肪族プロトンのピークはさらに高磁場に出ることから、プロトン移動重合のピークとは重ならないから、このサンプルの 4% の SSA 単位のすべてがビニル重合型であれば図 6 のスペクトルに現われるはずであるが、実際図 6 にはまったく見られないことから、SSA 単位もプロトン移動重合していることが明らかとなった。

図 6 VBA がプロトン移動重合している共重合の NMR
(D₂SO₄ 10 wt %, 60 Mc, 140°C, TMS 外部基準)

3.4 重合機構

本重合反応の特異点の位置を決めるのは図 3 [A] に示したように、触媒濃度とモノマー仕込み比である。等しい触媒濃度では SSA 仕込み比の少ない側に、等しい仕込み比では触媒濃度の高いほうにプロトン移動重合が現われることから触媒と SSA の量関係に帰結される。すなわち、これらの特異点における触媒量から SSA 量をさし引くと DMSO 溶媒では $0.6 \times 10^{-4} \sim 0.9 \times 10^{-4}$ mol, HMPA 溶媒では 2×10^{-4} mol となり、この値は重合溶媒 (5 ml) 中の残存水分量とほぼ同じかやや小さい程度であることがわかった。これは系に加えたアニオン触媒のうち残存水分で分解される量をさし引くと、特異点における触媒量と SSA 量は等しくなることを示している。これから特異点の前後における重合機構のちがいを説明できる。すなわち、

$$\begin{array}{l}
 \sigma_{-\text{SO}_2\text{CH}_3} = +0.728 \\
 \sigma_{-\text{COCH}_3} = +0.516
 \end{array}
 \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \sigma_{-\text{SO}_2\text{CH}_3} \\ \sigma_{-\text{COCH}_3} \end{array}} \right\}^{12)}$$

であることから、スルホン基とカルボニル基の電子吸引力は前者が大きいから、アミドプロトンよりスルホンアミドプロトンのほうがより酸性が強い。よってナトリウム第三ブトキシドやノルマルブチルリチウムなどの触媒を加えたとき、まず水素引抜きをうけるのは SSA であり、このとき生成する式 (6) の SSA アニオンは塩基性が弱いため、極性の弱い VBA のビニル基に付加しえない。系中の SSA 量をこえる触媒量を加えてはじめて、塩基性の強い式 (7) の VBA アニオンが生成し、遊離の VBA を攻撃してプロトン移動重合がおこる。このときすでに系中には遊

^{*3} SSA 部分についてかりにすべてがプロトン移動型であれば [C] ではこの値は 2.2 となるが、測定誤差が 0.1 であることから計算しても全 SSA 単位の少なくとも 88% はビニル重合であることがいえる。

12) M. S. Newman, "Steric Effect in Organic Chemistry", John Wiley, New York (1956), p. 571.

離の SSA は存在せず式 (6) のアニオンになっているため、その陰電荷のために、ビニル基の極性が低下して¹³⁾、これに対する VBA 末端アニオンの付加が起こらないと考えると境界点より右側のプロトン移動共重合から SSA が“しめ出される”傾向をうまく説明できる。

特異点の左側でビニル重合となるのは、触媒の添加によってまず生成する式 (6) の SSA アミドアニオンの塩基性が弱いため、極性の弱い VBA ビニル基に付加しえず、VBA からプロトン引き抜きもできないので¹⁴⁾、式 (8) のように強い極性をもつ遊離の

SSA にのみ付加して VBA を攻撃できる SSA ビニル型アニオンを生成するが、このアニオンへの遊離の SSA または VBA の付加が水素引き抜きよりもはるかに速く、また VBA のビニル型アニオンへも付加が早いと考えればビニル共重合を説明できる。

これらの境界である特異点で全重合速度がほとんどゼロとなるのは、この点では式 (6) の SSA アニオンと遊離の VBA だけが存在することになり、この SSA アニオンが付加しうるものが系中にまったく存在しないからと考えられる。

本研究にあたり終始ご指導たまわり、発表を許可された東洋レヨン基礎研究所所長星野敏雄博士に感謝する。

13) G. F. D'Alelio, T. F. Huemmer, *J. Polymer Sci.*, A-1, 5, 77 (1967).

14) K. Yokota, Y. Sakai, Y. Ishii, *J. Polymer Sci.*, B, 3, 839 (1965).

電解開始によるリビングポリマーの生成と直接電子移動による各種ビニルモノマーの電解重合

(昭和 42 年 7 月 31 日 受理)

山 崎 升・田 中 伊都郎・中 浜 精 一^{*1}

テトラヒドロフランを溶媒とし、 $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ を支持塩として、真空中で α -メチルスチレンを電解すると、陰極にリビングポリマーが生成した。その分子量は通電量とモノマー量とから計算した値とよく一致した。この電解重合ではまず支持塩が陰極で還元されて金属ナトリウムを生じ、これにより α -メチルスチレンのリビングポリマーを生成することが、電解液のポーラログラムからわかった。次にモノマーへの電子の直接移動による電解重合を試みるために、まず支持塩にテトラブチルアンモニウム塩を、溶媒にジメトキシエタンを用いた電解重合系のポーラログラムを測定した。種々のモノマーの還元電位は支持塩よりも正であり、電子の直接移動による重合反応の可能性を示した。またその半波電位はハメットの σ 値などモノマーの重合性の尺度と直線関係がある。この系でモノマーの電解をおこなうと、半波電位が測定されるすべてのモノマーにつき、電子の直接移動による重合が起こり、ポリマーが得られたが、重合中に支持塩と活性末端との反応により重合が停止し、リビングポリマーは得られなかった。この系におけるアクリロニトリルおよびメタクリロニトリルの重合反応の解析もあわせておこなった。

1 緒 言

既にスチレン¹⁾、 α -メチルスチレン²⁾、イソプレン³⁾、メタクリル酸メチル⁴⁾、アクリロニトリル⁴⁾、4-ビニルピリジン⁵⁾などのモノ

マーのアニオン電解重合が報告されているが、いずれも開始反応に関して詳しく検討されていない。これらの電解重合ではすべて陰極液からポリマーがとりだされており、陰極液が着色するという報告もあることから、陰極反応によりモノマーへ電子が移動してアニオンラジカルまたはアニオンを生じ、つづいて成長反応がおこってポリマーを生成すると考えられる。陰極でのモノマーへの電子移動が重合反応の開始段階に相当し、その反応には次の二つの機構が考えられる。

すなわち (i) のようにモノマーが電極から電子を直接授与される直接的電子移動と、(ii) のように電極反応によって生じた別の還元生成物 (A) によりモノマーへ電子が移動する間接的電子移動とである。Funt らはアルカリ金属塩を支持塩とした DMF 溶媒中でのアクリロニトリルの電解重合において、電極から電子

*1 Noboru YAMAZAKI, Itsuro TANAKA, Seiichi NAKAHAMA 東京工業大学：東京都目黒区大岡山。

1) B. L. Funt, D. Richardson, S. N. Bhadani, *Can. J. Chem.*, 44, 711 (1966).

2) a) N. Yamazaki, S. Nakahama, S. Kambara, *J. Polymer Sci.*, B 3, 57 (1965); b) B. L. Funt, S. N. Bhadani, D. Richardson, *J. Polymer Sci.*, A-1, 4, 2871 (1966).

3) B. L. Funt, S. N. Bhadani, Preprints of the International Symposium of Macromol. Chem. Tokyo-Kyoto (1966) 2.1.18.

4) B. L. Funt, F. D. Williams, *J. Polymer Sci.*, A 2, 865 (1964).

5) D. Laurin, G. Parravano, *J. Polymer Sci.*, B. 4, 797 (1966).