96. 大津隆行*, 的場啓子**, 菊地茂行**, 平尾一郎**: アセチレンアルコールとその誘導体に関する研究 (第 10 報***) ビニルピロリドンの過酸化水素及びアンモニアによる水溶液重合について

Takayuki Otsu,* Keiko Matoba,** Shigeyuki Kikuchi,** and Ichiro Hirao*** :
Studies on Acetylenic Alcohol and Its Derivatives. X. The
Polymerization of Vinyl Pyrrolidone Catalyzed by Hydrogen
Peroxide and Ammonia in Aqueous Solution.

(Institute of Polytechnics, Osaka City University*, and Ono Pharmaceutical Co., Ltd.**)

1940 年 Reppe 等はビニルピロリドン (以下 VP と略記する) の工業的製造に成功し、次いでその重合法についても詳細に研究した。ポリビニルピロリドン (以下 PVP と略記する) は代用血漿として有効であることが認められ、第二次大戦中は戦病者の治療に大いに役立った。さて PVP は次の如き連鎖構造をもつ高分子と考えられている。

PVP は既に独乙その他において Periston, Kollidon などと呼ばれて市販されているのであるが、このものは代用血漿として用いられるばかりでなく医薬品の分散剤としても殺菌効果を持続せしめることが出来る。また学問的にもこのものが構造的に蛋白質と極めてよく類似しているところから、合成蛋白のモデル物質としても重要視されている²⁾。

前報³⁾において既に VP の製造に関する種々の因子の影響について検討したが、本報告においては VP の重合特性、殊に過酸化水素及びアンモニアを触媒とせる水溶液重合について触媒濃度、酸素などが生成 PVP の分子量に及ぼす影響について考察した。

実験方法 実験に用いた VP は前報³⁾に従って合成したものを更に窒素気流下で再蒸留した。また触媒及び促進剤たる過酸化水素及びアンモニア水は市販品をそのまま希釈して用いた。

重合法は二方法を採用した。その一つは封管重合と言われる方法で、内容約 30 cc の硬質硝子管中にモノマー及び蒸留水を加えドライアイス-メタノール冷却浴中に浸して冷却せるのち、触媒及び促進剤を別々に加えて後、上部に三方コックを連結して減圧、窒素導入を繰返して内容を充分窒素ガスで置換してのち熔封した。このようにして供給された封管を所定の温度の恒温槽中に浸して重合せしめ、適当なる時間に内容を大量のアセトン中に投入して生成せる PVP を沈降せしめ、次いで傾斜法によつて分離、洗滌、乾燥して秤量し、重合体の重量より重合速度を求めた。もう一つの方法はオストワルド粘度計を多少改良して重合反応が追跡出来るように工夫された減圧粘度計を用いて、その中へ上記と同様にしてモノマー、触媒及び促進剤を加えドライアイス-メタノール浴中で冷却しつつ内容を減圧、窒素導入を繰返して充分置換してのち熔封し、粘度計全体を恒温槽中に浸して一定時間毎に系の粘度変化を測定した。後者の特徴としては連続的に重合反応の初期を解析することが出来る。

生成 PVP の分子量の測定は次の如くして行つた。乾燥せる PVP の一定量 (約 1% 溶液となる様にする) をメスフラスコ中にとり、蒸留水を加えて溶解せしめ、この溶液をオストワルド粘度計を用い 30° の恒温槽中で落下秒数を測定する。次いでこの溶液を順次蒸留水で希釈して 4 種の濃度の溶液を作り、夫々について同様にして落下秒数を測定し、(1) 式より比粘度を求め、次いで (2) 式より還元粘度と濃度の関係から図的に極限粘度 $[\eta]$ を求め、この値を用いて (3) 式より分子量を計算した⁴⁾。

* Minamiogi-machi, Kita-ku, Osaka.

** Fukae, Higashi-ku, Osaka.

*** 第 9 報; 平尾, 八田: 本誌 74, 446 (1954).

1) J. W. Copenhaver, M. H. Bigelow: "Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry" 67 (1949).

2) E. J. Schildknecht: "Vinyl and Related Polymers" 662 (1952).

3) 平尾, 宮津: 工化 57, 450 (1954).

4) K. Dialer, K. Vogler: Makromol. Chem. 6, 191 (1951).

$$\eta_{sp} = \frac{t_s}{t_0} - 1 \quad (1)$$

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k'[\eta]^2 C \quad (2)$$

$$[\eta] = 6.45 \times 10^{-4} M^{0.58} \quad (3)$$

但しここで t_0 及び t_s は夫々純水及び溶液の落下秒数, η_{sp} 及び $[\eta]$ は夫々比粘度及び極限粘度, M は分子量, そして C は濃度 (g/100 cc) である.

実験結果と考察 (1) 触媒濃度と分子量の関係 先ず VP の過酸化水素及びアンモニア触媒による水溶液重合において生成ポリマーの分子量に及ぼす触媒濃度の影響を検討した. 即ち一定量のアンモニアの存在下で種々の過酸化水素濃度で VP を $50 \pm 0.5^\circ$ で封管重合せしめ, 6 時間後に得られた PVP の分子量を測定した (Table I).

Table I. Influence of H_2O_2 Concentration on the Polymerization of VP in 60% Aqueous Solution at $50 \pm 0.5^\circ C$

VP (g.)	H_2O_2 % for VP	NH_3 % for VP	mol. wt. of PVP
5	1.0	0.3	13500
10	0.5	0.3	29000
20	0.4	0.3	35000
20	0.37	0.3	33000
20	0.3	0.3	53000
5	0.25	0.3	54500
5	0.25	0.3	60000

即ち触媒たる過酸化水素の濃度が増大するほど生成 PVP の分子量は低下する. この関係を図示すると Fig. 1 の如くなり, Fikentscher によつて認められた粘度指数 K-値と H_2O_2 濃度の関係図とよく一致する. しかし乍ら通常の触媒重合にみられる如き動力学的関係では表わすことは出来なかつた.

Fig. 1. Relationship between the Concentration of H_2O_2 and the Molecular Weight of PVP on the Polymerization of VP at $50 \pm 0.5^\circ C$

次に過酸化水素及びアンモニア触媒におけるアンモニアの影響を調べるために, 一定量の過酸化水素に対してアンモニア濃度を種々変えて同様に重合を行つた (Table II).

Table II. Influence of Ammonia on the Polymerization of VP in Aqueous Solution at $50 \pm 0.5^\circ C$

VP (g.)	H_2O_2 % for VP	NH_3 % for VP	mol. wt. of PVP
10	0.5	0.3	29000
2	0.5	0.5	33140
2	0.5	1.0	33140
2	0.5	1.5	49310

一定量の過酸化水素に対してアンモニアの濃度を増大せしめた場合に VP の重合速度の増大することは別の実験 (結果は省略する) 及び他の文献¹⁾ より確かめられているが, かように重合速度が増大するにかかわらず分子量もまた増大することが認められる. この点は注目値する. なお従来の文献ではアンモニア濃度によつては分子量は変わらないと報告されている²⁾.

(2) 重合に及ぼす酸素の影響 一般にビニルモノマーの重合において酸素が抑制作用を呈し, 誘導期を生ぜしめることは既に古くから知られて来た. VP の重合に際しても酸素が矢張り抑制作用を示すことが知られてい

るが、生成 PVP の分子量に如何なる影響を有するかは未だ明らかにされていない。そこでやや大量の VP を用いて一つは封管中で酸素を完全に窒素気流で置換して封管し、もう一つはビーカー中で酸素の供給が充分である様にして夫々 $50 \pm 0.5^\circ$ で重合せしめ、生成 PVP の分子量を測定した (Table III)。

Table III. The Influence of Oxygen on the Polymerization of VP in Aqueous Solution at $50 \pm 0.5^\circ\text{C}$

VP (g.)	H ₂ O ₂ % for VP	NH ₃ % for VP	Exptl. condition	mol. wt. of PVP
20	0.3	0.3	in Air	34200
20	0.3	0.3	in Nitrogen	92600

Table III より空気中における重合では生成ポリマーの分子量は窒素気流中の値に比して著しく低下することが判る。封管重合によつては重合の初期段階を明らかにすることは困難であるので減圧粘度計を用いて連続的に重合過程を追跡した。Fig. 2 は窒素中及び空気中で VP を重合せしめ、系の粘度上昇を測定した結果である。

Fig. 2 から判るように窒素気流及び空気中において誘導期の長さは何れも変わらず 25 分であるが、その後の重合過程では明らかに空気中の方が速みである。この様な空気及び窒素中で誘導期の長さが変わらないのは重合を静止状態で行っているため、モノマーを含む水溶液相にとけ込んでいる酸素の量が両者の系で変りがないところから理解される。その証拠に両者の系で重合を封管中で充分振盪し乍ら行くと誘導期の長さは明らかに空気中の方が長くなるが、静置して行くと差がなくなる。しかし乍ら誘導期を過ぎて後の加速現象は充分理解出来ない。従つてこれが PVP の分子量を低下せしめるのか、また酸素が実際に開始反応以外に働いているのかも判然としない。

(3) 活性化エネルギーの測定 過酸化水素及びアンモニア触媒による VP の水溶液重合の機構を解明するために先ず活性化エネルギーを求めた。即ち減圧粘度計の中に VP、触媒及び水を夫々ドライアイス-メタノール冷却浴中で加えて窒素置換を行い、しかるのち封管して $30 \sim 50^\circ$ にわたつて系の粘度上昇を測定して重合過程を追

Fig. 3. Variation of Relative Viscosity of the Aqueous Polymerization of VP in Various Temperatures

Fig. 4. Relationship between Logarithms of Relative Viscosity and Time

Fig. 2. Variation of Relative Viscosity of the Aqueous Polymerization of VP in the Presence and Absence of Oxygen at $50 \pm 0.5^\circ\text{C}$

跡した。この様にして系の相対粘度の変化を時間に対してプロットすると Fig. 3 が得られる。

Fig. 3 から判るように何れの場合にも誘導期が表われている。その長さは 40° と 50° に間で多少異なるが概して温度が高くなるほど短くなつていく。誘導期を過ぎた後では急激に粘度は上昇する。そこで今 Fig. 3 の縦軸を相対粘度の対数に改してプロットすると Fig. 4 の如くなり、誘導期を除くと直線関係が成立する。

Fig. 4 の如く直線関係を満足することは重合が1次反応に従って進行しているものと考えられる。従つてこの直線の勾配より見掛けの一次反応速度恒数を求め、絶対温度の逆数と Arrhenius の式でプロットすると Fig. 5 が得られる。これから活性化エネルギーを計算すると 10.9 ± 1.7 Kcal/mol と言う値が得られる。

Fig. 5. Relationship between $\log k_1$ and Reciprocal Temperature

この値は既に Evans 等によつてアクリロニトリル, メチルメタアクリレート, メタアクリル酸などを過酸化水素及び第一鉄塩で以て水溶液重合せしめた場合の値 10 Kcal/mol と非常によく一致している。従つてアンモニアの存在においては過酸化水素の分解は促進され、通常のレドックス機構で重合が進行するものと思われる。

最後に終始御指導を賜つた大阪市立大学, 井本 稔教授に深く感謝する。

大阪市立大学 小野薬品工業株式会社

Summary

When polyvinylpyrrolidone is used as the substitute plasma, it should possess a molecular weight of 30,000 to 50,000. Therefore, polymerization of vinylpyrrolidone in aqueous solution with hydrogen peroxide and ammonia as catalysts was examined to find the influence of various factors. It was thereby found that the molecular weight of polyvinylpyrrolidone decreased with the increase in the concentration of hydrogen peroxide, and increased with the increase in the concentration of ammonia. The presence of oxygen was found to inhibit the polymerization and the molecular weight of the polymer formed was found to be markedly low. Kinetic study of the polymerization of vinylpyrrolidone with hydrogen peroxide and ammonia as catalysts gave the value of 10.7 ± 1.7 kcal./mole as the activation energy. This value agrees well with the existing value for the polymerization of vinyl monomer in aqueous solution with hydrogen peroxide and a ferrous salt and the polymerization with hydrogen peroxide and ammonia was considered to proceed under the same redox mechanism.

(Received November 11, 1954)

5) M. G. Evans, J. H. Baxendale, et al.: Trans. Faraday Soc. **42**, 155, 675 (1946).