アニオン重合の二三の問題

結 城 平 明*

現在アニオン重合の研究は非常に盛んである。アニオン重合の研究がこのように盛んになりだしたのは大体1955年以後になってからである。これは Natta による立体特異性重合の発見、およびリチウム触媒によるシス-1,4-ポリイソプレンの合成がそのきっかけとなり、さらに有機金属化合物の化学の発達にこれに拍車をかけているように思われる。実際にアニオン重合には立体特異性重合ばかりでなく、リビングポリマー、開環重合、あるいはアルデヒド、イソシアネートなどの C=O, C=N 結合による重合など高分子合成の見地からきわめて魅力的な数多くの問題が含まれていて、わが国においても多くのすぐれた研究がこの分野で行なわれていることは周知のところである。このような非常に広い範囲にわたるアニオン重合の全容について述べることは限られた紙数では困難であるし、また筆者の任でもないので、ここでは筆者が平常関心を持っている問題、あるいは多少手がけた事柄の二三について、合成的な立場から述べてみたい。

1. フリーアニオンによる成長反応速度

最近のアニオン重合の研究成果でまず注目すべきことは、フリーアニオンによる成長反応速度が求められたことであろう。これまでアニオン重合ではフリーアニオンによる成長速度はイオン対による成長速度に比べてはるかに大きいであろうことが予想されていたが、フリーアニオンの濃度そのものが非常に小さいので、その全体の重合速度に対する寄与もたいして大きくないだろうというわけで、あまり問題にされていなかった。Szwarc¹⁾は Capillary flow method によってリビングポリマーの絶対成長速度定数を求める際に、その値がリビング末端濃度の低下するにつれて増大することを見出していたが、Schulz²⁾はこの現象をとらえて、低濃度での見かけの速度定数の増加がフリーアニオンに基づくものとして、スチレンの重合についてその速度定数を求めたのである。

ここで解離定数 K は Bywater ら³⁾によって約 10^{-7} (20°C, THF 中) であることが見出されており、活性末端濃度 C^* と見かけの成長速度定数 $\bar{k}_p$ との関係

$$\bar{k}_p = k_p + k_{p'}(K/C^*)^{1/2}$$

から k_p , $k_{p'}$ が求められる。Schulz はこれらの値として $k_p = 230 \pm 30$, $k_{p'} = 8 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ を得たが、Szwarc ら⁴⁾ もほとんど同時に、同様にして $k_p = 135$, $k_{p'} = 6.5 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ の値を得ている。この測定は実験的にかなり困難なことが想像されるので、それにしても両者によって得られた測定結果は非常に良い一致を示しているといえることができる。いずれにしても、これらの結果から $k_{p'}/k_p = 4 \times 10^2$, すなわちフリーイオンのモノマーへの付加の速度はイオン対のそれに比べて約 400 倍も大きいということになる。さて、アニオン重合で一般によく用いられる触媒濃度は 10^{-3} mol/l 前後であるから、いま $C^* = 10^{-3}$ とするとフリーイオンに解離している活性末端の濃度は $C^*_{free} = (K \cdot C^*)^{1/2} = 10^{-5} \text{ mol/l}$, すなわちその割合は活性末端全体の約 1% である。したがってフリーイオンとイオン対による成長反応の割合は $k_{p'} \cdot C^*_{free}/k_p \cdot C^* = 4$ であるからこのリビングポリマー系での成長反応は約 80% がフリーイオンの形で行なわれることになり、フリーイオンが予想外に大きな役割を果たしていることがわかる。このことはテトラヒドロフラン中均一系で行なわれるスチレンのリビングポリマーではアイソタクチックポリマーの得られない原因の一つと考えられ、以上の結果はこのような限られた条件の下に得られたものではあるが、アニオン重合全般に対してフリーイオンの役割についての認識を新たにさせたものといえることができる。

Szwarc らの測定によると THF 中のスチレンの成長速度定数 ($\bar{k}_p$) は対イオンによって変化し、 $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$ の順であることが見出されていて、これらの金属の電気陰性度から予想される傾向とは逆の結果を示して

* Heimei YUKI 大阪大学基礎工学部教授・理博
Some Topics in Anionic Polymerization

いる。Szwarc はこれまでその原因を、これらの対イオンの大きなもののほどそのかさ高さのために、新たに付加するモノマーの接近を妨げるからである、と説明していたが、今回の報告では、反応系の希釈に伴う $\bar{k}_p$ の増大が Li を対イオンとして用いた場合に最も著しいところから、Li が最も容易に溶媒和を受け、フリーイオンに解離しやすいからであると述べている。そして各対イオンについての $\bar{k}_p$ の測定結果から、解離定数の相対的な値として Li:Na:K:Rb:Cs=440:177:87:11:1 という結果を得ている。

2. 有機金属化合物による開始

アニオン重合の研究は、これまで開始剤としてはアルカリ金属またはその化合物を中心に行なわれていて、そのほかの有機金属化合物による重合反応の研究はまだ必ずしも多くないと思われる。Perry⁵⁾ は最近 $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=4\sim 1$) がビニル化合物の重合を開始することを見出したが、その開始機構は重合させるモノマーによって異なり、非常に特異なものである。すなわちスチレンはこの触媒によって $-28^\circ\sim +60^\circ\text{C}$ でラジカル重合を行なうが、それは重合速度が開始剤濃度のほぼ $1/2$ 乗に比例することと、実際に $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ が加熱によって $\text{Me}_2\text{N}\cdot$ ラジカルを生成することから結論されている。

一方メタクリル酸メチルは -25°C 以下ではアニオン機構で重合し、それ以上の温度ではラジカル機構で重合する。アニオン重合であるということは -25°C 以下では反応液が赤褐色を呈し、重合速度が開始剤濃度の 1 乗に比例すること、およびスチレンを共重合しないことから推論されている。またラジカル重合である理由としては -25°C 以上ではスチレンとの共重合組成がラジカル重合の場合に一致することがあげられている。さらにまたこの触媒によってアクリルニトリルは高温でも低温でもアニオン重合を行なうということである。

これとよく似た現象としてさきに村橋ら⁶⁾ は有機アルミニウム化合物によるメタクリル酸メチルの重合を見出している。 Et_3Al とジフェニルアミン、あるいはブチルメルカプタンとの反応生成物 $\text{Et}_2\text{AlN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Et_2AlSBU などはメタクリル酸メチルをよく重合させるが、その重合速度は低温になるほど大きくなり、 -50°C 付近で最大になる。スチレンとの共重合を行なうと 60°C ではラジカル重合の場合と同一の共重合組成曲線を与え、重合温度が下るに従ってアニオン共重合の組成に近づき、 -20°C 以下ではスチレンはほとんど共重合しなくなる。また次に示すような環状 3 量体 (I) が得られることから、低温でのこの重合はアニオン機構によるものであり、しかも開始反応は開始剤の Al-C 結合でなく Al-N (また

は Al-S) 結合の開裂によって起こっていることが結論された。

Et_3Al がメタクリル酸メチルの重合を開始しないことから考えて、これらの触媒の重合開始作用は Al-C 結合に比べて Al-N (あるいは Al-S) 結合のイオン性が大きいことに帰因するものと思われる。またこの重合反応の成長段階では Al-C 間で反応が行なわれることになるが、この場合、この炭素に結合するカルボニル基の存在によって Al-C 結合のイオン性が単なるアルキル-Al 結合のそれよりもやはり大きくなっているの、そのことが成長反応を可能にしているのであろう。

ビニルケトンアルミニウムによっても重合を開始し、しかもその重合がアニオン機構によるものであることが知られている⁷⁾。メタクリル酸メチルにしてもビニルケトンにしても、これらの Al 化合物による重合ではおそらくモノマーの Al への配位が重合活性になんらかの寄与をなしていることと思われる。

ところで、一方 Smets ら⁸⁾ は $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ を開始剤としてスチレン、メタクリル酸メチルなどいくつかのビニルモノマー間の共重合を行なっているが、その結果重合温度が高くなるほど、また溶媒の極性が低いほどモノマー間の反応性の差は減少し、 r_1 と r_2 の値が近づくことを見出した (第 1 表)。Smets はこれをすべてアニオン機構によるものと考えて、各モノマーの温度および溶媒による相対的な反応性の変化と解釈しているが、この r_1 , r_2 の温度による変化はちょうど上に述べた $\text{Et}_2\text{AlN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ や $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ によるスチレンとメタクリル酸メチルの共重合の結果と同じ傾向を示している。これらの触媒では高温での重合はラジカル機構によるものと考えられているので、開始剤はそれぞれ異なっているが、この点で Smets と見解を異にしていることになる。Li や Na を対イオンとするポリメタクリル酸メチルのアニオン重合はスチレンを重合させないことが明かにされており、元来、グリニャール試薬によってはスチレンはアニオン重合を行なわないといわれているので、もしこの Smets の行なった共重合反応がすべてアニオン機構によるものとする、これは非常に注目すべき問題となる。なぜか

第 1 表 PhMgBr を触媒とする共重合⁸⁾

M ₁	M ₂	触 媒	溶 媒	温度(°C)	r ₁	r ₂
St	MMA	PhMgBr	トルエン	-78~-20	0	≥1
"	"	"	トルエン (+エーテル)	-78	0	≥1
"	"	"	"	-30	0.01	25.0
"	"	"	"	+20	0.07	4.5
"	"	"	エーテル	-78	0.02	20.0
"	"	"	"	-30	0.05	14.0
"	"	"	"	+20	0.30	2.0
"	"	NaNH ₂	NH ₃	-50	0.12	6.4
MMA	AN	PhMgBr	トルエン	-78	0.02	6.5
"	"	"	"	-50	0.07	4.5
"	"	"	"	-15	0.10	1.5
MMA	MAN	PhMgBr	トルエン	-30	5.0	0.05
"	"	NaNH ₂	NH ₃	-50	0.67	5.2

といえ、共重合反応の結果を基に推定された、前述の Al や Ti 化合物による重合機構も再検討が必要となるからである。

3. 連鎖移動と水素移動重合

アニオン重合においてもモノマー、あるいは溶媒などに対する連鎖移動反応の例が数多く見出されているが、その大部分は次に示すような移動剤からのプロトンの引き抜きによって行なわれる。

したがって移動反応はモノマーや溶媒の極性が大きい場合に観察されることが多く、極性の低い反応系について連鎖移動を詳しく検討した研究の例は少ないようである。

古く Ziegler⁹⁾ がブタジエンのアルカリ金属による重合の機構を確かめるために Abfangmittel を用いたことはたいへん有名な研究として知られているが、高分子化学が現在のような発達をしていない時代の研究でありながら、その内容は現在のアニオン重合の研究に対しても示唆するところが多いように思われるので、簡単にその

一端を紹介する。Abfangmittel RH はアルカリ金属自身とは反応しないか、反応してもその反応速度はきわめて小さいが、アルカリ金属のアルキル化合物によっては容易にメタル化を受ける。

したがってこのメタル化反応がブタジエンの成長反応よりもきわめてすみやかに起こる場合には、ブタジエンは重合しないでただ還元を受けただけの状態(重合度=1)で止まってしまうことになる。Ziegler らの行なった実験の結果は第2表に示すように、フルオレンやエチルアニリンは各モノマーの重合をほとんど、または全く禁止して Abfangmittel の役割を果たしたのに対して、トリフェニルメタンではモノマーのアニオン重合性に応じて2,3-ジメチルブタジエン<ピペリレン<ブタジエンの順に反応生成物の重合度を増し、ブタジエンからは高重合体が得られている。そして、この実験でトリフェニルメタンがブタジエンの高重合体への重合を阻止できなかったにもかかわらず、反応液はトリフェニルメチルアニオンの赤色を呈することから、Ziegler はこれが連鎖移動剤として働いていることを予測したのである。Robertson ら¹⁰⁾もまたトルエン中でNaによってブタジエンを重合させた場合に同様な現象を観察し、トルエンへの連鎖移動によって末端にベンジル基を結合したオリゴマーの生成することを認めている。

また最近 Medvedev ら¹¹⁾はやはりアルカリ金属を触媒としてスチレン、イソプレン、ブタジエンの重合を行ない、溶媒にトルエンを用いると、ベンゼンやクメンを用いた場合に比べて生成ポリマーの重合度が著しく低下することを報告している(第3表)。ただし触媒が Li の場合にはこのような連鎖移動は起こらないで、重合はリビングポリマー系と同様に進む。

さて、上に述べた式(1)の連鎖移動反応が起こるためには、この反応を酸塩基反応と考えると、移動剤 RH の酸性が少なくともポリマーアニオンの共役酸(I)のそれと同等、あるいはそれ以上に強いことが必要であ

第 2 表 Abfangmittel の存在下に重合させた共役ジエンの平均重合度⁹⁾
溶媒: エーテル, 触媒: Na, 温度: 室温

モノマー	(C ₆ H ₅) ₃ CH	$\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \text{CH}_2^*$	C ₆ H ₅ NHC ₂ H ₅
CH ₂ =CH-CH=CH ₂	重 合	約 1	1
CH ₃ -CH=CH-CH=CH ₂	4.6	"	1
CH ₂ =C(CH ₃)-C(CH ₃)=CH ₂	1.7	"	1

* フルオレン

第 3 表 イソプレン、ブタジエンの重合における
溶媒と重合体の分子量⁽¹¹⁾

モノマー	触媒	溶媒	分子量
イソプレン	K	ベンゼン	168×10^3
イソプレン	K	トルエン	7.4 "
イソプレン	K	クメン	126 "
ブタジエン	EtLi	ヘプタン	1960×10^3
ブタジエン	EtLi*	トルエン	4250 "
ブタジエン	K	ベンゼン	362 "
ブタジエン	K	トルエン	41.7 "
ブタジエン	K	クメン	364 "

* 触媒濃度小

る。しかし一方で RH の酸性があまりにも強い場合には、それから生ずるアニオン R^- の塩基性が弱くなりすぎて、(2) の開始反応が起こらなくなり、反応は全く停止してしまうことになる。したがって、ラジカル重合の場合とはちがってアニオン重合では移動剤となりうる物質は重合させるモノマーの種類に応じて、きわめて限られた範囲のものになる。このことは逆に考えると、モノマーのアニオン重合性を、連鎖移動剤をなかだちして、その酸性の強さを通じて推測することが可能になるわけで、もし連鎖移動定数まで求められるとすると、その関係をさらに定量的に進めることさえできるであろう。

このように連鎖移動反応はアニオン重合の研究の上でたいへん有力な手がかりを与えるものと思われるが、現在のところ、まだ系統的にはこのような研究はほとんど行なわれていない。おそらく実験の再現性に困難があるためであろうと思われるが、今後この方面の研究によって、アニオン重合がさらに深く追究されることであろうと期待される。

次に連鎖移動に関連して、いわゆる水素移動重合と呼ばれている反応について考察してみたい。Marvel⁽¹²⁾ はジオレフィンとジメルカプタンのラジカル的な付加反応によってポリサルファイドを合成したが、これはラジカル機構による一種の水素移動重合とみなすことができる。

この反応は $\cdot S$ ラジカルの二重結合への付加と、その結果生じたアルキルラジカルからメルカプタンへの連鎖移動のくり返しによって起こっていると考えられ、Breslow⁽¹³⁾ が見出したアクリルアミドからアルカリ触媒によってポリ- β -アラニンの得られる反応も同様に、ア

ミドアニオンの二重結合への付加と、生じたカルバニオンからのアミド基への連鎖移動のくり返しである。

したがって移動反応と、生成アニオンの付加反応が同時に調和良く行なわれるようなモノマーを選ぶことによってこのような反応による高分子の合成は広く種々の化合物に応用することができる。最近石井教授ら⁽¹⁴⁾ によってメチルビニルケトンから次に示すようなポリケトン構造を含むポリマーが得られたのもその一つの例である。

また次のようなジビニル化合物と活性水素を持つ化合物間の反応による重合も報告されている⁽¹⁵⁾。

この反応ではジビニル化合物の二重結合に電気吸引性のカルボニル基が隣接していることが必要であるとされている。

ところで、もう少し進めてモノマーの範囲をオレフィンにまで広げてはどうであろうか。オレフィンになるとアニオンの付加は著しく困難になるので、適当な反応性をもつ化合物を選び出すこともまたむずかしくなるが、たとえば

のような例が考えられる⁽¹⁶⁾。また、これは一例としてあげるだけで実際にその可能性を検討したわけではなく、単なる想像にすぎないけれども、もし次のような反応で重合物が得られるならば、新しいタイプのポリマーとして興味のある高分子が得られることになるであろう。

あるいは

4. アニオン交互共重合

最後にアニオン共重合についてふれてみたい。イオン共重合では理想共重合が行なわれ、したがって

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

の関係が満足されるという Landler¹⁷⁾の考えが提出されてから久しいが、この間に多くの実験事実によってその考えが必ずしも正しくないことが明らかにされた。アニオン重合ではモノマーのわずかな極性の差が重合反応性にきわめて大きく影響するので、極性の非常に近いモノマー、たとえばスチレンおよびその誘導体、ブタジエン、イソプレンなどの相互間では共重合反応が行なわれるが、スチレン (M_1) とメタクリル酸メチル (M_2)、メタクリル酸メチル (M_1) とアクリルニトリル (M_2) のように極性に差のあるモノマー間の共重合では反応性の大きい方のモノマー (M_2) だけが重合して、反応性の低い方のモノマー (M_1) は開始反応およびその直後のきわめて初期の反応でのみポリマー中に入ることができる。これは M_2^- アニオンが M_1 モノマーに付加しないためである。

O'Driscoll¹⁸⁾ は開始反応を考慮に入れた次の共重合反応式

から $k_{21} = 0$ とおいて

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_1 k_{11}}{k_2 k_{22}} \cdot \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \quad (7)$$

の関係を得た。前述の理想共重合の場合と比較すると、

この極性の異なるモノマーのアニオン共重合では、共重合組成はモノマー濃度比の2乗に比例することを示している。いくつかの実験例では組成式

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = K \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^\alpha$$

の α が 1~2 の値をとることが多く、その値に対して上に述べたような観点から意味づけを行なおうという試みがなされている。しかし(7)式の誘導にはいくつかの仮定が置かれているので、この式の適用に当ってはその内容をよく吟味してかかる必要があるように思われる。

さて、共重合反応において $k_{22} = 0$ で、また k_{11} が十分 k_{12} よりも小さい場合には、反応生成物として実質的に交互共重合体とみなされるポリマーの得られることが期待される。たとえば 1,1-ジフェニルエチレンは炭化水素溶媒中で BuLi を付加するが、さらに 2 量体にまで重合することはない¹⁹⁾。

またその反応の活性化エネルギーの比較から Bu^- アニオンの 1,1-ジフェニルエチレンへの付加はスチレンに対する付加よりも起こりやすいと考えられている。したがって、いまスチレンを M_1 、1,1-ジフェニルエチレンを M_2 とすると、 $k_{22} = 0$ で、また BuLi との反応から類推して $k_{11} < k_{12}$ となり、両者の交互共重合が可能となりそうである。実際に M_1 としてはスチレンのほかにも種々の共役ジエンを用い、また M_2 として 1,1-ジフェニルエチレンのほかにもトランス-スチルベンを用いて交互共重合体を得られている²⁰⁾。重合の結果と得られたポリマーの性質を示すと第 4 表のようになる。この場合、THF を溶媒として反応を行なうと比較的容易に交互共重合が行なわれるが、BuLi を触媒として炭化水素溶媒

第 4 表 1,1-ジフェニルエチレンおよびスチルベンを一成分とする交互共重合²⁰⁾

M_2	M_1	$M_2/M_1^{a)}$	溶媒	ポリマー収率 (%)	$m_1/m_2^{b)}$	軟化点	η_{sp}/c
1,1-DPE ^{c)}	ブタジエン	2.08	THF	64	1.0	139	0.16
"	イソプレン	1.48	"	49	1.0	135	0.10
"	2,3-DMB ^{d)}	1.82	"	36	1.1	142	0.07
"	スチレン	0.97	"	95	1.1	187	0.11
"	ブタジエン	1.63	ベンゼン	16	7.3	油状	—
"	イソプレン	1.80	"	20	2.8	"	—
"	2,3-DMB	1.58	"	53	1.0	131	0.07
スチルベン	ブタジエン	1.33	THF	66	1.0	114	0.10
"	イソプレン	1.26	"	54	1.1	102	0.09
"	2,3-DMB	1.52	"	38	0.9	132	0.08
"	スチレン	1.32	"	51	1.5	187	0.18

a) モノマー組成, b) ポリマー組成, c) 1,1-ジフェニルエチレン, d) 2,3-ジメチルブタジエン

中で反応させると、よく知られているように共役ジエンの反応性が增大する結果、共役ジエンに富んだポリマーが生成しやすくなる。

ところでスチルベンは BuLi によって次のように反応し、2 量体にまで重合することが最近明らかされた²¹⁾。

この場合の反応生成物は使用した BuLi とスチルベンとのモル比に応じて次のように変化する。

BuLi/スチルベン	I	II	III	IV	V (%)
2 : 1	57	20	19	1	1
1 : 3	35	10	10	23	21

ここで II と III、および IV と V の生成量がどの場合にも等しいことから、これらがいずれも不均化反応によって生ずると考えられている。上に述べたスチルベンとの共重反応で、このような 2 量化反応がどのような役割を果たしているかは現在のところ明らかではないが、この不均化反応は一種の連鎖移動とも見なされるので、このような反応が起こっているとすると、生成ポリマーの重合度に関係することになる。

一方 β-メチルスチレンはベンゼンのような炭化水素溶媒中では BuLi によって単独重合を行ないにくいので、交互共重合を行なうモノマー M₂ の有力な候補になりそうである。しかし共重合を行なってみると共役ジエンだけが重合してしまい、しかも THF 中で反応を行なうと β-メチルスチレン自身の単独重合が可能になるので、これから交互共重合体を得るという見込みはたいへん薄い²²⁾。ただこの β-メチルスチレンの例は溶媒によって重合活性が出現、あるいは消失するというアニオン重合における溶媒効果としては最も顕著なものの一つである。β-メチルスチレンと BuLi との反応についてはアリルベンゼンへの異性化が調べられているが、VI と VII の間の平衡は著しく VII の方に片寄っており²³⁾、この平衡混合物にベンゾフェノンを加えると IX のカルビノールを生じずることから一部に VIII の allyl 型のアニオンを生じ

ていることが推察されている。実際に得られるポリマーは β-メチルスチレンの重合体であるが、この β-メチルスチレンの重合においても VI→VII の反応が連鎖移動として関与しているのではないかと考えられる。

さて、もう一度交互共重合に戻って考えると、実際には $k_{11} < k_{12}$ ではあっても $k_{11} = 0$ でない限り共重合体中に M₁ どうしのつながった $\text{---M}_1\text{M}_1\text{---}$ の結合が全く生じないというわけにはゆかない。当然の結果として M₁ の消費速度は M₂ の消費速度よりも大きくなり、その程度は k_{11} と k_{12} の比、すなわち r_1 によって決まる。したがって逆にポリマーの収率と組成から r_1 を求めることが可能である。実際にはモノマー M₁ が全く消費されるまで反応を完結させ、そのときのポリマー収率から r_1 を求めるのが簡単で、スチレン (M₁) と 1,1-ジフェニルエチレン (M₂) の共重合では、最初のモノマー濃度比に関係なく r_1 はほぼ 0.4 (Li, トルエン中 30°C) となった。Szwarc ら²⁴⁾がこの両モノマーについて求めた絶対成長速度定数は $k_{11} = 950$, $k_{12} = 2,400 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ (Na, THF 中 25°C) であるから、偶然にもその値は非常によく一致している。また $k_{21} = 1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ という値も得られていて、M₂⁻アニオンと M₁ モノマーの反応が他の反応に比べていかに遅い反応であるかということがよくわかる。この反応を溶媒および対イオンを変えて行なうと r_1 は第 5 表のように変化し、 r_1 は対イオンよりもむしろ溶媒によって影響されて、スチレンの反応

第 5 表 スチレン (M₁) と 1,1-ジフェニルエチレン (M₂) の共重合における r_1 ²⁰⁾

触媒	溶媒	r_1
BuLi	THF	0.13
BuLi	トルエン	0.44
BuLi	ベンゼン	0.71
Na	THF	0.29
Na-Naph	THF	0.16
K	THF	0.23
K	トルエン	0.42

第 6 表 Alfrey-Price の Q, e 値²⁵⁾

モノマー	Q	e
$\text{CH}_2=\text{CH}\phi$	1.00	-0.80
$\text{CH}_2=\text{C}\phi_2$	1.60	-1.38
$\phi\text{CH}=\text{CH}\phi$	0.02	-0.40
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	2.39	-1.05
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	3.33	-1.22
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	5.86	-1.80

性は THF 中よりは炭化水素溶媒中でいくらか高くなる傾向にあるようである。

最後にこの共重合反応に用いた各モノマーの Alfrey-Price による Q, e 値を掲げた (第 6 表)²⁵⁾。これらの値の中には上に述べた共重合反応の結果とよく対応しないものがいくらか見出される。一つにはこれらの値がラジカル共重合のデータから求められたものであることによると考えられ、また 1,1-ジフェニルエチレンやスチルベンのようなモノマーでは特に立体効果や、ラジカルではなくてアニオンとしての共鳴安定化を考慮に入れる必要があることを示すものと思われる。

以上アニオン重合のごく限られた部分ではあるが、高分子合成の見地からいくつかの問題をとり上げてみた。あえて問題点を引きずり出したということから筆者の独断による誤りも多いことと思われる。ご批判をいただければ幸いである。

文 献

- 1) C. Geacintov, J. Smid, M. Szwarc: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2508 (1962)
- 2) H. Hostalka, R.V. Figini, G.V. Schulz: *Makromol. Chem.*, **71**, 198 (1964)
- 3) D. J. Worsfold, S. Bywater: *J. Chem. Soc.*, **1960**, 5234
- 4) D. N. Bhattacharyya, M. Szwarc, et al.: *Poly-*

mer, **5**, 54 (1964)

- 5) E. Perry: *Makromol. Chem.*, **65**, 145 (1963)
- 6) 村橋, 結城, 畑田, 二木: 第 11 回高分子年次大会 (1962); 村橋, 結城, 小保方: ゴムおよび高分子研究発表会 (1963 年 11 月)
- 7) 鶴田, 藤尾, 古川: 工化, **66**, 365 (1963); *Makromol. Chem.*, **53**, 233 (1962)
- 8) F. Dawans, G. Smets: *Makromol. Chem.*, **59**, 163 (1963)
- 9) K. Ziegler, et al.: *Ann.*, **511**, 64 (1934)
- 10) R.E. Robertson, L. Marion: *Can. J. Research*, **B26**, 657 (1948)
- 11) S. S. Medvedev, A. R. Gantmakher: *J. Polymer Sci.*, **C4**, 173 (1964)
- 12) C. S. Marvel, et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 993 (1948); **72**, 1978 (1950)
- 13) D. S. Breslow, G. E. Hulse, A. S. Matlack: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3760 (1957)
- 14) Y. Ishii, Y. Yamashita, S. Iwatsuki: *J. Polymer Sci.*, **B1**, 545 (1963)
- 15) Hercules Powder Co.: B. P. 729,527 (1955); G. E. Hulse: USP 2,759,913 (1956)
- 16) 村橋, 結城, 小佐井, 井上: 未発表
- 17) Y. Landler: *J. Polymer Sci.*, **8**, 61 (1952); *Compt. rend.*, **230**, 539 (1950)
- 18) K. F. O'Driscoll: *J. Polymer Sci.*, **57**, 721 (1962)
- 19) A. G. Evans, D. B. George: *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4653
- 20) 結城, 小佐井, 村橋, 堀田: *J. Polymer Sci.*, **B2**, 1121 (1964)
- 21) D. P. Wyman, T. Altares, Jr.: *Makromol. Chem.*, **72**, 68 (1964)
- 22) 村橋, 結城, 小佐井, 岡本: 高分子研究発表会 (神戸), 1964 年 7 月
- 23) H. F. Herbrandson, D. S. Mooney: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5809 (1957)
- 24) M. Shima, D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1306 (1963)
- 25) L. J. Young: *J. Polymer Sci.*, **54**, 444 (1961)

(畑 敏雄・野瀬卓平著「ゴム状高分子の大変形」の 396 ページよりのつづき)

- (1957); **13**, 1200 (1958)
- 19) J. Furukawa: *J. Polymer Sci.*, **15**, 193 (1955)
- 20) M.D. Stern, A.V. Tobolsky: *J. Chem. Phys.*, **14**, 93 (1946), R. D. Andrews, A.V. Tobolsky, E. E. Hanson: *J. Appl. Phys.*, **17**, 352 (1946)
- 21) S. Hayashi: *Progr. theor. Phys. Supplement*, **10**, 82 (1959)
- 22) M. Mooney: *J. Polymer Sci.*, **34**, 599 (1959)
- 23) S. Hayashi: *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 101 (1964)
- 24) E. Guth, P. E. Wack, R. L. Anthony: *J. Appl. Phys.*, **17**, 347 (1946)
- 25) R. F. Landel, P. J. Stedry: *J. Appl. Phys.*, **31**, 1885 (1960)
- 26) 草水純男, 二宮和彦: ゴム協誌, **37**, 184 (1964)
- 27) T. L. Smith: *J. Polymer Sci.*, **20**, 89 (1956)
- 28) T. L. Smith: *J. Polymer Sci.*, **32**, 99 (1958)
- 29) T. L. Smith: *Trans. Soc. Rheology*, **6**, 61 (1962)
- 30) H. L. Leaderman: *Trans. Soc. Rheology*, **6**, 361 (1962)
- 31) G. M. Martin, F. L. Roth, R. D. Stiehler: *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **32**, 189 (1956)
- 32) A. Ciferri, P. J. Flory: *J. Appl. Phys.*, **30**, 1498 (1959)
- 33) 畑 敏雄, 野瀬卓平: 高分子学会第 13 回年次大会講演 (1964); 第 13 回高分子討論会講演集, 666 (1964)
- 34) A. J. Staverman, F. Schwarzl: *Stuart "Die Physik der Hochpolymeren" IV*, 139 (1956)
- 35) P. Mason: *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 63 (1959); *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1461 (1959)