- 13) J. Rechnev: *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 118 (1944)
- 14) T. S. Lee, I. M. Kolthoff, M. A. Mairs: *J. Polymer Sci.*, **3**, 66 (1948)
- 15) G. A. Blokh: *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 628 (1959)
- 16) 水渡英二, 荒川正文: *ゴム協*, **34**, 894 (1961)
- 17) H. L. Dinsmore, D. C. Smith: *Anal. Chem.*, **20**, 11 (1948)
- 18) 田中誠之, 川端欣五, 二瓶好正, 鎌田 仁: *工化*, **66**, 1571 (1963)
- 19) R. L. Harris, G. R. Svobada: *Anal. Chem.*, **34**, 1655 (1962)
- 20) 小林庸次, 松尾 博: 日本化学会第18年会(1965)
- 21) 田中誠之: *Jasco Report*, **2**, No. 3, 1 (1965)
- 22) R. R. Hampton: *Anal. Chem.*, **21**, 923 (1949)
- 23) J. L. Binder: *Anal. Chem.*, **26**, 1877 (1954); *J. Polymer Sci.*, **A1**, 47 (1963)
- 24) R. S. Silas, J. Yates, V. Thornton: *Anal. Chem.*, **31**, 529 (1959)
- 25) D. Morero, A. Santambrogio, Poiri, F. Clampell: *Chim. e. Ind.*, **41**, 758 (1959)
- 26) 大塚齊之助, 田中康之, 吉本敏雄, 藤森 惇: *高分子*, **13**, 252 (1964)

Quantitative Analysis of Microstructure of Rubber

I. Analysis of *cis*-, *trans*-, and *vinyl*-structures of Unvulcanized Rubber Blend by Using the Attenuated Total Reflection Spectrometer

By Junnosuke Hayashi,* Junji Furukawa** and Shinzo Yamashita**

Quantitative analysis of the microstructure of *cis*-polybutadiene blended with emulsion polybutadiene was carried out by using the Attenuated Total Reflection Spectrometer (ATR). The angle change of the incidence to the surface of *cis*-polybutadiene was investigated to clarify an optimum angle for detection of *cis*-, *trans*-, and *vinyl*-structures. Apparent concentration of each structure was calculated by using the modified equation of Morero, and was compared to the concentration determined from usual transmission IR method to afford a calibration curve.

As the result, ATR method was found to be suitable for a quantitative analysis of the microstructure in polybutadiene or polybutadiene blend. Moreover, it is expectable that this method is able to apply to an analysis of the microstructure in polybutadiene vulcanizate.

第2報 加硫中におけるシス-ポリブタジエンのマイクロ構造の変化

(1966年3月8日受理)

林 順之助***・古川 淳二****・山下 晋三****

要 旨 シス-ポリブタジエンの加硫中におけるシストランス異性化ならびに二重結合濃度の変化を、赤外全反射吸収スペクトル法(ATR法)により定量を行なった。加硫度を変化させたイオウ加硫系,ならびにパーオキサイド加硫系の2種試料についてマイクロ構造の定量を行なった結果,シス構造がトランス構造に異性化することを認めた。さらにパーオキサイド系加硫ゴムではイオウ加硫系に比べて橋かけの進行とともにシス濃度,および全二重結合濃度の減少が大きく,反応したパーオキサイドに対して10倍以上の橋かけ濃度に達することがわかり,橋かけ反応は二重結合に対するラジカル付加の連鎖反応で進行することを認めた。

* Central Research Institute, Ube Industries, Ltd. (Ube, Yamaguchi)

** Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University (Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto)

*** 宇都興産株式会社中央研究所(山口県宇都市大字小串)

**** 京都大学工学部合成化学教室(京都市左京区吉田本町)

1. 結 言

加硫ゴムの構造はゴムの種類, 加硫系により異なるが, ジエン系ゴムについて考えられる代表的なものは次のとおりである。

イオウ加硫系では α メチレン基の水素の置換による橋かけ (I), 二重結合に対する付加による橋かけ (II) の他に 5 員環, または 6 員環形成による分子内橋かけ (III) などに分類され, 実際にはこれらの橋かけ構造が組み合わさった型となっている^{1)~4)}。パーオキサイドによる加硫ではイオウ系と同様の置換型 (IV), および付加型 (V) の橋かけの他に二重結合に対する付加反応が連鎖的に進む場合 (VI) がある。天然ゴムでは供試パーオキサイドと当モルの橋かけが生成するのに対し, ポリブタジエンでは供試パーオキサイド濃度の10倍以上の橋かけが生成し, 二重結合へのラジカル付加反応が連鎖的に起こる。これについては膨潤法による橋かけ濃度測定結果から報告されている^{5), 6)}。付加反応が連鎖的に進むとそれだけ二重結合濃度が低下するが, この変化を定量することにより橋かけ構造を推定することが可能である。二重結合濃度の定量法は化学的な方法の他に赤外分析によっても可能であるが, 加硫ゴムについて ATR 法で検討した報告はない。本報では前報⁷⁾に続いて ATR 法で加硫中のマイクロ構造の変化の定量を試みた。すなわち, シス-ポリブタジエンについてイオウ加硫系, ならびにパーオキサイド加硫系で, 加硫度を変化させた試料についてマイクロ構造の変化を定量し, シス, トランス異性化ならびに全二重結合濃度の変化を調べ, 橋かけ濃度と比較することにより橋かけ構造を検討した。

2. 方法および結果

2.1 試料の作成

シス-ポリブタジエンのイオウ加硫系ならびにパーオキサイド加硫系の2種について測定したが, 両系についての配合は Table 1 のとおりである。

Table 1. Compounding recipe.

Sulfur cure		Peroxide cure	
<i>cis</i> -polybutadiene ^{a)}	100	<i>cis</i> -polybutadiene ^{a)}	100
ZnO	5	Dicumyl-peroxide ^{d)}	2
Stearic acid	2		
Sulfur	1.5		
CZ ^{b)}	1.0		
TMTD ^{c)}	0.2		

a) Ameripol CB, b) Cyclohexyl-benzothiazyl-sulfenamide, c) Tetramethyl-thiuram disulfide, d) Purity 97%

300 g のゴムを常温で 6 インチオープンロールを用い, 30 回薄通しすることにより Table 1 に示した配合剤を混合し, 150°C でプレス加硫を行なった。加硫度によるマイクロ構造の変化を知るために, 加硫時間を10分から90分まで変化させた。プレス加硫で得られた厚さ約 2 mm の試料について, 網目間鎖数濃度を求めるため膨潤実験および応力-ひずみ曲線の測定を行ない, さらに ATR 法で加硫ゴムのマイクロ構造を調べた。

2.2 ミクロ構造の測定法

マイクロ構造の変化は前報の ATR 法に従って測定した。すなわち, 日本分光製 KBr 型 IR-S を用い, 全反射プリズムとして KRS-6 を使った ATR 装置をセットし補償光路側の減光率 35%, 入射角 49°, チャートスピード 50 sec/100 cm で測定し, Morero の吸光係数を用いて見かけのマイクロ構造の濃度をそれぞれ計算したのち, 検量線により正しい濃度を求めた。

2.3 網目間鎖数濃度の測定法

網目間鎖数濃度を求める方法には膨潤法と応力-ひずみ曲線より求める方法がある。膨潤法は Flory の式⁸⁾に従い, 次式から鎖数濃度が求められる。

$$\nu_s = \frac{V_R + \mu V_R^2 + \ln(1 - V_R)}{-V_0 \left(V_R^{\frac{1}{3}} - \frac{V_R}{2} \right)} + \frac{2}{M} \quad (1)$$

ν_s : 膨潤法による網目間鎖数濃度 (mol/cm³)

V_R : 膨潤ゴムに対する膨潤前ゴムの容積比率

V_0 : 膨潤溶媒の分子容

M : 加硫前のゴムの分子量

μ : ポリマー-溶媒間相互作用定数

本報では, 溶媒としてベンゼンを用い, 20°C で 48 時間膨潤させた。膨潤前のゴムの容積として膨潤実験中抽出されたゴム容積をもとの容積から差し引いた値を用いた。なお, ポリブタジエンの μ 値についてはベンゼン系で 0.39⁹⁾, *n*-デカン系で 0.54⁹⁾ となっているがどちらもパーオキサイド加硫物についてのデータである。そこで本研究にあたりイオウ加硫物についての応力-ひずみ曲線から網目間鎖数濃度を求め, 膨潤法のそれと比較するこ

Table 2. μ value for *cis*-polybutadiene.

Sample	V_R	ν_m	μ
A 1-1	0.1925	1.82×10^{-4}	0.39
A 2-1	0.2056	2.05×10^{-4}	0.38
A 3-1	0.2004	1.82×10^{-4}	0.40
A 4-1	0.1910	1.79×10^{-4}	0.38
A 9-1	0.1693	1.35×10^{-4}	0.39
B 1	0.1700	1.26×10^{-4}	0.40
B 2	0.1770	1.44×10^{-4}	0.39

A: Sulfur vulcanizate, B: Peroxide vulcanizate,
 V_R : Swelling ratio (swelled for 48 hours at 20°C in benzene), ν_m : Cross-linking chain concentration (mol/cc) calculated by stress-strain relation

とにより μ を求めた。すなわち、島津製作所製オートグラフを用いて加硫ゴム試料の応力-ひずみ曲線を描き、次式⁹⁾に従って $(\alpha-1/\alpha^2)$ と f との関係をプロットし直線部分の勾配から網目間鎖数濃度 ν_m を決定した。

$$f = \nu_m R T \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) + f_0 \quad (2)$$

f : 伸張度 α における応力

ν_m : 応力-ひずみ曲線法による網目間鎖数濃度

R : 気体定数

T : 絶対温度

f_0 : 補正応力

(2) 式で求めた ν_m を $\nu_m = \nu_s$ として (1) 式に代入することにより μ が得られる。 μ の算出結果を Table 2 に示した。 V_R と μ との間には一般に $\mu = \mu_0 + \beta V_R$ の関係¹³⁾があり、加硫度とともに μ は変化し、変化の割合は良溶媒より貧溶媒の場合に大きいとされているが、必ずしもそうでない場合もある。本研究ではデータが少なく、 V_R 変化の幅も狭いが、 V_R による μ の変化の傾向は認められず、平均値 $\mu = 0.39$ をとり網目間鎖数濃度 ν_s を算出した。

2.4 二重結合消費効率および橋かけ効率の算出法

二重結合消費効率 f_F はシス、トランス、およびビニルの各構造濃度の和すなわち全二重結合濃度の変化量 ΔF mol と分解パーオキシド量 $[\text{RO}\cdot]$ mol あるいは結合イオウ量 $[\text{Sc}]$ mol とから

$$f_F = \Delta F / [\text{RO}\cdot], \quad \text{あるいは} \quad \Delta F / [\text{Sc}]$$

として求められる。

パーオキシドの分解量は Hummel らの方法¹⁰⁾により定量されるが、分解速度は媒体にあまり関係しない¹⁵⁾ので、Hummel らのデータ¹¹⁾に基づき分解したパーオキシドの濃度 $[\text{RO}\cdot]$ を求めた。イオウ系については亜硫酸ナトリウム法¹²⁾で遊離イオウを測定し、供試イオウ量との差から結合イオウ量を求めた。

橋かけ効率 f_0 は膨潤度測定より求めた網目間鎖数濃度 ν_s とパーオキシドの分解量 $[\text{RO}\cdot]$ あるいは結合

イオウ量 $[\text{Sc}]$ とから、

$$f_0 = \nu_s / [\text{RO}\cdot], \quad \text{あるいは} \quad \nu_s / [\text{Sc}]$$

として求めた。

2.5 実験結果

ATR 法による加硫中における各マイクロ構造の変化は Fig. 1 のとおりである。配合剤による吸収は加硫中変化しないものと仮定し、配合剤による補正^{*1}を行なったものである。加硫が進むとともにイオウ加硫物あるいはパーオキシド加硫物いずれもビニル結合の変化はほとんど認められないが、シス構造は減少し、一部はトランス構造に異性化することがわかる。トランス構造も橋かけに消費されるはずであるが、シス構造より加硫速度が遅く¹⁴⁾、また橋かけに消費されるとしても、その消費量よりも多くシス構造がトランス構造に異性化していることになる。Fig. 2 はシス、トランス構造についてそれぞれの初濃度に対する変化の割合をプロットしたもので、イオウ系に比べてパーオキシド系ではシス濃度の減少が大きい割にトランス濃度の増加は小さい。しかし、シス、

Fig. 1. Change of concentration of microstructure during vulcanization.

*1 配合剤の補正

原料ゴムの吸光度 D_A 、未加硫配合ゴムの吸光度 D_{AB} 、配合ゴム中ゴムの容積を A 、配合剤の容積を B とすると配合ゴム中のゴムによる吸収は $D_A \times (A/(A+B))$ 、配合剤による吸収 $D_B = D_{AB} - D_A \times (A/(A+B))$ 、加硫中この D_B が変化しないと仮定すると、加硫時間 t の試料の吸光度が D_t のとき、補正吸光度 D は次式により求められる。

$$D = (D_t - D_B) \frac{(A+B)}{A}$$

* C_0 : Initial *cis*-concentration, C : *cis*-concentration of cured sample, T_0 : Initial *trans*-concentration, T : *trans*-concentration

(a): $\{(T - T_0)/T_0\} \times 100$

(b): $\{(C_0 - C)/C_0\} \times 100$

(c): $(T - T_0)$ or $(C_0 - C)$

Fig. 2. Change of *cis*-, and *trans*-concentration during vulcanization.

トランスの相対値の変化（すなわち，全二重結合濃度＝100とした場合のシス，トランス濃度変化）は Fig. 3 のとおりで，イオウ系の方がややトランス濃度が大きい³，イオウ系パーオキサイド系ともだいたい同じ濃度比で平衡になるようである。

次に二重結合消費効率の加硫時間に対する変化は Fig. 4 のとおりであり，イオウ加硫系では結合イオウ量の0.5～1 倍に相当する二重結合しか消費されないが，パーオキサイド加硫系では90分加硫で分解パーオキサイドの約14倍に相当する二重結合が失われている。なお，パーオキサイドはポリマー中の老化防止剤や空気中の酸素あるいは他の不純物との反応によっても失われるので，これらの副反応のない条件で完全分解させた場合，二重結合消費効率はさらに大きくなると考えられる。

一方，膨潤法による網目間鎖数濃度の測定結果は Fig.

Fig. 3. Change of *cis*-*trans* relative concentration.

Fig. 4. Efficiency of double bond consumption.

Fig. 5. Change of cross chain concentration during vulcanization.

Fig. 6. Crosslinking efficiency.

5 のとおりで，パーオキサイド加硫系ではパーオキサイドの分解に伴い，鎖数が増加するのに対し，イオウ加硫系では鎖数濃度に最大値があり，このことは過加硫において橋かけ点の減少または主鎖の切断が起きていることになる。橋かけ効率の計算結果は Fig. 6 のとおりで，イオウ加硫系では約0.4であるが，パーオキサイド加硫系では90分加硫で約14となっており，Table 3 のごと

Table 3. Crosslinking efficiency of *cis*-polybutadiene.

Vulcanization	Efficiency	
150°C, 90 min	14	$\nu/[\text{RO}\cdot]$, this paper
153°C, 70 min	10.5 ⁶⁾	$(\nu/2)/[\text{ROOR}]=\nu/[\text{RO}\cdot]$
145°C, 8 hr	13 ⁵⁾	$\nu/2[\text{ROOR}]-1=12$

く文献値^{5),6)}に近い値である。

次に加硫度の異なる試料についての二重結合消費効率と橋かけ効率との関係は Fig. 7 および Fig. 8 のとおりである。パーオキサイド加硫系について両効率がほぼ等しい関係にあり、両効率とも10以上になることはシス-ポリブタジエンの橋かけが二重結合に対するラジカル付加の連鎖反応によって進んでいることを示している。付加的連鎖反応では二重結合が一つ失われるごとに鎖が一つ増加する。

Efficiency of double bond consumption

Fig. 7. Relation between efficiency of double bond consumption and crosslinking efficiency in peroxide cure.

Efficiency of double bond consumption

Fig. 8. Relation between efficiency of double bond consumption and crosslinking efficiency in sulfur cure.

DS-301, Angle of incidence 39°

1: Peroxide cure, 90 min at 150°C

2: Sulfur cure, 90 min at 150°C

Fig. 9. ATR spectra of cured samples.

したがって二重結合消費量と網目間鎖数濃度の生成量とが等しく両効率が一致することになる。

一方、イオウ加硫系では二重結合消費効率、橋かけ効率ともに1以下であり連鎖的反應が起こっている可能性は小さいが、二重結合を消費せず α メチレン基の水素の置換による橋かけのみならず、二重結合への付加反応あるいは分子内橋かけにより二重結合が消費されていることを示している。また、この場合、加硫時間が長くなると網目間鎖数濃度の減少が認められるが、二重結合濃度の変化は橋かけ点、あるいは主鎖の切断にも関係しているようである。しかし、これらについてはさらに検討する必要がある。なお、プレス加硫中空气中の酸素により酸化されカルボニル基が生成することも考えられるが、Fig. 9 のようにパーオキサイド加硫系、イオウ加硫系とも1720 cm⁻¹におけるカルボニル基の吸収は認められなかった。

以上、ATR 法により加硫中におけるシス-ポリブタジエンのマイクロ構造の変化の測定が可能であり、イオウ系ならびにパーオキサイド系についてシス、トランス異性化が認められ、さらにパーオキサイド加硫系で二重結合消費量と橋かけ生成量とがほぼ比例して大きく、シス-ポリブタジエンのパーオキサイドによる加硫では二重結合に対するラジカル付加の連鎖反応で橋かけが進むことを認めた。

付 記: 本研究は昭和40年4月4日、日本化学会第18年会(大阪)にて講演した。

文 献

- 1) C. G. Moore, M. Porter: *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 547 (1963)
- 2) B. A. Dogadkin, V. A. Shershnev: *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 1 (1962)

- 3) 劍 実夫: ゴム協, **30**, 364 (1957); **34**, 197 (1961)
- 4) L. Bateman, C. G. Moore, G. W. Ross, M. Porter: *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 1055, 1065, 1077, 1090 (1958)
- 5) Van der Hoff: *IEC Prod. Res. Develop.*, **2**, 273 (1963)
- 6) L. D. Loan: *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 2259 (1963)
- 7) 林 順之助, 古川淳二, 山下晋三: 高化, **23**, 527 (1966)
- 8) P. J. Flory: *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950)
- 9) 古川淳二, 小谷悌三, 山下晋三: ゴム協, **34**, 162 (1961)
- 10) K. Hummel, G. Schlüter: *Kaut. u. Gummi*, **14**, WT 269 (1961)
- 11) K. Hummel, W. Scheele, K. H. Hillmer: *Kaut. u. Gummi*, **14**, WT 171 (1961)
- 12) JIS-K 6350, ASTM-D 297-55 T
- 13) G. Kraus: *Rubber World*, **135**, 67 (1956)
- 14) W. A. Smith, J. M. Willis: *Rubber Age*, **87**, 815 (1960)

Quantitative Analysis of Microstructure of Rubber

II. Change of Microstructure in *cis*-Polybutadiene during Vulcanization

By Junnosuke Hayashi*, Junji Furukawa** and Shinzo Yamashita**

Cis-trans isomerization and consumption of double bond in *cis*-polybutadiene during vulcanization were analyzed quantitatively by using the Attenuated Total Reflection Spectrometer (ATR). The result shows that *cis*-structure was isomerized by some curing agents to afford *trans*-structure. Decreasing amount of the double bond by peroxide was found to be much higher in comparison with sulfur-accelerator system. Crosslinking efficiency based on the concentration of decomposed peroxide has attained to about 10. The evidence obtained supports the suggestion that peroxide vulcanization for *cis*-polybutadiene should proceed by radical transfer reaction to the double bond.

* Central Research Institute, Ube Industries, Ltd. (Ube, Yamaguchi)

** Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University (Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto)

〔78〕 アクリルアミドの転位アニオン重合

第3報 *n*-ブチルリチウムおよびフェニルマグネシウムブロマイドによる重合

(1965年11月1日受理)

中山博之*・東村敏延*・岡村誠三*

要 旨 触媒に *n*-BuLi, および PhMgBr を用いて, 重合条件によるポリマー構造の変化を検討し, 前報¹⁾の *sec*-BuONa の場合の結果と比較した。*n*-BuLi を触媒に用いた場合には, 収率およびモノマー初濃度による転位重合物の割合の変化は, *sec*-BuONa の場合に比較して小さかった。すなわち, 錯合体生成能力の大きい触媒を用いると, モノマー初濃度および収率によるポリマー構造の変化は小さい。転位反応にはモノマーが関与しないものとして, モノマー濃度および収率によるポリマー構造の変化を動力学的に考察した。触媒として *sec*-BuONa を用いると溶媒の種類によって転位重合物の割合が変化した, *n*-BuLi, および Ph-MgBr を用いた場合にはその変化が認められなかった。触媒の種類および触媒の種類によるポリマー構造の変化は, 対イオンの錯合体生成能力の強い場合に転位重合しやすいものとして説明される。また, *n*-BuLi では低温 (40°C) においても重合が可能で, 低温ではビニル重合部分の多いポリマーが得られた。

1. 緒 言

アクリルアミドの転位重合はアルコキシド以外のアニオン触媒でも進行する。すなわち, 一般のアニオン触媒である *n*-BuLi,²⁾ Grignard 試薬,³⁾ 金属 Na⁴⁾ などによっても進行することが報告されている。前報¹⁾に述べたように, 触媒を一つに限った場合でも重合条件によってポリマーの構造が変化することから, 対イオンとモノマーの極性基の相互作用がポリマーの構造を決める上に重要であることが推定された。ゆえに, 触媒の種類によるポリマー構造の変化を検討することは興味深い。

本報告ではアルコキシド以外にモノマーとの錯合体生成能力が大きいと思われる触媒について, 重合条件によるポリマー構造の変化を定量的に検討し, 前報¹⁾の *sec*-BuONa を用いた結果と比較した。そのため, ここでは, *n*-BuLi とフェニルマグネシウムブロマイドを用いた。得られた結果から, 転位重合の反応機構について考察を行なった。

2. 実 験

2.1 試 薬

2.1.1 触媒の合成

n-ブチルリチウム (*n*-BuLi): ベンゼン中にて臭化ブチルとリチウムを反応させて合成した。⁵⁾

フェニルマグネシウムブロマイド (PhMgBr): 常法によりエーテル中で臭化ベンゼンとマグネシウムから合成し, エーテルをトルエンに置換して用いた。⁶⁾

2.1.2 溶 媒

トルエン・ピリジン・ジメチルホルムアミド (DMF)・クロロベンゼン・ニトロベンゼンはすべて前報¹⁾と同様に精製し, 使用した。

2.2. 操 作

重合方法, 生成ポリマーの粘度数の測定およびポリマー組成の定量はすべて前報¹⁾と同様に行なった。転位重合の割合を表わすには前報と同様 *T* 比を用いた。

3. 結果および考察

3.1 *n*-BuLi による重合

触媒活性が強くて均一な触媒である *n*-BuLi を用いて生成ポリマーの性質に及ぼす重合条件の影響を検討した。

3.1.1 ポリマー収率の影響

ポリマーの *T* 比および η_{sp}/C に及ぼす収率の影響について, トルエン中での重合結果を Fig. 1 に示した。収

[M]₀ 0.85 mol/l, [BuLi] 0.020 mol/l, Solvent: toluene, Temperature 100°C

Fig. 1. Effect of polymer yield on the structure of polymer.

率の増加とともにポリマーの *T* 比はわずかに増大する傾向にあった。しかし, その程度は, 前報¹⁾の *sec*-BuONa の場合と比較して少なかった。また, ポリマーの η_{sp}/C は収率によってほとんど変化しなかった。

* 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)

ピリジン中の重合における収率の影響を Fig. 2 に示した。この場合にもポリマーの T 比は重合後期に増大

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

する傾向にあった。また、ポリマーの η_{sp}/C は収率の増加とともに著しく増加する傾向にある。この系では長時間重合させてもメタノール不溶性のポリマーの収率は 50 % 以上にはならなかった。50% 付近では、収率は上がらなくとも、重合時間とともに η_{sp}/C は増加した。ゆえにこの系では、トルエン中の場合と異なって、ポリマーどうしの反応が起こりやすいものと考えられる。

3.1.2 モノマー濃度の影響

ポリマーの T 比および η_{sp}/C に及ぼすモノマー初濃度の影響について、トルエン中での重合結果を Fig. 3 に示した。ここで、収率はすべて 80 % 以上であった。 T

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

比および η_{sp}/C 両者とも、モノマー初濃度 ([M]₀) による変化はほとんど認められなかった。この結果は、前報¹⁾の *sec*-BuONa の場合にモノマー初濃度の増加に伴う T 比の減少する結果と著しく異なっている。さきの収率による T 比の変化も *sec*-BuONa よりも *n*-BuLi の場合の方が少ないことを考えあわせると、重合系中に残存す

るモノマー濃度の T 比に及ぼす影響が、*n*-BuLi の場合に小さいものと考えられる。

ピリジン中の重合におけるモノマー初濃度の影響を Fig. 4 に示した。ここで収率はモノマー濃度が 0.28

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

mol/l のとき (54%) を除いて他はすべて約 80 % であった。ポリマーの T 比はトルエン中の場合と同様に、モノマー初濃度によってほとんど変化せず、 η_{sp}/C の変化も小さかった。

3.1.3 触媒濃度の影響

ポリマーの T 比および η_{sp}/C に及ぼす *n*-BuLi 初濃度の影響について、トルエン中での重合結果を Fig. 5

Fig. 5. Effect of catalyst concentration on the structure of polymer.

に示した。触媒濃度の増加とともに、ポリマーの T 比は増加した。

また、触媒初濃度の変化によってポリマーの η_{sp}/C は *sec*-BuONa の場合よりもかなり大きく変化する。実験結果は少ないが、触媒初濃度約 0.035 mol/l のところ (モノマー量の約 1/40) で最大値を持つようである。この結果は、谷ら²⁾の触媒量はモノマーとのモル比 1/30 程度が

良好であるという結果に類似している。

3.1.4 重合温度の影響

重合温度による収率、ポリマーの T 比および η_{sp}/C の変化について、トルエン溶媒中の結果を Fig. 6 に示した。 $n\text{-BuLi}$ は活性が大きいの、 $sec\text{-BuONa}$ と比

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

較してかなり低温でも重合した。たとえば、モノマーが溶媒にほとんど溶解していない状態である、20°C (モノマー溶解量 0.01 mol/l) においては 100 時間反応させてもポリマーは得られなかったが、40°C (モノマー溶解量 0.04 mol/l) では反応速度は遅いが、ポリマーを得た。重合温度による T 比の変化を見ると、重合温度の低下とともに、 T 比は急激に減少した。Fig. 1 に示したように、 $n\text{-BuLi}$ 触媒では収率による T 比の変化は小さいから、Fig. 6 の結果は重合温度の T 比に及ぼす影響を示しているものと考えられる。すなわち、ビニル重合よりも転

位重合に要する活性化エネルギーの方が大きく、Fig. 6 からその差は約 7 kcal/mol であった。また、ポリマーの η_{sp}/C も重合温度の増加とともに増大した。これは、 $sec\text{-BuONa}$ 触媒での重合温度の影響で述べたように、重合温度の増大とともに、ポリマーおよびオリゴマー間の反応が起こるためだと考えられる。

3.1.5 重合溶媒の影響

重合溶媒の影響を Table 1 にまとめた。極性溶媒では、メタノール不溶部の収率が小さいので、モノマーの変化を調べるために、メタノール不溶部の他にメタノール可溶でアセトン不溶部分の収率および、残存モノマー濃度から求めたモノマーの変化率も記した。ここで、残存モノマー濃度はガスクロマトグラフィーにより測定した。測定条件はカラムにポリエチレングリコールを用い、カラム温度 180°C, H_2 流速 70cc/min で、測定誤差は ± 3% であった。

Table 1 に示したように、アセトン不溶部の IR スペクトルはメタノール不溶部と同様であり、 η_{sp}/C の小さいポリマーであった。小川ら⁴⁾ によってアセトン可溶性の生成物は Dimer であることが認められており、したがって生成ポリマーとモノマー消費量の差は Dimer に変化したモノマー量と考えられる。しかし、ポリマーの T 比は、メタノール不溶部、アセトン不溶部とも、溶媒によって差異は認められなかった。また、メタノール不溶部の η_{sp}/C はトルエン・ピリジン中においては $sec\text{-BuONa}$ を用いた場合よりも大であった。

3.2 PhMgBr による重合

均一触媒で、 $n\text{-BuLi}$ よりも活性の小さい PhMgBr を用いて重合を行なった。ピリジン溶媒中で得たポリマーの T 比および η_{sp}/C と収率の関係を Fig. 7 に示した。メタノール不溶部の収率は 40% しか上がらなかったが、後述するように残りのモノマーはほとんどアセトン不溶部の低分子量のポリマーになっていた。 T 比は収率の変化によってほとんど変化しなかった。しかし、

Table 1. Effect of solvent on polymerization by $n\text{-BuLi}$.

No.	Solvent	Time (hr)	Yield of methanol insoluble part (%)	Yield of acetone insoluble part (%)	Yield of total polymer (%)	Monomer conversion* (%)	η_{sp}/C of methanol insoluble part	T -ratio of acetone insoluble part	η_{sp}/C of acetone insoluble part	T -ratio of acetone insoluble part
196	Toluene	1	98	—	—	—	0.34	0.80	—	—
150	Pyridine	2	36	19	55	85	—	0.80	—	—
151	Pyridine	5	50	6	56	84	0.49	0.80	0.06	0.82
148	DMF	2	trace	28	28	55	—	—	0.06	0.80
149	DMF	10	5	37	37	83	—	0.83	—	0.75

[M]₀ 1.41 mol/l, [$n\text{-BuLi}$]₀ 0.024 mol/l, Temperature 100°C

* This value was determined by gas chromatography.

Table 2. Effect of solvent on polymerization by PhMgBr.

No.	Solvent	Time (hr)	Yield of methanol insoluble part (%)	Yield of acetone insoluble part (%)	Yield of total polymer (%)	Monomer conversion* (%)	η_{sp}/C of methanol insoluble part	T -ratio of methanol insoluble part	η_{sp}/C of acetone insoluble part	T -ratio of acetone insoluble part
152	Toluene	1	61	12	73	87	1.09	0.87	—	0.78
153	Toluene	5	80	13	93	100	0.89	0.89	0.07	0.72
182	Pyridine	1	32	64	96	100	0.11	0.88	0.06	—
154	DMF	2.5	10	39	49	77	0.08	0.92	—	0.74
155	DMF	5	14	37	51	76	0.10	0.87	0.06	0.71

[M]₀ 1.41 mol/l, [PhMgBr]₀ 0.10 mol/l, Temperature 100°C

* This value was determined by gas chromatography.

[M]₀ 0.85 mol/l, [PhMgBr]₀ 0.060 mol/l
Solvent: pyridine, Temperature 100°C

Fig. 7. Effect of polymer yield on the structure of polymer.

η_{sp}/C は収率の増大とともに増大する傾向にあるが、収率が 30、および 40% のところでは、ギ酸に不溶のポリマーが得られ、 η_{sp}/C は求められなかった。

重合溶媒の影響を Table 2 にまとめた。*n*-BuLi を触媒に用いた場合と同様に、極性溶媒中ではメタノール不溶部が減少し、アセトン不溶部が増加した。メタノール不溶部の T 比は溶媒によってあまり差は認められず、*n*-BuLi の場合よりも大きかった。トルエン中において特に大きい η_{sp}/C のポリマーが高収率で得られたが、ピリジンおよび DMF 中では η_{sp}/C はきわめて小さかった。

4. 考 察

前報¹⁾ および本報告で述べてきたように、転位重合の割合は種々の重合条件によって変化する。この変化を説明するためには、前報¹⁾ において述べたように、モノマー濃度と対イオンの作用の二つの因子が重要だと考えられる。この点に関して以下考察を行なった。

4.1 モノマー濃度

重合率、モノマー初濃度による重合型式の割合の変化を、モノマー濃度を変数として動力学的に説明すること

を試みた。カルバニオンの反応過程として、(1)~(3)式の素反応を考えることができる。すなわち、(1) 式はカルバニオンがモノマーの二重結合に付加するビニル重合

の生長反応である。また、(2) 式はプロトンが分子内転位してカルバニオンが窒素アニオンになる転位反応であり、(3) 式はカルバニオンがモノマーのプロトンを引抜いて、新たに窒素アニオンのできる分子間転位反応(モノマー移動反応)である。

転位重合物とビニル重合物との比は、(1) 式のビニル重合成長反応と (2) および (3) 式の窒素アニオンへの転位反応との速度比として表わせる。ゆえに、モノマー濃度 $[M]$ のときに生成されるポリマーの転位重合の割合 $[T]$ は (4) 式で与えられる。ここでは、 $[C^-]$ カルバニオ

$$\begin{aligned} T &= \frac{k_t[C^-] + k_{tm}[M][C^-]}{k_t[C^-] + k_{tm}[M][C^-] + k_{p1}[M][C^-]} \\ &= \frac{k_t + k_{tm}[M]}{k_t + (k_{tm} + k_{p1})[M]} \quad (4) \end{aligned}$$

- 3) 劍 実夫: ゴム協, **30**, 364 (1957); **34**, 197 (1961)
- 4) L. Bateman, C. G. Moore, G. W. Ross, M. Porter: *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 1055, 1065, 1077, 1090 (1958)
- 5) Van der Hoff: *IEC Prod. Res. Develop.*, **2**, 273 (1963)
- 6) L. D. Loan: *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 2259 (1963)
- 7) 林 順之助, 古川淳二, 山下晋三: 高化, **23**, 527 (1966)
- 8) P. J. Flory: *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950)
- 9) 古川淳二, 小谷悌三, 山下晋三: ゴム協, **34**, 162 (1961)
- 10) K. Hummel, G. Schlüter: *Kaut. u. Gummi*, **14**, WT 269 (1961)
- 11) K. Hummel, W. Scheele, K. H. Hillmer: *Kaut. u. Gummi*, **14**, WT 171 (1961)
- 12) JIS-K 6350, ASTM-D 297-55 T
- 13) G. Kraus: *Rubber World*, **135**, 67 (1956)
- 14) W. A. Smith, J. M. Willis: *Rubber Age*, **87**, 815 (1960)

Quantitative Analysis of Microstructure of Rubber

II. Change of Microstructure in *cis*-Polybutadiene during Vulcanization

By Junnosuke Hayashi*, Junji Furukawa** and Shinzo Yamashita**

Cis-trans isomerization and consumption of double bond in *cis*-polybutadiene during vulcanization were analyzed quantitatively by using the Attenuated Total Reflection Spectrometer (ATR). The result shows that *cis*-structure was isomerized by some curing agents to afford *trans*-structure. Decreasing amount of the double bond by peroxide was found to be much higher in comparison with sulfur-accelerator system. Crosslinking efficiency based on the concentration of decomposed peroxide has attained to about 10. The evidence obtained supports the suggestion that peroxide vulcanization for *cis*-polybutadiene should proceed by radical transfer reaction to the double bond.

* Central Research Institute, Ube Industries, Ltd. (Ube, Yamaguchi)

** Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University (Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto)