そこで、このような相違がどうしておこるかを次に考えてみる。まず、ラジカル発生段階を考えると、いずれも結合解離エネルギーの大きさから $-C-S-$ および $-S-S-$ 結合の切断を含むと考えられるので生成ラジカルは次の (I)~(V) の構造をもつと考えられる。

このうち、TMTM からは (I) および (II), TMTD からは (I), (II) および (III), PMTT からは (I), (II), (III), (IV) および (V) ラジカルが生成される。TMTM の場合には $-S-S-$ 結合を含まないので、(I) と (II) ラジカルが等しく形成されるが、TMTD および PMTT の場合には $-C-S-$ と $-S-S-$ 結合の両者が含まれる故、両結合の切れ易さのちがひによって生成ラジカルの相対濃度が異なってくる。結合解離エネルギーは $-C-S-$ 結合で 70, $-S-S-$ 結合で 72 kcal/mol である¹⁰⁾。しかし後者の値はアルキルジスルフィドについての値であり、チウラムジスルフィドのごとくチオカルボニル基に挟まれた $-S-S-$ 結合では共鳴安定化のために実際はもっと小さくなっているものと推定される⁵⁾。したがって、TMTD では (II) ラジカルが (I) および (III) ラジカルよりも生成され易いと考えられる。PMTT の場合にも同様に (II), (III) および (IV) ラジカルが生成され易いとみることが出来る。

10) T. L. Cottrell, "The Strength of Chemical Bonds" (1953): 文献 2) より引用。

※5 $-O-O-$ 結合と比較してもアルキルペルオキシドで 35, アシルペルオキシドで 29 kcal と 6 kcal 小さくなっている。

※6 加硫条件下では CS_2 の発生が認められているが、ビニル重合条件 (50~80°C) では CS_2 が検出出来ず、(VI) ラジカルの生成は無視してもよい。この点は次報で明らかにする。

これらラジカル中で (II) ラジカルはチオカルボニル基と共役するので安定であり、当然開始能力に乏しく、高温では CS_2 を放って (V) のごとき開始能力をもたないラジカルに転換しやすい⁶⁾。また、(III), (IV) および (V) ラジカルも容易にイオウラジカルを放って強力な重合禁止作用を呈するラジカルに分解しやすい。この点は加硫機構のデータより推定される。

以上の考察より TMTM では (I) および (II) ラジカルによって開始がおこり、低濃度領域では (II) あるいは (VI) ラジカルとの再結合による重合抑制効果は現われないが、TMTD では安定な (II) ラジカルが重合開始に働くが、同時にポリマーラジカルと (II) あるいは (VI) ラジカルとの再結合による重合抑制効果が現われる。PMTT の場合には重合開始能を有する (II) ラジカルも形成されるが、同時に (III), および (IV) ラジカルまたはその分解ラジカルとの再結合が極めて速におこり、事実上重合をおこさないと考えることが出来る。チウラムジスルフィドについては次報でもう少し詳細に検討する。

本実験に用いたチウラムポリスルフィドはいずれも大きい連鎖移動定数をもつ。ことに、ジエチルジチオカルバミン酸メチルの移動定数が 2.4×10^{-4} である¹¹⁾ のにくらべて、TMTM の C_i が 2.3×10^{-2} と大きいことはまだ十分説明出来ない。TMTD の移動定数は MMA についての値がスチレンの値よりも小さいことはチウラムジスルフィドの $-S-S-$ 結合部が δ_+ に分極していることを物語っている。

最後に本研究を行なうに当たり、終始御指導を賜った大阪市立大学工学部井本総教授ならびに試料を提供された大内新興株式会社に深く感謝します。なお、本研究の一部は高分子学会神戸支部講演会 (昭和 33 年 6 月) にて発表した。

11) 大津, 工化 62, 1462 (1959)。

イオウ化合物を用いてグラフト共重合体の合成†

(昭和 34 年 7 月 7 日受理)

大 津 隆 行*

有機ジスルフィドの存在下で重合させたポリマーがいまだ第 2 モノマーの重合開始能を有することよりブロック共重合体が合成されることを見出し、既に報告した。今回はポリマーと有機ジスルフィドを反応させ、その間のポリマーの構造変化ならびにグラフト共重合性について検討を試みた。ポリマーとしてはホリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニルおよびチーグラ法ポリエチレンを用い、ジスルフィドとしてはおもにテトラエチルチウラムジスルフィドを用いた。その結果、希薄溶液中でこれらポリマーとジスルフィドを反応させても 120°C 以下では架橋や分解反応を起さないことが認められた。また、このようにして得られた含イオウポリマーは第 2 モノマーの重合開始能を有しグラフト共重合体の得られることを観察した。

1 緒 言

前報において^{1,2)}、われわれは有機ジスルフィドを重合開始剤

† 本研究を「ビニル重合に関する研究 (第 41 報)」(井本総研究室) とする。

* 大阪市立大学工学部高分子化学教室: 大阪市北区南扇町。

1) T. Otsu, J. Polymer Sci. 26, 236 (1957)。

2) 大津, 工化 62, 1469 (1959)。

あるいは連鎖移動剤としてスチレンを重合させて得られたホリスチレンがいまだ第 2 のモノマーの光重合の増感剤としての活性を有する事を認め、この方法を応用してスチレン-メタクリル酸メチル、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-酢酸ビニル³⁾ のブロック共重合体を合成する新しい方法について報告した。本研究

3) 大津, 米沢, 第 8 回高分子年次大会 (昭和 34 年 6 月, 於東京都立大) にて講演。

ではその原理を拡張してグラフト共重合体を合成する方法についてのべる。

Dannley ら⁴⁾によるとポリスチレンと *p*-クロル過酸化ベンゾイルをベンゼン中で反応させた場合に相当量の *p*-クロルベンゾキシル基がポリスチレン中に導入されることを見出した。したがって、もし同様な反応がポリスチレンとテトラエチルチウラムジスルフィド (TETD) をベンゼン中で反応させた場合に起るなら、側鎖にジエチルジチオカルバメート基 ($(C_2H_5)_2NCS_2-$) を含むポリスチレンが得られるはずである。そしてかような基が導入されたなら前報の実験¹⁻³⁾と同様に第2のモノマーの光重合開始剤として働きグラフト共重合体が得られてしかるべきである。

本実験のもう一つの目的はわれわれは TETD を重合開始剤として用いて来たが⁵⁾, TETD 自体ゴムの加硫促進剤あるいは加硫剤として用いられており、したがってビニルポリマーと共存する場合にどのような影響をもつかをしらべることである。

本実験に用いたポリマーとしてはポリスチレン (PSt), ポリメタクリル酸メチル (PMMA), ポリ塩化ビニル (PVC) およびチーグラ法ポリエチレン (PE) であり、第2モノマーとしてはスチレン (St), メタクリル酸メチル (MMA), アクリロニトリル (AN) および酢酸ビニル (VAc) を用いた。

2 実 験

2.1 ポリマーの合成と精製

2.1.1 ポリスチレン (PSt) 精留スチレン 45 cc にアゾビスイソブチロニトリル 0.05 g を加え、硬質重合管に入れ、ドライアイス-メタノール浴で冷却しつつ内容を窒素で置換、融氷処理を施して減圧下に溶封し、60°C で 12 時間重合せしめた。生成ポリマーは大量のメタノール中に投入して取出し、ベンゼン-メタノール系より2回再沈殿精製し、乾燥した。収率 25.4%, ベンゼン中での極限粘度は $[\eta] = 0.810$ であった。

2.1.2 ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 精留 MMA 45 cc にアゾビスイソブチロニトリル 0.05 g を加え、スチレンの場合と同様に硬質重合管中で 60°C で 2 時間重合せしめた。生成ポリマーはメタノール中に投入、沈殿せしめ、ベンゼン-メタノール系より2回再沈殿精製した。収率 15.5%, ベンゼン中での $[\eta]$ は 1.96 であった。

2.1.3 ポリ塩化ビニル (PVC) 市販の PVC (Geon 101) をテトラヒドロフラン-メタノール系より1回再沈殿精製した。テトラヒドロフラン中での $[\eta]$ は 0.980 であった。

2.1.4 チーグラ法ポリエチレン (PE) 市販のチーグラ法ポリエチレン (Super Dylan) をキシレン-メタノール系より再沈殿精製した。メタキシレン中、120°C における $[\eta]$ は 1.51 であった。

2.2 ポリマーと TETD との反応

2.2.1 PSt, PMMA, PVC の場合 一定量のポリマー、TETD およびその他試剤をベンゼン (PVC の場合にはテトラヒドロフラン (THF)) に溶解し、硬質重合管に入れて窒素置換を行なったのち溶封し、所定条件下 (表1) で反応せしめた。反応終了後はメタノール中に投入し、傾斜法にて2回洗浄し、次いでメタノールとともに煮沸したのちろ過、乾燥し、最後に2回ベン

ゼン-メタノール系 (PVC の場合には THF-メタノール系) より再沈殿精製し、未反応の TETD を完全に除去したのち乾燥した。

2.2.2 PE の場合 この場合にはイオウ化合物として TETD のほかにジベンゾイルジスルフィド (BDS) およびチオ安息香酸 (TBA) を用いた。反応は一定量のポリマーをナス型フラスコ中に入れメタキシレンを加えて 120°C に加熱し、完全に溶解した時にイオウ化合物を添加して所定時間反応せしめた。反応終了後はメタノールで十分還流洗浄せるのち、メタキシレン-メタノール系より2回再沈殿精製し、乾燥した。

2.2.3 反応後のポリマーの分析 反応生成物については $[\eta]$ 測定および S 分析を行なった。 $[\eta]$ 測定は PSt, PMMA の場合にはベンゼン中 30°C で、PVC の場合には THF 中 30°C で、PE の場合はメタキシレン中 120°C でオストワルド粘度計を用いて測定した。S 分析は生成物中の S 含量が小であるので、比較的大量の試料を用いて硝酸ブロム法⁶⁾により行なった。すなわち、試料約 0.4~0.5 g を大型ルツボにとり硝酸ブロム液約 20 cc を加え、湯浴上で加熱、乾固する。この操作をポリマーが完全に分解するまで、新しく硝酸ブロム液を加えて続ける。完全に分解、乾固せるのち、少量のアルコールを加えてよくかきまぜてカエ状とし、これに溶融合剤 (Na_2CO_3 5 : KNO_3 3) 約 10 g を加え、よく混合する。次いで、湯浴上でアルコールをとばしたのち直火でかきまぜつつ加熱し、内容を溶融、分解せしめる。その後、内容を蒸留水にとかし、塩酸で酸性としたのち $BaCl_2$ 水溶液を加えて生成せる SO_4^{2-} を $BaSO_4$ として沈殿させ、常法により重量法で $BaSO_4$ の生成量より S 含量を求めた。PMMA および PSt は比較的容易に硝酸ブロム液により分解されるが、PVC および PE では極めて分解されにくく、本実験では S 含量を知ることは出来なかった。

2.3 含イオウポリマーによるグラフト重合

PSt, PMMA の場合にはベンゼン、PVC の場合には THF, PE の場合にはメタキシレンを溶剤として重合を行なった。すなわち、硬質重合管中に一定量のポリマー溶液およびモノマーを加え、常法どおり窒素置換、融氷処理を行なったのち減圧下に溶封し、PSt, PMMA, PVC の場合には 30°C の水恒温槽中で、PE の場合には 115~129°C の定沸点溶剤加熱器中で超高圧水銀燈を約 10 cm の距離より照射しつつ光重合を行なった。いずれも所定時間重合後、内容を大量のメタノール中 (PE を用いた場合には石油エーテル中) に投入して生成ポリマーを沈殿させ、ガラスフィルターでろ過、乾燥、秤量して全重合率を求めた。このポリマーは未反応の含イオウポリマー、第2モノマーからの単独ポリマーおよびグラフトポリマーの混合物であるので、第2モノマーに St を用いた場合には熱シクロヘキサン、MMA を用いた場合にはアセトニトリル、VAc を用いた場合にはメタノールでもって第2モノマーからの単独ポリマーを抽出除去し、抽出されなかったものをグラフトされた第2モノマー量として次式よりグラフト効率 (F_g) を求めた。

$$F_g = \frac{\text{含イオウポリマーに結合した第2モノマーの量}}{\text{系中で重合した第2モノマーの全量}} \times 100$$

ただし、第2モノマーとして AN を用いた場合には PAN を容易に抽出することは困難であるので、未反応の含イオウポリマーをベンゼンで抽出し、抽出されなかった量を近似的にグラフト

6) ゴム工業便覧 (丸善)。

4) R. L. Dannley, E. L. Kay, *J. Polymer Sci.* 20, 87 (1956).

5) 大津, 納谷, 武藤, 今井, 工化 62, 281, 284 (1959).

した AN 量に等しいと仮定して計算した。

3 結果と考察

3.1 ポリマーと TETD との反応

PSt, PMMA, PVC および PE について種々の条件下で TETD と反応させて得られた結果を表 1 に示す。

表 1 ポリマーと TETD との反応

実験 番号	ポリ マー (g)	TETD (g)	溶 剤 種類 (cc)	反 応 条 件 (°C) hr	添加物 (g)	S%	$[\eta]$	k'
a. ポリスチレン ($[\eta]=0.810$, $k'=0.34$)								
S-1	0.45	0.30	C ₆ H ₆ (17)	20 24	光 照 射	—	0.795	0.39
S-3	0.45	0.30	C ₆ H ₆ (17)	100 24	—	0.32	0.827	0.30
S-4	0.45	0.45	C ₆ H ₆ (17)	100 24	—	—	0.838	0.31
S-5	0.45	0.30	C ₆ H ₆ (17)	100 24	AZO (0.05)	0.19	0.850	0.30
S-6	0.45	0.30	C ₆ H ₆ (17)	100 24	BPO (0.05)	0.26	0.830	0.34
b. ポリメタクリル酸メチル ($[\eta]=1.96$, $k'=0.48$)								
M-3	0.41	0.27	C ₆ H ₆ (17)	20 32	光 照 射	—	2.07	0.37
M-4	0.41	0.27	C ₆ H ₆ (17)	120 24	—	0.10	2.06	0.42
M-5	0.41	0.37	C ₆ H ₆ (17)	100 24	—	—	—	—
M-6	0.41	0.27	C ₆ H ₆ (17)	100 24	AZO (0.05)	0.09	2.74	0.38
M-7	0.41	0.27	C ₆ H ₆ (17)	100 24	BPO (0.05)	0.12	2.04	0.38
M-8	1.5	1.0	C ₆ H ₆ (50)	80 70	還 流 下	—	2.06	0.40
c. ポリ塩化ビニル ($[\eta]=0.980$, $k'=0.48$)								
C-1	0.45	0.30	THF (17)	20 24	光 照 射	—	0.970	0.47
C-3	0.45	0.30	THF (17)	100 24	—	—	—	—
C-4	0.45	0.45	THF (17)	100 24	—	—	1.028	0.92
C-5	0.45	0.30	THF (17)	100 24	AZO (0.05)	—	1.000	0.62
C-6	0.45	0.30	THF (17)	100 24	BPO (0.05)	—	0.998	0.59
C-7	2.0	1.0	THF (60)	63 60	還 流 下	—	0.975	0.47
d. ポリエチレン ($[\eta]=1.51$, $k'=0.30$)								
E-1	1.0	1.0	XL (50)	120 14	還 流 下	—	1.53	0.55
E-2	1.0	1.0	XL (50)	140 5	還流下, 光照射	—	ゲル化 (黒褐色)	—

TETD は衆知のごとくゴムの加硫剤として用いられているのであるが、上述のポリマーと希薄溶液中で反応せしめた場合には 100~120°C 以下では、たとえアゾビスイソブチロニトリル(AZO)あるいは過酸化ベンゾイル(BPO)のごときラジカル試剤の存在下においても反応後のポリマーの $[\eta]$ および k' はほとんど変化しない。Smets ら⁷⁾は PSt および PMMA をベンゼン中で BPO と反応せしめた場合に主鎖の切断が起り、 $[\eta]$ が低下することを報告した。TETD との反応においては表 1 の結果より BPO を添加した場合にも $[\eta]$ は全く低下せず、むしろ幾分増大している傾向がみられる。しかし、 k' がほとんど変化しないことより架橋構造が形成されているとは考えにくい。PVC の場合には $[\eta]$ はほとんど変化しないが TETD を大量に用いた場合に k' が増大するのは架橋構造の生成を暗示するものである。この点は PVC および TETD 濃度を高くして還流下に長時間反応せしめた場合に不溶性ゲルの生成を確認したことより支持される。また、PE の場合に光照射下に 140°C で反応せしめた場合にも黒褐色のゲルを形成し、明らかに架橋構造が形成されたことを示している。

残念ながら、含イオウ量は PSt, PMMA の場合に 0.4% 以下であり、分析精度の点から考えてイオウ基導入量を明確に比較考察することは困難である。したがって、PSt について平均して、0.25% のイオウ含量であるとしてポリマー当りに導入されたジエチルジチオカルバメート基 ((C₂H₅)₂NCS₂-) の数を計算する

7) G. Tasset, G. Smets, *J. Polymer Sci.* 12, 517 (1954).

※1 ポリマー当りの (C₂H₅)₂NCS₂- 基の数 = 実測 S% / { (64 / ポリマーの分子量) × 100 } より計算出来る。ただし、PSt の場合 $[\eta]=0.800$ で $\bar{p}_n=1000$, PMMA の場合 $[\eta]=2.00$ で $\bar{p}_n=5700$ である。PMMA について 0.10% として計算すると 9.0 個となる。

と※1 3.9 個導入されたことになる。反応の機構は以上の結果より明らかに出来ないが、PSt および PMMA については架橋化が起らず、かつ S% に大差ないことよりポリマーの両端において反応を起し易く、PVC および PE の場合には架橋化を起すことより高温では第 3 級炭素上の水素原子の引抜きもある程度起るのであると推定される。

3.2 含イオウポリマーによるグラフト重合

含イオウ PSt, PMMA および PVC について St, MMA および AN を 30°C でグラフト光重合を行なった結果を表 2 に示す。

表 2 含 S ポリマーによるグラフト重合 (30°C)

含 S ポリマー 種類	(g)	第 2 モノマー 種類	(cc)	溶 剤 種類	(cc)	重合 時間 (hr)	重合 率 (%)	F_g
S-1	0.10	MMA	5	C ₆ H ₆	5	7	2.0	10
S-3	0.10	MMA	5	C ₆ H ₆	5	7	1.5	8
S-4	0.10	MMA	5	C ₆ H ₆	5	7	3.0	11
S-5	0.10	MMA	5	C ₆ H ₆	5	7	2.2	17
S-6	0.10	MMA	5	C ₆ H ₆	5	7	1.7	9
S-B*	0.10	MMA	5	C ₆ H ₆	5	7	1.2	5
S-1	0.10	AN	5	C ₆ H ₆	5	20	7.5	3
S-3	0.10	AN	5	C ₆ H ₆	5	20	2.0	3
S-4	0.10	AN	5	C ₆ H ₆	5	20	6.5	5
S-5	0.10	AN	5	C ₆ H ₆	5	20	2.3	7
S-6	0.10	AN	5	C ₆ H ₆	5	20	2.4	13
S-B*	0.10	AN	5	C ₆ H ₆	5	20	4.5	4
M-3	0.10	St	5	C ₆ H ₆	5	7	1.4	18
M-4	0.10	St	5	C ₆ H ₆	5	7	1.3	12
M-5	0.10	St	5	C ₆ H ₆	5	7	3.0	13
M-6	0.10	St	5	C ₆ H ₆	5	7	3.4	30
M-7	0.10	St	5	C ₆ H ₆	5	7	2.4	35
M-8	0.10	St	5	C ₆ H ₆	5	7	3.2	20
M-B*	0.10	St	5	C ₆ H ₆	5	7	1.4	10
C-1	0.10	St	2	THF	10	12	9.1	11
C-3	0.10	St	2	THF	10	12	9.0	18
C-4	0.10	St	2	THF	10	5	8.4 (ゲル化)	77
C-5	0.10	St	2	THF	10	12	8.5	41
C-7	0.20	St	2	FTH	10	12	8.4	0
C-B*	0.10	St	2	THF	10	12	6.5	6

* TETD と反応させる前の通常のポリマーについての実験である。

表 2 の結果よりわかるように AN をグラフトさせた場合を除いて一定時間当りの重合率およびグラフト効率 (F_g) は通常のポリマーの存在下における結果よりも大となっている。このことは既報^{1,2)} のブロック重合の結果と一致する。しかし、 F_g は S-PVC : St > S-PMMA : St > S-PSt : MMA > S-PSt : AN の順に低下するが、いずれの場合にも F_g は最高値の 50%※2 よりも小さい。この原因としては第 2 モノマーの単独光重合が相当に起っているためと考えられるが、その値で補正してもいまだ小さすぎ※3。この点は今のところ十分な説明を下げないが、おそらくポリマーラジカルの反応性が低分子ラジカルの反応性に比べて小さいような型でイオウ基が導入されているのか、あるいは痕跡の TETD がポリマー中に残存しており、これが光増感剤として働いて単独光重合量が増大したのかのいずれかと推定される。

次に、PE を TETD, BDS あるいは TBA と種々の条件下で反応させ、得られた含イオウポリエチレン(S-PE)について VAc

※2 ポリマー中のイオウ基結合のところでみ光化学的な切断が起り、ポリマーラジカルと低分子ラジカルに分れて、かつ同じ反応性で同数のモノマーと反応すると考えると F_g は 50% となるべきである。

※3 S-PSt : MMA の系を考えると表 2 の条件下での MMA の光重合率は 1.0% であり、したがって S-1 の実験ではこの値を差し引いて補正すると F_g は 33% となる。

をグラフト重合させた結果を表3に示す。

表3より通常の PE を用いた場合に比べて TETD, BDS および TBA と反応させた S-PE では明らかに F_g は増大する。しかしグラフト効率(F_g)は 115~136°C というような高温で光重合を行なったので, VAc の単独熱および光重合がいちじるしく起り, かつ PVAc の鎖長が極めて小さくなるので F_g は一般に小さい。表3より観察される結果をまとめると次のとおりである。i) イオウ化合物の種類と F_g の関係は BDS>TETD>TBA の順となる。ii) イオウ化合物との反応温度と F_g の関係は一般に高温の方が幾分大である。iii) イオウ化合物との反応時に BPO のごときラジカル試剤を添加してもほとんど F_g は変化しない。iv) グラフト光重合の温度と F_g の関係は重合温度が高くなるほど F_g は低下する。

チーグラウ法ポリエチレンは極めて分枝が少なく, しかもポリマー分子当り末端に1個の二重結合をもつと考えられている¹¹⁾。したがって, 120°C でイオウ化合物と反応せしめた場合には僅かに存在する第3級炭素よりの水素原子の引抜きは無視出来, むしろ末端二重結合への付加反応が優位におこるものと考えられる。この点は上記 iii) の結果と符合するし, 生成物はブロック共重合体であるはずである。

そこで, 大量の試料について実験を行なった。PE と TETD をキシレン中, 120°C, 43 時間反応させ, 得られた S-PE 2.74 g, VAc 45 cc, キシレン 90 cc を 129°C で 14 時間光重合せしめた。内容を大量の石油エーテル中に投入し, 乾燥, 秤量すると 18.24 g であった。したがって, VAc の全重合量は 15.50 g (36.7%) であった。このものからメタノールで遊離の PVAc を抽出すると, PE に結合した PVAc 量は 0.26 g であった。したがって, F_g は 1.68 である。遊離の PVAc をベンゼン中で極限粘度を測定すると, $[\eta]=0.074$, $k'=0.20$ であった。メタノールで抽出したあとのポリマー混合物をキシレンに溶解し, 温度差を利用して分別し最も易溶性フラクション 0.46 g を分離した。このものについてキシレン中, 120°C で粘度を測定したところ,

11) D.C.Smith, *Ind. Eng. Chem.* 43, 1161 (1956).

表3 イオウ化合物と PE の反応条件と VAc のグラフト効率

反 応 条 件						グ ラ フ ト 重 合*						F_g
PE (g)	S-化合物 種 類	(g)	キシ レン (cc)	温度 (°C)	時間 (hr)	添加物種類 (g)	S-PE (g)	VAc (cc)	温度 (°C)	時間 (hr)	重 合 率 (%)	
1.0	TETD	(1.0)	50	120	9	—	0.201	5	115	10	26	1.2
4.0	TETD	(1.0)	100	120	43	—	0.303	5	129	14	44	1.5**
1.0	TETD	(1.0)	50	140	5	—	0.203	5	129	10	6	2.2
4.0	BDS	(1.0)	100	120	43	—	0.315	5	121	14	25	3.5***
5.0	TBA	(10)	100	113	3.5	—	0.210	5	115	10	37	1.7
"	"	"	"	"	"	—	0.203	5	126	10	36	1.4
"	"	"	"	"	"	—	0.199	5	129	10	40	0.7
5.0	TBA	(5)	100	113	3	BPO(0.218)	0.200	5	115	10	31	1.4
"	"	"	"	"	"	"	0.199	5	126	10	45	1.5
"	"	"	"	"	"	"	0.216	5	129	10	35	0.9
5.0	TBA	(5)	100	3	6	—	0.209	5	115	10	27	1.2
"	"	"	"	"	"	—	0.196	5	126	10	29	0.7
"	"	"	"	"	"	—	0.198	5	129	10	26	0.9
5.0	TBA	(5)	100	3	6	BPO(0.204)	0.203	5	115	10	21	—
"	"	"	"	"	"	"	0.209	5	126	10	36	0.8
"	"	"	"	"	"	"	0.204	5	129	10	21	0.8
	未	未	未	未	未	理	0.202	5	115	10	27	0.9
	未	未	未	未	未	理	0.201	5	136	10	43	0.3

* キシレン 10 cc 中で光重合, ** 7 回の実験の平均値, *** 3 回の実験の平均値である。

$[\eta]=0.760$, $k'=0.20$ と得られた。 $[\eta]$ が最初の PE より小さくなるのは, 分別操作の不備から低重合度の PE が混入される可能性も十分考えられるが, 低重合度の PE がイオウ化合物と反応し易く, かつ光重合し易いと考えるといちおう了解される。また k' が元の PE よりも小さいことはグラフトよりも, むしろブロック共重合体が生成していることを物語るものと考えられる。次に, この試料について元素分析およびフィルムを用いて赤外吸収を調べた。赤外スペクトルは明らかに 5.8μ および 8.2μ に強いカルボニル基の吸収を示し, また元素分析の結果は C: 82.10%, H: 13.36% であった。炭素 % よりこのブロック共重合の重量組成を計算すると 88.0% の PE と 12.0% の PVAc よりなることがわかった。次いで, このものを 1N-メタノール性カセイソーダ溶液で湯浴上で5時間加熱, 還流して PVAc 部分をケン化した。生成物は元素分析の結果から 91.0% の PE と 9.0% のポリビニルアルコールであることが確かめられた。このものはいまだ PVA の結合割合が少なく, したがって溶解性などは低分子量の PE と極めて類似したものであった。

本研究を行なうに当り終始御指導賜わった大阪市立大学工学部井本稔教授ならびに実験に協力された津田和一, 小野隆司, 米沢譲一の各氏に深く感謝する。なお, 本研究は昭和 34 年 4 月, 日本化学会第 12 年会において発表し, その後に得られた結果をも補足したものである。