両モノマーを通じ1より大きい色素はBである。Bはラジカルの付加によって生ずるラジカルが、カルボニル基によって反応性を増すためにポリマー連鎖中に入りうるものと思われる。C, D, Eは官能基を2個有するため架橋結合をすることが予想される。実験の結果もこのことを示しており、一部ベンゼン不溶のポリマーを生じた。2・2に記したように、色素を加えた場合、ポリマー精製において遠心分離によっても沈殿しないメタノール不溶性の低重合度ポリマーが生ずる。一方、同条件でスチレンの単独重合を行なったところ、重合度156、重合率91%なる結果

表2 重合結果

モノマー	実験番号	色素符号	モル比*	重合率(%)	分子量($\times 10^{-4}$)	重合度	色素付着量(%)**	色素結合量(色素分子数/ポリマー分子)
St	1	A	250:7:3	10.0	0.41	40	1.13	0.12
	2	"	250:2:3	5.4	0.87	84	0.67	0.16
	3	"	250:7:6	49.2	0.55	53	4.64	0.70
	4	B	250:6:3	53.0	1.32	126	4.59	2.4
	5	C	250:8:3	77.1	1.00	96	9.85	1.9
	6	D	250:7:3	9.5	0.56	54	27.2	3.1
MMA	7	A	210:7:3	50.0	14.8	1480	0.63	0.25
	8	B	210:6:3	48.7	14.8	1480	6.4	0.37
	9	C	210:8:3	54.2	17.8	1780	0.25	0.084
	10	D	210:7:3	46.7	20.0	2000	0.34	0.139
	11	E	210:7:3	24.2	17.4	1740	2.2	0.98

* モル比はモノマー：色素：開始剤の比を示す。モノマー使用量は St, MMA とも 5 g である。

** 付着量はポリマー重量に対する % を示す。

が得られた。このことは色素分子が禁止剂的に働くことを示しているよう。

過酸化水素-チオ尿素を開始剤系とするアクリロニトリルの重合

(昭和40年5月27日受理)

杉村 孝明*・安本 登**・箕浦 有二*

1 緒言

ラジカル重合において有機イオウ化合物を添加剤に用いた場合、連鎖移動剤として作用するほかに、重合速度を増大する助触媒としての作用を示すことがわかり、ここでは過酸化水素 (HP) によるアクリロニトリル (AN) の水溶液重合を行ない、チオ尿素 (TU) を添加してその影響を検討した。この結果、TU は著しい重合促進作用を示したので、動力学的に検討すると共に、TU の類似化合物である尿素およびグアニジンを用いた場合との反応性の差、および TU の N-誘導体による置換基効果を調べ反応機構を検討した。

2 実験

モノーおよびジ-アセチルチオ尿素は TU と無水酢酸とより Kohman の方法¹⁾により合成し、精製して使用した。その他の試剤は市販品を常法によって精製して使用した。重合は共栓付き三角フラスコを用い、30°C で行なった。生成ポリマーの重合度は次式を用い算出した。

$$[\eta] = 1.66 \times 10^{-4} M_n^{0.81} \quad (25^\circ\text{C}, \text{ジメチルホルムアミド溶液})^{2)}$$

3 結果と考察

HP のみを開始剤として用いた時、この実験条件では AN の重合は起こらず、TU を添加すると急速に重合した。この TU-HP 開始剤系による重合を動力学的に検討した結果、図1に示したよ

うに重合速度 (R) はおのおの TU および HP 濃度の $1/2$ 乗に比例し、またモノマー濃度の 1 乗に比例することがわかった。したがって、 R は次式で示されることになる。

$$R = K[\text{HP}]^{1/2}[\text{TU}]^{1/2}[\text{AN}] \quad (K = \text{定数}) \quad (1)$$

図1 重合速度と開始剤濃度の関係

●：チオ尿素， $[\text{HP}] = 4.01 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ， $[\text{AN}] = 0.608 \text{ mol/l}$
○：過酸化水素， $[\text{TU}] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ， $[\text{AN}] = 0.608 \text{ mol/l}$

生成ポリマーの重合度 ($\bar{P}_n$) を求め、TU および HP との関係調べた結果、 $1/\bar{P}_n = K'[\text{HP}]^{1/2}[\text{TU}]^{1/2}$ となることがわかった。これらのことから、重合の開始反応は TU と HP の2分子反応であるといえるが、その機構として (i) スルフィン酸生成による開始反応、(ii) レドックス反応の二つの場合が考えられる。HP と TU との反応でホルマミジンスルフィン酸が生成することが知られており³⁾、またスルフィン酸がラジカル重合開始剤として強い活性を示すことが報告されている^{4,5)}。スルフィン酸の

3) Ede. B. Barnett, *J. Chem. Soc.* 97, 63 (1910).

4) O. Hagger et al., *Helv. Chim. Acta* 31, 1624 (1948); *ibid.* 34, 1874 (1951).

5) J. L. Ynfiensta et al, *Chem. Commun.* 13, 592 (1948).

* Takaaki SUGIMURA, Yuji MINOURA 大阪市立大学原子力調査研究室：大阪市北区南扇町。

** Noboru YASUMOTO 現在は倉敷紡績(株)研究室：大阪市東区北久太郎町。

1) E. F. Kohman et al., *J. Am. Chem. Soc.* 37, 2130 (1915).

2) J. Besschoges, *J. Polymer Sci.* 17, 81 (1955).

安定性は脂肪族のものより芳香族のものが大であり、同じ脂肪族のものでは長鎖のものは安定であるといわれている⁶⁾。ここでは希薄水溶液中で重合を行なっているのに、水に対して極めて不安定なスルフィン酸は分解し、速かにスルホンあるいはジスルホキシドとなり、重合開始剤としての活性を失うものと思われる。TU の代りに尿素およびグアニジンを用いた時、また HP の代りにジアシルル またはジアシルペルオキシドを用いた時は、いずれも重合促進作用が認められなかった。また、TU の N-誘導体を用いて置換基効果を検討した結果、置換基が電子吸引性であるほど、R が増大した。ハメットの置換基定数と (1) 式の定数 K とをプロットすると、図 2 のようにかなり良い直線関係となった。過氧化物とレドックス系を生ずるものとして、第三アミン⁷⁾

図2 Hammett の σ^* 値と速度定数の関係

- 6) C. S. Marvel et al, *J. Org. Chem.* 13, 822 (1948).
 7) L. Horner, E. Schwenk, *Ann.* 556, 69 (1950); 573, 35 (1951); 579, 175 (1953).

や、リン化合物⁸⁾などが知られているが、TU-HP 系による開始反応は上記の結果から、TU の N 位で HP と反応しているのではなく、次の様な互変異性により生じるチオール型で HP と反応してレドックス系を生ずるものと考えられる。

尿素では TU におけるような互変異性がなく、また二重結合の分極も $>C=O < >C=S$ であるから、重合促進作用が認められなかったであろう。これらのことから、重合の素反応は次のようになる。

定常状態を仮定して解くと

$$R = k_p \left(\frac{2k_d}{k_t} \right)^{1/2} [TU]^{1/2} [HP]^{1/2} [AN] \quad (4)$$

$$1/\bar{P}_n = (R_i/R_p) = \frac{(2k_i k_t)^{1/2}}{k_p} \cdot [HP]^{1/2} [TU]^{1/2} [AN] \quad (5)$$

従って、式 (4), (5) はいずれも実験的に求めた結果とよく一致し、妥当なものであることが明らかになった。

- 8) L. Horner, K. Scherf, *Ann.* 574, 202 (1951).

有機金属化合物-シラノール系の酸強度と重合触媒活性

(昭和40年6月16日受理)

三枝武夫*・上島隆*・中島俊宏**・古川淳二*

1 緒言

有機金属化合物-水系、金属アルコキシドが、アルデヒド、環状エーテル、ビニル化合物等の重合に高活性を示すことはよく知られている。これらの触媒系は、(金属)-(酸素)-(金属または炭素)の骨格構造を持ち、多くの場合に、それが重合触媒活性に密接に関連していると考えられる。本報では、Si-O-Al, Si-O-Zn の構成要素をもつ触媒系について、相当する炭素化合物と、重合触媒活性、酸強度を比較して報告する。Si-O-Al 構造をもつものは $AlEt_3$ とシラノールの反応によってつくられたが、この反応につ

いては、著者らの研究とは別個に、最近 Schmidtbauer の研究が発表された¹⁾。

2 実験

2.1 合成

$AlEt_2OSiEt_3$ (bp 190~195°C/15 mm Hg), $AlCl_3OSiEt_3$ (bp 172~174°C/4 mm Hg) は、それぞれトリエチルアルミニウム、塩化アルミニウムとヘキサエチルジシロキサンから合成し、蒸留精製した²⁾。

2.2 有機金属化合物とシラノールの反応

溶媒で希釈したトリエチルアルミニウムに -78°C でトリエチルシラノールを添加すると、気体を発生して反応した。これを室

* Takeo SAEGUSA, Takashi UESHIMA, Junji FURUKAWA
 京都大学工学部合成化学教室：京都市左京区吉田本町。

** Toshihiro NAKAJIMA 三菱油化株式会社：四日市市東報町。

1) H. Schmidtbauer, *Angew. Chem.* 77, 169 (1965).

2) H. Junkner, *Z. Naturforsch.* 14b, 133 (1959).