のほかに、プロピレンオキシドとエピクロロヒドリンとの配位アニオン触媒による共重合^{1,2)}において、配位が容易であると思われるプロピレンオキシドの方が、エピクロロヒドリンにくらべて反応性が小さいという結果が得られている。したがって、これらの事実、金属原子上へのモノマーの配位とともに、アルコラートアニオンのエポキシ環炭素への移動の容易さが重要な因子になっていることを示している。すなわち、配位アニオン触媒によるエポキシ化合物の重合は(3)式のように表わされ、モノマーの消費速度は配位の平衡定数 K と、アルコラートアニオンの移動に

よる開環速度 k との積に支配されると考えられる。

ここで K は、立体的な因子が等しければ、エポキシ酸素の原子密度が大きい化合物ほど大きく(置換基効果 $\rho < 0$)、逆に k はエポキシ環の β 炭素の電子密度が小さいものほど大きくなる(置換基効果 $\rho > 0$)と考えられるので、置換基効果は配位の段階とアルコラートアニオンの移動による開環の段階とで打ち消し合うことになり、アルミニウムイソプロポキシド触媒を用いた場合に観察された小さい置換基効果を説明することができよう。なお、Bailey ら³⁾はジブチル亜鉛や、カルシウムグルコキシドなどの触媒を用いてエチレンオキシドと二、三のエポキシ化合物の共重合を行なった結果から、共重合の反応性がモノマーの種類によってあまり変化しないことを定性的に報告している。

オルトジビニルベンゼンと 2-メチル-5-ビニルピリジンの共重合†

(昭和 39 年 8 月 24 日 受理)

麻生 忠二・縄田 孝成*

ベンゼン中 60°C でのオルトジビニルベンゼン (*o*-DVB) (M_1) と 2-メチル-5-ビニルピリジン (M_2) の共重合において、可溶性の共重合物が得られ、ポリマー中の二重結合含量が少ないので、分子内環化をともなった共重合が起こっていることが結論された。

分子内環化反応をも考慮した共重合組成式により、 $r_1 = 0.62 \pm 0.05$, $r_2 = 0.78 \pm 0.15$, $r_3 = 0.2 \pm 0.3$ (環状ラジカルに対するモノマー反応性比), $r_0 = 2.6 \text{ mol/l}$ (*o*-DVB ラジカル の環化と生長の速度定数の比) の値が求められた。

1 緒 言

近年、非共役ジビニル化合物の分子内分子間重合について、多数の報告が出されているが¹⁾、その動力学的研究はまだ非常に少ないようである。著者らはさきにオルトジビニルベンゼン (以後 *o*-DVB で表わす) の単独ラジカル重合を行ない、重合中につきのような環化が起こっていることをたしかめた。また環化重合で

生成するポリマーの組成式を動力学的に導き、それが *o*-DVB の重合に対し適用できることを報告した²⁾。

本報では *o*-DVB の反応性をさらに検討するために、2-メチル-5-ビニルピリジン (以後 VP で表わす) との共重合を行なった。最近、スチレンと *o*-DVB との共重合が Wiley らにより簡単に報告されたが³⁾、*o*-DVB がいくぶん環化をしていることを認め

てはいるが、共重合反応性比の算出のさい、環化は考慮にはいられていないようである。

ジビニルモノマーと、モノビニルモノマーとの共重合については、環化反応をも考慮した動力学的が最近 Smets らによって示された⁴⁾。著者らは、この式が *o*-DVB の共重合にも適用できると考えて、モノマー反応性比と環化定数を求め、単独重合結果との比較や環状ラジカル の反応性の検討を行なった。

2 実 験

2.1 モノマー

o-DVB は Halford らの文献⁵⁾に従い、オルトキシレンを出発物質として調製した。ガスクロマトグラフにより純粋であることを確かめて使用した。bp 78°C/15mmHg, n_D^{20} 1.5759, d_4^{20} 0.9275, 分析値 C 92.30, H 7.73 (計算値 C 92.26, H 7.74)。VP は 1 級市販品をカセイカリ上で乾燥後、精留して用いた。

2.2 重 合

重合は 60°C で、過酸化ベンゾイルを開始剤として、アンブル中に行なった。またゲル化を遅らせるため、重合系の希釈溶媒としてベンゼンを用いた。ポリマーはベンゼン-*n*-ヘキサン系で再沈殿をくり返し精製したのち、減圧乾燥した。

モノマー初濃度は両モノマーおよびベンゼンの 60°C における比重の実測値から計算した。

4) J. Roovers, G. Smets, *Makromol. Chem.* 60, 89(1963).

5) J. O. Halford, B. Weissmann, *J. Org. Chem.* 17, 1646 (1952).

† この報告を「二官能基を含む化合物の重合 (第 7 報)」(九州大学工学部合成化学教室報文 No. 74) とする。

* Chuji Aso, Takanari NAWATA 九州大学工学部合成化学教室：福岡市箱崎町。

1) G. B. Butler, R. J. Angero, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3128 (1957); C. S. Marvel, J. K. Stille, *ibid.* 80, 1740 (1958); 麻生, 工化 63, 363 (1960) など。

2) C. Aso, T. Nawata, H. Kamao, *Makromol. Chem.* 68, 1 (1963).

3) R. H. Wiley, B. Davis, *J. Polymer Sci. B* 1, 463(1963).

2.3 コポリマーの分析および二重結合の定量

コポリマーの組成比は、Dumas 法による窒素分析により決定した。

コポリマー中に吊り下がった残存二重結合（以後 PDB で表わす）の定量は赤外吸収スペクトル法により行なった。ポリマー中の VP の含量が高い場合は、四塩化炭素などの溶媒に溶けにくいので、便法として測定はすべて KBr 法で行ない、905 cm^{-1} のビニル基の吸収に着目し、750 cm^{-1} のベンゼン環による吸収を内部標準として定量を行なった。

o-DVB の単独ポリマー（以後 PDVB で表わす）については既報²⁾のように、IR 法により PDB 含量を求めることができる。そこでこの PDB 含量既知の PDVB により、吸光度比 $\log(I_0/I)_{905}/\log(I_0/I)_{750}$ 対 PDB 含量の関係を表わす検量線を描き、これによってポリマーの吸光度比に相当する PDB の量が求められるはずであるが、*o*-DVB-VP コポリマーにおいては *o*-DVB の 750 cm^{-1} の吸収は、隣接した VP の吸収がいく分重なるため、ポリマー組成比の違いにより吸光度比が変化するものと思われる。この誤差を除くため、まず PDB 含量一定の PDVB と VP 単独重合物（以後 PVP で表わす）の種々の割合の混合物により、吸光度比対 PDVB % の関係を示す曲線を求めた。図 1 にその 2 例を示した。PDB 含量の異なるいくつかの PDVB 試料を用いて、この関係を求め、つぎに、コポリマー試料の DVB % に対応した $\log(I/I)_{905}/\log(I_0/I)_{750}$ 対 PDB 含量曲線をえがいて、そのコポリマー中の *o*-DVB 当りの PDB の含量に対する検量線とした。

図 1 ポリマー組成比による吸光度比の変化
○, ●はそれぞれ残存二重結合含量 63.8% および 30.5% の PDVB を使用した場合のもの

図 2 PDB 定量用検量線

○, ●, ○はそれぞれ *o*-DVB 含量 10, 50, 90% に対するもの

図 2 にその数例を示した。

本報で PDB 含量というのは、すべてコポリマー中の *o*-DVB に対するものであり、*o*-DVB 単位につき 1 個のビニル基を有するとき、PDB 100% とした。

3 結果および考察

3.1 実験結果とみかけのモノマー反応性比 (MRR)

共重合により *o*-DVB の反応性を比較検討するための相手モノマーとしては、スチレンを選ぶのが最も適当と考えられるが、この場合ポリマー組成比の決定が非常に困難である。吸収スペクトル法や元素分析による方法は事実上不可能であり、この困難さをさけるため Wiley らはトレーサー技術を用いて共重合を行なっている。ここでは、ポリマーの組成比の決定が容易で反応性もスチレンに類似していると思われる VP をコモノマーに選び、共重合を行なった。

重合溶媒としてベンゼンを用いて系を希釈したため、60°C での *o*-DVB と VP の共重合は、すべての場合ともゲル化前に重合停止を行なうことができた。表 1 にその結果を示した。得られたコポリマーは、白色粉末で、ベンゼンに完全可溶であった。*o*-DVB 含量の高いポリマーは非常に容易にベンゼンに溶けるが、VP 濃度が増すと溶解速度は小さくなった。これは比較のため難重合して得たスチレン-VP 共重合体の性状と似ている。

表 1 *o*-DVB (M_1) と VP (M_2) の共重合結果
(重合温度 60°C)

$2(M_1)$ (mol/l)	(M_2) (mol/l)	モノマー組成 (M_2) $2(M_1)$	BPO (mol/l) $\times 10^2$	重合時間 (min)	重合率 (%)	ポリマーの窒素含量 (%)	ポリマー組成 $d(M_2)$ $d(M_1)$
0.61	5.09	8.40	1.80	80	4.8	9.94	6.00
1.23	4.53	3.67	1.94	90	6.1	9.14	3.82
1.89	4.23	2.24	1.87	70	4.5	8.18	2.50
2.61	3.71	1.42	1.98	70	5.2	7.35	1.82
3.34	3.26	0.97	2.02	50	3.9	6.66	1.43
4.07	2.75	0.67	2.09	60	3.6	5.32	0.90
4.90	2.17	0.44	2.19	50	2.8	4.84	0.77
5.84	1.51	0.26	2.28	35	1.9	3.36	0.44
4.66	0.57	0.12	1.71	50	2.2	1.82	0.20

いま *o*-DVB の分子内環化を考慮しない場合、つぎの 4 個の生長反応が考えられる。

この場合、*o*-DVB(M_1) は反応性の等しい 2 個のビニル基を持つと考えて、濃度はすべて 2 倍してある。これらの反応においてラジカル定常濃度を仮定すれば、(1) 式で示される共重合組成式が得られる。

$$\frac{d(M_1)}{d(M_2)} = \frac{2(M_1)}{(M_2)} \cdot \frac{2 \cdot r_1(M_1) + (M_2)}{2(M_1) + r_2(M_2)} \quad (1)$$

ここで $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$ である。

(1) 式の Fineman-Ross プロット(図 3) からみかけの MRR としてつぎの値が得られた。

$$r_1 = 0.45 \pm 0.15 \quad r_2 = 0.90 \pm 0.10$$

一方、*o*-DVB の場合と同じ条件下 (BPO 開始、ベンゼン溶媒 60°C) でのスチレンと VP の共重合の結果は、スチレンを M_1 として $r_1 = 0.76 \pm 0.10$, $r_2 = 0.91 \pm 0.10$ であった。すなわち

図3 (1) 式の Fineman-Ross プロット

r_2 は *o*-DVB の場合と全く一致し、両者の反応性は等しいように見える。

しかしながら、この結果は *o*-DVB の分子内環化を無視した場合のものであり、もし環化が起きているならば、重合の真の様子を伝えるものではないだろう。表2にIR法によるコポリマー中の残存二重結合含量を示した。ここでコポリマー中の *o*-DVB 単位につき1個の二重結合を有するとき PDB 100% とする。結果は表のように、コポリマーはほぼ 70~80% の PDB を有している。ポリマーは溶媒に可溶であるから橋かけは重要でなく、この二重結合の消費は分子内環化に由来したものと考えられる。このように、*o*-DVB のかなりの環化反応が認められる以上は通常のみかけの共重合組成式から求められた MRR はげんみつには正しくないことを意味しよう。

表2 コポリマーの PDB 含量

$2(M_1)$ (mol/l)	(M_2) (mol/l)	F $\frac{(M_2)}{2(M_1)}$	PDB (%)	環化度 $-\frac{d(m)}{d(M_1)}$	f_1 $-\frac{d(M_1)}{d(m)}$	f_2 $-\frac{d(M_2)}{d(m)}$
4.66	0.57	0.12	68.5	0.315	3.17	0.64
4.90	2.17	0.44	77.4	0.226	4.42	3.38
4.07	2.75	0.67	76.5	0.235	4.26	3.84
1.89	4.23	2.24	77.0	0.230	4.35	10.9
0.61	5.09	8.40	78.2	0.218	4.59	27.5

3.2 分子内環化を考慮したモノマー反応性比 (MRR)

Smets らは環化反応をとまなう共重合における組成式を導いている⁵⁾。ジビニルモノマーラジカル $M_1\cdot$ がモノマー付加のほかに分子内環化反応をも行なうとき、生長段階では前述の4個の反応にさらにつぎの3個の反応が考えられる。

ここで $m\cdot$ は分子内環化により生じた環状ラジカルを表わす。上記7個の反応においてラジカル定常濃度を仮定して、つぎの組成式を導いている。

$$\frac{d(M_1)}{d(M_2)} = \frac{2(M_1)}{(M_2)} \cdot \frac{2r_1(M_1) + (M_2) + K_C'}{r_2(M_2) + 2(M_1) + K_C' \left\{ \frac{r_2(M_2) + 2(M_1)}{2r_3(M_1) + (M_2)} \right\}} \quad (2)$$

$$-\frac{d(M_1)}{d(m)} = 1 + \frac{2(M_1)}{K_C} + \frac{(M_2)}{K_C'} \quad (3)$$

$$-\frac{d(M_2)}{d(m)} = (M_2) \left\{ 1 + r_2 \frac{(M_2)}{2(M_1)} \right\} \left\{ \frac{1}{K_C'} + \frac{1}{2r_3(M_1) + (M_2)} \right\} \quad (4)$$

ここで $r_3 = k_{31}/k_{32}$, $K_C = k_C/k_{11}(=r_C)$, $K_C' = k_C/k_{12}$

K_C は著者らが前報²⁾で環化定数 r_C としたものに等しいので、以後 r_C として示す。なお Smets らは M_1 濃度をビニルモノマー同様に扱っているが、ここでは *o*-DVB の2個のビニル基は互いに独立と考えて、 (M_1) にはすべて係数2を付した。Smets らは上記組成式をビニルトランスシンナメート (M_1) とスチレン (M_2) との共重合に適用するさいに、 $k_{12} \rightarrow 0$ であって、環化がモノマーの存在により影響を受けぬとして、(2)~(4)の式をさらに簡略化して用い、反応性比の推定を行なっている。

本報の *o*-DVB の共重合では、前述のように明らかに環化反応が認められるので、上記組成式を利用して真の反応性比を求めることができよう。この場合、各速度定数についていずれも無視できるような知見は得られないので、ここでは式の単純化は行わず、(3)、(4)式を変形してそのまま用いることにする。

いま $-d(M_1)/d(m) = f_1$ とおけば、 $K_C' = r_C \times r_1$ であるから (3) 式は次の (3') の形に書き直せる。

$$\frac{2(M_1)}{f_1 - 1} = r_C - \frac{1}{r_1} \cdot \frac{(M_2)}{f_1 - 1} \quad (3')$$

したがって、 $2(M_1)/(f_1 - 1)$ と $(M_2)/(f_1 - 1)$ の関係をプロットすることにより、 r_C , r_1 , K_C' が求められる。 f_1 は環化度の逆数であるから、PDB 含量を定量すれば、求められる。一方、 $-d(M_2)/d(m) = f_2$, $(M_2)/2(M_1) = F$ とおけば、(4) 式は (4') 式の形に書きあらためることができる。

$$r_2 = \frac{f_2}{F^2} \cdot \frac{K_C'(r_3 + F)}{K_C' + 2(M_1)(r_3 + F)} - \frac{1}{F} \quad (4')$$

(4') 式は1次式ではないが、Lewis-Mayo の微分式の計算と類似の交点法により、 r_2 , r_3 を決定することが可能であろう。ここで f_2 は環化度とポリマー組成比とから計算できる。

図4に (3') 式によるプロットを図示した。図のようになんかなり良好な直線性が示され、これよりつぎの値が得られた。

$$r_C = 2.6 \text{ mol/l}, \quad K_C' = 1.6 \text{ mol/l}, \quad r_1 = 0.62 \pm 0.05$$

この K_C' の値を用い、(4') 式によって r_2 , r_3 を求めたのが図5である。かなりの誤差範囲を持つが、図の交点から次の値が得られた。

$$r_2 = 0.78 \pm 0.15 \quad r_3 = 0.2 \pm 0.3$$

以上に得られた種々の速度定数比を表3にまとめて示した。

図4 (3') 式による r_1 , r_C , K_C' の決定

図5 (4')式による r_2 , r_3 の決定

表3 速度定数比のまとめ

速度定数比	算 定 方 法		
	(1) 式より	(3'), (4') 式より	単独重合より*
r_1	0.45 ± 0.15	0.62 ± 0.05	—
r_2	0.90 ± 0.10	0.78 ± 0.15	—
r_3	—	0.2 ± 0.3	—
r_c mol/l	—	2.6	2.9
K_c' mol/l	—	1.6	—

* ベンゼン中での o -DVB の単独ラジカル重合²⁾ における r_c のアレニウスプロットから 60°C の値を求めた。

3.3 速度定数比の考察

表3に見られるように、真の反応性比は、 r_2 はみかけ上のものより小さく、 r_1 は実際はかなり大きいことがわかる。スチレン-VP 系の場合と r_2 を比較すれば、VP ラジカルへの o -DVB モノマーの付加速度はスチレンの約 1.2 倍で、やや大きい。また

r_1 がスチレンのそれよりも小さいことは、 o -DVB ラジカルが大きな共鳴安定性を持つためと考えられ、オルト位の置換基の影響に帰せられよう。

r_3 は定義からわかるように、環状ラジカルのモノマーへの付加速度定数の比であるから、ここで o -DVB の環状ラジカルに対する反応性比が求められたことは興味深い。図5に見られるように、 r_3 は 0.2 ± 0.3 と誤差範囲はかなり広いが、いずれにしても r_1 より小さな値となっている^{※1}。 r_1 と r_3 の差はとりもなおさず o -DVB ラジカルとその環状ラジカルとの性状の違いに帰せられるわけであるが、この両者の反応性の相違についてはなお検討の余地がある。

表3中には本報の共重合で得られた r_c と並べて、ベンゼン中での o -DVB の単独重合結果²⁾ からの r_c をも示したが、この両者の値は実験誤差などを考慮すれば、極めて良い一致といえることができるだろう。したがって、われわれが考えている環化のモデルは共重合においても成立することが認められることになる。

r_1 , r_2 から o -DVB の Q , e 値を計算すると、 $Q=1.22$, $e=-1.04$ となった。Wiley らの MRR から計算してみると、 $Q=1.32$, $e=-1.07$ であった。みかけの MRR であるにもかかわらずこの一致は、当を得るように思われる。しかしながら、彼らの場合は塊状重合であるため^{※2}、ポリマーの PDB 含量も 90% 以上で、環化の影響がかなり少ないためと思われる。

※1 環状ラジカルの形状が似ているインデンとの Q , e 値の比較から、 r_3 は 0.5 に近いとみられる (麻生, 縄田, 第13回高分子討論会講演, 1964年11月, 東京)。

※2 モノマー濃度が高くなると PDB 含量が増すことは (3) 式から明らかであろう。

乳化系におけるポリエチレン-メタアクリル酸メチル放射線グラフト共重合

(昭和39年6月23日受理)

渡 辺 勲・伊 藤 勇*

市販のポリエチレンエマルジョン中にメタアクリル酸メチルモノマーを均一に乳化させた系に、 γ 線を照射してグラフト共重合を行ない、重合速度に及ぼす水性ラジカル、モノマー濃度、線量率などの影響を調べた。

i) 水の放射線分解によって生ずる $\cdot\text{OH}$ ラジカルを Fe^{2+} イオンの添加により減少させた場合、メタアクリル酸メチルの全重合速度およびグラフト重合速度は著しく低下した。

ii) 全重合速度、グラフト重合速度はモノマー濃度、線量率に依存し、通常の放射線重合に近い次数を示す。

iii) グラフト率が長時間の照射により低下し、その極大値を与える線量が線量率により移動し、長時間の照射で得られたグラフトポリマーはクロロホルム中の極限粘度が低い。

これらの結果から、重合開始反応における水性ラジカルの役割り、触媒乳化重合機構との差、グラフト生長反応と枝の放射線分解との競合などについて考察した。

1 緒 言

一般の固液系放射線グラフト共重合では、固体状ポリマー中へのモノマーの拡散がむずかしく、また溶液系で出発したグラフト

共重合においてもグラフトポリマー生成に伴う相分離などの現象により、ポリマーマトリックス全体にわたって均一なグラフトポリマーを得ることは容易でない。

ポリマーラテックス中にモノマーを分散させてグラフト共重合を行なえば、乳化剤の存在によりモノマー拡散の促進、グラフト共重合時の相分離の防止などの効果が期待され、かつ反応が

* Tsutomu WATANABE, Isamu ITO 住友ベークライト株式会社中央研究所: 横浜市戸塚区秋葉町。