オタクチック $-\text{CH}_2-$ のトリプレットの吸収を示すのに対し, $n\text{-BuLi}$ で重合させたポリアクリル酸メチルエステル, および $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ で重合させたポリアクリル酸 *sec*-ブチルエステルより導いたポリアクリル酸メチルエステルでは $\tau=8.45, 8.36, 8.27, 8.16, 8.02, 7.90, 7.78$ に $-\text{CH}_2-$ の吸収を示し, 明らかにラジ

カル重合から得られたポリマーと異なり, アイソタクチック構造のメチレンの吸収と考えられる。その詳細については現在検討中であり, 後日, 報告する予定である⁹⁾。

(昭和 39 年 6 月, 高分子学会年次大会講演)

9) 松崎, 瓜生, 為田, 竹内, 工化投稿中

金属過酸化物を固体ラジカル開始剤とするスチレンの重合†

(昭和 40 年 1 月 16 日 受理)

中田 忠志・木下 泰男・大津 隆行・井本 稔*

種々の金属過酸化物, 特に過酸化ニッケル (Ni-PO) を開始剤とするスチレンの重合について研究した。これらの金属過酸化物は水あるいは有機溶媒類には不溶の固体で, ラジカル開始剤として作用する。 Ni-PO によるスチレンの重合速度 (R_p) は $R_p = k[\text{Ni-PO}]^{1/2} [\text{スチレン}]^{3/2}$ で表わされた。また, Ni-PO のスチレン中における分解の活性化エネルギーとして 9.5 kcal/mol の値が得られた。これらの結果は Ni-PO によるラジカル重合が, モノマーと Ni-PO との相互作用によって開始され, 停止は通常の二分子停止による機構を考えることによって説明することができる。

生成したポリスチレンからメチルエチルケトンに不溶のポリマーを分離し, このものが赤外線あるいはX線分析よりアイソタクチックポリスチレンであることを確かめた。このアイソタクチックポリマーの生成量は重合温度が低くなるにしたがって増大することから固体 Ni-PO 開始剤へのモノマーの立体規則的な吸着 (π -コンプレックス形成) が重要因子であると考えられた。このことはスチレンと酢酸ビニルの共重合結果からも支持された。

1 緒 言

現在までに確実にラジカル機構で立体規則性重合に成功した例は極めて少なく, 塩化ビニル¹⁾, メタクリル酸メチル²⁾, ギ酸ビニル³⁾ あるいは三フッ化酢酸ビニル³⁾ などのビニルモノマーを低温ラジカル重合させた場合にシンジオタクチックポリマーが得られたという結果が報告されている。

1960 年に Burleigh ら⁴⁾ は塩化ビニルを α, α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤として種々のアルデヒド, 特に *n*-ブチルアルデヒド中で 60°C の温度において重合を行なった場合に結晶性の優れたポリ塩化ビニルが得られることを報告した。その立体規則性重合の機構は, 生長ラジカルとアルデヒドの C=O 基との間に π -コンプレックスを形成することによってモノマーのシンジオタクチックな付加が優先するためと説明された。これに関連してギ酸ビニル⁵⁾, アクリロニトリル⁶⁾ の重合においてもアルデヒド類が同様な効果を示し結晶性の優れたポリマーが得られることが報告された。Minsker ら⁷⁾ は塩化ビニルの重合に

おいて Rosen ら⁴⁾ の得た *p*-置換ベンズアルデヒドの結果から, その σ 定数と生成ポリマーの結晶性が比例することより, 生長ラジカル末端上の置換基とアルデヒド基の間に六員環状のコンプレックスの形成が重要であるとのべている。しかし, これらの重合系ではアルデヒド類の連鎖移動定数が大きいために生成ポリマーの重合度はきわめて小さく, 重合度を大きくするために低温で重合すると, かえって結晶性は低下するといわれている。このように重合度が小さければ結晶性のポリ塩化ビニルが得られることは角, 井本⁸⁾ がアルデヒド以外の π -電子をもつ化合物中で重合を行なった場合にも認めている。

また, Kargin ら⁹⁾ はメタクリル酸メチルの光重合を塩化亜鉛の存在下に行なってアイソタクチックポリマーが得られることを報告したが, その後 Bovey¹⁰⁾ ならびに Imoto ら¹¹⁾ の追試によってこの場合に立体規則性重合は起こらないことが指摘された。

上述したようにラジカル機構で立体規則性重合を起こさせる試みについては二, 三の報告があるが, いずれも確実に成功したとはいいきれない。

Ziegler-Natta 触媒による α -オレフィンの立体規則性重合では, 生長反応過程で反応モノマーが触媒の固体表面に吸着されて π -コンプレックスを形成することが立体規制を行なうための重要因子であるとされている。通常のラジカル重合ではこのような配位アニオン重合と異なって, 生長過程で開始剤と生長末端との相互作用を考慮することができないので立体規則性重合の起こる可能

† 本研究を「ビニル重合 (第 114 報)」とする。

* Tadashi NAKATA, Yasuo KINOSHITA, Takayuki OTSU, Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部: 大阪市住吉区杉本町。

- 1) J. W. L. Fordham, P. H. Burleigh, C. L. Sturn, *J. Polymer Sci.* 41, 73 (1959).
- 2) J. W. L. Fordham, G. H. McCain, *J. Polymer Sci.* 39, 355 (1959).
- 3) I. Rosen, G. H. McCain, A. L. Endrey, C. L. Sturn, *J. Polymer Sci. A* 1, 951 (1963).
- 4) P. H. Burleigh, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 749 (1960); I. Rosen, P. H. Burleigh, J. F. Gillespie, *J. Polymer Sci.* 54, 31 (1961).
- 5) 藤井, 井本, 浮田, 松本, 高分子化学 19, 575 (1962).
- 6) I. Rosen, P. H. Burleigh, *J. Polymer Sci.* 62, S160 (1962).

- 7) K. S. Minsker, G. A. Razuvaev, A. G. Kronman, Yu. A. Sangalov, *Vysokomol. Soed.* 5, 1615 (1963).
- 8) M. Sumi, M. Imoto, *Makromol. Chem.* 50, 161 (1961).
- 9) V. A. Kargin, V. A. Kabanov, V. P. Zubov, *Vysokomol. Soed.* 2, 767 (1960).
- 10) F. A. Bovey, *J. Polymer Sci.* 47, 480 (1960).
- 11) M. Imoto, T. Otsu, Y. Harada, *Makromol. Chem.* 65, 180 (1963).

性は極めて乏しいが、もし開始剤が固体で、しかもモノマーとコンプレックス形成を行なうようなラジカル開始剤ならば、ラジカル機構で立体規則性重合の起こる可能性はある筈である。

最近、中川ら¹²⁾によって固体の酸化剤として研究されている過酸化ニッケル (Ni-PO) は種々の有機化合物とコンプレックスを形成するために極めて選択的な酸化作用のあることが見出された。この Ni-PO は酸化剤としての作用以外にビニルモノマーに対して固体のラジカル開始剤として作用することが認められた¹³⁾ので、本報告では主に Ni-PO によるスチレン (St) のラジカル重合についての動力学的研究と立体規則性重合の可能性を確かめ、あわせてニッケル以外の金属過酸化物の重合作用をしらべた結果をのべる。

2 実 験

2.1 Ni-PO とその他の金属過酸化物ならびに試薬類

Ni-PO の調製は前報¹³⁾と同じように行なったが、特に乾燥は窒素気流下で行なった。その他の金属過酸化物はそれぞれ、金属の硫酸塩あるいは塩化物を Ni-PO の場合と同様に次亜塩素酸ナトリウムで酸化し、精製、ろ過、乾燥および粉碎を行ない 325 メッシュのフルイを通して得た微粉末を使用した。これらの金属過酸化物の活性酸素含量 (O₂g-原子/g) の定量も Ni-PO の場合と同様に行なった。酸化ニッケルは市販品をそのまま使用した。St およびその他の試薬類は常法通り精製して使用した。

2.2 Ni-PO の物理的および化学的性質の測定

Ni-PO の比表面積は N₂ 吸着による BET 法¹⁴⁾によって求めた。結晶性は粉末 X 線回折図、電子顕微鏡写真および電子線回折図から調べた。

Ni-PO の化学組成は Ni, Cl (アルカリ溶融法による), NaOH および O₂ と H₂O (示差熱分析による) 含量より推定した。この中で、Ni 含量はジメチルグリオキシム法による定量値を Treadwell-Hall 法¹⁵⁾で求めた SiO₂ 含量を用いて補正した。また、NaOH 含量は試料の熱水抽出液を規定濃度の酸で中和滴定し計算によって求めた。

2.3 Ni-PO の分解速度の測定

硬質ガラス管の中に 1g の Ni-PO と 50 ml の St を入れ、内部の空気を窒素置換して溶封した。このものを 0~80°C の温度範囲にわたって、±0.01°C に調節される恒温槽中でしんとうし、所定時間後に反応管を開封し、内容物を微量のヒドロキノンを含む 15 ml のエーテルと 2 ml の水の混合液の中へ加えた。よくかきまぜたのちに固体の Ni-PO をろ過分離し、エーテルで洗浄し、ヨウ素滴定法で回収 Ni-PO 中の活性酸素含量を定量した。分解速度は使用した Ni-PO の活性酸素の減少量から計算した。

2.4 重合方法

St の単独重合あるいは St と酢酸ビニルとの共重合実験は封管中で、恒温槽中においてしんとうしながら行なった。重合後は、

単独重合の場合は反応混合物を塩酸酸性メタノール中に加えて開始剤 (Ni-PO) を塩化ニッケルとして溶解し、生成ポリマーを大量のメタノールで沈殿析出させた。ついで、析出したポリマー中に含まれている微量の Ni-PO を除去するために、ベンゼンに溶解してこれを大量の塩酸酸性メタノール中に加える操作を数回くり返して精製した。酢酸ビニルとの共重合体は熱ベンゼンで抽出を行ない、Ni-PO と分離し、ベンゼン-メタノール系で再沈殿精製した。

St の重合の動力学的実験において、重合速度は未反応の St モノマー量を臭素化法で定量して求めた。

2.5 生成ポリマーの分析

St の単独重合および酢酸ビニルとの共重合体の化学組成はマイクロ元素分析値から求め、共重合体中のモノマー組成は C, H 分析値から計算した。なお、いずれの重合体中にも開始剤あるいはその切片に由来する無機不純物が含まれていないことを確かめた。

立体規則性ポリスチレン (PSt) は生成ポリマーからメチルエチルケトン (MEK) を用い、MEK に可溶のアタクチック部分を抽出分離し、得られた MEK-不溶部は沸騰トルエン-メタノール系で再沈殿、精製した。この PSt は一夜、*n*-ヘプタン中で加熱還流することによって結晶化処理を行なった。

MEK-不溶の PSt の立体規則性はポリマーフィルムの赤外吸収スペクトル (IRS) ならびにニッケルフィルターを使用した CuK_α 照射 X 線回折より調べた。また、ポリマーの融点 (T_m) は熱板上で試料が軟化する点を観測し、ガラス化温度 (T_g) はジラトメトリで、比重は密度勾配管による浮沈法でそれぞれ測定した。

ポリマーの極限粘度 ([η]) はトルエン希薄溶液の 25°C における粘度を測定して求めた。数平均分子量 ($\bar{M}_n$) はつぎの関係式を用いて [η] の実験値から計算した。

$$\text{アタクチック PSt}^{16)} ; [\eta] = 1.7 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.69}$$

$$\text{アイソタクチック PSt}^{17)} ; [\eta] = 1.1 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.725}$$

3 実 験 結 果

3.1 Ni-PO の物理的および化学的性質

表 1 に重合能を示す Ni-PO と重合能のない酸化ニッケル (Ni₂O₃) の化学的ならびに物理的性質をしらべた結果を示す。また、図 1 および 2 に X 線および電子線回折ならびに顕微鏡写真を示す。

表 1 Ni-PO および Ni₂O₃ の化学的ならびに物理的性質

試料番号	Ni-PO-1	Ni-PO-2	Ni-PO-3 ^{a)}	Ni ₂ O ₃
比表面積 (m ² /g)	40	50	188	204
結晶性	非晶質	非晶質	結晶質	結晶質
活性酸素含量 (g-原子/g-Ni-PO) × 10 ³	3.21	3.90	1.50	0
Ni (%)	55.8	55.9	70.6	70.8
H ₂ O (%)	23.9	23.9	4.6	0
Cl (%)	0.15	痕跡	0.20	0
NaOH (%)	0.14	痕跡	0.77	0
テロメル化に対する触媒活性 (テロマー収率, %) ^{b)}	91.3	90.7	23.8	0
推定実験式	Ni ₄ H ₆ O ₁₁	Ni ₄ H ₆ O ₁₁	Ni ₃ H ₅ O _{7.5}	Ni ₂ O ₃

a) この試料は Ni-PO-1 を 180°C で 2 hr 加熱して得た。

b) オクテン (1 mol) と CBrCl₃ (0.4 mol) を 70°C で 4 hr、テロメル化反応を行なった際の 1:1-付加物の収量

16) P. Outer, C. I. Carr, B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* 18, 830 (1950).

17) F. Danusso, G. Moraglio, *J. Polymer Sci.* 9, 171 (1952).

12) K. Nakagawa, R. Konaka, T. Nakata, *J. Org. Chem.* 27, 1597 (1962); K. Nakagawa, T. Tsuji, *Chem. Pharm. Bull. Japan* 11, 296 (1963).

13) 中田, 工化 65, 1044 (1962).

14) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).

15) F. P. Treadwell, W. F. Hall, "Analytical Chemistry" II, John Wiley & Sons, Inc., New York (1935) p. 193.

図1 Ni-PO と Ni_2O_3 の X線回折写真

図2 Ni-PO の電子顕微鏡写真と電子線回折図

これらの図より、試料番号1と2の Ni-PO は明らかに非晶質のものであって、試料 1g 中に 3×10^{-8} g 原子以上の活性酸素を保有する非化学量論的な物質である。これを 180°C で2時間加熱した Ni-PO-3 は活性酸素含量と触媒活性がともに低下することを認めた。X線回折を行なった結果は化学量論的な Ni_2O_3 と全く同じX線図を与え、格子定数が $4.17 \text{ \AA}$ の立方晶形のものであることが認められ、文献既知の NiO の単位格子¹⁸⁾ と完全に一致した。

図3に活性 Ni-PO の示差熱分析を行なった結果を示す。この図において 150 と 250°C に観測される吸熱ピークは化学分析によってそれぞれ水と酸素であることが明らかとなった。なお、水に相当するピークが著しく尖鋭であることは Ni-PO に含まれる水が単なる付着水でないことを示している。

また、Ni-PO は溶媒類には全く不溶性であるが、これを固体の状態では室温において約1ヶ月放置する場合でも活性酸素を失うことはなかった。表1からわかるように活性酸素含量はオクテン-1 の CBrCl_3 によるテロメル化の触媒活性を表わす尺度であるが、後述するように、ビニル重合の活性の尺度ともなる。

図3 活性 Ni-PO の示差熱分析チャート

試料は表1の試料番号 Ni-PO-2 を用いた

18) R. W. G. Wyckoff, "Structure of Crystals" John Wiley & Sons, Inc., New York (1931~1960).

3.2 Ni-PO の分解速度

St 中における Ni-PO の分解速度を 80 から 0°C にわたって調べた結果、1次反応に従うことを認めた。表2に1次分解速度定数 (k_d) を示した。表の結果より $\log k_d$ を $1/T$ に対してプロットすると図4に示すように直線関係が得られ、Arrhenius 式を適用してつぎの関係式が得られた。ここに得た Ni-PO の分解の

$$k_d(\text{sec}^{-1}) = 9.49 \exp \{-9.53 \text{ kcal}/RT\} \quad (1)$$

活性化エネルギーと頻度係数の値は過酸化ベンゾイル¹⁹⁾ (29.6 kcal/mol , 3.0×10^{13}) あるいはジ- t -ブチルペルオキシド²⁰⁾ (34.5 kcal/mol , 4.31×10^{14}) の値に較べて非常に小さいことが注目される。

表2 スチレン中における Ni-PO の分解速度定数

温度 (°C)	$k_d \times 10^6 (\text{sec}^{-1})$	$k_d f \times 10^6 (\text{sec}^{-1})^a$
80	9.12	—
60	5.22	0.033
40	2.10	—
30	1.21	0.011 _a
10	0.50 ₁	0.004 _a
0	0.31 ₁	—

a) この値は (2) 式から計算した。

図4 Ni-PO のスチレン中における分解の速度定数の Arrhenius プロット

3.3 Ni-PO によるスチレンの重合の動力学的解析

Ni-PO を開始剤として、 60 , 30 および 10°C で St の塊状あるいはベンゼン溶液重合の結果を表3にまとめた。

表3 Ni-PO を開始剤とするスチレンの重合結果

[M] (mol/l)	[Ni-PO] (g-原子/l)	[ベンゼン] (mol/l)	温度 (°C)	$R_p \times 10^5$ (mol/l, sec)	$\bar{P}_n$
8.72	0.930	0	60	4.50	1130
8.72	0.320	0	60	2.73	2110
8.72	0.161	0	60	2.00	2890
8.72	0.080	0	60	1.34	4170
8.72	0.023	0	60	0.793	6520
8.72	0.928	0	30	1.04	—
8.72	0.316	0	30	0.693	—
8.72	0.161	0	30	0.495	—
8.72	0.080	0	30	0.364	—
8.72	0.040	0	30	0.252	—
8.72	0.936	0	10	0.320	—
8.72	0.534	0	10	0.238	—
8.72	0.197	0	10	0.141	—
7.64	0.927	1.34	60	3.19	1120
6.53	0.929	2.78	60	3.09	1120
5.79	0.927	3.75	60	2.63	1100
4.56	0.935	5.33	60	2.07	1100
3.87	0.935	6.24	60	1.56	1090
3.10	0.935	7.23	60	1.14	1070
2.05	0.924	8.59	60	0.716	1070

19) C. E. H. Bawn, S. F. Mellish, *Trans. Faraday Soc.* 47, 1216 (1951).

20) J. A. Offenbach, A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 79, 278 (1957).

この結果から重合速度 (R_p) と Ni-PO 濃度の $1/2$ 乗が比例関係にあることが認められた (図5)。このことは Ni-PO による重合がラジカル中間体を経る機構で進行し、停止は一般的な St のラジカル重合と同様に生長ラジカルの再結合によって起こることを示している。また、図6に示したように R_p がモノマー (M) 濃度の $3/2$ 乗に比例するという結果から重合速度式として次式が得られた。

$$R_p = k[M]^{3/2}[\text{Ni-PO}]^{1/2} \quad (2)$$

ここで $[M]$ の $3/2$ 乗が R_p に比例するという実験結果は、Ni-PO による重合連鎖の開始がモノマーとのコンプレックス形成を経て起こったためと推定される。

いま、Ni-PO による重合が正規のラジカル重合動力学に従って進むと仮定すると、(2) 式の k は (3) 式で表わされる。

$$k = k_p(k_d f / k_t)^{1/2} \quad (3)$$

ここで、 k_d は開始剤の分解速度定数、 k_p および k_t は生長および停止反応速度定数、 f は開始剤効率である。St について Tobolsky ら²¹⁾によって求められた $k_p/k_t^{1/2}$ の値がこの場合にも適用できると仮定し、この値と表3の実験値から $k_d f$ を計算すること

図5 スチレンの塊状重合における R_p と $[\text{Ni-PO}]^{1/2}$ の関係

図6 スチレンの重合における $\log R_p$ と $[\text{M}]$ との関係
(ベンゼン溶液中、重合温度 60°C)

図7 スチレンの重合 (60°C) における $1/\bar{P}_n - AR_p$ と $[\text{Ni-PO}]/[\text{M}]$ の関係

○：塊状重合、●：ベンゼン溶液重合
 C_s ：ベンゼン (S) への連鎖移動定数

ができる。表2に示した $k_d f$ の計算値と実測した k_d の比は Ni-PO の開始剤効率を示すもので、60°C における f として 6.32×10^{-3} と得られた。しかし、この値は上述したような仮定が置かれているので、その正当性については今後の研究が必要である。

さらに、Ni-PO への連鎖移動がどの程度起こっているかを調べるために、(4) 式を適用して $1/\bar{P}_n - AR_p$ を $[\text{Ni-PO}]/[\text{M}]$ に対してプロットした (図7)。

$$1/\bar{P}_n - AR_p = C_m + C_1[\text{Ni-PO}]/[\text{M}] \quad (4)$$

ただし、 C_m はモノマーへの連鎖移動定数 (k_{trm}/k_p)、 C_1 は Ni-PO への連鎖移動定数 (k_{tri}/k_p)、 $A = 12.3$ 。

図7の直線の勾配から C_1 は 2.65×10^{-3} となった。ベンゼン中での重合の場合にもほぼ同じ結果であった。得られた Ni-PO の C_1 値は過酸化ベンゾイルについての値²²⁾ ($4.8 \sim 5.5 \times 10^{-3}$) に較べてむしろ小さい。

3.4 重合体中の末端基の分析

Ni-PO によるラジカル重合で、開始ラジカルがどのような種類のものであるかを知るために、低分子量の PSt の末端基を調べた。低分子量の PSt はモノマーに対して多量の Ni-PO を使用して 60°C で重合し、生成物を蒸留して 110°C/1 mmHg のフラクションを捕集した。この生成物の元素分析値と分子量はつぎのようにヒドロキシスチレンダイマーとしての計算値によく一致した。

計算値：C 79.34, H 7.44, MW 242

実験値：C 78.90, H 8.02, MW 234

また、この留分の赤外吸収スペクトルは $3320 \sim 3280 \text{ cm}^{-1}$ に強い $\nu_{\text{O-H}}$ の吸収が認められた。ついで、この試料をピリジン中で 3,5-ジニトロベンゾイルクロリドで処理して得られた結晶の赤外吸収スペクトルには $\nu_{\text{O-H}}$ の吸収は認められなかった。3 回再結晶を行なったこのベンゾエート (mp $106 \sim 110^\circ\text{C}$) の分析値も計算値とよく一致した。

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_{12}\text{N}_4$ 計算値：N 8.88, 実験値：N 8.69

したがって、低分子量の PSt についての結果が、直接高重合

21) A. V. Tobolsky, B. Baysal, *J. Polymer Sci.* 11, 471 (1953).

22) B. Baysal, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.* 8, 529 (1952).

反応の場合にも拡張して考えることができるならば、Ni-PO による重合開始には $\cdot\text{OH}$ が関与し、停止は再結合による2分子停止で起こると推定される。

3.5 アイソタクチック PSt の生成

Ni-PO を開始剤とする場合に立体規則性重合の起こる可能性が考えられるので、St の塊状あるいは *n*-ヘキサン中における重合を行ない、生成ポリマー中に MEK 不溶部が含まれているかを調べた。その結果は表4に示すように重合温度が低い場合に明らかに MEK-不溶の PSt の生成が認められた。ここに得られた

表4 生成ポリスチレンの MEK による分別結果

重 合		収 率 (%)	MEK-可溶部		MEK-不溶部	
温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	時 間 (hr)		(%)	$\bar{P}_n$	(%)	$\bar{P}_n$
<i>n</i> -ヘキサン中 ([Ni-PO]=0.34 g 原子/l, [M]=3.4 mol/l)						
80	8	25.8	~100	—	~0	—
60	10	17.2	~100	—	~0	—
30	20	7.4	98.7	210	1.3	—
10	100	12.5	82.4	830	14.1	1200
0	240	8.5	69.5	530	29.3	5300
-10	240	3.1	38.7	—	61.0	7400
塊状 ([Ni-PO]=0.4 g 原子/l, [M]=8.7 mol/l)						
60	31	20.0	97.9	—	2.1	—
35	90	15.4	98.1	—	1.9	—
0	175	3.3	89.5	—	10.5	—

表5 Ni-PO によって重合した PSt 中の MEK-不溶部の物性

試料ポリマーの重合温度 ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	比 重 (30°C)
10	218~221	82	—
0	229	85	1.08
-10	229	85	1.08
アイソタクチック PSt*	230	85	1.085

* Natta による文献値²³⁾

MEK-不溶の PSt について、 T_m , T_g , および比重を測定した(表5)。表5に比較して示したように、それぞれの実験値はアイソタクチック PSt についての Natta²³⁾ によって報告された値とよく一致することを認めた。

図8に MEK-可溶部および不溶部の PSt の粉末X線図を比較して示した。MEK-不溶の PSt は明らかに結晶性の高いものであることが認められ、写真より求めた面間隔は 5.63 (m), 4.85 (s), 4.17 (s) および 3.48 (w) Å であって、この実測値も、また Natta²³⁾ がアイソタクチック PSt として示したX線図から計算で求めた値と一致した。また、同じ試料について未配向フィルム IRS を調べて見ると、図9に示すように MEK-不溶の PSt には 1301, 1053 および 730 cm^{-1} に明瞭な結晶性バンドの存在が認められた。以上にのべた実験結果から MEK-不溶の PSt はアイソタクチック構造のものであることが明らかである。

3.6 酸化ニッケル (Ni_2O_3) の存在下における重合

Ni-PO のようなラジカル開始剤によって立体規則性重合が起

表6 Ni-PO あるいは Ni_2O_3 の存在下におけるスチレンの重合

[Ni-PO]= 4.0×10^{-3} g 原子/g, [AIBN]= 4.36×10^{-3} mol/l						
スチレン (ml)	Ni-PO (g)	Ni_2O_3 (g)	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	時 間 (hr)	収 率 (%)	MEK-不 溶部 (%)
10	1.0 ^{a)}	0	60	31	20.0	2.1
10	0	2.0	60	7	10.7	0
10	0	4.0	60	7	9.6	0
10	0	6.0	60	7	7.9	0
10	1.0 ^{a)}	0	0	175	3.3	10.5
10	0	2.0 ^{b)}	0	4	0.85	1.0
10	0	4.0 ^{b)}	0	4	0.81	2.5
10	0	6.0 ^{b)}	0	4	0.72	4.2

a) AIBN を使用せず。

b) UV 照射下で重合した。

図8 Ni-PO を開始剤として得た PSt の X線写真

a: 重合温度 10 $^{\circ}\text{C}$ で生成した PSt の MEK-不溶部分, b: 重合温度 80 $^{\circ}\text{C}$ で生成した PSt の MEK-可溶部分, ただし、アセトン-不溶部分, c: 重合温度 10 $^{\circ}\text{C}$ で生成した PSt の MEK-可溶部分

図9 ポリスチレンの赤外吸収スペクトル

試料番号 a, b, c は図8と同じ

るためには、生長過程で、例えば π -コンプレックスを形成することによって生長ラジカルに付加するモノマーの付加方向が規制されようとする必要がある。この点を明らかにするために、AIBN のような通常のラジカル開始剤による St の重合系に Ni_2O_3 (不活性 Ni-PO と同じものと考えられる) を存在させて重合を行ない立体規則性重合が起こるかどうかを調べた。この実験結果は、Ni-PO を開始剤とした系での結果と比較して表6に示した。

表に見られるように Ni_2O_3 の存在下、0 $^{\circ}\text{C}$ で通常のラジカル重合を行なった場合に赤外吸収スペクトルからアイソタクチック PSt であると認められる MEK-不溶の PSt が得られた。この場合アイソタクチックポリマーの生成量は Ni-PO を開始剤とした場合に較べて少ないが、固体の Ni_2O_3 の使用量を多くするにしたがって MEK-不溶の PSt の生成量も増大する結果を得た。

3.7 Ni-PO によるスチレンと酢酸ビニルの共重合

Ni-PO を開始剤とする重合系に 2 種類のモノマーを同時に存在させた場合に、開始剤の近傍におけるモノマー濃度は Ni-PO とコンプレックスを形成し易いモノマーの方がより大となることが予測される。そこで、このことを確かめる目的で Ni-PO を開始剤として 60 と 0 $^{\circ}\text{C}$ において St と酢酸ビニルの組合せで共

23) G. Natta, *Angew. Chem.* 68, 393 (1956).

重合実験を行なった。

図 10 に AIBN を開始剤とする系と比較して、St を M_1 とした共重合曲線と Fine-man-Ross 法²⁴⁾で求めたモノマー反応性比 (r_1, r_2) を示した。Ni-PO と AIBN を開始剤とする 60°C における共重合結果は、図 10 で明らかなように両者の組成曲線はほとんど差が認められなかった。しかし、0°C における共重合の場合は、この両者の系の組成曲

図 10 スチレン (M_1)-酢酸ビニル (M_2) 系の共重合結果

			r_1	r_2
—■—	Ni-PO	60°C	60	0.16
—●—	Ni-PO	0°C	10	0.05
—△—	AIBN	60°C	56	0.01
—○—	AIBN	0°C	48	0.05

線は異なる結果が得られた。このことは 0°C においては St よりも酢酸ビニルの方が開始剤 Ni-PO に吸着され易く、Ni-PO の固体表面近傍では酢酸ビニルモノマーの濃度が増大したことが原因であると考えられる。

3.8 Ni-PO 以外の金属過酸化物の重合作用

これまで Ni-PO の重合開始作用について検討したので、つぎに元素周期律表で Ni と類似性のある金属過酸化物を合成し、これらの重合開始作用を調べた。

表 7 には Ni-PO を含めて 8 種類の金属過酸化物を開始剤として St の重合を行なった結果を示した。表 7 からわかるように Ni-PO に較べて、他の金属過酸化物の重合活性は小さいが、明らかに重合開始能を示した。また、ここに用いた金属過酸化物はいずれも溶媒に不溶の固体であり、重合系にヒドロキノンを添加すると明らかに重合が禁止され、低温で得られたポリマーはアイ

表 7 金属過酸化物によるスチレンの塊状重合

金属過酸化物：2 g，スチレン：10 ml

金 属	金属過酸化物		温 度	時 間	収 率	MEK-
	色	活性酸素含量 (g 原子/g)	(℃)	(hr)	(%)	不 溶 部 (%)
Ni	黒	4.00×10^{-3}	60	31	20.0	2.1
			35	90	15.4	1.9
			10	100	12.5	14.4
			0	240	8.5	29.4
			-10	240	3.1	61.3
Co	黒	4.21×10^{-3}	60	31	5.9	3.5
			35	90	3.5	8.4
			0	920	5.2	6.8
Cu	黒	7.66×10^{-3}	60	31	3.1	5.8
			35	90	2.0	6.5
			0	175	0.6	11.0
Mn	黒	5.71×10^{-3}	60	31	3.1	7.5
			35	90	2.5	10.0
			0	920	6.3	7.7
Zn	白	1.30×10^{-5}	60	31	6.1	2.8
			35	90	4.8	8.0
			0	920	4.9	7.6
Mg	白	3.97×10^{-4}	60	31	4.9	1.1
			35	90	1.5	1.4
			0	920	0.5	7.4
Cd	白	9.00×10^{-6}	60	31	3.5	9.8
			35	90	1.1	4.7
			0	920	0.1	11.4
Al	白	1.18×10^{-5}	60	31	5.2	5.0
			35	90	1.7	8.6
			0	920	2.0	7.2
なし	—	—	60	31	2.0	0
			35	90	0.7	0
			0	175	0.1	0

ソタクチック PSt を含むことが認められた。したがって、これらの開始剤も Ni-PO と同様に固体ラジカル開始剤として、低温で、St の立体規則性重合を起こさせる作用のあることがわかった。

4 考 察

表 1 に示した結果からわかるように活性 Ni-PO は Ni と酸素および水で構成される非化学量論的な非晶質のもので、加熱することによって化学量論的なニッケル酸化物に変化する。重合および共重合実験の結果は、この Ni-PO がラジカル開始剤として作用することが明らかであるが、Ni-PO は AIBN のような可溶性のラジカル開始剤と異なり、その開始ラジカルは完全に固相に局在化していることが特徴である。

式 (2) で表わされるように、 R_p についてのモノマー濃度が $3/2$ 乗に比例するという実験結果は連鎖開始が Ni-PO とモノマー間にコンプレックス形成を経て起こると考えることによって説明できる。このことは式 (1) に示したように St 中における Ni-PO の分解の活性化エネルギーが過酸化ベンゾイルのそれに較べて非常に小さいという結果からも支持される。

上述したように Ni-PO は非化学量論的な物質であり、その見掛けの開始剤効率の低いことは、ヨウ化カリウムからヨウ素を遊離する作用のある官能基として多くの種類の存在を考慮することができる。また、Ni-PO による重合は $\cdot OH$ で起こることが重合末端基の分析結果から推定されたが、Ni-PO から $\cdot OH$ を発生させるようなある特定の官能基のみが重合を開始する作用をもつと考えられる。

Ni-PO による重合の生長過程で、かりに、反応モノマーが固体の開始剤 Ni-PO に立体規則的な配列状態で吸着され、これがラジカル的に順次付加していくならば、この系で立体規則性重合の起こる可能性が期待される。表 4 と 5 に示したように Ni-PO によって比較的低温度で重合させたポリマー中には MEK に不溶の PSt の存在が認められた。このポリマーは赤外吸収スペクトルならびに X 線分析あるいはその物性を調べた結果、アイソタクチック PSt であり、Ni-PO 開始剤が立体規則性重合を起こすことがわかった。

一般に、Ziegler-Natta 触媒による立体規則性重合においては、生長ポリマー末端と固体触媒表面の遷移金属とがイオン対を形成して相互的作用することが立体規則性重合の重要因子と考えられている。Ni-PO を開始剤とする重合はラジカル機構で進むので、上述の場合のようなイオン対の存在を考慮することはできない。表 4 に示したように重合温度が低くなるにつれて MEK-不溶ポリマーの生成量が増加するという結果は、固体の開始剤 Ni-PO に対してモノマーが、まず、立体規則的に吸着する (π -コンプレックス形成) ことが立体規制のための重要因子であると考えられる。すなわち、比較的に高温では、Ni-PO に立体規則的に吸着されたモノマーが容易に脱着を起こして遊離モノマーに転換し、アイソタクチックな生長よりも、むしろ、アタクチックな生長反応が起こるので、MEK-不溶ポリマーの生成量が減少すると考えられる。しかし、Ni-PO へのモノマーの立体規則的な吸着機構については現段階では明らかにすることはできない。

Ni_2O_3 の存在下で AIBN による 0°C の系で St のラジカル重合を行なった場合は、表 6 に示したように、MEK-不溶ポリマーの生成がわずかながら認められたことより Ni_2O_3 もアイソタ

24) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polymer Sci.* 5, 269(1950).

クチックポリマーの生成に対して立体規則的な吸着ベッドとして作用することが認められた。

上述したように固体 Ni-PO 開始剤に対して反応するモノマーが吸着されるという今一つの有力な証明は St-酢酸ビニル系の共重合の結果に示される。すなわち、Ni-PO によって St の立体規則性重合を起こす 0°C で共重合をさせた共重合体中の酢酸ビニル含量は、同条件下の AIBN によるものよりも高い酢酸ビニル含量を示すことである (図 10)。この結果は St よりも酢酸ビニルの方が Ni-PO とコンプレックスを形成し易いと考え、Ni-

PO の固体表面の近傍における酢酸ビニルモノマーの濃度が、したための現象であろうと考えることによって説明することができ。

本研究を行なうに当り数々の御援助を与えられ、また、発表を許可された塩野義製薬株式会社研究所長武田健一博士ならびに同研究所中川国夫博士に深く感謝致します。

さらに、本研究における X 線回折を行なうに当って、その撮影および考察に関して有益なる御助力を賜りました大阪市立大学理学部島田研究室に深謝致します。

過酸化ニッケルによるブタジエンおよびイソプレンのラジカル重合†

(昭和 40 年 1 月 16 日 受理)

中田 忠志・木下 泰男・大津 隆行・井 本 稔*

過酸化ニッケル (Ni-PO) を開始剤としてブタジエンおよびイソプレンのラジカル重合を行ない、生成ポリマーのマイクロ構造を赤外吸収スペクトルおよび X 線より解析した。アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のごとき可溶性開始剤ではブタジエンから液状ポリマーが得られるが、Ni-PO ではたとえ強力な移動剤の存在下でも固体の架橋ポリマーが生成した。ベンゼン中、Ni-PO で得られたポリブタジエンは AIBN で得られたものとほとんど同じマイクロ構造を有するが、わずかに 1,2- および 1,4-構造の増加がみとめられた。移動剤の存在下で得られたポリブタジエンは クメン、クロロホルム、ブromトトリクロルメタンの順にトランス-1,4-構造は大きく減少し、逆にシス-1,4-構造は増大した。

Ni-PO によるイソプレンの重合においても不溶性のポリマーが得られたが、やはり移動剤の存在によって生成ポリマーのマイクロ構造が大きく変化した。

1 緒 言

ブタジエンおよびイソプレンの立体規則性重合は主として配位アニオン触媒によって導かれる。たとえば、リチウムあるいはチーグラー触媒 ($\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) によってはイソプレンではシス-1,4-重合が、ブタジエンではトランス-1,4-重合が起こるが^{1,2)}、 $\text{TiI}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ などの触媒ではブタジエンはシス-1,4-重合を行なうことが報告されている³⁾。また、最近還元用ニッケルをシリカ-アルミナなどの担体に吸着させたもの、あるいは三フッ化ホウ素または四塩化チタンを混合したものはシス-1,4-重合のすぐれた触媒となることが報告された³⁾。

一方、ジエン類のラジカル重合において生成ポリマーのマイクロ構造を規制することは一般に困難であるが、最近ジエンモノマーをはじめから一定の構造に並べておくか、あるいはジエン類の二重結合とコンプレックスを形成しうような無機塩を加えてラジカル重合を行なうことによってマイクロ構造を規制しうることが見出された。前者の例としては、尿素あるいはチオ尿素との包接化合物をつくり、ついで放射線重合によってトランス-1,4-構造のポリブタジエンが得られている⁴⁾。後者の例としては、 PdCl_2 ある

いは AgNO_3 を添加することによって 1,2-構造に富むポリブタジエンが生成する山下ら⁵⁾の研究、ならびに、ロジウム塩を用いたラジカル重合で 98% 以上のトランス-1,4-ポリブタジエンが得られるという Rinehart ら⁶⁾の研究がある。

前報⁷⁾で、著者らは金属過酸化物とくに過酸化ニッケル (Ni-PO) がスチレンのラジカル重合を開始し、しかも比較的低温で重合した場合にアイソタクチックポリマーが得られることを見出した。この場合、重合を低温で行なうほどアイソタクチックポリマーの収率が増大することから、まず固体 Ni-PO 表面へのモノマーの立体規則的な配列 (吸着) が立体規則性ポリマーを与えるための重要な因子であると考えられた。スチレンの重合で、このように Ni-PO とモノマーの相互作用が重要であるならば、ジエン類の重合においても、このような吸着が起こり生成するポリマーのマイクロ構造が変化することが期待されるので、本研究においては、Ni-PO によるブタジエンおよびイソプレンのラジカル重合を試み、生成ポリマーのマイクロ構造を解析した。

2 実 験

2.1 Ni-PO ならびに試薬類

Ni-PO の調製および活性酸素含量の測定は前報⁷⁾同様に行なった。ブタジエンおよびイソプレンは市販品を使用直前に蒸留によ

† 本研究を「ビニル重合 (第 115 報)」とする。

* Tadashi NAKATA, Yasuo KINOSHITA, Takayuki OTSU, Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部：大阪市住吉区杉本町。

- 1) A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, *J. Polymer Sci.* 40, 73 (1959).
- 2) W. M. Saltman, W. E. Gibbs, J. Lal, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 5615 (1958); 山崎, “高分子の合成 (化学増刊 7)” 化学同人 (1964) p.122
- 3) 植田, 大西, 吉本, 細野, 前田, 松本, 工化 66, 1103 (1963).

4) J. F. Brown, D. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5671, 5678 (1960).

5) 山下, 古川, 三枝, 川崎, 工化 65, 239 (1962).

6) R. E. Rinehart, H. P. Smith, H. S. Witt, H. Romey, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4864 (1961).

7) 中田, 木下, 大津, 井本, 工化 68, 858 (1965).