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、ジェ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、最近ジェンモノマーをはじめから一定の構造に並べておくか、あるいはジェ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、ジェ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).

って精製し使用した。その他の試薬類は常法に従って精製したものを使用した。

2.2 重合方法

重合はすべて封管法により、60°C の恒温槽中で、しんとうしながら行なった。ブタジエンの封管への仕込みはバ真空装置を用いて行なった。所定時間重合後、重合混合物を約5%の塩酸を含む大量のメタノール中にはげしくかきまぜながら加えて Ni-PO を分解させ、同時に生成ポリマーを析出させた。この処理を通じて、生成ポリマーに塩酸が付加しないように低温で行なった。析出したポリマーは、ついて塩酸-メタノール、水およびメタノールの順によく洗浄し、常温で真空乾燥した。得られたポリマーは何れも無機不純物を含まないことを分析より確かめた。

2.3 生成ポリマーのマイクロ構造の解析

生成ポリマーのマイクロ構造は赤外吸収スペクトルより決定した。すなわち、生成ポリマーが二硫化炭素に可溶の場合には二硫化炭素溶液で、不溶の場合には微粉末としての臭化カリウム錠剤として、日本分光 DS 201-B 型赤外分光器を使用し、スペクトルを測定した。

ポリブタジエンについては、二硫化炭素溶液で求められた Morero ら⁸⁾ の各 key band に対する吸光係数 (表1) を用い、ポリイソプレンについては Richardson ら⁹⁾ の値 (表2) を用いて、生成ポリマーのマイクロ構造を計算して求めた。

表1 ポリブタジエンの key band と吸光係数

研究者 (cm ⁻¹)	Morero			Hampton			Silas		
	724	909	965	724	909	965	724	909	965
トランス-1,4-	0	0	2.33	0.007	0.055	2.542	0.0157	0.0444	2.46
シス-1,4-	0.573	0.0107	0.0609	0.551	0.037	0.058	0.187	0.0351	0.0814
1,2-	0.0231	2.67	0.0828	0.050	3.193	0.098	0.0869	3.40	0.124

表2 ポリイソプレンの key band と吸光係数 (Richardson)

波数 (cm ⁻¹)	815.5	843.0	857.5	887.5	909.0
トランス-1,4-	6.78	11.3	8.06	3.26	2.40
シス-1,4-	6.78	19.2	8.06	4.56	2.72
1,2-	0.31	0.62	1.02	5.73	149
3,4-	0.69	1.80	3.87	159	7.48

この場合、Ni-PO によって二硫化炭素に不溶のポリマーが生成するので、二硫化炭素溶液中で測定された各バンドの吸光係数が臭化カリウム錠剤法の場合にも適用しうるかどうかをチェックする必要がある。そこで、マイクロ構造がわかっている市販のトランス-1,4-ポリブタジエンの赤外吸収スペクトルを二硫化炭素溶液および臭化カリウム錠剤で測定して得られた各 key band の吸光度から、Morero の吸光係数を用いて試料中の各構造の含量を計

表3 トランス-1,4-ポリブタジエンのマイクロ構造解析結果の比較

マイクロ構造	二硫化炭素溶液法			臭化カリウム錠剤法		
	Morero	Hampton	Silas	Morero	Hampton	Silas
トランス-1,4	95.51	97.75	99.66	95.58	96.83	99.44
シス-1,4	2.70	1.45	0.27	2.82	2.56	0.51
1,2	1.79	0.80	0.07	1.60	0.61	0.05

8) D. Morero, A. Santambrogio, L. Porri, F. Ciampelli, *Chem. & Ind.* 41, 758 (1959).

9) W.S. Richardson, A. Sacher, *J. Polymer Sci.* 10, 353 (1953).

図1 トランス-1,4ならびにシス-1,4-ポリブタジエンの赤外線スペクトル

—: 二硫化炭素溶液, ---: 臭化カリウム錠剤

算し、これを比較した。なお、表1に示した Hampton¹⁰⁾ および Silas ら¹¹⁾ によって求められた吸光係数を用いて同様な計算を行なった。これらの結果を表3に示す。

図1に市販のトランス-およびシス-1,4-ポリブタジエンの赤外吸収スペクトルをしめす。表3の結果より二硫化炭素溶液法および臭化カリウム錠剤法で求められたマイクロ構造を比較すると Morero の吸光係数を用いた場合に最もよい一致をしめしているこ

とがわかる。従って、以下本研究では Morero ら⁸⁾ の吸光係数を用いて、赤外吸収スペクトルより各 key band に対する吸光度を測定することによってマイクロ構造含量を計算した。同様にポリイソ

プレンについても各 key band に対する Richardson ら⁹⁾ の吸光係数 (表2) が臭化カリウム錠剤法にも適用しうることを確かめた。

2.4 生成ポリマーのX線回折

生成ポリマーのX線回折は東芝普及型X線装置を用いて行なった。ポリマー試料は粉末として 120°C で加熱処理を行なった。

3 実験結果

3.1 ブタジエンの重合

表4に Ni-PO を開始剤として 60°C でブタジエンの重合を行なった結果を示す。同表には比較のために NiO, Ni₂O₃ およびアゾビスイソプロピロニトリル (AIBN) について行なった結果も示し

表4 Ni-PO* によるブタジエンのラジカル重合 (60°C)

実験番号	開始剤 (g)	ブタジエン (g)	ベンゼン (ml)	重合時間 (hr)	収率 (%)	ベンゼン可溶部 (%)
1	Ni-PO 2.0	5.02	4.0	25	16.4	0
2	Ni-PO 2.0	4.39	4.0	9	3.8	0
3	Ni-PO 2.0	5.02	5.0	8	4.5	1.8
4	Ni-PO 2.0	2.51	10.0	1	2.1	6.1
5	Ni-PO 15.0	10.04	20.0	1	1.3	15.7
6	Ni ₂ O ₃ 2.0	5.02	4.0	25	0	0
7	NiO 2.0	5.02	4.0	25	0	0
8	AIBN 0.118	6.27	10.0	65	28.1	100
9	AIBN 0.034	6.27	10.0	65	13.4	100

* 活性酸素量は 0.004 O[•]g-atom/g

10) R. R. Hampton, *Anal. Chem.* 21, 923 (1949).

11) R. S. Silas, J. Yates, V. Thornton, *Anal. Chem.* B1, 529 (1959).

た。

表 4 より明らかなように NiO あるいは Ni_2O_3 は重合を起こさないが、Ni-PO では比較的容易に重合し、ベンゼンにほとんど不溶の固体ポリマーを与えた。しかし、AIBN によって得られたポリマーは液状でベンゼン可溶物であった。Ni-PO によって得られたポリマーはいずれも淡黄色のスポンジ状固体で、融点を示さず 225°C で着色し、分解した。また、このものはベンゼン、トルエン、シクロヘキサノン、四塩化炭素、二硫化炭素、ジメチルホルムアミドおよびジメチルスルホキシドに熱時においても溶解しなかった。このように生成ポリマーが不融、不溶性であるのは重合中あるいは重合後の Ni-PO の塩酸分解処理を通じて架橋をおこしたためと考えられた。

そこで、市販のトランスポリブタジエンのベンゼン溶液に Ni-PO を加えて封管中で 60°C に 3 時間加熱し、実験でのべたのと同じ条件で、塩酸を用いて Ni-PO を分解し、ポリマーを回収した。得られたポリマーはやはりベンゼン可溶であった。従って、Ni-PO を開始剤として得られたポリブタジエンは重合過程で架橋したものと同定された。なお、生成ポリブタジエンの元素分析値はいずれも計算値とよく一致し、Ni-PO あるいはその分解生成物による架橋化はもとめられなかった。分析値の一例を示すとつぎのとおりである。

計算値: $(\text{C}_4\text{H}_6)_n$ C 88.90, H 11.10

実験値: 表 4, 実験番号 1 の試料 C 88.71, H 10.86

つぎに、Ni-PO により可溶性のポリマーを得るために、種々の移動剤の存在下でブタジエンの重合を行なった。その結果を表 5 にしめす。表 5 の結果より強力な移動剤の存在下においても生

表 5 移動剤の存在下で Ni-PO を開始剤とするブタジエンの重合

(Ni-PO*: 2.0g, 重合温度 60°C)

実験番号	ブタジエン (g)	移動剤 (ml)	重合時間 (hr)	収率 (%)	ベンゼン可溶部 (%)
10	2.51	ベンゼン 5.0	2	1.5	7.9
11	4.39	クメン 1.0	9	3.4	0
12	2.51	クメン 1.0	2	1.4	5.7
13	2.51	クメン 1.0	1	0.6	25
14	5.02	CBrCl_3 1.0	9	1.5	0
15	5.02	CHCl_3 1.0	9	4.0	0
16	2.51	CS_2 10	2	1.4	5.6

* 活性酸素量は 0.004 O* g-atom/g

図 2 Ni-PO 開始剤によって生成したポリブタジエンの赤外線スペクトル

数字は実験番号を表わす

成ポリマーはベンゼンに大部分不溶であり、さらに他の溶剤にも溶解しなかった。従って、Ni-PO によりブタジエンの重合過程で架橋ポリマーを与えることは明らかである。

つぎに、このように Ni-PO によって得られた架橋ポリマーの赤外吸収スペクトルを図 2 に示す。この図からマイクロ構造を解析した結果を表 6 に示す。ただし、重合過程でおこす架橋には当然二重結合が関与すると考えられるので、ここに示した値はもちろん見掛けの値である点に注意すべきである。

表 6 Ni-PO によって得られたポリブタジエンのマイクロ構造

実験番号*	添加物	$D_t/D_{1,2}^{**}$	$D_c/D_{1,2}^{**}$	マイクロ構造(%)		
				1,2-	トランス-1,4-	シス-1,4-
1	ベンゼン	2.5	0.009	26.2	72.7	1.1
2	ベンゼン	2.2	0.01	28.8	70.6	0.6
3	ベンゼン	2.4	0	26.8	72.5	0.7
4	ベンゼン	2.4	0	27.2	72.4	0.4
5	ベンゼン	2.1	0	28.6	71.8	0
5-S***	ベンゼン	2.3	1.12	22.2	65.2	12.6
10	ベンゼン	2.6	0	25.7	73.9	0.4
11	クメン	1.7	0.04	31.6	62.8	5.6
12	クメン	1.9	0.02	32.0	64.9	3.1
13	クメン	1.8	0.04	30.9	63.3	5.8
14	CBrCl_3	2.5	2.95	5.6	13.7	80.7
15	CHCl_3	2.0	0.59	16.9	37.3	45.8
16	CS_2	2.4	0	26.9	70.5	2.6
8****	ベンゼン	2.3	0.06	26.1	69.1	4.8
9****	ベンゼン	2.3	0.05	26.3	67.5	6.2

* 実験番号は表 4, 5 と共通

** $D_t/D_{1,2} = D_{005}/D_{009}$, $D_c/D_{1,2} = D_{724}/D_{009}$

*** 実験番号 5 のベンゼン可溶部

**** AIBN を開始剤とした場合

表 6 の結果よりベンゼン溶液中で Ni-PO を開始剤として得られたポリマーは重合条件に無関係にシス-1,4-構造はほとんど存在せず、約 70% がトランス-1,4-構造で、のこりの約 30% が 1,2-構造をとっていることがわかる。この値は AIBN を開始剤としてベンゼン中で得られた可溶性ポリマーとほとんど同じ値であるが、1,2-およびトランス-1,4-構造がわずかに増大していることがわかる。しかし、Ni-PO で得られたベンゼン不溶部と可溶性ポリマー (実験番号 5 と 5-S) のマイクロ構造を比較すると $D_t/D_{1,2}$ には差は認められないが $D_c/D_{1,2}$ は大きく異なり、ベンゼン可溶部にはシス-1,4-構造が約 13% も含まれていることがわかる。

さらに、興味のあるのは移動剤の存在下で得られるポリマー (実験番号 12, 14 および 15) についての結果である。この場合には著しくマイクロ構造が変化した。すなわち、クメンの存在下で得られたポリマーをベンゼン中で得られたポリマーと比較すると、1,2-構造とシス-1,4-構造がわずかに増大し、トランス-1,4-構造がわずかに減少する程度であるが、クロロホルムを添加した場合にはシス-1,4-構造が約 46% と増大するのに対し、トランス-1,4-構造は約 37% と大きく変化している。また、ブromotrichlorometane を添加した場合には、シス-1,4-構造が 81% と著しく増大した。

赤外吸収スペクトルから表 6 の実験番号 1 および 14 のポリブタジエンはそれぞれ 73% のトランス-1,4-構造および 81% のシス-1,4-構造よりなることが認められたが、この結果を確かめる意味でこれらの粉末 X 線回折を行なった。その X 線写真を図 3 に示す。

図3 Ni-PO 開始剤によって生成したポリブタジエンの X 線写真

数字は実験番号を表わす

図3より実験番号1の試料については Tinyakova ら¹²⁾によって報告されたトランス-1,4-ポリブタジエンの X 線写真と一致し、また、図から求めた面間隔は、Brown ら⁴⁾が尿素包接化合物の放射線重合で得たトランスポリブタジエンについて測定した値と一致することを認めた。実験番号 14 の試料について求めた面間隔は Natta ら¹³⁾によって求められたシス-1,4-ポリブタジエンの値とよく一致した。

3.2 イソプレンの重合

Ni-PO を開始剤とし塊状およびベンゼン、クメンあるいはクロロホルムの存在下で重合行なった結果を表7に示す。なお、同表には比較のために AIBN を開始剤とした結果も示す。

表7の結果より、AIBN 開始剤では液状のポリマーを生成するが、Ni-PO では固体のポリマーが生成し、また、ブタジエンの場合と異なって相当量の液状ポリマー（トルエン可溶部）を含有していることがわかる。表7に示したいずれのポリマーも C, H 元素分析値はポリイソプレンの計算値と一致することが認められた。

図4に生成ポリイソプレンの赤外吸収スペクトルを示す。なお、トルエン不溶部は臭化カリウム錠剤で、可溶部については二硫化炭素溶液で測定した。図4から Richardson の吸光係数（表2）を用いてマイクロ構造の決定を行なった結果を表8に示す。

表8よりわかるように、トルエン可溶部と不溶部のマイクロ構造に大差は認められない。また、AIBN で得られたポリイソブレン

図4 Ni-PO 開始剤によって生成したポリイソプレンの赤外吸収スペクトル

数字は実験番号を表わす

—：トルエン可溶部，---：トルエン不溶部

図5 Ni-PO 開始剤によって生成したポリイソブレン（トルエン不溶）の X 線写真

数字は実験番号を表わす

はラジカル乳化重合によって得られるもの¹⁴⁾とほとんど同じマイクロ構造よりなることが認められた。しかしながら、Ni-PO によって塊状あるいはベンゼン中で得られたポリイソブレンは、1,2-あるいは、3,4-構造に差異はみとめられないが、トランス-1,4-構造は 75% 以上に増大することが認められた。この傾向はブタジ

エンの場合とはほぼ同じである。重合系にクメンあるいはクロロホルムのような移動剤を加えた場合には生成ポリイソブレンのマイクロ構造は著るしく変化し、70% 以上のシス-1,4-構造からなるものが得られた。ここに得られたマイクロ構造の正当さをチェックする意味で実験番号1と3のポリマーの X 線回折を行なった。その X 線写真を図5に示す。図5より実験

表7 Ni-PO によるイソプレンの重合

実験番号	開始剤 (g)	イソブレン (g)	溶媒 (ml)	重合時間 (hr)	収率 (%)	トルエン不溶部 (%)	トルエン可溶部* (%)
1	Ni-PO 2.0	6.81	—	43	29.4	98.1	1.9
2	Ni-PO 2.0	6.81	—	67	14.2	—	—
3	Ni-PO 2.0	6.12	CHCl ₃ 1.0	67	27.4	19.4	80.6
4	Ni-PO 2.0	6.12	クメン 1.0	67	14.3	40.9	59.1
5	Ni-PO 2.0	3.40	ベンゼン 5.0	67	10.1	45.2	54.8
6	AIBN 0.05	6.81	—	67	19.3	0	100

* 液状ポリマーである。

表8 Ni-PO を開始剤として得られたポリイソブレンのマイクロ構造

実験番号*	溶媒	トルエン可溶部のマイクロ構造(%)				トルエン不溶部のマイクロ構造(%)			
		1,2-	3,4-	シス-1,4-	トランス-1,4-	1,2-	3,4-	シス-1,4-	トランス-1,4-
1	—	4.4	5.4	4.5	85.5	4.1	5.5	13.0	77.2
2	—	5.8	6.1	11.8	76.3	—	—	—	—
3	CHCl ₃	5.4	9.7	76.3	8.5	5.6	5.3	79.0	10.0
4	クメン	6.9	7.1	76.2	9.7	6.2	6.3	70.5	16.9
5	ベンゼン	10.6	8.1	8.9	72.4	6.2	6.2	11.1	76.5
6**	—	5.2	5.6	35.6	53.5	—	—	—	—

* 実験番号は表7と共通

** 開始剤は AIBN を使用。ラジカル乳化重合で得られたポリイソブレンのマイクロ構造はそれぞれ 6, 7, 22, 65% よりなることが報告¹⁴⁾されている。

- 12) E. N. Tinyakova, B. A. Dolgoplosk, T. G. Zhuravleva, R. N. Kovalevskaya, T. N. Kuren'gina, *J. Polymer Sci.* 52, 159 (1961).
- 13) G. Natta, P. Corradini, *Angew. Chem.*, 68, 615 (1956); G. Natta, *Rubber & Plastics Age* 38, 495 (1957).
- 14) 鶴田, “高分子合成反応” 日刊工業 (1962) p. 141.

番号 1 と 3 のポリイソプレンは、X 線的にトランス-1,4-¹⁵⁾あるいはシス-1,4-構造のポリイソプレン¹⁶⁾として確かめられているものにそれぞれ対応することが認められた。

4 考 察

表 3 の結果より明らかなように、赤外吸収スペクトルから、ポリブタジエンあるいはポリイソプレンのマイクロ構造を Morero⁸⁾あるいは Richardson⁹⁾ の吸光係数を用いて決定する際に、二硫化炭素溶液法で求めた結果が臭化カリウム錠剤法で求めた結果とよく一致することを認めた。このことから、二硫化炭素に難溶、ないしは不溶のこれらジエン系ポリマーのマイクロ構造の決定に臭化カリウム錠剤による赤外吸収スペクトル法が適用できることがわかった。

さて、Ni-PO による立体規則性重合は、まず、モノマーが Ni-PO の固体表面に規則的に配列し、そこでラジカル重合が進行するために起こると既報⁷⁾で述べた。このような Ni-PO 開始剤によるジエン類の重合挙動を AIBN のような可溶性ラジカル開始剤を用いた場合と比較した。その結果、AIBN によって得られたポリマーは液状物であるのに対して、Ni-PO で得られたものは固体ポリマーであった。とくに、ブタジエンの場合には移動剤の存在下においても不溶、不融のポリマーであったが、イソプレンの場合には約 50% がトルエン不溶の固体ポリマーであり、塊状あるいはベンゼン中で得られたものは 135~136°C で軟化した。このような相違は Ni-PO の固体ラジカル開始剤としての本質に関係すると考えられ、ジエンモノマーと Ni-PO の固体表面との

相互作用にもとづく因子が重要であると推定される。このような効果は生成ポリマーのマイクロ構造に影響をおよぼすことが期待される。

塊状あるいはベンゼン中においてはマイクロ構造はポリブタジエンで、1,2-構造ならびにトランス-1,4-構造が多少増大し、ポリイソプレンでは 1,2-, 3,4-構造には大差は認められないが、トランス-1,4-構造が多少増大した(表 6, 8 参照)。ところが、クロロホルムあるいはブromトリクロロメタンのごとき移動剤を加えた場合には生成ポリマーのマイクロ構造がいちじるしく変化することが認められた。すなわち、クロロホルムあるいはブromトリクロロメタンの存在下で得られたポリブタジエンはそれぞれシス-1,4-構造が 46 あるいは 81% に、また、クロロホルム中で得られたポリイソプレンではシス-1,4-構造が 75% と著るしく増大した。

配位アニオン重合においては、ある種の complex agent を加えることによって、生成ポリマーのマイクロ構造あるいは立体構造が大幅に変化することは一般によく知られているところである。本研究で認められた物質の添加効果も、最初に形成されるジエンモノマーと Ni-PO との配位吸着状態がこれらの物質(移動剤)を加えることによって変化し、生成ポリマーのマイクロ構造が変化したと考えることができよう。

本研究を行なうに際し御援助を賜わった、塩野義製薬株式会社に厚く御礼を申し上げます。また本研究で得られたポリマーの X 線回析は大阪市立大学理学部島田研究室の御厚意によって行なったもので、その撮影および考察に関して御助力、御助言を賜りました島田 章教授をはじめ樋口泰一氏、福代 誠氏に深謝致します。

(昭和 39 年 4 月、日化第 17 年会講演)

15) W. O. Baker, "Advancing Fronts in Chemistry Vol. I, High Polymer" (1943) p. 143.

16) S. D. Gehman, *Chem. Revs.* 26, 203 (1940).