トリアルキルスズビニルの共重合

(昭和40年9月11日受理)

箕浦有二^{*1}・鈴木康之^{*1}・坂中靖弘^{*1}・土井弘之^{*2}

トリメチルスズビニル (TMSnV) およびトリブチルスズビニル (TBSnV) のイオン, ラジカル, および放射線による単重合では高分子量ポリマーは得られなかった。スチレン (ST) あるいはメタクリル酸メチル (MMA) とはラジカル共重合し, スズ化合物と ST あるいは MMA との共重合反応性比および TMSnV, TBSnV の Q, e 値は次のように求まった。ST-TMSnV: $r_1 = 49.0, r_2 = 0.001$; TMSnV: $Q = 0.005, e = 0.937$, MMA-TMSnV: $r_1 = 25.1, r_2 = 0.03$; TMSnV: $Q = 0.036, e = 0.933$ 。ST-TBSnV: $r_1 = 16.0, r_2 = 0.005$; TBSnV: $Q = 0.017, e = 0.822$, MMA-TBSnV: $r_1 = 27.9, r_2 = 0.03$; TBSnV: $Q = 0.031, e = 0.822$ 。上で得られた Q および e 値から TMSnV および TBSnV の重合性を考察した。

1 緒 言

最近金属を含むポリマーについて多くの興味もたれ盛んに研究されつつあり, ビニル金属化合物の重合に関する研究もみられる。しかしビニル金属化合物のうち金属としてケイ素を含む化合物については多数の報告がだされているが¹⁻⁴⁾, ゲルマニウム^{3,5)}, スズ³⁾ を含むものについてはほとんどない。

トリアルキルスズビニルの重合に関しても Korshak ら³⁾ がトリエチルスズビニルのラジカル重合 (6000 atm., 120°C, 6 hr) をおこない 3 量体の無色油状物質を得ているのみで, その他の報告はない。

本研究ではトリアルキルスズビニルとしてトリメチルスズビニル (以下 TMSnV) およびトリブチルスズビニル (以下 TBSnV) を合成し単重合性ならびにラジカル共重合性を検討した。その結果を報告する。

2 実 験

2・1 トリアルキルスズビニルの合成

TMSnV および TBSnV は Seyferth らの方法に従って合成した⁶⁾。

2・1・1 TMSnV の合成

*1 Yuji MINOURA, Yasuyuki SUZUKI, Yasuhiro SAKA-NAKA 大阪市立大学原子力調査研究室：大阪市北区南扇町。

*2 Hiroyuki DOI 堺化学工業株式会社：大阪府堺市戎島。

1) C. E. Scott, C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2670 (1959).

2) B. R. Thompson, *J. Polymer Sci.*, **19**, 373 (1956).

3) V. V. Korshak, A. M. Polyakova, et al., *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel Khim. Nauk.* 1959, 178.

4) S. Murahashi, S. Nozakura, M. Sumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 670 (1959).

5) V. V. Korshak, et al., *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, **112**, 436 (1957).

6) D. Seyferth, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 515 (1957).

(文献値⁶⁾: bp. 100°C, $n_D^{25}=1.4544$, $d_4^{25}=1.265$)

テトラメチルスズの合成の反応装置は, カキマゼ器, 還流冷却器, ガス導入管を付した 50 l のガラスライニングスチール製を使用した。反応槽にマグネシウム 996 g (41 mol) およびエーテルを入れ, さらにエチルプロミド 50 g (0.46 mol), ヨウ素 10 g を加え反応槽を氷冷しながらきまぜグリニャール反応の開始を確認した後メチルプロミド 4500 g (47.4 mol) を吹き込んだ (エーテルが適当な速度で還流する程度の速度)。メチルプロミドを吹き込んだのち, 反応槽に滴下漏斗を付し, 塩化スズ (IV) 2500 g (9.6 mol) を徐々に滴下, そして約 5 時間きまぜをつづけ氷冷しながら 48 時間放置した。次に反応槽に蒸留装置を付し常圧でテトラメチルスズおよび副生成物を合せて 14 kg 留去した。上法により得たテトラメチルスズ-エーテル混合液を精密分留装置 (還流比 1/5) で精留し, テトラメチルスズを 620 g (収率 34%) 得た。bp 74~80°C (文献値⁶⁾ 76.8°C)。

次にトリメチルスズクロリドの合成は還流冷却器を付したナス型フラスコ中に, ジメチルスズジクロリド 310 g (1.4 mol) (あるいは塩化スズ (IV) 250 g (1.4 mol)) を入れ 100°C に加熱し, 還流冷却器の上方からテトラメチルスズを滴下して約 1 時間反応をおこなった。反応終了後, 反応混合物を蒸留し bp 151~155°C (文献値⁶⁾ 152°C), 留分 (トリメチルスズクロリド) を 530 g (収率 94.6%) 得た (なお塩化スズ (IV) を用いた場合は 94% の収率であった)。

トリメチルスズビニルの合成は四つ口フラスコにガス導入管, カキマゼ器, ガストラップを付した反応装置中に, マグネシウム 96 g, テトラヒドロフラン 1000 g を入れグリニャール反応を開始させ, 塩化ビニルを約 7 時間吹き込みグリニャール反応を終了した。そしてトリメチルスズクロリド 625 g を約 300 ml のテトラヒドロフラン溶液とし氷冷しながらゆっくり添加して約 2 時間テトラヒドロフラを還流させ反応を完結し 24 時間放置した。なおこのとき Whiteoil # 320 (bp 200°C 以上) を約 1 kg 投入し, 塩化マグネシウムが固体化しないようにし, トリメチルスズビニルとテトラヒドロフラン混合液を留去し, 精留してトリメチルスズビニル 310 g (収率 50.8%) を得た。

2・1・2 TBSnV の合成

(文献値⁶⁾: bp 114°C (3 mmHg))

反応装置は還流冷却器, カキマゼ器, ガス導入管を付した 2 l の三口フラスコを用い, 反応器中にマグネシウム 37 g とテトラヒドロフラン 500 ml と, 少量の *n*-ブチルブロミドであらかじめグリニャール反応を開始させておき, そこへ塩化ビニルガスを吹き込み約 18 時間で反応が終了した。つぎにビストリブチルスズオキシド 416.8 g (0.7 mol) を, 200 ml のテトラヒドロフランに溶解し, 約 1 時間で添加し, 添加後 5 時間カキマゼをつづけ反応を完結した。反応終了後は飽和塩化アンモニア水を加え生成した塩化マグネシウムを溶解した。この際未反応のビニルマグネシウムクロリドが分解し発熱する。塩化マグネシウムを処理後, 有機層と水層を分液し, 有機層をテトラヒドロフランで希釈し, 塩化カルシウム上で脱水乾燥し, テトラヒドロフランを留去した後減圧蒸留をおこない, トリブチルスズビニル 354 g (収率 76 %) を得た。

2.2 その他のビニルモノマーおよび試薬類

スチレン (ST), メタクリル酸メチル (MMA) ならびに開始剤, 溶媒などは全て通常の方法に従って精製したものをを用いた。

2.3 単独重合

単独重合方法はガラス製アンプルに 5 ml のモノマーを入れ, 窒素置換後開始剤を少量添加し封管して, ラジカル, カチオン, アニオン, 放射線と後に示すようなそれぞれの重合条件下で塊状重合をおこなった。

2.4 共重合

TMSnV, TBSnV のコモノマーとして, ST, MMA を選び, モノマーの比重から計算される所要量のモノマーをそれぞれメスピペットでアンプル中にとり, ドライアイス-メタノールで冷却して AIBN のベンゼン溶液を 5×10^{-2} mol/l になるように加えて窒素置換をおこなった後, 封管して温度 50°C の振盪式恒温槽に入れ, 所定時間 (重合率 10% 以下) 重合をおこなった。ポリマーはアンプルを取り出して開封後多量のメタノール中に投じて沈殿させ, 別したのち恒量になるまで減圧乾燥し重量法により重合率を求めた。

2.5 共重合体の組成

共重合体の組成は炭素・水素およびスズの含有量からそれぞれ求めたが, スズの含有量より求める方法は次に示す方法に従った。

コポリマー中のスズの定量法はコポリマー中に含有するスズを混酸 (濃硫酸と濃硝酸が重量比で 1:1) で酸化分解し SnO_2 として定量する。容量 90 ml の磁性ルツボを約 800~900°C であらかじめ恒量になるまで強熱し, 放冷後デシケーター中に保存する。このルツボに試料約 0.2 g を精秤し, 混酸を 0.5~1 ml 加え, 徐々に加熱し, 灰化する。その後 800~900°C で 1~2 時間恒量となるまで強熱し, 放冷後灰分 (SnO_2) の重量を秤量し, 次式に従って計算する。

$$\text{Sn}\% = \frac{\text{灰分}(\text{SnO}_2)(\text{g})}{\text{サンプル}(\text{g})} \times 0.7877 \times 100$$

また, 炭素・水素分析は通常の有機微量分析にておこなった。

2.6 共重合体の粘度測定

共重合体の粘度測定は Ubbelohde 粘度計を使用し, 溶媒としてベンゼンを用い 30°C で測定した。

3 実験結果および考察

3.1 単量体 TMSnV および TBSnV の赤外吸収スペクトル

図 1 TMSnV モノマーの赤外吸収スペクトル (NaCl)

図 2 TBSnV モノマーの赤外吸収スペクトル (NaCl)

TMSnV および TBSnV モノマーの赤外吸収スペクトルをそれぞれ図 1 および図 2 に示す。

TMSnV の特性吸収をみると, 3020 cm^{-1} ($=\text{CH}-$), 2980 , 2920 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$), 2840 , 1460 , 1390 cm^{-1} (CH_3), 1000 , 940 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), 770 , 710 cm^{-1} ($-\text{Sn}<$) にそれぞれの吸収を示している。また, TBSnV の特性吸収をみると, 3020 cm^{-1} ($=\text{CH}-$), 2920 , 2840 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$, CH_3 , $=\text{CH}_2$ の重なり), 1460 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$), 1380 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$), 1000 , 940 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), 770 , 740 cm^{-1} ($-\text{Sn}<$) にそれぞれの吸収を示している。

3.2 TMSnV および TBSnV の単独重合

TMSnV および TBSnV の単独重合を表 1 に示すような重合条件下で塊状重合をおこなったが, ラジカル, カチオン, アニオンおよび放射線といずれもこれらの重合条件の範囲では高分子物質は得られなかった。

表 1 TMSnV および TBSnV の単独重合性

開始剤	重合温度 (°C)	重合時間 (hr)	単独重合性
BPO	80	200	無
AIBN	80	200	〃
$\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-78	50	〃
BuLi	-78	50	〃
γ -ray	室温	$10^4 \sim 10^6$ r/hr	〃

3.3 TMSnV および TBSnV の共重合

ST-TMSnV, MMA-TMSnV, ST-TBSnV および MMA-TBSnV のそれぞれの重合結果を表 2~5 に示す。

次に重合速度へのモノマー組成の影響をそれぞれ図 3, 4 に示す。

これによるといずれのモノマーの組合せにおいても不飽和有機金属化合物の含有量の増加とともに, 重合速度は減少する傾向にある。また, 得られたポリマーの粘度測定は低収率で押えたため測定可能量あるものについてだけおこない, 表 2~5 に併記したが, いずれもモノマー中のスズ化合物の含有量が增大するに従って固有粘度は減少した。そしてポリマー中の M_1 (ST あるいは

モノマー組成 (TMSnV の mol %)

図 3 モノマー組成と重合速度 (R_p) の関係 (TMSnV 系)

○: ST-TMSnV 系 △: MMA-TMSnV 系

モノマー組成 (TBSnV の mol %)

図 4 モノマー組成と重合速度 (R_p) の関係 (TBSnV 系)

○: ST-TBSnV 系 △: MMA-TBSnV 系

MMA) と M_2 (TMSnV あるいは TBSnV) の割合をみると、例えば、表 2 の ST-TMSnV における実験番号 3-3 の $[\eta]=0.10$ (ポリスチレンとして $\bar{P}_n=72$ に相当する) についてみると、 $M_1:M_2=7:1$ となり、実験番号 3-9 の $[\eta]=0.42$ (ポリスチレンとして $\bar{P}_n=534$ に相当する) についてみると、 $M_1:M_2=87:1$ の割合でスズ化合物が存在する。つまりこのことからスズ化合物は末端に付加しているのではなく、共重合体として、存在していることが示される。

それぞれの共重合組成曲線を図 5~8 に示す。これらの結果を Mayo の共重合の微分式を用

いた Fineman-Ross 法によって反応性比 r_1, r_2 を求めた。この反応性比 r_1, r_2 値と、Mayo の共重合の微分式より求められる理論曲線はそれぞれの共重合組成曲線の実線で示される。

TMSnV および TBSnV の Alfrey-Price の Q, e 値を ST ($Q=1.00, e=-0.80$) および MMA ($Q=0.74, e=0.40$) の既知の Q, e 値⁷⁾ と上で求めた r_1, r_2 からそれぞれ算出した。そ

7) L.J. Young, *J. Polymer Sci.*, 54, 411 (1961).

表 2 ST-TMSnV 共重合の結果

ふりまぜ法ベンゼン溶液重合、重合温度 50°C, AIBN 5×10^{-2} mol/l

実験 番号	仕 込 量		モノマー 組成 TMSnV (mol%)	重合 時間 (hr)	重合 率 (%)	$R_p \times 10$ (%/hr)	ポリマーの 元素分析		ポリマー組成 TMSnV (mol%)		$[\eta]$
	ST (g)	TMSnV (g)					C(%)	Sn(%)	(Cより)	(Snより)	
3-1	0	6.35	100	137	0	0					
-2	0.46	7.37	89.0	137	1.59	0.11	79.68	5.87	12.60	5.38	0.10
-3	0.91	6.37	80.2	64	3.10	0.49	85.87		3.20		
-4	1.37	6.10	71.0	32	3.18	0.99	88.66	2.67	2.67	2.39	
-5	1.82	5.08	60.3	19	3.18	1.67	89.51		2.41		
-6	2.28	4.19	50.1	14.5	3.62	2.50	90.02	1.65	1.93	1.47	0.31
-7	2.73	3.30	39.8	13.5	5.00	3.45	90.26		1.71		
-8	3.19	2.54	30.3	10	5.62	5.62	90.51	1.56	1.48	1.39	
-9	3.64	1.65	19.8	8	4.85	6.06	90.88		1.14		
-10	4.10	0.89	10.7	7	4.60	6.57	91.04	1.02	0.99	0.89	0.51
-11	4.55	0	0	2.5	3.48	9.94					

表 3 MMA-TMSnV 共重合の結果

ふりまぜ法ベンゼン溶液重合、重合温度 50°C, AIBN 5×10^{-2} mol/l

実験 番号	仕 込 量		モノマー 組成 TMSnV (mol%)	重合 時間 (hr)	重合 率 (%)	$R_p \times 10$ (%/hr)	ポリマーの 元素分析		ポリマー組成 TMSnV (mol%)		$[\eta]$
	MMA (g)	TMSnV (g)					C(%)	Sn(%)	(Cより)	(Snより)	
4-1	0.38	6.22	89.1	137	0	0					
-3	1.13	5.08	70.2	17	5.75	3.38	56.83	5.71	6.04	5.78	0.26
-4	1.60	4.45	59.3	8	5.07	6.34	57.55		4.58		
-5	2.07	3.94	49.9	5	4.92	9.84	58.11	2.63	3.47	2.26	
-6	2.54	3.18	39.7	3.5	5.10	14.57	58.69		2.35		
-7	3.20	2.67	30.4	2.5	5.48	21.92	58.79	1.40	2.16	1.19	0.90
-8	4.04	1.91	19.8	2	5.35	26.75	58.85		2.06		
-9	5.45	1.14	9.9	1.5	5.27	35.13	59.05	0.67	1.66	0.59	
-10	5.64	0	0	1	4.85	48.50					

表 4 ST-TBSnV 共重合の結果

ふりまぜ法ベンゼン溶液重合、重合温度 50°C, AIBN 5×10^{-2} mol/l

実験 番号	仕 込 量		モノマー 組成 TBSnV (mol%)	重合 時間 (hr)	重合 率 (%)	$R_p \times 10$ (%/hr)	ポリマーの 元素分析		ポリマー組成 TBSnV (mol%)		$[\eta]$
	ST (g)	TBSnV (g)					C(%)	Sn(%)	(Cより)	(Snより)	
1-1	0	7.96	100.0	100	0	0					
-2	0.27	7.19	89.7	100	0.05	0.005	73.29		21.46		0.08
-3	0.55	6.32	79.2	56	2.58	0.46	79.04		14.18		
-4	0.82	5.66	69.1	31	3.01	0.97	82.00	11.09	11.47	12.17	
-5	1.09	4.80	59.2	18	2.90	1.61	79.79		13.14		
-6	1.27	3.92	50.3	13	2.70	2.08	74.71	6.22	20.85	6.15	0.13
-7	1.55	3.16	40.2	11.5	2.81	2.44	88.84		2.93		
-8	1.82	2.40	30.2	9	3.10	3.44	90.18	2.28	1.69	2.09	
-9	2.09	1.65	20.4	6.5	3.00	4.62	90.68		1.26		
-10	2.37	0.76	9.5	5	3.20	6.40	90.70	1.80	1.23	1.16	0.29
3-11	4.55	0	0	2.5	3.48	9.94					

表 5 MMA-TBSnV 共重合の結果

ふりまぜ法ベンゼン溶液重合、重合温度 50°C, AIBN 5×10^{-2} mol/l

実験 番号	仕 込 量		モノマー 組成 TBSnV (mol%)	重合 時間 (hr)	重合 率 (%)	$R_p \times 10$ (%/hr)	ポリマーの 元素分析		ポリマー組成 TBSnV (mol%)		$[\eta]$
	MMA (g)	TBSnV (g)					C(%)	Sn(%)	(Cより)	(Snより)	
2-1	0.28	7.19	88.5	100	3.10	0.31	56.67	14.98	21.86	17.40	0.16
-2	0.47	6.32	80.9	48	4.99	1.04	58.36		8.48		
-3	0.75	5.56	70.0	16.5	5.71	3.46	57.79	6.97	12.37	6.14	
-4	1.03	4.80	59.4	7.5	3.30	4.40	59.03		4.53		
-5	1.32	3.92	48.5	5	3.50	7.00	58.98	3.37	4.81	3.03	0.33
-6	1.50	3.16	39.9	3.5	3.70	10.57	59.42		4.71		
-7	1.79	2.39	29.3	2.5	4.00	16.00	58.93	1.90	5.07	1.66	
-8	1.97	1.64	20.7	2	4.20	21.00	58.74		6.17		
-9	2.26	0.76	9.7	1.5	4.70	31.33	58.98	1.58	4.81	1.37	0.60
4-10	5.64	0	0	1	4.85	48.50					

これらの r_1, r_2 およびそれから求められた Q, e 値を、表 6 に示す。

この結果、いずれのモノマーの組合せでも r_1 の値は大きく、 r_2 の値は非常に小さい結果となった。このことは一応 TMSnV も TBSnV も単独重合性に乏しく、コモノマーの ST や MMA の重合性が大きいことから、 $r_2 \approx 0$ であることは当然であろう。また、スチレン末端ラジカルにスチレンモノマーが付加する反応

表6 TMSnV および TBSnV の r_1 , r_2 と Q_2 , e_2

M_1	M_2	r_1	r_2	Q_2	e_2
ST	TMSnV	49.0	0.001	0.005	+0.937
MMA	TMSnV	25.1	0.03	0.036	+0.933
ST	TBSnV	16.0	0.005	0.017	+0.822
MMA	TBSnV	27.9	0.03	0.031	+0.822

図5 ST-TMSnV の共重合組成曲線

○: Sn 元素分析値より ○: C, H 元素分析値より
実線は $r_1(\text{ST})=49.0$, $r_2(\text{TMSnV})=0.001$ の理論曲線

図6 MMA-TMSnV の共重合組成曲線

○: Sn 元素分析値より ○: C, H 元素分析値より
実線は $r_1(\text{MMA})=25.1$, $r_2(\text{TMSnV})=0.03$ の理論曲線

図7 ST-TBSnV の共重合組成曲線

○: Sn 元素分析値より ○: C, H 元素分析値より
実線は $r_1(\text{ST})=16.0$, $r_2(\text{TBSnV})=0.005$ の理論曲線

図8 MMA-TBSnV の共重合組成曲線

○: Sn 元素分析値より ○: C, H 元素分析値より
実線は $r_1(\text{MMA})=27.9$, $r_2(\text{TBSnV})=0.03$ の理論曲線

とスズ化合物モノマーが付加する反応との容易さは前者の方が Q 値が大きく反応しやすく、スズ化合物末端ラジカルの反応性は大きく同種のモノマーの付加よりもスチレンモノマーの付加の方が容易である。

次に表6に示した TMSnV, TBSnV の Q , e 値と構造的に類似した, *tert*-ブチルエチレンおよびトリメチルビニルシランの Q , e 値⁷⁾ と比較すると表7のごとくなる。

表7 スズ化合物と構造的類似化合物の Q , e と σ 定数

ビニル化合物 $\text{CH}_2=\text{CHR}$	e 値	Q 値	備考	Hammett の置換基定数	
R				σ_m	σ_p
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-0.63	0.007	文献 (7)	-0.10 ± 0.03	-0.197 ± 0.02
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0.14 -0.10	0.035 ^a 0.031 ^b	文献 (7)	-0.04 ± 0.1	-0.07 ± 0.1
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	0.937 0.933	0.005 ^c 0.036 ^d	本実験		0.0 ± 0.1
$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	0.822 0.822	0.017 ^e 0.031 ^f	本実験		

a: スチレンとの共重合, b: アクリロニトリルとの共重合, c: スチレンとの共重合, d: メタクリル酸メチルとの共重合, e: スチレンとの共重合, f: メタクリル酸メチルとの共重合

これらの値を比較してみると e 値については週期律表において炭素からケイ素, スズと下るに従って負から零に近づき, スズになると正に変化する傾向を認めた。炭素の結合は 2s, 2p, ケイ素は 3s, 3p であり, スズは軌道半径がさらに大きくなり, 5s,

図9 e 値と σ_p の関係

1. $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ 2. $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ 3. $\text{CH}_2=\text{CHSn}(\text{CH}_3)_3$

5 p となる。ケイ素の場合に、d 軌道が関与するといわれているが、同様にスズにおいても d 軌道が関与すると考えられ、メゾメリー効果は $C < Si < Ge < Sn$ の順に大となる。そのため炭素、ケイ素では e 値が負であるがビニルスズ化合物では e 値が正になると考えられる。

次にスズに結合したアルキル基の影響についてみると、メチル基の $-I$ 効果に比較してブチル基の $-I$ 効果の方が大となるので e 値についてみるならば 0.93 より 0.82 と、小さくなったものと考えることができる。また、一般に Alfrey-Price の e 値と Hammett の σ は共に極性に関する項とし、これらの間には平行性が認められている⁸⁾。本研究においては、ビニル基に結合した

置換基定数として McDaniel らの σ_p 値⁹⁾(表 7)を用い e 値と σ_p とをプロットした結果図 9 のような平行性があった。

以上の結果を総括すると、重合性は中央金属原子の種類に大きく影響され、ついで金属に直接結合したアルキル基の種類に依存するものと考えられる。

(昭和 40 年 7 月 10 日、第 11 回高分子研究発表会で講演)

8) J. Furukawa, T. Tsuruta, *J. Polymer Sci.*, **36**, 275 (1959).

9) D. H. McDaniel, H. C. Brawn, *J. Org. Chem.*, **23**, 420 (1958).

ポリマ ラジカルと三重結合を含む化合物の連鎖移動反応

(昭和 40 年 7 月 26 日 受理)

東 浦 浩*

スチレン (St) およびメタクリル酸メチル (MMA) の重合をフェニルアセチレン (PA), 1-フェニル-1-ブチン (PB) またはベンゾニトリル (BN) の存在下に α, α' -アゾビスイソプロピロニトリルを開始剤として 60°C で行なった。数平均重合度より求めた PA, PB および BN の連鎖移動定数 (C_s) は St の重合でそれぞれ $9.83 \cdot 10^{-3}$, $3.43 \cdot 10^{-3}$, $5.30 \cdot 10^{-4}$, MMA の重合でそれぞれ $2.23 \cdot 10^{-3}$, $1.08 \cdot 10^{-3}$, $1.62 \cdot 10^{-5}$ であった。

PA による抑制重合を Kice の方法で動力学的に解析すると、PA 1 分子が 2 個のポリマ ラジカルを停止せしめることがわかった。したがって三重結合の π 電子が関与する連鎖移動機構が考えられた。PB では C_s が PA と同程度に大きい、重合速度抑制効果が少いために三重結合に隣接するメチレン基の水素原子が反応する連鎖移動を、BN では C_s がベンゼン、ハロゲン化ベンゼンなどの C_s とともに Hammett 則を満たすので、それらの置換ベンゼン類と同様の連鎖移動をそれぞれ考えた。

1 緒 言

ポリエチレンの製造の際に原料エチレン中に含まれているアセチレンは製品中に入り、品質に大きな影響を与えることが知られている。またフェニルアセチレン (PA) は熱重合で直鎖状重合体を生成するが¹⁻⁵⁾、他方ビニル化合物のラジカル重合を抑制する。しかしビニル重合に共存するこれらアセチレン系化合物の反応機構はまだよく調べられていない。

一般に三重結合を含む化合物とポリマ ラジカルとの間の反応を研究する目的で、本報告では PA, 1-フェニル-1-ブチン (PB) およびベンゾニトリル (BN) をとり上げ、それらの存在下にスチレン (St) およびメタクリル酸メチル (MMA) の重合を α, α' -アゾビスイソプロピロニトリル (AIBN) を開始剤として 60°C で行ない、反応機構を動力学的に考察した。

2 実 験

2.1 試 料

PA は Fiesselmann らの方法⁶⁾によりスチレンから合成した (bp 75°C/90 mmHg)。PB は Johnson らの方法⁷⁾によりナトリウムフェニルアセチラートと α -トルエンスルホン酸エチルから合成した (bp 79~81°C/5 mmHg)。BN は市販品を精留して用いた。St は市販品を、MMA は市販品を水蒸気蒸留して Na_2SO_4 で乾燥したものをそれぞれ減圧蒸留により精製した。AIBN はエタノールで再結晶して用いた (mp 103°C)。

2.2 重 合

PA (または PB, BN), モノマー および AIBN の混合溶液 (全量 10 ml) を前報⁸⁾と同一の重合管に入れ、同一の方法で減圧下に溶封した。このアンプルを暗室に置いた $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に調節した恒温槽中に静置して重合せしめた。一定時間後にアンプルを取り出し、冷却、開封した後内容物を 150 ml のメタノール中に加えポリマーを析出せしめた。このポリマーをガラスフィルターでろ別し、減圧デシケーター中で乾燥後秤量した。ポリマーの数平均重合度 ($\bar{P}_n$) は、ベンゼン溶液の粘度をウッペロー粘度計により、30°C の恒温槽中で測定し、極限粘度 ($[\eta]$) からポリ

*1 Ko HIGASHIURA 関西大学工学部応用化学科：吹田市千里山。

1) A. A. Berlin et al., *Vysokomol. Soed.*, **1**, 1361, 1817 (1959).

2) V. V. Korshak et al., *ibid.*, **2**, 1246 (1960).

3) A. A. Berlin, *J. Polymer Sci.*, **55**, 621 (1961).

4) Y. Okamoto et al., *Chem. Ind. (London)*, 1961, 2004.

5) 東浦, 谷本, 浜地, 大岩, 工化, **66**, 374 (1963).

6) H. Fiesselmann, K. Sasse, *Ber.*, **89**, 1786 (1956).

7) J. R. Johnson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1882 (1938).