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 と同程度に大きいが、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⁷⁾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).

スチレンについては Mayo ら⁸⁾の, ポリ
メタクリル酸メチルについては Baysal
ら⁹⁾の次式により計算して求めた。

$$\log \bar{P}_n = 3.205 + 1.37 \log [\eta] \quad (\text{PSt})$$

$$\log \bar{P}_n = 3.420 + 1.13 \log [\eta] \quad (\text{PMMA})$$

3 結果と考察

重合条件, 全重合速度 R_p , 得られた
ポリマーの $[\eta]$, $\bar{P}_n$ を表1 (St の重合)
と 2 (MMA の重合) にまとめた。

3・1 重合速度

重合時間に対してポリマー収量をプロ
ットすれば, モノマーの種類, 添加剤の
有無, 添加剤の種類にかかわらず, すべ
ての重合において変化率 10% 以下では
直線関係が得られた。しかし St-PA お
よび St-BN 系の重合では変化率が高く
なるにつれて重合速度が僅かに低下する
傾向が見られた。この重合時間~ポリマ
ー収量関係図の直線の勾配から求めた全
重合速度が, 表1と2に示した R_p であ
る。一方重合時間~変化率関係をプロ
ットすれば, PA 存在下の重合では St お
よび MMA いずれの場合も PA 添加量
の増加とともに重合速度が顕著に減少す
ることがわかったが (図1と2), PB ま
たは BN 存在下の重合ではその添加量
が変化しても, 重合時間~変化率直線の多くはほぼ同一勾配を示
し, 重合速度変化が少いかまたは全くなかった。

より詳しく添加剤濃度と重合速度の関係を知るために相対重合
速度 ϕ を求めた。 ϕ は無添加の場合の $-d \ln [M]/dt$ すなわち,
 $R_p/[M]$ に対する添加剤が存在する場合のその値の比である。各
重合条件下の ϕ の値を表1と2に示した。また添加剤濃度と ϕ の

表1 PA, PB または BN 存在下の St の重合 (60°C)

[St] (mol/l)	[S] (mol/l)	[AIBN]・10 ³ (mol/l)	$R_p \cdot 10^5$ (mol/l・sec)	$\frac{R_p}{[M]} \cdot 10^6$ (sec ⁻¹)	ϕ	$[\eta]$	$\bar{P}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{1}{\bar{P}_n} \cdot 10^4$
8.71	PA 0.00	3.25	4.47	5.13	1.00	1.029	1.67	5.99
8.60	" 0.117	"	4.03	4.69	0.914	0.904	1.40	7.14
8.49	" 0.233	"	3.63	4.27	0.832	0.861	1.31	7.63
8.38	" 0.350	"	3.28	3.91	0.762	0.765	1.11	9.01
8.27	" 0.467	"	2.97	3.59	0.700	0.721	1.02	9.80
8.71	PB 0.00	3.23	4.73	5.43	1.00	1.050	1.71	5.81
8.60	" 0.0919	"	4.69	5.45	1.00	0.997	1.60	6.25
8.49	" 0.184	"	4.61	5.43	1.00	0.975	1.55	6.45
8.37	" 0.276	"	4.52	5.40	0.994	0.925	1.44	6.94
8.26	" 0.368	"	4.39	5.31	0.978	0.888	1.36	7.35
8.71	BN 0.00	3.25	4.37	5.02	1.00	1.052	1.72	5.81
8.27	" 0.488	"	4.18	5.05	1.01	1.005	1.62	6.17
7.84	" 0.976	"	3.99	5.09	1.01	0.958	1.51	6.62
7.40	" 1.46	"	3.81	5.15	1.03	0.927	1.45	6.90
6.97	" 1.95	"	3.64	5.22	1.04	0.895	1.38	7.25

表2 PA, PB または BN 存在下の MMA の重合 (60°C)

[MMA] (mol/l)	[S] (mol/l)	[AIBN]・10 ⁴ (mol/l)	$R_p \cdot 10^5$ (mol/l・sec)	$\frac{R_p}{[M]} \cdot 10^6$ (sec ⁻¹)	ϕ	$[\eta]$	$\bar{P}_n \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{\bar{P}_n} \cdot 10^5$
9.36	PA 0.00	1.17	3.45	3.69	1.30	4.58	1.47	6.80
9.20	" 0.146	"	1.94	2.11	0.572	3.62	1.13	8.85
9.05	" 0.292	"	1.25	1.38	0.375	2.85	0.859	11.6
8.90	" 0.437	"	0.903	1.02	0.275	2.36	0.694	14.4
8.75	" 0.583	"	0.708	0.808	0.219	2.00	0.576	17.4
9.36	PB 0.00	1.16	3.52	3.76	1.00	5.12	1.66	6.02
9.24	" 0.0904	"	2.99	3.24	0.862	4.69	1.51	6.62
9.12	" 0.181	"	2.80	3.07	0.816	3.93	1.24	8.06
9.00	" 0.271	"	2.72	3.02	0.803	3.58	1.11	9.01
8.88	" 0.362	"	2.72	3.06	0.814	3.15	0.962	10.4
9.36	BN 0.00	1.17	3.63	3.88	1.00	5.30	1.71	5.85
8.89	" 0.488	"	3.31	3.72	0.959	5.18	1.69	5.92
8.42	" 0.976	"	2.93	3.48	0.897	5.12	1.66	6.02
7.96	" 1.46	"	2.66	3.34	0.861	5.01	1.62	6.17
7.49	" 1.95	"	2.42	3.23	0.832	4.93	1.59	6.29

関係を図3 (St の重合) と 4 (MMA の重合) に示した。

図3から, PA は St の重合速度を抑制するが, PB はほとん
ど抑制しない。BN は僅かに重合促進作用を示すことがわかる。
図4では, 3種の添加剤はいずれも MMA の重合速度を抑制す
るが, その効果は PA がとくに大きく, PB と BN では小さい
ことがわかる。

いま I, R・, M, S, P をそれぞれ開始剤, 開始剤ラジカル,
モノマー, 添加剤 (溶媒) およびポリマーとすれば, S による連

図1 PA 存在下の St の重合

[PA]=0(○), 0.117(●), 0.233(◐), 0.350(●), 0.467(○) mol/l

図2 PA 存在下の MMA の重合

[PA]=0(○), 0.146(●), 0.292(◐), 0.437(●), 0.583(○) mol/l

8) F.R. Mayo, R.A. Gregg, M.S. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1691 (1951).

9) B. Baysal, A.V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, 9, 171 (1952).

図3 添加剤濃度と相対重合速度の関係 (St の重合)

図4 添加剤濃度と相対重合速度の関係 (MMA の重合)

鎖移動反応を含むラジカル重合の素反応は一般につぎのごとく表わされる。ただし開始剤、モノマーおよびポリマーへの連鎖移動反応は除いた。

生長ラジカル末端が $\sim\sim\text{M}\cdot$ の形のはすべて $\text{P}\cdot$ とし、 $\text{PS}\cdot$, $\text{PSP}\cdot$, $\text{PSSP}\cdot$ などの停止したポリマーはすべて P とした。 k で表わしたのはすべて二次反応速度定数である。以後便利のために $k_s = k_{s1} + k_{s2}$, $k_t = k_{td} + k_{tc}$, $k_c = k_{c1} + k_{c2}$, $k_z = k_{z1} + k_{z2}$ としておく。

さて $\text{S}\cdot$ または $\text{PS}\cdot$ が禁止効果を持たない場合には I ~ Xb 式の素反応を考えればよい。この場合開始反応と停止反応は S が存在しない場合と全く同じであるから、定常状態におけるラジカル濃度も同じはずである。しかし全重合速度 ($-d[\text{M}]/dt$) は III のみならず VIa, VIb, VII の復活反応, N の反応, および VIII の共重合反応の速度に支配される。そして、これらの反応に関係する $\text{S}\cdot$ または $\text{PS}\cdot$ は V の連鎖移動反応で生成されるために重合速度は k_s に支配される。通常の溶媒では連鎖移動定数 $C_s = (k_s/k_p)$ が $10^{-5} \sim 10^{-6}$ のオーダーであり、 k_p を $10^2 \text{ l/mol}\cdot\text{sec}$ のオーダーとすれば k_s は $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ l/mol}\cdot\text{sec}$ のオーダーとなり、復活反応によるモノマーの消費は生長反応での消費に比べて無視できるから R_p は S が存在してもしなくても大差がないであろう。この理由で BN 存在下の重合で BN 濃度が変化しても重合速度がほとんど変化しないのは (図3と4) k_s が小さいためと思われる。PB 存在下の重合でもやはり同じ理由で重合速度化が少いと考えられる。しかし PB の C_s は後に述べるように 10^{-3} のオーダーで BN より $10 \sim 10^2$ 倍も大きいために、同じ添加剤濃度における重合速度変化は BN の場合よりやや大きい傾向がみられる。

PA は PB と同程度の C_s である (後述) にもかかわらず図3と4に見られるように重合速度抑制効果が大きい。これは V の反応で生成された $\text{S}\cdot$ または $\text{PS}\cdot$ が Xa ~ XIIIb 型の禁止反応を行なうためであろう。Kice^{10,11)} はベンゾキノン、クロルアニル、フルフリデンマロニトリル、トリニトロトルエンなどの重合抑制剤存在下の重合で、I, II, III, Va, VIb, IX, X, XI の素反応系 ($\text{S}\cdot$ のみを考える) または、I, II, III, VIb, VIII, IX, XII, XIII の素反応系 ($\text{PS}\cdot$ のみを考える) に適用できる速度式を導き、MMA およびアクリル酸メチルの重合で実験結果と一致することを見出した。今連鎖移動反応を付加型の VIb のみと考える後者の素反応系では Kice の速度式はつぎのごとく表わされる。

$$\frac{\phi^2 [\text{S}]}{1 - \phi^2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{c(1 - \phi^2)}{\phi^2}} \right] = \frac{k_t}{k_p k_s} \frac{R_p}{[\text{M}]} \sqrt{1 + \frac{c(1 - \phi^2)}{\phi^2}} + \left(\frac{k_0}{k_c} \times \frac{k_t [\text{M}]}{k_s} \right)$$

ただし ϕ は前述の相対速度であり、 $c = k_t k_z / k_c^2$ である。

$\frac{\phi^2 [\text{S}]}{1 - \phi^2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{c(1 - \phi^2)}{\phi^2}} \right]$ に対する $\frac{R_p}{[\text{M}]} \sqrt{1 + \frac{c(1 - \phi^2)}{\phi^2}}$ のプロットが最も良く直線関係になる c 値を決めれば文献値の k_t を用いて k_z/k_c^2 のおよその値がわかる。またその直線の勾配と

10) J.L.Kice, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 6274 (1954).11) J.L.Kice, *J. Polymer Sci.*, 19, 123 (1956).

文献値の k_p , k_t から k_s または c_s が求められる。さらに横軸の切片と k_p , k_t の値から k_0/k_c がわかる。

そこでこの Kice の関係を PA の場合にあてはめると、図 5 の St の重合の場合は AIBN 濃度が高く R_p が全体に大きすぎたために、直線関係はほぼ認められるが、原点付近のプロットがないので正確な直線を描けなかった。しかし c が小さくなる程直線性が良くなる傾向がある。一方 MMA の重合では比較的正確な直線が得られ (図 6) 良く Kice の関係を満す。この場合も、 $c=0$ の場合がもっとも直線性が良い。 $c \neq 0$ は $(k_t k_s/k_c^2) \neq 0$ であり、 k_t , k_s にくらべて k_c がきわめて大きいことを意味している。かりに $[PS\cdot] = [P\cdot]$ とすれば、 $PS\cdot$ と $P\cdot$ の反応速度が $P\cdot + P\cdot$ (通常の停止反応) または $PS\cdot + PS\cdot$ の反応速度より圧倒的に大きいことになる。また 1 個の PA 分子 (S) が 2 個のポリマーラジカルを停止せしめると考えてよい。Matheson ら^{12,13)} の $k_{p(St)} = 176$, $2k_{t(St)} = 7.2 \times 10^7$, $k_{p(MMA)} = 367$, $2k_{t(MMA)} = 1.87 \times 10^7$ (いずれも 60°C における値, $l/\text{mol}\cdot\text{sec}$ 単位) を用い図 5 と 6 から k_s および k_0/k_c を求めた。なお Kice および Matheson らは停止反応速度を $2k_t[P\cdot]^2$ とあらわしているの、彼らの k_t 値の 2 倍が本報告の k_t 値に当る。

	$k_s (l/\text{mol}\cdot\text{sec})$	k_0/k_c
St-PA	1.65	—
MMA-PA	0.790	2.71×10^{-11}

k_0/k_c は非常に小さい値であるが、Kice の式

$$\frac{1}{1 + \left(\frac{R_p}{k_p[M]^2} \right) \left(\frac{k_c}{k_0} \right)}$$

により $PS\cdot$ が VIII 式で反応して、禁止反応に入らない割合を MMA の重合の場合に計算すれば、 $R_p = 1.94 \times 10^{-5}$ および $7.08 \times 10^{-6} \text{ mol/l}\cdot\text{sec}$ のときにそれぞれ 0.04 と 0.10 であった。すなわち約 4~10% の $PS\cdot$ がモノマーと反応したことになる。

$S\cdot$ または $PS\cdot$ が禁止反応 (停止反応) を行なうときには通常のラジカル重合における $R_p \propto [I]^{1/2}$ の関係が成立しないことが知られている。図 7 は $[PA]$ を一定にして $[AIBN]$ を変えたときの R_p と $[AIBN]^{1/2}$ との関係である。明らかに比例関係が成立しない。したがってこのことから PA の重合抑制効果が証明される。

3.2 連鎖移動定数

Bagdasaryan は¹⁴⁾ $\bar{P}_n$ と $[S]/[M]$ の一般的な関係を次式であらわしている。

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{2}(1+\lambda) \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + \frac{k_m}{k_p} + \beta \frac{k_s [S]}{k_p [M]}$$

$\lambda = k_{td}/(k_{td} + k_{tc})$ である。Bevington ら¹⁵⁾ によって St の重合において $\lambda = 0$, MMA の重合で $\lambda \approx 0.8 \sim 1$ が知られている。 β は 1 回の連鎖移動反応の結果生成したポリマー分子数をあらわす定数である。いま Va の連鎖移動反応で $S\cdot$ が生成し、VI, X,

図 5 PA により抑制された St の重合
 $c=0$ (○), 0.2 (●), 0.5 (◐)

図 6 PA により抑制された MMA の重合
 $c=0$ (○), 0.01 (●), 0.1 (◐)

図 7 PA 存在下の重合における R_p と $[AIBN]^{1/2}$ の関係
 $[PA] = 0.233 \text{ mol/l}$ $[St] = 8.49 \text{ mol/l}$ $[MMA] = 9.13 \text{ mol/l}$

Ⅹの反応を行なうとき、Ⅵに入る確率を q , X とⅩに入った $S\cdot$ の中で X で反応した割合を r とすれば

$$\beta = 1 + (1-q)r$$

である。また Vb で生成した $PS\cdot$ が VIII, Ⅹb, ⅩⅢb の反応を

12) M. S. Matheson, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1700 (1951).

13) M. S. Matheson, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 497 (1949).

14) Kh. S. Bagdasaryan, "Theory of Radical Polymerization" (1959); 井本, 二見訳, p. 148, 朝倉書店.

15) J. C. Bevington et al., *J. Polymer Sci.*, **12**, 449 (1954).

行なうとき、Ⅷに入る確率を q' 、ⅩⅡb と ⅩⅢb に入った PS・のうち ⅩⅡb で反応した割合を r' とすれば

$$\beta = \frac{1}{2}(1+r')(1-q')$$

である。3・1、3・2 および 3・3 の考察から PB および BN では連鎖移動反応は Va 型であり、生成した S・のほとんどすべてがⅥの反応に入ると考えられるので $q=1$ 、したがって $\beta=1$ となる。一方 PA では連鎖移動反応は Vb 型、生成した PS・の停止はおもに ⅩⅡb 型と考察されるので $q'=0$ 、 $r'=1$ 、したがって $\beta=1$ となる。以上の λ および β を代入すれば PA、PB、BN のいずれが存在しても Bagdasaryan の式は St および MMA の重合でそれぞれつぎのごとくなる。ただし MMA の場合 $\lambda=1$ とした。

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{2} \frac{k_t R_p}{k_p^2 [St]^2} + \frac{k_m}{k_p} + \frac{k_s [S]}{k_p [St]}$$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [MMA]^2} + \frac{k_m}{k_p} + \frac{k_s [S]}{k_p [MMA]}$$

k_m はモノマーへの連鎖移動反応の速度定数、したがって k_m/k_p はモノマーへの連鎖移動定数 (C_m) である。Mayo ら⁸⁾ および Tobolsky ら¹⁶⁾ の報告では、いずれも $C_{m(St)}=6.0 \times 10^{-5}$ (60°C), Baysal ら¹⁷⁾ によれば $C_{m(MMA)}=1.0 \times 10^{-5}$ (60°C) である。これらの C_m 値および前記の Matheson らの k_p 、 k_t 値を、上式に代入して、 $\frac{[PA]}{[St]}$ に対し $\frac{1}{\bar{P}_n} - \left(\frac{1}{2} \frac{k_t R_p}{k_p^2 [St]^2} + \frac{k_m}{k_p} \right)$ を、 $\frac{[PA]}{[MMA]}$ に対し $\frac{1}{\bar{P}_n} - \left(\frac{k_t R_p}{k_p^2 [MMA]^2} + \frac{k_m}{k_p} \right)$ をプロットして図8を得た。図の直線の勾配から $C_{s(PA)} = (k_s/k_p)$ がえられる。なお St の場合縦軸の値が負になる時があったが、これは、用いた λ 、 k_p 、 k_t 、 C_m の文献値が適当でないと思われる。なお、 $C_{s(PA)}$ は 3・1 で求めた k_s を文献値の k_p で割っても得られる。

PB または BN 存在下の重合では $R_p/[M]$ の値が $[S]$ の変化にかかわらずほとんど変化しないので $\frac{1}{2}(1+\lambda) \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2}$ は一定とみなされる。したがって $[S]/[M]$ に対して直接 $1/\bar{P}_n$ をプロットして (図9と10) $C_{s(PB)}$ と $C_{s(BN)}$ を求めた。

この場合にも厳密に $\frac{1}{2}(1+\lambda) \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2}$ を計算すると、その値は $1/\bar{P}_n$ とほぼ等しい値になり、両者の差は負になったり、あるいはごく小さい値になって誤差が大きくなり、 $[S]/[M]$ に対してプロットしても満足な直線関係が得られない。

こうして得たすべての C_s 値を、表3にまとめた。 $C_{s(PA)}$ は Kice の方法で重合速度から得た値と $\bar{P}_n$ から得た値がよく一致している。

表3 連鎖移動定数 C_s (60°C)

S	St の重合	MMA の重合
PA	9.43×10^{-3}	2.15×10^{-3}
PB	9.83 "	2.23 "
BN	3.43 "	1.08 "
	0.530 "	0.0162 "

* Kice の方法で得た値。

3・3 連鎖移動反応の機構

PA が P・と反応して生成するラジカルが禁止効果を持つこと

16) A. V. Tobolsky, J. Offenbach, *J. Polymer Sci.*, 16, 311 (1955).

17) B. Baysal, A. V. Tobolsky, *ibid.*, 8, 529 (1952).

図8 PA 存在下の重合における $\left[\frac{1}{\bar{P}_n} - \left\{ \frac{1}{2} (1+\lambda) \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + \frac{k_m}{k_p} \right\} \right]$ と $[PA]/[M]$ の関係

図9 PB 存在下の重合における $(1/\bar{P}_n)$ と $[PB]/[M]$ の関係

図10 BN 存在下の重合における $(1/\bar{P}_n)$ と $[BN]/[M]$ との関係

は図5~7から明らかであるが、そのラジカルはつぎの反応によるAと考えられる。

PA と MMA の 150°C の熱共重合で得られるポリマー中のフェニル核に置換が生じていないこと、またポリマー中にエポキシ

化される二重結合が含まれ、エニチル水素原子が含まれていないことが確かめられた¹⁸⁾ので、上の機構が支持される。A ラジカルは、ラジカルの π 電子とフェニル核の π 電子が overlap するために反応性が低く、モノマーとの反応が困難になり再び $P\cdot$ と反応するであろう。

この禁止反応が起こり易いことは $(k_1 k_2 / k_0^2) \approx 0$ および $(k_0 / k_c) = 2.71 \times 10^{-11}$ の値がよく証明している。

PB が PA と同様 10^{-8} オーダーの C_s を示すにもかかわらず重合速度の抑制が少いのはつぎの反応でラジカル B が生ずるためと考えられる。

三重結合の隣のメチレン基の水素原子が反応しやすいことは、岩井¹⁹⁾による PB の酸化の結果と一致する。

PB の三重結合が PA と違って $P\cdot$ と付加反応しないと考えることは α, β -置換オレフィンの重合性が α -置換オレフィンよりはるかに低いことから考えて妥当であろう。三重結合の隣のメチレン基水素の反応し易さは二重結合の場合に似ているが、二重結合と三重結合の π 電子構造が異なるために、酢酸アリルラジカル ($CH_3COO\dot{C}H-CH=CH_2$) ほどラジカル B の共鳴安定性は大きくないであろう。したがってラジカル B は再びモノマーと反応して重合連鎖を生長せしめるものと思われる。

BN の C_s を他の文献にみられるベンゼン^{20~22)}、クロルベン

図 11 置換ベンゼン類の C_s と Hammett 則の関係

○: $\log C_s (\text{St}) \sim \sigma_p$ 関係 ●: $\log C_s (\text{MMA}) \sim \sigma_p$ 関係
△: $\log C_s (\text{St}) \sim \sigma_m$ 関係 ▲: $\log C_s (\text{MMA}) \sim \sigma_m$ 関係

ゼン^{21~23)}、ブロムベンゼン²³⁾、アセトフェノン²⁴⁾の C_s 値と Hammett 則によって比較して図 11 の結果を得た。図 11 から置換ベンゼン類のある一群の C_s は Hammett 則を満たすことがわかる。パラ置換基底数 (σ_p) の方がメタ置換基底数 (σ_m) より良い直線関係を与える。BN の C_s がこのように Hammett 則に一致し、しかも $\rho(\text{St})=0.37$, $\rho(\text{MMA})=0.094$ なので、BN の連鎖移動機構は他の置換ベンゼン類と同様、 $P\cdot$ に対するフェニル核の親電子反応と考えられる。ブロムベンゼンと $P\cdot$ との連鎖移動反応では、ポリマー中に Br 原子が含まれないと言われ、ベンゼンやハロゲン化ベンゼンの連鎖移動機構はまだよく研究されていない。したがって BN の連鎖移動機構がベンゼンなどと同じであると考えられるもののその詳細はわからない。ただ他の置換ベンゼン類より C_s 値が大きいのは CN 基の極性効果が大きいためであるといえる。

(昭和 40 年 4 月、日化第 18 年会一部講演)

終りに、本研究を御指導頂いた大岩正芳教授、および本研究に協力された室家かよ、北川晋也、小梅泰弘、黒田悦典の諸氏に深く感謝いたします。

23) S. L. Kapur, *J. Polymer Sci.*, 11, 399 (1953).

24) 河合、堤、工化, 62, 1133 (1959).

18) 東浦, 日化第 18 年会発表。

19) 岩井, 岡島, 薬誌, 78, 1252 (1958).

20) R. A. Gregg, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3530 (1953).

21) G. S. Misra, R. N. Chadha, *Makromol. Chem.*, 23, 134 (1957).

22) R. N. Chadha, et al, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 240 (1957).

—速 報—

イソプレンのオリゴメリゼーション

(昭和 40 年 10 月 16 日 受理)

須賀 恭一・渡辺 昭次^{*1}

オリゴメリゼーションには種々の方法が知られており、例えばブタジエンは遷移金属錯体と有機アルミニウム化合物からなる触媒によって選択的に二量化されることがよく知られているが¹⁾,

1) 斎藤, 大野, 内田, 御園生, 工化, 66, 1099 (1963); 大塚, 武富, 菊池, 工化, 66, 1094 (1963) など。

イソプレン (I) を選択的に二量化する方法としては、著者らが

*1 Kyoichi SUGA, Shoji WATANABE 千葉大学工学部工業化学科: 千葉市弥生町。

2) 須賀, 渡辺, 第 8 回香料, テルペン, 精油化学に関する討論会講演 (1964)。