SO₂ とスチレンの液相放射線重合⁴⁾においては、スチレン濃度と共に収率が增大する。

スチレンの初期ラジカル生成 G 値は 1.6⁵⁾ であるのに、エチレン、イソブテンはおおの 3.7⁶⁾, 4.4⁷⁾ であり、プロピレンも 4 前後と考えられ、もし濃度-収率の関係において、1) の原因が支配的なら、プロピレンもスチレンの場合と同様の濃度依存性を示すはずである。

しかるに実験の結果は、プロピレンの場合は、スチレンとは逆の SO₂ 濃度-収率の関係が得られた。

したがって 2) の原因が支配的と考えられる。

また DPPH を添加すると生成物が得られないこと、光重合することから、この反応はラジカル重合と考えられる。

液相反応は、不均一系で進行するため、収率が線量率の一次に比例しても、厳密には一分子停止として取りあつかえないが、一応ラジカル停止-一分子停止反応として、次の機構を考える。

ただし、M: プロピレン、S: 無水亜硫酸、R': 重合開始種である。

定常状態では、重合開始種生成速度 R_i と中間体消費速度との間には次の関係が得られる。

$$R_i = k_{t1}[S'] + k_{t2}[M'] \quad (6)$$

- 4) J. Herz, D. Hummel, C. Schneider, *Makromol. Chem.* 64, 95 (1963).
- 5) A. Chapiro, *Discussion Faraday Soc.*, 12, 98 (1952).
- 6) E. Collinson, F. S. Dainton, H. A. Gillis, *J. phys. Chem.* 63, 909 (1959).
- 7) R. M. Noller, B. M. Tolbert, *Rapports Américains. U. C. R. L.* 2932 (1955).

ポリスルホン生成速度 R_p は次式のようにになる。

$$R_p = k_{p1}[S'] [M] + k_{p2}[M'] [S] \quad (7)$$

また交互共重合放次式が成立する。

$$k_{p1}[S'] [M] = k_{p2}[M'] [S] \quad (8)$$

(6), (7), (8) 式より R_p を求めると、次式を得る。

$$R_p = \frac{[M][S]}{k_{t1}/k_{p1}[S] + k_{t2}/k_{p2}[M]} \cdot 2R_i \quad (9)$$

R_i は、放射線強度を I とし、ラジカル生成効率を ϕ とすれば、次のように表わせるし。

$$R_i = I\{\phi_M[M] + \phi_S[S]\}$$

しかるに収率のモノマー濃度依存性は、両モノマーの初期ラジカル生成効率に依らないと考えているので、 $R_i = IK$ とおく。

すると (9) 式は、次のようになる。

$$R_p = 2IK \frac{[M][S]}{k_{t1}/k_{p1}[S] + k_{t2}/k_{p2}[M]} \quad K: \text{定数} \quad (10)$$

実験結果は、SO₂ 濃度増加とともに収率が增大しているの、(10) 式において $k_{t2}/k_{p2} \gg k_{t1}/k_{p1}$ とおくと次式を得る。

$$R_p = 2KI k_{p2}/k_{t2} [S] \quad (11)$$

すなわち R_p は SO₂ 濃度に比例する。

一方固相においては、 $k_{t1}/k_{p1} \approx k_{t2}/k_{p2}$ と考えると、(10) 式の分母は一定となり $R_p \propto 2IK[M][S]$ を得る。

すなわち図 8 の結果とはほぼ一致する。

一般に固相重合と液相重合を同一機構で論ずることは困難であるが、(9) 式を用いれば、少なくとも形式的には、液相と固相の混合比と収率の関係が説明できる。

プロピレンと SO₂ がコンプレックスを生成するか否かは、きょう味ある問題である。しかしコンプレックスの生成が交互共重合体生成の必要条件とは考えられないので、本報においては、コンプレックス生成を考えずに、重合機構を考察した。

プロピレンを提供いただきました三菱油化株式会社、ならびにそのさいお世話いただきました同社、黒田敏彦氏に感謝いたします。

無水亜硫酸中におけるシクロヘキセンの放射線共重合*

(昭和 40 年 8 月 20 日 受理)

伊藤 政幸・九里 善一郎*

シクロヘキセンと無水亜硫酸 (SO₂) の混合物を +25°C から -196°C の温度範囲において、混合比を変えて γ 線照射した。生成ポリスルホン組成は、重合温度、混合比に依らず、シクロヘキセンと SO₂ モル比は 1:1 である。液相における重合速度は、線量率の一次に比例し、DPPH の添加により、ポリマーの生成は減速される。-120°C 以下では、固相で重合し、後重合がみられる。生成ポリスルホンの極限粘度は、DMF 中で 0.1~0.3 である。

1 緒 言

Seyer¹⁾ 等は、シクロヘキセンと SO₂ の相図を作成し、この

*1 本報を「無水亜硫酸中における放射線重合 (第 3 報)」とする。

*2 Masayuki ITO, Zen-ichiro KURI 名古屋大学工学部合成化学教室: 名古屋市千種区、

系は -110°C 以下では固相となること、またシクロヘキセンに SO₂ を吸収させ、数カ月間放置すると、アスファルト状物質が得られ、これはシクロヘキセンと SO₂ の交互共重合物であることを見出した。

1) W. F. Seyer, E. G. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3140 (1933).

また Ryden²⁾ 等により、シクロヘキセンと SO_2 はラジカル開始触媒により重合し、生成ポリスルホンの融点は 200°C 以上であると報ぜられた。

筆者らは、この系について、温度、混合比を変えて、放射線共重合を行った。

2 実験

2.1 試薬

シクロヘキセンは市販品を精留して使用した。

SO_2 は市販品を、前、後留分を除き、脱空気し、五酸化リンで乾燥し、ガス留めに貯蔵する。

2.2 実験方法

ガラス製アンプルにシクロヘキセンを入れ、真空ラインにつなぎ、凍結、脱空気を2度行ない、ガス留めより SO_2 を導入し、アンプルを溶封する。

これを所定温度で、 ^{60}Co γ 線を照射する。

照射後、内容物を秤量ビンに移し、減圧吸引し、未反応物を除く。

ポリスルホン組成は、イオウの化学分析値より算出する。

また重合収率は、原料に対する生成ポリマーの重量パーセントで示す。

3 結果

シクロヘキセンと SO_2 を封入、混合すると、ただちに黄色を呈する。これを常温に数時間放置すると、青紫色となりこれに常温で γ 線を照射しても重合しない。

なお青紫色となった試料から SO_2 を除くと沈殿物が得られ、この物質は、赤外吸収スペクトル、イオウの化学分析の結果から、シクロヘキセンと SO_2 の化合物と考えられるが、くわしくは不明であり、なお研究中である。

3.1 液相重合

3.1.1 照射時間と収率 $+25^\circ\text{C}$ において、混合モル比 1:1 のものを線量率 $7.5 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ で照射し、結果を図1に示す。

図1 照射時間と収率

3.1.2 線量率の影響 $+25^\circ\text{C}$ および -78°C において、混合モル比 1:1 のものを線量率を変え、20 時間照射し、図2に示す。

収量は線量率の一次に比例する。

3.1.3 混合比の影響 種々の温度で、混合比を変え、線量率

図2 線量率の影響

図3 混合比の影響

●: -40°C ○: -78°C ×: $+25^\circ\text{C}$

$7.5 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ で 20 時間照射し、これを図3に示す。

3.1.4 添加物の影響

-78°C において、シクロヘキセン $2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ と SO_2 $2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の混合物に、種々の添加物を加え、 $7.5 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ で 20 時間照射し、結果を表1に示す。

表1 添加物の影響

添加物	添加量(g)	収率(%)
ヨウ素	0.005	12.3
ヨウ素	0.010	12.2
ベンゾキノン	0.005	4.6
ベンゾキノン	0.010	1.6
DPPH	0.005	7.5
DPPH	0.010	5.5
DPPH	0.020	0.0
空 気	約 5 ml	5.9

表1にみられるように、ヨウ素以外のラジカル重合禁止剤により重合率は低下する。

3.2 固相重合

固相重合においては、真に固相で重合するのか、照射後の昇温の際融点付近で後重合するのかが問題となる。

低温固相重合においては、照射後のポリマー分離に際し、必然的に加温することになり、真に固相で重合した部分のみを取り出すことは困難である。

したがって、固相で照射後の処理として次の二つの方法を取った。

1) 照射後ただちにアンプルを約 20°C の水中に投入し、内容

2) L. L. Ryden, F. J. Glavis, C. S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1014 (1937).

物の融解に要する十数秒間水中に置く。このようにして、捕獲ラジカルの急速なる消滅を計り、後重合をよくせしめる。

2) 照射後アンプルを室温に静置し、内容物の融解に至る数日間、比較的徐温されるようにし、後重合を助長する。

3・2・1 添加物及び後処理の影響 シクロヘキセン 1×10^{-2} mol と SO_2 1×10^{-2} mol の混合物を -196°C で 6.0×10^5 rad/hr で 3 時間照射し、おのおの表 2 に示す。

表 2 添加物および後処理の影響

添 加 物	照射後の後処理	収率 (%)
な し	室 温 放 置	0.37
な し	水 中 投 入	0.23
DPPH 0.01 g	室 温 放 置	0.16

3・2・2 照射時間と収率の関係 -196°C において、混合モル比 1:1 のものを 7.5×10^4 rad/hr で照射し、照射後室温放置し、結果を図 4 に示す。

図 4 照射時間と収率

3・2・3 モノマー混合比の影響 -120°C および -196°C において、混合比を変え、 7.5×10^4 rad/hr で 20 時間照射し、照射後室温に放置し、モノマー混合比と収率の関係を図 5 に示す。

図 5 モノマー混合比の影響

○: -196°C ●: -120°C

3・3 重合温度と収率の関係

シクロヘキセンと SO_2 の等モル混合物を種々の温度で、 7.5×10^4 rad/hr で 20 時間照射し、重合率と $1/T(\text{K})$ の関係を図 6 に示す。 -20°C において重合率最大となる。

また -20°C から -100°C の間での活性化エネルギーは 3.2 kcal/mol である。

3・4 イオウ分析値

生成ポリスルホンの一部について、イオウの化学分析を行ない表 3 に示す。

シクロヘキセンと SO_2 等モル組成のポリマーの理論イオウ分析値は、21.9% であり、分析値はこれとほぼ一致する。

図 6 重合温度と重合率

表 3 イオウ分析値

重合温度($^\circ\text{C}$)	SO_2 /シクロヘキセン モル比	イオウ分析値(%)
+25	1/1	19.6
-78	1/1	21.6
+25	1/2	20.3
-196	1/4	21.1

3・5 生成ポリマーの極限粘度

一部のポリマーについて、DMF 溶媒で極限粘度を測定し、表 4 に示す。測定温度は 25°C である。

3・6 ポリスルホンの赤外吸収スペクトル

表 4 ポリスルホンの極限粘度

重合温度($^\circ\text{C}$)	線 量 率	照射時間 (hr)	極限粘度
-40	7.5×10^4 rad/hr	20	0.32
-80	"	"	0.18
-100	"	"	0.12

図 7 ポリスルホンの赤外吸収スペクトル

-78°C において放射線重合で得たポリスルホンの赤外吸収スペクトルの一部を図7に示す。

1120 および 1300 cm^{-1} の吸収は R-S-R に帰属され、1450 cm^{-1} の吸収は、 CH_2 の CH 変角に帰属される。

4 考 察

生成ポリマーの構造は、イオウの分析値、および赤外吸収スペクトルより次のように考えられる。

生成ポリマー組成は、重合温度、混合比に依らず、 SO_2 とシクロヘキセン等モルである。

Dainton³⁾ らにより、 SO_2 とシクロヘキセンは 1:1 コンプレックスを形成すると報ぜられているので、1:1 コンプレックスが重合していくとも考えられる。

しかし Walling⁴⁾ はコンプレックスの形成を考えなくとも、混合比に依らず、一定組成のポリスルホンが生成することを説明できるとしている。

したがって、等モル組成のポリスルホンが生成する原因が、1:1 コンプレックスを形成していることに帰因さるべきか、否かは明らかではない。

液相重合において、ヨウ素が重合を禁止しない理由はよくわからないが、他のラジカル重合禁止剤では重合が減速されることからラジカル重合と考えられる。

また生成ポリスルホンは沈殿するので、厳密には一分子停止と断ずることはできないが、一応一分子停止ラジカル交互共重合と考えると次式が得られる。

ただし、M: シクロヘキセン, S: 無水亜硫酸, R: 重合開始剤である。

したがって定常状態では、開始剤生成速度 R_i と中間体消費速度の間には次の関係がある。

$$R_i = k_{i1}[\text{S}^\cdot] + k_{i2}[\text{M}^\cdot] \quad (6)$$

また、交互共重合反応故次式が成立する。

$$k_{p1}[\text{S}^\cdot][\text{M}] = k_{p2}[\text{M}^\cdot][\text{S}] \quad (7)$$

ポリスルホンの生成速度 R_p は次式で与えられる。

$$R_p = k_{p1}[\text{S}^\cdot][\text{M}] + k_{p2}[\text{M}^\cdot][\text{S}] \quad (8)$$

一方 R_i は放射線強度を I とし、生成効率を ϕ とすれば、次式により表わせる。

$$R_i = I\{\phi_M[\text{M}] + \phi_S[\text{S}]\} \quad (9)$$

(6), (7), (8), (9) 式より R_p を求めると次式を得る。

$$R_p = I\{\phi_M[\text{M}] + \phi_S[\text{S}]\} \frac{[\text{M}][\text{S}]}{k_{i1}/k_{p1}[\text{S}] + k_{i2}/k_{p2}[\text{M}]} \quad (10)$$

(10) 式によれば、モノマー混合比と収率の関係に影響する要因としては、 ϕ および k が考えられる。

ところで、液相においては、 ϕ は温度依存性はないと考えられているので、重合温度によりモノマー混合比と収率の関係に差が見られるのは、 k に原因があると考えられる。

そこでモノマー混合比と収率の関係において ϕ_M と ϕ_S の差が無視できれば、 $\{\phi_M[\text{M}] + \phi_S[\text{S}]\}$ は一定とみなせるので、図3において +25°C では、等モル混合の時収率最大となるので、(10) 式において $k_{i1}/k_{p1} \approx k_{i2}/k_{p2}$ とおける。

また -78°C では $k_{i1}/k_{p1} \gg k_{i2}/k_{p2}$ とおける。

したがって +25°C では、 R_p は次式で示される。

$$R_p = I\{\phi_M[\text{M}] + \phi_S[\text{S}]\} \frac{[\text{M}][\text{S}]}{K\{[\text{S}] + [\text{M}]\}} \quad (11)$$

ただし $K = k_{i1}/k_{p2} = k_{i2}/k_{p1}$

また -78°C では R_p は次式で示される。

$$R_p = I\{\phi_M[\text{M}] + \phi_S[\text{S}]\} k_{p1}/k_{i1}[\text{M}] \quad (12)$$

固相における、モノマー混合比と収率の関係においては、液相と同様に k が主な要因か、固相重合特有の要因によるものかは、なお不明であり、他のモノマーと SO_2 の系についても研究中である。

図8 重合温度と極限粘度

なお重合温度と生成ポリマーの重合度の関係にもきょう味が持たれるが、本報においては、図8に $\log [\eta]$ と $1/T(^{\circ}\text{K})$ をプロットし、定性的ではあるが、次式を得た。

$$\log [\eta] \propto 1/T(^{\circ}\text{K}) \quad [\eta]: \text{極限粘度}$$

(1965 年 4 月, 日本化学会 (大阪) 一部発表)

3) D. Booth, F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1293 (1959).

4) C. Walling, *J. Polymer Sci.*, 16, 315 (1955).