このように、同一被反応物に対する攻撃ラジカル側の置換基の影響を調べるために比較できる、同じ連鎖移動反応の例はほかにはないが、反応形式は異なるがつぎのような反応例がある。すなわち、右田、島村らによる置換フェニルラジカルのモノ置換ベンゼンへのアリール化反応²⁷⁾および木下、井本らによる置換スチレンラジカルのスチレン置換体への付加反応（共重合反応）²⁸⁾である。これらの反応に（5）式を適用すると、攻撃ラジカル側の置換基をかえることによって、 ρ および γ の値は表4に示すようになった。

表4 ρ および γ 値

攻撃ラジカル側の置換基	アリール化反応		共重合反応	
	ρ	γ	ρ	γ
<i>p</i> -CH ₃ O	+0.06	2	+0.85	1.5
<i>p</i> -CH ₃	+0.03	2	—	—
H	+0.05	2	+0.6	1.4
<i>p</i> -Cl	-0.2	2	+0.15	1.5
<i>p</i> -CN	—	—	-0.25	0.9
<i>p</i> -NO ₂	-0.82	2	—	—

表4に見られるように、アリール化反応の場合においてもまた ρ 値はラジカル側の置換基によって大きく変化するが、 γ の値は

- 27) T. Migita, N. Morikawa, O. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 980 (1963); R. Itō, T. Migita, N. Morikawa, M. Ōkuni, O. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 985 (1963); R. Itō, T. Migita, N. Morikawa, O. Simamura, *ibid.*, **36**, 992 (1963).

- 28) 木下、井本, *Makromol Chem.*, 投稿中

近似的に等しい値^{*8}であった。同様の傾向は共重合反応の場合にも認められたが、*p*-シアノスチリルラジカルの反応の γ 値は他の置換スチリルラジカルの反応の γ 値とかなり変化している。従って、上の二つの反応とは反応形式も異なっているが、連鎖移動反応においてもまた攻撃ラジカル側の置換基の、表3に示された程度の範囲では γ 値ほとんど変わらないことを認めてもよいのではないかと思われる。

つぎに参考までに、本連鎖移動反応のポリ-置換スチリルラジカルの攻撃に対するそれぞれの ρ 値を、対応する置換基をもつスチレンモノマーの Bamford らの取り扱い²⁴⁾における α 値および Price²⁵⁾の e 値と比べると、その大きさの変化の順がよく似ている。また一方、 γ 値は対応する置換基で β 値および Q 値を眺めると、 γ 値の変化は後者二つの値ほど変化していないが、わずかな変化の差はまたそれらとよく似ている。

ポリ置換スチリルラジカルの、同一被反応物（クメン置換体）への連鎖移動反応における、置換基効果におよぼす攻撃ラジカル側の置換基の影響は、まだ用いられた置換基の数が少ないので詳細に検討することはできない。しかしながら、得られた ρ 値の変化は、一応攻撃ラジカル側の置換基の極性の方向と大きさを表わしていることが考えられる。一方 γ 値は攻撃ラジカル側の置換基に伴って変化しないことは興味がある。

(1965 年 第 11 回高分子研究発表会(神戸)講演)

*8 これらの値は数値上は等しいが近似的な値である。

ジェン系ポリマーの構造と γ 線グラフト重合速度との関係

(昭和 40 年 12 月 1 日 受理)

釧 実 夫・福元 次 夫・山上 允 之^{*1}

ジェン系ポリマーとしてシスおよびトランス-1,4-ポリイソプレン、シスおよびトランス-1,4-ポリブタジエンとアイソタクチック-1,2-ポリブタジエンを幹とし、ポリマーとアクリロニトリルをベンゼン溶液中で常温で γ 線グラフト重合した。いずれの場合もグラフト重合速度はだいたい照射線量の1/2乗に比例した。1,4-ポリブタジエンは1,4-ポリイソプレンより重合速度は大であり、1,4-ポリイソプレンではシス異性体はトランス異性体とほぼ同一の重合速度を示したが、1,4-ポリブタジエンではトランス異性体の方がシス異性体に比較してやや重合速度が大であり、1,2-異性体は前二者に比較して重合速度は著しく小であった。ビニルカルバゾールをグラフトした時も同じ傾向を認めた。以上ジェン系ポリマーの構造因子とグラフト重合速度との関係を主としてポリマーラジカルの反応性から説明した。

1 緒 言

ジェン系ポリマーを幹とし種々のビニルモノマーを放射線グラフト重合する研究は溶液状態^{1a)}、乳化状態^{1b)}あるいは膨潤^{1c)}、浸漬状態^{1d)}など種々の状態で行なわれている。著者らは天然ゴム、

SBR、乳化重合ポリブタジエンのいずれもラテックスに、主としてアクリロニトリルを γ 線グラフト重合する研究を実施してきたが、SBRのブタジエン部分および乳化重合ポリブタジエンは周知のようにシスおよびトランス-1,4結合と1,2結合からなりたっている。この際シス-1,4、トランス-1,4または1,2結合のような結合様式のちがいが γ 線グラフト重合速度にどのような影響を及ぼすかについて疑問が起った。また同じ結合様式をもつものでもポリイソプレンとポリブタジエンではグラフト重合速度が異なるのではないかと考えられる。天然ゴムおよびガッタパーチャの主要な構成成分はそれぞれシス-1,4-ポリイソプレン（シスPI）およびトランス-1,4-ポリイソプレン（トランスPI）と見なし得る。また最近ポリブタジエンにおいてもその主成分がシス-1,4-

*1 Jitsuo TSURUGI, Tsugio FUKUMOTO, Masayuki YAMAGAMI 大阪府立放射線中央研究所：堺市新家町。

1a) A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers", Pergamon (1960) p. 395.

1b) W. Cooper, P. R. Sewell, G. Vaughan, *J. Polymer Sci.*, **41**, 167 (1959).

1c) D. J. Angier, D. T. Turner, *J. Polymer Sci.*, **28**, 265 (1958).

ポリブタジエン (シス PB), トランス-1,4-ポリブタジエン (トランス PB) またはアイソタクチック-1,2-ポリブタジエン (1,2 PB) からなるポリマーが入手できるようになった。

本報においてはポリイソプレンとして精製した天然ゴムとガッタパーチャを用い、ポリブタジエンとしては上にのべた3種の合成品を用いた。モノマーとしては後に続く研究に関連してアクリロニトリル (AN) を用いた。また比較のため *N*-ビニルカルバゾール (VC) をも使用した。 γ 線グラフト重合はポリマー、モノマーを一定濃度のベンゼン溶液とし、一定条件下で照射し、ポリマーの構造による初期のグラフト重合速度を比較検討した。

2 実 験

2.1 試 料

幹ポリマーとして用いたシス PI, トランス PI, シス PB, トランス PB, および 1,2 PB はおのおの 1% ベンゼン溶液 (ベンゼンは常法により精製した) としてメタノールに沈殿、乾燥後さらに 1% ベンゼン溶液からアセトンで沈殿させた。各ポリマーの出所および諸性質を表 1 に示す。

表 1 試料として用いたポリマーの出所、組成

試 料	出 所	公 称 組 成 (%)	$[\eta]$ 値
シス PI	パール・クレープ	シス-1,4: 97~98	2.06* (トルエン, 35°C)
トランス PI	ガッタ・パーチャ	トランス-1,4: 98.7	1.15* (トルエン, 35°C)
シス PB	フィリップス社 <i>cis-4</i>	シス-1,4: 95	2.6 (トルエン, 30°C)
トランス PB	フィリップス社 <i>trans-4</i>	トランス-1,4: 90	1.03* (ベンゼン, 30°C)
1,2 PB	日本合成ゴム四日 市研究所試作品	アイソタクチック- 1,2: 97.7	7.6 (トルエン, 30°C)

* 著者らの測定

モノマーとして用いた AN は市販品をバキュームラインを用いて液体窒素で冷却下脱気し、常温で減圧 (10^{-4} mmHg) 蒸留した。VC は市販品を減圧 (10 mmHg) 蒸留し、120~145°C の留分をとった。mp 64°C。

2.2 照射条件

ポリマー濃度はすべて 0.147 基本 mol/l, モノマー濃度も 1.51 mol/l と一定にしたベンゼン溶液をつくり、この溶液を AN の場合は 30 ml, VC の場合は 22 ml を 70 ml 容量のガラス製照射管に入れ、バキュームラインを用い、液体窒素で冷却下脱気 (10^{-4} mmHg) して溶封した。線源は 7600 キュリーの Co-60 を用い、あらかじめフリック線量計で線量率を測定した箇所 (線源より一定の距離、角度の点) に試料管をおいた。

2.3 重合物の処理

照射後の溶液を 200 ml のメタノールに投入し、沈殿を常温で減圧 (0.1 mmHg) 乾燥した。えられたポリマーがゴム状態を保持するときは試験用ゴムロール (7×16 cm) で薄いシートにし、ロールにかからないものは乳鉢で粉碎した。ついで 60°C で減圧 (0.1 mmHg) 乾燥、秤量し粗重合物とした。

粗重合物からホモポリマーの分離は、モノマーとして AN を用いた場合は粗重合物を 100 ml の *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中 60°C で 7 時間放置し、メタノールで洗浄、乾燥後秤量してグラフト重合物とした。DMF 抽出液をメタノール中に投じて沈殿は見出されず、また抽出前後の粗重合物の重量は一致したので、AN を用いた重合物ではホモポリマーは生成していないことが認められた。モノマーとして VC を用いた場合は粗重合

物を 100 ml の DMF と封管中常温で 20 時間振とう後、ティッシュペーパーでろ過し、メタノールで洗浄、乾燥後秤量してグラフト重合物とした。表 2 に各種ポリマーを用いたときの粗重合物からの遊離のポリ VC の生成量 (10^{-5} mol) を示す。

表 2 ホモポリマー (ポリ VC) の生成量

照射時間 (hr)	ホモポリマー生成量 (10^{-5} mol)			
	シス PI	トランス PI	シス PB	トランス PB
0.5	0	0.3	0.3	1.0
1	1.24	0.9	1.6	2.3
2	4.87	7.1	4.0	6.9
3.5	9.59	21.0	14.2	17.1
5	20.83	52.3	19.0	26.9

DMF 抽出液をメタノールに投入してえられた沈殿はポリ VC のホモポリマーであることを次の方法によって確めた。

ポリ VC の標準物質としては、過酸化ベンゾイルを重合開始剤として用い、ベンゼン溶液中 15 時間煮沸後メタノールで沈殿させた。この標準物質と粗重合物からの DMF 抽出物は完全に一致した赤外吸収スペクトルを示した。赤外吸収スペクトルの測定にはスジョール法と KBr 法で行ない分光光度計は Perkin Elmer Model 221 を使用した。またシス PI とトランス PI 系からの抽出物の赤外吸収スペクトルには、それぞれシス PI の特性吸収 (843 cm^{-1}), トランス PI の特性吸収 (843 cm^{-1}) とイソプレンの CH_3 基の変角振動 (1380 cm^{-1})²⁾ はみとめられなかった。一方シス PB, トランス PB での抽出物の赤外吸収スペクトルにはそれぞれの特性吸収³⁾ 735 cm^{-1} , 966 cm^{-1} はみとめられなかった。

3 結果と考察

3.1 線量率の影響

シス PI およびトランス PI-AN 系を一定線量率の γ 線で照射したときのグラフト率と照射時間との関係をプロットしたものを図 1 に示す。

ここで

$$\text{グラフト率}(\%) = \frac{\text{グラフトしたモノマーのモル}}{\text{幹ポリマーの基本モル}} \times 100$$

である。実験の部でのべたように、AN 系ではホモポリマー (ポ

図 1 ポリイソプレン-AN 系のグラフト速度と線量率

○, ●: シス PI-AN 系
△, ▲: トランス PI-AN 系

2) W.S. Richardson, *J. Polymer Sci.*, 13, 229 (1954).

3) M.A. Golub, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1794 (1958).

図2 ポリブタジエン-AN系のグラフト速度と線量率

○, ●: シス PB-AN 系
△, ▲: トランス PB-AN 系

図3 ジエンポリマーのグラフト速度と線量率の関係

○: シス PI-AN, △: トランス PI-AN
●: シス PB-AN, ▲: トランス PB-AN 系

り AN) の生成はみとめられなかった。また同一ポリマー濃度 (基本モル濃度) 同一モノマー濃度で全実験を行なっているの で図1のグラフト率 (%) からグラフト速度 = グラフト率 (%) / 時間 (hr) を求め、かつ互に比較することができる。図1から、 重合初期ではそれぞれの線量率ではグラフト重合速度は一定で あり、かつシス異性体とトランス異性体は実験誤差範囲内で一致し たグラフト重合速度を示すことがわかる。

図2にはシス PB およびトランス PB-AN 系の同様な関係を 示す。

図2では図1とちがって、同一線量率ではトランス異性体はシ ス異性体よりややグラフト重合速度は大である。図1, 2 から求 めたグラフト重合速度と線量率の関係を図3に示す。

グラフト重合速度 $\propto$ (線量率)ⁿ の式において、n の値は図3 からポリイソプレンの場合 $n=0.56$ 、ポリブタジエンの場合 0.59 となる。おそらく AN がグラフトすることによりグラフトポリマ ーの溶剤への溶解性が減じるために 0.5 からはずれるのであろ う。今グラフト速度が線量率の $1/2$ 乗に比例すると考えると重合 形式は明らかにラジカル反応である。

3.2 構造因子とグラフト重合速度との関係

図4 1,4-ポリブタジエンと1,2-ポリブタジエンのグラフト速度

線量率: 2.2×10^5 r/hr, ○: 1,2 PB-AN
●: シス PB-AN, ▲: トランス PB-AN 系

図1と図2を比較すると同一線量率の照射ではポリブタジエン 系は相当するポリイソプレン系よりグラフト重合速度が大である ことがわかる。図4には 2.2×10^5 r/hr の線量率で照射した場合、 1,2 PB への AN のグラフト率と照射時間の関係を示す。比較の ため同じ線量率でのシス PB およびトランス PB の関係を再録 した。

図4から 1,2 PB は 1,4-ポリマーに比べてグラフト重合速度 が著しく低いことがわかる。

ポリマーの構造因子と重合速度との関係を考えると、3.1 で明 らかにしたようにラジカル機構によらねばならない。またベンゼ ン溶液中の AN のみの γ 線重合よりもポリマー存在下のグラフト 重合の方が速度がはやいことは周知の事実である。このことは本 実験においても十分量のモノマーが存在するにもかかわらず、遊 離のポリ AN が見出されなかったことから実証される。それゆ え最初に放射線によりポリマーラジカルが生じ、これが AN のグ ラフト重合を開始するという周知の機構に従って進む。

本研究では、同一モノマーを同一濃度で用いているので、重合 成長反応、停止反応は同一であり、重合開始反応のみがポリマー によって異なると考えられる。重合開始速度はこの際、 γ 線によ るポリマーラジカルの生成速度と、このラジカルによる重合開始 速度にわけられる。種々の構造をもつジエン系ポリマーが γ 線に よりポリマーラジカルを生成する速度は現在のところ実験はなく 不明であるが、かくして生成したポリマーラジカルの反応性につ いては自動酸化反応あるいは過酸化反応との反応を参考とすること ができる。まずポリイソプレン

の自動酸化では 1, 4, 5 の炭素が脱水素されるが、このうち 4 の 炭素が最も脱水素化されやすい^{4,5)}。ポリブタジエン

4) J. L. Bolland, *Trans Faraday Soc.*, 46, 358 (1950).

5) 増尾, 工化, 67, 1113 (1964).

では1と4の炭素が脱水素される。Vander Hoff⁶⁾は1,4-ポリブタジエンの1または4の炭素は1,4-ポリイソプレンの4の炭素より脱水素され難く、従ってポリブタジエンラジカルはポリイソプレンラジカルより反応性に富むとのべている。実際ゴムを過酸化化物で加硫(架橋)する場合、ポリイソプレンでは分解した過酸化化物1分子から1個の架橋が生成するのに対し⁶⁾、ポリブタジエンでは分解した過酸化化物1分子から10個またはそれ以上の架橋が生成することが知られている⁷⁾。この説明として他の分子の2重結合へのポリマーラジカルの添加が連鎖反応的に起るとされている。このように一般にポリブタジエンラジカルがポリイソプレンラジカルより反応性に富むと考えてよく、グラフト重合の反応開始速度もこれに原因すると考えられる。

ポリイソプレンとポリブタジエンのグラフト重合速度の差をポリイソプレンのメチル基による立体障害によると考えることもできる。ポリイソプレンの4の炭素が脱水素されると、生じたラジカルは共鳴により

のような限界構造式をもち、この場合はメチル基の立体障害がきくかも知れない。図5にはシス PB, トランス PB, シス PI, トランス PI に 2.2×10^5 r/hr の線量率で VC をグラフトした際のグラフト重合率と照射時間の関係を示す。

AN より、もっとかさの高い VC をモノマーとして用いた場合、もしポリイソプレンのメチル基の立体障害がきくとすれば、ポリブタジエンのグラフト重合速度とポリイソプレンのそれとの差がAN の場合よりもっと開いてよいはずであるが、結果はむしろ逆であった(図5には比較のためANのグラフト重合率を点線で示してある)。それ故立体障害は考えられないで、ポリマーラジカルの反応性のみが関係するのであろう。

次に1,2 PB と1,4-ポリブタジエン(シス PB またはトランス PB)のグラフト速度の差について考える。Van der Hoff⁶⁾は1,2 PB

の1の炭素は1,4-ポリブタジエンの1の炭素と同程度に脱水素されやすく、従ってこの場合はグラフト速度の差はポリマーラジカルの生成速度の差に帰せねばならない。1,4-ポリブタジエンは

図5 ジェンポリマーへのVCのグラフト重合速度
線量率: 2.2×10^5 r/hr, ○: シス PI-VC, △: トランス PI-VC
●: シス PB-VC, ▲: トランス PB-VC 系, 破線は AN のグラフト重合速度を示す。

1,2 PB に比べてポリマーラジカルが生成しやすいと思われる。

最後に1,4-ポリブタジエンにおいて、トランス異性体がシス異性体よりも大きいグラフト重合速度をもつ理由について考えた。おそらくトランス異性体から生じたラジカルはシス異性体からのラジカルより反応性が高いのであろう。2-ブテンおよびスチルベンへのメチルラジカルの付加反応において、シス異性体よりもトランス異性体の方が反応性の高いことが報告されている⁸⁾。本報の結果を説明するには1,4-ポリブタジエンにおいてはシス、トランスの差があらわれたが1,4-ポリイソプレンにおいてはこの差はグラフト重合速度にあらわれる程十分大きくなかったものと考えられる。

以上の実験結果、すなわち構造因子とグラフト重合速度との関係をγ線照射により生じたポリマーラジカルの反応性の相異から主として説明した。この際、γ線照射によるポリマーラジカルの生成速度または反応性についてのデータはないので、過酸化化物からのデータを用いたけれども、逆にポリマーの放射線による反応(架橋, 崩壊, グラフト重合など)はかえって、ポリマーの構造因子と反応性の関連を研究するための有力な手段を与えるものとする。本報においては仮定的な推察を行なったけれど、新しい事実を提出して今後の研究に資したい。

6) B. M. E. Vander Hoff, *Rubber Chem. Technol.*, 38, 560 (1965); C. R. Parks, O. Lorenz, *J. Polymer Sci.*, 50, 287 (1961).

7) L. D. Loan, *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 2259 (1964).

8) A. F. Trotman-Dickenson, "Free Radicals, An Introduction, John Wiley, New York, (1959) p. 110.