お次報で反応機構の詳細について考察を加える予定である。

水分はアルカリ性物質を添加したシアニ化水素のアルカリ性を低下させる作用があり、したがってシアニ化水素のアルカリ性重合の速度を減少させる。従来含水シアニ化水素は無水シアニ化水素よりも貯蔵中重合を起こしやすいとされ、またそのために容器の破壊される危険も大きいことが実験的にも示されているが、こ

のことに本実験結果との関係についても、続報で述べる予定である。

(1964 年 4 月, 日本化学会第 17 年会講演)

本研究を進めるにあたり、研究費の一部を高圧ガス協会よりの寄付に仰いだことを感謝します。

スルフィド、スルホキシド、スルホンの連鎖移動作用^{*1}

(昭和 41 年 8 月 9 日 受理)

箕浦 有二^{*2}・杉村 孝明^{*3}・平原 拓治^{*2}

ジフェニルスルフィド (DPS) およびその酸化生成物であるスルホキシド (DPSO), スルホン (DPSO₂) および、ジベンジルスルフィド (DBS), その酸化生成物であるスルホキシド (DBSO), スルホン (DBSO₂) などのイオウ化合物が、ビニルモノマーのラジカル重合に及ぼす影響について考察した。

本報では、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤としたメチルメタクリレートおよびスチレンの重合におけるこれらの化合物の連鎖移動作用について検討し、連鎖移動定数を求め、さらに、これらのイオウ化合物に対する Q, e 値を求めた。

いずれも、比較的小さい連鎖移動定数を示し、これらのイオウ化合物の酸化状態が増すにつれて、連鎖移動定数は、小さくなった。ジフェニル化合物では、 $d\pi-p\pi$ interaction が、ジベンジル化合物では極性項よりも、電子共有型共鳴が、連鎖移動反応に寄与することが判明した。また、 Q 値は、いずれも 10^{-3} のオーダーで小さく移動剤ラジカルは直ちに再開始に入っていくものと思われる。 e 値は、これらのイオウ化合物の酸化状態が増すにつれて増大した。

1 緒 言

メルカプタン類およびジスルフィド類が、ラジカル重合に及ぼす影響については、すでに多数の報告がなされているが¹⁻⁹⁾、スルフィド、スルホキシド、スルホンという有機イオウ化合物の中では基礎的な骨格をなしていると考えられる一連の化合物が、ビニルモノマーのラジカル重合に及ぼす影響を比較、検討した報文は見られないようである。ここでは、芳香族置換基を有するイオウ化合物としてジフェニルスルフィド (DPS), ジフェニルスル

ホキシド (DPSO), ジフェニルスルホン (DPSO₂) また、脂肪族置換基を有するイオウ化合物としてジベンジルスルフィド (DBS), ジベンジルスルホキシド (DBSO), ジベンジルスルホン (DBSO₂) を選び、これらのイオウ化合物が、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤としたメチルメタクリレート (MMA) およびスチレン (St) の重合に及ぼす影響について、連鎖移動作用の面から考察し、その反応性を比較、検討した。

2 実 験

2.1 イオウ化合物の合成

2.1.1 ジフェニルスルフィド (DPS)¹⁰⁾ 86 g のドライベンゼンと、46 g の無水塩化アルミニウムを、滴下漏斗、かきまぜ棒付きの三つ口フラスコ中に入れ、この混合物を氷浴中で 10°C 以下に冷却してから、40 g の塩化イオウを、4 g のベンゼンに溶かした溶液を滴下し、温度を 10°C 以下に保持しつつ、1 時間かきまぜた。塩化イオウのベンゼン溶液を全部滴下してから、反応混合物を氷浴から取り出し、室温で、2 時間かきまぜた後、HCl を放出しなくなるまで、30°C に加熱した。それから、混合物を 100 g の氷上に注ぎ、ベンゼン層を取り出し、分離イオウを除去してから、溶媒を留去し、減圧蒸留によって精製した。(162~163°C/18 mmHg)。収量 45 g。 n_D^{25} 1.4515。

2.1.2 ジフェニルスルホキシド (DPSO)^{11,12)} 100 g のドライベンゼン、33 g のチオニルクロリドを滴下漏斗、かきまぜ棒

*1 本報を「イオウ化合物の重合に及ぼす影響 (第 5 報)」とする。

*2 Yuji MINOURA, Takuji HIRAHARA 大阪市立大学原子力調査研究室：大阪市北区南扇町。

*3 Takaaki SUGIMURA 現在は、日本ゼオン中央研究所：川崎市大師河原夜光。

1) W.H.Stockmayer et. al., *Makromol. Chem.*, 44~46, 427 (1961).

2) W.A.Pryor, T.L.Pickering, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2705 (1962).

3) R.A.Greg, D.M.Alderman, F.R.Mayo *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3740 (1948).

4) A.V.Tobolsky, B.Baysal *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1757 (1953).

5) I.M.Kolthoff et. al., *J. Polymer Sci.*, 16, 471(1955).

6) T.E.Ferriington, A.V.Tobolsky *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4510 (1955).

7) 大津, 津田, 小林, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1517 (1965).

8) P.D.Bartlett, D.S.Trifan, *J. Polymer Sci.*, 20, 457 (1956).

9) D.M.Gardner, G.K.Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3295 (1956).

10) W.W.Hartman, L.A.Smith, J.B.Dickey, "Organic Syntheses, Coll Vol. II", John Wiley & Sons Inc., New York (1950) p.242.

11) R.L.Shriner, H.C.Struck, W.J.Jorison, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2060 (1930).

12) Colby, McLaughlin, *Ber.*, 20, 197 (1887).

付きの三口フラスコに入れ、氷浴で、よく冷却してから、60 g の無水塩化アルミニウムを少しずつ加えた。反応混合物を氷浴から取り出しスチームバス上で HCl を放出しなくなるまで還流した。それから反応混合物を 600 g の氷上に注ぎ、黄油を分離して取り出し、蒸留水で数回洗浄した後、ベンゼンを追出し、残分を冷却して結晶化させた。そして石油エーテル (bp 70~90°C) を使い、再結晶法によって精製した。収量 32 g, mp 70°C。

分析値 C 71.55%, H 5.30%

計算値 C 71.21%, H 4.98%

2・1・3 ジフェニルスルホン (DPSO₂)¹³⁾ 10 g の DPSO, 10 ml の氷酢酸をビーカーに入れ、かきまぜながら 6 g の H₂O₂ (30%) を注ぎ、かなり激しく加熱した後、室温に一昼夜放置し氷酢酸を留去した後、エチルアルコールで再結晶を繰り返して精製した。収量 10 g, mp 128°C。

分析値 C 66.39%, H 5.05%

計算値 C 66.04%, H 4.62%

2・1・4 ジベンジルスルフィド (DBS)^{11,14)} 130 g のベンジクロライド, 30 ml のエタノールおよび 100 ml の水に溶かした 120 g の硫化ナトリウム (Na₂S・9 H₂O) をフラスコに入れ、約 17 時間還流した後、油状物質を分離し、冷却して結晶化させた。エタノールで再結晶を繰り返して精製した。収量 74 g, mp 49°C。

分析値 C 78.85%, H 7.26%

計算値 C 78.45%, H 6.58%

2・1・5 ジベンジルスルホキシド (DBSO)^{14,15)} 30 g のジベンジルスルフィド, 20 ml の氷酢酸をビーカーに入れ、氷浴で冷却し、激しくかきまぜながら 5 g の H₂O₂ (30%) を加えた後、室温に 12 時間放置し、氷酢酸を留去した後、エタノールで、再結晶を繰り返して精製した。収量 21 g, mp 133~134°C。

分析値 C 72.76%, H 6.38%

計算値 C 72.68%, H 6.08%

2・1・6 ジベンジルスルホン (DBSO₂)¹³⁾ 7 g の DBS, 10 ml の氷酢酸をビーカーに入れ、かきまぜながら、計算量よりやや多い目の 9 g の H₂O₂ (30%) を加え、激しく加熱した後、1 昼夜室温に放置した。氷酢酸を留去した後、エタノールで再結晶を繰り返して精製した。収量 7.8 g, mp 150~151°C。

分析値 C 68.82%, H 6.17%

計算値 C 68.20%, H 5.68%

2・2 その他の試料

MMA は、市販品を水蒸気蒸留した後、10% の NaOH 水溶液で洗浄し、水洗した。塩化カルシウムで乾燥後、使用前に窒素気流中で減圧蒸留した。

St は、市販品を、10% の NaOH 水溶液で洗浄し、水洗した後、塩化カルシウムで乾燥し、使用前に窒素気流中で減圧蒸留した。

2・3 重合操作

重合は、通常の封管法によって行なった。一定量の開始剤、イオウ化合物、モノマー、ベンゼンを試験管に加え、ドライアイス-メタノール浴で凍結し、窒素置換、溶解を 3 回繰り返して行な

った後、封管とし 50°C のフリマゼ式恒温槽で一定時間重合させた後、メタノール中に沈殿させ、ろ過後、乾燥したポリマーの重量より重合速度を求めた。ただし、いずれの場合も、転化率を 10% 以下に留めた。

2・4 重合度 ($\bar{P}_n$) の測定

生成ポリマーの重合度は、ウペローデ粘度計により極限粘度を求め、次式に従って算出した。

$$\bar{P}_n = 2200[\eta]^{1.13} \quad (\text{MMA})^{16)} \quad (\text{I})$$

$$\bar{P}_n = 1770[\eta]^{1.4} \quad (\text{St})^{17)} \quad (\text{II})$$

但し、いずれも 30°C、ベンゼン溶液で測定

3 結果および考察

開始剤として 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を使用した MMA および St の重合に、これらのイオウ化合物を添加し、その影響を検討した。その結果、これらのイオウ化合物は図 1, 2 に示すとおり、0~1.5・10⁻³ mol の範囲内 ([MMA]=4.67 mol, [St]=4.35 mol, [AIBN]=1・10⁻³ mol, ベンゼン溶媒, 50°C) では、いずれもが、重合速度に変化を及ぼさないことが判明した。そこで、ウペローデ粘度計によって、生成ポリマーの極限粘度 $[\eta]$ を求め、(I), (II) 式によって、生成ポリマ

図 1 反応時間と重合収量の関係

[AIBN]=1・10⁻³ mol, [MMA]=4.67 mol ベンゼン溶液中、重合温度 50°C
○: DPS, DPSO, DPSO₂, DBS, DBSO, DBSO₂
おのおの 0~1.50・10⁻³ mol

図 2 反応時間と重合収量の関係

[AIBN]=1・10⁻³ mol, [St]=4.35 mol, 重合温度 50°C
○: DPS, DPSO, DPSO₂, DBS, DBSO, DBSO₂
おのおの 0~1.50・10⁻³ mol

13) H. Rheiboldt, E. Giesbrecht *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 973 (1946).

14) C. Märker, *Ann.*, 136, 88 (1865).

15) O. Hinsberg, *Ber.*, 41, 2838 (1908).

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

17) D. H. Johnson, A. V. Tobolsky *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 938 (1952).

図3 DPS存在下の重合における $(1/\bar{P}_n)$ と $[DPS]/[Monomer]$ との関係
○: St, ●: MMA

図4 DPSO存在下の重合における $(1/\bar{P}_n)$ と $[DPSO]/[Monomer]$ との関係
○: St, ●: MMA

図5 $DPSO_2$ 存在下の重合における $(1/\bar{P}_n)$ と $[DPSO_2]/[Monomer]$ との関係
○: St, ●: MMA

図6 DBS存在下の重合における $(1/\bar{P}_n)$ と $[DBS]/[Monomer]$ との関係
○: St, ●: MMA

図7 DBSO存在下の重合における $(1/\bar{P}_n)$ と $[DBSO]/[Monomer]$ との関係
●: MMA, ○: St

図8 $DBSO_2$ 存在下の重合における $(1/\bar{P}_n)$ と $[DBSO_2]/[Monomer]$ との関係
○: St, ●: MMA

の重合度 ($\bar{P}_n$) を算出し、 $\bar{P}_n - ([\text{イオウ化合物}]/[\text{モノマー}])$ の関係を図3~8に示した。

Ⅲ式に基づき、図3~8の直線の勾配より、これらのイオウ化合物に対する C_{tr} を決定し、その結果を表1に示した。

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = K + C_{tr} \frac{[\text{イオウ化合物}]}{[\text{モノマー}]} \quad (\text{Ⅲ})$$

また、 $C_{tr}(\text{MMA})$ 、 $C_{tr}(\text{St})$ の値から、(Ⅳ)式によって、これらのイオウ化合物の Q 、 e 値を求め、ともに表1に示した (St および MMA の Q 、 e 値はおおよそ 1.0、-0.8 および 0.74、0.40 を用いた)。

$$C_{tr} = \frac{Q}{Q_1} \exp[-e_1(e - e_1)] \quad (Ⅳ)$$

Q_1 : モノマーの Q 値 e_1 : モノマーの e 値

これらのイオウ化合物は、連鎖移動剤としては、いずれも、それほど活性ではなく、連鎖移動反応によって生じた移動剤ラジカルは、ポリマーラジカルに比べて十分に活性であるため、いずれ

表1 イオウ化合物の連鎖移動定数と Q 、 e 値

イオウ化合物	$C_{tr}(\text{MMA}) \cdot 10^3$	$C_{tr}(\text{St}) \cdot 10^3$	$Q \cdot 10^3$	e
DPS	6.4	5.6	8.1	1.6
DPSO	1.3	2.4	2.1	2.3
$DPSO_2$	0.6	2.1	1.1	3.0
DBS	9.8	6.9	9.9	1.2
DBSO	3.9	5.1	6.0	2.0
$DBSO_2$	4.0	5.2	6.1	2.0

の場合にも、重合速度の変化は見られなかった。

芳香族イオウ化合物のうちでは、DPS が最も大きな C_{tr} を示し、 $DPSO_2$ が最も小さな値となった。Ph-X-Ph (X=S, SO, SO_2) では、フェニル基の π 軌道と S の d 軌道との $d\pi-p\pi$ interaction があり S の軌道は空間に広く広がっているが、S 原子に酸素原子のような電子吸引性基が付くと、より中心へと引きつけられる。よって、 $d\pi-p\pi$ interaction は、 $DPS < DPSO < DPSO_2$ の順に大きくなる¹⁹⁾。よって C-S 結合は、 $d\pi-p\pi$ interaction の最も小さい DPS が、最も攻撃され易い。また、DPSO と、 $DPSO_2$ とを比較した場合、DPSO の S→O 結合は、半イオン性

18) N. Fuhrman, R. B. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3281 (1954).

19) R. J. Gillespie *J. Chem. Soc.*, 1952, 1003.

結合²⁰⁾で、その結合力定数は $6 \sim 8 \cdot 10^5$ dyn/cm であるのに対し、DPSO₂ の SO₂ 結合は、二重結合性が大きく^{21,22)}、その結合力定数は $9 \cdot 10^5$ dyn/cm であり、S→O は SO₂ に比べるとかなり切れやすい^{23,24)}。そしてまたラジカルとの反応点については下式に示した例が知られていることから²⁴⁾、DPSO では S→O 結合が切断されるものと考えられ、DPSO₂ では SO₂ よりも C-S 結合が切れるものと考えられる。

結局、C-O、SO 結合ともに、ほかの 2 者よりも強固な DPSO₂ が、最小の C_{tr} を示したことは、reasonable であろう。

また、ベンジル化合物では、hetero 原子に隣接した活性メチレン基が存在することおよび $dz-p\pi$ interaction がなくことか

- 20) C. C. Price, S. Oae, "Sulfur Bonding", Chapter 3, 4 Ronald Press New York (1962).
- 21) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press Ithaca New York (1940) p. 240.
- 22) G. M. Phillips, J. S. Hunter. L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1945, 146.
- 23) D. Barnard, J. M. Fabian. H. D. Koch *J. Chem. Soc.*, 1949, 2442.
- 24) S. Oae, S. Kawamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 163 (1963).

ら、おのおの、相当するフェニル化合物よりも大きい C_{tr} が得られ、つぎの順となった。

ベンジル化合物では、連鎖移動反応は、活性メチレン基の水素引抜きが主反応であるから、これに、極性項が強く影響するものと予想されるが、実験の結果では、上記のと通りの順序であった。よって極性項よりも、イオウの殻拡大によって起こるつぎのような電子共有型の共鳴が主に作用し、2 対の非共有電子対を持つ $\dot{\text{C}}-\text{S} \leftrightarrow \text{C}=\dot{\text{S}}$

つ DBS が電子共有型共鳴により生成したラジカルの安定化を計っていると考えられる。しかし、DBSO では、一対の非共有電子対を持つのみで、電子共有型共鳴への寄与は、DBS に比して小さくなるため、 C_{tr} は DBS の場合よりも、わずかに小さくなったと考えられる。

また、MMA, St により、おのおの C_{tr} を求め、II 式よりこれらのイオウ化合物の Q, e 値を求めた。

Q 値は $\text{S} > \text{SO} > \text{SO}_2$ の順となり、いずれの場合も、 10^{-3} のオーダーで小さく、生成ラジカルが活性に富むことを示している。

また、 e 値は、いずれも正の値となりイオウ原子に酸素原子の付いたもの程、大となり $\text{S} < \text{SO} < \text{SO}_2$ の順であった。この場合、 e は正で、 $C_{tr}(\text{St}) > C_{tr}(\text{MMA})$ となったから、同じ Ph_2-X に対しては、攻撃するラジカルが電子供与性であるほど、 C_{tr} は大となるといえる。

(昭和 40 年 4 月, 昭和 40 年 10 月, 日本化学会第 18 年会, 第 14 回高分子討論会講演)

フタル酸ジアリルとスチレンの共重合^{*1}

(昭和 41 年 7 月 25 日 受理)

松 本 昭・大 岩 正 芳^{*2}

フタル酸ジアリル (M_1) とスチレン (M_2) の共重合を、過酸化ベンゾイルを開始剤として 60, 70, 80, 90°C で、また過酸化ジ-*tert*-ブチルを開始剤として 100, 110, 120, 130°C でそれぞれ行なった。モノマー反応性比は Mayo-Lewis の共重合式を適用して求め、つぎの値を得た。

温度	60	70	80	90	100	110	120	130
r_1	0.057	0.088	0.105	0.081	0.053	0.066	0.105	0.134
r_2	32.8	27.5	23.8	18.8	21.4	19.4	16.9	15.1

またモノマー中のフタル酸ジアリルのモル分率が増加するにしたがって、重合速度がいちじるしく減少するとともに、共重合度が低下し、さらに温度上昇による重合速度の増加はいちじるしいことを見出した。またフタル酸ジアリルの鎖内環状化反応は、スチレンとの共重合においても起こり、その割合はスチレンの増加とともに減少することがわかった。

1 緒 言

フタル酸ジアリル (DAP) は工業的に重要なモノマーであり、その単独重合に関する報告は多い¹⁻⁷⁾。しかし、その共重合につ

いては、DAP が共重合性のよいモノマーであることはすでに記されている⁸⁾ が、詳細な研究は酢酸ビニル⁹⁾ や塩化ビニリデン¹⁰⁾ について見られる程度である。

著者らは DAP とスチレン (St) の共重合を行ない、そのモノ

*1 本報を「ジアリル化合物の重合に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Akira MATSUMOTO, Masayoshi OIWA 関西大学工学部 応用化学科：吹田市千里山。

1) W. Simpson, *J. Soc. Chem. Ind.*, 65, 107 (1946).

2) W. Simpson, *J. Polymer Sci.*, 10, 489 (1953).

3) M. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 22, 610 (1954).

4) W. Simpson, T. Holt, *J. Polymer Sci.*, 18, 335 (1955).