は $\text{-O}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}$ でベンゼン核との共鳴安定化, 1,3-ジオキソランの場合

合には $\text{-O}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2 \longleftrightarrow \text{-O}^\oplus=\text{CH}_2$ で安定化するため, 普通のビニルモノマーに比べて安定なカルボニウムイオンと考えられ, ケテンの安定なアシルカルボニウムイオンと交互生長して共重合が可能であるが, これに対してオキシニウム型で生長すると考えられる THF や BCMO とケテンは共重合せず, テトラヒドロフランの場合にはコン跡のポリケテン, BCMO の場合には低収率で BCMO のホモポリマーが得られるにすぎず, この場合にもオキシニウムイオンとカルボニウムイオンの交互生長が起こっていないことがわかる。一方, ケテンと $\text{C}=\text{C}$ 二重結合をもつ化合物との共重合ではランダムコポリマーは得られず, 1,1-ジフェニルエチレン, トランススチレンいずれの場合にもケテンのホモポリマーが得られた。スチレンとの共重合では¹¹⁾, やはりコポリマーは得られず, スチレンのホモポリマーが得られた。

上述のように, ケテンはカルボニウムイオン型で生長するビニ

ルモノマーとも共重合せず, またオキシニウムイオン型で生長するモノマーとも共重合しないが, ベンズアルデヒド, 1,3-ジオキソラン, エピクロルヒドリンと低分子量ながら共重合することがわかった。

著者らは, 環状ホルマールや3員環オキシドがビニルモノマーとも環状エーテルともカチオン共重合することから, これらのモノマーの生長末端はカルボニウムイオン性とオキシニウムイオン性をもった中間的な形であると考えてきたが¹²⁾, ケテンとの共重合の上述の結果もこの考え方を支持するものである。

この考え方によれば, ケテンの生長末端もカルボニウムイオン性とオキシニウムイオン性をもった中間的な形であると考えられるが, ケテンがビニルモノマーとも4員環以上の環状エーテルとも共重合しない理由は明らかではない。

また, ケテンとベンズアルデヒドが, アニオン重合によってもカチオン重合によっても, ほとんど同一の交互共重合体を生成することは興味ある事実であろう。

- 12) Y. Yamashita, T. Tsuda, M. Okada, S. Iwatsuki, *J. Polymer Sci., A-1*, 4, 2121 (1966).

11) 山下雄也, 内川昭彦, 未発表データ。

無水亜硫酸と塩化ビニルの放射線共重合^{*1}

(昭和42年7月22日受理)

鈴木 博・伊藤 政幸・九里 善一郎^{*2}

塩化ビニルと無水亜硫酸 (SO_2) との混合物を γ 線により, 室温から -196°C の範囲の種々の温度で共重合反応を行なった。

室温および -78°C での液相重合では収率は線量率の1乗に比例し, ジフェニルピクリルヒドラジルの重合禁止剤により重合が禁止される。

生成ポリスルホンの組成は温度に依存し, 室温では塩化ビニルと無水亜硫酸の比は 3.6:1 であり, -78°C ではほぼ 1:1 の交互共重合物である。

収率の無水亜硫酸モル濃度依存性は, 室温では無水亜硫酸モル濃度の低い方で最大になり, -78°C では逆に無水亜硫酸モル濃度の高い方で最大となる。

-196°C の固相重合では収率は非常に少ない。

なお収率の最大値は -60°C 付近であった。

1 緒 言

周知のように無水亜硫酸は多くのモノマーと交互共重合物を作る。得られるポリスルホンの組成は 1:1 のものが多いが, イソプテンでは液相でイソプテン対 SO_2 比 1:1, 固相で 3:2 のポリスルホンを生ずる¹⁾。またスチレン²⁾ および塩化ビニル^{2,3)} では室温で 2:1 のものが低温では 1:1 のポリスルホンに変化することが知られている。

著者らは放射線を用いて塩化ビニルの系についてさらに詳細に調べたところ, ポリスルホンの組成比は室温では 3.6:1 のものが得られ, 低温にいくに従い連続的に変化して 1:1 のものに近づくことを見出したので, 重合温度, 混合比に対する重合収率の関係をあわせてそれらの結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

無水亜硫酸は市販品を液体窒素浴を用い脱空気を行なった後, 前後留分を除き, 五酸化リンで脱水しガス貯めに貯蔵した。

塩化ビニルは無水亜硫酸と同様に脱空気を行ない, 前留分を除き, 脱水しガス貯めに貯蔵した。

その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

2.2 実験方法

内容積約 10 ml のガラス製アンプルを真空ラインにつなぎ, ここにガス貯めより無水亜硫酸および塩化ビニルを液体窒素浴を用

*1 本報を「無水亜硫酸中における放射線重合(第9報)」とする。

*2 Hiroshi SUZUKI, Masayuki ITO, Zenichiro KURI 名古屋大学工学部合成化学教室: 名古屋市千種区不老町。

1) 伊藤, 九里, 工化, 69, 2009 (1966)。

2) J. Herz, D. Hummel, C. Schneider, *Makromol. Chem.*, 64, 95 (1963)。

3) C. S. Marvel, F. J. Glavis, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2622 (1938)。

い導入する。導入された無水亜硫酸および塩化ビニルの量はガス貯めの圧力変化から読みとる。導入後アンプルを密封する。

これを所定温度で ^{60}Co γ 線を用い照射し、照射後アンプルを開封し内容物を秤量ビンに移し、約1昼夜放置し未反応物を除き秤量する。

ポリスルホンの組成はイオウの化学分析値から算出する。

重合収率は原料に対する生成ポリスルホンの重量パーセントにて示す。

3 結 果

3.1 混合比および温度の影響

種々の温度で混合比を変え、一定線量率で一定時間照射し、収率と混合比の関係を図1から図5に示した。室温においては図1から明かなように無水亜硫酸濃度の低い領域に最大値が存在し、図2から図5に示されたとおりに温度が0, -20, -40, -60, -78°Cと変化するに従い、収率の最大値は無水亜硫酸濃度の高い領域に移る。図において◎印は照射時間と収率の関係から求め

図1 ◎モノマー組成と収率
室温, 5 hr, 6.1×10^4 rad/hr

図2 ◎モノマー組成と収率
0°C, 4 hr, 6.1×10^4 rad/hr

図3 ◎モノマー組成と収率
-40°C, 4 hr, 6.1×10^4 rad/hr

図4 ◎モノマー組成と収率
-60°C, 4 hr, 6.1×10^4 rad/hr

図5 ◎モノマー組成と収率
-78°C, 4 hr, 6.1×10^4 rad/hr

図 6 重合収率と照射温度の関係
1/1, 3 hr, 6.1×10^4 rad/hr

た値である。

これらの結果より等モル混合物系の重合速度に対する温度の依存性を調べると図 6 に示すように、天井温度は 40°C 付近に存在し、 -60°C 付近で最大となった。

3.2 線量率および添加物の影響

ラジカル重合禁止剤として DPPH (ジフェニルピクリルヒドラジル)、ベンゾキノン、ヨウ素の添加により重合が禁止され、この重合がラジカル機構であることを示しているが、収率の線量率依存性については、室温および -78°C においておのおの一定の混合比の物を照射した結果、1 乗に比例していることがわかった。

3.3 生成ポリスルホンの性質

生成ポリスルホンの溶解性に関しては表 1 に示したとおりの結果が得られた。表からわかるように 0°C で生じたポリスルホンは、室温および -78°C 生成のものと性質が異なるようである。塩化ビニルのホモポリマーの存在については、溶媒に溶解させたり、カセイソーダ水溶液で分解したりしてまったく含有されていないことを確かめた。

得られたポリスルホンは DMF (*N,N*-ジメチルホルムアミド) には可溶であったので、これを溶媒として室温、 0°C 、 -78°C 生

表 1

	ポリスルホン			ポリ塩化ビニル
	室温	0°C	-78°C	
メタノール	-	-	-	-
ベンゼン	-	-	-	-
クロロホルム	-	-	-	-
ニトロベンゼン	-	-	-	+
アセトン	+	-	+	-
ジオキサン	+	-	+	-
THF	+	-	+	+
DMF	+	+	+	+
シクロヘキサノン	+	+	+	+
アルカリ分解	一部分解	一部分解	分解	分解せず

+: 可溶, -: 不溶

表 2

照射温度	混合比 (塩化ビニル/ SO_2)	$[\eta]$ (100 ml/g)
室温	1/1	0.54
0°C	1/1	1.30
-78°C	1/1	0.13

成のポリスルホンの極限粘度 ($[\eta]$) を求め、表 2 に示した。

この場合も 0°C で生じたポリスルホンが他の温度で生じたものより遙かに大きな $[\eta]$ を示している。

室温、 0°C 、 -78°C 、 -196°C 生成のポリスルホンの赤外吸収スペクトルは、すべて 1335 cm^{-1} および 1135 cm^{-1} 付近に $-\text{SO}_2-$ による吸収が見られた。

図 7 に生成ポリスルホン組成の温度依存性のグラフを示した。室温付近では塩化ビニルモノマー対 SO_2 の比が 3.6 であるが、低温になるにつれこの組成比は連続的に減少し、 -78°C 付近では等モル交互共重合物のできるようになることがわかる。

0°C で生じたポリスルホンの溶解性ならびに粘度の特異性は図 7 の組成-温度の関係では説明つけられない。恐らく原料モノマー混合系中でのポリスルホン生成条件により、その結晶化度、重合度等に影響をおよぼしているためであろう。

図 7 生成ポリマー組成の温度依存性
1/1, 6.1×10^4 rad/hr

図 8 原料組成の変化に対する生成ポリマーの組成

図 8 は室温と -78°C における原料組成の変化に対する生成ポリスルホン組成を示したもので、ほとんど生成ポリスルホン組成に変化のないことがわかる。ただし塩化ビニル含量の非常に多い所では、若干ポリスルホン中の塩化ビニルの含量の増加する傾向が見られる。

4 考 察

液相重合では収率は線量率の 1 乗に比例し、ラジカル重合禁止剤によって重合が禁止される。このことから塩化ビニルと無水亜硫酸との放射線共重合反応はラジカル開始 1 分子停止と考えられる。1 分子停止となる理由はごく微量の溶存酸素あるいは不純物

によるものと考えられるが今のところ明らかでない。

図 1~5 に示されたように混合比によって収率がちがう、さらに温度によって収率の最大値が変化する。また温度が下がるにつれて収率の最大値が SO_2 モル濃度の低い領域から高い領域に移動し、 -50°C 付近で SO_2 モル濃度 50% のところにくる。これらの事実を説明するために次のようなことを考えて見た。

ただし、M：塩化ビニル、S：無水亜硫酸、R：重合開始剤、P：生成ポリマー

(2), (3), (4) 式の反応速度 v_{p1} , v_{p2} , v_{p3} は次のとおりである。

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

$$v_{p2} = k_{p2} [\text{M} \cdot] [\text{S}] \quad (8)$$

$$v_{p3} = k_{p3} [\text{M} \cdot] [\text{M}] \quad (9)$$

定常状態では開始剤生成速度 R_i と中間体消費速度との間には次の関係がある。

$$R_i = k_{t1} [\text{S} \cdot] + k_{t2} [\text{M} \cdot] \quad (10)$$

また定常状態の仮定から

$$k_{p1} [\text{S} \cdot] [\text{M}] = k_{p2} [\text{M} \cdot] [\text{S}] \quad (11)$$

左辺は $\text{M} \cdot$ の生成速度を、右辺は $\text{M} \cdot$ の消費速度をあらわす。

ポリスルホンの生成速度 R_p は次式で表わされる。

$$R_p = k_{p1} [\text{S} \cdot] [\text{M}] + k_{p2} [\text{M} \cdot] [\text{S}] + k_{p3} [\text{M} \cdot] [\text{M}] \quad (12)$$

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

$$R_i = I \{ \phi_M [\text{M}] + \phi_S [\text{S}] \} \quad (13)$$

(10), (11), (12), (13) 式より R_p を求めると

$$R_p = I \{ \phi_M [\text{M}] + \phi_S [\text{S}] \} \frac{2 [\text{S}] [\text{M}] + \frac{k_{p3}}{k_{p2}} [\text{M}]^2}{\frac{k_{t1}}{k_{p1}} [\text{S}] + \frac{k_{t2}}{k_{p2}} [\text{M}]} \quad (14)$$

$L \equiv I \{ \phi_M [\text{M}] + \phi_S [\text{S}] \}$ とおけば

$$R_p = L \cdot \frac{2 [\text{S}] [\text{M}] + \frac{k_{p3}}{k_{p2}} [\text{M}]^2}{\frac{k_{t1}}{k_{p1}} [\text{S}] + \frac{k_{t2}}{k_{p2}} [\text{M}]} \quad (14)'$$

$v_{p3}/v_{p2} = k_{p3} [\text{M}]/k_{p2} [\text{S}]$ となるが、これはポリスルホン中の塩化ビニルの比 (VC)/ SO_2 に比例すると考えられるから、 $k_{p3} [\text{M}]/k_{p2} [\text{S}] \equiv \alpha$ とおくことができる。これを式 (14)' に代入すれば

$$R_p = L \frac{(2+\alpha) [\text{S}] [\text{M}]}{\frac{k_{t1}}{k_{p1}} [\text{S}] + \frac{k_{t2}}{k_{p2}} [\text{M}]} \quad (15)$$

となる。

ここで k_{t1}/k_{p1} と k_{t2}/k_{p2} の大小を比較するために両者の比を取れば、次の形に書くことができる。

$$\frac{\frac{k_{t1}}{k_{p1}}}{\frac{k_{t2}}{k_{p2}}} = K \exp [- \{ (E_{t1} - E_{p1}) - (E_{t2} - E_{p2}) \} / RT] \quad (16)$$

ここで $(E_{t1} - E_{p1}) - (E_{t2} - E_{p2}) > 0$ と仮定すれば (16) 式は温度とともに次のように変化する。

$$\text{高温} \quad \frac{\frac{k_{t1}}{k_{p1}}}{\frac{k_{t2}}{k_{p2}}} > 1 \quad \frac{k_{t1}}{k_{p1}} > \frac{k_{t2}}{k_{p2}} \quad (17)$$

$$\text{中温} \quad \frac{\frac{k_{t1}}{k_{p1}}}{\frac{k_{t2}}{k_{p2}}} \approx 1 \quad \frac{k_{t1}}{k_{p1}} \approx \frac{k_{t2}}{k_{p2}} \quad (18)$$

$$\text{低温} \quad \frac{\frac{k_{t1}}{k_{p1}}}{\frac{k_{t2}}{k_{p2}}} < 1 \quad \frac{k_{t1}}{k_{p1}} < \frac{k_{t2}}{k_{p2}} \quad (19)$$

したがって定数 K の値を適当に選ぶことにより次の条件を満足させることが可能である。

$$\text{高温} \quad \frac{k_{t1}}{k_{p1}} \gg \frac{k_{t2}}{k_{p2}} \quad (20)$$

$$\text{中温} \quad \frac{k_{t1}}{k_{p1}} \approx \frac{k_{t2}}{k_{p2}} \quad (21)$$

$$\text{低温} \quad \frac{k_{t1}}{k_{p1}} \ll \frac{k_{t2}}{k_{p2}} \quad (22)$$

(20), (21), (22) を条件にして (15) 式を簡略化すると次のようになる。

$$R_p = L \frac{k_{p1}}{k_{t1}} (2+\alpha) [\text{M}] \quad \text{室温付近 (高温)} \quad (23)$$

$$R_p = L \frac{(2+\alpha) [\text{S}] [\text{M}]}{\frac{k_{t1}}{k_{p1}} ([\text{S}] + [\text{M}])} \quad -50^\circ\text{C} \text{ 付近 (中温)} \quad (24)$$

$$R_p = L \frac{k_{p2}}{k_{t2}} (2+\alpha) [\text{S}] \quad -78^\circ\text{C} \text{ 付近 (低温)} \quad (25)$$

以上の3式 (23), (24), (25) 式は実験結果、混合比の影響と良い一致をなしている。すなわち室温では塩化ビニルの濃度の増加につれて反応速度 ($\propto$ 収率) が増加し、 -78°C においては無水亜硫酸の濃度の増加とともに増し、 -50°C 付近では塩化ビニルと SO_2 の等モル混合の領域で収率が最大値となることと一致している。

それゆえにポリスルホン生成収率と原料組成比の関係について $(E_{t1} - E_{p1}) - (E_{t2} - E_{p2}) > 0$ というのは仮定が認められれば、容易に説明可能である。

(1967 年 5 月, 高分子学会 (東京) 一部発表)