市販シス 1,4 ポリブタジエン (BR と略す) および市販ランダム型 SBR (SBR と略す) との比較において、天然ゴムとのブレンド物について、それらの物性を測定した結果が表 16 に示される。

表から明らかなように、BR に比べて CBS は、1) 硬さ、300% モジュラスが高い。2) 耐摩耗性、引裂抵抗、耐熱老化性が良好である。3) 引張強さ、クラックグロス、反発弾性、セットが劣る。また、SBR に比べて CBS は、1) 硬さ、300% モジュラスが高い。2) 引裂抵抗が優れている。3) 耐摩耗性はほぼ同等である。4) 引張強さ、クラックグロス、反発弾性、老化後の引張強さが劣る。さらに 3 種の CBS 間における比較ではスチレン含量の増大とともに、1) 硬さ、300% モジュラスが大きくなる。2) 伸び、反発弾性が低下してくる。また、長鎖率の低下とともに引張強さが増大し、セットが良好となる。

以上の結果から、2 段共重合 SBR が主鎖を形成するシス 1,4 ポリブタジエンとも、ランダム型 SBR と異なる特異な物性を示すことがわかる。応用面から考えると、硬さ、モジュラスが高く、反発弾性が低く、耐摩耗性が優れている事実から、コーナリングパワーおよびスキッド抵抗性等の要求される乗用車用タイヤトレッド (路面) および防振ゴム等への利用が期待される。

(昭和 44 年 3 月 31 日、日本化学会第 22 年会講演発表)

本研究の発表を許可されたブリヂストンタイヤ株式会社、有益な示唆を与えられた古賀 職氏、実験に協力された石井基樹、安藤之大、江端武司の各氏に感謝します。

表 16 2 段共重合高シス 1,4 SBR の物性

試料番号	CBS-0015	CBS-0017	CBS-0019	市販 ^{a)} ランダム SBR	市販 ^{b)} BR
未配合物					
シス 1,4	92.1	94.4	92.1	33.0	97.5
ブタジエン部のミクロ構造 (%)	5.6	3.5	6.0	56.0	1.2
トランス 1,4	2.3	2.1	1.9	11.0	1.3
ビニル	2.60	1.88	2.38	2.02	2.60
[η]	22.2	38.0	14.4	24.2	0
スチレン含量 (%)	97.3	96.3	99.3	≈100	—
共重合率 (%)	≈0	78.7	18.0	≈0	—
長鎖率 (%)	74.5	47.0	(12.5)	52.5	45.0
ムーニー粘度 (ML-4, 100°C)	69.0	52.0	58.0	52.0	60.5
ムーニー粘度 (ML-4, 130°C)	24.5	23.0	24.0	23.0	21.5
ムーニー・スコッチ (min)					
加硫物 ^{c)}					
硬さ (°)	71	74	59	58	56
老化前	72	78	63	62	58
老化後 ^{d)}	605	525	705	680	655
伸び (%)	195	150	210	245	185
老化前	240	220	225	269	241
老化後	89	77	68	104	61
引張強さ (kg/cm ²)	113	135	68	80	76
300% モジュラス (kg/cm ²)	8.4	7.2	4.8	2.8	3.5
クラックグロス (m/m)	42.3	41.6	48.3	52.5	62.6
反発弾性 ^{e)} 50°C (%)	77	78	101	55	54
引裂 (kg/cm)	32.7	48.5	33.2	34.4	31.1
圧縮永久ヒズミ (%)	125	121	153	125	100
摩耗インデックス	101	90	121	103	100
2%					
7%					
a) リチウム系触媒による溶液重合 SBR					
b) ニッケル系触媒による溶液重合 BR					
c) 配合および加硫条件					
試料ポリマー 50 部、天然ゴム (NR-22000) 50 部、ISAF カーボンブラック 45 部、芳香族系油 10 部、老化防止剤 1 部、ステアリン酸 3 部、亜鉛華 5 部、Nobs Special 1 部、イオウ 1.5 部、加硫 145°C × 45 min.					
d) 共通老化条件 120°C × 24 hr					
e) Dunlop Resilience Tester で測定					

ニッケル系触媒によるシス 1,4 ポリブタジエンへのスチレンの連続高温 2 段共重合^{*1,2}

(昭和 44 年 4 月 1 日受理)

案西 司朗^{*3}・伊良子光一^{*3}・大西 章^{*3}・古川 淳二^{*4}

主として Ni 系 3 成分触媒 (前報) によるブタジエン (BD) のシス 1,4 重合後、140°C のような高温でスチレン (ST) の第 2 段共重合を行なうと、1) 共重合体中の ST の共重合している割合 (=共重合率) はきわめて大きい。2) Ni/Al のモル比の大きい系で共重合率は大きい。3) 第 1 段未反応 BD は第 2 段でも割に高シス 1,4 重合する。4) ST 重合速度はスチレン濃度の 1 次、触媒濃度の 1/2 次 に比例する。5) ST 重合の全活性化エネルギーは 11~14 kcal/mol である。6) ST 重合は DPPH で禁止される。7) BD モノマー非存在下における ST 重合で共重合率の経時変化なく、約 90% 以上を示し、ポリブタジエン 1 連鎖当りの共重合した平均の長鎖ポリスチレンの連鎖数は ST 含量 10~30% で大体 2~4 であり、共重合体の ST 分布は割に均一で、ムーニー粘度は経時とともに顕著に増大し、また未配合物の引張特性は加硫ポリマー的挙動を示すこと等が明らかとなった。また、失活ポリブタジエンなどに Ni 系 3 成分触媒を用いると、高温で ST の高グラフト効率共重合が起こった。以上の結果等から、第 2 段高温 ST の重合はポリブタジエンを開始基 (適当な還元状態 Ni 関与) とするラジカル型グラフト機構で進むと推定された。

1 緒言

前報でニッケルまたはコバルト化合物-ルイス酸-有機金属化合物 3 成分系触媒によるブタジエンおよびスチレンの 1 段および 2 段共重合に関して報告し、1 段共重合では高分子量重合体が得ら

れないこと、共重合がカチオン型機構で進行するであろうこと、触媒組成を選択することによりブタジエンとスチレンが高い割合で共重合し、ホモポリスチレンの生成が極度に抑えられるが共重合スチレンの分布は片寄っていること、得られた高共重合率、高シス 1,4 の 2 段共重合 SBR は弾性に富み、特徴的な物性を示

*1 この報文を「VIII 族金属化合物系触媒によるオレフィン類の重合 (第 5 報)」とする。

*2 前報 (第 4 報)、案西、伊良子、大西、古川、工化、72、2081 (1969)。

*3 Shiro ANZAI, Koichi IRAKO, Akira ONISHI ブリヂストンタイヤ株式会社中央研究所：東京都小平市小川東町。

*4 Junji FURUKAWA 京都大学工学部合成化学教室：京都市左京区吉田。

すことなどを明らかにした。

今回、ブタジエンとスチレンのニッケル有機カルボン酸塩-三フッ化ホウ素・エーテラート-トリエチルアルミニウム系触媒による 2 段共重合において、第 2 段スチレンの重合の活性を増大せしめる目的で、その重合を 140°C のような高温で行なったところ、意外にも高共重合率の（ホモポリスチレンの少ない）共重合体が得られることを知った。そこで、その共重合反応、得られた共重合体の構造解析および物性の検討を行ない、多くの興味ある結果が得られたので以下に報告する。また、その結果に基づいて、重合機構を推定し、考察を加えた。

2 実 験

2.1 試薬類およびモノマー

2.1.1 溶媒 トルエンは前報と同様に用いた。*n*-ヘキサンは市販品を常法にしたがって精製後、蒸留し、モレキュラーシーブで脱水し、使用前に窒素フラッシュして使用した。

2.1.2 触媒成分その他 ニッケルナフテン酸、ニッケルオクテン酸、コバルト(II)アセチルアセトナート、三フッ化ホウ素・エーテラート、四塩化チタン、トリエチルアルミニウムおよび *n*-ブチルリチウムは前報どおりである。コバルトオクテン酸は市販品を乾燥して用いた。ニッケル 3,5-ジイソプロピルサリチレートは市販の 3,5-ジイソプロピルサリチル酸を当モルの水酸化ナトリウムと反応せしめ、ナトリウム塩を合成し、これに塩化ニッケル水溶液を加え、かきまぜ、生成した沈殿をろ過し、100°C で 2 時間真空乾燥した。EDTA 法でニッケルの定量を行なうと、理論値にほぼ一致した。過酸化ベンゾイル (BPO) は市販品をクロロホルム溶解後、メタノールで再結晶して用いた。ハイドロキノンおよび $\alpha\alpha$ -ジフェニル- β -ピクリルヒドラジル (DPPH) は市販品をそのまま用いた。ジビニルベンゼンは重合禁止剤下に減圧蒸留して用いた。

2.1.3 モノマー ブタジエンおよびスチレンは前報どおりである。

2.2 共重合方法

前報と同じ方法で行なった。ただし、300 ml 反応管による 2 段共重合で、第 2 段のスチレン重合は静置法で実施した。第 2 段重合温度 200°C の場合 (SB-680) は 300 ml ふりまぜ型加圧反応機を用いた。また、実験番号 CBS-0020 台は 25 l かきまぜ型反応機を、CBS-0040 台以降の実験は 100 l かきとり型反応機で行なったものである。100 l 反応機の場合、反応機の性質上、第 1 段重合温度からスチレン添加後の第 2 段にあがるまでの昇温時期が存在する（その影響が図 2 に表わされている）。したがって、100 l 反応機による第 2 段重合時間は所定温度上昇後の時間をとった。これら大型反応機合成の共重合体の脱溶剤は水蒸気処理で行なった。

2.3 共重合体の構造解析

2.3.1 極限粘度 $[\eta]$ 、ブタジエン部のマイクロ構造およびスチレン含量 前報どおりに行なった。

ポリブタジエンおよびポリスチレンの分子量はそれぞれ次の粘度式から算出した。

$$[\eta]^{1/3} = 3.05 \times 10^{-4} [M]^{0.725}$$

- 1) F. Danusso, G. Moraglio, G. Gianotti, *J. Polymer Sci.*, 51, 475 (1961).

$$[\eta]^{2/3} = 1.2 \times 10^{-4} [M]^{0.71}$$

2.3.2 Huggins の常数 この常数 k_H は次式³⁾から算出された。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H [\eta]^2 c$$

2.3.3 共重合率および長鎖率 前報のとおりである。

2.3.4 ポリブタジエン 1 連鎖当りの共重合した平均の長鎖ポリスチレン連鎖数 共重合した長鎖ポリスチレンブロックと副生するホモポリスチレンの分子量が等しいと仮定する。すなわち、酸化分解回収全ポリスチレンの分子量は同時に共重合した長鎖ポリスチレンの分子量とみなす。このような仮定を置くと、第 1 段重合で得たポリブタジエン 1 連鎖当りに第 2 段重合で共重合した平均の長鎖ポリスチレンの連鎖数（長鎖 PST 数/PBD） N_{LS} は次式で表わされる。

$$N_{LS} = \frac{M_B \cdot S(S_0 + S_{LT} - 100)10^{-2}}{M_{LS}(100 - S)}$$

ただし、 M_B : 第 1 段重合シス 1,4 ポリブタジエンの平均分子量

M_{LS} : 共重合体の酸化分解で回収されたポリスチレンの平均分子量

S : 共重合体中の全スチレン含量 (%)

S_0 : 共重合率 (%)

S_{LT} : 酸化分解後の

ポリスチレン回収率 (%) (S_R/S_T) $\times 100$

上の仮定は次の実験から、かなり確からしいことがわかる。

重合条件: 触媒系 Ni-Naph/BF₃·Et₂O/AlEt₃ (モル比) 0.1/1.0/1.0, 触媒濃度 8.0 mmol/l, 溶媒 トルエン/*n*-ヘキサン (容量比 1/1), 溶媒/ブタジエン (重量比) 4.0, ブタジエン 35.0 mol, スチレン/ブタジエン (モル比) 5/5, 重合 ブタジエン 40°C $\times$ 2 hr + スチレン 140°C。

で、スチレンの重合時間 3 および 7 時間にサンプリングしたポリマーのスチレン共重合率を測定すると、それぞれ 94.4% および 92.3% であったが、その際分別された共重合体 (A) とホモポリスチレン (B) について、共重合体 (A) の酸化分解で回収された長鎖ポリスチレンおよびホモポリスチレン (B) の極限粘度を測定すると、次のようになり、ほぼ同じような値が得られている。

スチレン重合時間 (hr)	ホモポリスチレンの $[\eta]$	共重合体の酸化分解で回収されたポリスチレンの $[\eta]$
3.0	0.07	0.09
7.0	0.08	0.10

2.3.5 共重合体の分別 (表 16) ポリマー約 3 g を精秤し、共重合率測定によりホモポリスチレン (分別物 D) を除去したポリマーのヘキサン-トルエン溶液約 300 ml をマグネチックスターラーでかきまぜながら、メタノールを徐々に滴下し、沈殿したサンプルを順次とり出し、分別物 A および B とし、次に残った溶液から溶媒を留去したポリマー部を分別物 C とした。

2.3.6 ゲル含量 ソックスレー抽出器で熱トルエン抽出を行ない、不溶部を測定し、ゲル含量とした。

2.4 未配合物物性

ムーニー粘度試験は JIS K-6300 に、硬さ、グリーン強度、

- 2) T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1557 (1942).

- 3) M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2716 (1942).

伸びおよび永久伸びの各試験は加硫ゴム試験法 JIS K-6301 にそれぞれ準じて行なった。ただし、ここでいう永久伸びはし断後、10 分放置してからのセットで表わす。

なお、試験片はサンプルを 110~120°C において 5 分間予熱し、50 kg/cm² で 5 分間プレス後、プレス下で 20 分間水冷してから、ダンベル型 (Din 53504) に打ち抜いて作成した。

3 実験結果および考察

3.1 第 2 段共重合温度の影響

ニッケルナフテン酸-三フッ化ホウ素・エーテラート-トリエチルアルミニウム系触媒を用いて、まず第 1 段としてブタジエンの重合を行ない、これにスチレンを加えて、第 2 段の重合を行なう場合に、前報で述べたように Ni/Al のモル比が 0.5 および重合温度 80°C で高共重合率の共重合体が得られたが、スチレンに対する活性が依然として低いため、その重合速度を向上させようとして、重合温度を 140°C まで上昇させた。

スチレンを少なくとも 100°C 以上の温度で重合を行なうと、いわゆる熱重合の起こることが知られているため、共重合率の減少することが予想された。結果が表 1 に示されるが温度の上昇とともに、スチレンの重合活性は顕著に増大する一方、予想外のことに共重合率はまったく減少することなく、むしろ増大することがわかった。

表 1 第 2 段 (スチレン) 共重合温度の影響-1

重合条件: 触媒系^{a)} Ni-Naph/BF₃·Et₂O/AlEt₃ (モル比) 0.5/1.0/1.0, 触媒濃度 14.0 mmol/l, トルエン/ブタジエン (容量比) 3.24, ブタジエン 0.25 mol, スチレン/ブタジエン (モル比) 5/5, 重合 ブタジエン 40°C × 2 hr + スチレン 7 hr

実験番号	スチレンの重合温度 (°C)	重合率 (%)	共 重 合 体			
			[η]	ブタジエン部のシス 1,4 含量 (%)	スチレン含量 (%)	共重合率 (%)
SB-566	60	32.0	1.90	94.0	4.6	82.6
-577	100	37.7	1.22	93.4	13.4	98.5
-583	140	50.1	1.25	90.7	31.9	98.4

a) Naph: ナフテン酸, Et: エチル

また、ブタジエン部のシス 1,4 含量が重合温度の上昇とともにわずかに低下する傾向を示した。

さらに、スチレンの重合活性をあげる目的で重合を 200°C の温度で行なったところ、スチレンの活性は向上するが共重合率は極度に低下し、ゲルの生成が起こり、ブタジエン部のシス 1,4 含量の減少をみるに至った (表 2)。200°C という厳しい条件下で

表 2 第 2 段 (スチレン) 共重合温度の影響-2

重合条件: 触媒系 Ni-Naph/BF₃·Et₂O/AlEt₃ (モル比) 0.1/1.0/1.0, 触媒濃度 12.0 mmol/l, 触媒調製 Ni+Al+スチレン (1.395 mmol) 80°C × 1 hr + B 室温 × 10 min, 溶媒/ブタジエン (容量比) 3.24, 溶媒 トルエン/n-ヘキサン (容量比) 1.0, ブタジエン 0.25 mol, 重合 ブタジエン 40°C × 2 hr + スチレン 5 hr

実験番号	スチレン/ブタジエン (モル比)	スチレンの重合温度 (°C)	重合率 (%)	[η]	共 重 合 体			
					ブタジエン部のシス 1,4 含量 (%)	スチレン含量 (%)	共重合率 (%)	ゲル含量 (%)
SB-653	5/5	140	47.1	2.43	93.5	47.0	95.3	0
-654	3/7	140	59.9	2.30	94.5	13.5	86.7	0
-680 ^{a)}	4/6	200	66.8	0.14	89.8	43.4	44.5	41.1
-68 ^{b)}	0/10	40°C × 2 hr	—	2.34	96.0	0	—	—
		140°C × 2 hr	94.4	2.25	95.6	0	—	—

a) 重合スケールは SB-653 の 2 倍

b) ブタジエンの単独 40°C × 2 hr 重合後、140°C × 2 hr 処理したデータ

は、やはりスチレンの熱重合が起こると同時に複雑な副反応の起こることを示している。

ここで注目されるのは、前報に示された多くの重合条件で大きく変化することがなかったブタジエン部のシス 1,4 含量が変化してきていることである。これは、1) 第 1 段重合で生成したポリブタジエンが第 2 段高温重合のためシス 1,4 単位の異性化が起こった、または、2) 第 1 段ブタジエン重合時に残存した未反応ブタジエンが高温でスチレンと第 2 段共重合するさい、第 1 段重合とは異なる機構で重合が進行してやや低いシス 1,4 ブタジエン部を形成したこと等を意味すると考えられる。

なお、表 2, SB-68 に付記したが、ブタジエン単独重合後、140°C で 2 時間処理しても、まったくポリブタジエンの異性化は起こらないことがわかった。したがって、第 2 段重合温度 140°C の場合に、ブタジエンのミクロ構造のやや変化する結果が後に出てくるが、上に述べた 2) の原因によるものと考えられる。

以上の結果から高共重合率、無ゲルの 2 段共重合体を得るスチレンの重合温度は 130~150°C 位が最適と結論された。

3.2 VIII 族金属化合物-ルイス酸-有機金属化合物系触媒による高温 2 段共重合

VIII 族金属化合物としてニッケルカルボン酸塩、ニッケル錯塩、コバルトカルボン酸塩およびコバルト錯塩、ルイス酸として三フッ化ホウ素・エーテラートおよび四塩化チタン、有機金属化合物としてトリエチルアルミニウムおよび n-ブチルリチウムを用いた 3 成分系触媒によるブタジエンおよびスチレンの 2 段共重合において、スチレンの重合を 140°C で行なった若干の例を表 3 に示

表 3 VIII 族金属化合物-ルイス酸-有機金属化合物系触媒による高温 2 段共重合

重合条件: 溶媒 n-ヘキサン, スチレン/ブタジエン (モル比) 5/5, 重合 ブタジエン 40°C + スチレン 140°C × 3 hr

実験番号	触 媒		系	濃 度 (mmol/l)	溶 媒 (容量比)	ブタジエン (mol)	ブタジエンの重合時間 (hr)	重合率 (%)	共 重 合 体		
	種	類 ^{c)}							ブタジエン部のシス 1,4 含量 (%)	スチレン含量 (%)	共重合率 (%)
IS-7 ^{a)}	Ni(DPS) ₂ /BF ₃ ·Et ₂ O/AlEt ₃		0.2/1.0/0.9	20.0	4.0	0.25	23	59.0	95.5	29.0	—
BC-2	Co(Acac) ₂ / " / "		0.057/1.0/0.6	29.0	6.0	0.13	20	36.7	88.9	28.2	93.6
-3	Co-Oct / " / "		0.03/1.0/0.6	54.4	"	"	20	54.9	90.0	36.7	98.3
-5	Ni-Oct/TiCl ₄ /AlEt ₃		1.71/1.0/1.43	18.0	4.0	0.2	20	25.4	80.0	49.9	93.8
-6	Co-Oct/ " / "		"	"	"	"	20	21.2	81.0	38.6	10.0
-7	Co(Acac) ₂ / " / "		"	"	"	"	20	35.7	93.7	32.0	87.3
SB-1010	Ni-Naph/BF ₃ ·Et ₂ O/n-BuLi		0.1/1.0/2.0	20.0	6.0	0.25	3	47.9	94.5	25.4	97.8
ブタジエン スチレン (hr) 温度 (°C) × 時間 (hr)											
IT ^{b)} -4	TiCl ₄ /AlEt ₃		1.0/1.2	125.3	4.1	0.165	3 40 × 48	40.7	61.4	23.3	75.1
-5	"		"	"	"	"	3 80 × 48	24.5	63.1	10.4	68.4
-6	"		"	"	"	"	3 140 × 48	33.2	67.9	31.9	29.4

a) スチレン/ブタジエン (モル比) 4/6, ブタジエン 重合温度 55°C, b) 溶媒 トルエン, スチレン/ブタジエン (モル比) 3.4/6.6,

c) DPS: ジイソプロピルサルチル酸, Acac: アセチルアセトン, Oct: オクテン酸, Bu: ブチル。

した。前報に示した 80°C 以下の重合温度の場合と比較すれば明らかだが、例外なくスチレンの重合活性および共重合率は向上することがわかった。一方、四塩化チタン-トリエチルアルミニウム 2 成分系触媒 (IT) ではスチレンの重合温度の上昇とともに共重合率が極度に低下し、140°C で共重合率は約 30% である。これに対し、ニッケル、またはコバルト化合物を加えた 3 成分系 (BC-5~7) ではブタジエン部のシス 1,4 含量、共重合率ともに著しく高いことがわかる。このような高共重合率の結果はある還元状態のニッケルまたはコバルトがポリブタジエンでの開始点形成反応に関与することを示すものと考えられる。

3.3 触媒組成の影響

前報において、第 2 段スチレン重合温度 80°C 以下の場合について、触媒組成のうち、Ni/Al が共重合率に影響をおよぼし、そのモル比が 0.3 以上で高共重合率の共重合体が得られることを示したが、高温スチレン共重合においても、このモル比の大きいところで、高共重合率を示すことが表 4 より明らかである。また、Ni/Al 0.05 という低いモル比においても約 80% の共重合率を与えることがわかる。さらにこの表からブタジエン部のシス 1,4 含量の変化が観察される。第 1 段ブタジエンの重合では Ni/Al のモル比の変化によってシス 1,4 含量はまったく変化せず、約 93% 以上を示すことがすでにわかっている。このシス 1,4 含量変化は第 2 段共重合において起こったと解釈される。140°C でポリブタジエンの異性化は起こらないことは前に示した。したがって、第 2 段共重合では第 1 段重合で未反応のブタジエンが残存しており、その残存の程度は Ni/Al のモル比 0.05, 0.20, 0.50 の順に大であり、その量に対応してシス 1,4 含量は減少している。すなわち、第 2 段重合において、第 1 段とは異なる機構で重合するため、共重合したブタジエン部のマイクロ構造がやや低シスとなり、重合量 (未反応ブタジエンが第 2 段で重合することは表 10 に示してある) が残存ブタジエンモノマー濃度に比例して大であると仮定すればこの結果が説明できる。

一般に、ポリブタジエンのマイクロ構造については触媒系、重合条件により異なるがラジカル、アニオンおよびカチオン各機構で重合を行なった場合、そのポリマーのマイクロ構造の一例を示せば 5°C ペルオキサミンによるエマルジョン重合 (ラジカル機構) 体⁴⁾ではシス 1,4, 11.4%; トランス 1,4, 71.5%; ビニル, 17.1% (以下この順に記す)、ナトリウムによる重合 (アニオン機構)⁴⁾体では 13.1%, 26.7%, 60.2% および 30°C 四塩化スズによる重合 (カチオン機構)⁵⁾体では 0%, 28.3%, 7.6% (found 35.9%) であることが知られている。これらはいずれもシス 1,4% が極めて小さいが、この第 2 段重合の場合は、それほどシス 1,4 低下はない。上記のような典型的なフリー各種重合機構に比べ

表 4 触媒組成の影響

重合条件: 表 1 と同じ。ただし、触媒濃度 12.0 mmol/l, トルエン/ブタジエン (容量比) 4.86, 重合 ブタジエン 40°C × 3 hr + スチレン 140°C × 3 hr

実験番号	Ni/Al (モル比)	重合 率 (%)	ブタ ジ エン 重 合 率 (%)	共 重 合 体		
				[η]	ブタジエン部のシス 1,4 含量 (%)	共重合率 (%)
SB-1103	0.05	44.2	93.6	2.07	94.3	78.3
-1105	0.20	28.2	66.0	3.20	91.8	94.3
-1106	0.50	24.2	52.9	—	88.8	93.1

- 4) J. L. Binder, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1727 (1954).
5) W. S. Richardson, *J. Polymer Sci.*, 13, 325 (1954).

と、高シス 1,4 を保っているという事実は注目される。ブタジエンのシス 1,4 配位能力は低下はするがそれほど失われていないことから、第 2 段共重合の活性点はニッケルの関与した触媒形態をとっているものと推察される。

3.4 スチレン中の水分の影響

高温第 2 段スチレン共重合時のスチレンモノマー中の水分の影響を検討したのが表 5 である。

前報で 80°C 以下の第 2 段スチレン重合時にはスチレン中の水分がスチレンの活性に影響を与えるという結果が得られた。

しかし、この高温共重合では水分の増量とともにスチレンの活性はやや低下の傾向があるが大きな変化は見られないし、一方、共重合率においてはある量以上の水分の存在がむしろ好結果を与えている。多量の水に対しても活性の低下が著しくないと予想されることは 140°C の重合がイオン型でなく、ラジカル型の可能性を示すものと考えられる。

表 5 スチレンモノマー中の水分の影響

重合条件: 触媒系 Ni-Naph/BF₃·Et₂O/AlEt₃ (モル比) 0.3/1.0/1.0, 触媒濃度 12.0 mmol/l, トルエン/ブタジエン (容量比) 3.24, ブタジエン 0.25 mol, スチレン/ブタジエン (モル比) 5/5, 重合 ブタジエン 40~70°C × 24 hr + スチレン 140°C × 3 hr

実験番号	スチレン中の水分含量 (ppm)	重合率 (%)	ブタジエン重合率 (%)	スチレン重合率 (%)	共 重 合 体		
					[η]	ブタジエン部のシス 1,4 含量 (%)	共重合率 (%)
MR ^{a)} -13	102	46.4	≈100	18.6	3.14	26.3	91.1
-16	57	46.1	97.7	19.3	3.05	27.5	91.2
-19	9	49.4	97.3	24.2	2.68	32.7	74.6

a) 各条件で同一実験を 3 回繰返し行なった平均値。

3.5 触媒濃度の影響

触媒濃度の増大により、ブタジエン部のシス 1,4 含量は変わらず、共重合率も 90% 以上の高い値を示している (表 6)。長鎖率はブタジエンの重合率の増大に対応してやや大きくなっている。本表で、触媒濃度は第 1 段、第 2 段を含む全モノマーおよび溶媒

表 6 触媒濃度の影響

重合条件: 表 5 と同じ。ただし、Ni/B/Al (モル比) 0.5/1.0/1.0, ブタジエン重合 40°C × 4 hr

実験番号	触媒濃度 (mmol/l)	重合 率 (%)	ブタ ジ エン 重 合 率 (%)	スチレンの 重合速度 $R_p \times 10^3$ (mol/l/min)	共 重 合 体		
					ブタジエン部のシス 1,4 含量 (%)	共重合率 (%)	長鎖率 (%)
SB-863	6.50	36.3	89.9	1.05	—	15.2	—
-864	8.91	37.9	92.0	1.23	94.2	17.0	97.6
-865	17.82	42.5	97.5	1.74	94.3	21.6	92.1

a) ブタジエン+スチレン+トルエン (1)

図 1 触媒濃度とスチレン重合速度の関係
重合条件: 表 6 と同じ。

に対する全触媒濃度で表わしてあるが、その平方根と第2段重合におけるスチレンの重合速度をプロットすると、図1のようにほぼ原点を通る直線性がある。データが少ないがスチレンの重合速度が触媒濃度の1/2乗則にありを示しており、高温第2段重合が2分子停止型のラジカル重合であることを示唆している。しかし、点が少ないので、1分子停止がまったく起こらないとするには未だ実験が必要のように思われる。前報の60°C重合で、重合速度は触媒濃度の1次式にしたがうことを示したが、その直線は原点を通らず触媒の失活を考えた。しかし、この高温重合ではそのような現象はないかあっても小さい模様である。

3.6 スチレン濃度の影響

ブタジエンがほとんど100%重合した三つの系を選んで、スチレンの重合時間と $\ln(1/1-\Delta r)$ (Δr : スチレンの重合率) をプロットしたのが図2である。

図2 第2段(スチレン)重合における $\ln(1/1-\Delta r)$ と重合時間の関係

Δr : 重合率 —○—: CBS-0079, —△—: CBS-0081, —▽—: CBS-0083

両者には直線関係が見られ

$$\ln(1/1-\Delta r) = \ln([ST]_t/[ST]) = Kt$$

ただし, $[ST]_t$: モノマー初濃度

$[ST]$: モノマー濃度

t : 重合反応時間

K : 見掛けの重合速度定数

が成立する。これを微分すると

$$-d[ST]/dt = K[ST]$$

ただし, $-d[ST]/dt$: モノマー消費速度

が得られ、スチレン重合反応速度がスチレンモノマー濃度に1次であることがわかる。この時の見掛けの速度定数 K は $8.57 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ である。

Flory⁶⁾, Mayo⁷⁾ らはスチレンの無触媒熱重合では重合速度がモノマーの2~2.5次に比例することを認めているが、著者らの重合は高温重合だが1次であることおよび共重合率の高いことから、この第2段重合はポリブタジエンを開始点とする重合と考えてよい。また重合速度がモノマー濃度の1次であることから、開

始機構にスチレンの関与はないと考えられる。

したがって、スチレン濃度および前項の触媒濃度の検討結果から第2段スチレンの重合速度 R_p はほぼ次式で示される。

$$R_p = K[ST][C]^{1/2}$$

ただし, $[C]$: 触媒濃度

3.7 第2段重合時に存在するブタジエンの影響

第1段ブタジエン重合のさい、未反応のブタジエンが第2段のスチレンの重合に影響を与えていることは前にも述べたが、ここでその影響をさらに詳しく検討した。表7はブタジエンの重合時間を変えて、その影響をみたものである。第2段スチレン共重合において、残存ブタジエン量の増大とともに、スチレンの重合活性、極限粘度、ブタジエン部のシス1,4含量(ブタジエンの単独重合ではシス1,4含量の経時変化はないことがわかっている)、スチレン含量、長鎖率が減少し、共重合率はほとんど変化しない。スチレンの活性低下はブタジエンモノマーの方が活性点への配位力が大きいこと、極限粘度低下はブタジエンモノマーとのランダム共重合における連鎖移動の起こり易いこと、ブタジエン部のシス1,4含量の減少は第1段重合とは異なる機構(前述)で第2段共重合が進行することおよび長鎖率の減少はスチレンおよびブタジエンのランダム共重合が起こる、すなわち、ポリスチレンブロック性が減少していることからそれぞれ説明される。

ブタジエン重合後、第2段スチレン重合時にブタジエンを追加して、2段共重合を行なった結果、ブタジエン部のシス1,4含量、共重合率、長鎖率等表7における残存ブタジエンの影響と同様の傾向を示す(表8)。

表7 未反応ブタジエンの影響

重合条件: 表5と同じ。ただし、ブタジエン重合温度 40°C

実験番号	ブタジエンの重合時間 (hr)	ブタジエンの重合率 (%)	スチレンの重合率 (%)	スチレンの重合体			
				共重合率 [η]	ブタジエン部のシス1,4含量 (%)	スチレン含量 (%)	長鎖率 (%)
SB-877	0.5	76.8	11.5	0.80	79.4	22.4	97.3
-878	1	91.9	14.9	1.28	84.3	23.8	91.2
-879	2	93.5	18.8	2.23	89.8	27.9	93.6
-881	5	92.5	21.6	2.66	90.9	31.0	96.1

表8 追加ブタジエンの影響

重合条件: 表5と同じ。ただし、重合ブタジエン 40°C × 4 hr + スチレン + 追加ブタジエン 140°C × 3 hr

実験番号	追加ブタジエン (mmol)	重合率 (%)	共重合体		
			ブタジエン部のシス1,4含量 (%)	共重合率 (%)	長鎖率 (%)
SB-857	50	40.6	92.4	95.6	3.1
-858	25	40.0	93.5	93.5	24.1
-859	10	38.5	93.0	89.1	34.0
-864 ^{a)}	0	37.9	94.2	97.6	84.9

a) Ni/B/Al(モル比) 0.5/1.0/1.0

スチレンの重合時に存在する未反応ブタジエンがどの程度重合するかを定量的に検討するために行なった実験結果が表9に示される。80°C および 140°C で第2段重合を行なった結果、スチレンの重合活性は前記したように、140°C > 80°C であるが追加ブタジエンの重合活性も重合時間当たりでいえば 140°C > 80°C であり、高温第2段重合が第1段の低温重合機構と異なり、ラジカル機構で進むと考えられる場合も、スチレン存在下でブタジエンの重合率が75%にも達したことはこの触媒が高温でもブタジエンの配位力の大きい活性種であることを示唆している。

6) P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 59, 241 (1937).

7) F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 75, 6133 (1953).

表 12 ラジカル重合禁止剤添加の影響

重合条件: 表 5 と同じ。ただし、触媒濃度 15.0 mmol/l, トルエン/ブタジエン(容量比) 6.0, 重合 60°C × 3 hr + 重合禁止剤 + スチレン 140°C × 3 hr

実験 番号	重合禁止剤	重合禁止剤 Ni (モル比)	重合 率 (%)	ブタジ エン重 合率 (%)	スチ レン重 合率 (%)	共重合体	
						ブタジ エン部 のシ ス 1,4 含 量 (%)	スチ レン 含 量 (%)
H-1	なし	5	46.6	77.0	30.8	93.3	43.5
-2	DPPH	20	28.6	83.7	0	94.1	0
-3	DPPH	40	29.7	86.9	0	94.3	0
-4	ハイドロキノン	20	44.8	78.9	27.1	93.6	39.8

またであることに関係があるものと思われる。

3・11 各種ゴムへのスチレンのグラフト重合

2 段共重合におけるスチレンの高温重合で、スチレンは第 1 段ポリブタジエンの末端に結合する(シングルブロック)か、ポリマーの中間位置に結合する(グラフト)か、またはその両方に結合するかのいずれかである。そこで、グラフト重合の可能性を検討するため共役ジオレフィン重合体または他のモノマーとの共重合体である市販ゴムに、前述の第 1 段重合に用いたと同じニッケル触媒を加えて、熱処理を行ない、スチレン添加後、140°C でグラフト共重合を試みた。その結果が表 13 である。

その結果、スチレンに対しかなりの活性を示し、しかも、高シス 1,4 ポリブタジエン、低シス 1,4 ポリブタジエンおよび SBR-II においてかなりの高共重合率(一般のグラフト重合ではグラフト効率という表現を用いるが取扱いは同じ)でグラフトすることが明らかとなった。しかし、イソプレンが数 % 含まれるブチルゴムおよびクロロブレンゴムに対しては共重合率は低い。

表 13 各種ゴムへのスチレンのグラフト重合

重合条件: (各種ゴム 5.00 g + トルエン 100 ml) + 触媒 100°C × 1 hr + スチレン 0.2 mol 140°C × 5 hr
触媒 Ni-Naph 0.067 mmol, BF₃・Et₂O 0.666 mmol, AlEt₃ 0.666 mmol

実験番号	各 種 ゴ ム ^{a)}	スチレン含量 (%)	共重合率 (%)
SB-726	シス 1,4 ポリブタジエン-I ^{b)}	41.6	86.5
-729	シス 1,4 ポリブタジエン-II ^{c)}	27.8	62.6
-730	ポリブタジエン ^{d)}	45.5	90<
-731	溶液重合 SBR-I ^{e)}	48.7	30.6
-732	溶液重合 SBR-II ^{f)}	46.7	90<
-722	ブチルゴム ^{g)}	55.2	19.6
-723	クロロブレンゴム ^{h)}	32.0	20.0

a): 未精製, b): Ameripol CB (商品名: 以下同じ), c): Budene, d): Diene, e): Solprene 1204, f): Duradene, g): Esso Butyl, h): Neoprene

著者らが用いているこのニッケルカルボン酸塩系触媒は元来ブタジエンに対し、選択的に重合活性があり、イソプレン、イソブレンおよびクロロブタジエンには活性の小さいことがわかっている。これをこのニッケル触媒のモノマー単位に対する配位力の大きさと関連づけて考えれば、ポリブタジエンおよび SBR におけるブタジエン単位に低原子価状ニッケルの配位が起こり、そこから高温で水素引抜きを起こして、ポリマー C ラジカルが発生して、グラフト重合が開始されると考えられる。イソブチレン単位、イソブレン単位あるいはクロロブタジエン単位にはニッケルの配位が起こりにくいため熱重合等により、ホモポリスチレンが生成するものと思われる。ただし、コバルト系触媒または特殊なニッケル系触媒がイソブレンの高重合触媒であることがわかっている¹⁴⁾ので、ブチルゴムあるいはポリイソブレンのスチレングラ

フトに適当な VIII 族金属化合物系を用いることにより、結果は異なると考えられる。

以上の結果を 2 段共重合の場合に関連づけて考えてみる。ブタジエン重合において、ニッケルが活性中心であると仮定して、初期重合反応からその触媒有効係数を求めると約 0.1 (コバルト系触媒によるイソブレンの重合¹⁴⁾でも約 0.1) であり、重合終期まで、その失活がないと仮定すると、ニッケルの 1/10 がポリブタジエンの末端に活性点として存在することになる。残りのニッケル (9/10) の少なくとも一部はブタジエン重合時に、あるいは第 2 段高温重合時にポリブタジエンの中間位置のブタジエン単位に配位する可能性を持っている。したがって、2 段共重合の場合は、ポリブタジエン末端でスチレン重合の開始される割合がより大きいであろうと考える以外、このグラフト重合と同じ重合形態をとるものと考えられる。

3・12 第 2 段(スチレン)共重合における経時変化

実験番号 CBS-0056 および 57 の系、すなわち、前者は第 1 段ブタジエンの重合率がほとんど 100% で未反応ブタジエンがほとんど残存していない系および後者は重合率が約 80% で未反応ブタジエンが残存し、さらにブタジエンを追加した系に、それぞれスチレンを加えて、130°C で第 2 段重合を行なった時の経時変化を、共重合体の構造等について追跡した結果が表 14 に示される。

3・12・1 ブタジエン非共存下における第 2 段スチレン重合

CBS-0056 系について以下に述べる。共重合体の極限粘度 $[\eta]$ は第 1 段ポリブタジエンを頂点として、時間の経過とともに低下していく。

また、 $[\eta]$ から求めた Huggins の常数 k_H はポリブタジエンのそれに比べ、ほとんど変化していない。リチウム系ポリブタジエンの k_H は 0.39 で、リチウム系シングルブロック SBR のそれは 0.28 であった。 k_H については $[\eta]$ を高分子鎖内に作用する力の変化に依存する因子とすれば k_H は高分子鎖間に作用する力の変化に影響される因子と考えられている。 k_H を分岐度の信頼できる尺度と考えるのは問題があるが、 k_H は一般に、第 2 ビリアル係数と逆の傾向になるので、定性的に分岐度とともに増大することが考えられるので、ポリブタジエンの k_H に対するシングルブロック SBR の k_H の低下度と比べ、CBS-0056 はその低下度が小さいことから定性的にシングルブロック SBR より分岐度が大きいと考えられる。すなわち、0056 の共重合体が長鎖率の高さからいって、ポリスチレンブロックがポリブタジエンに結合している形を考えねばならないが、その結合する位置はポリブタジエンの末端のほかにも少なくとも一部のポリスチレンブロックがポリブタジエンの中間位置にグラフトした形で結合するものと考えられる。

また、共重合体のムーニー粘度 (ML-4) に関しても興味ある結果が得られた。ポリブタジエンの ML-4 が 45.0 に対し、スチレン重合時間の経過(スチレン含量の増大)とともに、異常に上昇し、スチレン含量約 20% で ML-4 が約 90 とポリブタジエンの約 2 倍に達し、スチレン含量 45% では驚くべきことに約 3 倍近くまで上昇する。この現象は長鎖率が高い、すなわち含まれるスチレンの大部分が長いブロックで存在し、同時に共重合率が高い場合に顕著に表われる。図 4 および 5 から明らかなように、ポリブタジエンの ML-4 のいかにかわらず、この現

14) 案西, 石塚, 大西, 古川, 工化, 72, 2068 (1969).

象は観察される。スチレンブロックが長鎖であっても共重合率が 0 である場合すなわち、両ホモポリマーのブレンド物ではむしろポリブタジエンの ML-4 より低下する (図 5, ◎参照)。なお、図 5 に例示した CBS-0068 のポリブタジエン、2 段共重合体 (スチレン含量 12%) およびブレンド物 (スチレン含量 12%) の k_H はそれぞれ 0.41, 0.39 および 0.34 であり、さきに示したリチウム系シングルブロックポリマー同様、ポリブタジエンに対する

図 4 スチレン含量とムーニー粘度の関係-1(長鎖型共重合体)

ポリブタジエンのムーニー粘度<50, 長鎖率>80%
共重合率>80%, 重合条件: 表 15 と同じ

	触媒濃度 (mmol/l)	スチレン/ ブタジエン (モル比)	重合 (°C × hr)	
			ブタジエン	スチレン
○: CBS-0046	6.0	5/5	80 × 3	130 × 2.5
△: -0062	5.0	5/5	40 × 3, 80 × 0.5	130 × 1
▽: -0066	4.2	4/6	40 × 3.5, 80 × 0.5	130 × 4
●: -0084	表 16

図 5 スチレン含量とムーニー粘度の関係-2(長鎖型共重合体)

ポリブタジエンのムーニー粘度>50, 長鎖率>80%,
共重合率>80%, 重合条件: 表 15 と同じ。

○: CBS-0068	触媒濃度 4.0, スチレン重合 130 × 2.5
◎: CBS-0068	ポリブタジエンとポリスチレンのブレンド物
△: CBS-0070	表 15 と同じ。
▽: -0075	
●: -0076	

ブレンド物の k_H の低下の度合は大きい。この ML-4 の異常上昇はリチウム系ポリブタジエンの ML-4 と高共重合率でしかも高長鎖率を示すシングルブロックのリチウム系 SBR のそれと比較しても得られない現象である。このことはこれら 2 段共重合体において、スチレンブロックがポリブタジエン分子の末端を含めた複数位置に結合した構造、すなわちポリブタジエン末端に 1 本のスチレンブロックがあると仮定して、少なくとも 1 本以上がポリブタジエンにグラフトした構造を考えると説明し易い。すなわち、分子間のスチレンブロックが 2 次結合的に束ができて疑似架橋状態が作られ、一見巨大分子のような挙動をとるため、固体粘度 (ML-4) が高くなると考えるのである。なお、これら高 ML-4 共重合体はいずれもほとんどゲルを含まないので、3 次元的に結合した真の巨大分子は存在しないと考えてよい。またマルチブロック的直鎖状構造をとることも考えられるが、溶液粘度の減少の度合からみて考えにくい。

また、ブタジエン部のシス 1,4 含量の経時変化はなく、長時間高温のスチレン共重合でもブタジエン部の異性化が起こらないことがわかる。

共重合率も経時変化なく、約 95% 以上という高い値を示している。スチレンの重合初期に約 1% 程度のホモポリスチレンが形成するのみで、以後は、ホモポリスチレンの生成はほとんどない。すなわちスチレン含量は重合時間とともに増大していくが、重合初期を除いて、それ以後はほとんどのスチレンがポリブタジエンに共重合することを示す。長鎖率は測定範囲において経時変化はなく、約 90% 以上の高い長鎖率を保っている。

3.12.2 ブタジエン共存下における第 2 段スチレン重合 次に低長鎖率の共重合体を与える CBS-0057 系について考察を行なう。長鎖型の共重合体同様、この共重合体の $[\eta]$ はポリブタジエンのそれに比べて小さいが、その低下の度合はかなり大きい。

図 6 スチレン含量とムーニー粘度の関係-3 (低長鎖型共重合体)

長鎖率<30%, 共重合率>80%, 重合条件: 表 15 と同じ

	触媒濃度 (mmol/l)	スチレン/ ブタジエン (モル比)	重合 (°C × hr)		その他
			ブタジエン	スチレン	
○: CBS-0047	4.5	5/5	40 × 2.5	130 × 5	—
△: -0055	5.5	5/5	40 × 5.5	130 × 11.5	*
▽: -0057	表 15				

* ブタジエン重合後、イソブレン (ブタジエンの 1/8.4 mol) 添加。

重合条件: 触媒系 $\text{Ni-Naph/BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O/AlEt}_3$ (モル比) 0.3/1.0/1.0, 触媒濃度 5.0 mmol/l, 触媒調製 PBNA^{a)} (1) + Ni + B $20^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$ + Al $20^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$,
トルエン/ブタジエン(容量比) 4.86, ブタジエン 150 mol, スチレン/ブタジエン(モル比) 5/5,
重合 CBS-0056 ブタジエン $40^\circ\text{C} \times 3 \text{ hr}$, $80^\circ\text{C} \times 0.5 \text{ hr}$ + スチレン + PBNA(2)^{b)} $130^\circ\text{C} \times 10 \text{ hr}$
-0057 ブタジエン $40^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$ + スチレン + PBNA(2) + ブタジエン(追加)^{c)} $130^\circ\text{C} \times 6 \text{ hr}$

実験番号	ブタジエンの重合				時間 (hr)	スチレンの重合							
	重合率 (%)	合 体				共 重				合 体			長鎖率 (%)
		[η]	$k_H^{(1)}$	ML-4 ⁽²⁾		[η]	k_H	ML-4	ブタジエン部のシ ス1,4含量(%)	スチレン 含量(%)	ホモポリスチ レン含量(%)	共重合 率(%)	
CBS-0056	≈100	3.20	0.37	45.0	1	2.54	0.36	69.0	95.7	12.7	—	—	—
					2	2.52	0.36	75.5	95.8	16.3	0.3	98.0	94.2
					3	2.47	0.36	86.0	95.7	19.7	—	—	—
					4	2.53	0.33	91.0	95.5	22.2	1.6	93.0	100
					5	2.50	0.35	95.5	24.1	—	—	—	—
					6	2.53	0.35	95.0	95.5	29.4	1.4	95.3	89.7
					7	2.48	0.37	98.0	95.6	33.8	—	—	—
					8	2.48	0.36	104.0	95.6	37.5	0.3	99.2	92.8
					9	2.34	0.37	115.5	95.8	40.8	—	—	—
					10	2.31	—	122.0	95.6	45.0	1.6	96.4	94.0
CBS-0057	79.8	2.93	0.44	38.0	1	1.89	0.32	19.0	91.6	10.9	1.0	91.2	12.9
					2	1.84	—	21.0	91.4	13.7	0.6	95.3	15.0
					3	1.86	—	24.0	91.2	16.1	1.0	93.8	20.6
					4	1.76	0.37	26.5	91.2	18.4	—	—	—
					5	1.67	0.37	29.5	90.9	20.3	—	—	—
					6	1.80	0.29	34.5	90.8	21.6	0.4	98.2	23.2

次にニッケルが第2段スチレン重合開始における活性点であると仮定してポリブタジエン1連鎖当りの平均理論数を計算するとほぼ1~1.5位になる。これらニッケルがすべて重合開始に関与するとして、ニッケル1個当りの共重合した長鎖ポリスチレン連鎖数を算出するとほぼ1より大であることがわかる。ニッケルがすべて開始に関係するとは思われぬし、また低分子量のスチレン部も存在すること等から、有効にニッケル触媒がポリブタジエ

表 15 長鎖型 2 段共重合体におけるポリブタジエン連鎖当りのニッケル数と長鎖ポリスチレン数

重合条件: 触媒系 Ni-Naph/BF₃·Et₂O/AlEt₃ (モル比) 0.3/1.0/1.0, トルエン/ブタジエン (容量比) 3.24, スチレン/ブタジエン (モル比) 4/6, 重合 ブタジエン 40°C × (1~6 hr), 80°C × 1.5 hr + スチレン (130°C または 140°C)^{a)} + (0.7~5.6 hr)

実験番号	ブタジエンの重合						スチレンの共重合体									
	触媒濃度 (mmol/l)	重合率 (%)	重合体				[η]	k _H	ML-4	スチレン 含量 (%)	共重合 率 (%)	長鎖率 (%)	Ni 数 ^{d)} PBD	長鎖 PST 数 ^{e)} PBD	長鎖 PST 分子量 × 10 ⁻⁴	長鎖 PST 数 Ni 数
			[η]	k _H	分子量 × 10 ⁻⁵	ML-4										
CBS-0048 ^{b)}	6.0	99.6	1.60	—	1.35	<10	1.34	—	35.5	33.0	99.7	≈100	0.7	3.0	2.18	4.4
-0065	4.3	99.8	2.67	0.34	2.75	37.0	2.52	0.33	71.0	10.5	92.7	97.1	1.0	0.6	2.61	6.1
-0069	4.0	≈100	3.47	0.38	3.93	57.5	3.19	0.38	120.0	12.0	75.1	83.1	1.3	1.2	2.77	0.9
-0071	4.0	〃	3.78	—	4.32	65.5	3.42	—	135.0	13.2	85.4	91.6	1.4	3.0	1.76	2.1
-0072	4.0	〃	3.67	—	4.25	71.5	3.37	—	140.0	12.0	81.7	78.7	1.4	2.1	1.78	1.5
-0073	4.0	〃	3.30	0.41	3.63	65.5	3.25	0.41	132.5	14.5	84.8	78.0	1.2	2.5	1.64	2.1
-0074	4.0	〃	3.07	—	3.32	58.0	2.47	—	114.0	17.0	84.7	82.6	1.1	2.4	1.94	2.2
-0075	3.9	〃	3.00	0.40	3.22	51.5	2.64	0.35	106.0	15.0	87.3	96.9	1.0	2.2	2.17	2.1
-0076	3.7	99.7	3.37	0.40	3.77	61.0	3.26	0.35	135.0	14.0	86.4	90.5	1.2	2.8	1.71	2.4
-0079	3.7	96.6	3.14	0.36	3.42	—	3.02	0.38	123.5	17.5	89.7	93.8	1.1	3.4	1.78	3.2
-0080	3.7	99.9	3.50	0.35	3.98	55.0	2.71	0.38	127.0	17.0	81.2	90.0	1.2	2.8	2.17	2.3
-0081	4.1	99.6	3.47	0.39	3.93	59.5	2.68	0.37	140.0	22.0	79.1	81.1	1.3	1.5	4.40	1.1
-0082	5.0	≈100	3.37	0.41	3.77	58.0	2.53	0.34	138.0	22.8	74.1	≈100	1.6	2.2	3.79	1.4
-0083	6.0	〃	2.93	0.40	3.11	45.0	2.45	0.39	83.5	11.2	76.8	89.7	1.6	1.3	2.17	0.8
-0084 ^{c)}	6.0	〃	3.12	0.38	3.39	48.0	2.60	0.37	111.5	21.0	74.8	81.6	1.7	2.6	2.41	1.5

a) スチレン重合温度, CBS-0048—75 130℃, CBS-0076—84 140℃
60℃×2.5hr

b) スチレン/ブタジエン(モル比) 5/5, ブタジエン重合 80℃×3 hr

c) ブタジエン重合

d) ポリブタジエン1 連鎖当りの平均理論ニッケル数

e) ポリブタジエン1 連鎖当りの共重合した平均の長鎖ポリスチレン連鎖数

a) スチレン重合温度, CBS-0048~75 130°C, CBS-0076~84 140°C b) スチレン/ブタジエン (モル比) 5/5, ブタジエン重合 80°C × 3 hr c) ブタジエン重合 60°C × 2.5 hr d) ポリブタジエン 1 連鎖当りの平均理論ニッケル数 e) ポリブタジエン 1 連鎖当りの共重合した平均の長鎖ポリスチレン連鎖数

に炭素ラジカルを生成せしめた後も, 失活することなく, ポリブタジエンに配位して, ラジカルを生成する反応を繰り返すかあるいはスチレンラジカルのポリブタジエンへの連鎖移動 (水素引抜き) を起こすか等の機構を考えねばならないことになる。

3.14 高温 2 段共重合体の分別

第 2 段スチレン重合 80°C で得られた 2 段共重合体の分別を行ったが, スチレンの共重合分布がかなり片寄っていることを前報で示したが, 本報で得られるような高温 2 段共重合体におけるスチレンの共重合分布はより均一になっていることが表 16 に示される。

表 16 高温 2 段共重合体の分別

重合条件: 触媒系 Ni-Naph/BF₃·Et₂O/AlEt₃ (モル比) 0.1/1.0/1.0, 触媒濃度 7.0 mmol/l, 触媒調製 Ni+Al+スチレン (Al の 3 倍 mol) 80°C × 1 hr + B 20°C × 10 min, 溶媒/ブタジエン (容量比) 3.24, 溶媒 トルエン/n-ヘキサン (容量比) 1.0, ブタジエン 35.0 mol, スチレン/ブタジエン (モル比) 5/5, 重合 ブタジエン 40°C × 3 hr + スチレン 140°C × 7 hr.

サンプル番号	分別物	重量 (%)	スチレン含量 (%)	[η]
CBS-0022 ^{a)}	全ポリマー	100	53.0	2.40
	A	47.5	19.5	3.90
	B	10.9	24.2	1.99
	C	41.0	90<	0.61
	D	0.6	100	—
-0023 ^{b)}	全ポリマー	100	45.3	2.07
	A	19.9	20.5	—
	B	20.9	21.7	—
	C	55.0	67.8	1.09
	D	4.2	100	—
-0024 ^{c)}	全ポリマー	100	41.5	1.42
	A	19.1	16.8	3.49
	B	28.8	17.9	1.77
	C	47.6	71.4	—
	D	4.5	100	—

a) 触媒濃度 6.0 mmol/l b) 触媒調製時のスチレンなし
c) 溶媒 トルエン, ブタジエン, 重合時間 2 hr

このことは第 2 段スチレンの重合が少なくとも一部はグラフト重合機構で進むとすれば, すべてのポリブタジエン連鎖がスチレンの結合する確率を持つことになるという考え方から説明できよう。この結果もグラフト重合説に矛盾のないことを示している。

3.15 高温 2 段共重合体の未配合物性

Shell 社 1963 年のベルギー特許¹⁵⁾ において, ポリスチレン-

ポリブタジエン-ポリスチレン (A-B-A ゴム) ブロック構造のゴムが加硫不要の熱可塑性ゴムとして公表されて以来, A-B-A 構造重合体についての多くの報告, 特許が提出されている。Snider¹⁶⁾ の報告によれば, 未加硫状態でグリーン強度が 123~224 kg/cm², 伸びが 700~1150% に達する柔軟性, ゴム弾性, 低温特性等の優れた熱可塑性 A-B-A ゴムが得られたとしている。

本報告に示す高温 2 段共重合体も前述のようにグラフト構造を考えるならば上と似た構造を持つことになり未配合物において, 同様の物性を示すと考えられたので, 簡単な試験を行なった結果 (表 17), 予想どおり市販のポリブタジエン, リチウム系 SBR と異なり, 硬さ, グリーン強度, 伸びおよび永久伸びは加硫ポリマー的な挙動を示した。この結果は前述したようなグラフト構造説が引張り特性からも支持されることを示している。なお, A-B-A ほどの強度, ゴム弾性を示さないのは各ブロックの長さ, 結合形態等が不規則なためであろう。

表 17 高温 2 段共重合体の未配合物性

サンプル番号	ML-4 (100°C)	スチレン 含量 (%)	共重合 率 (%)	長鎖 率 (%)	長鎖 PST 数 PBD	硬さ (°)	グリーン 強度 (kg/cm ²)	伸び (%)	永久 伸び (%)
CBS ^{a)} -0022	112.5	53.0	98.4	—	—	60	59	250	25
-0023	87.0	45.3	87.3	—	—	60	41	200	10
-0024	51.5	41.5	85.6	64.4	4.0	43	21	200	5
市販 BR ^{b)}	45.0	0	—	—	—	—	1.6	1000<	100<
市販ランダム SBR ^{c)}	57.5	25.0	≈100	0	—	—	4.4	150	100<
市販ブロック SBR ^{c)}	47.5	28.7	≈100	85.1	—	—	5	10	—

a) 重合条件: 表 16 参照
b) ニッケル系触媒による溶液重合高シス 1,4 ポリブタジエン
c) リチウム系触媒による溶液重合 SBR

3.16 重合機構

第 1 段ブタジエン重合後, 高温で行なう第 2 段スチレン重合は上述のように次の理由から, ラジカル型グラフト重合であると推定される。

- 1) 重合速度において触媒濃度の 1/2 乗則がほぼ成立する。
- 2) 重合の全活性化エネルギーが, 電子移動型ラジカルによるスチレン重合のそれにほぼ一致する。
- 3) DPPH のようなラジカル重合禁止剤で重合が禁止される。

4) 失活ポリブタジエンにニッケル系3成分触媒を加え、高温でスチレンのグラフト共重合を行なうと、高共重合率でグラフト重合が起こる。

5) ポリブタジエン1連鎖当りの共重合した平均の長鎖ポリスチレン数が複数個ある。

6) ムーニー粘度が異常に高くなる。

7) 共重合体のスチレン分布の均一性が良好である。

8) 未配合物物性が加硫物性的挙動をとる。

この重合がグラフト重合であるとする、従来ジエン系ポリマーのスチレンなどビニルモノマーのグラフト共重合に関しては、ポリマーへの連鎖移動による方法^{12,13,17,18}、放射線照射による方法¹⁹などのラジカルグラフト共重合およびリチウム化ポリマーを利用するアニオングラフト共重合²⁰が知られている。ラジカルグラフト共重合にはば共通していえることは、スチレンのグラフト効率(本報文でいう共重合率と同じ取扱い)が約50%以下である。すなわち多量のホモポリスチレンの生成が避けられない。またしばしばゲルの生成を伴う。

ニッケル系触媒がブタジエンのシス1,4配位重合(カチオン機構で進行することは前報で推定した)を行なった後、第2段の高温スチレン重合ではラジカル的に重合を起こし、しかもホモポリスチレンの生成が少ないというまったく新しい重合形式が見出されたということは注目に値する。

新しいラジカル重合形式として注目されている電子移動によるラジカルを用いたビニルモノマーの重合には、セリウム塩による

セルロース²¹等へのグラフト重合、またⅧ族金属等を含むラジカル開始剤としては金属カルボニル²²、金属アセチルアセトナート²³、β-ジケトン金属キレート¹⁰、活性化金属^{9,24,25}とハロゲン化合物の各2成分系等によるビニルモノマーの単独重合またはグラフト重合が知られている。また、Ⅷ族金属を含む化合物のホモリシス(モノマー関与も含めて)により生成してラジカルで開始するものとしては過酸化ニッケル²⁶、金属アセチルアセトナート²⁷、β-ジケトン金属キレート等が知られている。

しかし、著者の場合はこれらと異なるラジカル重合開始機構によると思われる、恐らく、開始はポリブタジエンの末端または中間位置のブタジエン単位に配位した還元状態ニッケルの高温における活性メチレン水素引抜き等、ニッケル触媒関与により生成したポリブタジエンCラジカルで起こるものと推定される。

(昭和44年3月31日、日本化学会第22年会講演発表)

本研究の発表を許可されたブリヂストンタイヤ株式会社、実験に協力された若松恒雄、上原博介、早川義紘、小島 実、河本洋の各氏に感謝します。

21) 井手, 工化, 65, 83 (1963).

22) C. H. Bamford et. al., *Proc. Roy. Soc., A* 268, 553 (1962); *Trans. Faraday Soc.*, 59, 118, 540, 548 (1963); *ibid.*, 60, 751, 1432 (1964).

23) E. G. Kasting, H. Naarmann, H. Reis, C. Berding, *Angew. Chem.*, 77, 313 (1965).

24) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Makromol. Chem.*, 88, 117 (1965).

25) S. Iwatsuki, H. Kasahara, Y. Yamashita, *Makromol. Chem.*, 104, 254 (1967).

26) T. Nakata, T. Otsu, M. Imoto, *J. Polymer Sci., A* 3, 3383 (1965).

27) C. H. Bamford, D. J. Lind, *Chem. & Ind.*, 1627 (1965).

17) F. M. Merret, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 759 (1954).

18) Y. Minoura, Y. Mori, M. Imoto, *Makromol. Chem.*, 24, 205 (1957).

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

20) 原田, 椎名, 箕浦, 工化, 69, 2320 (1966).