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
連続高温第2段共重合における添加剤の影響^{*1,2}

(昭和 44 年 4 月 1 日 受理)

案西司朗^{*3}・早川義紘^{*3}・伊良子光一^{*3}・大西 章^{*3}・古川淳二^{*4}

Ni 系 3 成分触媒 (前報) によるブタジエン (BD) のシス重合後、高温でスチレン (ST) を重合する第2段重合時に有機ハロゲン化物、金属ハロゲン化合物、金属アセチルアセトナート、ジシクロペンタジエン、シス-ブテン-2 等の添加剤を加えると、ST の活性が増大し、ホモポリスチレン (PST) の生成が割に少ないことを明らかにした。上述の添加剤のうち臭化-*tert*-ブチル (TBB) を用いた場合、1) ST の重合活性は重合速度定数の比較から無添加系の約 3 倍である。2) ST の重合は DPPH で禁止される。3) TBB 少量添加系での共重合体極限粘度 (重合初期) および Huggins の常数はポリブタジエン (PBD) のそれと同等以上であり、PBD 1 連鎖当りの共重合した平均の長鎖 PST 数は ST 含量 22~26% で約 3 以上を示し、ST 分布の均一性はよく、ムーニー粘度は経時的に顕著に増大し、また未配合物の引張特性は加硫ポリマーの挙動を示す。4) TBB 添加量の選択により、透明性がよくなり、ST 連鎖長を定性的にコントロールすることも可能であることが位相差顕微鏡写真、酸化分解、NMR 解析から示される。5) 失活 PBD に Ni 系触媒、TBB を用いると ST の高グラフト効率塊状共重合が起こること等がわかった。

1 緒 言

さきに、著者らはニッケルカルボン酸塩-三フッ化ホウ素・エーテラート-トリエチルアルミニウム 3 成分系触媒による 2 段共重合において、第2段スチレンの重合を 130~140°C で行なうとスチレンの活性が飛躍的に上昇し、同時にホモポリスチレン生成の少ない無ゲルの共重合体を得られ、また第2段スチレン高温重合が低温重合とは異なる機構で進行し、それはニッケルが関与して生成するポリブタジエン開始点によるラジカル型機構で、そして少なくとも一部はグラフト的に重合するであろうことを多くの事実から指摘した。

本報では第2段スチレンの重合活性をさらに向上せしめ、ラジカル型重合機構の確認と併せて、新しい構造の 2 段共重合体を得ることを目的として、各種の添加剤を用いて、重合反応を試みた結果、興味ある知見が得られたので報告する。

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。

2.1.2 触媒成分および添加剤 ニッケルナフテン酸、ニッケルアセチルアセトナート、コバルト (II) または (III) アセチルアセトナート、三フッ化ホウ素・エーテラートおよびトリエチルアルミニウムは前報どおり用いた。各種金属アセチルアセトナート、有機ハロゲン化物および金属ハロゲン化合物は市販品を乾燥して用いた。プロピレン、ブテン-1、シス-ブテン-2 およびイソブチレンはいずれも市販品を水酸化カリウム、シリカゲル、モレキュラーシーブを通して、-78°C で液化して採取した。シクロヘキサンは、市販品をモレキュラーシーブで脱水して蒸留した。

1,3-ペンタジエン、2-ビニルシクロヘキセン、1,5-シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエンは市販品をモレキュラーシーブで脱水後、使用した。イソブレンは前報どおりである。2,3-ジメチルブタジエンはピナコールとアルミナから合成したり。ハイドロキノンおよび α, α -ジフェニル- β -ビクリルヒドrazil (DPPH) は市販品をそのまま使用した。

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を用いた。

2.2 共重合方法

前報と同じ方法で行なった。ただし、実験番号 T-008, 11 は 25 l かきまぜ型反応機を用いて行なったものである。

2.3 共重合体の構造解析

2.3.1 極限粘度 $[\eta]$, Huggins の常数, ブタジエン部のミクロ構造, スチレン含量, 共重合率および長鎖率 前報どおりである。

2.3.2 ポリブタジエン 1 連鎖当りの共重合した平均の長鎖または短鎖ポリスチレン連鎖数 長鎖ポリスチレン連鎖数 (長鎖 PST 数/PBD) は前報に示したとおりである。ポリブタジエン 1 連鎖当りの共重合した平均の短鎖ポリスチレン連鎖数 (短鎖 PST 数/PBD) N_{SS} は次式で示される。

$$N_{SS} = M_B \cdot S \cdot (100 - S_{LT}) \times 10^{-3} / 500(100 - S)$$

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

S : 共重合体中の全スチレン含量 (%)

S_{LT} : 酸化分解後のポリスチレン回収率 (%)

この式で酸化分解でメタノール非溶媒に回収されなかった短鎖スチレン部の分子量を 500 と仮定してある。スチレンの 5 量体テロマーがメタノール可溶であることが仮定理由の一つである。分子量が 500 以下であるということなので、実際の短鎖ポリスチレン連鎖数は算出値の約 5 倍まで許容して考えられる。この連鎖数には酸化分解の誤差も多少あるので、短鎖数そのものの絶対値には問題があるが、この 2 段共重合体における短鎖スチレン部の定性的挙動を知るために求めたものである。

2.3.3 共重合体の分別 前報と同様に、ホモポリスチレ

*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6報)」とする。

*2 前報 (第5報), 案西, 伊良子, 大西, 古川, 工化, 72, 2090 (1969)。

*3 Shiro ANZAI, Yoshihiro HAYAKAWA, Koichi IRAKO, Akira ONISHI プ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。

1) E. C. Horning, "Organic Syntheses", Coll. Vol. III, 312 (1955)。

ンを除去したポリマーのヘキサン-トルエン溶液に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-G~Aとした。

2・3・4 NMR 測定 日本電子 JNM-3H-60 を用いて測定した。測定は CCl_4 の 10% 溶液にて、TMS (テトラメチルシラン) を標準物質とし、温度 60°C 、周波数 60 Mc にて行なった。

2・3・5 位相差顕微鏡測定 測定は干渉位相差顕微鏡日本光学 S-IT 型を用いて、倍率 15×40 で行なった。

2・4 未配合物物性

ムーニー粘度、グリーン強度、伸びおよび永久伸び各試験は前報どおりである。

3 実験結果および考察

3・1 有機ハロゲン化物の添加効果

3・1・1 塩化物の影響 ニッケルナフテン酸系 3 成分触媒を用いた高温第 2 段スチレン重合時に、各種有機塩化物を添加した結果が表 1 に示される。多くの塩化物が顕著なスチレン重合加速効果を示すことが認められた。

表 1 有機ハロゲン化物の添加効果-1: 塩化物の影響

重合条件: 触媒系^{a)} Ni-Naph/ $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}/\text{AlEt}_3$ (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 $40^\circ\text{C}\times 4\text{ hr}$ + スチレン + 添加剤 $140^\circ\text{C}\times 3\text{ hr}$

実験番号	添加剤の種類 ^{b)}	添加剤 Al (モル比)	スチレン重合率 (%)	共重合率 (%)	長鎖率 (%)
SB-876	なし	0	22.6	95.0	—
-969	<i>n</i> -BuCl	3	11.0	—	—
-973	<i>iso</i> -BuCl	3	22.6	52.0	—
-971	<i>sec</i> -BuCl	3	27.1	65.2	—
-974	<i>tert</i> -BuCl	1	27.1	89.3	—
-975	"	3	67.7	71.0	—
-1060	<i>tert</i> -AmCl	3	44.6	55.8	—
-890	BylCl	1	55.9	—	88.1
-1047	PhCl	3	20.8	—	—
-976	AcCl	1	34.8	53.3	—
-977	"	3	16.7	—	—
-978	BzCl	1	27.9	67.9	—
-979	"	3	23.0	96.0	—
-984	MeOCH_2Cl	1	32.2	59.2	—
-985	"	3	75.8	44.7	—
-983	CH_2Cl_2	3	19.2	—	—
-1121	AlyCl	3	22.2	95.7	74.6
-1136	"	10	33.1	85.9	89.7

a) Naph: ナフテン酸, Et: エチル, b) Bu: ブチル, Am: アミル, Byl: ベンジル, Ph: フェニル, Ac: アセチル, Bz: ベンゾイル, Me: メチル, Aly: アリル

まず、4 種の塩化ブチルを添加剤として用いた場合、スチレンに対する加速効果は次の順で大きくなる。

$\text{tert-BuCl} \gg \text{sec-BuCl} > \text{iso-BuCl} \approx \text{なし} > \text{n-BuCl}$

また、共重合率は

$\text{なし} > \text{tert-BuCl} > \text{sec-BuCl} > \text{iso-BuCl}$

となる。

他の有機塩化物としてはクロルメチルエーテル、塩化ベンジル、塩化 *tert*-アミルに顕著なスチレン活性向上効果があり、塩化アセチル、塩化アリル、塩化ベンゾイルに多少効果が見られ、クロルベンゼン、ジクロルメタンには効果がない。クロルベンゼンがまったくスチレンの重合加速効果がなかったが、Bamford²⁾ はメタクリル酸メチルのラジカル重合で、ハロゲン化ベンゼンを

加えると k_p が増大することを認めた。この場合の加速機構はモノマーとのコンプレックス生成を考えているが、著者らの場合には適用できないものと思われる。

一般的に共重合率はスチレンに対する活性の大きいものほど小さくなる傾向があるが、予想したほどの低下を示していないものもある。

第 1 段ブタジエンの重合がその重合時間からみて、ほぼ定量的に進行していると思われるので、これら有機塩化物添加系で得られる共重合体はポリブタジエンに長鎖のポリスチレンの結合した形をとると思われる。事実一部の長鎖率測定結果は 70% 以上を示している。

また、この表で、添加剤量がスチレンの重合率および共重合率に顕著な影響を与えることがわかる。

3・1・2 臭化物の影響 ニッケルナフテン酸系およびニッケルアセチルアセトナート系各 3 成分触媒を用いる重合で、第 2 段スチレン重合時に各種有機臭化物を添加した場合、臭化アリルおよび臭化ベンジルにスチレンの重合加速効果が認められた (表 2)。また塩化ラウリルおよび塩化シクロヘキシルにもスチレンの重合加速効果が認められ、特に塩化シクロヘキシルの効果が顕著であったので、ここに付記した。

表 2 有機ハロゲン化物の添加効果-2: 臭化物の影響

重合条件: 表 1 と同じ。ただし、ブタジエン重合時間 3 hr

実験番号	Ni 成分	添加剤の種類	添加剤 Al (モル比)	スチレン重合率 (%)	共重合率 (%)	長鎖率 (%)
SB-1115	Ni-Naph	なし	0	22.4	90<	—
-1116	"	<i>tert</i> -BuBr	3	19.3	87.5	35.1
-1117	"	"	10	12.6	52.5	0
-1118	"	<i>tert</i> -AmBr	3	13.2	84.8	0
-1119	"	AlyBr	3	38.8	94.2	85.9
-888	"	EtBr	1	13.6	99.4	100
-1045	Ni(Acac) ₂	なし	0	22.3	94.8	—
-1041	"	BylBr	3	31.2	85.4	—
-1042	"	PhBr	3	12.9	—	—
-1039	"	LaCl	3	27.2	96.2	—
-1040	"	CylCl	3	42.7	88.6	—

a) La: ラウリル, Cyl: シクロヘキシル

臭化 *tert*-ブチル (以下 TBB と略す) および臭化 *tert*-アミル添加系共重合体の長鎖率は添加剤の適当量を用いることにより、極度に低下することがわかった。また、現在までニッケル系、コバルト系 3 成分触媒で得られた共重合体はいずれも白色半透明であったが TBB 添加剤系共重合体は透明性が良好で、しかも強じん性が認められた。ゲルの生成はまったくない。

表 2 に示される実験でも全般的に共重合率はかなり大きいことがわかる。

3・1・3 有機多ハロゲン化物の影響 有機多ハロゲン化物として、クロロホルム、ブロムホルム、ヨードホルム、四塩化炭素および四臭化炭素を添加剤として用いると表 3 に示すように、スチレンの重合加速効果は次の順で大きくなることがわかった。

$\text{CHCl}_3 > \text{CHBr}_3 > \text{CCl}_4 > \text{CBr}_4 > \text{なし} > \text{CHI}_3$

重合率の差は小さいがこの順位は炭素-ハロゲン結合解離エネルギーの大きいものから小さい順になっており興味ある結果である。また、有機ヨウ化物はむしろ失活現象を招くことがヨウ化プロピルを用いた実験 (SB-1208) からわかる。また、ヨウ素を用いるとさらに顕著な失活現象が観察される。前報にも述べたように、ヨウ化チタン系シス 1,4 ポリブタジエン触媒によるスチレンとブタジエンの 1 段共重合ではまったくスチレンの重合が起

2) C. H. Bamford, International Symposium on Macromolecular Chemistry (Tokyo-Kyoto) (1966).

表 3 有機ハロゲン化物の添加効果-3

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 10.0 mmol/l, トルエン/ブタジエン (容量比) 4.86, ブタジエン 0.25 mol, スチレン/ブタジエン (mol 比) 6/4, 添加剤/Al (モル比) 1/1, 重合 60°C × 2 hr, 80°C × 1.5 hr + スチレン + 添加剤 140°C × 3 hr

実験番号	添加剤の種類	スチレン重合率(%)
SB-1214	なし	22.2
-1193	CHCl_3	39.8
-1211	CHBr_3	35.1
-1292	CCl_4	34.1
-1210	CBr_4	32.1
-1212	CHI_3	11.2
-1208	2-Pr ^a I	14.3
-1209	I_2	4.6

a) Pr:プロピル

こらないことが特許に記載されている。

3・1・4 各種炭化水素ハロゲン化物のスチレン重合加速効果の考察 これまで述べた有機ハロゲン化物のうち、炭化水素ハロゲン化物のみをとりあげて、それを塩化物、臭化物およびハロゲン化物に分け、さらにハロゲン化物/アルミニウムのモル比で分類した。その中から炭素-ハロゲン結合解離エネルギー (D)^{a)} の明らかなもののみをとりあげて、各群ごとにスチレン重合率の大きい順にならべて整理したのが表4である。

表 4 炭化水素ハロゲン化物の C-X 結合解離エネルギーとスチレン重合活性の関係

実験番号	ハロゲン化物		スチレン の重合率 (%)	$D^a)$ C-X (kcal/mol)
	種 類	ハロゲン化物		
		Al (モル比)		
塩化物				
SB-975	<i>tert</i> -BuCl	3	67.7	75
-1121	Al ₃ Cl	"	22.2	58
-1047	PhCl	"	20.8	88
-983	CH ₂ Cl ₂	"	19.2	78.5
-1193	CHCl ₃	1	39.8	73.5
-1292	CCl ₄	"	34.1	68.4
-974	<i>tert</i> -BuCl	"	27.1	75
臭化物				
SB-1119	AlyBr	3	38.8	46
-1041	BylBr	"	31.2	50.5
-1116	<i>tert</i> -BuBr	"	19.3	61
-1042	PhBr	"	12.9	70.9
-1211	CHBr ₃	1	35.1	57
-1210	CBr ₄	"	32.1	52
-888	EtBr	"	13.6	65
ハロゲン化物				
SB-975	<i>tert</i> -BuCl	3	7.7	75
-1116	<i>tert</i> -BuBr	"	19.3	61
-1119	AlyBr	"	38.8	46
-1121	AlyCl	"	22.2	58
-1047	PhCl	"	20.8	88
-1042	PhBr	"	12.9	70.9
-1193	CHCl ₃	1	39.8	73.5
-1211	CHBr ₃	"	35.1	57
-1212	CHI ₃	"	11.2	37
-1292	CCl ₄	"	34.1	68.4
-1210	CBr ₄	"	32.1	52

a) 炭素-ハロゲン結合解離エネルギー

炭化水素塩化物はかなりばらつきが見られるが概観すれば、 D の小さい化合物ほど、スチレンの活性は、増大する傾向が見られる。

臭化物に関しては D の小さいこととスチレン活性の大きいことがかなり明白な対応関係を示している。

しかし、同一炭化水素残基のハロゲン化物においては一部を除

いて、ほとんどの場合が D の大きいものほど、スチレン活性が大きいこと、すなわち活性は、 $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ の順で大きくなることがわかった。

従来、0 価金属と四塩化炭素を用いたビニル化合物のラジカル重合について、Müller⁴⁾, Henrici-Olivé⁵⁾, Yamashita⁶⁾ らの報告がある。Bamford ら⁷⁾ は金属カルボニルと各種ハロゲン化合物系でメタクリル酸メチルのラジカル重合を行ない、例えばクロムカルボニルとハロゲン化合物系でその活性は次の順で大きくなるとしている。

また、Otsu ら⁸⁾ は活性化ニッケルと有機ハロゲン化物系がスチレンやメタクリル酸メチルのラジカル重合を開始し、 $\text{CHI}_3 > \text{CHBr}_3 > \text{CHCl}_3$, あるいは $\text{CCl}_4 > \text{CHCl}_3 > \text{CH}_2\text{Cl}_2$ のような結果を得て、 D が小さいほど活性が大きいとした。明確な重合機構は明らかでないが、いずれもラジカル重合機構をとり、その開始機構は大部分の研究者が有機ハロゲン化物からの C ラジカル形成を考えている。

著者らの場合、有機ハロゲン化物の種類の影響など、必ずしも既知の結果と一致しない。これは触媒が 3 成分であり、単純な機構ではなく、恐らく上記既知の機構とは同じでないことを意味するものと考えられる。後述するように、第2段 TBB 系による重合が DPPH で禁止されることから、スチレンの重合はラジカル機構で進むと考えてよいから、低原子価状態のニッケルと有機ハロゲン化物の反応からラジカルが発生が起るとすれば説明し易いが単に電子移動により発生した有機残基ラジカルでのみスチレンの重合が開始するとは、少なくとも共重合率の高い実験例については考えにくい。

したがって、添加された少なくとも高共重合率ポリマーを与える有機ハロゲン化物は、ブタジエン単位に配位したニッケルの配位を解く際に、ポリマーラジカルを有効に形成させるか、またはニッケルにより電子移動で生じた有機残基ラジカルがポリブタジエンに連鎖移動するか等によって、ポリブタジエンへのラジカル活性点数の増大に関与するものと考えられる。

一方、Ring ら⁹⁾ はコバルト化合物-ハロゲン化アルキルアルミニウム系触媒によるシス 1,4 ポリブタジエンに塩化 *tert*-ブチルのような化合物を加えると分子量 Jumping が起こり、ブチルカチオンのポリマー 2 重結合への付加により、ポリマーカチオンが生成するとしてカチオン機構を提案している。しかし、著者らの触媒系によるポリブタジエンに 100°C 以下のスチレン重合域で塩化 *tert*-ブチルを加えても、分子量 Jumping は起こらないし、スチレンの活性向上効果もほとんどなく (表 11 SB-818 に 100°C でその結果を示しているがスチレン重合速度が非常に小さく、またデ

- 4) E. Müller, W. Kiedaisch, *Ann.*, 632, 28 (1960).
- 5) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Makromol. Chem.*, 88, 117 (1965).
- 6) S. Iwatsuki, H. Kasahara, Y. Yamashita, *Makromol. Chem.*, 104, 254 (1967).
- 7) C. H. Bamford, C. A. Finch, *Proc. Roy. Soc., A* 268, 553 (1962).
- 8) T. Otsu, M. Yamaguchi, Y. Takemura, Y. Kusuki, S. Aoki, *J. Polymer Sci.*, 5 B, 697 (1967).
- 9) W. Ring, H. J. Cantow, *Makromol. Chem.*, 89, 138 (1965).

ータは示さないが 100°C より低い温度では無添加系に比べて、まったく効果がない), さらに 140°C においても、まったく分子量 Jumping 反応は起こっていない。したがって、この触媒系による高温重合反応においては Ring らの反応は起こっていないと判断され、一応カチオンの生成は少なくとも重要でないと推定される。

3.2 金属ハロゲン化合物の添加効果

3.2.1 有機ケイ素およびスズ化合物の影響 首記化合物を用いた結果が表 5 に示される。

まず、ニッケルナフテン酸系 3 成分触媒で行なった 2 段共重合ではトリメチルクロロシランおよび二塩化ジブチルスズとともに、スチレンに対して重合加速効果のあることが認められた。また、ニッケルアセチルアセトナート系 3 成分触媒の場合、ジメチルジクロロシランおよび三塩化ブチルスズに効果が認められた。塩化トリブチルスズにはその効果がない。

表 5 金属ハロゲン化合物の添加効果-1: ケイ素およびスズ化合物の影響

重合条件: 表 1 と同じ。ただし、ブタジエン重合時間 3 hr

実験番号	Ni 成分	添加剤の種類	添加剤 Al (モル比)	スチレン重合率 (%)	共重合率 (%)
SB-1115	Ni-Naph	なし	0	22.2	90<
-1111	"	Me ₃ SiCl	3	31.1	—
-1112	"	"	5	29.8	94.0
-1113	"	"	10	31.7	75.8
-1114	"	Bu ₃ SnCl ₂	3	40.0	88.7
-1110	Ni(Acac) ₂	なし	0	25.7	89.1
-1107	"	Me ₃ SiCl ₂	3	32.6	88.3
-1108	"	Bu ₃ SnCl	3	21.8	—
-1109	"	BuSnCl ₃	3	40.6	79.8

共重合率はいずれも良好であることが注目される。

両ニッケル系で添加剤の効果が変わらないとすれば、添加剤のスチレンに対する加速効果の程度は次の順で大きくなる。ハロゲンの多いほど、活性が大きいという結果である。

Bu₃SnCl₂, BuSnCl₃ > Me₃SiCl, Me₂SiCl₂ > Bu₃SnCl ≈ なし

3.2.2 各種金属ハロゲン化合物の影響 上記した各種有機塩化物または臭化物にスチレン重合加速効果が認められ、また臭化物で透明性良好なポリマーが得られたがニッケルとの反応で生成するであろう塩化ニッケルあるいは臭化ニッケル、さらに他の金属ハロゲン化合物を加えて、その挙動を検討するために行なった一連の実験結果が表 6 に示される。

表 6 金属ハロゲン化合物の添加効果-2

重合条件: 表 3 と同じ。

実験番号	添加剤の種類	スチレン重合率 (%)	実験番号	添加剤の種類	スチレン重合率 (%)
SB-1214	なし	22.2	SB-1189	NiCl ₂	22.8
-1191	POCl ₃	39.2	-1202	CoBr ₂	22.5
-1196	LiBr	34.7	-1197	CuBr	22.4
-1194	NiF ₂	34.5	-1195	CuBr ₂	20.8
-1198	ZnBr ₂	31.8	-1204	SbBr ₃	15.8
-1201	SnBr ₂	29.3	-1207	NiI ₂ ·2H ₂ O	14.5
-1199	NiBr ₂	25.3	-1190	PCl ₃	13.9
-1203	TiBr ₄	23.4	-1200	PBr ₃	2.9
-1205	CdBr ₂	22.9			

臭化ニッケルにわずかに加速効果が見られるが塩化ニッケルにはまったく効果のないことがわかる。しかし、これらニッケル塩は市販品そのままであるので、重合系に生成するものと同じ状態であるかは疑わしいので、重合系に存在すると推定されるハロゲ

ン化ニッケルが、無効であるということになるかどうかは不明である。表には効果の大きい順に記載したが検討範囲では塩化ホスホリルが最も大きく、三ハロゲン化リンにむしろ失活現象が見られる。臭化物について、効果の大きい金属の順に記すと

Li > Zn > Sn > Ni > Ti, Cd, Co, Cu > なし > Sb > P

のようになる。臭化リチウム、臭化亜鉛の重合加速効果の大きいことは、Bamford らや井本らがメタクリル酸メチルのラジカル重合で塩化リチウム¹⁰⁾、塩化亜鉛^{11,12)}を添加剤とすることにより、その重合活性が増大することを認めているのに対応が見られる。

また、ニッケルハロゲン化合物で比較すると、次の順でスチレンの加速効果は大きくなる。F > Br, Cl > I

3.3 金属アセチルアセトナート系の添加効果

3.3.1 金属アセチルアセトナート単独系およびトリエチルアルミニウムとの 2 成分系添加剤の影響 結果が表 7 に示される。このように大部分の添加剤にスチレン重合加速効果が見られる。金属アセチルアセトナート化合物単独系およびトリエチルアルミニウムとの 2 成分系における効果の大きさの順位は次のようになる。

単独系 Co(III) >> Fe(III) > Mn(III) > Al, Ni, Co(II) > なし, V, Ti

2 成分系 Ti, Co(III), Mn(III) > Al > V > Fe(III) > Ni > なし > Co(II)

また、単独系と 2 成分系を比較して、金属別に分類すると

単独系 < 2 成分系: Al, Ti, V, Mn(III)

単独系 ≥ 2 成分系: Fe(III), Co(III), Co(II), Ni

のようになる。

共重合率に関しては鉄またはアルミニウムのアセチルアセトナート単独系およびトリエチルアルミニウムとの 2 成分系を用いた

表 7 金属アセチルアセトナート (～トリエチルアルミニウム) の添加効果

重合条件: 表 1 と同じ。ただし、金属アセチルアセトナート/スチレン(モル比) 1/500, 金属アセチルアセトナート/添加剤 Al(モル比) 1.0

実験番号	添加剤の種類	スチレン重合率 (%)	共重合率 (%)
SB-1031	なし	15.6	91.0
-1021	Al(Acac) ₃	21.9	98.0
-1022	Al(Acac) ₃ ～AlEt ₃	40.4	98.5
-1025	TiO(Acac) ₂	14.1	—
-1026	TiO(Acac) ₂ ～AlEt ₃	45.9	70.8
-1023	V(Acac) ₃	15.5	—
-1024	V(Acac) ₃ ～AlEt ₃	33.5	71.9
-1027	VO(Acac) ₂	13.9	—
-1028	VO(Acac) ₂ ～AlEt ₃	37.6	82.4
-1032	Mn(Acac) ₃	31.5	79.6
-1014	Mn(Acac) ₃ ～AlEt ₃	42.3	79.0
-1015	Fe(Acac) ₃	37.6	97.5
-1016	Fe(Acac) ₃ ～AlEt ₃	32.5	87.4
-1029	Co(Acac) ₂	18.2	—
-1030	Co(Acac) ₂ ～AlEt ₃	8.9	—
-1017	Co(Acac) ₃	71.4	76.7
-1018	Co(Acac) ₃ ～AlEt ₃	42.4	—
-1019	Ni(Acac) ₂	21.2	—
-1020	Ni(Acac) ₂ ～AlEt ₃	23.7	—

10) C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, *Proc. Roy. Soc., A* 241, 364 (1957).

11) C. H. Bamford, S. Brumby, R. P. Wayne, *Nature*, 209, 292 (1966).

12) 井本, 大津, 清水, 日本化学会第 14 年会 (1961).

場合に高いのが特徴的である。他の添加剤の共重合率も無添加のそれより低下するとはいえ、依然として高共重合率を保持していることがわかる。後に述べるように、ここで用いた金属キレートは単独でラジカル重合開始剤となることが知られているものであるが、高共重合率となる事実は従来、ポリジオレフィンへのスチレングラフトに用いられる過酸化ベンゾイルのようなラジカル開始剤^(13, 14)ではグラフト効率（共重合率と同じ取扱）が大体 50% 以下であるのと比較して興味がある。

金属アセチルアセトナート単独系によるスチレンの重合は、Kasting ら¹⁵⁾によって行なわれている。彼らは 120°C 以上の高温でその活性順位は

$$\text{Mn(III)} > \text{Co(III)} > \text{Ni} > \text{Mn(II)} > \text{Fe(III)} > \text{Co(II)}$$

であるとしている。著者らの行なった第2段 140°C における反応域での金属アセチルアセトナートの挙動を考えてみる。コバルト(Ⅲ)アセチルアセトナートは、約 150°C で低原子価状態に分解し¹⁵⁾、Arnett ら¹⁶⁾ は自己酸化の研究から鉄(Ⅲ)アセチルアセトナートが約 100°C でホモリシス(homolytic dissociation)を起こして、フリーラジカル活性種と鉄(Ⅱ)アセチルアセトンが生成するとし、一方、アルミニウム(Ⅲ)アセチルアセトナートは、ホモリシスを起こさないであろうことも暗示した。また、Hoene ら¹⁷⁾ はマンガン(Ⅲ)アセチルアセトナートが 150°C より低い温度で熱分解し、主生成物としてアセチルアセトンを与えることを認め、これは熱分解で生成したアセチルアセトンラジカル

が他の分子から水素引き抜きによって生成したとしている。Bamford¹⁸⁾の金属アセチルアセトナートによるメタクリル酸メチルの重合機構も考慮に入れ、スチレンの共重合率が予想以上に高い事実から、第2段高温重合における金属アセチルアセトナートの添加機構は次のように考えられる。

著者らの第2段重合ではポリブタジエンが存在するため(1)の反応だけでなく、分解物がポリブタジエンと関与する反応、すなわちアセチルアセトンラジカルのブタジエン単位からの水素引抜き反応(2)および低原子価状金属のブタジエン単位への配位と水素引抜き反応(3)が起こると考えられる。

著者らの行なった各種金属アセチルアセトナートの加速効果順位が Kasting らの結果と異なるのは、恐らく (3) の反応に関係するためであると思われる。『アルミニウム、コバルト (II)、バナジウム、チタンの各化合物の活性が無添加と同等以下であることは主として (1) の反応が起こりにくいためと考えられる。

金属アセチルアセトナート-トリエチルアルミニウム系の添加は、この両者の反応で生成する低原子価状態の金属がプタジエン単位に配位して水素引き抜きでポリマーラジカルの生成を起し、スチレンの活性が、増大するであろうと考えて行なったものである。現象的には明らかにスチレンの重合加速効果が認められる。金属アセチルアセトナートの性質およびトリエチルアルミニウムとの割合に依存すると思われる金属原子価状態、そのプタジエンへの配位能力および水素引き抜き反応の難易等の要因により、加速効果の順位が決まるものと思われる。各金属アセチルアセトナート単独系とトリエチルアルミニウムとの2成分系と比べると、Ⅷ族金属系は単独系の活性が大きく、他の金属系は2成分系に大きな加速効果が認められることは興味がある。

3・3・2 金属アセチルアセトナート-有機ハロゲン化合物系添加剤

の影響　金属アセチルアセトナートおよび有機ハロゲン化合物各単独系で効果のあった化合物をとりあげ、両者の組合わせ系で、スチレンに対する効果を検討したところ、いずれも加速効果が認められず、鉄系ではむしろ著しい失活作用を示した（表8）。

表 8 金属アセチルアセトナート-有機ハロゲン
化物系の添加効果

重合条件: 表1と同じ。ただし、スチレン/ブタジエン(モル比) 3/7, 重合ブタジエン 5hr+スチレン 4hr, 金属アセチルアセトナート/有機ハロゲン化物(モル比) 1.0, 有機ハロゲン化物/Al(モル比) 1.0

実験番号	添加剤の種類	スチレン 重合率 (%)
SB-1184	な し	31.4
-1178	Fe(Acac) ₃ ~ <i>tert</i> -BuCl	2.9
-1179	" ~ <i>tert</i> -BuBr	2.8
-1180	" ~MeOCH ₂ Cl	2.8
-1181	Co(Acac) ₃ ~ <i>tert</i> -BuCl	28.0
-1182	" ~ <i>tert</i> -BuBr	14.3
-1183	" ~MeOCH ₂ Cl	29.4

3・4 不飽和炭化水素化合物の添加効果

表9に示すように、モノオレフィンおよびジオレフィン類を添加剤として用いた結果、シス-ブテン-2 およびジシクロペンタジエンに顕著なスチレンの重合加速効果が認められたが、他のオレフィンには効果がまったく認められなかった。ジシクロペンタジエン等は低原子価ニッケルと容易に π -コンプレックスを生成することが知られており、したがって、第1段重合ニッケル触媒が熱変化する時にジシクロペンタジエンあるいはシス-ブテン-2 が存在すると第2段重合の触媒とこれらのコンプレックス形成があるため、活性点が有効に形成されたと考えられる。

得られた共重合体を酸化分解後、重合したスチレンに対する回

13) F. M. Merrett, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 759 (1954).

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

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

16) E. M. Arnett, M. A. Mendelsohn, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3824 (1962).

17) J. Hoene, G. Charles, W. M. Hickmann, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1098 (1958).

18) C. H. Bamford, D. L. Lind, *Chem. & Ind.*, 1627 (1965).

表 9 不飽和炭化水素化合物の添加効果

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 8.7 mmol/l, トルエン/ブタジエン(容量比) 4.86, ブタジエン 0.25 mol, スチレン/ブタジエン(モル比) 5/5, 添加剤/ブタジエン(モル比) 1/5, 重合 ブタジエン 40°C × 4 hr + スチレン + 添加剤 130°C × 5 hr

実験番号	添加物の種類	スチレン重合率(%)	酸化分解回収率 ^{b)} (%)
SB-933	なし	15.9	95.0
-934	プロピレン ^{a)}	15.4	92.7
-930	ブテン-1	13.4	91.0
-931	シス-ブテン-2	51.5	83.6
-929	イソブチレン	10.8	82.4
-937	シクロヘキセン	15.3	83.4
-928	ブタジエン	8.0	21.2
-939	ペンタジエン	5.6	75.5
-941	イソブレン	6.3	18.0
-938	ジメチルブタジエン	8.5	—
-942	ビニルシクロヘキセン	5.6	90.9
-936	シクロオクタジエン	15.4	79.3
-932	ジシクロペンタジエン	40.5	68.8

a) プロピレン雰囲気中での重合

b) I. M. Kolthoff らの酸化分解法によりメタノール不溶部として回収されたポリスチレンの量の重合したスチレンの全量に対するパーセントである。

収物の割合を求めると、モノオレフィンおよびビニルシクロヘキセンを用いた共重合体は無添加系の回収率以下の値を示している。これらが共重合している可能性は小さい(共重合していれば回収率は 100% を越すと思われる)。第 2 段高温重合でブタジエンが共重合することは前報で示したが、ペンタジエン、イソブレン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエンのようなジオレフィン類も酸化分解回収率が低下していることから一部共重合している可能性がある。特にイソブレンはブタジエンに匹敵するほどの低回収率を示している。

3.5 1 段共重合における添加効果

前述のような、高温第 2 段スチレン重合に加速効果のあった添加剤を 1 段共重合に添加した場合の挙動を検討した結果が表 10 である。これから明らかなように極限粘度が低いこと、ブタジエン部のシス 1,4 含量の高いことは無添加系と同じであるが、ブタジエンおよびスチレンともに、その重合活性は低下しており、特にスチレンに対する重合加速効果はまったく認められず、むしろ活性は著しく減少する。

表 10 1 段共重合における添加剤効果

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 20.0 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, 添加剤/Al(モル比) 1.0, 重合 触媒 + 添加剤 + ブタジエン + スチレン 40°C × 20 hr

実験番号	添加剤の種類	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(%)	スチレン含量(%)
SB-1234	なし	73.4	10.2	0.26	94.5	21.1
-1215	<i>tert</i> -BuCl	44.0	1.9	0.46	95.5	7.6
-1216	<i>tert</i> -BuBr	27.1	0.7	0.31	94.7	4.9
-1222	CHCl ₃	66.0	3.8	0.38	95.0	10.0
-1224	CHBr ₃	53.7	2.6	0.43	95.5	8.5
-1221	CCl ₄	56.9	4.8	—	94.9	14.0
-1223	CBr ₄	trace	trace	—	—	—
-1219	MeOCH ₂ Cl	—	—	—	—	—
-1220	AcCl	—	—	—	—	—
-1227	POCl ₃	—	—	—	—	—

これらの結果は低温重合で添加剤がブタジエンシス 1,4 触媒の活性種を減少させるか、または失活させるかの作用を有するのみであることを示しており、添加剤が第 1 段重合に有効でなく、高温第 2 段重合においてのみスチレンの重合加速効果を表わすことを意味する。この添加効果の相違は第 1 段重合と第 2 段高温重

合が機構的に異なることを示すものと考えられる。

3.6 添加剤存在系における見掛けの活性化エネルギー

ブタジエン重合後、第 2 段のスチレン重合時に塩化 *tert*-ブチルまたはブタジエンを添加した場合の、スチレン重合速度の温度依存性を検討した結果が表 11 に示される。スチレン重合速度は重合温度の上昇とともに増大する。ブタジエン添加系におけるスチレンの重合速度の対数と重合温度の逆数 ($1/T$) をプロットすると図 1 のように直線性が認められた。その勾配から見掛けの活性化エネルギーは 15 Kcal/mol と算出された。塩化 *tert*-ブチル系の見掛けの活性化エネルギーは 12 Kcal/mol である。無添加系の場合は前報に示したように、11~14 Kcal/mol であるから、ほぼこれと同じ活性化エネルギーをもつことがわかる。従来の過酸化ベンゾイルによるスチレンのラジカル重合の全活性化エネルギーよりかなり小さい。これは重合開始の活性化エネルギーが小さいことを意味すると考えられる。

表 11 塩化 *tert*-ブチルなど添加系における見掛けの活性化エネルギー

重合条件: 表 1 と同じ。ただし、ブタジエン重合時間 2 hr, 添加剤量 *tert*-BuCl / Al(モル比) 1.0, ブタジエン(添加剤)/ブタジエン(モル比) 1/5

実験番号	添加剤の種類	スチレンの重合温度(°C)	ブタジエン重合率(%)	スチレン重合速度 $R_p \times 10^4$ (mol/l × min)	見掛けの活性化エネルギー (Kcal/mol)
SB-818	<i>tert</i> -BuCl	100	73.3	7.32	12.0
-819	"	120	71.1	22.98	
-834	"	140	87.2	34.59	
-820	ブタジエン	100	87.2	2.56	15.0
-821	"	120	89.1	7.32	
-835	"	140	86.4	18.06

図 1 $\log R_p$ と $1/T$ の関係

重合条件: 表 11 と同じ。ブタジエン添加系

3.7 臭化 *tert*-ブチル添加系における 2 段共重合

3.7.1 臭化 *tert*-ブチルの添加量の影響 TBB 添加系を詳しく検討するため、その添加量の影響をみたのが表 12 である。実験範囲において TBB 添加量の増大とともに、スチレンの活性および共重合率に大きな変化は認められないが、長鎖率が顕著に減少する。第 1 段ブタジエン重合は 5 時間行なっているため、ブタジエンはほとんど重合を完了していると思われる。それは TBB 添加量の少ない実験 (SB-1169, -1170) において長鎖率がほぼ 100% に近い値を示していることからわかる(前報でブタジエンが残存している場合には低長鎖率となることを示した)。したがって、実験 SB-1172 で得られた長鎖率 16.6% の共重合体の構造はシス 1,4 ポリブタジエンに酸化分解で回収されないほど

表 12 臭化 *tert*-ブチルの添加量の影響重合条件: 表 1 と同じ。ただし, スチレン/ブタジエン(モル比) 3/7, 重合
ブタジエン 5hr+スチレン 4hr

実験番号	<i>tert</i> -BuBr Al (モル比)	スチレン 重合率 (%)	共重 合率 (%)	長鎖率 (%)	透明性
SB-1169	0.3	33.0	31.6	99.6	中
-1170	0.5	36.5	90.0	≈100	↓
-1171	1.0	26.7	87.8	66.9	↓
-1172	1.5	32.3	95.2	16.6	大

短かいスチレン部が結合した形を, 主としてとるものと考えられる。このような構造の共重合体はこれまでまったく知られていないものとして興味がある。

3・7・2 臭化 *tert*-ブチルの添加順の影響 結果が表 13 に示される。ブタジエン重合後に TBB を加えて, スチレンを添加する場合 (SB-1174) に比べて, スチレンと TBB 混合物を加える場合はややスチレン活性および共重合率が向上する。ブタジエン重合後, スチレンを加え, つぎに TBB を加える添加順 (SB-1175) が最も好ましい。すなわち, 上記二つの場合に比べてスチレンの活性, ポリマーの極限粘度および共重合率の向上が見られる。これらのことはスチレンの存在下で TBB による活性点生成反応が有効に行なわれることを示している。

表 13 臭化 *tert*-ブチルの添加順の影響重合条件: 表 12 と同じ。ただし, *tert*-BuBr/Al(モル比) 1.0

実験番号	添 加 順	ブタジエン部のシス 1,4 含量 (%)	スチレン重合率 (%)	共重合率 (%)	長鎖率 (%)	[η]
SB-1171	触媒+ブタジエン重合+(スチレン+ <i>tert</i> -BuBr 混合物)	95.7	26.7	87.8	66.9	24.2
-1173	触媒+ <i>tert</i> -BuBr+ブタジエン重合+スチレン	95.2	14.9	94.7	0	2.96
-1174	触媒+ブタジエン重合+ <i>tert</i> -BuBr+スチレン	95.8	25.7	84.7	74.1	23.1
-1175	触媒+ブタジエン重合+スチレン+ <i>tert</i> -BuBr	96.6	32.6	99.2	56.3	2.65

つぎに, 触媒に TBB を加えた系でブタジエンを重合し, スチレンを加えて, 重合させる場合 (SB-1173) にはスチレンの活性が低下し, 得られた共重合体の極限粘度が上昇し, 長鎖率が 0 となる。これは表 10 の結果から考えて, 触媒に TBB が加えられると活性種の減少が起こって, ブタジエンの重合活性が極度に低下し, 高分子量ポリブタジエンが得られ, 第2段スチレン重合時に未反応ブタジエンが残存することから説明できる。すなわち, 前報で述べたように, 第2段重合時に残存ブタジエン量が多いほど, スチレンの活性および, 長鎖率は低下する。同じ低長鎖率の共重合体でも, ここで得られた共重合体はポリブタジエンに「スチレン-ブタジエンランダム共重合体」ブロックの結合した構造を持つと思われるので, 表 12 で得られた低長鎖率のものとは本質的に異なるものと思われる。

ブタジエン部のシス 1,4 含量はほぼ一定で 95% 以上の値を示す。

3・7・3 臭化 *tert*-ブチル添加系による塊状重合 塊状重合においては当然溶液重合よりスチレンの活性は大きく, 重合温度, 上記検討の各種添加剤の効果等溶液重合の場合とまったく同じ傾向を示すので, 省略するが興味ある現象として触媒濃度の影響および塊状グラフト重合の結果を表 14 に示す。

前報において, 無添加系溶液重合でスチレンの重合速度が触媒濃度の 1/2 乗に比例することを示し, 恐らく TBB 添加系も溶液重合では同様であると思われるが, この塊状重合ではスチレン重

表 14 第2段塊状重合における触媒濃度の影響

重合条件: 触媒系 Ni-Naph/BF₃・Et₂O/AlEt₃(モル比) 0.3/1.0/1.0, [ベンゼン/ブタジエン(容量比) 3.21, ブタジエン 0.25 mol, スチレン/ブタジエン(モル比) 2.6/7.4, *tert*-BuBr/Al(モル比) 1.0塊状重合法 A: ブタジエン 40℃×5hr 重合後, N₂ 下冷凍乾燥+スチレン+*tert*-BuBr N₂ 下混合, 140℃×12hr 重合
B: ブタジエン重合後, スチームストリップ(触媒失活), 乾燥+ベンゼンポリマー溶解+触媒 N₂ 下冷凍乾燥以後はAと同じ。

実験番号	重合方法	ブタジエン重合時の触媒濃度 (mmol/l)	スチレン重合率 (%)	共重合率 (%)	備 考
BP-1-1	A	15.0	74.5	97.9	2 段塊状重合
-2-1	A	20.0	72.7	97.4	"
-3-1	A	30.0	77.1	90.4	"
-5	B	15.0	69.4	91.1	グラフト塊状重合

合速度が触媒濃度に関係なくほぼ一定となる。恐らく, スチレンモノマーの拡散が律速となるものと解釈される。

また, 前にニッケル系 3 成分触媒を用いれば市販ゴムへのスチレンのグラフト重合が高共重合率で起こることを示したが, ここで第1段で得たポリブタジエンを, スチームストリップで失活させ, 再び同量のニッケル系 3 成分触媒を加えたポリマーにスチレン, TBB を加えて塊状重合を行なうと (BP-5), 無失活系 (BP-1-1) とほとんど同じく, 高活性, 高共重合率 (=グラフト効率) の結果が得られた。前に溶液重合で推定したと同じく, 特にグラフト重合形式をとらなくとも, この2段共重合反応ではポリブタジエン末端に関与しない触媒で, 少なくとも一部はグラフト反応を起こす可能性を示すものとして興味深い。

3・7・4 ラジカル重合禁止剤添加の影響 ラジカル重合禁止剤を加えた結果 (表 15), 無添加系高温 2 段スチレンの共重合と同様に, この TBB 添加系においてもヒドロキノンでは重合がほとんど禁止されないが DPPH では完全にスチレンの重合は禁止される。

このことは TBB 添加系第2段重合がラジカル型重合機構で進行することを示唆するものである。

表 15 臭化 *tert*-ブチル添加系におけるラジカル重合禁止剤添加の影響重合条件: 表 1 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, *tert*-BuBr/Al(モル比) 2.0, 重合 ブタジエン 60℃×3hr+重合禁止剤+*tert*-BuBr+スチレン 140℃×3hr

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 (%)	
H-5	なし	0	46.0	76.3	30.3	93.7	43.3
-6	DPPH	20	30.0	87.8	0	90.3	0
-7 ^{a)}	DPPH	10	30.2	88.3	0	94.0	0
-8	ヒドロキノン	20	41.6	82.1	20.5	93.6	32.5

a) *tert*-BuBr/Al(モル比) 0.8

3・7・5 第2段(スチレン)共重合における経時変化 第2段スチレンの重合時に TBB を添加した場合の経時変化を 5 回の実験 (CBS-0085, 86, 87, T-008, 11) データをもとに詳細に検討した結果を表 16 に示す。また, TBB 無添加系 (CBS-0055, 84) による重合結果を対比させながら, 以下に説明する。

3・7・5・1 臭化 *tert*-ブチル/アルミニウムのモル比が小さい系による第2段スチレン重合 TBB/Al のモル比が 0.8~1.0 の重合系 CBS-0085, 0086 および T-008 の場合について述べる。これに対応する TBB/Al のモル比 0, つまり無添加系の重合例として CBS-0084 をあげた。この四つの系はいずれも第1段ブタジエンの重合がほぼ定量的に行なわれていることがわかる。

表 16 臭化 *tert*-ブチル添加系第 2 段 (スチレン) 共重合における経時変化

重合条件: 触媒系 $\text{Ni-Naph}/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{AlEt}_3$ (モル比) 0.3/1.0/1.0, トルエン/ブタジエン (容量比) 4.86, [スチレン/ブタジエン (モル比) 4/6, 重合 温度 + *tert*-BuBr + スチレン 140°C

実験 番号	ブ タ ジ エ ン の 重 合									ス チ レ ン の 共 重 合										
	触媒濃度 (mmol/l)	温度×時間 (℃) (hr)	重 合 率 (%)	[η]	k _H ^{c)}	分子 量 ×10 ⁻⁵	ML -4 ^{d)}	tert-BuBr Al (モル比)	時間 (hr)	共 重 合 体										
										[η]	k _H	ML-4	ブタジエン部のシ ス 1,4 含 量 (%)	スチ レン 含量 (%)	共重 合率 (%)	長鎖 率 (%)	長鎖 ^{e)} PST 数 PBD	短鎖 ^{e)} PST 数 PBD	長鎖 ^{e)} 分子 量 ^{f)} ×10 ⁻⁴	
CBS -0055 ^{a)}	5.5	40×5.5	91.0	3.08	0.42	3.33	39.5	0	2.0	2.10	—	26.5	94.4	12.1	—	—	—	—	—	—
									4.0	1.96	—	28.0	93.9	13.9	—	—	—	—	—	—
									11.5	1.81	0.35	39.0	93.6	20.7	99.0	7.8	0.1~0.3	196	(1.0~2.0)	2.17
	-0084 ^{b)}	6.0	60×2.5 80×1.5	≈100	3.12	0.38	3.39	48.0	0	1.5	2.65	0.33	86.0	—	11.0	80.0	75.4	1.2	17	—
										2.5	2.62	0.34	99.5	—	12.2	84.7	—	—	—	—
4.25										2.60	0.37	111.5	96.6	21.0	84.8	81.6	2.6	28	2.41	
-0085 ^{b)}	6.0	60×2.5 80×1 ⁵	98.3	2.98	0.36	3.19	46.5	1.0	0.25	3.14	—	98.0	—	9.0	78.9	56.2	0.8	22	1.71	
									0.75	3.12	0.36	130<	—	18.0	86.1	56.0	2.0	53	1.71	
									1.5	2.30	0.43	130<	96.6	24.5	82.9	58.1	3.8	72	1.30	
	-0086	5.5	40×5.5 80×1.5	≈100	3.34	0.38	3.72	44.5	0.8	0.167	3.25	0.39	96.0	—	9.0	77.8	18.6	0.5	46	(1.04)
										0.5	3.18	0.41	125.5	—	12.5	80.8	30.3	1.3	60	(1.04)
3.5										2.57	0.41	130<	96.0	26.2	84.7	60.8	6.5	88	1.04	
-0087	7.0	60×3.5 80×1.5	98.0	2.66	0.36	2.74	33.0	2.0	0.167	2.59	0.36	72.0	—	5.5	83.6	9.8	0.1	24	(1.49)	
									1.0	3.00	0.45	—	—	13.5	94.0	5.1	0.1	76	(1.49)	
									7.0	2.52	0.45	88.0	94.6	23.0	92.6	1.7	0.1	149	(1.49)	
	T-008	5.5	40×4 80×1.5	99.3	2.60	0.34	2.65	30.0	0.8	0.25	2.64	0.36	63.5	—	10.0	86.0	40.1	0.7	30	—
										0.5	2.76	0.35	—	—	13.5	—	—	—	—	—
0.83										2.58	0.37	95.5	—	18.5	87.0	63.3	2.3	38	—	
-0011		4.5	40×5 80×1.5	99.8	2.91	0.36	3.09	40.5	2.0	1.15	2.42	0.35	—	—	21.0	—	—	—	—	—
										1.5	2.30	0.37	94.0	96.2	22.5	84.9	72.9	3.2	35	1.49
	0.25									2.94	0.38	80.0	—	7.5	86.7	24.3	0.4	33	—	
-0011	4.5	40×5 80×1.5	99.8	2.91	0.36	3.09	40.5	2.0	1.0	2.70	0.42	97.5	—	14.8	90.5	26.9	0.9	71	—	
									1.5	2.76	0.39	—	—	16.5	—	—	—	—	—	—
									2.0	2.65	0.39	97.0	—	17.0	90.0	35.9	1.4	73	—	
	-0011	4.5	40×5 80×1.5	99.8	2.91	0.36	3.09	40.5	2.0	5.0	2.47	0.39	90.5	95.2	24.5	84.9	31.2	2.1	117	1.25

a) スチレン/ブタジエン (モル比) 5/5, *tert*-BuBr の代わりにイソブレン添加 (イソブレン/ブタジエンモル比 1/8.4), スチレン重合温度 130°C [b] トルエン/ブタジエン (容量比) 3.24 c) Huggins の常数 d) 100°C でのムーニー粘度 e) ポリブタジエン 1 連鎖当りの共重合した平均の長鎖 (または短鎖) ポリスチレン連鎖数 f) カッコ内仮定

添加系共重合体の極限粘度はスチレン重合初期において, 第 1 段重合ポリブタジエンのそれに比べて同等以上の値を示し, 無添加系とは明らかに異なる挙動を示している。また Huggins の常数 k_H もスチレンの重合時間の経過 (スチレン含量の増大) に関係なく, ポリブタジエンのそれより高くなっており, 無添加系とはもちろん, 異なる結果であるが従来, 普通の合成法で得たブタジエンとスチレンの共重合体の k_H がポリブタジエンのそれより大きくなる例は知られていない。前報で示したように, リチウム系ポリブタジエンおよびリチウム系 SBR (ランダムおよびブロック構造) の k_H はそれぞれ 0.39 および 0.25~0.37 である。 k_H の増大は定性的に分岐度の尺度と考えてよいから, この共重合体がポリブタジエンに分岐度のある, すなわちグラフト構造の重合体であることを示すものと思われる。

また, 添加系共重合体のムーニー粘度 (ML-4) は第 1 段ポリブタジエンの ML-4 に比し, 著しく高く, スチレン重合時間の経過 (スチレン含量の増大) とともに上昇するが, この傾向は無添加系共重合体の場合と同様である。しかし, スチレン重合初期 (スチレン含量の小なる時期) における ML-4 上昇の度合いは無添加系に比べて, 顕著であることがはっきりわかる。これら三つの添加系における長鎖率はスチレン重合後期において大きくなっている, すなわち長鎖ブロックの割合が大きくなっており, 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 (ブロック数) が複数個 (>3) あることから, このポリスチレンブロックの 2 次結合による一種の架橋構造, すなわち疑似巨大分子化が起こるため, ML-4 の上昇という現象が起こるという考え方は無添加系 (前報) と同様に採用できるとと思われる。しかし, スチレン重合初期の ML-4 上昇は上記長鎖ポリスチレン連鎖数

が 1 より小さいことから, 説明し難い現象である。

添加系共重合体における極限粘度, k_H および ML-4 の挙動は少なくともスチレン重合初期にポリブタジエン部の分子量 Jumping が起こったためであると解釈している。スチレンがわずかに重合体に認められる時点において, すでにこの現象が顕著に現われることを別に確認してあるが, この新事実については別の機会に詳細な報告をする予定であるので省略する。

スチレンの含量が, 経時的に増大することは明らかであるが, TBB 添加系 (CBS-0085) と無添加系 (CBS-0084) について, スチレンの重合率 (dr) を求め, $\ln(1/1-dr)$ と重合時間との関係をプロットすると図 2 が得られる。上の結果から実験的に次式が成立する。

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

ただし, $[ST]_t$: モノマー初濃度

$[ST]$: モノマー濃度

t : 重合反応の時間

K : 見掛けの重合速度定数

上式を微分すると次式を得る。

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

ただし, $-d[ST]/dt$: モノマー消費速度

すなわち, スチレン重合反応速度はモノマー濃度の 1 次に比例することが明らかとなった。したがって, 開始反応へのスチレンの関与はあまり大きくないことがわかる。このときの TBB 添加系と無添加系の見掛けのスチレン重合速度定数を比較すると, 図からも明らかであるが,

$$\text{TBB 添加系 } (K = 2.96 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}) > \text{無添加系 } (K = 8.72 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1})$$

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-0085 (*tert*-BuBr 添加系)
—△—: CBS-0084 (*tert*-BuBr 無添加系)

となる。前述の反応管スケール実験では TBB のスチレン重合加速効果は必ずしも明らかでなかったが 100 l 反応機を用いた本実験ではかくはん等で TBB の効果が出たものと思われる。

添加系共重合体の共重合率は無添加系同様、ほとんど経時変化はない。

長鎖率は無添加系より全般的にやや低く、重合時間の経過とともに増大する傾向が見られる。

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は重合時間(スチレン含量の増加)とともに大きくなり、この三つの添加系の場合、スチレン含量 22~26% で、その数は3以上を示している。すなわち、ポリブタジエンに結合するポリスチレンブロック数が複数個であることはグラフト重合説を支持するものである。無添加系でも同様の傾向を示している(詳しくはすでに前報で述べた)が添加系の長鎖ポリスチレンブロック数は無添加系に比べ、やや大きくなる傾向をもっている。またこの長鎖ポリスチレンの分子量の経時変化はそれほど大きくなく、その分子量はほぼ 1~2 万程度であり、無添加系のそれが 2~4 万であったから、かなり低分子量になっていることがわかる。共重合した短鎖ポリスチレン連鎖数経時の変化は定性的に増大しているといえる。

無添加系に比べて添加系におけるスチレンの重合速度が大であること、および長鎖ポリスチレン連鎖数が大で、またその長さが小であることは TBB 添加により、活性点の数が増大したことに起因するものと解釈される。

3・7・5・2 臭化 *tert*-ブチル/アルミニウムのモル比が大きい系による第2段スチレン重合 TBB/Al のモル比が大きくなるとポリブタジエンに短いスチレン部が結合したような共重合体得られることを指摘したが CBS-0087 および T-0011 がその場合に相当する。また、添加剤としてイソブレンを添加すると低長鎖率の共重合体得られることも述べた。その例として CBS-0056 をあげ、これを本項における TBB 添加系と比較対照する TBB

無添加の低長鎖型系として用いた。

TBB/Al のモル比が小さい系 (3・7・5・1) および大きい系をそれぞれ TBBS 系および TBBL 系と呼ぶことにする。

TBBL 系重合体の極限粘度はポリブタジエンのそれと同等以上の値を示し、 k_H はポリブタジエンのそれより高くなっており、同じ低長鎖型でも TBB 無添加系のそれとはまったく異なることがわかる。これらの現象は TBBS 系と同様である。

TBBL 系共重合体の ML-4 はポリブタジエンのそれに比べ顕著に増大する。特にスチレン重合初期における ML-4 上昇は、TBBS 系と同様であるが、TBB 無添加系低長鎖型とはまったく逆の結果を示している。しかし、初期に上昇した ML-4 はスチレン重合終期に至ってもほとんど増加を示さない傾向が認められるのは TBBS 系と異なっている。これはスチレン重合終期に至っても長鎖ポリスチレン連鎖数が小さいため、疑似巨大分子化が起こらないためであるとして CBS-0087 は説明できる。スチレン重合初期における極限粘度、 k_H および ML-4 の増大は TBBS 系同様、ポリブタジエン部の主としてグラフトの分子量 Jumping によるものと考えている。

TBBL 系におけるスチレンに対する重合活性は TBB 無添加系に比べて明らかに大きい。

長鎖率は CBS-0087 と T-0011 で結果が異なり、前者の方がより低長鎖率となっている。両者はスケールの大きさが異なり、前者は後者の4倍で行なっているので、スケール効果も考えられるが TBB/Al のモル比は同じでも触媒濃度が異なるため、TBB の絶対量は CBS-0087 > T-0011 となり、TBB の添加効果の機構が明らかでないが第1段使用の触媒と TBB、およびモノマーまたはポリマーと TBB に関係があるとすれば TBB 量の多い前者系にその効果が顕著にでたものと解釈される。CBS-0087 でいえば、長鎖ポリスチレン数はきわめて小さくて、経時変化はほとんどなく、スチレン含量の増大過程は短鎖スチレン連鎖数の増大によるものと考えられる。

3・7・6 臭化 *tert*-ブチル添加剤系2段共重合体の分別 表16に示した実験番号 T-008 で得られた共重合体からホモポリスチレンを除去した重合体 (T-008 X) をサンプルとして、極限粘度の大きさに従って、七つに分別した結果が表17に示される。すでに前報で報告したように、これまで得られた2段共重合体、すなわち第2段スチレンの重合温度が 80℃ および 140℃ の重合体におけるスチレンの共重合分布は 80℃ < 140℃ の順でより均一になるがいまだ片寄りが見られた。

この TBB 添加高温2段共重合体の分別結果はスチレンの共重合分布がかなり均一化されていることを明白に示している。この

表17 臭化 *tert*-ブチル添加剤系2段共重合体の分別

サンプル番号	分別物	重量(%)	スチレン含量(%)	$[\eta]$	重量(%) × スチレン含量(%) / 100
T-008 X ^{a)}	A	0.8	70.1	0.11	0.56
	B	9.2	49.6	0.31	4.56
	C	1.5	28.0	0.49	0.42
	D	20.9	17.0	1.21	3.55
	E	12.7	21.2	1.45	2.69
	F	17.9	16.1	2.39	2.88
	G	37.0	13.6	3.68	5.03
					計 19.70

a) T-008 の重分条件: 表16参照

T-008 X: T-008 共重合体からホモポリスチレンを除去した重合体であり、スチレン含量 19.0%。

ことはこの第2段スチレン重合がグラフト重合機構で進むため、ポリブタジエン連鎖のすべてがスチレンの結合する確率をもつことになるという、TBB 無添加高温重合の場合と同じ考え方ができるが、TBB の添加によって、活性点が増大するため、その確

率がより大きくなったものと解釈される。事実、表 16 で説明したように、無添加系2段共重合体に比し、長鎖ポリスチレン連鎖数および短鎖数が増大の傾向を示している。

前にも述べたように、TBB 系は透明性が良好である。ポリブタジエン-ポリスチレンブレンド物は不透明で、無添加系2段共重合体はやや透明性があるに過ぎない。ポリスチレンとポリブタジエンの solubility parameter¹⁹⁾ (相溶性の尺度と考えられる) はそれぞれ約 8~8.5 および約 8.5~9.5 であり、両者の値に差が見られ、相溶性が悪いことから、ブレンド物の不透明性が説明できる。TBB 系2段共重合体の透明性は構造的に、ポリブタジエンに結合したスチレンの分布 (表 17 に示すようなスチレン分布) がかなり均一になっており、またポリスチレンブロックの分子量がやや小さいことから相溶性が良くなり、分散が均一になったためと考えられる。

位相差顕微鏡による分散状態の観察からも、分散の良否と透明性のそれとが対応関係にあることがわかる (写真 1~4)。

3・7・7 2 段共重合体の NMR 低長鎖率共重合体として、CBS-0055 (TBB 無添加系)、CBS-0087 (TBB 添加系) および市販ランダム SBR (表 18 参照) を、また高長鎖率共重合体と

図 3 低長鎖2型段共重合体の NMR スペクトル-1 (CBS-0055)

図 4 低長鎖型2段共重合体の NMR スペクトル-2 (CBS-0087)

写真 1~4 2 段共重合体の位相差顕微鏡写真

- 1 ポリブタジエン (CBS-0084 第1段ポリマー)-ポリスチレン (ニッケル系3成分触媒による合成ポリマー) ブレンド物 (スチレン 25.0%), 透明性不良。
- 2 CBS-0084 (無添加系, 長鎖率 81.6%), 透明性やや良好。
- 3 T-008 (TBB 添加系, 長鎖率 72.9%), 透明性良好。
- 4 T-0011 (TBB 添加系, 長鎖率 31.2%), 透明性良好。

19) J. Brandrup, E. H. Immergut, "Polymer Handbook", Interscience Pub. Inc., New York (1966), IV-362.

図 5 ランダム型 SBR の NMR スペクトル

図 8 ブロック型 SBR の NMR スペクトル

図 6 高長鎖型 2 段共重合体の NMR スペクトル-1 (CBS-0084)

図 9 ポリブタジエン-ポリスチレンのブレンド物の NMR スペクトル

図 7 高長鎖型 2 段共重合体の NMR スペクトル-2 (T-008)

して、CBS-0084 (TBB 無添加系)、T-008 (TBB 添加系) および市販ブロック SBR (表 18 参照) を選び、その NMR スペクトルを測定した結果が図 3~8 に示される。また、CBS-0084 第 1 段重合シス 1,4 ポリブタジエンとポリスチレン(ポリブタジエンと同触媒により合成した $[\eta]=0.245$ のポリマー) のブレンド物の NMR スペクトル図 (図 9) も付記した。

すべての図において、ピークは右から TMS, メチレン (メチン), 2 重結合および芳香核の各プロトンに基づく四つの部分にわかれる。市販 SBR はリチウム系ポリマーであるので、ビニル

結合を含むため、2 重結合部分が $=CH-$ と $=CH_2$ に基づくピークにわかれてはいるが、この 2 段共重合体ではブタジエン部は高シス 1,4 であるので、ビニルのプロトンに基づく化学シフトは観察されない。

ここで注目したいのは 2.8 から 3.5 ppm に見られる芳香核のピークの開裂の有無である。Bovey ら²⁰⁾ はポリスチレンの重合度 10 以上では芳香核に二つのピークを認め、小さい方のピークはオルト水素によるものであることを示し、重合度が 5 以下の場合にはより低磁場側にシフトした 1 本のピークのみを観測した。短かい連鎖の場合にはフェニル基間の束縛が減少するが、長い連鎖の場合にはフェニル基間の束縛が増大し、反磁性効果を実効的に大きくしていることがピークの開裂に関係があると考えられている。市販ランダム SBR は共重合率ほぼ 100%, 長鎖率ほぼ 0% であることから、全スチレン部がかなり小さい重合度をもつと考えられるが、その NMR 図 (図 5) も鋭い 1 本のピークのみが観察され、スチレン部の重合度は、5 以下であることを示している。一方、著者らの低長鎖率 2 段共重合体 CBS-0055 (図 3) および 87 (図 4) も低磁場側にほぼ 1 本の大きなピークとしてまとまっており、スチレン部の重合度がかなり小さいことを示唆している。鋭いピークにならないのは長鎖率が 0 でない、すなわち

20) F. A. Bovey, G. V. D. Tires, G. Filipovich, *J. Polymer Sci.*, 38, 73 (1959).

長鎖スチレンブロックが多少含まれていることおよび共重合率が 100% でない、すなわちホモポリスチレンが多少含まれることによるとすれば矛盾なく説明できる。CBS-0087 はポリブタジエンに短鎖スチレン部のグラフトした構造をとっている可能性が高いが、この解析では明らかにし得なかった。恐らく、より高スチレン含量の低長鎖率共重合体を試料として、より高分解能の NMR 測定をして解析する必要があると考えられる。つぎに、高長鎖率 2 段共重合体 CBS-0084 (図 6) および T-008 (図 7) は長鎖ポリスチレンブロックを重合体中に含むブロック SBR (図 8) およびブレンド物 (図 9) とほぼ同じく、長鎖ポリスチレン芳香核のプロトンに帰属される 2.8 から 3.5 ppm 付近に 2 本のピークが観察された。

また、以上の NMR の結果は著者らがブタジエンとスチレンの共重合体の構造特性値として用いている共重合率、長鎖率の測定結果、および酸化分解後回収されないスチレン部の分子量 500 の仮定とよい対応を示しており、その妥当性を知ることができる。

3・7・8 2 段共重合体の未配合物物性 TBB 添加系共重合実験 CBS-0085, 86, 87 のそれぞれの系におけるスチレン重合で経時的に得られたスチレン含量の異なる 2 段共重合体を用いて、そのグリーン強度、伸びおよび永久伸びを求めたのが表 18 である。また、この表には第 1 段で得られたシス 1,4 ポリブタジエン、TBB 無添加系共重合体 (0084)、市販ポリブタジエンおよび市販 SBR に関する測定結果も付記した。

サンプル番号 CBS-0085, 86 は長鎖型の 2 段共重合体であり、スチレン含量、長鎖ポリスチレン連鎖数が増大するにつれて、グリーン強度が増大し、伸びが小さくなり、セットが良好となる。すなわち、加硫ポリマーの性質が出てくる。このことは第 1 段ポリブタジエンおよび市販ポリブタジエンと比較すればさらにはっきりする。また、市販ブロック SBR (主としてシングルブロック) の物性ともはっきり異なることがわかる。一方、無添加系 2 段共重合体も長鎖型であり、添加系と同様の傾向を示すが絶対値がやや小さいのは疑似架橋構造に関係すると思われる長鎖ポリスチレン連鎖 (ブロック) 数が添加系に比べ、やや小さいためであ

表 18 2 段共重合高シス SBR^{a)} の構造と物性

実験番号	スチレン重合時間 (hr)	スチレン含量 (%)	長鎖率 (%)	長鎖 PST 数 PBD	グリーン強度 (kg/cm ²)	伸び (%)	永久伸び (%)
CBS-0084	0 ^{b)}	0	—	—	1.1	1000<	100<
"	1.5	11.0	75.4	1.2	4.1	650	45
"	2.5	12.2	—	—	7.3	470	30
"	4.25	21.0	81.6	2.6	10.2	470	25
CBS-0085	0.25	9.0	56.2	0.8	4.8	500	30
"	1.5	24.5	58.1	3.8	17.1	280	20
CBS-0086	0.165	9.0	18.6	0.5	5.9	550	35
"	3.5	26.2	60.8	6.5	20.4	300	10
CBS-0087	0.165	5.5	9.8	0.1	1.7	1000<	100<
"	7.0	23.0	1.7	0.1	3.7	350	100<
市販 BR ^{c)}	—	—	—	—	1.6	1000<	100<
市販ランダム SBR ^{d)}	—	25.0	0	—	4.4	150	100<
市販ブロック SBR ^{d)}	—	28.7	85.1	—	5.0	10	—

a) 重合条件：表 16 参照 b) 第 1 段重合による高シス 1,4 ポリブタジエン

c) 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

d) リチウム系触媒による溶液重合 SBR

ると考えられる。この考え方は長鎖ポリスチレン連鎖数が非常に小さい、言い換えれば低長鎖率共重合体 CBS-0087 が架橋 (あるいは加硫) 構造的物性挙動をまったく示さないことから支持される。すなわち、CBS-0087 の低スチレン (5.5%) 共重合体はシス 1,4 ポリブタジエンと、中スチレン (23.0%) 共重合体は市販ランダム SBR とそれぞれほとんど同じ結果を示している。

以上のように、物性面から、長鎖型 2 段共重合体は市販シングルブロック SBR と異なり、むしろ Snider²¹⁾ が加硫不要の熱可塑性ゴムとして報告したポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン型の構造に近いと考えられる。したがって、さきに構造解析結果および ML-4 挙動から推定したように、この TBB 添加系長鎖 2 段共重合体はポリブタジエンに複数個の長鎖ポリスチレンブロックの結合したグラフト構造であることが引張特性からも示唆されたことを意味する。

(昭和 44 年 5 月 19 日、第 18 回高分子年次大会講演発表)

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、実験に協力された宮本祥仕、小島 実、河本 洋の各氏に感謝します。

21) A. V. Snider, *Rubber World*, July, p. 90 (1965).