放射線化学反応における溶媒効果

鍵谷 勤^{*1}・萩原 幸^{*2}

1 緒 論

化学反応における溶媒の作用は、一般には溶質である反応分子を取り囲む環境の変化として論ぜられる。放射線化学で問題となる放射線と物質との相互作用の多くは電子過程であり、分子が電離してイオンとなるか、電子的に励起して反応が開始する。またこれら活性種における結合が開裂すればラジカルが生成するから、放射線化学反応に対する溶媒の影響はイオン、励起分子およびラジカルによる反応のそれぞれについての効果を検討しなければならない。

ところで、化学結合力や原子あるいは分子における電子的励起準位と比べると放射線のエネルギーは著しく大きい。このため、放射線は溶質、溶媒の区別なく反応系に存在するすべての化合物に作用する。すなわち、溶媒はまず放射線エネルギーの吸収媒体となり、吸収エネルギーを反応分子に移動したり、自身が分解して各種活性種の供給源となるなど、反応に対する寄与のしかたはきわめて直接的である。ここでは、特にこの点に注目して、放射線重合反応の場合を例にとりながら溶媒効果の特徴を述べることにする。

2 放射線溶液反応の構成素反応

放射線化学反応はしばしば一次過程と二次過程に分けて考察される。一次過程は放射線エネルギーが物質に吸収される過程、すなわち、放射線との直接的相互作用によって物質中の原子や分子が励起あるいはイオン化される過程と、それらが分解してラジカルやイオンが反応系に広く拡散しつつ他の活性種や分子と反応して放射線化学反応の最終生成物となるまでの過程である。つまり、一次過程は完全に単分子反応の過程であり、溶液反応におけるこの過程が溶質や溶媒の区別なく起こることはすでに指摘したとおりである。

反応(1)~(6)はAを溶質あるいは溶媒としたときの一次過程における代表的な素反応を示したものである。

放射線エネルギーの吸収

活性種の単分子的分解および異性化

ところで、現在のところわれわれが実際に観測することのできる放射線化学反応の多くは二次過程についてである。前述のよう

に一次過程において活性種は溶質と溶媒の両方から生成するから、溶液反応の二次過程を考えるうえで両者の差異を区別することは不可能である。いま、溶質をM、溶媒をSとして特に考慮すべき反応をあげるとつぎのようになる。

放射線溶液反応における溶媒の作用

1. 電荷移動および励起エネルギー移動

2. 各種活性種と安定分子との反応

3. 溶媒和電子の生成とその反応

反応(7)と(8)は溶媒から溶質への電荷移動および励起エネルギー移動であるが、場合によってはそれぞれ逆方向の反応も考慮しなければならない。つぎの反応(9),(10)はイオンあるいはラジカルと溶質と溶媒との反応である。また、(11)から(14)までの反応は離脱電子のうち溶媒和電子の生成とその挙動を示したもので、ラジカルやイオンの生成機構を考察するうえで重要な反応である。

3 電荷移動および励起エネルギー移動

アセチレンの α 線重合反応において、ヘリウムその他の希ガスが開始反応を促進することをLindが見い出してすでに40年以上になる¹⁾。当時、彼は希ガスイオンがイオンクラスターを作るためと考えたが、現在では希ガスイオンの電荷がアセチレンへ移動して $C_2H_2^+$ が生成するためとされている。これと同じような希ガス増感反応はエチレンの重合反応にも認められている²⁾。これらは溶液反応ではないが、第3成分が存在する放射線化学反応においては常に考慮しなければならない反応である。

Nikitina と Bagdasaryan は放射線溶液重合反応におけるエネルギー移動過程を図1のように設定して、ラジカル重合反応におよぼす溶媒の影響を理論的に考察した^{3,4)}。彼らは連鎖生長が生長鎖ラジカル間の反応によって停止する定常重合系を仮定して式(15)を誘導した。

図1 溶液重合反応における励起エネルギー移動^{3,4)}

*1 Tsutomu KAGIYA 京都大学工学部石油化学科：京都市左京区吉田。

*2 Miyuki HAGIWARA 日本原子力研究所高崎研究所：高崎市綿貫町。

$$\frac{R}{R_0} = \left\{ \frac{1}{m + (1-m)\phi_S/\phi_M} \right\}^{3/2} \left\{ \frac{1 + \phi_r P_r (1-m)/m}{1 + P_r (1-m)/m} \right\}^{1/2} m \quad (15)$$

ここで、左辺は溶液重合速度 R と塊状重合速度 R_0 の比、 m はモノマーのモル容積である。また、 ϕ_r は単位吸収エネルギー当りの S および M のラジカル発生速度 ϕ_S , ϕ_M の比 ϕ_S/ϕ_M であり、 P_r は M から S へのエネルギー移動の起こる確率 P_{MS} とその逆方向のそれ P_{SM} との比 P_{MS}/P_{SM} である。 $P_r > 1$ はモノマーから溶媒へ、 $P_r < 1$ はその逆の方向のエネルギー移動が起こり易いことを示す。

Nikitina と Bagdasaryan らは上式の関係性を多くの放射線溶液重合反応に適用してエネルギー移動の存在を示唆した。図 2 は四塩化炭素を溶媒とするスチレン重合の結果を整理したもので、実線は $\phi_r = 19$, $P_r = 30$ としたときの式 (15) からの理論曲線である。すなわち、このような解析によれば、スチレンの励起エネルギーが四塩化炭素に移動する確率は逆方向のそれよりも 30 倍も大きく、しかも四塩化炭素のラジカル発生効率が著しく大きいために重合が促進されたと考えることができる。

ところで、エネルギー移動は高い励起準位から低い方へと起こ

図 2 四塩化炭素を溶媒とするスチレンの重合反応⁸⁾

○: γ 線, ○: β 線, ●: 混合放射線 (原子炉)

図 3 スチレンと四塩化炭素の紫外線スペクトル^{5,6)}

—: スチレン, ---: 四塩化炭素

る。スチレン⁵⁾ と四塩化炭素⁶⁾ の紫外線スペクトルを見ると、図 3 のようにスチレンのほうが低い励起準位にある。したがって、一般には四塩化炭素をエネルギーの供与体とし、スチレンを受容体と考えるべきであろう。図 2 に示された四塩化炭素の増感作用はより高い準位間のエネルギー移動によるとも考えられるが、その他に励起スチレンと溶媒との直接反応や、スチレンからのラジカルと四塩化炭素からのラジカルとの反応性の差を考慮するなど、より詳細な検討が必要であるように思われる。

4 溶媒からの活性種生成

4.1 ラジカル重合反応におよぼす溶媒の影響

前節で紹介した Nikitina や Bagdasaryan らの取り扱いには系内に生成するラジカルはすべて同一の反応性を有するという假定が含まれている。しかし、放射線による場合、同一の物質からでもさまざまな構造のラジカルが生成し、それぞれ反応性も異なる。

まず、重合反応に関与するラジカルが溶媒の種類によってどのように変化するかをみてみよう。三井、菅沼らは溶媒として用いたアルコールの種類によって、エチレンの重合速度、重合体分子量および重合体中に導入される水酸基が表 1 のように変化することを見出し、開始反応機構をつぎのように推論した^{7,8)}。

溶媒から生成するラジカルの反応性と重合速度との関係を検討

表 1 各種アルコール溶媒中でのエチレンの γ 線重合反応^{7,8)}

溶 媒	重 合 速 度 (g/l/hr)	重合体分子 量 $\times 10^{-4}$	重合体中水酸基
メチルアルコール	8.7	2.6	Primary
n-プロピルアルコール	6.5	0.81	Primary and Secondary
iso-プロピルアルコール	6.1	0.38	Secondary and tertiary
tert-ブチルアルコール	18.8	15.5	Tertiary

反応圧力 400 kg/cm², 温度 30°C, 線量率 1.4 $\times 10^5$ rad/hr, 溶媒量 30 vol%

表 2 エチレンの γ 線重合反応におよぼすハロゲン化炭水素添加の影響⁹⁾

添 加 物	重合体収量 (g/dl)	重合体分子量 $\times 10^{-4}$
—*	0.816	13.9
CH ₂ Cl ₂	0.472	3.8
CHCl ₃	0.260	<1
CCl ₄	0.435	<1
C ₂ H ₅ Cl	0.473	2.16
C ₂ H ₅ Br	0.512	3.1
C ₂ H ₅ I	0.013	—
CH ₂ ClCH ₂ Cl	0.522	1.8
CHCl ₂ CHCl ₂	0.289	<1
C ₂ Cl ₆	0.420	0.1
C ₂ F ₆	0.860	19.4
C ₂ F ₅ Cl	1.063	15.1
CF ₃ ClCF ₂ Cl	1.229	13.2
CFCl ₂ CF ₂ Cl	0.458	3.35
CFCl ₂ CFCl ₂	0.359	0.85

反応圧力 400 kg/cm², 温度 30°C, 線量率 2.5 $\times 10^4$ rad/hr, 照射時間 3.0 hr, ハロゲン化炭水素 5 g, 液体二酸化炭素 20 g, 反応器容積 100 ml

* 無添加

するため、萩原らは各種ハロゲン化炭化水素の添加効果をエチレンの重合反応について調べて表2のような結果を得た⁹⁾。表から明らかなようにハロゲンとして塩素、臭素あるいはヨウ素のみが含まれている場合には重合速度の低下が著しい。ところが、フッ素を含むヘキサフルオロエタン(フレオン116)、モノクロルペンタフルオロエタン(フレオン115)、1,2-ジクロルテトラフルオロエタン(フレオン114)の場合には、重合速度と重合体分子量はともに増大した。彼らはエタンの各種ハロゲン誘導体の質量スペクトルから主要な生成ラジカルを表3のように推論し、その反応性をエチレンに付加するときの活性化エネルギーの大小で評価した。

表3 エタンのハロゲン誘導体から生成する主要ラジカルとその反応性⁹⁾

添 加 物	生成ラジカル R	生成σ結合の結合解離エネルギー (kcal/mol) R-CH ₂ CH ₃
CF ₃ CF ₂ Cl	F CF ₃ CF ₂ Cl	121
CF ₂ ClCF ₂ Cl		90~117
CH ₃ CH ₂ Cl		—
CH ₂ ClCH ₂ Cl	H hydrocarbon	98
CHCl ₂ CH ₂ Cl		82*
	Cl	80

* CH₃-CH₂CH₃ の結合解離エネルギー

ラジカル付加反応の活性化エネルギーを求める半経験的理論として、鍵谷らは式(24)を誘導している¹⁰⁾。

$$E_A = \frac{D_\pi \{ (1-2\kappa) D_f + \kappa^2 D_\pi \}^2}{(D_f - \kappa^2 D_\pi)^2}, \quad \kappa = \exp(\omega Q) \quad (24)$$

ここで、 D_π はモノマーの π 結合解離エネルギー、 D_f は生成 σ 結合の結合解離エネルギー、 ω は経験的に定めた値 0.0280 であり、 Q は反応熱である。なお、この式は多くの実測値との対応を検討した結果、近似的に

$$E_A = D_\pi (1 - \phi D_f), \quad \phi = 0.0134 \quad (25)$$

のように簡略化して用いることができる。上式から明かなように、開裂する π 結合が弱いほど、また、生成する σ 結合が強いほどラジカル付加反応の活性化エネルギーは小さくなることがわかる。

エチレンの場合について考えれば、 D_π は一定であるからラジカルの反応性は D_f の大きさによって評価することができ、これが大きいほど開始反応に対する寄与は大きいと考えることができる。これを検討した結果が表3の第3欄であり、フッ素含有ラジカルの反応性が他のものと比較してかなり大きいことが理解される。反応性の低いラジカルは停止反応に与かって重合を阻害するものと考えられる。図4(a)はフレオン溶媒を用いたエチレンの溶液重合反応系に微量のテトラフルオロエチレンを添加して行なった共重合反応の結果である¹¹⁾。共重合速度は溶媒量の増加とともに著しく促進される。これはいままでも開始反応にほとんど寄与していなかった反応性の低いラジカルをテトラフルオロエチレンが効率よく捕捉し、反応性の大きな含フッ素ラジカルに変換しているためと考えられる。なお、この共重合反応では共重合体分子量も溶媒量とともに増大しており(図4(b))、生長反応に対しても促進効果のあることがわかる。

ところで、反応後の D_f が大きくなるラジカルを生成する溶媒は、含フッ素化合物の場合からわかるように、はじめから強い結合で構成された化学的に安定な化合物が多く、一般には熱化学反応のラジカル発生源とはなり得ない。ところが、放射線によれば温度に関係なく容易に分解し、しかもほとんど副反応を起こさ

図4 1,2-ジクロルテトラフルオロエタンを溶媒とするエチレン-テトラフルオロエチレンの共重合反応¹¹⁾

反応圧力 300 kg/cm², 温度 30°C, 線量率 2.5×10⁴ rad/hr
テトラフルオロエチレン濃度 ○: 0.5, □: 1.0, △: 1.5 mol%

ないので、強い結合からなる化合物は放射線ラジカル反応の溶媒として適しているといえよう。

4.2 イオン重合反応におよぼす溶媒の影響

イソブチレンのカチオン重合が Davison らによって報告されて以来¹²⁾、放射線イオン重合に関する研究が活発に行なわれるようになった。スチレンについても岡村らによって古くから研究されており、塩化メチレン¹³⁻¹⁸⁾、塩化エチル¹⁹⁾、ジクロルエタン²⁰⁾などの溶媒中でカチオン重合する。また、メタクリル酸メチルやアクリロニトリルはアミン系溶媒中でアニオン重合する²¹⁾。上野らは -78°C におけるスチレンのカチオン重合におよぼす溶媒の影響を検討した²²⁾。フリーデルクラフツ触媒によるカチオン重合の反応速度や重合体分子量は系の誘電率が大きくなるとともに増大することが Pepper によって明らかにされている²³⁾。ところが表4からわかるように、放射線による場合の誘電率と速度および分子量との間には上述のような傾向は認められない。しかも誘電率の大きいニトロエタン、あるいは二硫化炭素、フルオロトリクロルメタンとはほぼ同じ誘電率のトルエンやエチルベンゼンを溶媒としたときには重合体はまったく得られなかった。放射線イオン

表 4 スチレンのカチオン重合におよぼす溶媒の影響²²⁾

溶 媒	誘 電 率 (-78°C)	重 合 速 度 $\times 10^3$ (mol/l/hr)	分 子 量	重 合 体 鎖 生 成 速 度 $\times 10^{-6}$ (mol/l/hr)	重 合 体 鎖 生 成 G 値
フルオロトリ クロルメタン	2.3	0.90	23,000	4.1	0.09
二 硫 化 炭 素	2.6	0.35	6,300	5.7	0.11
ヨウ化エチル	11.6	0.07	1,900	3.9	0.22
1,2-ジクロルエ タン	14.8	15	71,000	22	0.49
塩 化 メ チ ル	14.9	5.7	83,000	7.2	0.15
臭 化 エ チ ル	15.1	1.8	22,000	8.5	0.16
塩 化 エ チ ル	17.7	3.3	58,000	5.9	0.16

温度 -78°C, 線量率 4.2×10^4 r/hr, スチレン濃度 2.2 mol/l

重合における溶媒の影響はきわめて複雑で、塩化メチレンのように塩酸を副生する場合には系の誘電率は反応の進行とともに変化する。また、副生成物が重合反応そのものの禁止剤となることも予想される。

重合速度と数平均分子量の比として求めた重合体鎖生成速度を表 4 の第 5 欄に示しておいた。低温におけるこれらの溶媒中では連鎖移動反応は少ないと考えられるから²⁴⁾、表の値は近似的に開始反応速度を表わしているといえることができる。溶媒の種類によってかなり大きく変化しており、開始反応に対する溶媒の直接的寄与を示唆している。また、溶媒の寄与がないとすると、全重合速度のモノマー濃度依存性は開始および生長反応のそれを合わせて 2 次となるはずである。ところが、実測値は 1 次であって¹⁴⁾、このことから上述の開始反応に対する溶媒効果を無視し得ないことがわかる。

この重合の開始反応は、はじめ溶媒の放射線分解で生成するプロトン¹⁹⁾や塩酸²⁵⁾によるものと考えられた。しかし、プロトンを生成しない二硫化炭素やフルオロトリクロルメタンにおいても反応が起こること、また、塩化メチレンとトルエンの混合溶媒を用いたときの塩酸の生成量と重合速度に対応関係がないことなどから、これらはいずれも否定された。

ここで、表 4 の重合体鎖生成速度と線量率から活性イオン種の生成 G 値を求めてみると第 6 欄のとおりであった。放射線の電離作用によって分子から放出された二次電子はそのエネルギーが低い場合、近くの分子との作用で急速にエネルギーを消耗して親イオンの電場によって引きもどされてしまう。しかし、はじめのエネルギーが十分に大きければクーロン引力を乗り越えていわゆる離脱電子となる。この電子は他の分子の励起に関与しながらエネルギーを失い熱平衡状態となるが、極性の大きな液体中では溶媒和電子となる。離脱電子の生成し易さには、電子の熱平衡エネルギーとクーロン力がつり合う距離 r の大きさを一つの尺度とすることができよう。系の誘電率を ϵ とすると r はつぎの式

$$r = \frac{e^2}{\epsilon k T} \quad (26)$$

で与えられる。すなわち、 ϵ が小さいほど親イオンの引力圏が大きくなるから、離脱電子の生成は少なくなる。この関係は電気伝導度測定法やその他の方法で求められた表 5 の事実によって支持される²⁶⁻³⁰⁾。

この離脱電子に関する表 5 の結果と前に示したスチレンのイオン重合における活性種生成 G 値を同じ誘電率で比較してみると、両者はほぼ同じ大きさであることがわかる。上野らは無水系での塊状重合³¹⁾の結果をも合せ考慮し、系内に生成する各種の自由イオンが開始種となっており、これには溶媒からのイオンも有効であろうと推論している。

表 5 離脱電子の生成 G 値と溶媒の誘電率の関係²⁶⁻³⁰⁾

溶 媒	誘 電 率	離脱電子生成 G 値
n-ヘ キ サ ン	1.9	0.10
シ ク ロ ヘ キ サ ン	2.0	0.10
カ ジ オ キ サ ン	2.2	0.05
n-ブチルエーテル	3.1	0.11
エチルエーテル	4.3	0.19
n-臭化ブチル	6.9	0.27
n-塩化ブチル	7.2	0.39
n-プロピルアルコール	21	1.0
エチルアルコール	24	1.0
メチルアルコール	33	1.5
水	79	2.8

なお、スチレンとイソブチレンの共重合反応を塩化メチレンを溶媒として行なうと、反応性比は r_1 (スチレン) = 1.0 ± 0.1 , r_2 (イソブチレン) = 3.5 ± 0.2 であり、二硫化炭素では $r_1 = 3.1 \pm 0.5$, $r_2 = 1.1 \pm 0.3$ であった³²⁾。これは四塩化チタンを触媒とした塩化メチレン中の $r_1 = 1.08$, $r_2 = 4.48$ 、二硫化炭素中の $r_1 = 2.44$, $r_2 = 1.59$ ³³⁾ と変化の傾向が類似しているところから、この放射線重合の生長鎖イオンに対する溶媒効果はイオン触媒重合の場合と大きな相異はないことがわかる。

近年、パルス放射線分解法その他の新しい物理化学的研究法の開発により、反応系内で生成する活性種を直接的に検出し、その挙動を追跡することが可能となってきた。田畑らは、プロピレンオキシドの重合を塩化メチレンあるいは 2-メチルテトラヒドロフランの剛性溶液中で行ない、前者はカチオン、後者はアニオン機構で進行すると報告している³⁴⁾。彼らは照射後の反応系について ESR スペクトルを測定した結果から、それぞれつぎのような機構を提出した。

S : 塩化メチレン

S : 2-メチルテトラヒドロフラン

このような短寿命活性種をとらえて重合反応機構を検討しようとする研究は最近になって活発に行なわれるようになったものである。特に、今後の実験的研究課題としては、検出された活性種と重合反応との因果関係をより具体的に明らかにすることが望まれる。

5 ま と め

以上、重合反応を中心にしたきわめて断片的な紹介ではあるが、放射線化学反応に対する溶媒効果を検討するに際しての要点を述べた。すなわち、溶質と溶媒の区別をつけるにしても、放射線照射下においては溶媒そのものの化学変化が常に進行していることに注意しなければならない。この分野の研究は実験的研究法の進歩にささえられて急激に発展しつつあり、今後の成果が期待されるところである。

一 文 献

- 1) S. C. Lind, "Radiation Chemistry of Gases", Reinhold publ. Co., New York (1961).
- 2) F. W. Lampe, Radiation Research, 10, 691 (1959); Nucleonics, 18(4), 60 (1960).
- 3) T. S. Nikitina, Kh. S. Bagdasaryan, Symposium on Radiation Chemistry, Academy of Sciences of the

- USSR, Moscow (1955).
- 4) S. S. Medevdev, *J. chim. phys.*, **52**, 677 (1955).
 - 5) G. P. Mueller, D. Pickens, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3626 (1950).
 - 6) J. R. Lacher, L. E. Hummel, E. F. Bohmfalk, J. D. Park, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5486 (1950).
 - 7) H. Mitsui, F. Suganuma, S. Machi, M. Hagiwara, T. Kagiya, *J. Polymer Sci.*, **B5**, 997 (1967).
 - 8) F. Suganuma, S. Machi, H. Mitsui, M. Hagiwara, T. Kagiya, *J. Polymer Sci.*, **A6**, 2069 (1968).
 - 9) M. Hagiwara, H. Okamoto, T. Kagiya, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **43**, 172 (1970).
 - 10) T. Kagiya, Y. Sumida, *Polymer Journal*, **1**, 137 (1970).
 - 11) M. Hagiwara, T. Miura, T. Kagiya, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **42**, 3380 (1969).
 - 12) W. H. T. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, *Chem. & Ind.*, 1274 (1957).
 - 13) S. Okamura, T. Higashimura, S. Futami, *Isotopes and Radiation*, **1**, 216 (1958).
 - 14) S. Okamura, S. Futami, *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes*, **8**, 46 (1960).
 - 15) C. S. H. Chen, R. F. Stamm, *J. Polymer Sci.*, **58**, 369 (1962).
 - 16) C. S. H. Chen, *J. Polymer Sci.*, **58**, 389 (1962).
 - 17) A. Charlesby, J. Morris, *Proc. Roy. Soc.*, **A273**, 387 (1963); **A281**, 392 (1964).
 - 18) V. Stannett, F. C. Bahstetter, J. A. Meyer, M. Szwarc, *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes*, **15**, 747 (1964).
 - 19) A. P. Sheinker, A. D. Abkin, *Vysokomol. Soed.*, **3**, 716 (1961).
 - 20) A. Chapiro, V. Stannett, *J. chim. phys.*, **56**, 830 (1959).
 - 21) S. Okamura, K. Hayashi, M. Nishi, Y. Nakamura, *Isotopes and Radiation*, **3**, 344 (1960).
 - 22) 上野捷二, 山岡仁史, 林 晃一郎, 岡村誠三, 日本放射線高分子協会年報, **6**, 83 (1964~1965).
 - 23) D. C. Pepper, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 397 (1949).
 - 24) R. H. Biddup, P. H. Plesch, Rutherford, *Symposium über Makromol. Chem., Wiesbaden* (1959).
 - 25) Y. Tsuda, *J. Polymer Sci.*, **54**, 193 (1961).
 - 26) G. R. Freeman, J. M. Fayadh, *J. Chem. Phys.*, **43**, 86 (1965).
 - 27) M. C. Sauer, S. Arai, L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.*, **42**, 708 (1965).
 - 28) I. A. Taub, D. A. Harter, M. C. Sauer, L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.*, **41**, 979 (1964).
 - 29) J. H. Baxendale, F. W. Mellows, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4720 (1961).
 - 30) J. T. Allan, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2697 (1964).
 - 31) 上野捷二, 林 晃一郎, 岡村誠三, 日本放射線高分子協会年報, **6**, 105, 125 (1964~1965).
 - 32) 上野捷二, 山岡仁史, 林 晃一郎, 岡村誠三, *ibid.*, **6**, 93 (1964~1965).
 - 33) 今西幸男, 京都大学学位論文 (1964).
 - 34) Y. Tabata, Y. Fujita, K. Oshima, *J. Polymer Sci.*, **B6**, 715 (1968).

ラジカル重合における立体規則性生成の溶媒効果

山 田 瑛^{*1}

1 緒 言

高分子の生長反応に伴う立体規則性の発現は、高分解能核磁気共鳴吸収 (NMR) の応用¹⁻³⁾により定量的特徴付け⁴⁾ができるようになり、この 10 年間に重合研究に際して不可欠の課題となった。立体規則性を左右する溶媒効果はイオン重合系で顕著であり、常に中心的話題となる⁵⁾のに反し、ラジカル重合で高規則性重合体の合成を期待されながら、初期の研究で溶媒効果が少なくないとする報告^{1,6,7)}が多く、魅力を乏しくした。しかし、溶媒効果に重合温度を変数として交錯させる⁸⁾ことによってその実在を認めることができた⁹⁻¹¹⁾。これらの結果は従来の“ラジカル反応の溶媒効果”¹²⁾の解釈では説明できない点が多く、従って立体規則性の発生機構は動力学的生長反応のみに依存しないと考えねばならない。ここでは主に NMR の測定結果に基づく知見を引用しつつ著者らの未報告データを折りまぜ、ラジカル重合における立体規則性生成の溶媒効果を概説した。

2 溶媒効果の機構

ラジカル重合で生ずる立体規則性はシンジオタクチックであり

(例外は少ない：メタクリル酸トリチル)¹³⁾、生長末端と付加する単量体間の静電的反撥 (立体因子よりも) によると考えられ¹⁴⁾(図 1 の⑤)、Non-bonding Interaction Energy の計算より非鏡像形近接の方が容易である¹⁵⁾ことより証明した。この考えは遷移状態の支配を始源系の相互作用にもとめるものであり、生長素反応過程と立体規則性生成が協同現象とみられる事実に支持されるべきである。著者は図 1 に示したような種々の相互作用の下に、立体規則性 (Diad) の確定は単量体と j 単位の付加のときに j と $(j-1)$ 単位の間で誘導的におこり、溶媒分子は単量体とともに

図 1 立体規則性生成に寄与する相互作用の種類：[n]

S：溶媒，M：単量体，P：生成高分子鎖

*1 Akira YAMADA 理化学研究所：埼玉県北足立郡大和町。