むしろ長波長部まで大きな吸収を有することおよび熱重合でも抑制が起こることから否定される。図3に示したように DMSO と DMF 混合系の NMR スペクトルの測定により、DMSO あるいは DMF 単独では単純な鋭い吸収を示すシグナルが混合系では複雑に分裂したスペクトルを与えることから両者の間には相互作用があるものと推定される。そこで著者らは次に示すような相互作用を考えてみた。

NMR スペクトルの厳密な帰属は困難であるが、上のような相互作用を考えると定性的には理解できる。すなわち DMSO のメチル基は DMF のカルボニル基の環電流の影響をうけてシグナルが分裂し、DMF のアルデヒドの水素は DMSO のメチル基の水素核の影響をうけてシグナルが分裂するものと考えられる。このような相互作用が生ずるために DMF-MAH 錯合体の生成が妨げられる結果抑制作用が認められたのであろう。また Py を用いたときに重合が完全に禁されるのは Py と MAH の間に安定な錯合体が生成することにより、DMF-MAH 錯合体の生成が完全に禁止されることによるものと思われる。図5に示したように Py-MAH 混合溶液の赤外吸収スペクトルには 1725 cm^{-1} 付近に新

しい吸収が認められ、これは $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}^-$ にもとづくものと考えられる。Py が電子受容体と錯合体を生成することはすでに知られており^{5,6)}、またイソキノリンと MAH の反応により (II) が生成することも知られており⁷⁾、本研究においても Py と MAH

の間に電荷移動錯合体が生成し、その一部がベタイン構造に変化したものと推定される。少量のピリジンの添加により MAH が重合体を与えることが知られており⁸⁾、Py を溶媒とする本重合系を反応後大量のベンゼンに注ぐと微量の着色沈殿がえられることからピリジンにより MAH の重合体が生成したものと思われる。

(第 18 高分子年次大会一部発表)

- 5) A. Fratiello, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2204 (1964).
- 6) C. Reid, R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3869 (1954).
- 7) E. Rucinski, I. Gabe, A. Caraculacu, I. Zugravesue, *Rev. Roum. chim.*, 1968, **13** (5), 637; *Chem. Abst.*, **70**, 1978 (1969).
- 8) French P., 1400556, *Chem. Abst.*, **64**, 886 (1966).

ブンテ塩のラジカル重合における挙動

(昭和 44 年 8 月 28 日 受理)

角岡正弘・藤井正敏・安藤信也・田中 誠・村田二郎^{*1}

脂肪族ブンテ塩 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SSO}_3\text{Na}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHSSO}_3\text{Na}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SSO}_3\text{Na}$) および芳香族ブンテ塩 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SSO}_3\text{HNC}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SSO}_3\text{K}$) について、光および熱重合開始剤としての活性をしらべ、つぎに熱重合におけるこれらのブンテ塩の連鎖移動定数を求めた。

光重合においては、これらのブンテ塩は AIBN 程度のすぐれた開始剤であり、その活性は芳香族系の方が脂肪族系のものよりすぐれていた。St および MMA の光重合において、重合速度はブンテ塩濃度の 0.5 次、モノマー濃度の 1 次に比例し、全活性化エネルギーは $E(\text{St})=4.1\text{ kcal/mol}$, $E(\text{MMA})=3.4\text{ kcal/mol}$ であった。光重合でえられたポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルのポリマー末端には 1 ポリマー鎖につき SO_3^- 基が約 1 個有り、さらにブンテ塩の光分解においてメルカプタンの生成することから、ブンテ塩による光重合の開始は S-S 結合の切断によっておこることがわかった。

熱重合 (60°C) においては、これらのブンテ塩はまったく活性がなかった。

AIBN を開始剤とする熱重合で、ブンテ塩を添加剤として、ブンテ塩の挙動をしらべてみた。脂肪族ブンテ塩では重合になんら影響がみられなかったが、芳香族ブンテ塩では抑制効果がみられた。

これらのブンテ塩の連鎖移動定数は、ポリスチリルラジカルに対しては $10^{-1}\sim 1$ のオーダーで、ポリメタクリル酸メチルラジカルに対しては $10^{-8}\sim 10^{-1}$ のオーダーであった。連鎖移動剤としてのブンテ塩の e 値は正となり求核的な攻めきを受けやすいことがわかった。

1 緒 言

有機イオウ化合物が光重合開始剤となることはモノスルフィド¹⁾、ジスルフィド²⁾、ジチオカルバメート³⁾、 β -ケトスルフィド⁴⁾ などについて知られている。著者ら⁵⁾ は、最近ブンテ塩が光

重合開始剤としてすぐれていることを見出し、すでに一部を報告した。

ブンテ塩に関する研究はすでに多く報告されており、またその応用面での研究も多い。しかしながら光化学的な挙動については

^{*1} Masahiro TSUNOOKA, Masatoshi FUJII, Nobuya ANDO, Makoto TANAKA, Niro MURATA 大阪府立大学工学部 応用化学教室：堺市百舌鳥梅町四丁。

- 1) 角岡, 田村, 田中, 村田, 工化, **70**, 599, 766 (1967).
- 2) a) 大津, 納谷, 武藤, 今井, 工化, **62**, 281 (1959);
b) 角岡, 樋口, 藤井, 田中, 村田, 工化, **73**, 596 (1970).

- 3) 大河原, 山科, 石山, 井本, 工化, **66**, 1383 (1963); T. Otsu, *J. Polymer Sci.*, **26**, 237 (1957); 大津, 工化, **62**, 1462 (1959).
- 4) 角岡, 楠部, 田中, 村田, 工化, **72**, 287 (1969); 角岡, 楠部, 藤井, 田中, 村田, 工化, **72**, 292 (1969).
- 5) 角岡, 藤井, 新城, 田中, 村田, 工化, **71**, 1574 (1968); 角岡, 新城, 田中, 村田, 工化, **72**, 284 (1969).

ほとんど研究されておらず、またラジカル重合におけるブンテ塩の影響についてもなから知られていない。そこで本報においてはまず脂肪族および芳香族ブンテ塩を用いて、光重合および熱重合における開始剤としての活性および連鎖移動剤としての挙動について検討した。

2 実 験

脂肪族ブンテ塩の合成

脂肪族ブンテ塩の合成には種々の方法^{6,7,8)}があるが、ここでは Kice の方法⁹⁾ によった。すなわち 20% エタノール水溶液 400 ml にチオ硫酸ナトリウムと脂肪族臭化物を 0.4 mol づつくわえ、混合物が均一になるまで、室温で約 13 時間かきまぜた。その後約 12 時間放置し、浴温を 45°C 以下にたもちながら減圧下で溶媒を除去した。残留物を冷却すると結晶がえられた。粗収率 44~75%。これをエタノールから 3~4 回再結晶し、使用した。脂肪族ブンテ塩は元素分析値、赤外および紫外吸収スペクトルから確認した。いずれのブンテ塩も 1/2 分子の結晶水をもっている。

n-プロピルチオ硫酸ナトリウム (*n*-PrTSNa と略す)

元素分析 分析値 C: 19.30%, H: 4.16%

CH₃CH₂CH₂SSO₃Na 1/2 H₂O としての計算値

C: 19.25%, H: 4.30%

赤外吸収スペクトル (KBr 法) 1200 cm⁻¹ (ν_{as}SO₂), 1030 cm⁻¹ (ν_{ss}SO₂), 650 cm⁻¹ (ν_{SO}), 3500 cm⁻¹ (ν_{OH}), 1620 cm⁻¹ (δ_{OH})。

紫外吸収スペクトル (溶媒: 水) λ_{max} 234 mμ (ε 45.4)。

iso-プロピルチオ硫酸ナトリウム (*iso*-PrTSNa と略す)

元素分析 分析値 C: 19.20%, H: 4.05%

(CH₃)₂CHSSO₃Na 1/2 H₂O としての計算値

C: 19.25%, H: 4.30%

赤外吸収スペクトル (KBr 法) 1200 cm⁻¹ (ν_{as}SO₂), 1030 cm⁻¹ (ν_{ss}SO₂), 650 cm⁻¹ (ν_{SO}), 3500 cm⁻¹ (ν_{OH}), 1610 cm⁻¹ (δ_{OH})。

紫外吸収スペクトル (溶媒: 水) λ_{max} 242 mμ (ε 54.5)。

n-ブチルチオ硫酸ナトリウム (*n*-BuTSNa と略す)

元素分析 分析値 C: 23.75%, H: 5.23%

CH₃CH₂CH₂CH₂SSO₃Na 1/2 H₂O としての計算値

C: 23.87%, H: 5.01%

赤外吸収スペクトル (KBr 法) 1200 cm⁻¹ (ν_{as}SO₂), 1030 cm⁻¹ (ν_{ss}SO₂), 650 cm⁻¹ (ν_{SO}), 3500 cm⁻¹ (ν_{OH}), 1630 cm⁻¹ (δ_{OH})。

紫外吸収スペクトル (溶媒: 水) λ_{max} 244 mμ (ε 45.0)。

芳香族ブンテ塩の合成

フェニルチオ硫酸ピリジン (BTSP と略す)

乾燥四塩化炭素 50 ml にチオフェノールと *N*-ピリジニウムスルホン酸¹⁰⁾ を 0.06 mol づつくわえ、1~2 時間かきまぜながら 70~75°C で加熱した。冷却後ブンテ塩をろ過し、エタノールから 3~5 回再結晶した。収率 30~50%。

mp 89~91°C (文献値¹¹⁾ 89~91°C)。

元素分析 分析値 C: 48.92%, H: 4.19%

C₆H₅SSO₃HNC₅H₅ としての計算値

C: 49.03%, H: 4.12%

赤外吸収スペクトル 1245, 1180 cm⁻¹ (ν_{as}SO₂), 1015 cm⁻¹ (ν_{ss}SO₂), 640 cm⁻¹ (ν_{SO}), 1635, 1605, 1530, 1485 cm⁻¹ (ベンゼン, ピリジン核), 750 cm⁻¹ (モノ置換)。

紫外吸収スペクトル (溶媒: 水)

λ_{max} (mμ) (log ε) 225 (4.15), 252 (3.78), 257 (3.83), 262 (3.73)

フェニルチオ硫酸カリウム (BTSK と略す)

フェニルチオ硫酸ピリジン 4.0 g (0.015 mol) のメタノール溶液に、水酸化カリウム 2.5 g (0.044 mol) のメタノール溶液を室温で加え、1 時間かきまぜた。その後生成物をろ過し、メタノールから再結晶すると、フェニルチオ硫酸カリウム 2.0 g (収率 59%) がえられた。mp (分解点) 195~197°C。これをエタノールより 3 回再結晶し重合に用いた。

元素分析 分析値 C: 31.33%, H: 1.96%

C₆H₅SSO₃K としての計算値

C: 31.54%, H: 2.21%

赤外吸収スペクトル (KBr 法) 1235, 1210 cm⁻¹ (ν_{as}SO₂), 1040 cm⁻¹ (ν_{ss}SO₂), 640 cm⁻¹ (ν_{SO}), 1640, 1475 cm⁻¹ (ベンゼン核), 755 cm⁻¹ (モノ置換)。

紫外吸収スペクトル (溶媒: 水)

λ_{max} (mμ) (log ε) 225 (3.99), 263 (3.17)

ベンゼンスルホン酸ピリジン (C₆H₅SO₃HNC₅H₅) の合成 (BSP と略す)

ピリジン 10 g (0.12 mol) にベンゼンスルホン酸 7.4 g (0.04 mol) を加え、0.5~1 時間加熱し、冷却後生成物をろ過し、アセトンから再結晶した。収量 8.0 g (収率 84.5%), mp 132~132.5°C (文献値¹²⁾ 132~133°C)。

試薬の精製

スチレン (St), メタクリル酸メチル (MMA), アクリロニトリル (AN), 酢酸ビニル (VAc) は常法により精製した。ジメチルスルホキシド (DMSO) は試薬 1 級品を 2 回減圧蒸留して用いた。bp 80°C/17 mmHg。アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は、市販品をエタノールから 3 回再結晶した。mp 102~103°C。

重合法

重合は普通の封管法によった。光源には 100 W 高圧水銀ランプ (東芝製 SHL 100 UV) を使用した。熱重合のさいには光の影響をさけるため、封管にカバーをつけた。生成ポリマーは多量のメタノール中にあけてとり出した。収量は重量法によって算出した。

数平均重合度 ($\bar{P}_n$) の測定および連鎖移動定数 (C_{tr}) の決定

得られたポリメタクリル酸メチルおよびポリスチレンは、ベンゼン-メタノールにより再沈殿して精製し、ベンゼン中での粘度をウッペロード粘度計を用いて 30°C で測定し、極限粘度 $[\eta]$ を求め、次式より数平均重合度を計算した。

ポリスチレンの場合

$$\log \bar{P}_n = 3.205 + 1.37 \log [\eta]^{13)}$$

11) J. L. Kice, J. M. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5245 (1966).

12) "Beilsteins Handbuch", **20**, II, p. 129,

6) H. Bunte, *Chem. Ber.*, **7**, 646 (1874).

7) H. Distler, *Angew. Chem., internat. Edit.*, **6**, 544 (1967).

8) H. Z. Lecher, E. M. Hardy, *J. Org. Chem.*, **20**, 475 (1955).

9) J. L. Kice, *J. Org. Chem.*, **28**, 957 (1963).

10) P. Baumgarten, *Ber.*, **59**, 1166 (1926).

ポリメタクリル酸メチルの場合

$$\log \bar{P}_n = 3.420 + 1.13 \log [\eta]^{14)}$$

連鎖移動定数 (C_{tr}) は Mayo の式から決定した。

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_{n0}} + C_{tr} \frac{[S]}{[M]}$$

なお重合速度 (R_p) が大きく変化するときには次式により連鎖移動定数を求めた。

$$\frac{1}{\bar{P}_n} - AR_p = \text{定数} + C_{tr} \frac{[S]}{[M]} \quad (A: \text{定数})$$

ここで $[M]$ および $[S]$ はモノマーおよび連鎖移動剤の初濃度である。

連鎖移動剤の Q , e 値は, Fuhrman, Mesrobian の報告¹⁵⁾ にしたがって次式より求めた。

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

ここで Q_1 , e_1 はモノマーの Q , e 値である。

St および MMA の Q , e 値は, それぞれ (1.0, -0.8) および (0.74, +0.40) を使用した。

末端基の定量 (SO_3^- 基)

メチレンブルーを用いる染色法¹⁶⁾により定量を行なった。ベンゼン-メタノールから3回再沈殿して精製した既知量のポリマー (6 mg) を 10 ml のクロロホルムにとかす。これに 10 ml のメチレンブルー溶液 (0.01 N 塩酸の 1 l にメチレンブルー 200 mg をとかして作ったもの) をくわえ, 1~2 時間はげしくふりまぜた。その後約2時間放置するとクロロホルム層は青く着色する。クロロホルム層を水層から分離し, 660 m μ の吸収の光学密度を求める。ポリマー中に存在するスルホキシイオンの末端基の量は, 同様に測定したラウリル硫酸ナトリウムの光学密度の検量線

図1 検量線

(図1)と比較して決定した。660 m μ の吸収帯の測定は ES2 U 型日立自記分光光度計を使用した。

ブンテ塩の光分解

(1) 水溶液中での光分解 フェニルチオ硫酸ピリジン 0.5 g と水 5 ml を硬質ガラス管にいれ, 重合の時と同様に脱気して封

管した。25°C で 0.5~1 時間紫外線を照射すると析出物がえられた。mp 57~59°C。紫外吸収スペクトル (λ_{max} 241 m μ , $\log \epsilon = 4.30$)。これはジフェニルジスルフィドの融点 (58.5~59°C), 紫外吸収スペクトル λ_{max} 241 m μ , $\log \epsilon = 4.24$ と完全に一致し, 光分解生成物がジフェニルジスルフィドであることを確認した。しかし, 収量は大変ひくく算出できなかった。

(2) イソプロピルアルコール中での光分解 フェニルチオ硫酸ピリジン 2.5 g とイソプロピルアルコール 90 g を硬質三角フラスコに入れ, 窒素気流中でよくかきまぜながら, 懸濁状態で紫外線を照射した。30°C で 27 時間反応させた後, 未反応のブンテ塩 (1.5 g) をろ過した。ろ液からイソプロピルアルコールを留去し, 残留物にチオフェノールが含まれることをガスクロマトグラフから確認した。この残留物を3日間空气中で放置すると結晶が析出した。この結晶をろ過しエタノールから再結晶した。収量 0.14 g, mp 58~59°C。紫外吸収スペクトル (λ_{max} 241 m μ , $\log \epsilon = 4.04$)。この結晶の融点, 紫外吸収スペクトルはジフェニルジスルフィドのそれと完全に一致した。他の分解生成物の単離確認はできなかった。

n-ブチルチオ硫酸ナトリウムについても, 同様にしておこなったが, 亜硝酸による呈色反応¹⁷⁾によって, チオールが定性的に確認出来ただけで, チオール, ジスルフィドともに単離できなかった。

ガスクロマトグラフの測定は, KGL 2 型日立ガスクロマトグラフを用いて, カラム長さ 2 m (充填剤: アビエゾングリース), ヘリウムガス流速 10 ml/7 sec, カラム温度 154°C でおこなった。

3 結果および考察

3.1 光重合

a) ブンテ塩による光重合 ブンテ塩を開始剤とする光重合を 20°C あるいは 25°C でおこなった。ビニルモノマーとしては, St, MMA, VAc, AN を用いた。結果は表 1, 表 2 に示した。これらの結果から明らかなように, いずれのブンテ塩も AIBN 程度のすぐれた光重合開始剤であることがわかる。芳香族ブンテ塩の場合, (b) でのべるように開始剤濃度がたかいところでは, 重合速度が低下するので, 開始剤濃度のひくいところで比較すると, BTSP は AIBN よりも活性がたかいことがわかった。したがって芳香族系ブンテ塩の方が脂肪族系ブンテ塩よりも活性がたかいことになる。脂肪族ブンテ塩についてビニルモノマーの重合速度は VAc > AN > MMA > St の順となった。これは k_p の順とも一致し, これらの開始剤によって生じたラジカルのモノマー選択性はないと考えられる。

表2において, BTSP と BTKS では重合速度に大きな差はみ

表 1 脂肪族ブンテ塩による光重合

実験番号	開始剤	$R_p \times 10^4$ (mol/l·sec)			
		St (5.01 mol/l)	MMA (4.74 mol/l)	AN (4.74 mol/l)	VAc (4.74 mol/l)
1	n-PrTSNa	0.134	1.66	2.06	6.28
2	n-BuTSNa	0.141	1.71	1.90	5.18
3	iso-PrTSNa	0.116	1.11	1.19	4.51
4	AIBN	0.302	3.55	5.55	7.08
5	なし	0.071	0.43	0.21	0.70

[開始剤] = 1.0×10^{-2} (mol/l), 20°C.

17) 日本化学会編, “統実験化学講座”, 5 下, p. 1170, 丸善 (昭和 41 年)。

13) F. R. Mayo, R. A. Gregg, M. S. Matheson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1691 (1951).

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

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

16) P. Ghosh, S. C. Chadha, A. R. Mukherjee, S. R. Palit, *J. Polym. Sci., part A-2*, 4433 (1964).

表 2 芳香族ブテン塩による光重合

実験 番号	開始剤	$R_p \times 10^4$ (mol/l·sec)		
		St (7.24 mol/l)	MMA (7.80 mol/l)	AN (12.65 mol/l)
1	BTSP	0.489	3.68	12.90
2	BTSK	0.488	2.97	—
3	Benz TSNa ^{a)}	0.106	1.11	2.72
4	AIBN	0.750	5.86	18.60
5	なし	0.085	0.26	0.11
6	BTSP ^{b)}	0.488	3.15	—
7	AIBN ^{b)}	0.395	2.66	—

[開始剤] = 3.02×10^{-2} (mol/l), 25°C.a) Benz TSNa = $C_6H_5CH_2SSO_3Na$, b) [開始剤] = 3×10^{-3} (mol/l)

られないが, BTSP と Benz TSNa とでは重合速度は大きくことなる。このことは光重合においてカチオン部 (K^+ と HNC_6H_5) の違いよりも, アニオン部 ($C_6H_5SSO_3^-$ と $C_6H_5CH_2SSO_3^-$) の違いの方が大きな影響を与える結果となり, アニオン部が光重合の開始に関係していると考えられる。

b) 光重合における開始剤濃度依存性

n -BuTSNa および BTSP を開始剤とする St および MMA

図 2 St の光重合における開始剤濃度と R_p の関係

—□—: BTSP [St] = 7.24 mol/l, 25°C
—○—: n -BuTSNa [St] = 4.37 mol/l, 20°C
Solvent: DMSO [C] = 開始剤濃度

図 3 MMA の光重合における開始剤濃度と R_p の関係

—□—: BTSP [MMA] = 2.60 mol/l, 25°C
—○—: n -BuTSNa [MMA] = 4.74 mol/l, 20°C
Solvent: DMSO

の光重合において, 重合速度 (R_p) と開始剤濃度 (C) との関係をしらべた。図 2, 図 3 で明らかなように, BTSP の場合は, BTSP 濃度のひくいところでは, R_p は C の 0.5 次に比例しているが, 濃度がたかくなると比例しない。MMA, St いずれにおいても, n -BuTSNa の方が BTSP よりも濃度の高いところまで直線関係が成立している。モノマー濃度が BTSP の場合と n -BuTSNa の場合でことなるため, 簡単には論じられないが, 分子吸光係数の大きい芳香族ブテン塩の方が, 脂肪族ブテン塩よりも直線関係が成立しにくいのは内部口光効果の差によるのかも知れない (BTSP $\epsilon_{313}=200$, n -BuTSNa $\epsilon_{313}=1$ (溶媒: 水))。

c) 光重合におけるモノマー濃度依存性

n -BuTSNa, BTSP を開始剤としたときの St および MMA の重合速度 (R_p) とモノマー濃度 (M) との関係を図 4, 図 5 に示す。

n -BuTSNa の場合 $R_p \propto [St]^{1.02}$, $R_p \propto [MMA]^{0.96}$

BTSP の場合 $R_p \propto [St]^{1.03}$, $R_p \propto [MMA]^{0.83}$

がえられた。いずれの場合も R_p はモノマーの一次に比例し, しかも開始剤の 0.5 次に比例することから, この光重合は典型的なラジカル重合の速度式に従っている。またこの光重合がラジカル

図 4 光重合におけるモノマー濃度依存性

[n -BuTSNa] = 1.0×10^{-2} (mol/l)

—□—: St, —○—: MMA, 20°C, Solvent: DMSO

図 5 光重合におけるモノマー濃度依存性

—□—: St [BTSP] = 1.86×10^{-3} (mol/l)—○—: MMA [BTSP] = 1.02×10^{-3} (mol/l)

重合であることは, 光重合が酸素あるいはヒドロキソンの存在で抑制されることから支持される。

d) 活性化エネルギー

BTSP を用いて 20~40°C の温度範囲で St および MMA の

光重合をおこないアレニウスの関係式

から全活性化エネルギーを計算した (図

6)。St の場合は 4.1 kcal/mol, MMA

の場合は 3.4 kcal/mol となり, 通常の

光重合の全活性化エネルギーすなわち,

St で 5.3 kcal/mol¹⁸⁾, MMA で 3.6 kcal/mol¹⁹⁾ とよく一致す

る。

図 6 St および MMA の光重合の全活性化エネルギー

—●—: St 7.24 mol/l —○—: MMA 7.80 mol/l
[BTSP]= 3.10×10^{-3} mol/l

e) 光重合の開始機構

ブンテ塩による光重合の開始反応について知見をうるために, ブンテ塩の光分解反応とポリマー末端の定量をおこなった。

ブンテ塩 ($\text{RSSO}_3^-\text{M}^+$) が S-S 結合間で光分解して光重合を開始するならば, ポリマー末端には RS 基か SO_3^- 基がつくはずである。そこで BTSP を開始剤とする St, MMA の光重合でえられたポリマーについて SO_3^- 基を定量してみると, 1 ポリマー鎖あたり, それぞれ 0.78 個, 0.84 個ふくまれることがわかった (表 3)。

また脂肪族ブンテ塩についても同様な実験を試みたが, MMA で 0.04 個というひどく低い値しかえられず, 脂肪族系の結果についてはなお検討を要する。

光分解がもしも C-S 間でおこったとすると末端が SO_3^- 基であっても, SSO_3^- 基の可能性が残る。そこでブンテ塩の光分解を試みた。

水を溶媒とする BTSP の光分解でジフェニルジスルフィドが生成することから, 次式を考えた。

この反応を確かめるために, 水素供与体であるイソプロピルアルコール中で BTSP の光反応をおこなった。その結果生成物としてチオフェノールをえた。チオフェノールはガスクロマトグラフから確かめ, さらに酸化するとジフェニルジスルフィドになることから確認した。しかし, 下式から生成が予想されるビナコール, アセトンの単離, 確認はできなかった。

18) G. M. Burnett, *Trans. Faraday. Soc.*, **46**, 772 (1950).

19) B. R. Chinmayandam, H. W. Melville, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 73 (1954).

表 3 ポリマー末端基の定量

番号	開始剤	濃度 $C \times 10^2$ mol/l	モノマー	重合率 (%)	$[\eta]$	$\bar{P}$	測定試料 (mg/10ml)	光学密度 (660 mμ)	相当する NaLS ^{a)} の当量 ($N \times 10^3$ /1 ml)	SO_3^- 基の数 1 ポリマー鎖
1	BTSP	3.07	MMA	31.4	0.386	877	6.145	0.540	5.92	0.848
2	"	3.02	St	7.24	0.158	128	1.550	0.830	9.10	0.784

a) NaLS=ラウリル硫酸ナトリウム

以上の結果, すなわち末端基の定量と光分解との結果をあわせ考えると光重合の開始は S-S 結合の開裂によっておこると推定できる。

3.2 熱重合

a) ブンテ塩による熱重合 ブンテ塩を熱重合開始剤として 60°C で St, MMA, AN, VAc の重合をおこなった (表 4, 表 5)。表 4 より脂肪族ブンテ塩ではブランクの結果となんらかわらず, 上記のモノマーの熱重合開始剤として活性がないことがわかる。芳香族ブンテ塩の場合は表 5 より St に対してはブランクとほぼかわらず MMA に対してはわずかに活性がみられる程度である。したがって芳香族の場合も活性はないとみるべきだろう。この結果は前報^{2b)}においてジフェニルジスルフィドおよびその酸化誘導体であるフェニルベンゼンチオールスルホネートが, 光では重合開始活性があるが熱では活性がないという結果とよく似た傾向である。

表 4 脂肪族ブンテ塩による熱重合 (60°C)

番号	ブンテ塩	重合率 (%)			
		St (4.74 mol/l)		MMA (4.74 mol/l)	
		3 hr	6 hr	3 hr	6 hr
1	<i>n</i> -PrTSNa	1.56	2.32	2.65	2.81
2	<i>iso</i> -PrTSNa	1.44	2.97	2.13	3.57
3	<i>n</i> -BuTSNa	1.43	2.18	2.89	4.90
4	ブランク	1.34	2.06	2.53	3.12

AN, VAc は熱重合しない (5 hr), ブンテ塩] $=1 \times 10^{-2}$ (mol/l), 溶媒: DMSO.

表 5 芳香族ブンテ塩による熱重合 (60°C)

番号	ブンテ塩	St (7.24 mol/l)		MMA (7.80 mol/l)	
		$[\text{S}] \times 10^3$ (mol/l)	重合率 (%) 5 hr	$[\text{S}] \times 10^3$ (mol/l)	重合率 (%) 5 hr
1	BTSP	3.03	1.78	6.13	3.8
2	BTSK	3.58	3.06	5.12	5.4
3	ブランク	0	2.45	0	2.1

[S]=ブンテ塩濃度, 溶媒: DMSO.

b) AIBN を開始剤とする熱重合におけるブンテ塩の影響

AIBN を開始剤とする熱重合において脂肪族および芳香族ブンテ塩を添加しその影響をしらべた。脂肪族ブンテ塩の結果を図 7 に, 芳香族ブンテ塩の結果を図 8, 図 9 に示した。AIBN のみのときの重合速度を R_{F0} , ブンテ塩を添加したときの速度を R_F で示した。

図 7 より脂肪族ブンテ塩の場合は, ブンテ塩の存在によって重合速度はほとんどかわらない。しかるに図 8, 図 9 より, 芳香族ブンテ塩の場合は重合速度の抑制がみられる。特に St の場合が著しい。脂肪族と芳香族で挙動がかなりことなるのは, 連鎖移動後にできた, ラジカルの共鳴安定性の違いによるものと考えられる。また比較のためにイオウ原子の一つ少ない BSP を添加剤として同様に検討したが (図 8, 図 9), この場合は St, MMA い

図 7 St および MMA の熱重合における
脂肪族ブンテ塩の影響

—△—: *n*-PrTSNa —●—: *n*-BuTSNa
—○—: *iso*-PrTSNa [C]=ブンテ塩

図 8 St の熱重合における芳香族ブンテ塩および
BSP の添加物効果 (60°C)

—●—: BTSP, —■—: BTKS, —×—: BSP
[St]=7.24 mol/l, [AIBN]=2.0×10⁻³ mol/l, [C]=ブンテ塩

図 9 MMA の熱重合における芳香族ブンテ塩
および BSP の添加物効果 (60°C)

[MMA]=7.80 mol/l, [AIBN]=2.0×10⁻³ mol/l, 記号は図 8 と同じ.

ずれにおいても重合速度の抑制はみられず、芳香族ブンテ塩の連鎖移動が S-S 結合でおこることを暗示している。

カチオン部 (HNC_6H_5 , K^+) の差によって抑制の効果がことなる理由は、たとえば、 $\cdot\text{SO}_3^-\text{HNC}_6\text{H}_5$ と $\cdot\text{SO}_3^-\text{K}^+$ の反応性の差にもとづくためかも知れないが、現在のところその理由は明らかでない。

c) 連鎖移動反応

b) の実験でえられたポリマー (ただし重合率は 10% 以下のもの) を使って粘度法から分子量を求め、Mayo のプロットからおのこのブンテ塩の連鎖移動定数を求めた (図 10~13)。さらに $C_{tr}(\text{MMA})$ と $C_{tr}(\text{St})$ より、ブンテ塩の連鎖移動剤としての Q , e 値を算出した。

表 6 より次のことがわかる。

① 脂肪族および芳香族ブンテ塩は、ポリスチルラジカルに対する連鎖移動定数が大きく、ブンテ塩がラジカル攻めきを受け

図 10 St の熱重合における連鎖移動定数

—△—: *n*-PrTSNa —●—: *n*-BuTSNa
—○—: *iso*-PrTSNa —□—: BSP

図 11 MMA の熱重合における連鎖移動定数

—△—: *n*-PrTSNa —●—: *n*-BuTSNa
—○—: *iso*-PrTSNa —□—: BSP

図 12 St の熱重合における連鎖移動定数

—●—: BTSP —○—: BTKS

図 13 MMA の熱重合における連鎖移動定数

—□—: BTSK —●—: BTSP

表 6 連鎖移動定数と Q , e 値

番号	ブンテ塩	連鎖移動定数		Q	e
		$C_{tr}(\text{St})$	$C_{tr}(\text{MMA})$		
1	<i>n</i> -PrTSNa	1.50×10^{-1}	1.90×10^{-3}	4.84×10^{-3}	+3.49
2	<i>n</i> -BuTSNa	1.73 "	2.26 "	5.70 "	+3.47
3	<i>iso</i> -PrTSNa	4.07 "	1.67 "	6.20 "	+4.43
4	BTSP	6.28	3.74×10^{-1}	5.69×10^{-1}	+2.20
5	BTSK	7.63×10^{-1}	5.37×10^{-3}	1.74 "	+3.93
6	BSP	6.17×10^{-3}	3.65 "	2.58×10^{-3}	+0.29

やすい化合物であることがわかる。

② ブンテ塩の e 値が正であることよりブンテ塩は求核的な攻撃を受けやすいことが予想される。

③ *n*-PrTSNa, *n*-BuTSNa, BTSK において e 値は前報^{2b)}のフェニルベンゼンチオールスルホネートの e 値 (+3.56) とよい一致を示した。

④ BSP と BTSP (あるいは BTSK) を比較すると BTSP

(あるいは BTSK) の方が連鎖移動定数は大きく、連鎖移動が、S-S 結合でおこることを暗示している。

⑤ カリウム塩とピリジニウム塩では、連鎖移動定数はピリジニウム塩の方が大きい。

⑥ 脂肪族ブンテ塩も BTSK も同程度の連鎖移動定数をもつことは、脂肪族ブンテ塩の場合も、BTSK の場合も連鎖移動の仕方が同じであるように思われる。

⑦ 脂肪族ブンテ塩よりも、芳香族ブンテ塩の方が Q 値が大きい。

これらことより、ブンテ塩 (ただし, BTSP を除く) はラジカルによる求核的な攻撃を受けやすく、芳香族ブンテ塩の方が脂肪族ブンテ塩よりも攻撃されやすい。そしてラジカルの攻撃き位置は S-S 結合であると考えられる。

BTSP の場合は St, MMA のいずれにおいても連鎖移動定数が大きく、カチオン部の影響が無視出来ないと考えられるが、その理由は現在のところ明らかでない。

脂肪族ブンテ塩の場合、連鎖移動反応で S-S 結合以外にも水素原子のひきぬぎが考えられる。Pryor ら²⁰⁾ は *n*-プロピルジスルフィドおよび *n*-ブチルジスルフィドのポリスチリルラジカルによる連鎖移動で、S-S 結合への攻撃きと水素ひきぬぎの割合をひかくし、後者の割合が 10% 程度であることを報告している。したがってブンテ塩の場合、*n*-PrTSNa, *n*-BuTSNa では水素ひきぬぎはあまり考慮しなくてもよいだろう。しかしイソプロピルジスルフィドの場合は Pryor の報告では水素ひきぬぎの寄与が 35% 程度もあり、*iso*-PrTSNa の場合はラジカルによる水素のひきぬぎは無視できない。

(昭和 44 年 4 月, 日本化学会第 22 年会で発表)

20) W.A. Pryor, T.L. Pichoring., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 2705 (1962).