未加硫イソブレンゴムにおける Mooney-Rivlin 式の C_1 , C_2 項の時間依存性^{*1}

(昭和 46 年 6 月 19 日 受理)

新井 洸三・新海 正浩^{*2}

未加硫ゴムの有限変形下の伸長応力と歪の関係性を調べる目的で、2種類のイソブレンゴムを用いて温度、 T および伸長比、 α を変えて一連の一軸伸長応力緩和実験をおこなった。初期断面積あたりの応力、 f は時間依存性を考慮した Mooney-Rivlin 式

$$f(t, T) = \{2C_1(t, T)\alpha + 2C_2(t, T)\}(1 - \alpha^{-3})$$

によって良く記述された。係数 C_1 および C_2 はそれぞれ時間と温度の換算が可能で、任意の温度に関して合成曲線をつくることのできた。これらの二組の合成曲線から

$$2C_1(t/a_T) + 2C_2(t/a_T) \equiv G(t/a_T)$$

および

$$H_{1,1}(\theta/a_T) + H_{1,2}(\theta/a_T) \equiv H_1(\theta/a_T)$$

という結果を得た。ここで a_T , $G(t/a_T)$ および $H_1(\theta/a_T)$ はそれぞれ線型粘弾性現象論によって定義される量で、時間温度換算の際の移動因子、時間 t のみの関数である緩和剛性率および緩和時間 θ のみの関数である緩和スペクトルである。また、 $H_{1,1}(\theta/a_T)$ および $H_{1,2}(\theta/a_T)$ はそれぞれ $2C_1(t/a_T)$ および $2C_2(t/a_T)$ から計算された緩和スペクトルをあらわす。

この場合、 $2C_1(t/a_T)$ は短時間側で大きな値を有し、時間の経過とともに急激に減少するのに対し、 $2C_2(t/a_T)$ は比較的長時間側でも存在する。この結果、室温以上の温度における未加硫ゴムの真応力、 $\sigma(t/a_T)$ と伸長比、 α の関係は

$$\sigma(t/a_T) \equiv (\alpha - \alpha^{-2})G(t/a_T)$$

であらわされることがわかった。

1 緒 言

ゴムの加工において素ねり、混合、成形などのように未加硫ゴムに応力を加えてゴムを変形させる工程は加工上重要な工程である。このような工程における刺激条件の最適化を行なうためには、種々の条件下の応力と歪の関係を知る必要がある。歪または歪速度が微小である場合には、現在すでに十分に体系化されている線型粘弾性理論^{1,2)}を利用して系の応答を予測できる。しかし上記の工程における変形は線型理論で取扱われるような微小変形ではなく、いずれもかなり大きな変形である。このように工業的な重要性を有するにもかかわらず有限変形下の応力と歪の関係を記述する式は未加硫ゴムについては現在までほとんど報告されていない。

一方、加硫ゴムの有限変形下の一軸伸長時の初期断面積あたりの応力と伸長比の関係は Mooney-Rivlin 式によってかなりの精度で記述されることが多くの研究者によって報告されている^{3,4)}。さらにこの式の物理的意味、特に二個の係数 C_1 および C_2 に関

して従来多くの議論がなされてきた⁴⁻⁷⁾。たとえば、簡単なモデルに基づくゴム弾性の統計理論から導かれた Flory の式との形式的な対比から $2C_1$ が平衡剛性率であるとする説もその一つである。事実、未加硫ゴムの C_1 は室温以上の低歪速度域では零になることが多い。

Mooney-Rivlin 式は現象論的に導かれた式であり、等方性で非圧縮性であって歪エネルギー関数が適当であれば加硫ゴムに限らず未加硫ゴムにも適用できるはずである。このような観点から、本報文では、分子論的根拠は今後に残されるとしても、未加硫ゴムに対して Mooney-Rivlin 式を形式的に適用することを試みた。ただし、各温度における応力、 f の平衡値を考えずに、時間依存性という観点から実験をおこなった。すなわち、係数 C_1 および C_2 は時間および温度の関数と考えれば Mooney-Rivlin 式は (1) 式のようなになる。

$$f(t, T) = \{2C_1(t, T)\alpha + 2C_2(t, T)\}(1 - \alpha^{-3}) \quad (1)$$

ここで t および T はそれぞれ時間および絶対温度を示す。(1) 式の二個の係数 $2C_1$, $2C_2$ の時間および温度依存性を調べ、これを緩和剛性率などの線型粘弾性現象論から導かれる諸量と比較した。

さらに、有限変形応力緩和挙動を記述する草水らの結果⁸⁾と、ここで得られた結果を比較した。

2 実 験

2.1 試 料

試料として表 1 に示す二種類のイソブレンゴムを用いた。

試料 A は代表的な高システタイプのポリイソブレンであり、試料 B のシス含量は前者と比較してやや低い。また、分子量は試料 B が試料 A よりも大である。

2.2 試料皮膜の調製

試料皮膜は溶媒蒸発法により調製した。これはプレス成形法に

*1 この報文を「ゴム状物質の有限変形下の応力緩和挙動 (第 1 報)」とする。

*2 Kozo ARAI, Masahiro NIINOMI 日本合成ゴム (株) 東京研究所川崎市生田字餅井坂 7569.

1) B. Gross, "Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity", Hermann et Cie., Paris, 1953.

2) J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley, New York, 1961.

3) M. Mooney, *J. Appl. Phys.*, 11, 582 (1940).

4) R. S. Rivlin, (F. R. Eirich, Ed.) "Rheology", Vol. 1, Academic Press, New York, 1956.

5) L. R. G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", Clarendon Press, Oxford, 1949.

6) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.

7) L. Mullins, A. G. Thomas, (L. Bateman, Ed.) "The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances", John Wiley, New York, 1963.

8) 草水純男, 二宮和彦, 日ゴム協誌, 37, 184 (1964).

表 1

	試料A ^{a)}	試料B ^{b)}
[η] ^{c)}	4.3	8.1
ミクロ構造 ^{d)}		
シス 1.4 %	98.4	89
トランス 1.4 %	—	5
3.4 %	1.6	6
T_g ^{e)} °C	-75 $\pm$ 3	-76 $\pm$ 5
比重	0.9097	0.9094

a) The Goodyear Tire and Rubber Co. 製

b) Shell Chemical Co. 製

c) トルエン 30°C

d) NMR および IR 測定により決定

e) DSC 測定により決定

比して表面の平滑度や均一性の点ですぐれた試料が得られると同時に熱による試料の変質を防ぐ上でも有利なためである。

計算量のゴム試料に対し 1 wt% の劣化防止剤, 2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-第三ブチルフェノール) を加え, この混合物を特級ベンゼンに溶解し, 約 3.5 g/100 ml の溶液を作り, 水銀面上で溶媒の蒸発量を調節しながら室温で 5~6 日間放置して試料膜を得た。このようにして得た試料は, ゴムと劣化防止剤以外に原料ゴムに最初から含まれている物質も含有する可能性があるが, 少量であるのでこの影響を無視した。

2.3 応力緩和測定

応力緩和測定は島津製作所製オートグラフ IS-2000 型を使用しておこなった。得られた試料皮膜からカッターにより 60×5 mm の短冊形の試験片を打抜き, これを装置に取りつけたのち所定温度で約 5 分間放置して測定を開始した。測定温度は約 -55°C から +80°C, 伸長比は約 1.25 から 2.5, 伸長歪速度は約 $1.7 \times 10^{-1} \text{ sec}^{-1}$ であった。

3 測定結果

3.1 $2C_1$, $2C_2$ の時間依存性ならびに温度依存性

応力と歪のあいだの関係が (1) 式にしたがうならば温度を変えた等時点における Mooney-Rivlin プロットから $2C_1(t, T)$ および $2C_2(t, T)$ を求めることができる。

図 1 に試料 A の -45°C および -10°C における Mooney-

図 1 試料 A の等時点における Mooney-Rivlin プロット

図中の数字は測定時間 (sec) および測定温度 (°C) を示す

Rivlin プロットを示す。直線は最小二乗法によって決定された。-45°C において直線の勾配は大きく, かつ時間とともに変化している。すなわち $2C_1$ が大きな値を有し, 時間依存性も大である。これに対し $2C_2$ には系統的な時間依存性がほとんど見られず, 測定精度を考えた場合これは無視できる程度のものである。一方, -10°C においては $2C_1$ の値は -45°C におけるよりはるかに小さいが, $2C_2$ の時間依存性が認められる。

図 2 に試料 B の -50°C と -5°C における同様のプロットを示す。試料 B においては $2C_1$ が高温まで存在するが, その他の傾向は試料 A の場合と同様である。

すなわち, 測定した範囲内で Mooney-Rivlin 式を未加硫物に適用することが可能であり, 化学的な架橋が存在しないにもかかわらず C_1 項が存在する。さらに低温において $2C_1$ の時間依存性が大きく, $2C_2$ にはこれがほとんど認められないが, 高温時には逆に $2C_2$ の時間依存性が顕著になり $2C_1$ のそれは消失した。

図 2 試料 B の等時点における Mooney-Rivlin プロット

図中の数字は測定時間 (sec) および測定温度 (°C) を示す

図 3 $2C_1$, $2C_2$ の時間依存性および温度依存性 (試料 A)

図中の数字は測定温度 (°C) を示す

図3に試料Aに関するこれらの関係をさらに多くの温度について実験した結果を示した。 $2C_1$ は時間および温度の単調減少関数であり、時間および温度の増大とともに減少し、やがて零に取れんするようである。 $2C_2$ は -25°C 以下では時間依存性も温度依存性もほとんど認められずほぼ一定値 ($2 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$) であるが、 -20°C 以上では $2C_1$ と同様に時間および温度の増大とともに単調に減少し、かつ $+50^\circ\text{C}$ 以上でも $2C_1$ に比しかなり大きな値を有している。

3.2 $2C_1$, $2C_2$ の時間-温度換算

図3からあきらかなように、これらの一連の曲線群は時間軸に沿って移動して重ねあわせてそれぞれ1本の曲線を合成することが可能な形状をしている。すなわち線型粘弾性現象論において常用される時間温度換算則⁹⁾を適用して $2C_1(t, T)$ および $2C_2(t, T)$ からそれぞれのマスターカーブをつくることが可能である。

図4に -25°C を基準温度とした試料Aの $2C_1$ および $2C_2$ のマスターカーブを示した。 $2C_1$ および $2C_2$ から得た移動因子の温度依存性を図5に示した。低温側では主として $2C_1$ から得た

図4 $2C_1$, $2C_2$ の合成曲線 (試料A)
 $T_0 = -25^\circ\text{C}$

図5 $\log a_T$ の温度依存性 (試料A)

9) M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).

移動因子, $a_{T,1}$, 高温側では $2C_2$ から得た移動因子, $a_{T,2}$ をプロットしたが、これらはいずれも1本の曲線の上に乗る。図中実線で示したのは線型域の応力緩和のデータから得た移動因子, a_T である。図からあきらかなように、かなりの精度で

$$a_{T,1} \cong a_{T,2} \cong a_T \quad (2)$$

が成立した。したがって $2C_1$ および $2C_2$ はそれぞれつぎのようにならわされる。すなわち

$$\left. \begin{aligned} 2C_1(t/a_{T,1}) &\cong 2C_1(t/a_T) \\ 2C_2(t/a_{T,2}) &\cong 2C_2(t/a_T) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

図4に試料Aの基準温度 -25°C の $\{2C_1(t/a_T) + 2C_2(t/a_T)\}$ および線型測定によって得られた緩和剛性率, $G(t/a_T)$ のプロットを併記した。これらの二個の量のあいだに

$$2C_1(t/a_T) + 2C_2(t/a_T) \cong G(t/a_T) \quad (4)$$

という関係が成立することがあきらかである。

3.3 緩和スペクトルの比較

図4で得た二本の合成曲線, $2C_1(t/a_T)$ および $2C_2(t/a_T)$ から緩和スペクトルの算出を試みた。緩和剛性率から緩和スペクトルを計算する方法としては、たとえば Alfrey の方法¹⁰⁾ Ferry-Williams の方法¹¹⁾あるいは Schwarzl-Staverman の方法¹²⁾などが知られているが、これらはいずれも微分操作を必要とし解析の際の個人差や他の誤差を生じることも考えられる。そこで著者らは、微分操作を必要としない近似式として 安田・二宮の式¹³⁾

$$H_1(\theta) = (\ln a)^{-1} \{G(t) - G(at)\}|_{t=\theta X_1(a)}$$

を採用した。この式は計算機を用いて大量のデータを速やかに処理するのに適した表現法をとっており、精度の面でも十分に検討を加えられたものである。ここで $H_1(\theta)$, θ はそれぞれ緩和スペクトルの第一近似、緩和時間である。また、 a はデータの時間間隔をあらわす定数であり、 $X_1(a)$ は a によって一義的に決定される

図6 緩和スペクトル (試料A)
 $T_0 = -25^\circ\text{C}$

10) T. Alfrey, Jr., P. Doty, *J. Appl. Phys.*, **16**, 700 (1945).

11) J. D. Ferry, M. L. Williams, *J. Colloid Sci.*, **7**, 347 (1952).

12) F. Schwarzl, A. J. Staverman, *Appl. Sci. Research*, **A 4**, 127 (1953).

13) 安田絃市, 二宮和彦, 日ゴム協誌, **39**, 81 (1966).

図 7 $2C_1$, $2C_2$ および緩和スペクトル (試料 B)
 $T_0 = -25^\circ\text{C}$

定数である。ここでは a として原報で推奨されている $\sqrt[3]{10}$ を採用したので $(\ln a)^{-1}$, $X_1(a)$ はそれぞれ 2.172 および 0.787 となる。

図 6 は $H_{1,1}(\theta/a_T)$, $H_{1,2}(\theta/a_T)$, $\{H_{1,1}(\theta/a_T) + H_{1,2}(\theta/a_T)\}$ および線型データより求めた $H_1(\theta/a_T)$ の値を緩和時間に対しプロットしたものである。ただし $H_{1,1}(\theta/a_T)$, $H_{1,2}(\theta/a_T)$ はそれぞれ $2C_1(t/a_T)$, $2C_2(t/a_T)$ から計算された緩和スペクトルである。 $2C_1$ および $2C_2$ の物理的意味が未だ明確でない現在、これより導かれる緩和スペクトルの意味もまた明確さを欠くが、(4) 式から $H_1(\theta/a_T)$ と $\{H_{1,1}(\theta/a_T) + H_{1,2}(\theta/a_T)\}$ はほぼ等しいことが予想される。図 6 中の点線は $H_1(\theta/a_T)$ であり

$$H_{1,1}(\theta/a_T) + H_{1,2}(\theta/a_T) \cong H_1(\theta/a_T) \quad (5)$$

が成立することが明らかになった。

図 7 に試料 B に対する $2C_1$, $2C_2$, $G(t)$, $H_{1,1}$, $H_{1,2}$, $H_1(\theta)$ などの値をプロットした。これより、試料 A について得られた結果は試料 B についてもほぼそのまま成立することがわかった。

4 考 察

図 1, 2, 3 などから未加硫ゴムにおいても Mooney-Rivlin 式の C_1 項が存在し、これが時間依存性ならどに温度依存性を有することがあきらかになった。尾畑¹⁴⁾はポリメタクリル酸メチルの 140°C 以上の大変形におけるクリープ測定をおこない M-R 式を用いて解析した結果、 $2C_1$ が零ではなく時間依存性が認められたことを報告しており、ゴムに限らず未架橋物でも C_1 項が存在することは一般的な現象であると思われる。

未加橋物において、このように一般的に見られる $2C_1$ 項が何に起因するかは現存の実験結果だけでは決定することができないが、これが化学的網目によるものではないことは確かであり、緩和する何らかの分子間相互作用に対応するものであろう。 C_1 項および C_2 項の存在するタイムスケールや緩和の様子がそれぞれかなり異なるので、これらの二個の係数がそのままからみあい

またはそれに類する分子間相互作用様式の差異をあらわしているものとも考えられるが、この点に関しては加硫系も含めたさらに広範囲な研究を待たねばならない。

(2) 式で示されるように、 $2C_1$ および $2C_2$ の時間温度換算の際の移動因子、 $a_{T,1}$ および $a_{T,2}$ が線型測定におけるものとはほぼ同一であることがあきらかになったが、これは通常の線型測定よりも相当大きな歪を与えた場合にも測定結果の時間温度換算が可能で、移動因子は線型の場合とほぼ同一であることを意味する。これはまた伸長による試料の構造変化が生じていないことをも意味する。Smith^{15,16)} は SBR 加硫物の大変形時における粘弾性関数が微小変形時における同一の WLF 式によって時間温度換算できることを確認し、さらに切断するまでこの関係が成立することも報告している。このことを考えた場合、本実験における程度の伸長比 (1.25~2.5) では未加硫ゴムについても式 (2) が成立することは充分考えられる。しかし、同一の系のなかに異なる温度依存性を有する二組の緩和機構が存在し、これらが同時にあらわれる例もあり¹⁷⁾, $2C_1$ および $2C_2$ が異なる機構によって発現していると考えた場合には必ずしも前記の結果すなわち式 (2) を得るとはかぎらない。この点についてもさらに検討を要する。

大変形の応力緩和測定における応力が歪の関数、 $\Gamma(\alpha)$ と時間の関数、 $E(t)$ の積であらわされることが Tobolsky¹⁸⁾, Guth¹⁹⁾ らによって示された。すなわち

$$\sigma(t, \alpha) = \Gamma(\alpha) E(t).$$

ここで σ および $E(t)$ は伸長の真応力および線型測定により得られた緩和弾性率である。 $\Gamma(\alpha)$ は伸長比、 α が 1 に漸近するとき $(\alpha-1)$ に収れんする α のみの関数である。 C_1 項が C_2 項に比して無視できる時間域あるいは温度域では、(1) 式、(4) 式および試料が非圧縮性であるという仮定より

図 8 $\Gamma(\alpha)$ と α の関係

- 15) T. L. Smith, *J. Polymer Sci.*, 32, 99 (1958).
- 16) T. L. Smith, *Trans. Soc. Rheol.*, 6, 61 (1962).
- 17) W. C. Child, Jr., J. D. Ferry, *J. Colloid Sci.*, 12, 327 (1957).
- 18) R. D. Andrews, A. V. Tobolsky, *J. Chem. Phys.*, 13, 3 (1945).
- 19) E. Guth, P. E. Wack, R. L. Anthony, *J. Appl. Phys.*, 17, 347 (1946).

14) 尾畑 寛, 川畑季雄, 河合弘迪, 第 16 回レオロジー討論会要旨集, p.146 (1967).

$$\sigma = \frac{\alpha - \alpha^{-2}}{3} E(t/a_T) \alpha < 6 \quad (6)$$

を得る。右辺第一項は α のみの関数であり、 $\Gamma(\alpha)$ の条件も満している。

草水ら^{8,20)} は種々の未加硫ゴムの大変形挙動を詳細に調べた結果、 $\Gamma(\alpha) = \ln \alpha$ を提出したが、これと (6) 式を比較して、二個の関数が $\alpha < 6$ の範囲内で良く一致することがあきらかになった、これは、草水らの実験がすべて 35°C 以上の温度域でおこなわれており、(6) 式が成立するための条件すなわち $2C_1 \equiv 0$ がすべての系にわたって成立しているためであろう。図 8 は種々の歪の関数を伸長比に対してプロットしたものである。ここで $(\alpha^2 - \alpha^{-1})/3$ はゴム弾性の統計理論から導かれたものであり²¹⁾、加硫ゴムの平衡応力と歪の関係を良く記述するものである。

$2C_1$ 項が存在する低温域では

20) 安田紘市，二宮和彦，日ゴム協誌，39，253 (1966)。

21) 久保亮五，“ゴム弾性”，河出書房 (1952)。

$$\begin{aligned} \sigma &\equiv (\alpha^2 - \alpha^{-1}) \cdot 2C_1(t/a_T) + (\alpha - \alpha^{-2}) \cdot 2C_2(t/a_T) \\ &\equiv (\alpha^2 - \alpha^{-1}) \int_{-\infty}^{\infty} H_{1,1}(\theta/a_T) e^{-t/\theta} d\ln \theta + (\alpha - \alpha^{-2}) \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{\infty} H_{1,2}(\theta/a_T) e^{-t/\theta} d\ln \theta \end{aligned} \quad (7)$$

と書くことができる。この場合 $\Gamma(\alpha)$ および $E(t/a_T)$ はそれぞれ二項からなっており、Tobolsky が示したような単純な積ではあられない。したがって時間の関数は線型量で定義されるものではない。

未加硫ゴムは成形加工の段階で室温以下で扱われることはほとんどなく、またこれに対応するような急激な刺激下におかれることもないといえよう。その意味では応力と歪の関係をあらわす式として (6) 式を用いれば良いと考えられる。

おわりに本研究を行なうにあたり懇切な御指導と御協力を下さった日本合成ゴム (株)，二宮和彦，小谷悌三，戸崎近雄および実験を担当された清水房子の諸氏に深く感謝します。

ニッケル系触媒による *cis*-1,4-ポリブタジエンの分子量ジャンプ反応に及ぼす諸因子

(昭和 46 年 4 月 22 日 受理)

小松公栄^{*3}・奥谷栄太郎^{*4}・西山重之^{*3}・広田 準^{*4}・安永秀敏^{*4}・古川淳二^{*5}

ブタジエンを、カルボン酸ニッケル-トリエチルアルミニウム-三フッ化ホウ素エーテラート触媒で *cis*-1,4-重合したのち、重合の末期にトリエチルアルミニウムまたはジイソブチルアルミニウムヒドリドを加えると、分子量ジャンプ反応が起る。重合条件または分子量ジャンプ条件が分子量ジャンプの程度に及ぼす影響について検討した。また、ニッケル以外の重合触媒によって生成する *cis*-1,4-ポリブタジエンの分子量ジャンプについても検討した。

重合条件のうち、特に重合触媒組成の影響が著しく、三フッ化ホウ素の多い組成ほど、またニッケルの少ない組成ほどジャンプ反応による分子量の増加が大きかった。ジャンプ剤としては、ジイソブチルアルミニウムヒドリドのような弱いルイス酸性を有する有機金属化合物が有効であった。しかし、エチルアルミニウムジクロリドまたは四塩化チタンのようなカチオン試薬は、ニッケル触媒によって生成した *cis*-1,4-ポリブタジエンのジャンプに効果が無いことがわかった。

ニッケル以外の触媒によって生成した *cis*-1,4-ポリブタジエンおよび触媒が失活しているポリマーの場合には弱いルイス酸によるジャンプが起らず、カチオン試薬によってジャンプが起った。

ニッケル触媒によって生成する *cis*-1,4-ポリブタジエンのジャンプ反応は独特なものであり、アニオン型の反応と考えられる。ニッケル以外の触媒で生成したポリマーのジャンプ反応はカチオン型の反応と考えられる。アニオン型ジャンプ反応は環化反応などの副反応が無いことに特徴がある。

以上のような結果から、重合との関連でジャンプ反応の機構を考察した。

1 緒 言

前報^{*2}では、カルボン酸ニッケル-三フッ化ホウ素エーテラート (BF_3OEt_2)-トリエチルアルミニウム (TEA) 触媒を用いてブタジエンを *cis*-1,4 重合し、重合の末期にジイソブチルアルミニウムヒドリド (IBAH) などの有機アルミニウム化合物を加えると、分子量が急激に増大し、いわゆる分子量ジャンプを起こすことを述べた。この分子量ジャンプ反応 (以下ジャンプ反応) は、

*1 この報文を「ブタジエンの重合研究 (第 4 報)」とする。

*2 前報，小松，奥谷，坂口，庄司，安永，古川，工化，74，2173 (1971)。

*3 Koei KOMATSU, Shigeyuki NISHIYAMA 日本合成ゴム (株) 中央研究所：川崎市生田餅井坂。

*4 Eitaro OKUYA, Jun HIROTA, Hidetoshi YASUNAGA 日本合成ゴム (株) 開発研究所：四日市川尻町 100。

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

従来知られているコバルト系触媒などで生成した *cis*-1,4 ポリブタジエンに四塩化チタンなどを加える方法¹⁾ と異なり、枝分れがなく真のジャンプに近いことをしるした。

ジャンプ反応は、生長分子端のカップリングによるものと考えられるが、本報ではその詳細を述べ、ジャンプ反応におよぼす触媒成分の影響などを明らかにする。

なお、本報ではジャンプ反応に使用する添加剤を分子量ジャンプ剤 (ジャンプ剤) と呼び、また、本報で使用する記号を下記の表にまとめた。

2 実 験

2.1 試 薬

ブタジエンは、日本合成ゴム (株) 製純度 99% のものをモレキュラーシーブで乾燥して用いた。トルエン、ベンゼンなどの溶

1) W. Ring, H. J. Cantow, *Makromol. Chem.* 89, 138 (1965)。