高分子重合の動力学に関する最近の諸問題

村 上 謙 吉*

'Recent Developments in Kinetics of Polymerization

Kenkichi MURAKAMI

I. 緒 言

高分子の研究はその合成、物性両方面において急激な発達を行いつつ今日に至っている。合成分野においては、新しい高分子の出現と共に、その基礎ともいべき反応機構の動力学的考察に関しても、最近新しい進歩が行われつつある状態であるが、これらの全貌について述べることは限られた紙数、加うるに筆者の非力を以てしては不可能なことであるため、ここでは、筆者が直接手がけた実験研究、ならびに、3年間 Princeton 大学の Tobolsky 教授の研究室において親しく見聞した研究などをもとにして、最近の諸問題の一端について触れてみることにする。

II. 広領域におよぶ分子量分布をもつ高分子重合の動力学

Flory はかなり以前に、連鎖移動 (Chain transfer) の反応機構について次のような形のものを提出したことは周知のところである。

一般に、

具体的な例として、

あるいは、

さらに、[2], [3] 式の新しい生成ラジカルは、単量体と次のように反応してゆく。

さらに、W.V. Smith は、均一系中における重合反応においては、単量体と連鎖移動剤の消費量の関係は、連

鎖移動定数を C とおく時、次式によって表わされることを示している。

$$\frac{d \ln S}{d \ln M} = \frac{k_T}{k} = C \dots\dots\dots[4]$$

この C は、Mayo らによって定義されている値と同じ性質のものである。 S, M はそれぞれ、 t 時間後における連鎖移動剤、ならびに単量体の濃度である。[4] 式を積分することによって、 S は次式 [5] で与えられる。

$$S = S_0 \left(\frac{M}{M_0} \right)^C \dots\dots\dots[5]$$

ここに、 S_0, M_0 はそれぞれ反応前の連鎖移動剤、ならびに単量体の濃度である。一方、重合反応における高分子の分子量は、[1]~[3] 式によって制御をうけるから、瞬間数平均重合度は、[6] 式によって示される。

$$\bar{P}_n' = \frac{dM}{dS} \dots\dots\dots[6]$$

ここに、

$$-\frac{dM}{dt} = kMC^*, \quad -\frac{dS}{dt} = k_TSC^*$$

なるゆえ、[6] 式は [7] 式ようになる。ここに、 C^* は高分子ラジカルの総濃度である。

$$\frac{dM}{dS} = \frac{kMC^*}{k_TSC^*}$$

ゆえに、

$$\bar{P}_n' = \frac{kM}{k_TS} = \frac{1}{C} \left(\frac{M}{S} \right) \dots\dots\dots[7]$$

上述のように、瞬間に生じた高分子が random distribution をもつ場合は、同じく重量平均重合度は次式 [8] で示されるはずである。

$$\bar{P}_w' = \frac{2}{C} \left(\frac{M}{S} \right) \dots\dots\dots[8]$$

さて、 $\bar{P}_n'$ および $\bar{P}_w'$ のそれぞれの総和は、次式 [9] および [10] にて与えられることができる。ただし、 $\bar{P}_n, \bar{P}_w$ はそれぞれ、全体の数平均、ならびに重量平均

* 東京大学工学部 (東京都文京区本富士町 1)

重合度である。

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{M_0 - M} \int_M^{M_0} \frac{dM}{\bar{P}_n'} \quad \dots\dots\dots [9]$$

$$\bar{P}_w = \frac{1}{M_0 - M} \int_M^{M_0} \bar{P}_w' dM \quad \dots\dots\dots [10]$$

[9], [10] にそれぞれ, [7], [8] の両式を代入し, さらに [5] 式を利用して S を消去すると, [9] より [11], [10] より [12] 式が得られる。

$$\bar{P}_n = \frac{M_0}{S_0} \cdot \frac{x}{1 - (1-x)^c} \quad \dots\dots\dots [11]$$

$$\bar{P}_w = \frac{2}{C} \cdot \frac{M_0}{S_0} \cdot \frac{1 - (1-x)^{2-c}}{x(2-C)} \quad \dots\dots\dots [12]$$

[12] 式は, $C=2$ の時は成立しないように見えるが, $\lim_{C \rightarrow 2} \bar{P}_w$ を計算することにより, [13] 式をうるので, $C=2$ の時は [13] 式を使用すべきであることが明らかである。

$$\bar{P}_w = \frac{M_0}{S_0} \cdot \frac{1}{x} \ln \frac{1}{1-x} \quad \dots\dots\dots [13]$$

ここに, x は変化率であり, $x = \frac{M_0 - M}{M_0}$ の関係をもつ。

さて, 一般に高分子の不均一度 (H. I.) を示す尺度としては次のようなものが頻用されている。

$$\text{H. I.} = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \quad \dots\dots\dots [14]$$

それゆえ, 一般の場合として, [14] 式に [11], [12] 式を代入すると, [15] 式ようになる。

$$\begin{aligned} \text{H. I.} &= \frac{2}{C(2-C)} \\ &\times \frac{1 - (1-x)^c - (1-x)^{2-c} + (1-x)^2}{x^2} \quad \dots\dots\dots [15] \end{aligned}$$

ただし, $C=2$ の場合は, [15] 式は [16] 式のごとくになる。

$$\text{H. I.} = \frac{\{1 - (1-x)^c\}}{x^2} \cdot \ln \frac{1}{1-x} \quad \dots\dots\dots [16]$$

かくして一般に, [11], [12] および [15] 式を用いることにより, 高分子合成にさいして, 適当な変化率 x , および M_0, S_0 を選べば, 任意の重合度および重合度分布をもつ高分子を合成しうることが明らかとなった。図1, および図2に, それぞれ, [11], [12] 式における $\bar{P}_n$, および $\bar{P}_w$ と x との関係について, C の値が異なる時の理論曲線を描いた結果を示す。図1より明らかなごとく, $C < 1$ の場合は, $\bar{P}_n$ は x の増加に伴い減少し, $C > 1$ では $\bar{P}_n$ は増加する。 $C=1$ の時は, $\bar{P}_n$ の変化は, 重合の間に全く生じない。一般に, $x=0$ の時, すなわち, 反応開始前の $\bar{P}_n$ は, 次式 [17] で与えられる。

図1 Relation between $\bar{P}_n$ and Conversion

図2 Relation between $\bar{P}_w$ and Conversion

$$\bar{P}_n(\text{initial}) = \frac{M_0/S_0}{C} \quad \dots\dots\dots [17]$$

何となれば,

$$\bar{P}_n = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{M_0}{S_0} \cdot \frac{x}{1 - (1-x)^c} = \frac{M_0/S_0}{C}$$

同様にして,

$$\bar{P}_n(\text{final}) = M_0/S_0 \quad (\text{ただし } C < 2)$$

および,

$$\bar{P}_n(\text{final}) = \infty \quad (\text{ただし } C > 2)$$

図2においては, $\bar{P}_w$ と x との関係を示す。この場合は, $x=0$ の時,

$$\bar{P}_w(\text{initial}) = \frac{2M_0/S_0}{C} \quad \dots\dots\dots [18]$$

何となれば,

$$\begin{aligned} \bar{P}_w &= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{2}{C} \cdot \frac{M_0}{S_0} \cdot \frac{1 - (1-x)^{2-c}}{x(2-C)} \\ &= \frac{2}{C} \cdot \frac{M_0}{S_0} \end{aligned}$$

次に, 変化率 x と H.I. との関係を [15] 式にしたがって図示すると, 図3(a), (b) の通りになる。われわれは連鎖移動剤として, amyl mercaptane を使用したの

で、 $C=20$ であり、この場合は図3(b)のごとくなる。次に、 C とH.I.との関係を x が一定なる場合について、それぞれ調べた結果は図4のごとくである。

さて、われわれが以上の動力学的結果を利用し、単量体として styrene を用い、また、連鎖移動剤として amyl mercaptane を使用し、一定温度 60°C 下で熱重合を行わせた場合の実験結果について、理論値との比較結果につきのべる。まずわれわれは、styrene の重合により、 $\bar{P}_w$ (重量平均重合度) を一定に保ち、H.I. がかなりの広領域において変化する高分子を、上記の動力学的理論式を用いて合成せんとしたのである。すなわち、 $\bar{P}_w=1,000$, $C=20$ (amyl mercaptane の場合) の条件下で、[12] 式に従い x と M_0/S_0 との間の関係を図示すると、図5のごとくである。さて、前述の図3(b)か

図 3 (a) Relation between H.I. ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) and Conversion

図 3 (b) Relation between H.I. ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) and Conversion

図 4 Relation between H.I. ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) and $C=K_T/K$

図 5 Relation between M_0/S_0 and Conversion

表 1

連鎖移動剤 S	連鎖移動定数 C
Isopropyl mercaptane	0.38
n-Butyl mercaptane	22
t-Butyl mercaptane	3.7
n-Dodecyl mercaptane	15~19
3-Ethoxypropanthiol	21
Ethylthioglycolate	58
Bis-2-aminodiphenyl disulfide	3.7
Bis-2-dibenzothiazoyl disulfide	2.1
Diisopropylxanthogen disulfide	5.3
Amyl mercaptane	20

表 2

$\bar{P}_w$	$x(\%)$	M_0 (g)	S_0 (g)	M_0/S_0	H.I. ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$)
A 1,000	2	50	0.0083	6,000	2.2
B 1,000	20	25	0.0357	700	7
C 1,000	30	25	0.3125	80	15
D 1,000	40	25	0.6250	40	342
E 1,000	50	25	1.2520	20	約 5×10^3

ら、表2のような希望の H.I. をもつ高分子の変換率 x は、5 試料について、 $x=2, 20, 30, 40, 50\%$ であることがわかる。

さらに、これらの値をとるためには、図5より M_0/S_0 の値は容易に計算され、表2のごとくになる。それゆえ、この表2の条件により、上述の 60°C 下で amyl mercaptane を用いて styrene の熱重合を行なった。 x の値は dilatometric な方法で測定し、表2のような5種の高分子を合成した。実際に得られた高分子につき、H.I. を測定した結果（ここでは取敢えず、Lundberg らの簡易法を使用した。）A, B, C のごとき、H.I. の小さい試料については、理論値は実験値と良好な一致を示したが、H.I. のかなり大きい D, E の試料になると、H.I. は大きく理論値から背馳してくることがわかった。

これはもちろん、Lundberg 判定法がかかる H.I. の大きい範囲においては、かなり不満足なものであるためと考えられるが、なお、より正確な方法として、浸透圧法、ならびに光散乱法などにより、 $\bar{M}_w$ および $\bar{M}_n$ の値を求めつつあり、上記の動力学的理論に基づく広領域におよぶ分子量分布をもつ高分子が、どの程度の正確さを以て生成しているかの検討を行ないつつあるが、未だ研究中であり、ここでは、それゆえ、結論を差控えたい。

III. 分子量分布の分子量依存性について

前章において、広領域におよぶ分子量分布をもつ高分子の合成法について述べたが、このさいの分子量分布の基準としては、一般に使用されているような Schulz の parameter, $u = \bar{M}_w/\bar{M}_n - 1$ を用いたわけである。

しかし、最近のわれわれの研究結果によると、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 値は、分子量にいちじるしく依存性を示すことが明らかとなっており、この点をもっと根本的に、定量的に究明することが必要である。この点に関し、われわれが現在までに明らかにした諸研究結果について言及する。Schulz の parameter に対する批判に関しては、古くは H.H.G. Jellinek、最近では、大阪市大の大河原氏の意見などがあるが、われわれは、この parameter の分子量依存性を定量的にきれいな形で一般に解決することに

図 6 Two polymers having the same size distribution of polymerization degree

成功したので、これについて言及する。図6で明らかにように、全く同一の形の分子量分布をもち、重合度間に l だけのずれをもつ、2個の高分子 (A), (B) を仮定する。(A), (B) 高分子の頻度分布かん数 n_p は、それぞれ、次式 [1], [2] で示される。

$$n_p = f(p) \dots\dots\dots [1]$$

$$n_{p'} = f(p-l) \dots\dots\dots [2]$$

(A) 高分子の数、重量平均分子量をそれぞれ、 $\bar{P}_{n,0}$, $\bar{P}_{w,0}$ とすると、[1] 式を用いて、

$$\bar{P}_{n,0} = \frac{\int_0^\infty p \cdot n_p dp}{\int_0^\infty n_p dp} = \frac{\int_0^\infty p \cdot f(p) dp}{\int_0^\infty f(p) dp} \dots\dots [3]$$

$$\bar{P}_{w,0} = \frac{\int_0^\infty p^2 \cdot n_p dp}{\int_0^\infty p \cdot n_p dp} = \frac{\int_0^\infty p^2 f(p) dp}{\int_0^\infty p f(p) dp} \dots\dots [4]$$

(B) 高分子の場合も全く同様にして、[2] により、

$$\bar{P}_{n,l} = \frac{\int_0^\infty p \cdot n_p dp}{\int_0^\infty n_p dp} = \frac{\int_l^\infty p \cdot f(p-l) dp}{\int_l^\infty f(p-l) dp} \dots [5]$$

$$\bar{P}_{w,l} = \frac{\int_0^\infty p^2 \cdot n_p dp}{\int_0^\infty p \cdot n_p dp} = \frac{\int_l^\infty p^2 f(p-l) dp}{\int_l^\infty p f(p-l) dp} \dots [6]$$

[5], [6] 式の右辺に、 $p-l=t$ を置換すれば、

$$\begin{aligned} \bar{P}_{n,l} &= \frac{\int_0^\infty (t+l) f(t) dt}{\int_0^\infty f(t) dt} = \frac{\int_0^\infty t f(t) dt}{\int_0^\infty f(t) dt} + l \\ &= \bar{P}_{n,0} + l \dots\dots\dots [7] \end{aligned}$$

$$\bar{P}_{w,l} = \frac{\int_0^\infty (t+l)^2 f(t) dt}{\int_0^\infty (t+l) f(t) dt}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\int_0^\infty t_2 f(t) dt}{\int_0^\infty f(t) dt} + 2l \frac{\int_0^\infty t f(t) dt}{\int_0^\infty f(t) dt} + l^2 \\
 &= \frac{\int_0^\infty t f(t) dt}{\int_0^\infty f(t) dt} + l \\
 &= \frac{\bar{P}_{n,0} \cdot \bar{P}_{w,0} + 2l \bar{P}_{n,0} + l^2}{\bar{P}_{n,0} + l} \dots \dots \dots [8]
 \end{aligned}$$

ゆえに、(B) 高分子の不均一度 $\bar{P}_{w,l}/\bar{P}_{n,l}$ は、[7] と [8] から、

$$\frac{\bar{P}_{w,l}}{\bar{P}_{n,l}} = 1 + \frac{\frac{\bar{P}_{w,0}}{\bar{P}_{n,0}} - 1}{\left(1 + \frac{l}{\bar{P}_{n,0}}\right)^2} \dots \dots \dots [9]$$

[9] 式の関係は、図 7 のようであり、 $\bar{P}_{w,l}/\bar{P}_{n,l}$ の値は、 $l=0$ の時の値、 $\bar{P}_{w,0}/\bar{P}_{n,0}$ が移動距離 l の増加と共に図のように減少して 1 に近づく。すなわち、 $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ はいちじるしく分子量依存性であり、Schulz の parameter のみで高分子物質の分子量分布を代表することの不完全さが、ここに明らかとなった。さらに、われわれは具体的に、より詳細にこれらのことを検討するため、次の 3 種類の人工的に単純な分子量分布模型（箱型、三角形型、拋物線型）を選び、これらの数および量平均分布の場合について、Schulz 法による不均一度、 $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ に及ぼす分子量の影響を詳細に検討した。図 8 におい

図 7 Dependence of $\bar{P}_{w,l}/\bar{P}_{n,l}$ on the degree of polymerization

図 8 Distribution of polymerization degree

表 3

不均一 度と その 範囲	人工 分布 の種類	(a)	(b)-1	(b)-2	(b)-3	(b)-4	(b)-5	(c)
		box 型	triangle 型					parabola 型
数平 均分 布	$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}$	$1 + \frac{1}{3(2r+1)^2}$	$1 + \frac{1-k+k^2}{2(3r+1+k)^2}$					$1 + \frac{1}{5(2r+1)^2}$
	範囲	$1 \leq \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \leq 1.33$	$1 \leq \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \leq 1.5$	$1 \leq \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \leq 1.23$	$1 \leq \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \leq 1.17$	$1 \leq \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \leq 1.14$	$1 \leq \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \leq 1.13$	$1 \leq \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \leq 1.2$
量平 均分 布	$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}$	$\frac{1}{2}(2r+1) \times \log\left(\frac{1}{r}+1\right)$	$\frac{2}{3}(3r+1+k) \left\{ \frac{r}{k} \log \frac{r}{k+r} + \frac{r+1}{k-1} \log \frac{k+r}{1+r} \right\}$	$\frac{2(2r+1)}{3} \times \left\{ r \log \frac{4r(1+r)}{(1+2r)^2} - \log \frac{1+2r}{2(1+r)} \right\}$	$\frac{2}{3} \times (3r+2) \times \left\{ 1-r \log\left(\frac{1}{r}+1\right) + \frac{1}{2} \right\}$	$3(2r+1) \times \left\{ r-r(r+1) \log\left(\frac{1}{r}+1\right) + \frac{1}{2} \right\}$		
	範囲	$1 \leq \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \leq \infty$	$1 \leq \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \leq \infty$	$1 \leq \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \leq 1.49$	$1 \leq \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \leq 1.38$	$1 \leq \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \leq 1.36$	$1 \leq \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \leq 1.33$	$1 \leq \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \leq 1.5$

て、ある高分子物質の中に含まれる分子鎖の中で、最も重合度の短いものを p_0 、最も長いものを $p_0 + P$ とする時、 r が [10] 式にて示せるものとする。

$$r = \frac{p_0}{P} \dots\dots\dots [10]$$

[10] 式において、 r が零に近づくことは、図8において、イ) 高分子の分子量分布が全く同一の形を保ちつつ、横軸に沿って左方に移動するが、または、ロ) 移動は無く、分子量分布の幅が広がって、ますます不均一度が大となってゆくことを意味する。一方、 r が無限に近づくことは、上述のイ)、ロ) と全く逆の現象を意味する。上述の3種類の人工分布を使用した数平均分布、量平均分布の計算の結果は、表3の通りであり、いずれの場合も不均一度、 $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ は r のみの函数として示される。

表3の数、量平均分布の場合、 $\bar{P}_w/\bar{P}_n \sim r$ の関係を図

図9 (a) Dependence of $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ on r for mole fraction distribution

図9 (b) Dependence of $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ on r for weight fraction distribution

示すると、図9 (a), (b) となる。

結論として、Schulz の parameter は、以上のようないちじるしい分子量依存性があるので、高分子の分子量分布を示す尺度として使用することは不十分であり、これの改善方法としては、 $r \rightarrow 0$ の時の $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ の値を比較するか、Jellinek によってききに提唱されている不均一度 u を表わす式、 $u = \bar{P}_n(\bar{P}_w - \bar{P}_n)$ を使用するのもし良い手段と考えられる。いずれにしても、本章に関する研究は、今なお多くの問題を含んでおり、今後の解決にまつところが多い分野といえよう。

IV. ラジカル、イオン重合機構の動力学

1. ラジカル重合機構に関する2,3の研究結果

i. 動力学的に見た基礎的機構 一般に、ビニル系重合の動力学的研究において、複雑化をさけるため、低重合率反応の場合について、触媒、単量体が一定濃度を有していると見なされうの場合に関し、考察してみる。

まず、反応の第一段階として、触媒が次のごとく分裂してラジカルを生成するとする。

それゆえ、かかる触媒から最初のラジカルを生成する速度は、 $2k_d[\text{Cat}]$ 。高分子鎖の反応開始は、

ここで触媒効率を f 、開始速度を R_i とすれば、 $R_i = 2fk_d[\text{Cat}]$ で表示される。さらに、高分子鎖の成長反応は、

ここで、 k_p は成長反応のさいの速度定数であり、あらゆる重合段階において共通の値をとる。[3] の反応によって消滅してゆく単量体の消滅速度は、 $k_p[RM_n\cdot][M]$ である。重合ラジカルの総濃度を $[C^*]$ とすれば、

$$[C^*] = \sum_{n=1}^{\infty} [RM_n\cdot] \dots\dots\dots [4]$$

単量体は [2] と [3] 式によって消えゆくから、全体の単量体の消滅速度（すなわち、重合速度）を R_p で示せば、

$$R_p = R_i + k_p[C^*][M] \dots\dots\dots [5]$$

[5] 式において、右辺の第2項は第1項より非常に大きいから、

$$R_p = k_p[C^*][M] \dots\dots\dots [6]$$

これらの重合反応における停止反応は、次式 [7], [8] で示せるように、2種類あり、それぞれ、Combination, Disproportionation と呼ばれる。

[7], [8] 式において明らかなごとく, ラジカルの消滅速度は, それぞれ, $2k_{tc}[C^*]^2$, および $2k_{td}[C^*]^2$ である。

さらに高分子ラジカルは, 溶媒, 単量体, 開始剤 (Initiator) および, 高分子自身と次のように反応して, 連鎖移動を生ずる。

ここに, S, M, Cat, P はそれぞれ, 溶媒, 単量体, 触媒, 高分子を示す。すべての上記による連鎖移動反応の速度は,

$$\text{Rate to transfer to } X = k_{tr,x}[C^*][X] \dots\dots\dots [13]$$

ii. 重合開始機構について 重合反応にさいして, 一般に活性ラジカル中間体の濃度は急速に定常状態に到達する。ここに活性ラジカル中間体の濃度とは, $[C^*]$ なる濃度をもつ成長高分子ラジカルの濃度のことである。そして, 定常状態とは, 成長高分子ラジカルが開始する速度と, 成長高分子ラジカルが消滅する速度と等しい状態を指しているのである。これを式示すると, [14] 式のごとくなる。

$$R_i = (2k_{tc} + 2k_{td})[C^*]^2 \dots\dots\dots [14]$$

式 [6] および [14] から $[C^*]$ を除去することにより, R_i と R_p との間に次のような根本的な関係をうる。

$$R_i = \frac{2A''}{[M]^2} R_p^2 \dots\dots\dots [15]$$

ここに,

$$A'' = (k_{tc} + k_{td})/k_p^2 \dots\dots\dots [16]$$

[15] 式より明らかなように, 重合開始速度 R_i は, 重合速度 R_p および, A'' が決定すれば判明することがわかる。

A'' は A' の値から決まるわけであり, A'' と A' とは, 停止反応における combination ならびに disproportionation の比率によって定まってくる関係であり, これに関する詳細は次述する。

重合開始反応を一般的に式示すると, [17] 式のごとくである。

$$R_i = 2fk_d[Cat] + R_{i,th} \dots\dots\dots [17]$$

$R_{i,th}$ は純然たる熱反応開始速度である。[17] 式を [15] 式に代入すると, [18] 式をうる。

$$R_p^2 = \frac{R_{i,th}}{2A''}[M]^2 + \frac{fk_d}{A''}[Cat][M]^2 \dots\dots\dots [18]$$

この [18] 式は, 多くの触媒下重合反応のさい, 実験

的に観察されている下の [19] 式と良好な一致を示すことが認められる。

$$R_p^2 = R_{p,th}^2 + K^2[Cat][M]^2 \dots\dots\dots [19]$$

[19] 式において, $R_{p,th}$ は熱重合に基づく速度, K は一定条件下の速度定数。今, この式において, 触媒が効果的にかなりの量存在するならば, [19] 式の右辺の第 1 項, $R_{p,th}$ は無視できうる項となり, その結果, [20] 式が得られる。

$$R_p = K[Cat]^{1/2}[M] \dots\dots\dots [20]$$

さて, かかる重合反応によって生成する高分子の数平均重合度 $\bar{P}_n$ は,

$$\bar{P}_n = \frac{\text{Rate of polymerization}}{1/2 \times \text{Rate of formation of chain ends}} \dots\dots\dots [21]$$

[21] 式を用いて, 触媒下の塊重合に関し, 次式 [22] が導き出せる。

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_{tr,m} + \frac{A'R_p}{[M]^2} + \frac{C_{tr,Cat}R_p^2}{K^2[M]^3} \dots\dots\dots [22]$$

ここに, $C_{tr,m}$ は単量体への連鎖移動定数。 $C_{tr,Cat}$ は触媒への連鎖移動定数である。 A' は, $A' = (2k_{td} + k_{tc})/k_p^2$ 。

この [22] 式において, もし, 右辺第 3 項目の $C_{tr,Cat} = 0$ なる場合, すなわち, 触媒への連鎖移動現象が存在しない場合には, [22] 式は $1/\bar{P}_n \sim R_p$ に関して, 簡単な一次式となり, slope から A' が容易に求まることとなる。幸いに, 次に示すように, いろいろと調べた結果, 2-azobisisobutyronitrile が $C_{tr,Cat} = 0$ であると見なして差支えない触媒であることが判明したのである。

図 10 においては, 純粋な styrene 単量体を, benzoyl peroxide, および 2-azobisisobutyronitrile を用いて重合反応せしめた時の $1/\bar{P}_n \sim R_p$ 間の関係を調べた結果を示す。図 11 は, 同じく styrene を 60°C 下で, *t*-BHP (*t*-butyl hydroperoxide) および, CHP (Cu-

図 10 $1/\bar{P}_n$ vs. R_p for polymerization of pure styrene at 60°C catalyzed by Bz₂O₂ and Azo: ● Azo; ○ Bz₂O₂

図 11 $1/\bar{P}_n$ vs. R_p for polymerization of pure styrene at 60°C catalyzed by *t*-BHP and CHP: ○ *t*-BHP, ● CHP

mene hydroperoxide) 添加により, 重合反応を行わしめた時の $1/\bar{P}_n \sim R_p$ 関係である。両図から明らかなように, azo についてのみ直線, 他の場合はいずれも曲線を示し, $C_{tr,Cat}=0$ でないことを示している。2-azobisisobutyronitrile の場合には, 図 10 の直線から [23] 式のような関係が得られる。

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = 6 \times 10^{-5} + 12.3 R_p \dots \dots \dots [23]$$

したがって,

$$C_{tr,m} = 6 \times 10^{-5},$$

$$A = \frac{A'}{[M]^2} = \frac{2k_{td} + k_{tc}}{k_p^2 [M]^2} = 12.3$$

上記の結果は, Mayo らの実験結果とよく一致する。

次に, [22] 式を次のように変形する。

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{P}_n} - \frac{A'R_p}{[M]^2} &= \frac{1}{\bar{P}_n} - 12.3 R_p \\ &= C_{tr,m} + \frac{C_{tr,Cat} R_p^2}{K^2 [M]^3} \dots \dots \dots [24] \end{aligned}$$

図 12 $[1/\bar{P}_n - 12.3 R_p]$ vs. $[Cat]/[M]$ for Bz_2O_2 ; ● data in our lab., ○ data from another source

図 13 $[1/\bar{P}_n - 12.3 R_p]$ vs. $[Cat]/[M]$ for *t*-BHP and CHP ○ *t*-BHP ● CHP

[24] 式の右辺の R_p に [20] 式を代入して,

$$\frac{1}{\bar{P}_n} - 12.3 R_p = C_{tr,m} + C_{tr,Cat} \frac{[Cat]}{[M]} \dots [25]$$

[25] 式より, $1/\bar{P}_n - 12.3 R_p$ と $[Cat]/[M]$ に関するグラフを描くと図 12, 図 13 のごとくなる。すなわち, これらの図における直線から, intercept より $C_{tr,m}$, slope より $C_{tr,Cat}$ の値が求まる。すなわち表 4 のようである。

表 4

触媒の種類	$C_{tr,Cat}$
benzoyl peroxide	0.048
cumene hydroperoxide	0.063
<i>t</i> -butyl hydroperoxide	0.035

次に, $R_p \sim [Cat]^{1/2}$ の関係を図 14 に示すと, この場合も, [20] 式から明らかなように, 直線関係が得られ, 表 5 のごとく, B_1 値が求まる。ただし, $B_1 = K[M]$ 。

図 14 R_p vs. $[Cat]^{1/2}$ for Bz_2O_2 and Azo, ● Azo, ○ Bz_2O_2

表 5

触媒の種類	B_1
2-azobisisobutyronitrile	$5.19 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \text{ sec}^{-2}$
benzoyl peroxide	$1.21 \times 10^{-7} \text{ " " "}$
<i>t</i> -butyl hydroperoxide	$4.06 \times 10^{-9} \text{ " " "}$
cumene hydroperoxide	$2.49 \times 10^{-8} \text{ " " "}$

さて, Tobolsky, Offenbach は最近, A' の値を, styrene の場合, $0 \sim 90^\circ\text{C}$, methyl methacrylate の場合, $-40 \sim 98^\circ\text{C}$ の範囲で検討した結果, 次のような関係式を得ている。

$$A'(\text{styrene}) = 5.68 \times 10^{-6} \exp(12.46 \text{ kcal}/RT) \dots\dots[26]$$

$$A'(\text{methyl methacrylate}) = 4.65 \times 10^{-3} \exp(6.93 \text{ kcal}/RT) \dots\dots[27]$$

さて, A' は A'' と密接な関係があることは, 前述したところであるが, これらの関係は次式のように定義できよう。

$$A' = \frac{2k_{td} + k_{tc}}{k_p^2} = A''(1+x) \dots\dots(28)$$

ここに,

$$x = \frac{k_{td}}{(k_{tc} + k_{td})} \dots\dots[29]$$

A' は明らかに, $A'' \sim 2A''$ の間にある。[28] 式を [15] 式に代入して,

$$R_i = \frac{2A'}{[M]^2} \cdot \frac{R_p^2}{(1+x)} \dots\dots[30]$$

[19] 式から, 触媒のみによる重合開始速度を示すと,

$$R_i = \frac{2A'}{[M]^2} \cdot \frac{R_p^2 - R_{p,th}^2}{(1+x)} = \frac{2A'K^2[\text{Cat}]}{(1+x)} \dots\dots[31]$$

[31] 式に, $A = A'/[M]^2$, および $B_1 = K[M]$ の関係を入れることにより, [32] 式のように変形できる。

$$R_i = 2AB_1^2 \cdot \frac{[\text{Cat}]}{1+x} \dots\dots[32]$$

すでに求めた, A および B_1 を [32] 式に代入することによって, 次のような式をうる。

$$R_i = \frac{1.28 \times 10^{-5}}{1+x} [\text{Azo}]$$

$$R_i = \frac{2.96 \times 10^{-6}}{1+x} [\text{Bz}_2\text{O}_2]$$

$$R_i = \frac{9.96 \times 10^{-8}}{1+x} [t\text{-BHP}]$$

$$R_i = \frac{6.12 \times 10^{-7}}{1+x} [\text{CHP}]$$

x 自身は求めることがやや困難なので, $R_i' = R_i(1+x)$

を定義する。 R_i' は明らかに, $R_i \sim 2R_i$ の間をとる値である (disproportionation, combination の割合に応じて)。ゆえに, [30] 式より,

$$R_i' = 2A'K^2[\text{Cat}] \dots\dots[33]$$

最近得られた, styrene, および methyl methacrylate における di-*t*-butyl peroxide [DTBP] に対する R_i' の値は, 次のごとくである。ただし, $60 \sim 98^\circ\text{C}$ の範囲においてである。

$$R_i' = 5.6 \times 10^{-4} \exp(35.0 \text{ kcal}/RT)$$

$$[\text{DTBP}] \text{ mol/l/sec} \dots\dots[34]$$

iii. 触媒効率について 2-azobisisobutyronitrile は, あらゆる溶媒の中で, ほとんど等速度で第1次分解を行なう。そして, この触媒の分解速度は, ラジカル生成を行なう第1次の分解の速度に等しい。しかし, benzoyl peroxide など, 他の場合には, 次の [35] 式のような調子で触媒の分解が行なわれてゆく。

$$-\frac{d[\text{Cat}]}{dt} = k_d[\text{Cat}] + k_d'[\text{Cat}]^y \dots\dots[35]$$

ここで触媒効率を f とおけば, 前述の定義から,

$$f = \frac{\text{Rate of primary radical production}}{\text{Rate of initiation of polymer chains}} = \frac{2k_d[\text{Cat}]}{R_i} \dots\dots[36]$$

実際の場合, 触媒効率は一般にかなり高いことが, 最近の検討の結果わかっている。通常, f は $0.5 \sim 1.0$ の間をとるが, 1 より小さいこと自体, 理論的見地からものはなはだ興味ある問題である。Walling らによれば, この原因の1つは, 触媒分子が分裂して2個のラジカルを生じ, これが十分, 相互に分散してゆく以前に, 再び結合 (recombination) を行なうためであり, この現象は, いわゆる “Cage Effect” として知られているところのものである。Noyes らは, この recombination の大きさを基礎的立場から計算する研究などを行なっている。もしこのさい, ラジカルが単量体の付加重合にさいして不活潑であるなら, ただちに第2の recombination が, 今度は異なった触媒分子間で生じ, ますますこれにより, 触媒効率は低下してゆく。

さて, [32] 式に [36] 式を代入すると, [37] 式のごとくなる。

$$f(1+x) = AB_1/k_d \dots\dots[37]$$

ここで, 表6のごとく, 2-azobisisobutyronitrile および, benzoyl peroxide に関して, 各研究者によって求められた k_d の値, ならびにすでに前述した方法で明らかとなっている A および B_1 の値を求め, [37] 式から $f(1+x)$ を求めたのである。表から明らかなように, $f(1+x)$ の値は, $0.66 \sim 0.90$ の値をとる。もし, 停止反

表6 触媒の種類と触媒効率 (styrene at 60°C).

触媒の種類	$k_d(\text{sec})^{-1} \times 10^{-6}$	研究者	$AB_1 \times 10^{-6}$	$f(1+x)$
Azo (2-azobisisobutyronitrile)	9.15	Lewis, Matheson	6.3	0.69
Azo	7.6	Overberger, O'Shaughnessy, Shalit	6.3	0.83
Bz ₂ O ₂ (benzoyl peroxide)	2.25	Nozaki, Bartlett	1.48	0.66
Bz ₂ O ₂	2.25	Tobolsky, Johnson	2.02	0.90
Bz ₂ O ₂	2.83	Mayo, Gregg, Matheson	2.02	0.71

応が combination のみで生ずるならば, $x=0$ なるゆえ, 効率はそのまま, 0.66~0.90 をとる。もし, disproportionation のみで生ずるならば, $x=1$ なるゆえ, 効率はすべて表の値の半分となる。しかしながら, あらゆる状況からおして, $x=0$, すなわち, combination の優先が認められる。

ところが, methyl methacrylate の場合は, combination, disproportionation のどちらが優先的に生ずるか, いろいろと議論の余地があるようである。 x の測定法としては, 高分子の末端基の分析に基づく方法, 最近の研究では, Arnett, Peterson らによる radioactive tracer を使用した研究がある。Mayo らの研究結果も, styrene の場合, $k_{td}=0$ (すなわち, $x=0$) であり, disproportionation では停止反応が生じないという結論が出ている。一般に, 高分子の分子量分布もまた, 上記2種類の停止反応により, いちじるしい影響をうけるものである。この研究は Tobolsky, Baysal により詳細に行なわれた。もし, disproportionation, ならびに連鎖移動反応が無視される場合には, 重合度 n の高分子のモル濃度 $X_{(n)}$ は,

$$X_{(n)} = n p^{n-1} (1-p)^2 \dots\dots\dots [38]$$

にて示され, combination が生ぜぬ場合は, 分子量分布は,

$$X_{(n)} = P^{n-1} (1-p) \dots\dots\dots [39]$$

となる。[38]式にて示される分布の場合, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.5$ となり, 一方, [39]式にて示される分布の場合は, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2.0$ となる。

iv. ジラジカル反応の動力学 かなり長年月の間, 熱および光による styrene のような重合反応は, ジラジカルな開始機構に基づくものと信じられていた。1945年, Tobolsky らはこの問題に興味を持ち, 研究の結果, 真のラジカル開始剤は環状 peroxide あるいは, 環状 azo 化合物を使用する時のみに得られることを指摘している。

さて, モノラジカル開始機構による重合反応のさい,

$1/\bar{P}_n$ と R_p との関係を開始剤への連鎖移動がない場合について, 式で示すと, [40] 式となる。

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_{tr,m} + \frac{A'R_p}{[M]^2} \text{ monoradical line} \dots [40]$$

もし, ジラジカル開始機構による重合反応が, 環状物の生成なく, また, 開始剤への連鎖移動なき場合には, $1/\bar{P}_n$ と R_p との関係は次のようになる。

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_{tr,m} + \frac{x}{1+x} \cdot \frac{A'R_p}{[M]^2} \text{ diradical growth} \dots\dots [41]$$

しかしながら, 実験の結果, 熱および光重合反応による, styrene, methyl methacrylate はいずれも, 図15に示すように, [40] 式のような monoradical line によって示すことが明らかである。もし, これらがジラジカル的な反応に基づくものであるなら, 破線で示された $x=0$ および $x=1$ の両極端の面積の間に, 実験の諸点が入ってくるべきである。

図15 $1/\bar{P}_n$ vs. R_p for photopolymerization, thermal polymerization and catalyzed polymerization of styrene at 60°C
● thermal run; ● photo runs; ○ Bz₂O₂; ◐ Azo. Solid line represents monoradical line; Dotted lines represent diradical line

2. 立体規則性重合機構に関する2,3の研究結果

最近, 全く新しい触媒体系をもつところの立体規則性

ビニル, およびジェン高分子物質が, 高分子科学の領域内に入って来た。そして, これらの新しい触媒体系においては, 前述のラジカル重合機構の場合とは全く異なる, 異相間反応, イオン (カチオン, アニオン) 重合反応などの諸機構を含むため, 動力学的取扱いは, 前述のラジカル重合の動力学とは異なった, 全く新しい体系のそれを必要としている。換言すれば, この分野の動力学的研究は, 未だ初期の段階であり, 今後の発展が大いに望まれるところである。

しかしながら, 最近, Natta らのグループ, および, W.M. Saltman らによる注目すべき研究があるので, これについて, 以下に概述する。

Natta らはさきに, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_3$ 系触媒を使用し, propylene の重合反応を研究し, その重合速度は, propylene 単量体の濃度, および, 固体 TiCl_3 量に依存し, 金属アルキルアルミニウム量には無関係であることを, かなりの広領域の濃度にわたって確認した。そして, 生成高分子の重合度 $\bar{P}_n$ に関し, 次の式を決定している。

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_1 + k_2[M] + k_3[A]^{1/2} + k_4[M][S]^{1/2}}{k_p[M]} \quad \dots\dots\dots[42]$$

ここに, k_1, k_2, k_3 および k_p はそれぞれ異なった, 成長鎖停止速度定数, k_p は成長速度定数, $[M], [A]$ および $[S]$ はそれぞれ, 単量体, アルキルアルミニウム, および固相 TiCl_3 の濃度である。もし, この系に水素が存在するならば, 生成高分子の平均分子量を減ずる作用をするので, その効果はさらに, [42] 式に $k_5[H_2]^{1/2}$ を加えたものとなる。

さて, アルキルアルミニウムは通常, 溶液中で二量体となることが知られているから, 次のような平衡を一量体との間に保っていることがわかる。

さて, Natta 触媒, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_3$ 系の場合, 重合機構を簡単に考察する。Al と C との結合力は非常に強いが, TiCl_3 のような活性固体表面にアルキルが吸収される時は, Cl 原子のため, Al-C 結合は分極作用を受け, 接近した単量体単位が容易に, 結合力の薄弱化した Al-C 間に侵入してゆく。かくして, アルキルアルミニウム $[A]$, および単量体 $[M]$ とともに, 活性固体表面に吸着するが, 単量体の方が分極作用を受けることが少ないため, 吸着能力も $[A]$ に比して弱い。とも角, $[A]$ および $[M]$ が固体 $[S]$ と吸着による平衡を保っている場合を考えると,

ここで点線は, 固体吸着状態を示す。

Langmuir-Hinshelwood の吸着機構に基づき, 金属アルキルによる吸着固相表面部分 θ_A は,

$$\theta_A = K_A[A]/(1 + K_M[M] + K_A[A]) \quad \dots\dots\dots[46]$$

単量体による吸着固相表面部分 θ_M は,

$$\theta_M = K_M[M]/(1 + K_M[M] + K_A[A]) \quad \dots\dots\dots[47]$$

[43] 式を [46], [47] 両式に代入して,

$$\theta_A = K_A K^{1/2} [A_2]^{1/2} / (1 + K_M[M] + K_A K^{1/2} [A_2]^{1/2}) \quad \dots\dots\dots[46a]$$

$$\theta_M = K_M[M] / (1 + K_M[M] + K_A K^{1/2} [A_2]^{1/2}) \quad \dots\dots\dots[47a]$$

[46a] 式を [47a] 式で割ると,

$$\theta_A = \theta_M K_A[A] / K_M[M] \quad \dots\dots\dots[48]$$

重合成長反応は, 単量体と固体表面に吸着される活性アルキル塩とによって行なわれるゆえ,

かくして, [49] 式により成長反応速度 R_p は,

$$R_p = k_p[M][S]\theta_A \quad \dots\dots\dots[50]$$

$$= \frac{k_p K_A K^{1/2} [M][S][A_2]^{1/2}}{(1 + K_M[M] + K_A K^{1/2} [A_2]^{1/2})} \quad \dots\dots\dots[50a]$$

[50a] において, $K_M[M]$ が小さく, $K_A K^{1/2} [A_2]^{1/2}$ が大きい場合には, $\theta_A = 1$ に近づくので, [50a] 式は [50b] 式のごとくなる。

$$R_p = k_p[M][S] \quad \dots\dots\dots[50b]$$

[50b] 式は別に, 実験的に見出された式と同一である。次に, 停止機構に関して検討してみる。活性表面 S に吸着されて成長反応を行なっている [49] 式が $S \cdots AM_n$ の時に, 次式 [51] 式のように脱着を行なったとする。

この場合, AM_n はもはや成長反応を行なうことはできない。しかし, もしこの AM_n が再び, 固相の成長部分 S_p に吸着すると, 成長を開始する。一方, 固相の停止部分, S_t に吸着すれば, [52] 式のごとく完全に反応は停止する。

[51] 式によって示される AM_n のように活性はないが, 何かの機会に再び活性を持ち, [52] 式のような反応, あるいは成長反応を再開する状態にある高分子を休止鎖と名づける。この休止鎖の構念は, 今までの動力学では取扱われたことのない新しい概念である。停止反応の速度は, [53] 式のように示される。

$$R_t = k_t[S_t][AM_n] = k_t[S][A] \quad \dots\dots\dots[53]$$

〔48〕,〔50〕および〔53〕式より,

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{R_t}{R_p} = k_t[S][A]/k_p[M][S]\theta_A \\ = k_t k_M/k_p k_A (1/\theta_M) \dots\dots\dots [54]$$

〔47a〕式を〔54〕式に代入して,

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1 + K_M[M] + K_A K^{1/2}[A]^{1/2}}{k_p(K_A/kt)[M]} \dots\dots\dots [54a]$$

さて,〔42〕式を再整理して書き直すと,

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1 + k_2/k_1[M] + k_3/k_1[A_2]^{1/2}}{k_p/k_1[M]} \\ + k_4/k_p[S]^{1/2} \dots\dots\dots [55]$$

〔54a〕式は明らかなように,〔55〕式と非常に類似しており(ただし,〔55〕式の右辺の最後の項を除いた場合であるが),以上のような反応機構を仮定した場合の動力学的取り扱いの結果が正しいことを示している。〔55〕式の右辺の最後の項, $k_4/k_p[S]^{1/2}$ は TiCl_3 濃度に伴う S_p/S_t の変化を示す一方,第2次停止反応,または連鎖移動反応を示し, $\bar{P}_n$ の決定にはわずかしき寄与しない項である。

高分子鎖の濃度 AM_n は,定常状態においては,下式で示される。

$$\frac{d[AM_n]}{dt} = k_7[S \dots\dots AM_n] - k_8[S_p][AM_n] \\ - k_9[S_t][AM_n] = 0 \dots\dots\dots [56]$$

以上の総括として, TiCl_3 の固体表面に金属アルミニウムが吸着して活性化し,高分子成長ならびに停止を生ずる過程を式示すると,次のごとくである。

ただし, $\circ$ は休止反応状態の意味である。

V. Dead-end ラジカル重合の動力学

1. 重合のさいの容積変化を考慮に入れない場合

ビニル系単量体のラジカル開始機構による重合のさい, methyl methacrylate に見られるように,高い重合率の段階になると,停止反応が遅延してくる現象を呈するが,これはいわゆる, Tromsdorff-Norrish 効果と呼ばれているところの現象である。

表 7

反 応 機 構	発 見 者	例
Tromsdorff-Norrish 効果	Tromsdorff, Norrish	methyl methacrylate
Dead-end Radical 重合	Tobolsky, Rogers, Brickmann	styrene

しかしながら,高温における styrene のような単量体は,ほとんど反応によって, Tromsdorff-Norrish 効果を示さないで, 100% 重合率となることは不可能である。たとえば, styrene 単量体を適当な温度で重合する時,早い開始剤を使用すると,重合は全く低い重合率で停止してしまう。かかる現象は,触媒系として benzoyl peroxide-dimethylaniline または, methyl ethyl ketone peroxide-cobalt naphthenate 系のものを使用する時に観察される。かかる現象を,これから,“Dead-end polymerization” というように定義する。

さて,ビニル重合のさい,単量体濃度の減少速度を式示すると,

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[C^*][M] \dots\dots\dots [1]$$

ここに,前章の〔14〕式と〔17〕式から,(熱反応 $R_{i,th}$ を無視して)定常状態において,

$$fk_d[Cat] = (k_{tc} + k_{td})[C^*]^2$$

ゆえに,

$$[C^*] = \frac{f^{1/2}k_d^{1/2}}{k_t^{1/2}}[Cat]^{1/2} \dots\dots\dots [2]$$

ここに,

$$k_t = k_{tc} + k_{td}$$

〔2〕を〔1〕に代入して,

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}}k_d^{1/2}f^{1/2}[Cat]^{1/2}[M] \dots\dots [3]$$

もし,触媒に 2-azobisisobutyronitrile を用いた場合は,触媒の消滅速度は,

$$-\frac{d[Cat]}{dt} = k_d[Cat] \dots\dots\dots [4]$$

触媒の初濃度を $[Cat]_0$ とすれば,

$$[Cat] = [Cat]_0 e^{-k_d t} \dots\dots\dots [5]$$

〔5〕式を〔3〕式に代入して,

$$-\frac{d[M]}{[M]} = \frac{k_p f^{1/2} k_d^{1/2}}{k_t^{1/2}} [Cat]_0^{1/2} e^{-k_d t/2} \dots\dots [6]$$

$$-\ln \frac{[M]}{[M]_0} = \frac{2k_p}{k_t^{1/2}} \cdot \frac{f^{1/2} [Cat]_0^{1/2}}{k_d^{1/2}} \\ \times (1 - e^{-k_d t/2}) \dots\dots\dots [7]$$

〔7〕式において,いうまでもなく $[M]_0$ は単量体の反応初期濃度である。そして, $t \rightarrow \infty$ の時の $[M] \rightarrow [M]_\infty$ とすれば,〔7〕式は〔8〕式のごとくなる。

$$-\ln \frac{[M]_\infty}{[M]_0} = \frac{2k_p}{k_t^{1/2}} \cdot \frac{f^{1/2} [Cat]_0^{1/2}}{k_d^{1/2}} \dots\dots\dots [8]$$

または,

$$-\ln(1 - x_\infty) = \frac{2k_p}{k_t^{1/2}} \cdot \frac{f^{1/2} [Cat]_0^{1/2}}{k_d^{1/2}} \dots\dots\dots [8a]$$

ここで,

$$x_\infty = ([M]_0 - [M]_\infty)/[M]_0$$

図 16 polymerization of styrene at 100°C for Azo Catalyst

また,

$$x = ([M]_0 - [M]) / [M]_0 \dots\dots\dots [9]$$

である。そして、幸運にも 2-azobisisobutyronitrile 添加による styrene 重合のさいの各定数, f , k_d , $k_p/k_t^{1/2}$ などの値が正確に判明しており, [7] 式に [9] 式を入れて一般化すると [10] のごとくであるから, [10] 式に基づく $x \sim t$ の理論関係が, 図 16 の実線のごとく求まる。

$$-\ln(1-x) = \frac{2k_p}{k_t^{1/2}} \cdot \frac{f^{1/2}[\text{Cat}]_0^{1/2}}{k_d^{1/2}} \times (1 - e^{-k_d t/2}) \dots\dots\dots [10]$$

一方, 上記諸定数の値が 100°C の styrene 重合 (azo 添加) の場合求まっているから, 100°C 下 styrene 重合 (azo 添加) を, $[\text{Cat}]_0 = 0.04 \text{ mol/l}$, $[\text{Cat}]_0 = 0.01 \text{ mol/l}$

の場合について行なうと, (ただし $[\text{Cat}]_0$ は触媒の初濃度), 同じく図 16 の白点, 黒点のような実験結果を得, 大體理論曲線と一致する。そして, [8] 式から理論的に計算される $t = \infty$ の時の重合率の極限値は, $[\text{Cat}]_0 = 0.01$ の場合は, 0.30, $[\text{Cat}]_0 = 0.04$ の場合は, 0.51 であった。これも 図 16 の実験結果と比較して良好な一致を示している。

2. 重合のさいの容積変化を考慮に入れた場合

しかしながら, 1 に述べた研究結果においては, 重合のさいの容積収縮を考慮していないので, 正確にこの反応を動力学的に取扱うためには, かかる考慮が望ましい。

α を単量体から重合体に完全に变化した時の総容積収縮量とみなすと, [5] 式および [9] 式は次のような補正を施して示される。

[5] 式より,

$$[\text{Cat}] = \frac{[\text{Cat}]_0}{(1-\alpha x)} e^{-k_d t} \dots\dots\dots [11]$$

[9] 式より,

$$[M] = \frac{[M]_0}{(1-\alpha x)} (1-x) \dots\dots\dots [12]$$

[11] および [12] 式を [3] 式に代入することにより,

$$\frac{dx}{(1-x)(1-\alpha x)^{1/2}} = \frac{k_p f^{1/2} k_d^{1/2}}{k_t^{1/2} (1-\alpha)} \times [\text{Cat}]_0^{1/2} e^{-k_d t/2} dt \dots\dots\dots [13]$$

[13] 式を解き変形すると,

$$\ln \frac{y+a}{y-a} = \ln \frac{1+a}{1-a} + \frac{K}{a} (1 - e^{-k_d t/2}) \dots\dots\dots [14]$$

表 8

Temp(°C) 60 [cat]₀ 0.0216		70 0.0214		80 0.0212		90 0.0210		100 0.0337		100 0.0093	
t	x	t	x	t	x	t	x	t	x	t	x
0.70	0.093	0.36	0.117	0.18	0.146	0.09	0.172	0.03	0.144	0.03	0.065
1.4	0.190	0.72	0.215	0.36	0.259	0.18	0.286	0.06	0.253	0.06	0.124
2.9	0.332	1.44	0.367	0.54	0.358	0.27	0.369	0.09	0.349	0.09	0.171
5.8	0.642	2.16	0.518	0.72	0.448	0.36	0.428	0.12	0.398	0.12	0.202
8.6	0.87	2.52	0.623	0.90	0.521	0.54	0.499	0.15	0.414	0.15	0.214
11.5	0.955	2.88	0.801	1.08	0.571	0.72	0.534	0.18	0.468	0.18	0.252
17.3	0.955	3.60	0.953	1.26	0.629	1.08	0.560	0.36	0.528	0.36	0.290
23.1	0.956	4.32	0.956	1.44	0.692	1.44	0.579	0.72	0.507	0.72	0.320
46.1	0.960	8.64	0.965	1.62	0.793	1.80	0.595	1.44	0.558	1.44	0.309
				1.71	0.847	3.60	0.626				
				1.80	0.917						
				2.16	0.949						
				2.88	0.955						
				4.32	0.971						

t = time in seconds 10^{-4} ; x = fractional conversion corrected for thermal polymerization; $[\text{Cat}]_0$ = initial initiator concentration at $T^\circ\text{C}$.

表 9

Temp (°C)	[Cat] ₀ mol/l at T ⁰	α	k _p /k _t ^{1/2}	k _d × 10 ⁴ sec ⁻¹			f			x _∞	
				Eq. (17)	Eq. (16)	文献値	Eq. (17)	Eq. (16)	文献値	Eq. (16) より	実験値
60	0.0216	0.163	0.0341		(0.12)	0.097		(0.71)	0.60	0.94	0.95
70	0.0214	0.170	0.0451		(0.45)	0.38		(0.71)	0.60	0.85	0.95
80	0.0212	0.179	0.0592		(1.60)	1.40		(0.71)	0.60	0.72	0.95
90	0.0210	0.182	0.0739	4.88	5.08	4.80	0.92	0.71	0.60	0.63	0.63
100	0.0337	0.186	0.0915	18.4	18.0	16.0	1.04	0.76	0.60	0.54	0.56
100	0.0093	0.186	0.0915	18.4	18.0	16.0	1.04	0.61	0.60	0.32	0.31

ここに,

$$y = (1 - \alpha x)^{1/2}, \quad a = (1 - \alpha)^{1/2}$$

$$K = \frac{2k_p f^{1/2} [\text{Cat}]_0^{1/2}}{k t^{1/2} k_d^{1/2}}$$

〔14〕式において, $t \rightarrow \infty$ の時, $x \rightarrow x_\infty$ であり, 前述のごとく, 重合率は極限值, x_∞ に近づくので, $y_\infty = (1 - \alpha x_\infty)^{1/2}$ とすれば,

$$\ln \frac{y_\infty + a}{y_\infty - a} = \ln \frac{1 + a}{1 - a} + \frac{K}{a} \quad \text{.....〔15〕}$$

〔14〕式と〔15〕式とを結びつけ, $t = t_i$ の時, $y = y_i$ とすると,

$$\begin{aligned} -\ln \left[\ln \left(\frac{y_\infty + a}{y_\infty - a} \right) - \ln \left(\frac{y_i + a}{y_i - a} \right) \right] \\ = -\ln \frac{K}{a} + \frac{k_d}{2} t_i \quad \text{.....〔16〕} \end{aligned}$$

〔16〕式から明らかにように, 左辺対 t_i の関係を描くと, 直線であり, この slope からただちに k_d が求まり, intercept から $(-\ln \frac{K}{a})$, 換言すれば, $f^{1/2} k_p / k_t^{1/2}$ の値が求まる。それゆえ, もし $k_p / k_t^{1/2}$ が既知ならば, f が容易に求まることとなる。

表 8 は各条件下における, styrene の重合温度を 60 ~ 100°C と変化し, 触媒初濃度 [Cat]₀ を変化した時の反応時間 t と変換率 x 間の実験データを示す。そこで, 実験値 x から y_i , および y_∞ を求め, これらを〔16〕式の左辺に代入し, この左辺と反応時間 t_i との関係を図示すると, 図 17 のごとく理論式〔16〕に良く一致する結果をうるに至っている。

さて, 前述の重合のさいの容積変化を考慮に入れぬ場合を再びここに取上げてみる。〔10〕式より (〔14〕式のところの K を用いて),

$$-\ln(1-x) = K(1 - e^{-k_d t/2}) \quad \text{.....〔10〕}$$

それゆえ, 〔10〕式と〔8a〕式とを結びつけ, 〔16〕式のごとく書き直すと,

$$-\ln \left[\ln \left(\frac{1-x}{1-x_\infty} \right) \right] = -\ln K + \frac{k_d}{2} t \quad \text{.....〔17〕}$$

さて, ここで重合のさいの容積収縮を考慮に入れない

図 17 Plot for the determination of k_d and f . Bulk polymerization of styrene using 2,2'-azobisisobutyronitrile

式〔17〕を用いて, 図 17 のごとくに直線を求め, f (本条件では $k_p / k_t^{1/2}$ は既知なるゆえ) および k_d 値をこれから計算した場合と, 収縮を考慮に入れて図 17 より求めた f および k_d 値などを総括して, 表 9 に示す。表 9 より明らかにように, k_d 値は容積収縮補正の影響はほとんどないが, f はかなりいちじるしく影響をうけることがわかる。ついで, 便宜上, 〔3〕式に基づく触媒量の半減期を $t_{1/2}$ とおき, $t/t_{1/2}$ と x との関係〔16〕式によって理論曲線として示すと, 図 18 のごとくなる。これに, 表 8 の実験データを目印として記入すると, 高温領域においては (90~100°C), 理論曲線と良く合致することがわかる。しかし, 低温にゆくにしたがって, 図のごとく, 理論曲線よりいちじるしく脊馳してくることが明らかである。

次に, これをもっと明らかにするため, 次のような試みを行なう。すなわち, 図 18 にて示される $x \sim t/t_{1/2}$ の関係から, 容易に $x \sim t$ の関係が求められるので, さら

図 18 Fractional conversion X vs. reduced time $t/t_{1/2}$ for the bulk polymerization of styrene using 2,2'-azobisisobutyronitrile as initiator. Solid lines predicted by equation (16); dashed lines experimental

図 19 $f^{1/2}k_p/k_t^{1/2}$ determined from rate of polymerization data vs. fractional conversion X for the bulk polymerization of styrene using 2,2'-azobisisobutyronitrile as initiator

にこれを $dx/dt \sim t$ の関係に直して、〔7〕式に代入し、 $f^{1/2}k_p/k_t^{1/2}$ 値を求め、これに対応する x との関係を描くと、図 19 のごとくなる。この図から明らかに、90°C では x の変化に伴い、 $f^{1/2}k_p/k_t^{1/2}$ 値が無変化であるが、80°C、70°C のとき低温では、 x の進行と共に、この値が急激に増加してゆく。すなわち、この理由として、重合率が進むにしたがい、停止反応の遅延現象がいちじるしく表われてくる結果、 k_t が減少するためと考えられる。

VI. 平衡重合反応の動力学的考察

さて、単量体から高分子に重合するさいに、平衡状態を伴う場合があり、この場合の重合機構については、最近、Tobolsky らが詳細な考察を試みているので、彼らの研究結果の一端について紹介してみる。

今、平衡反応を伴うあらゆる型の重合反応機構について、純熱力学的見地から考察を試みると、一般に反応機構により次の 3 種類の型に類別できよう。

ここに、 M は単量体、 XY は開始剤、これらの濃度を $\underline{M}$, $\underline{XY}$ などとおくとする。

〔第 1 形式〕

〔第 2 形式〕

〔第 3 形式〕

第 1 形式の場合の例として、水、または amine によって開始される、 ϵ -caprolactam の重合機構について述べる。

〔第 1 形式-a〕の例。

〔第 1 形式-b〕の例。

第 2 形式の例としては、環状イオウの重合がある。

〔第2形式-a〕の例。

第3形式の例としては、開始剤なき場合のビニル高分子重合の場合、および、 ϵ -caprolactam の大きな環状化合物への重合反応がある。

〔第3形式-a〕の例。

〔第3形式-b〕の例。

実験の見地からみると、3個の実験測定可能値は、 $\underline{M}$, $\underline{P}$, および $\underline{XY}$ などである。動力学的計算を簡易化するため、われわれは妥当と思われる次のような2種類の仮定を設ける。

(a) $K_d = K$

$$K_b = K_c = K_d = \dots = K_n = \dots = K_3$$

(b) $K_d = K_b = K_c = \dots = K_n = \dots = K_3$

さて、前述の各形式において、第1形式-aにおいては、(a)の場合で近似できると考えられる。第2形式-bにおいては、(b)と考えられる。その他、第2形式-a、第3形式-aは、(a)の場合、第3形式-bは(b)の場合と考えて、ほとんど間違いのないと思われる。

さて、一般例として考えるため、(a)の場合、すなわち $K \approx K_3$ の場合について、平衡重合機構を考察する。 $\underline{X}_0 \underline{Y}_0$ は開始剤の初期濃度である。

高分子の平衡状態下における総濃度を $\underline{N}$ とすると、

$$\begin{aligned} N &= \sum_{n=2}^{\infty} K K_3^{n-2} \underline{M}^n \\ &= K \underline{M}^2 + K K_3 \underline{M}^3 + K K_3^2 \underline{M}^4 + \dots \\ &= \frac{K \underline{M}^2}{1 - K_3 \underline{M}} \quad \dots \dots \dots [4] \end{aligned}$$

さて、 $\underline{W}$ を平衡状態下にある高分子に含まれる単量体分子の総濃度とすると、

$$\begin{aligned} W &= \sum_{n=2}^{\infty} n K K_3^{n-2} \underline{M}^n \\ &= K \underline{M}^2 [1 + 2 K_3 \underline{M} + 3 K_3^2 \underline{M}^2 + \dots] \\ &= \frac{K \underline{M}^2}{(1 - K_3 \underline{M})^2} \quad \dots \dots \dots [5] \end{aligned}$$

$\underline{P}$ を数平均重合度とすれば、当然、 $\underline{P} = \underline{W} / \underline{N}$ なるゆえ、

$$\underline{P} = \frac{\underline{W}}{\underline{N}} = \frac{1}{1 - K_3 \underline{M}} \quad \dots \dots \dots [6]$$

また、反応前の単量体の総濃度を $\underline{M}_0$ とすれば、

$$\underline{M}_0 = \underline{M} + \underline{W} = \underline{M} + \frac{K \underline{M}^2}{(1 - K_3 \underline{M})^2} \quad \dots \dots \dots [7]$$

また、 $\underline{P} \gg 1$ のごとく、数平均重合度 $\underline{P}$ が非常に大きい時には、 $\frac{\underline{P}-1}{\underline{P}} = 1$ なるゆえ、これと、〔6〕、〔7〕両式を組合せ $\underline{M}$ を消去することによって、次式〔8〕をうる。

$$\underline{P} = \left(\frac{\underline{M}_0 K_3^2}{K} - \frac{K_3}{K} \right)^{1/2} \quad \dots \dots \dots [8]$$

また、 $\underline{P} \gg 1$ の時は、〔6〕式より、 $K_3 \approx 1 / \underline{M}$ なるゆえ、〔8〕式は〔9〕式のごとく変形できる。

$$\underline{P} \approx (\underline{M}_0 K_3)^{1/2} \approx (\underline{M}_0 / \underline{M})^{1/2}$$

以上の結果を用い、第1形式より第3形式に至る平衡重合反応のそれぞれの場合につき、 $\underline{P}$, $\underline{M}_0$, $\underline{X}_0$ の値を、平衡状態下の残存単量体、 $\underline{M}$, 同じく触媒量 $\underline{X}$, 平衡定数 K , K_3 などを用いて総括して示すと、表10のごとくになる。

第1形式-aの具体例について述べると、この場合は前述したように、開始剤として水を用いた場合の、 ϵ -caprolactam の平衡重合反応がある。

表 10

形 式	$\underline{P}$	$\underline{M}_0$	$\underline{X}_0$	$\underline{P}$
I a	$1/(1 - K_3 \underline{M})$	$\underline{M}(1 + K \underline{X} \underline{P}^2)$	$\underline{X}(1 + K \underline{M} \underline{P})$	$(\underline{M}_0 - \underline{M})/(\underline{X}_0 - \underline{X})$
I b	$1/(1 - K_3 \underline{M})$	$\underline{M}(1 + K_3 \underline{X} \underline{P}^2)$	$\underline{X}(1 + K_3 \underline{M} \underline{P})$	$\approx (\underline{M}_0 - \underline{M})/\underline{X}_0$
II a	$1/(1 - K_3 \underline{M})$	$\underline{M}(1 + K \underline{P}^2)$		$\approx [(\underline{M}_0 K_3 - 1)/K]^{1/2}$
III a	$1/(1 - K_3 \underline{M})$	$\underline{M}(1 + K \underline{M} \underline{P}^2)$		$\approx [(\underline{M}_0 K_3^2 - K_3)/K]^{1/2}$
III b	$1/(1 - K_3 \underline{M})$	$\underline{M}(1 + K \underline{M} \underline{P}^2)$		$\approx (\underline{M}_0 / \underline{M})^{1/2}$

与えられた条件下において、 $\underline{M}_0$, $\underline{X}_0$ が既知であり、また、数平均重合度 P , および、平衡下の残存単量体量、 $\underline{M}$ が文献において既知であるから〔F. Wiloth, *Z. Physik. Chem.* 4 66 (1955); P. H. Hermans, A. J. Staverman, *Recueil* 74 1376 (1956)〕, これらのデータを使用し、表 10 より、 K_3 は $P=1/(1-K_3M)$ からただちに求め、 $\underline{X}$ は $P=(\underline{M}_0-\underline{M})/(\underline{X}_0-\underline{X})$ から求まる。そして、最後に K は、 $\underline{X}_0=\underline{X}(1+KMP)$ から求ま

図 20 Degree of polymerization vs. water concentration for the equilibrium polymerization of caprolactam at 220°C

る。かくして、 K_3 , K の両定数を容易に求めることができる。さて、このようにして決定された K_3 , K の値を使用し、一定濃度 $\underline{M}_0$ 下における $\underline{X}_0$ に対する P の変化状態を、表 10 を用いた計算の結果、理論式として示すと、図 20 の破線部分のようになる。一方、上述の文献データを用い、 $P \sim \underline{X}_0$ の関係を示すと、同じく図 20 の実線部分のごとくなり、良好な一致を示すことがわかる。さらに、Van't Hoff 式の適用により、 K および K_3 は、

$$K = \exp \frac{\Delta S^\circ}{R} \exp \left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT} \right) \quad \dots [9]$$

$$K_3 = \exp \frac{\Delta S_3^\circ}{R} \exp \left(-\frac{\Delta H_3^\circ}{RT} \right) \quad \dots [10]$$

$$\Delta S^\circ = -6.8 \text{ e.u.}$$

$$\Delta S_3^\circ = -7.0 \text{ e.u.}$$

$$\Delta H^\circ = +2240 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_3^\circ = -4030 \text{ cal/mol}$$

第 1 形式-b の具体例について述べると、前述したように、この反応は amine による開環重合反応である。

今便宜上、CL は Caprolactam を表わし、(CL) は $\text{---NHCO}(\text{CH}_2)_5\text{---}$ を示すとする、この場合は明らかに $K=K_3$ とおけるから、次式が成立つ。

この場合、 $K=K_3$ であるが、この反応機構に適用できる良いデータが現在ないので、次のように計算を行ない、前と同じように $P \sim \underline{X}_0$ の関係を理論的に考察してみる。この場合は、表 10 において、I-b に相当するから、〔11〕式を用いて、

$$P \simeq \frac{\underline{M}_0 - \underline{M}}{\underline{X}_0} \simeq \frac{\underline{M}_0 - 1/K_3}{\underline{X}_0} \quad \dots [11]$$

〔10〕式を〔11〕式に代入すれば、〔12〕式をうる。

$$P \simeq \frac{\underline{M}_0 - \exp(-4030/RT) \exp(7.0/R)}{\underline{X}_0} \quad \dots [12]$$

〔11〕式における $P \sim \underline{X}_0$ の関係を、240°C において適用すると図 21 のごとき理論直線をうる。

第 2 形式-a の具体例として、イオウの重合をとる。

図 21 Degree of polymerization vs. initiator concentration for the equilibrium polymerization of caprolactam at 240°C

ただし、上式中右辺の星印はラジカルを示すものとする。

この場合、 M_0 はすべての温度領域にわたって、一定の 3.90 mol/kg であることが知られている。また、 K 、 K_3 に関しては、次の関係が存在することが判明している。

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{.....[13]}$$

$$\ln K_3 = \frac{\Delta S_3^\circ}{R} - \frac{\Delta H_3^\circ}{RT} \quad \text{.....[14]}$$

$$\Delta H = 32,800 \text{ cal/mol} \quad \Delta S^\circ = 23.0 \text{ cal/deg mol}$$

$$\Delta H_3^\circ = 3,170 \text{ cal/mol} \quad \Delta S_3^\circ = 4.63 \text{ cal/deg mol}$$

さて、表 10 の IIa において、 P 、 M_0 、 X_0 を表示する各式から、 M を消去して、 P 、 K 、 K_3 間の関係を求めると、[15] 式のごとくなる。

$$M_0 = \frac{P-1}{PK_3} + \frac{K}{K_3} P(P-1) \quad \text{.....[15]}$$

K および K_3 は [14]、[15] 式に見られるごとく、温度 T のみのかん数であり、 M_0 は一定であるから、[15] 式から、 $P \sim T$ 間の関係が求められる。これを図示すると、図 23 のごとくであり、また、 $P = 1/(1 - K_3 M)$ の関係を式 [15] に代入して、 $M \sim T$ 間の関係を図示すると、図 22 のごとくなる。これらの結果はいずれも、図でわかるように、実験結果と良好な一致を示す。

次に第 3 形式-a の場合については、下式のごとく、開始剤なき場合のビニル高分子の重合反応によって示される。

この場合は、 P 、 M_0 は、表 10 の III-a のごとく、計算の結果、示される。

最後に、第 3 形式-b の場合の具体例として、 ϵ -caprolactam の重合反応に関しては、次の平衡反応の機構をとることが明らかとなっている。

$$x=2, 3, 4, 5, 6, \dots$$

なお、前述の第 2 章の 1 部、および第 3 章の全般にわ

図 22 Equilibrium monomer concentration (mol/kg) vs. temperature for the equilibrium polymerization of elemental sulfur

図 23 Degree of polymerization vs. temperature for the equilibrium polymerization of sulfur

たっては、未だ研究中の諸点もあるため、研究報告として未発表なることを付言する。

終りにのぞみ、本稿の御校閲を頂いた祖父江教授に感謝する。
(昭和 36 年 7 月 11 日受理)

追 補

イオン重合の動力学的研究は、ここ数年活発に行なわれるようになって来た。特にイオン重合機構による立体規則性重合物の生成が問題になって以来、重合機構を解明するために種々な条件下での動力学が研究されて来た。しかし単一触媒によるアニオン重合に関する限り、まだ少数の報文しか出ていないし、またその動力学式もラジカル重合の例に見られるような一義的な関係は少なく、同一モノマーを用い、同一触媒を用いた場合でも異なった動力学式が提案されている場合さえある¹⁾。この種の重合反応が重合系中に共存する微量の不純物に影響されたり、重合速度が急速なために重合度に関するデータしか信頼できないという制約があったりするためである。したがってこの Appendix の紹介は最近のいくつかの特長ある報告からの統一のない紹介になるかも知れないことをおことわりしておく。

イソプレン 有機リチウム化合物を触媒とする炭化水素溶媒中でのイソプレンの重合は、*cis*-1,4 結合が 90% 以上のポリマーを与えることが Tobolsky らによって見出されてから、イソプレンやスチレンのこの種の重合の動力学が二三報告されているが、最近 C. Lundborg^{2,3)} らが従来の動力学式と異なった結果が得られたという報文を出している。この重合は触媒濃度の増加と共に増大する明瞭な誘導期間を有し、誘導期間が終ってから水で加水分解すると C_4 の炭化水素はもはや発生せず、全重合反応はモノマー濃度 $[M]$ の一乗に比例する。 R_p は一般に次の式であらわされる。

$$R_p = \text{const} [M][Li^*]^{1/n}$$

$[Li^*]$ はモノマーと結合した Bu-Li の濃度。 n は $[Li^*] = 10^{-5} \text{ mol/l}$ のときの 3 から、 $[Li^*] = 10^{-2} \text{ mol/l}$ のときの 6 まで変化する。20°C のときの重合時間変化率曲線は図 1 に示されている。ここでは $n=1/6$ である。

誘導期間が終ると Bu-Li はアルケニルリチウムに変化する。このとき次の関係が成立する。

図 1

$$[MLi] + [MLi^*] = [MLi_{tot}] = \sqrt[6]{\frac{[Li_{tot}]}{k_{GI}}};$$

$$[MLi_{tot}] \ll [Li_{tot}]$$

$[Li_{tot}]$ = 定量されたリチウム濃度

$[MLi]$ = モノマーと共存する Bu-Li

$[MLi^*]$ = モノマーと共存するアルケニルリチウム

$[Li]$ = Bu-Li の全量

$[Li^*]$ = リチウムアルケニルの全量

k_{GI} , k_s , k_W は定数である。そしてこの平衡は反応に比べて早く成立する。今 $[M]$ をイソプレン濃度とすると次の関係がある。

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_s[M][MLi] + k_W[M][MLi^*] \dots [1]$$

$$k_W = nk_s \text{ とおくと,}$$

$$= k_s[M]\{[MLi] + n[MLi^*]\}$$

$$= k_s[M][K_W]$$

$$[K_W] = [MLi] + n[MLi^*]$$

$$= (1-n)[MLi] + n[MLi_{tot}]$$

$$= (1-n)[Li] \sqrt[6]{\frac{[Li_{tot}]}{k_{GI}}} \cdot \frac{1}{[Li_{tot}]}$$

$$+ n \sqrt[6]{\frac{[Li_{tot}]}{k_{GI}}}$$

さらに,

$$-\frac{d[Li]}{dt} = k_s[M][MLi]$$

$$= k_s[M][Li] \frac{1}{[Li_{tot}]} \sqrt[6]{\frac{[Li_{tot}]}{k_{GI}}}$$

$$\dots \dots \dots [2]$$

誘導期間が終ると $[Li] = 0$ であるから [1] より

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_W \sqrt[6]{\frac{[Li_{tot}]}{k_{GI}}} \dots \dots \dots [3]$$

[3] 式を得る。

また [1], [2] は次式のように書きかえられる。

$$-d[M] = k_s[M][K_W]dt \dots \dots \dots [1]'$$

$$-d[Li] = k_s[M]dt[Li] \frac{1}{[Li_{tot}]} \sqrt[6]{\frac{[Li_{tot}]}{k_{GI}}}$$

$$\dots \dots \dots [2]'$$

これから時間-重合率曲線が得られる。 $t=0$ のときは、 $[M] = [M_0]$, $[K_W] = [MLi_{tot}]$, $[Li_0] = [Li_{tot}]$ である。微小変化 dM を仮定すれば、[1]' から dt が得られる。この dt を [2]' に代入して dLi を得る。そして反応時間 dt の間におこる $[M]$, $[Li]$, $[Li^*]$ の変化を

図 2

計算できる。 $[M_0]=10^4\text{mM}$; $k_{GI}=1$; $[Li_{tot}]=64\text{mM}$; か $[Li_{tot}]=729\text{mM}$; $n=10$; $\Delta M=1\text{mM}$ の場合を計算する。これは図2に示されている。

MMA (メチルメタクリレート) は有機金属触媒による重合や低温ラジカル重合によって立体規則性の重合物を与えることが明らかにされて以来、イオン重合機構についての研究がさらに進められるようになった。たとえば W. E. Good⁴⁾ は Phenyl-H³-magne Sium を触媒としてトルエン中の MMA の重合機構を研究し、ポリマー中の radioactivity から求めた数平均分子量と浸透圧で測定した分子量の間に直線関係があることから、一つのポリマー連鎖当たりた一つのフェニル基が必ず結合しているものと考え、この重合の開始過程は、モノマーへの触媒の 1,4-付加であるとしている。また重合系に生成する化合物の詳しい分析から、生長過程、停止過程の機構を推論している。しかし動力学的なデータはあまりない。一方 D. L. Glusker^{5,6)} は 9-Fluorenyllithium を触媒とする MMA のトルエン溶液重合を細詳に研究し、動力学的見地からも観察を加えている。まず開始剤断片である Fluorenyl 基がポリマーに結合しているので、Fluorenyl 基の強い紫外線吸収特性を利用して、ポリマーの数平均分子量 ($\bar{M}_n(\text{spect})$) を求め、これと浸透圧で求めた分子量 ($\bar{M}_n(\text{osmotic})$) の比 $\bar{M}_n(\text{spect})/\bar{M}_n(\text{osmotic})$ が、分別試料の場合も、非分別試料の場合も、またポリマーの立体規則性にも無関係に、大略1に等しいことから、ポリマー連鎖に一つの開始剤断片が結合しているものとした。そしてこの重合においては溶媒またはモノマーへの連鎖移動がほとんどおこらず、開始過程は 9-Fluorenyl-lithium の MMA の炭素炭素二重結合への Michael 付加反応であると考えられる。

この重合系の生長カルボアニオンの量を C^{14}O_2 と $\text{H}^3\text{O}-\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_3$ を停止剤として定量を試みた。

ポリマー中の Radioactivity の測定値と(補正を加えているが)、先の $\bar{M}_n(\text{spect})$ の値の比較から、これらの停止剤が加えられた時の活性連鎖の比較が得られる。反応の後期(重合率 70% 以上)においても活性連鎖が 80% 以上をしめる。この結果から停止反応はほとんどおこらず、反応の停止は主としてモノマーが使いつくされたときにおこる。また Szwarc⁷⁾ によって示されたような自己停止反応もおこっていない。 $\text{H}^*\text{O}-\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_3$ ($\text{H}^*=\text{H}^3$) で反応を停止させたときには、系中の未反応の 9-Fluorenyl-lithium が酢酸と反応して radioactive Fluorene を与えるはずであるから、この酢酸で反応を停止させて重合系中の未反応の触媒量をアイソトープ希釈法で定量した。反応時間 1 hr 後で重合率 70% の時には未反応の Fluorenyl-lithium は存在しない。また反応時間 5 sec 後でまだ高分子量のポリマーが生成していないときにも未反応の触媒量は全量の 16% に過ぎなかった。このことから開始過程の速度は生長過程の速度に比べて非常に大きいと言える。この重合は一つの開始過程と一つの生長過程よりなり、停止過程がほとんど存在しない。また前述の実験結果よりモノマーまたは溶媒への連鎖移動はほとんど起らない。したがってこの重合反応は次のような式であらわされる。

$\text{FILi} = 9\text{-Fluorenyl-lithium}$

k_p, k_i はそれぞれ生長および開始過程の速度定数。

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p[\text{M}][\text{FI-M}_n\text{-Li}] + k_i[\text{FI-Li}]_{t=t}$$

また $[\text{FI-M}_n\text{-Li}] = [\text{FILi}]_{t=0} - [\text{FILi}]_{t=t}$ であるから

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p[\text{M}]\{[\text{FILi}]_{t=0} - [\text{FILi}]_{t=t}\} + k_i[\text{FILi}]_{t=t} = [\text{M}]$$

この式の近似解は特別な場合には求められる。そしてそのさいの数平均重合度 ($\bar{X}_n$) と重量平均重合度 ($\bar{X}_w$) もあわせて記す。

Case	Rate		
$k_i \ll k_p$	$\frac{d\alpha}{dt} = \sqrt{2k_i k_p [I][M_0]} (1-\alpha) \sqrt{\alpha}$		
$k_i \gg k_p$	$\frac{d\alpha}{dt} = k_p [I_0] (1-\alpha)$		
	$\bar{X}_n$	$\bar{X}_w$	$\bar{X}_w / \bar{X}_n$
	$\sqrt{\frac{k_p [M_0] \alpha}{2k_i [I]}}$	$4/3 \sqrt{\frac{k_p [M_0] \alpha}{2k_i [I]}}$	4/3
	$[M_0] \alpha / [I_0]$	$[M_0] \alpha / [I_0]$	1

ここで $\alpha = [M_0] - [M] / [M_0]$, $[I] = [\text{FILi}]$, $[I_0] = [I]_{t=0}$

実験結果によると、図 3 に示すように反応時間対 $-\ln [M] / [M_0]$ ($= -\ln (1-\alpha)$) の関係は重合率 90%

図 3

表 1

$[M_0]$ (mol/l)	$[I_0]$ (mol/l)	$k_p \times [I_0] \times 10^4$ (sec ⁻¹)	$k_p \times 10^2$ sec ⁻¹ /mol ⁻¹	α_0	$\bar{M}_{n0}$
0.312	0.01	5.05	5.05	0.144	616
0.624	0.01	5.30	5.30	0.073	546
0.312	0.015	7.39	4.93	0.178	620
			平均 5.09 ±0.13		

位迄直線である。この図において $T=0$ の時の載片から、開始反応は 1 mol の開始剤につき約 3 mol のモノマーが消費されることを示している。 $[M_0]/[I_0]$ が変わると、 $T=0$ のとき形成される物質の分子量が常に FIM_3Li で示される値と近似するように、この載片が変化する。その結果の一部は表 1 に示す。

この表からも、この重合反応は前述の動力学式の内 case $k_i \gg k_p$ の場合の式でよくあらわされることが解る。また反応時間と $\bar{M}_n$ の関係を示した図 4 から FIM_3Li の存在が明瞭に示される。しかるに分子量分布の方は表 2 に示すごとくエーテル-トルエン 溶液中のエーテル%が変わるにつれて変化し、溶液の極性が増大してエーテル 100% になってはじめて理論値の 1 にちかづく。J-値の低いものは Isotacticity の高いことを示す。

図 4

表 2 分子量分布 (-70°C での重合)

$[M_0] = 0.3\text{M}$, $[I_0] = 0.01\text{M}$

反応時間 1 hr

% ether by volume	重合率	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	J-値
0	37 57	28.1 30.5	155.0 188.9	5.1 6.2	29
10	61 62 63	25.1 22.4 22.3	337.0 225.2 305.0	13.4 10.1 13.7	32
20	54 57	18.9 16.0	93.6 85.4	5.0 5.3	35
40	14 44	12.7 11.6	39.7 38.3	3.3 2.0	
75	22 31	9.1 5.9	18.3 8.9	2.0 1.5	
100	17 19	5.8 5.5	15.1 5.3	2.6 1.0	44

この表からわかる通り、エーテル 10% 溶液での重合で得られたポリマーの $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ は、先の理論値の 10 倍である。すなわち実在の開始剤分子の 1/10 が高分子量に生長するポリマー連鎖を与えているにすぎない。しかも実験で得た動力学式は先の計算式 ($k_i \gg k_p$ の場合) に一致する。この報文の主なテーマはこの矛盾を説明することにあるのだが、要約すると次のようになる。(1) 立体配位が異なる連鎖は均一重合系でも異った重合速度で生長する。(2) 開始反応後大部分の生長連鎖は cyclization などの擬停止反応を行なうが、これはその末端の三つのモノマー連鎖の立体配位によってきまる。(3) 活性連鎖が 8~10 のモノマーを付加したときに、さらにそれ以上付加する場合 isotactic な付加が起る確率が増す。(4) この確率が増すのは、 -60°C の溶液中で、この最少の長さの連鎖が存在する ラセン構造で isotactic が優位であることに基因する。

同一モノマーで、同じ有機リチウム化合物を開始剤とする重合でも、LiBu の場合は上述の Glusker らの結果とことなる動力学式が A. A. Korotkov ら⁸⁾によって提出されている。彼らはトルエン溶液中で $-50 \sim -80^\circ\text{C}$ の温度範囲で MMA を重合させたのであるが、そのさいまず次のごとき素反応系を仮定する。

重合の開始となるのは Li-Bu が MMA に対して 1, 2-付加を行なうときであって、それ以外の 3, 4, または 1, 4 付加は生長反応を有効におこしうような開始過程とならないと考える。そして上記の反応が均一系で進行し、 $k_2 \gg k_1, k_3, k_4$ であつ $k_1[\text{M}_0]t \leq 0.5$, $k_3[\text{M}_0]t \leq 0.5$ であれば、反応時間 t 秒後の変化率 x は次の式で示される。

$$t = (2k_1k_2)^{-1/2} ([\text{C}_0][\text{M}_0])^{-1/2} \ln \left[\frac{(1+x^{1/2})}{(1-x^{1/2})} \right]$$

$[\text{C}_0]$ = 最初の触媒濃度, $[\text{M}_0]$ = 最初のモノマー濃度。この関係は図 5 に示した。この図は $[\text{M}_0] = 0.3 \sim 1.0$ mol/l, $[\text{C}_0] = 0.004 \sim 0.016$ mol/l, 重合温度 -50°C の時の実験結果である。また一方重合度も導かれる。

$$1/P = \bar{M}_0/\bar{M} = (2k_1/k_2)^{1/2} ([\text{C}_0]/x[\text{M}_0])^{1/2} - [(k_4+k_1)/k_2]$$

この関係も重合率 50% 以下の場合に実験事実と一致

図 5

図 6

表 3

	$k, -50^\circ\text{C}$	$E, \text{kcal/mol}$	A
(1)	0.006	5.5	1.7×10^3
(2)	900	10.0	0.5×10^{13}
(3)	0.06	5.6	1.4×10^4

する。図 6 はこの関係を示している。また重合温度と各速度定数の関係から、表 3 が得られた。

活性化エネルギーと frequency factor から推察して反応 (2) は二分子反応であるけれども、(1), (3) は正の熱効果を有する平衡反応を一つ含む過程であろう。

スチレン このモノマーのアニオン重合に関する報告の大略のものは木下⁹⁾によって本紙に紹介されているので、ここでは省略するが、最近 Cyril Stretch らによって報告されている研究を紹介する。ナトリウムナフタリンを開始剤とするジオキサン溶液中でのスチレンのアニオン重合は、分子量分布の巾の非常にせまいポリマーを与え、これは Szwarc の提出した機構と一致する重合度であって、リビングポリマーである。この反応機構は次の三つの過程からなる。

この反応をジオキサン中で行なったのは、従来行なわれてきたテトラヒドロフラン溶液重合の場合よりも重合速度がおそく、したがって動力学的研究と分子量に関する研究とが同時に出来るからである。全重合反応速度はアニオン生長反応によって律速されるけれども、重合の初速段階ではフリーラジカル生長機構とアニオン生長機構の両方が起りうる。勿論フリーラジカル生長反応は〔2〕の速度に依存する。〔1〕の過程は非常に速く完結するものであるから、反応開始後 t 秒後のモノマー濃度を $[M]$ とすると、重合速度は

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_f[M][C] + k_i[M][C_0] \dots \dots [4]$$

である。ここで $[C]$ = ラジカル末端の濃度, $[C_0]$ = 開始剤とするナフタリンイオンの濃度, k_f = スチレンのフリーラジカル生長反応の速度定数, k_i = アニオン生長反応の速度定数。今 k_d を〔2〕のラジカルアニオンの二単体化するときの二分子反応の速度定数とすれば, disproportion や連鎖移動を無視して, 次式が得られる。

$$[C] = \frac{[C_0]}{1 + k_d[C_0]t} \dots \dots [5]$$

〔4〕,〔5〕から次式を得る。

$$-\ln \frac{[M]}{[M_0]} = k_i[C_0]t + \frac{k_f}{k_d} \ln(1 + k_d[C_0]t) \dots \dots [6]$$

〔6〕式からラジカル重合機構で生成されたポリマーの重量分率 x_f を計算できる。 x_f を求めるために, $k_f = 20 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, $k_i = 5 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, $[C_0] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, k_d の値としては普通の荷電していないポリスチレンラジカルのそれが $k_d = 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ であり, ラジカルイオンの場合はもっとおそくと思われる。今 k_d の値を下表のごとく仮定して x_f を計算した。この表からわかるとおりラジカル生長反応は無視して妥当である。この結論は重合反応速度がナフタリンイオンによる開始およびポリスチレンアニオンによる生長という過程にきわめて類似することからも支持される。ジオキサン中ではポリスチレンの Na-塩は完全に解離しているか

表 4 ラジカル機構でできるポリマーの分率 (x_f)

k_d ($\text{l. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)	t (sec)	x_f
10^8	10	0.004
10^8	10	0.027
10^4	10	0.156
10^4	50	0.052

ら, アニオン生長反応はフリーアニオンかイオンペアで進むものと思われる。もしポリスチレンの Na-塩の解離定数を K としてはんの少ししか解離していないとすれば, 重合反応速度は

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[M][\text{free anion}] = k_2 m K^{1/2} [C_0]^{1/2}$$

となるはずである。

実験結果は図 7, 図 8 に示したとおり重合反応速度は $[M]$ の一乗に比例し, その速度定数は停止反応のないこの系では $[C_0]$ の一乗に比例している。すなわち

$$-\frac{d[M]}{dt} = k[M][C_0] \\ = k'[M] \quad (k' = k[C_0])$$

k の温度依存性 (図 9) から, $k = 10^7 \times \exp(-9 \pm 3/RT)$ であることがわかる。また生成ポリマーの $\bar{M}_n$ と $\bar{M}_w$ の比は 1.0 に近く, 分子量分布に二つの peak があるのでわずかな例においても, 80% のポリマーは $\bar{P}_n = 2 \times \frac{\text{反応したモノマー分子の数}}{\text{コンプレックス分子の数}}$ から計算したとおりの

図 7 モノマー濃度と反応速度の関係

図 8 重合速度定数 k の各温度における $[C_0]$ 依存性

図 9 k と $1/T$ の関係

図 10 M_w と M_{calc} の関係

sharp な分布を示す。残りのポリマーは反応〔2〕で生成したか、二三のラジカルイオンの dimerization を妨げるラジカルクヤベンジャーの存在に基因すると思われる。計算で求めた分子量 M_{calc} と実測値 M_w とは図 10 に示したごとくよく一致している。

末筆ながら、追補原稿では東京大学大学院学生久保田秀夫氏に少なからぬ御尽力頂いたことを付記する。

文 献

- 1) たとえば *J. Polymer Sci.* **35** 229 (1959), *Makro-*

mol. Chem. **41** 242 (1960), *ibid.* **47** 86 (1961)

- 2, 3) C. Lundborg, H. Sinn, *Makromol. Chem.* **41** 242 (1960), *ibid.* **47** 86 (1961)
 4) W. E. Good, F. H. Owens, W. L. Myers, *J. Polymer Sci.* **47** 75 (1960)
 5) D. I. Glusker, E. Stiler, B. Yoncoskie, *J. Polymer Sci.* **49** 297 (1961)
 6) D. L. Glusker, I. Lysloff, E. Stiles, *J. Polymer Sci.* **49** 315 (1961)
 7) Szwarc は下に示すごとく、メチル基が末端のエステルから α -位の炭素に移動し、連鎖の末端に一つのカルボキシル基ができるような自己停止反応を提案している。

- 8) A. A. Korotkov et al., *J. Polymer Sci.* **53** 217 (1961)
 9) 井本, 木下, 有合化 **19** 211 (1961)

(昭和 36 年 12 月 14 日受理)

受 理 報 文 に つ い て

1月7日開催の編集委員会において審査完了掲載可となりましたのは下記18件です。

アントラキノンアゾール系建染染料の研究 (第2報)	飛田 満彦
同 上 (第3報)	飛田 満彦
同 上 (第4報)	飛田 満彦
-SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ Cl 基を有する反応性染料 (第1報)	松井 弘次 他
同 上 (第2報)	松井 弘次 他
同 上 (第3報)	松井 弘次 他
同 上 (第4報)	松井 弘次 他
-SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ N ⁽⁺⁾ CH ₂ R を有するアゾ染料	松井 弘次 他
同 上 (第2報)	松井 弘次 他
同 上 (第3報)	松井 弘次 他
同 上 (第4報)	松井 弘次 他
S-トリアジン環を有する水不溶性色素について (第1報)	松井 弘次 他
アリールメラミン類の合成 (第1報)	大島 好文 格
同 上 (第2報)	本田 格
同 上 (第3報)	本田 格
-CH ₂ CH(OH)CH ₂ N ⁽⁺⁾ CH ₂ R 基を有するアゾ染料 (第1報)	松井 弘次 他
同 上 (第2報)	松井 弘次 他
同 上 (第3報)	松井 弘次 他
同 上 (第4報)	松井 弘次 他
2,4-ジクロロ-6-アルカノールアミン-S-トリアジン誘導新直接染料の研究	山田 凡平
スルファニルアミド類のアニルおよびアシル誘導体の合成的研究 (第1報)	川島 祐次
同 上 (第2報)	川島 祐次
プロピレンの塩素によるパークレンと四塩化炭素の製造	田中 竜馬
ナフトキノニンイミン系の分散染料について	井上 聰 他
芳香族カルボン酸に関する研究 (第2報)	吉岡 泰男 他
チオール酸エステルのラネーニッケルによる脱流還元分解 (第4報)	山下 順三
同 上 (第5報)	浜田 英輔 他
同 上 (第6報)	堀江 徳愛 他

なお現在31件を審査中です。