最近のラジカル重合の問題点

大 津 隆 行*

Recent Problems on Radical Polymerization.

Takayuki OTSU

I. はじめに

ラジカル重合の体系はすでに1950年には築きあげられていた。しかし今日まで引続いて多くの研究が発表せられ、いまだ多くの未解決の問題を含んでいることが推察される。今日みられる報告の内容は大なり小なり当面の問題点となるべき貴重な研究であり、それらをすべて記述することはとても本稿では不可能である。そこで、その中から重要と思われることだけをぬき出して最近の進歩と問題点をひろってみた。なお、最近の進歩の一部はすでに書いた¹⁾ので、重複はできるだけ避けるようにした。それらを参照して見ていただきたい。

II. 生成ポリマーの構造

1. 一般的考察 一般に、連鎖重合（ラジカル・イオン重合を含めて）によって得られるポリマーの主構造は生長反応段階のエネルギー関係で定められる。いま、ビニル・ビニリデン型モノマーについて重合形式とポリマーの構造の関係をまとめると表1のごとくなる。

表1 重合形式と生成ポリマーの構造
例 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$

重合形式	ポリマーの構造
頭頭重合 (または尾尾重合)	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ {atactic, isotactic, syndiotactic}
頭尾重合	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ {atactic, isotactic, syndiotactic}
水素移動重合	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

これらモノマーでは一般に頭尾重合が圧倒的に起こり易い。この理由は重合連鎖中間体のエネルギーのちがいによるもので、頭尾生長をする方がより置換基との相互作用で安定化されるためと説明されている。したがっ

て、共役モノマーではこのような安定化寄与が大きいので生成ポリマーは圧倒的に頭尾構造のものが得られるが、非共役モノマーではこのような寄与は小さいので頭尾構造の割合は低下する。不幸にしてあらゆるポリマーについて生成ポリマー中の頭尾構造の割合を決める有力な手段が酢酸ビニルの場合を除いて見出されていない。共役モノマーとしてスチレン、非共役モノマーとして酢酸ビニルについて求められたこのエネルギー差（E(頭頭)－E(頭尾))はそれぞれ9 kcal/mol および1.3 kcal/molである²⁾。したがって、少なくとも非共役モノマーでは頭頭構造の存在割合は高いと思われるが、多くのモノマーについて何%位存在するのか解っていない。もちろん、このような異種結合の存在は生成ポリマーの物性に重要な影響をもつことは明らかである(後述)。

もう一つ問題となるのはある種モノマーについての水素移動重合である。アクリルアミド³⁾・エチレンスルホアミド³⁾についてくわしく研究されており、スチレン・イソブチレン・プロピレンについても可能性が指摘されている⁴⁾。ラジカル重合では電気的中性のラジカルを連鎖中間体とするのでエネルギー関係だけでは困難のように思えるが、今後検討の価値はあると思われる。

1,2-ジ置換あるいは3以上の置換基がエチレンについたモノマーについて考えてみると、一般に立体障害のために単独重合をおこさないと考えられてきた。フッ素の場合には立体障害は少なく、単独重合をおこす。1,2-ジ置換エチレンモノマーの中で内部二重結合をもつような化合物では通常のものよりも比較的立体障害は小さいと考えられ、アセナフチレン・ビニレンカルボネートが単独重合をおこす例であったが、最近無水マレイン酸が過酸化ベンゾイルと共に加熱することによって単独重合をおこすことが確かめられた⁵⁾。このことは今後、この分野の研究に重要な意義をもつと思われる。

つぎに、ジエン系化合物について考えてみると表2の

* 大阪市立大学工学部 (大阪市北区南扇町)

表2 ジエン類の重合形式とポリマーの構造

ジエン	重合形式	ポリマーの構造
共役ジエン (C=C-C=C)	1,2-重合	$\begin{array}{c} -C-C- \\ \\ C=C \end{array}$ { atactic isotactic syndiotactic
	1,4-重合	$-C-C=C-C-$ { cis trans
非共役ジエン $\begin{array}{c} C & C \\ // & // \\ C & C \\ & \\ X & Z \\ & \\ & Y \end{array}$	1,2-重合	$\begin{array}{c} -C-C- \\ \\ XYZC=C \end{array}$ { atactic isotactic syndiotactic
	環化重合	$\begin{array}{c} -C- \\ \\ X & Z \\ & \\ & Y \end{array}$

ごとくなる。同表では1,2-重合でビニル・ビニリデン化合物について考えたような頭頭あるいは頭尾重合の問題は省略したが、非共役ジエンの場合には頭頭重合の重要性は増すだろう。共役ジエン、とくにプタジエンの場合には1,2-および1,4-重合のものが、すべて適当な触媒をえらぶことによって純粋に合成されている。非共役ジエンの場合には1,2-重合のほかに環化重合がある。もちろん環化重合をおこすモノマーには構造上の制約があり、1) 安定環(6員環)を形成するもの、2) モノマー中の両二重結合の反応性に大差のない場合に環化重合がおこる⁹⁾。しかし、環化効率は一般に低く、生成ポリマーの分子量も小さい。非共役ジエンは通常架橋剤として用いられるので、これから環化重合で線状ポリマーが得られるとなると数多くの新しい用途が開けると思われる。

最後に、C=C 以外の π 結合が開いて重合する例が多く観察されている (C $\equiv$ C, C=O, C $\equiv$ N, N=C=O など)。この中、C $\equiv$ C の場合を除いていずれもラジカル重合で

表3 擬モノマーとポリマー中の構造

擬モノマー	ポリマー中の構造
O ₂	-O-O-
CO	$\begin{array}{c} -C- \\ \\ O \end{array}$
SO ₂	$\begin{array}{c} -S- \\ // \\ O \end{array}$

O=C $\equiv$ C=O	-O- -O-
PCl ₃	$\begin{array}{c} Cl \\ \\ -P- \\ \\ Cl \end{array}$
$[(CH_2)_n]$ [S-S]	-S-(CH ₂) _n -S-
S ₈	-S _{8-x} -

は高分子を与えないが、適当な触媒系で重合する。これらの場合には表1と同様のことがいえる。また、ある種の化合物の π 電子対あるいは σ -結合がラジカル共重合 (semi 共重合とよばれる) に関与する場合がある。このような化合物は擬モノマーとよばれ、表3のごときものがある²⁾。

表3の中で O₂, アントラセン, ベンゾキノン, S₈ は禁止剤とよばれるものであり、これらについては高分子量のもは得られない。とくに興味のあるのは CO と SO₂ についての研究である。SO₂ については本邦でも活発に研究されており、SO₂ とオレフィンモノマーとのコンプレックス形成がポリスルホン生成に重要な因子と考えられている¹⁰⁾。すなわち、スチレンでは SO₂ と 2:1 のコンプレックスを形成し、このものが単独重合し (過剰の SO₂ は単なる溶剤として働く) コンプレックスと同じ組成のポリスチレンスルホンを与える。アクリロニトリル、アクリル酸メチルでは SO₂ とコンプレックスを形成せず、したがってポリスルホンを生成しない。非常に興味ある問題である。また、ポリマースルホンは新しい高分子としても注目されている¹¹⁾。

以上、一般的立場より重合形式とポリマーの構造の問題を考察した。もちろん、ラジカル重合だけの問題ではないが、いまだ多くの問題点がある。

2. 立体規則性ラジカル重合 ラジカル重合で立体規則性重合を行なうという報告はきわめて少ないが、ある種のモノマーについては可能であり、それらについて以下にのべる。しかし、このような方法で成功したと報告されている中には、大きな制限や、疑わしい場合も多い。

i. 低温重合法 Fordham¹²⁾の考えによるとラジカル生長反応で、アイソタクチックな付加とシンジオタクチックな付加の間で両者の活性化エネルギーに差のある場合には低温で重合させた場合に結晶性ポリマーが得られる。塩化ビニルの場合、とくにくわしく研究されモデル計算より両者の間に 0.5 kcal/mol の差のあることを見出し、低温重合でシンジオタクチックにとむポリ塩化ビニルが得られた。

このほか、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、トリフルオル酢酸ビニルについても低温重合でシンジオタクチックにとむポリマーが得られている。また、Fordham¹³⁾はビニルエステルのアルキル基を CH₃, C₂H₅Cl, CHCl₂, CCl₃, CF₃ とかえるとこの順に結晶性は増大することを認めている。しかしながら、両者の反応の間に活性化エネルギーに差のないような場合にはこの方法での結晶性ポリマーを得ることはできない。低温でラジカル重合を行うためには低温でラジカル分解をおこ

すような開始剤を用いることが重要である。この目的のために光増感剤を加えて低温で光重合させるか、有機金属化合物が用いられるが、操作・取扱いなどの点ですらにすぐれたものが望まれる(後述)。

ii. モノマーの構造(立体障害) モノマーが構造的に一定の重合しか行ない得ないような場合がある。たとえばつぎのような環状 1,2-ジメチレンモノマーでは重

合に際して構造的に *cis*-1,4 生長しか行なえないので、このような場合には *cis*-1,4 構造のポリマーのみを与える¹⁰⁾。

モノマーの置換基の立体障害の大きい場合にもシンジオタクチックな生長しか行なえない場合がある。この例としては 2,4,6-トリフェニルベンジルメタクリレートがある¹¹⁾。このものをアゾビスイソブチロニトリルを開

始剤として 80°C, トルエン中でラジカル重合を行なった場合、シンジオタクチックポリマーの得られることを生成ポリ

マーの加水分解によるポリメタクリル酸の赤外, X線解析より確かめた。しかしながら、メタクリル酸の *n*-ブチルエステルではラジカル重合で結晶性ポリマーを与えない¹²⁾、イソボルニルメタクリレートでは結晶性ポリマーを与えるという特許¹³⁾がある。また、トリフルオルあるいはトリクロル酢酸ビニルの場合にもラジカル重合で結晶性のいいポリマーを与えるが、これらの場合からして置換基が立体的に十分に大きく、かつ極性をもつものであることが重要な因子と思われる¹⁴⁾。また、この場合には静電的な反発が立体的因子よりも一層重要となり、シンジオタクチックな生長が優先するという¹⁴⁾。

また、塩化ビニル^{15,16)}あるいはブタジエンのごときモノマー¹⁶⁾を尿素あるいはチオ尿素と付加体を作らせて、モノマーを規則正しく整列させておいてこれに放射線を照射して重合させると、前者からはシンジオタクチックのもの、後者からはトランス-1,4 のものが得られる。実用的な問題は別としておもしろい問題である。

ここで議論していることと直接関係しないが、つぎのごとき方法も一法である。すなわち、ある種非共役ジエンをラジカル的に環化重合を行い、ついでこのものを加水分解するとアイソタクチックポリマーが得られる。たとえば、ジビニルチオホルマールあるいはジチオカルボン酸ジビニルエーテルを環化重合させ、ついで加水分解を行うと、アイソタクチックのポリビニルメルカプタン

が得られる^{17,18)}。

もちろん、この場合に環化効率が 100% 近いことが必要条件であることはいうまでもない。実際にはジビニルホルマールからこの方法で結晶性ポリマーを得る場合にも環化重合がうまく行かず、常に架橋を伴うという報告もある。

iii. 添加物の効果 この問題については Burleigh ら¹⁹⁾によって最初に指摘された。すなわち、塩化ビニルのラジカル重合を種々のアルデヒド中で 50°C, アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として行ない、生成ポリマーの結晶性を赤外 (D_{635}/D_{692}) および X線よりしらべたところ、*n*-ブチルアルデヒドを用いた場合に最も結晶性のいいポリマーの得られることを見出した。その結果の一部について生成ポリマーの結晶化度(赤外 D_{635}/D_{692} より)と重合度の関係をプロットしたのが図 1 であ

図 1 R-CHO 中での塩化ビニルのラジカル重合(50°C): 図中にはアルデヒドの R 基をしめす

る²⁰⁾。かれらはこのような規則性の表われる理由を塩化ビニルの生長ラジカルとアルデヒドの間で π -コンプレックスを形成し、これに塩化ビニル分子がシンジオタクチックな付加生長を行なうためであると説明した。

アルデヒド類はきわめて大きい移動定数をもつので、生成ポリマーの重合度は n -ブチルアルデヒドの場合に 26 というように極端に小さくなる。ここに問題がある。一般にポリマーの分子量が小さくなると結晶性はよくなる。このことを考え合わせると、図 1 の結果は 2 つの意味をもつ。すなわち、真にポリ塩化ビニルの主鎖の規則性が増したことにともづくものか、移動定数の大きいアルデヒドでは分子量も小さくなるのでそれによるものかのいずれかである。この問題について、最近つぎのような研究が行なわれた。CCl₄ 中で塩化ビニルを重合させるとやはり低分子量の X 線的に結晶性のいいポリ塩化ビニルが得られる。しかし、分子量をあげるために低温で重合させると結晶性は逆に低下した¹⁸⁾。このことは明かに重合度が小さくなったために規則性が増したとする考えの方が妥当であることを示唆する。

同様なことは Minsker ら²¹⁾の結果にもいえる。彼らは AlEt₃-TiCl₄ 系でチオエーテルあるいはジオキサンといった溶剤を加えて塩化ビニルの重合を行なった場合に、やはり結晶性ポリマーが得られたとのべているが、この場合にもポリマーの分子量は小さく、そのために見掛け上結晶性が増大したと解すべきであろう。また、角・井本²²⁾はアルデヒド以外の π 電子をもつ化合物を溶剤として塩化ビニルのラジカル重合を行なったが、結果は表 4 に示すごとくやはり極限粘度の小さいものほど赤外よりの結晶性は大きかった。

表 4 種々溶剤中での塩化ビニルの重合 (50°C)

溶 剤	D ₆₃₅ /D ₆₉₀	[η]
なし	1.94	—
アセトニトリル	1.74	0.82
メチルエチルケトン	1.69	0.21
ジメチルホルムアミド	1.84	0.23
α -ピロリドン	1.88	0.16
ジメチルホスファイト	2.21	0.09
ジエチルホスファイト	2.34	0.08
ジイソプロピルホスファイト	2.67	0.09

1960 年に Kargin ら²³⁾は ZnCl₂ の存在下にメタクリル酸メチルを光重合させた場合にアイソタクチックポリマーの得られることを報告した。しかも、この場合には生成ポリマーの極限粘度も大きいので注目された。かれらはアイソタクチックポリマーの生成をつぎのごとく遷移状態で ZnCl₂ がメタクリル酸メチルのエステル基との間でコンプレックスを形成して付加して行くためと説明した。

ZnCl₂ はアルデヒドと異なって連鎖移動定数はきわめて小さいのでとくに興味をもたれた。しかしながら、Bovey²⁴⁾ および著者ら²⁵⁾は Kargin の実験を追試した結果、結晶性ポリマーは得られないという結論に達した。ZnCl₂ は後述するごとくメタクリル酸メチルと容易にコンプレックスを形成するので、少量の ZnCl₂ を添加した場合に選択的に遷移状態で働くということは考えにくい。しかし、メタクリル酸メチルと ZnCl₂ の 1:1 モル比のコンプレックスを合成してラジカル重合を行なうと、生成ポリマーは高分子量の熱アセトンに難溶のポリマーを与える²⁶⁾。このような規則性の生じる機構は恐らく ZnCl₂ がコンプレックス化することによってメタクリル酸メチルのエステル基間の立体障害あるいは静電的な反発によって生ずるものと考えられる。したがって、ラジカル重合における添加物としての効果の問題ではないかも知れない。

以上のようにラジカル重合である種の添加剤が立体特異性重合を行なわせるという可能性は乏しい。また、ラジカルは電気的に中性であるので、チーグラー型触媒で極性モノマーをラジカル重合させた場合にも不均一触媒表面への吸着と規則的生長はむすびついてこない。今後とも大いに研究すべき問題である。

3. ポリマーの構造と物性 ポリマーの実用的見地からすると、ポリマーの構造はその物性にいちじるしい影響をおよぼすことはいうまでもない。くわしくはのべないが、単独ポリマーについてはつぎのような点が今日のポリマーの改良研究の主眼点となっている。

i. 結晶性をよくすること いうまでもなく通常のアタクチックポリマーとアイソタクチックあるいはシンジオタクチック構造のポリマーでは全く異なった物性をしめし、それぞれ新しい応用が可能となろう。また、要求に応じた物性を示すようなステレオブロックポリマーの合成も重要な研究課題である。

ii. せまい分子量分布をもつものを作ること 高分子物質の特性の一つである多分子性は多くの特徴を生みだすと同時に欠点も多い。そこで、単一の分子量より成る高分子、すなわち単一分子量ポリマー (monodispersed polymer) の合成が重要となる。合成法としてはエマルジョン光重合法²⁷⁾、あるいはナフタリンナトリウムなど

による合成法(リビングポリマー)があるが、よりせまい分布をもつポリマーの合成も重要な研究課題である。

iii. 頭頭構造などの異結合を少なくすること この点はすでにのべた。逆に頭頭構造のポリマーが合成されたならば頭尾構造のポリマーとは別の性質を示すことが期待される。また、末端基として含まれる異結合も重要である。末端基は用いた開始剤あるいは溶剤などによって決まるが、耐熱性などに重要な役割を果たすので、開始剤、溶剤などの選択に注意を払う必要がある。

iv. 分枝を少なくすること 高压法と低压法ポリエチレンの性質のちがいから明かなように分枝のちがいは性質をいちじるしく変える。

III. 重合加速効果

ラジカル重合開始剤(Init)を用いた場合のビニル重合の速度式は一般に次式で表わされる¹⁾。

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = -\frac{k_p(k_{df})^{1/2}}{k_t^{1/2}} [Init]^{1/2} [M]$$

k_p , k_t は用いたモノマーについて、 k_{df} は用いたモノマー・開始剤についての定数であるので、重合速度(R_p)は開始剤濃度の1/2乗とモノマー濃度の1乗に比例する。もちろん、モノマー濃度一定では開始剤濃度を増すと R_p は増大する。また、数平均重合度($\bar{P}_n$)の逆数は次式で表わされるので¹⁾、

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_m + C_i \frac{[Init]}{[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2}$$

モノマー濃度一定で、 C_i が0の場合には数平均重合度は R_p すなわち開始剤濃度の1/2乗に逆比例する。このように R_p および $\bar{P}_n$ は共に開始剤濃度に依存するが、開始剤濃度一定では生長と停止反応の速度定数 k_p と k_t で決まることになる。そこで、これら定数を何らかの効果で変化させることができれば、すなわち k_p が増大するか、 k_t が低下するなら R_p および $\bar{P}_n$ は増大することになる。このような点について最近の研究を以下にのべる。

1. 圧力効果 ラジカル重合で圧力を増すと重合速

図2 スチレンの重合(30°C)における k_p と圧力の関係

度は増大する。これは k_p が圧力と共に増大するためと考えられている。Norrishら²⁸⁾によって求められたスチレンの重合(30°C)について k_p と圧力の関係を図2に示す。実験上の困難さもあるが、非常に興味のある問題であるので、さらにくわしく各重合素反応の速度定数におよぼす圧力の効果を研究することが必要であろう。

2. 粘度の効果 重合系の粘度が増大すると停止反応でポリマーラジカル同志の拡散がおこりにくくなる。これに比べてポリマーラジカルと低分子ラジカルではさらに高粘度とならなければ拡散の律速的な影響をうけない。このように拡散が律速段階となるような反応は拡散律速反応(diffusion controlled reaction)とよばれ、高重合率における重合では重要である。表5にVaughanら²⁹⁾がスチレンの熱重合(125°C)で各素反応が拡散律速となるとき系の粘度の計算値をしめす。このように、停止反応がまず拡散律速となり、ついで生長および移動反応が拡散律速となる。その後、このような現象は酢酸ビニル、とくにメタクリル酸メチルについてくわしく研究された^{30,31)}。

表5 スチレンの重合(125°C)で反応が拡散律速となる時の粘度

素 反 応	限界粘度 (c.p.)
二分子停止	2
生 長	7×10^5
モノマー移動	8×10^6
開始反応	8×10^{16}

Melvilleら³⁰⁾はメタクリル酸メチルの塊状重合(22.5°C)で重合速度と重合率の関係をしらべ、さらに架橋剤であるエチレングリコールジメタクリレート(EGDM)との共重合にして重合に伴う粘度増加を大にした場合について求めた結果を図3に示す。この図から速度は重合の進行と共に増大し、ついで低下し、EGDM濃度が

図3 EGDMの存在下におけるメタクリル酸メチルの塊状重合(22.5°C): 1, 2, 3, 4はそれぞれEGDMを0.220, 0.05, 0.005, 0(モル比)添加した場合である。

増大すると速度の増大および低下は低重合率でおこることが解る。さらに、サーミスターを用いてラジカル寿命の測定より k_p および k_t を求めるとメタクリル酸メチルのみの場合(図3の曲線4)には10%重合率付近から k_t は拡散律速となって重合の進行と共に低下し、60% 重合率付近からは k_p , k_t 共に拡散律速となる結果、図3のごとき速度—重合率関係が得られたと説明された。(註1)

North ら³²⁾はさらにくわしくこの問題を取り扱った。すなわち、ポリマーの生成にもとずく粘度の増大からは定量的取り扱いが困難であるので適当な粘度をもち、比較的移動定数も小さく、しかも生成ポリマーに対して同じ溶解力をもつ溶剤を選んで重合を行い、系の粘度と k_p および k_t の関係をしらべた。もちろんこの場合はポリマー濃度0の場合である。その結果を表6に示す。

表6 種々の溶剤中でのメタクリル酸メチル(MMA)の重合(30°C)

溶 剤 系*	粘度 (cp)	k_t	k_p
MMA-EtOAc (1:4)	0.4	1.67×10^7	229
MMA-EtOAc-SAIB (1:1:2)	2.6	2.81×10^6	210
MMA-BP (1:4)	3.9	2.16×10^6	240
MMA-SAIB (1:4)	28.5	4.00×10^5	235

* これら溶剤中でポリ MMA は同じひろがりをもつことが確かめられた ($(\bar{r}_2)^{1/2} = 2.01 \sim 2.39 \times 10^{-5} \text{cm}$) *SAIBはショ糖アセテート・イソブチレート, BP は *n*-ブチルフタレートの略である。

表6より明かに系の粘度のわずかの増大でも k_t は低下したが、 k_p は一定であった。したがって、極く低い粘度でも重合初期から k_t は拡散律速をうけることが明かである。系の粘度と k_t の関係をプロットすると図4のごとくなり、 k_t は系の粘度に逆比例する。また、図4にはこれら溶剤中におけるポリメタクリル酸メチルの自己拡散定数を測定した結果を示してある。このような場合には自己拡散定数が支配的となり、sto cks の関係式が成立する。

図4 溶剤系の粘度と k_t/k_p および拡散定数 (D_0) の関係

North らはさらに均一重合系では自己拡散は重要では

なくむしろ活性ラジカルの相互停止可能距離までのセグメント拡散が重要であることを指摘し³²⁾, さらに理論的考察³³⁾を行なっているが、一定の結論には達していない。

(註2) しかも、今日までの研究は酢酸ビニルおよびメタクリル酸アルキルについてのみ研究されており、他のモノマーについての研究は皆無に等しい。今後の重要な研究テーマであろう。

3. 添加物(無機塩)効果 最近, ある種無機塩を添加してビニル重合を行なった場合に重合速度が増大するという現象が見出された。これら無機塩としては Li 塩ならびに ZnCl_2 がある。

Bamford ら³⁴⁾はジメチルホルムアミド中でのアクリロニトリルのラジカル重合(60°C)に LiCl, LiNO_3 を加えた場合に重合速度および重合度が共に増大することを観察した。図5にこれら結果から重合速度と Li 塩濃度との関係をしめす。また、別の実験より Li 塩は開始反応に無関係であったので、これら塩の添加による重合加速効果は生長反応への Li 塩の寄与にもとづくものであることが回転セクターを用いて k_p , k_t の測定より確かめられた(表7)。すなわち、LiCl の添加によって k_t は変わらないが、 k_p は増大する。

図5 ANの重合におよぼす Li 塩の影響: $[\text{AN}] = 2.4 \text{ mol/l}$, $[\text{AIBN}] = 0.01 \text{ mol/l}$, DMF 中, 60°C

表7 LiCl の存在下におけるアクリロニトリルの重合の生長および停止速度定数(60°C)

$[\text{LiCl}]$ (mol/l)	0	0.294
$R_p \times 10^5$ (mol/l·sec)	7.46	8.51
$k_p \times 10^{-3}$ (l/mol·sec)	1.96	3.68
$k_t \times 10^{-8}$ (l/mol·sec)	7.82	7.29

このように Li 塩の添加で k_p の増大する説明として、彼らは LiCl がアクリロニトリルのニトリル基に付加して[1]のごとくなり、

その結果、末端ラジカルの δ_+ 性を低下させるので δ_+ 性の大きいアクリロニトリルとの反応性を増大するためであるとした。

ZnCl_2 についても著者ら²⁵⁾はメタクリル酸メチル(MMA)、アクリロニトリルなどのラジカル重合を加速することを見出した。MMA について動力学的にくわしく研究した結果、重合速度は図6に示すごとく ZnCl_2 濃度の増大と共に増大し、速度式として次式が導かれた³⁵⁾。

$$R_p = k[\text{AIBN}]^{1/2}[\text{MMA}]\{1 + k'[\text{ZnCl}_2]\}$$

図6 MMAの重合速度(R_p)と $[\text{ZnCl}_2]$ の関係(60°C)
(A): $[\text{AIBN}] = 4.88 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
(B): $[\text{AIBN}] = 1.94 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

さらに、重合素反応におよぼす ZnCl_2 の効果を検討した結果、 ZnCl_2 はカチオン重合を併発していないこと、AIBNの分解には無関係であること、停止反応にも重要な影響をもたないこと、 ZnCl_2 への移動定数は比較的大きく 2.78×10^{-3} であることなどが観察された。したがって、 ZnCl_2 の加速効果は k_p を増大させるためにおこるものと考えられた。

一般に ZnCl_2 によって加速効果の表われるモノマーはいずれも ZnCl_2 の溶解度の大きいものである。この場合の溶解現象はコンプレックス形成を伴うので、モノマーと ZnCl_2 のコンプレックス形成が重要なポイントであることは間違いない。MMA と ZnCl_2 のコンプレックスは容易に合成、単離でき、このものは室温で無色の粘潤な吸湿性の液体で、MMA: $\text{ZnCl}_2 = 1:1 \sim 2$ の組成を示し、赤外スペクトルから $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ の吸収が MMA よりも 20 cm^{-1} ほど長波長側にシフトすることが認められた²⁶⁾。したがって、1:1 の MMA- ZnCl_2 コンプレックスは[2]式のごとき構造をもつものと考えられ、当然、MMA と異なった反応性をしめすことが期待される。

そこで、この点をチェックするために ZnCl_2 とコンプレックスを形成せず、しかもカチオン重合性のないモノマーとして塩化ビニリデン (VCl_2) をえらび、 ZnCl_2 の存在下で MMA との共重合を行なった³⁶⁾。共重合の結果、 ZnCl_2 濃度(コンプレックスの濃度)と r_1 , r_2 および MMA 全体としての Q , e 値を表8にまとめる。

表8 MMA(M_1) と VCl_2 (M_2) の共重合(室温)

$\frac{[\text{ZnCl}_2]}{[\text{MMA}]}$ (モル比)	r_1	r_2	$1/r_1$	$1/r_2$	Q	e
0	2.50*	0.50*	0.4	2.0	0.74*	0.4*
0.089	12.0	0.08	0.08	12.5	2.82	0.8
0.214	20.0	0.04	0.05	20.0	6.63	1.1

* r_1 , r_2 の文献値(60°C)は2.53, 0.24で、 Q , e はこれから計算されたものである。

この表から解かるように VCl_2 ラジカルに対する MMA 全体としての反応性は $1/r_2$ で比較でき、 ZnCl_2 濃度が増すと共に増大し、結局 MMA 同志の反応性を増大していることを示している。この点は Q , e 値が共に増大することからも支持される。しかし、 LiCl および ZnCl_2 の加速効果の定量的な説明はついていない。

このようにモノマーあるいはそのポリマーとコンプレックスを形成しうるような無機塩の存在下におけるビニル重合では加速現象を生み出すと同時に規則性ポリマーの生成(前出、一応否定されたが)という興味ある問題を提供した。従来、ある種無機塩は過酸化化物と併用するレドックス開始剤として、あるいは重合停止剤³⁷⁾としてその重要性を知られていたが、ここに新しい問題を生み出したとみることができる。

IV. 重合素反応

以前に著者¹⁾は各素反応についての最近の研究を紹介したので、それを参照していただきたい。ここでは重複をさけて、問題点をひろうことにする。

1. 開始・生長反応 開始・生長反応の進歩についてはすでにくわしくのべた。開始反応についてはアゾビスイソプロピロニトリルおよび過酸化ベンゾイルについてスチレンおよびメタクリル酸メチルの重合でトレーサー法により実にくわしく研究されている。しかしながら、上記以外の開始剤およびモノマーについてはいまだ定量的な結果は得られていない。ラジカル重合における開始剤の選択は重合速度ならびに生成ポリマーの重合度およ

び耐熱性などの諸性質にいちじるしい効果をおよぼすのでとくに重要である。本稿ではラジカル重合開始剤の進歩と問題点についてのべる。

ラジカル重合の開始剤は単独開始剤、混合開始剤、レドックス開始剤および光増感剤に大別されるが^{1,38)}、混合開始剤は有機化学的に反応機構を解明する手段として重要であるが、ラジカル重合という観点からは重要ではない。やはり今後の研究の対象となるのは後2者であろう。それは低温でラジカル重合を行ない、立体規則性ポリマーを与える可能性のあることも一因である。

酸素はエチレンの高温・高圧重合の開始剤として用いられる以外は一般にラジカル重合の禁止剤と考えられてきた³⁹⁾。しかし、最近に到り比較的低温で酸素の適当量のある種還元剤と共に使用した場合にレドックス開始剤として用いられることが解った。もちろん、過剰に存在すれば禁止剤として働く。還元剤の例としてはスルフィン酸、メルカプタン、 α -アミノチオエーテルおよびある種有機金属化合物などがある¹⁾。この中で、有機金属化合物: B, Zn, Cd, Al, Mg および Li のアルキル化合物は酸素が存在するとつぎのごとく中間に過酸化物を形成し、ついで分解してラジカルを発生する⁴⁰⁾。

この反応はきわめて低温でおこるので低温重合の開始剤として重要である。同様に、 PbR_2 , HgR_2 , SbR_3 , AgR などの有機金属化合物は酸素がなくとも低温でラジカル重合をおこし、立体規則性ポリマーを与える。光増感剤についても同様な目的でくわしく研究されつつある。

生長反応の問題点についてはすでに重合速度および生成ポリマーの構造のところでべた。共重合については共重合組成におよぼす置換基の隣接基効果、添加物効果および共重合速度における交媒停止の問題ははまだ未解決の点が多い。また、次節ではポリマーラジカルの反応について考察する。

2. 停止反応 停止反応にはつぎのごとき反応が含まれる。ここで、P はポリマー、 $R\cdot$ は開始剤ラジカル、A はモノマーあるいは溶剤で、 $A\cdot$ はそれから生じた安定ラジカル（開始能力のない）をしめす。

通常のラジカル重合においては重合速度は開始剤濃度の1/2 乗に比例し、このことは停止が再結合か不均化でお

こることをしめすが、両反応のおこり易さは主にモノマーの構造と重合温度で定められる。スチレン、アクリロニトリルおよびメタクリル酸メチルについてはトレーサー法でくわしく研究されているが¹⁾、その他のモノマーについてはいまだ一定の結論に達していない。

また、開始剤の種類によっては開始剤ラジカル停止が重要となる場合がある。この場合には速度は開始剤濃度の1/2 乗より低次に比例し、モノマー濃度依存性も通常(1.0~1.5 乗)より高次に比例するようになる。たとえば、テトラエチルチウラムジスルフィド (TETD) を開始剤としてメタクリル酸メチルを重合した場合には速度と TETD 濃度の関係は図7のごとなり、速度式としては次式が導かれた⁴¹⁾。

$$R_p = k[M]^{1.70}[TETD]^{0.266}$$

$$\text{ただし, } [TETD] = 0.8 \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$R_p = k'[M]^{2.10}$$

$$\text{ただし, } [TETD] = 6.0 \sim 20.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

同様なことはフェニルアゾトリフェニルメチルについても認められている⁴²⁾。このような開始剤ラジカル停止を含めた動力学的取り扱いも多くの人々によって試みられている^{43~45)}。

図7 TETDを開始剤とするメタクリル酸メチルの塊状重合

ある種モノマーの塊状重合あるいは沈殿剤中での不均一系重合では速度は開始剤濃度の1/2 乗より高次に依存する。このことはラジカルが埋込まれるために停止が1分子的小おこったと考えられているが(註2)、さらに詳細にESRを用いてラジカル濃度の決定などより1分子停止と2分子停止の割合などの停止機構を明かにする必要がある。また、ある種モノマー(アリール系モノマー)の重合、あるいはある種溶剤中で重合を行なった場合には停止が退化的連鎖移動で1分子的小おこる場合がある。すなわち、移動で生じたラジカル($A\cdot$)の再開効率が問題となる。Allenら⁴⁶⁾は開始剤への次数の1/2 乗よりの偏異から再開効率を求めているが、上述の溶剤ラジカル停止の問題を考慮する必要がある。

以上のように停止反応の機構には疑問点が多い。ラベ

ルした開始剤を用いて生成ポリマーの末端基分析の研究あるいは分子量分布の研究などよりさらに詳細に解析する必要がある。また、前節でのべた拡散律速停止反応の解析も重要問題である。

3. 移動反応 生成ポリマーの重合度は系に存在する物質(移動剤)への移動定数で決められるが、その結果生成せる移動剤ラジカルの再開始効率は重合速度に重要な役割をはたす。この両者のおこり易さのちがいにによって移動剤、禁止剤、抑制剤、テロゲンなどと区別されていることは衆知のところである。モノマー、開始剤および溶剤への移動定数はスチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニルおよびアクリロニトリルの重合については比較的くわしく研究されている¹⁾が、それ以外のモノマーについては十分研究されていない。また、多くの移動定数の大きい極性溶剤についての動力学解析手段も完全でなく、再開始効率も知られていない。ポリマーラジカルの分子内あるいは分子間の移動反応は分枝あるいはブロック・グラフト重合体の合成と関連して重要であるが、基礎的研究は意外に少ない。

禁止剤あるいは抑制剤を含めて停止剤とよばれるが、これには結合型のもの(安定ラジカル)、退化的移動型のもの(フェノール類、FeCl₃など)および退加的付加型(共重合型)のもの(O₂, S, ベンゾキノンなど)があるが、それらの作用機構はトレーサー法による最近の研究よりキノン・ニトロ化合物についてややくわしく解かった程度である。理想的禁止剤は動力学的研究とくに開始(停止)速度を求める上に欠くことのできないものであるが、比較的取扱いやすく、定量的に追跡が容易で、ポリマーラジカルとのみ定量的に反応し、開始効率も0であるようなものは見出されていない。DPPHはこの条件を満

足しないことが見出されて

いるが、最近 Galvinoxyl (3) とよばれるものが合成され、低分子ラジカルの捕

捉剤としてすぐれているそうである⁴⁷⁾。また、停止剤は工業的にもモノマーの貯蔵という点から重要なものであるが、モノマーの種類によっていちじるしく作用効率が異なる。たとえば、ベンゾキノン(3)はスチレンに対しては強力な禁止剤であるが、メタクリル酸メチルについては禁止作用は認められない¹⁾。とくに後者のモノマーについての有効な禁止剤は認められておらず、その開発は重要な問題である。

V. ポリマーラジカルの反応性

モノマーおよびそのラジカルの反応性については

Alfrey-Price の Q, e 論で述べられてきた¹⁾。それによると生長反応の速度定数(k_p)はつぎのように表わされると仮定している。

ここで、 P はラジカルの反応性、 Q はモノマーの共鳴因子、 $e_1 e_2$ はそれぞれラジカルとモノマーの極性因子である。また、 $c_1 c_2$ はラジカルとモノマーの荷電、 r は遷移状態での荷電間距離、 D は系の有効誘電率、 T は絶対温度、 K は定数である。

Alfrey-Priceはスチレンの $Q=1$, $e=-0.8$ とにおいて共重合結果より多くのモノマーの Q, e 値をきめた。 Q, e 値はその後 Price ら⁴⁸⁾によって q, ϵ で表わし、それぞれ kcal/mol, e.s.u. の単位を与えたが、いずれにしろこの仮定は理論的支持をもたないにもかかわらず実際の共重合の結果を見事に説明することができた。これに対して、Bamford ら⁴⁹⁾はトルエンへの移動定数を基準としてそのポリマーラジカルの一般反応性とし、多くの付加・移動反応についての速度定数の一般反応性よりの偏異をハメットの関係式とむすびつけて解析し、 α, β でもってそれぞれモノマーの共鳴項と極性項に分けて考察した。いまだ、十分適用される段階にまでは達していないが、トルエンといった極性因子の関与しないものを基準としている点で Alfrey-Price の Q, e 論よりも具体性がある。

しかしながら、最近 Alfrey-Price の仮定を再検討すべ

図8 p -置換スチレンの k_p あるいは k_t と置換定数 (σ_p) の関係

き結果が発表された。それらについてのべる。その第1は木下・井本⁵⁰⁾によって p -置換スチレンについての生長あるいは停止反応速度定数を回転セクターを用いて求めた場合に観察された。すなわち、図8に示すごとく、 p -置換スチレンの k_p はハメット則を満足し、($\rho=+0.66$)、電気的反発の最も大きいと考えられる p -シアノスチレンについて k_p は最大となった。明かに Alfrey-Price の考えからすると最小となるべきである。しかし k_t についてはスチレンの p -位に置換基が入ると k_t は低下し、Alfrey-Price の考えと一致した。この点を如何に解釈すべきか問題である。

第2は Alfrey-Price によると k_p は系の誘電率で変わってしかるべきである。しかし、共重合の実験を種々の誘電率をもつ溶剤中で行い、 $r_1 r_2$ を求めた結果は全く変わらなかったが、この場合に共重合に選ばれたモノマーの組合わせは比較的遷移状態で極性寄与の少ない場合であり、極性寄与の大きいモノマーの組合わせでは変わってしかるべきと思われる。

図9 メチル親和力と Q の関係
●: スチレンの $e=0$, ×: $e=-0.8$,
○: $e=1$ とした場合

第3は Alfrey-Price の Q, e 論ではラジカルの e 値をモノマーの e 値と同じと仮定し、スチレンの e 値を -0.8 としている点である。この問題に対して川端、鶴田、古川⁵¹⁾ はスチレンの $Q=1.0$, $e=0$ において Alfrey-Price の式より種々モノマーの Q, e 値を再計算した。このようにして得られた Q 値はメチル親和力と図9に示すごとく直線関係を満足し、 $e=-0.8$ とした場合よりも直線性のいいことを認めた。また、ラジカルとモノマーの e 値をそれぞれ e_R と e_M に区別し、 $e_R e_M = e_{RM}$ として極性項を表わす方がよりよく事実を説明しうることをみとめた。このようにして計算された、 Q, P, e 値は分子軌道法による計算結果よりも妥当性が確かめられた。(昭和37年9月18日受理)

註1. 拡散過程には自己拡散(並進拡散)と相互拡散(セグメント拡散)とがあり、粘稠な媒体中では前者が支配的となるが、通常の塊状重合では後者が常に支配的である。

註2. 均一重合での加速効果はポリマー濃度は一定で Kt が低下するとして説明されているが、不均一重合では Kt は一定でポリマー濃度が増大すると説明されており説明が統一されていない。

文 献

- 1) 大津, “高分子の合成” p. 9 (1962, 化学同人); 化学と工業, **15** 220 (1962)
- 2) J. C. Bevington, “Radical Polymerization” Academic Press Inc. (1961)
- 3) D. S. Breslow, G. E. Hulse, A. S. Matlack, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 3760 (1959); N. Ogata, *Makromol. Chem.* **40** 55 (1960); *J. Polymer Sci.* **46** 271 (1960) など
- 4) K. Mienes, *Kunststoffe* **51** 469 (1961) に紹介がある
- 5) J. L. Long, W. A. Pavelich, H. D. Clarey, *J. Polymer Sci.* **55** S31 (1961)
- 6) 総説として麻生, 高分子 **8** 518 (1959); C. S. Marvel et al., 化学 **15** 929 (1960); *J. Am. Chem. Soc.* **81** 4737 (1959)
- 7) 戸倉, 松田, 工化 **64** 501, 713 (1961) ほか
- 8) 伊藤, 林, 三枝, 古川, 工化 **65** 703 (1962)
- 9) J. W. L. Fordham et al., *J. Polymer Sci.* **39** 321, 335 **41** 73 (1959)
- 10) Iu. A. Titov, *Uspekhi Khim.* **30** 739 (1961)
- 11) G. Greber, G. Egle, *Makromol. Chem.* **40** 1 (1960)
- 12) 槇本, 鶴田, 古川, 第10回高分子年次大会(1961) 要旨集 p. 138
- 13) Rohm and Haas Co., *Belg.* 566,713
- 14) C. E. H. Bawn, *Proc. Chem. Soc.* **1962** 165; N. Gaylord, H. Mark, *Makromol. Chem.* **44~46** 448 (1961)
- 15) 桜田, 南部, 日化 **80**, 307 (1959)
- 16) J. F. Brown, Jr., D. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 5671, 5678 (1960)
- 17) H. Ringsdorf, C. G. Overberger, *Makromol. Chem.* **44~46** 418 (1961)
- 18) 古川教授の立体特異性重合の国際会議(1962) メモ集より
- 19) P. H. Burleigh, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 749 (1960)
- 20) I. Rosen, P. H. Burleigh, J. F. Gillespie, *J. Polymer Sci.* **54** 31 (1961)
- 21) K. C. Minsker et al., *Vysokomol. Soed.* **1** 1403 (1959)
- 22) 角, 井本, *Makromol. Chem.* **50** 161 (1961)
- 23) V. A. Kargin, V. A. Kabanov, V. P. Zubov, *Vysokomol. Soed.* **2** 767 (1960)
- 24) F. A. Bovey, *J. Polymer Sci.* **47** 480 (1960)
- 25) 井本, 大津, 清水, 日化 第14年会 (1961)
- 26) 大津, 原田, 中林, 日化 第15年会 (1962)
- 27) J. D. Biandi, F. P. Price, B. H. Zimm, *J. Polymer Sci.* **25** 27 (1957)
- 28) A. E. Nicholson, R. G. W. Norrish, *Disc. Faraday Soc.* **22** 97, 104 (1956)

- 29) M. F. Vaughan, *Trans. Faraday Soc.* **48** 576 (1952)
- 30) P. Hayden, H. Melville, *J. Polymer Sci.* **43** 201, 215 (1960)
- 31) G. M. Burnett, G. L. Duncan, *Makromol. Chem.* **56** 154 (1961)
- 32) A. M. North, G. A. Reed, *Trans. Faraday Soc.* **57** 859 (1961)
- 33) S. W. Benson, A. M. North, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 935 (1962)
- 34) C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, *Proc. Roy. Soc.* **A241** 364 (1957)
- 35) 井本, 大津, 高分子研究発表会 (1961)
- 36) 井本, 大津, 第11回高分子年次大会 (1962)
- 37) C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, *Proc. Roy. Soc.* **A239** 214 (1957); E. R. Entwistle, *Trans. Faraday Soc.* **56** 284 (1960) など
- 38) 大津, “最近の触媒化学” テキスト p. 144 (1961)
- 39) 川口, 井本, 大津, 真空化学 **10** 164 (1962)
- 40) 古川, 鶴田, 中山, *Makromol. Chem* **40** 79 (1960); 工化 **63** 876 (1960) ほか
- 41) 大津, *Memoirs of Faculty of Eng. Osaka City Univ.* **3** 205 (1961)
- 42) G. S. Misra, A. Hafeez, K. S. Sharma, *Makromol. Chem.* **51** 123 (1962)
- 43) S. Okamura, T. Matabe, *Polymer* **2** 83 (1961)
- 44) P. E. M. Allen, C. R. Patrick, *Makromol. Chem.* **48** 89 (1961)
- 45) C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, *Trans. Faraday Soc.* **55** 1451 (1959)
- 46) P. W. Allen, F. M. Merrett, J. Scanlan, *Trans. Faraday Soc.* **51** 95 (1955)
- 47) 桜井, ビニル部会講演 (1962年6月)
- 48) T. C. Schwan, C. C. Price, *J. Polymer Sci.* **40** 457 (1959)
- 49) C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, *Trans. Faraday Soc.* **55** 418 (1959); *Symposium on Makromol. Chem.* (Moscow, 1960) 要旨集
- 50) 木下, 井本, 日化 15年会発表: 木下氏学位論文
- 51) 川端, 鶴田, 古川, 工化 **65** 60, 64 (1962)

次 号 予 定 目 次

有機合成化学協会賞表彰関連記事

総 説

過酸化物の種々の試剤による分解機構……………徳丸 克己
不斉合成……………三井生喜雄

報 文

アセチレンとアンモニアを原料とするアセトニトリル

の製造研究……………山本 俊雄
エタノールの接触脱水素縮合反応 (第6報) ……江藤 勝清
水の存在における芳香族ニトロ化合物の接触還元 (第1報) ……佐野 政

資 料

ポリアミド系合成繊維……………鶴田 基弘

業界情勢

顔料工業界の展望……………竹下 正明

協会誌専用

フ ァ イ ル

協会誌保存用ファイルを準備致しております。ご希望の方は実費でお頒け致します故
代金を添えてお申込み下さい。

定 価 1部 120円 (12冊綴り)

送 料 1部 60円

(ただし都内〔23区内〕の場合7部迄は小包で送付致しますので50円で可)