

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 22 集

昭 和 40 年 9 月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 22 集

昭 和 40 年 9 月

日本化学繊維研究所

講演集 第22集

第22回 日時 昭和39年10月6日(火曜日)

講演会 場所 織業クラブ(大阪市東区備後町三丁目)

目 次

開会の辞	日本化学繊維研究所理事	奥田	東	
螢光法による高分子固体の研究(Ⅱ)				
分子配向の測定	高分子化学教室	西島安則	1	
反応性モノマーのグラフト共重合と架橋による木綿の化学処理	化学研究所	○辻池田和一郎	雄	11
非定常高重合反応の速度論	燃料化学教室	鍵谷井謙	勤一	21
合成高分子スルホン酸触媒によるエステルのケン化反応	高分子化学教室	○坂口康友義	義彦	39
		小野村恭		
段階重合に関する二、三の実験	高分子化学教室	○野間大藤	夬吉	之雄
放射線低温溶液重合	高分子化学教室	岡村誠晃	一郎	71
		林岡仁上	史捷	
不齊重合と立体規則性重合	合成化学教室	古川淳	二	83
〔未受理〕				
溶融高分子の流動性	高分子化学教室	小野木重治		
500KV電子顕微鏡の概略とその応用結果	化学研究所	小林恵之助		
炭化水素分子エネルギーと結合解離エネルギーとの相関関係——有機化学反応性を統一的に解釈する反応理論の確立に向っての不安定エネルギー理論の寄与——について	燃料化学教室	新藤春宮	本彦武	男彦滋
閉会の辞	日本化学繊維研究所常務理事	森		

11. 開元寺塔
12. 開元寺塔
13. 開元寺塔
14. 開元寺塔
15. 開元寺塔
16. 開元寺塔
17. 開元寺塔
18. 開元寺塔
19. 開元寺塔
20. 開元寺塔
21. 開元寺塔
22. 開元寺塔
23. 開元寺塔
24. 開元寺塔
25. 開元寺塔
26. 開元寺塔
27. 開元寺塔
28. 開元寺塔
29. 開元寺塔
30. 開元寺塔
31. 開元寺塔
32. 開元寺塔
33. 開元寺塔
34. 開元寺塔
35. 開元寺塔
36. 開元寺塔
37. 開元寺塔
38. 開元寺塔
39. 開元寺塔
40. 開元寺塔
41. 開元寺塔
42. 開元寺塔
43. 開元寺塔
44. 開元寺塔
45. 開元寺塔
46. 開元寺塔
47. 開元寺塔
48. 開元寺塔
49. 開元寺塔
50. 開元寺塔
51. 開元寺塔
52. 開元寺塔
53. 開元寺塔
54. 開元寺塔
55. 開元寺塔
56. 開元寺塔
57. 開元寺塔
58. 開元寺塔
59. 開元寺塔
60. 開元寺塔
61. 開元寺塔
62. 開元寺塔
63. 開元寺塔
64. 開元寺塔
65. 開元寺塔
66. 開元寺塔
67. 開元寺塔
68. 開元寺塔
69. 開元寺塔
70. 開元寺塔
71. 開元寺塔
72. 開元寺塔
73. 開元寺塔
74. 開元寺塔
75. 開元寺塔
76. 開元寺塔
77. 開元寺塔
78. 開元寺塔
79. 開元寺塔
80. 開元寺塔
81. 開元寺塔
82. 開元寺塔
83. 開元寺塔
84. 開元寺塔
85. 開元寺塔
86. 開元寺塔
87. 開元寺塔
88. 開元寺塔
89. 開元寺塔
90. 開元寺塔
91. 開元寺塔
92. 開元寺塔
93. 開元寺塔
94. 開元寺塔
95. 開元寺塔
96. 開元寺塔
97. 開元寺塔
98. 開元寺塔
99. 開元寺塔
100. 開元寺塔

螢光法による高分子固体の研究(Ⅱ)

分子配向の測定

西 島 安 則*

1. 緒 論

前回の報告においては、高分子固体の構造と物性に関する一連の研究の中で、高分子鎖の固体中での種々な運動を螢光分子の励起状態の寿命 ($10^{-8} \sim 10^{-10}$ 秒) を時間の尺度として捕捉する方法について述べた¹⁾。この報告では、高分子固体の物性を支配する今一つの重要な因子である分子配向を螢光の偏光度の角度分布から測定しようとする試みについて述べる²⁾³⁾。

高分子固体における分子配向は、光学的には、配向による光の屈折や吸収の異方性に基いた複屈折や二色性法（赤外部、可視部、紫外部）によって測定される。また、もし高分子結晶の配位の局所的なゆらぎの範囲が光の波長程度（数千オングストローム）であるときには、光の散乱の角度分布からも高分子結晶の配向の状態が観察される⁴⁾。高分子鎖の配向が、多くの合成繊維に見られるような、一軸配向の場合、もし光の屈折や吸収の異方性の原因が定量的に解明されているならば、複屈折や二色性と分子配向とは関係づけて取り扱うことが可能である⁵⁾⁶⁾。しかしながら、ある種の天然繊維に見られるらせん配向や、二軸延伸された高分子皮膜における二軸配向のように、配向の形式が簡単な一軸配向でないときは、複屈折や二色性からその配向状態を知ることは困難である。特に、二軸延伸皮膜のような、直交二軸配向においては、複屈折や二色性法では配向と無配向の区別ができなくなり、配向の測定は全く不可能である。光の散乱による方法は、光の屈折や吸収の異方性に基づく方法におけるよりもさらに、その光学的な取り扱いは複雑であり、構造と関係づけるに当っては、光を散乱している構造因子に対する慎重な考察を必要とする。

ここで述べる螢光の偏光度による配向の測定によれば、このあと詳しく考察するように、配向の形式の如何を問わずにその配向状態を知ることができる。この方法は、通常の一軸配向はもちろん、他の光学的な測定では知ることができない直交二軸配向の状態に対しても正確な知見を与える。したがって、特に高分子皮膜の二軸延伸による配向や、繊維紡糸時の配向過程の追求には一つの新しい測定方法として活用されることが考えられる。

高分子固体中の結晶の配向については、X線や電子線の回折が有効な測定方法として用いられるが、高分子固体中に螢光分子を導入する螢光方法では、非晶部にある分子鎖の配向が測定されるため、これらの両方法を併用すれば、高分子固体中での変形による構造転換の過程が正しく追跡されることが期待できる。

2. 原 理

2.1 螢光分子の吸収と発光

基底状態にある螢光分子が光を吸収して励起状態（普通は励起一重項状態）になると、そのエネルギーは、螢光の発光によって放出されるか、あるいは、内部転換などの無輻射遷移によって熱として放散されて、分子は元の基底状態にもどる。しかし、分子は多少とも光学的に異方性で

* 高分子化学教室

あり、光の吸収や螢光の発光では、分子内に固定された軸に沿って選択的に電子振動が起ると考えられる。この光の吸収と螢光の発光における異方性の問題は、分子内に発光軸 (emitting oscillator) F 、と吸収軸 (absorbing oscillator) A を想定することによって取り扱われる。ここでは、最も単純な場合として、この A および F の両軸が線振動軸 (linear oscillator) であり、しかも分子内の一つの軸上に一致する場合を考える。この単純化した取り扱いは、一見非常に単純化し過ぎた極端な場合のように考えられるが、多くの螢光色素において、その吸収曲線の長波長側の主吸収帯に相当する波長で励起した場合よく実測値と一致する⁷⁾。

今一つこの取り扱いにおいて仮定することは、螢光分子が光を吸収してから、螢光を発光するまでの間媒体中に固定されていることである。いいかえれば、螢光の励起状態の寿命は、媒体中の螢光分子の回転の緩和時間に較べて非常に短いとする⁸⁾⁹⁾。この仮定は常温における高分子固体においては十分成立つが、たとえ、緩和時間が比較的短い高分子溶液や溶融物中の配向に対しても以下の理論に緩和時間の項を導入して展開することは困難ではない¹⁰⁾。

螢光分子を線偏光で励起すると、励起光の電気ベクトルが分子の吸収軸 A と平行なとき、その分子は最大の確率で光を吸収するが、励起光の電気ベクトルと A 軸のなす角度 (α) が大きくなるにつれて励起の確率は減少し、 α が直角の時励起確率は零、すなわち、螢光分子は全く光を吸収しなくなる。この関係は、吸収確率が $\cos^2\alpha$ に比例するとして表わされる。光を吸収して励起された螢光分子が発する螢光は線偏光でその電気ベクトルの方向は分子の発光軸 F に一致している。光を吸収する段階での異方性は、いわゆる二色性であるが、それに加えて、この発光の段階における螢光の偏光性が媒体中の分子の配向について新たな知見を付加することになる。

2.2 萤光分子の配向と螢光の偏光強度分布

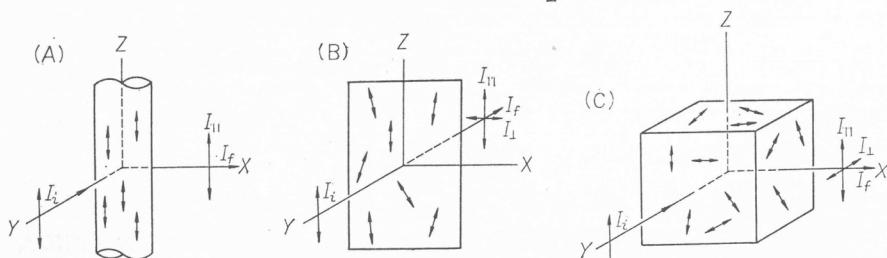
上に述べたように、媒体中に分散した螢光分子の集団を線偏光で励起すると、入射光の電気ベクトルの方向に近い吸収軸 A の配向をもつ分子が選択的に励起され、さらにその励起された分子は、発光軸 F (この場合、 F 軸は A 軸に一致していると考える) に平行な電気ベクトルをもつ線偏光の螢光を発するため、たとえ、螢光分子が媒体中で完全に無配向に分散していても、系から発する螢光は全体として部分偏光となる。以下、単純な配向の諸形式に対して理論的に期待される螢光の偏光強度分布を求ることとする。

2.2.1 二次元の無配向分布の場合

螢光分子の A 軸および F 軸が第1図Bに示すように、二次元の面内にあり、しかも完全に無配向の場合、この系を第2図に示すように、 Z 軸に平行な電気ベクトルをもつ偏光で励起すると、それぞれの分子は吸収軸 A と Z 軸のなす角 α の $\cos^2\alpha$ に比例した確率で光を吸収するが、その最大確率を K とし全体の螢光分子数を A 、そのうちで励起された分子の数を A^* とすれば、

$$\frac{A^*}{A} = K \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \alpha d\alpha = \frac{K}{2} \quad (1)$$

すなわち、第1図Aに示すような完全一軸配向の場合の $\frac{1}{2}$ の確率で励起される。



第1図 分子配向の諸形式。A:一次元完全一軸配向。B:二次元部分一軸配向。C:三次元無配向

この系から発する蛍光の偏光強度の角度分布を見るため、偏光板（検光子） P_2 を通して蛍光強度を観察する。第2図に示すようにその偏光板の偏光軸（透過偏光の電気ベクトルの方向）を P_2 軸とし、 P_2 軸を Z の方向から X の方向に回転する。 P_2 軸が Z 軸となす角が θ のときの透過蛍光強度を I_θ とすれば、

$$I_\theta = K \cdot \Phi \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \alpha \cdot \cos^2(\theta - \alpha) d\alpha \quad (2)$$

ここに、 Φ は蛍光収率である。

$\theta=0$ のときの I_θ を I_{\parallel} とし、 $\theta=90^\circ$ のときのそれを I_{\perp} とすれば、

$$\left. \begin{aligned} I_{\parallel} &= \frac{3}{8} K \cdot \Phi \\ I_{\perp} &= \frac{1}{8} K \cdot \Phi \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

となり、

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (4)$$

上の式で表わされる偏光度 P は 0.5 となる。なお、この場合の全蛍光強度は、

$$I_T = I_{\parallel} + I_{\perp} \quad (5)$$

で与えられる。

2.2.2 三次元無配向分布の場合

蛍光分子が媒体中で、第1図Cに示すように、三次元に完全配向の分布をしている場合、 Y 軸の方向から、 Z 軸に平行な電気ベクトルをもつ偏光で励起し、 X の方向から上記の場合と同様に偏光板を通して蛍光を観察する。

まず、励起の確率は、第3図に示す座標を用いればつぎのように与えられる。

$$\frac{A^*}{A} = K \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \alpha \cdot \sin \alpha d\alpha d\varphi = \frac{K}{3} \quad (6)$$

この場合には、第1図Aに示すような完全一軸配向に較べて全体の励起確率は $\frac{1}{3}$ となる。

この蛍光を x 軸の方向から観察するとき、偏光板の軸 P_2 は $Z-Y$ 面内で回転すると考えればよいが、第3図に示すように、 P_2 軸と Z 軸のなす角を θ 、 P_2 軸と蛍光分子の A 軸となす角を β とすれば、偏光蛍光強度の角度分布はつぎの式で与えられる。

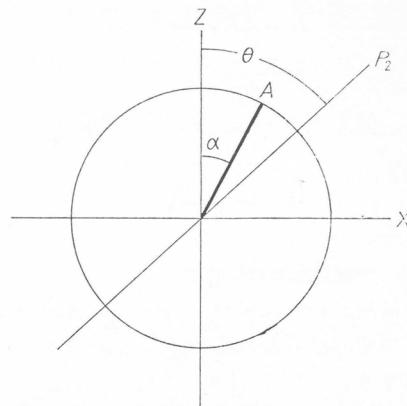
$$I_\theta = \frac{1}{2\pi} K \cdot \Phi \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \alpha \cos^2 \beta \sin \alpha d\alpha d\varphi \quad (7)$$

ここに、

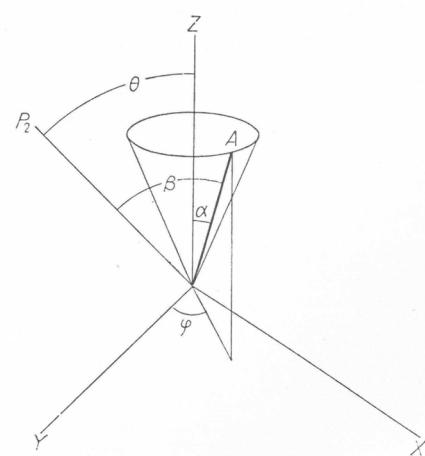
$$\begin{aligned} \cos^2 \beta &= \sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \beta \cdot \sin^2 \theta + \cos^2 \alpha \cos^2 \theta \\ &\quad + 2 \sin \alpha \cos \alpha \cos \varphi \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \end{aligned} \quad (8)$$

(8)式を(7)式に代入して積分すればよいが、この場合、分布の対称性から cross term は積分値が零となり結果は簡単に次式で与えられる。

$$I_\theta = \frac{1}{15} K \cdot \Phi [\sin^2 \theta + 3 \cos^2 \theta] \quad (9)$$



第2図 二次元完全無配向分布の座標



第3図 三次元完全無配向分布の座標

前と同様に I_{\parallel} と I_{\perp} を求めると

$$\left. \begin{aligned} I_{\parallel} &= \frac{3}{15} K \cdot \Phi \\ I_{\perp} &= \frac{1}{15} K \cdot \Phi \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

となり、偏光度 p は二次元の完全無配向のときと同じく 0.5 となる。また、このときの全蛍光強度は、

$$I_f = I_{\parallel} + 2I_{\perp} \quad (11)$$

で与えられる。

2.2.3 一軸完全配向の場合

種々な形式の分布に対する蛍光の偏光強度分布は、上記の無配向の場合の式に分布函数を導入して演算すれば容易に求めることができる。まず、最も単純な完全一軸配向(第1図, A)について考察する。

励起光の電気ベクトルが配向軸Zと一致しているときは、すべての蛍光分子は最大の確率で吸収するので、全体の励起確率は、

$$\frac{A^*}{A} = K \quad (12)$$

となり、発する蛍光はZ軸に平行な電気ベクトルをもつ完全偏光となる。したがって、蛍光を偏光板を通して観察すれば、その偏光強度の角度分布は簡単に

$$I_{\theta} = K \cdot \Phi \cdot \cos^2 \theta \quad (13)$$

となり、

$$\left. \begin{aligned} I_{\parallel} &= K \cdot \Phi \\ I_{\perp} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

となるので、偏光度 p は 1.0 である。

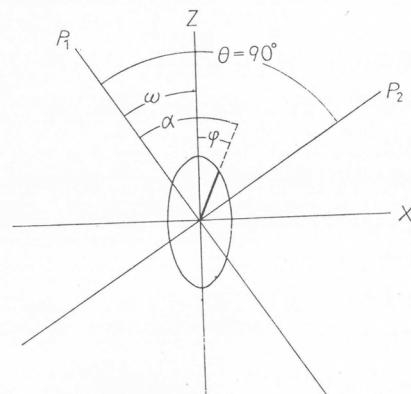
分布函数の形を仮定した場合は、複屈折法や二色性法の場合と同様に、この偏光度からいわゆる配向度を計算することができるが、蛍光法による配向測定の重要な特長の一つは、分布の形そのものを求め得ることにある。そのためには、一つの方法として、励起光側の偏光板の偏光軸 P_1 に対して、蛍光測光側の偏光板の偏光軸 P_2 をある角度(例えば 0° と 90°)に固定して試料を回転しながら測光することが考えられる。 P_1 と P_2 を直交($\theta=90^\circ$)させた場合の角度のとり方を第4図に示す。このときには、 I_{\perp} が回転角 ω の函数として測定され、 $\theta=0^\circ$ 、すなわち P_1 と P_2 を平行にしたときには、 I_{\parallel} が ω の函数として求められる。この方法によれば、 $I_{\parallel}(\omega)$ と $I_{\perp}(\omega)$ から、分布函数 $\Psi(\varphi)$ が求められる。

最も簡単な完全無配向のときは、もちろん I_{\parallel} も I_{\perp} もともに ω には無関係で、常に(3)式で与えられる値を示す。

ここに取り扱う一軸完全配向の場合には、 $I_{\parallel}(\omega)$, $I_{\perp}(\omega)$ はそれぞれつぎの式で与えられる。

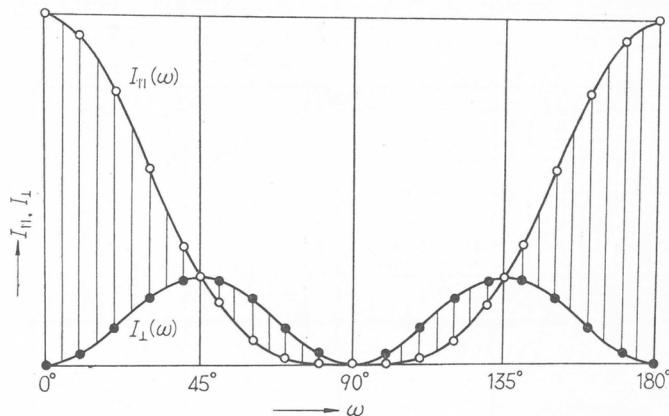
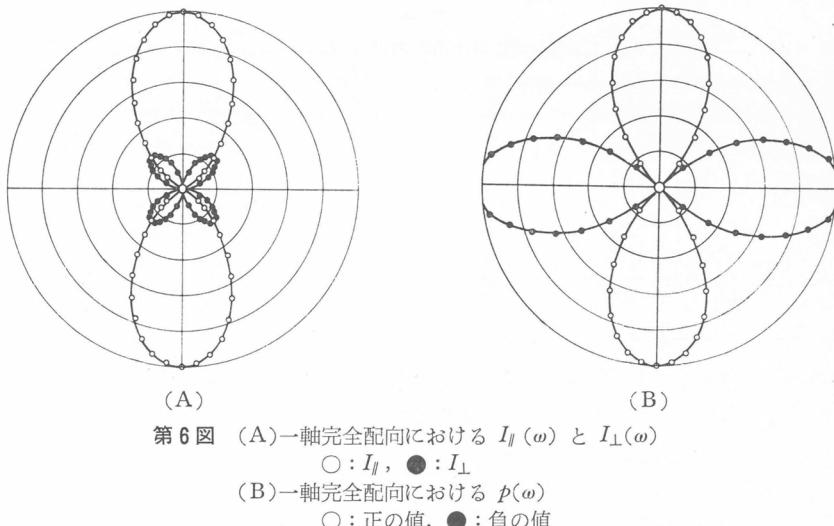
$$\left. \begin{aligned} I_{\parallel}(\omega) &= K \cdot \Phi \cos^4 \omega \\ I_{\perp}(\omega) &= K \cdot \Phi \cos^2 \omega \sin^2 \omega \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

これを回転角 ω に対してプロットすれば第5図のようになる。



第4図 二次元配向試料の回転

回転角 ω に対する I_{\parallel} と I_{\perp} の変化は極座標では第 6 図(A)となり、(4)式で定義される偏光度 p は第 6 図(B)に示すように、回転角 ω が 90° 近傍では大きな負の値を示す。

第 5 図 一軸完全配向における $I_{\parallel}(\omega)$ と $I_{\perp}(\omega)$ 第 6 図 (A)一軸完全配向における $I_{\parallel}(\omega)$ と $I_{\perp}(\omega)$

○ : I_{\parallel} , ● : I_{\perp}

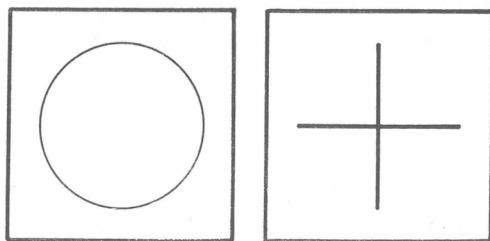
(B)一軸完全配向における $p(\omega)$

○ : 正の値, ● : 負の値

2.2.4 直交二軸完全配向の場合（二次元無配向の場合との比較）

この蛍光法による配向測定の特長を最も端的に示す分布の形式として、直交二軸配向について考察する。

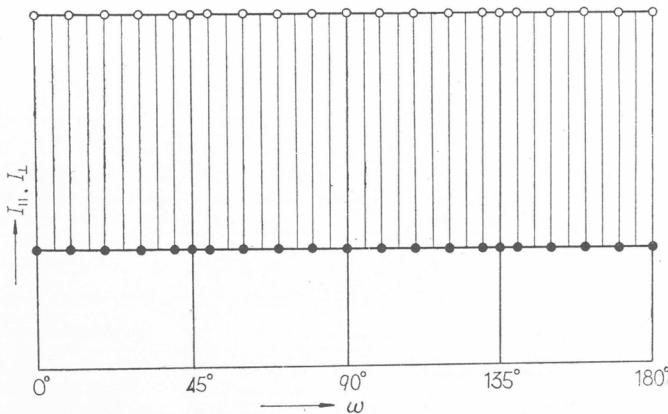
高分子皮膜を二軸延伸する場合、分子配向が面内で二次元無配向となるか、直交二軸配向となるかは、高分子皮膜の物性を考える上で極めて重要な問題である。しかしながら、第 7 図に示すこの両者を区別することは、複屈折法においても二色性法においても不可能である。何故なら、この両者は共に面内で、屈折率も光の吸収も全く等方性となる。この場合偏光で励起したとき、その励起確率は試料の回転角に無関係である。したがって、蛍光の全強度も試料の回転角に無関係である。しかしながら、蛍光の偏光強度の角度分布



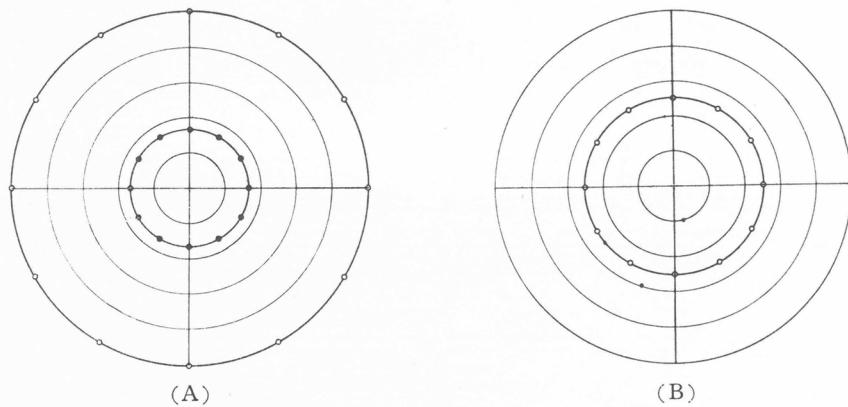
第 7 図 二次元無配向分布と直交二軸配向

は、この両配向形式間で全くその様相を異にする。

二次元無配向分布では、 $I_{\parallel}(\omega)$ と $I_{\perp}(\omega)$ は(3)式で示した一定値を ω に無関係に示し、第8図のようになる。極座標では、第9図(A)となり、 p の値は第9図(B)に示すように、 ω に無関係に0.5である。



第8図 二次元無配向分布における $I_{\parallel}(\omega)$ と $I_{\perp}(\omega)$



第9図 (A) 二次元無配向分布における $I_{\parallel}(\omega)$ と $I_{\perp}(\omega)$

$\circ : I_{\parallel}$, $\bullet : I_{\perp}$

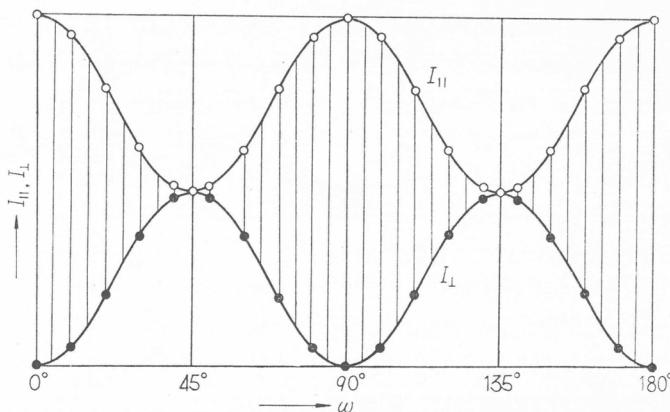
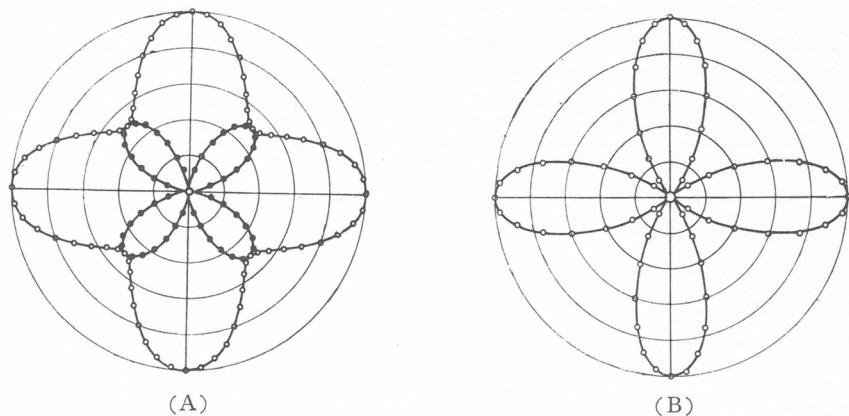
(B) 二次元無配向分布における $p(\omega)$

一方、直交二軸完全配向の場合には、前述の一軸完全配向での取り扱いから、容易に導くことができるよう、 $I_{\parallel}(\omega)$ と $I_{\perp}(\omega)$ は次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} I_{\parallel}(\omega) &= K \cdot \Phi (\cos^4 \omega + \sin^4 \omega) \\ I_{\perp}(\omega) &= 2K \cdot \Phi \sin^2 \omega \cdot \cos^2 \omega \end{aligned} \right\} (16)$$

これを ω に対してプロットすれば第10図となる。前と同様に極座標にプロットすれば、第11図(A), (B)となり共に第9図に見られる二次元無配向の場合とは全く異った形を示す。

このことは、高分子皮膜における分子配向の研究において、蛍光法が他の方法では追求し得ない二次元分布の分野で極めて有効に用いられることを示すものである。またさらに、今まで単なる一次元の一軸配向過程としか見られなかった繊維延伸過程についても、この蛍光法の応用が、より複雑な配向の機構を顕現するようになる可能性を暗示するものである。

第10図 直交二軸完全配向における $I_{\parallel}(\omega)$ と $I_{\perp}(\omega)$ 第11図 (A) 直交二軸完全配向における $I_{\parallel}(\omega)$ と $I_{\perp}(\omega)$ $\circ : I_{\parallel}, \bullet : I_{\perp}$ (B) 直交二軸完全配向における $p(\omega)$

3. 測定方法と結果

以上特徴ある配向に対する螢光の偏光強度分布について述べ、この方法の原理を説明したが、測定の方法は極めて簡単で適當な螢光分子を高分子固体中に分散させて、その系を線偏光で励起し、発する螢光を偏光板を通して測定し、その螢光の偏光強度の配向軸に対する分布を求めればよい。ただ、系をできるだけ光学的に単純にし 結果から配向の形式や配向度を求め易くするために、試料の調製に当つてつぎの諸点に留意する必要がある。

(1) 螢光分子の濃度は螢光強度の測定可能な範囲で成る可く低くする。系内の螢光の再吸収などによる螢光の消偏光を避けるために濃度は 10^{-5} mole/l 以下に保つことが望ましい。螢光分子は高分子固体中に十分分散させて局所的に濃度の高い所のないようとする。

(2) 螢光分子は吸収軸と発光軸の配位の関係の単純なものを選ぶ。このことは、螢光分子を無配向の高分子固体中に分散させた時に、長波長側の主吸収帯の波長に相当する励起光（線偏光）で励起し、系より発する螢光の偏光が 0.5 に近いものを選ぶことによって満足される。

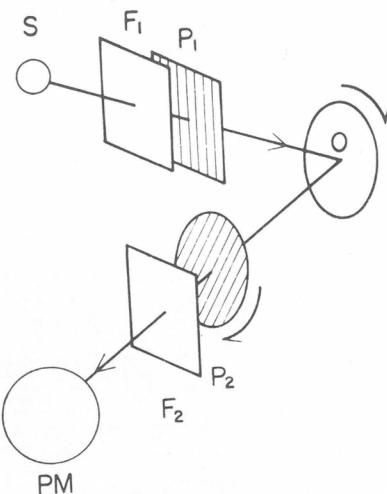
螢光法による配向測定の光学系の一例を第12図に示す。光源 S から発する光束をレンズ系で平行光束として、励起波長に相当する波長の単色光フィルター F_1 を通す。この単色光平行光束は、偏光板 P_1 を通り試料 O に達する。試料から発する螢光は偏光板 P_2 を通り、螢光のみを透

過して励起光の波長の光を遮断するフィルター F_2 を透過して測光器（例えば、光電子増倍管 PM）に至る。偏光板 P_1 および試料 O を固定しておいて、偏光板 P_2 を回転すれば、(2)式、(9)式、(13)式などで現わされるような I_θ を測定することができる。配向形式を知るために、(15)式、(16)式や、第5図、第6図、第8図、第9図、第10図、第11図に示される $I_{\parallel}(\omega)$ と $I_{\perp}(\omega)$ を測定するには、試料 O を回転しつつその各配位において偏光板 P_2 を回転して $I_{\parallel}(\omega)$ と $I_{\perp}(\omega)$ を求める。この操作を連続的に行うためには、例えば、試料 O を毎分 1 回転の角速度で回転しつつ、偏光板 P_2 を毎秒 60 回転して、測光器 PM に入る光強度を記録すれば、試料の配位 1 度毎の $I_{\parallel}(\omega)$ と $I_{\perp}(\omega)$ を測定することができる。

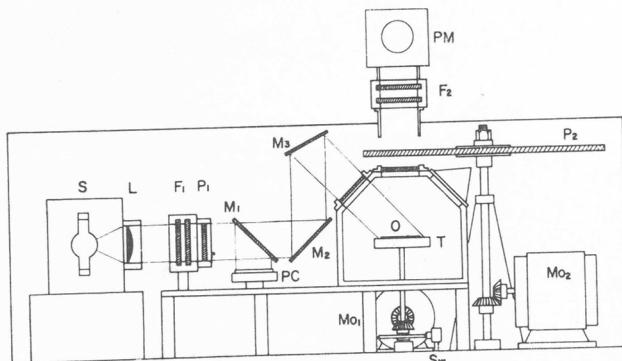
この原理による装置の設計図を第13図に示す。図中の主要部の符号は第12図の光学系におけるものと同一である。 M_2 , M_3 は表面反射の平面鏡であり、励起光の強度はガラス板 M_1 によって部分反射されて、光電池 PC

で測定される。偏光励起光はその電気ベクトルが紙面に垂直になるよう偏光板 P_1 が配位されている。試料 O は回転ステージ T 上に固定され、それは同期電動機 M_{01} で回転され、配向軸は同期スイッチ S_w で記録計やオシロスコープに記入される。蛍光は同期電動機 M_{02} によって駆動される偏光板 P_2 を通り、光電子増倍管 PM によって測光されるが、この光电流は、記録計あるいはオシロスコープに送られる。变形中の配向過程などの測定のためにはステージ T の上に延伸器を置く。また、配向の緩和などを測定するために、試料室の温度や雰囲気は目的に応じて調節される。装置および記録計などは第14図の写真に示す。

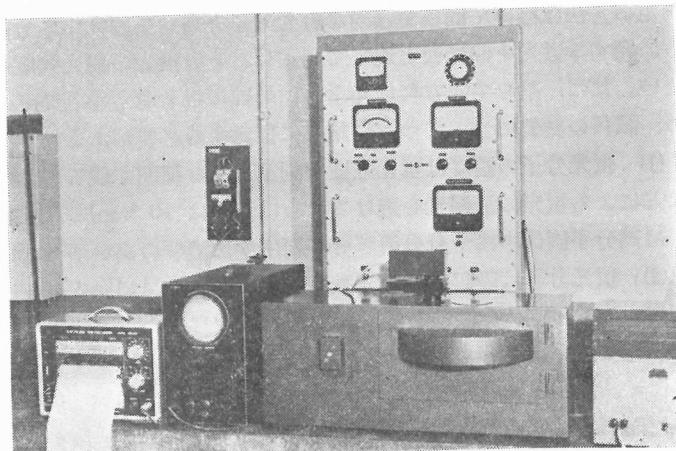
実験結果の一例として、ポリビニルアルコールの皮膜に



第12図 蛍光の偏光強度角度分布測定の光学系

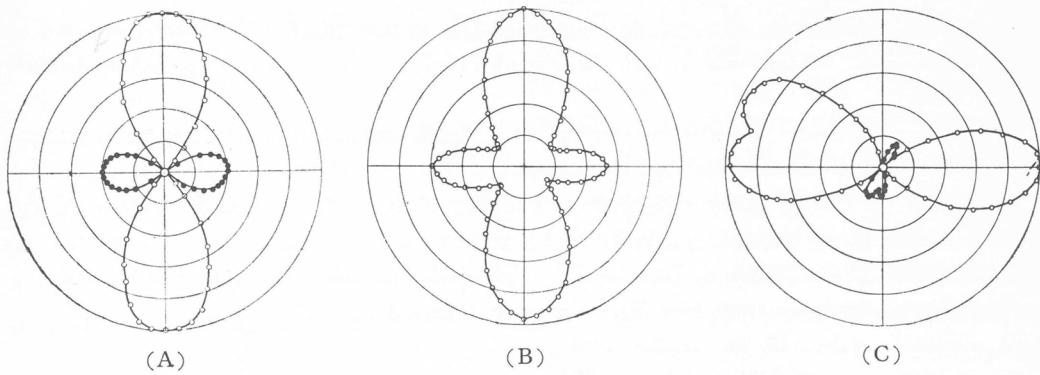


第13図 蛍光法による分子配向測定装置



第14図 蛍光法による分子配向測定装置

蛍光分子としてウラニンを分散した試料の二軸延伸過程の蛍光偏光度の角度分布 $p(\omega)$ を第15図に示す。まず、試料を一軸に約4倍延伸すると蛍光の偏光度角度分布 $p(\omega)$ は第15図(A)のようになり、第6図(B)と比較しても明らかのように、分子は殆ど完全一軸配向に近くなっている。つぎに、この試料を最初の延伸方向と直交する方向に第二次の延伸を行いつつ $p(\omega)$ の変化を測定すると、第二次延伸の延伸倍率が約2倍のとき、第15図(B)のような $p(\omega)$ の分布を示す。これは第11図(B)と比較して見れば、ほぼ直交二軸完全配向に近い配向形式をとっていることが判る。しかし、この状態での複屈折や二色性は殆ど無く完全無配向と同様な結果を与えることに注意せねばならない。さらに第二次延伸方向に延伸を続けると、延伸倍率約3倍で急に $p(\omega)$ の分布が変り丁度、Aの分布を 90° 回転したような第15図(C)を与える。これは分子の配向が、殆ど第二次延伸の方向に一軸配向の形をとったことを示す。



第15図 ポリビニルアルコール皮膜の直交二軸延伸による $p(\omega)$ の変化

- (A) 一軸延伸 (延伸は縦方向4倍)
- (B) Aの試料を直交軸方向に第二次延伸 (第二次延伸は横方向に2倍)
- (C) Bの試料をさらに横方向に延伸 (第二次延伸3倍)

このような複雑な配向過程の追跡はまた、例えば、高分子皮膜の延伸時のいわゆるネッキングの所においても観察された。

4. 考察と結論

蛍光法による高分子固体中の分子配向の測定について、その原理と方法を述べ、結果の一例を挙げた。この方法が、繊維や皮膜の構造やその変形時の構造変化の過程を研究する上で、今まで他の光学的な方法では測定できなかった複雑な配向の形を解明するのに役立つことが明らかとなつた。

ただ、この方法で直接に測定されるのは、高分子固体中に分散された蛍光分子の配向であることに注意せねばならない。蛍光分子の配向がその媒体である高分子の配向に直接関連して考察されるためには、蛍光分子が媒体の高分子と適当な親和性をもち、高分子の配向に沿って配向するか、あるいは、蛍光分子の形が著しく異方性であり、媒体の高分子の配向に対し特定の方位に固定されねばならない。ここに例として挙げたウラニンをポリビニルアルコール中に分散させた場合は、この前者に当ると考えられる。特別の場合としては、共役二重結合の連鎖をもつ高分子のように、高分子自身が分子鎖の方向に強い吸収の異方性をもち、またその分子鎖の方向に蛍光の発光軸をもつものがある。この場合は、蛍光法による配向の測定はそのまま真の高分子の配向を示すものである。

高分子固体中に蛍光分子を分散させる時、結晶性高分子であれば蛍光分子は結晶の外に存在す

ると考えねばならない。したがって、蛍光法による配向の測定が示すものは、非晶部の分子鎖の配向であるといえる。このことは、蛍光法が結晶性高分子固体の構造研究において重要な位置を占めることを意味する。結晶部の配向や配位は、X線や電子線の回折で測定されるので、結晶性高分子固体の変形に伴う結晶の配向や転換を測定しつつ、一方でこの蛍光法による非晶部での分子鎖の配向の観察をすることが可能になった。

蛍光法による配向の測定は、まだその緒についた所であり、今後種々の系について測定を行ない、また、高分子溶融体や溶液から固体を形成する過程における分子配向についても研究を進めるよう準備している。

文 献

- 1) 西島安則、日本化学会誌講演集、**21**, 23 (1964)
- 2) 西島安則、小野木禎彦、浅井武夫、高分子討論会講演集、**13**, 640 (1964)
- 3) Y. Nishijima, Y. Onogi and T. Asai, *Reports on Progress in Polymer Physics, Japan*, **8**, 131 (1965)
- 4) 例えば、R. S. Stein, "Newer Methods in Polymer Characterization," (ed. B. Ke) John Wiley and Sons, New York, Chapt. IV (1964) 参照
- 5) 例えば、R. Zbinden, "Infrared Spectroscopy of High Polymers", Academic Press, New York, Chapt. V (1964) 参照
- 6) 例えば、G. Oster, "Physical Techniques in Biological Research" (ed. G. Oster and A. W. Pollister) Academic Press, New York, Chapt. VII (1955) 参照
- 7) 西島安則、高分子、**13**, 80, 166, 238 (1964)
- 8) 西島安則、日本化学会誌講演集、**17**, 29 (1960)
- 9) G. Oster and Y. Nishijima, "Newer Methods in Polymer Characterization", (ed. B. Ke) John Wiley and Sons, New York, Chapt. V (1964)
- 10) G. Oster and Y. Nishijima, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, **3**, 313 (1964)

反応性モノマーのグラフト共重合と架橋による 木綿の化学処理

辻 和一郎*, 池 田 徹 雄*

1. 緒 言

木綿は多くのすぐれた性質を持っているが、他面多くの合成纖維に比較して向上が望まれる性質に弾性(防しわ性)、熱セッティングなどがあり、われわれもこれらの性質の改変を主要な目的として木綿の纖維状酢化その他の化学処理に関する研究を行なった¹⁾。また、纖維の性質を大きく改変するのに有効な手段として興味深いグラフト共重合についても研究を進め、スチレンをグラフトすることにより木綿の熱セッティング性、疎水性が顕著に向上することを認めた²⁾。しかしながら、スチレンのグラフトによる弾性の向上は充分とはいえない、この点についてはブタジエンなどのジエン系モノマーのグラフトが興味深いと考えられるので、これらについて検討し、ブタジエンやブタジエン-アクリロニトリルなどが木綿やレーヨンに100%もグラフトすると、それらの弾性度がポリエステル、アクリル、アセテート纖維などと同じ程度にまで向上することを認めた³⁾。しかしながら、ブタジエン系のグラフトの場合、纖維が着色する(安定剤などによる改善の可能性はあるにしても)難点があり、またグラフトの操作も工業的には必ずしも容易とはいえない。そこで、次に弾性向上の一方法として反応性基を持つモノマーをグラフトし、さらに後処理的に架橋結合を形成する方法について研究を行なった。このようなモノマーとして先ずアクリルアミドおよびグリシジルメタクリレートを用いた。

木綿に架橋結合を与えると弾性(防しわ性)は顕著に向上するが、同時に強度を大きく低下することが難点であり、未解決の問題として残されている。ポリビニルアルコール系合成纖維(ビニロン)においても架橋結合により弾性を向上すると結節強度を大きく低下することが難点となり、工業的応用を妨げている。しかしながら、ここに唯一の例外としてわれわれは次の事実を見出している⁴⁾。ポリビニルアルコール分子は一般に2%前後の少量ながら1,2-グリコール結合を含有している。これは周知のごとく過沃素酸により定量的に分解されてアルデヒド基を生じる。すなわち、過沃素酸分解により分子の両端あるいは一端にアルデヒド基を持つポリビニルアルコール分子が得られるわけである。このようなポリビニルアルコールを通常のポリビニルアルコールに混合して紡糸した纖維を硫酸で処理するとホルマリン処理を施さなくとも充分な耐熱水性が得られる。おそらく纖維の非結晶領域にある分解ポリビニルアルコール分子末端のアルデヒド基によりアセタール化が行なわれ、一種の長い架橋が形成されるものと考えられる。この場合、纖維の弾性は顕著に向上するが(3%伸長の伸長率弾性度は85%)、結節強度は全く低下しないことが興味ある事実として注目される。この際架橋分子の一部は結晶領域内にあることも考えられ、このような機構そのままを後処理的な架橋反応において実現することは難かしいとしても、長いフレキシブルな架橋によって強度的性質を大きく低下することなく弾性を向上する可能性があることを上の事実は暗示するものと考えられる。

木綿の架橋結合の長さが性質に及ぼす影響については従来多くの研究が行なわれているが、一般に架橋結合が長くなると明確とはいえないが強度的性質の低下がやや少ない傾向が認められる

* 化学研究所

結果が少くない⁵⁾。しかしながら、従来研究された架橋の長さも原子数20余りまであり、それ以上は今後の問題とされている⁶⁾。反能性基を持つモノマーのグラフト共重合は従来の研究例よりはるかに長い架橋を与える有力な手段と考えられる。

近年 Matschat⁷⁾はステアリン酸クロライドで木綿をエステル化すると二塩基酸の場合と同程度に防しわ性を向上することを認め、また McKelvey 等⁸⁾も同様にステアリン酸クロライド処理による綿布の防しわ性を認め、この際処理浴にピリジンを加えて塩酸による傷害を防ぐと強度低下は10%程度に抑え得ることを見出した。これらにより架橋でなくとも長い側鎖により弾性が向上されることが知られる。また群馬大学根岸教授⁹⁾は種々のアクリル酸エステルの木綿に対するグラフトについて研究を行ない、アクリル酸ブチルのような柔軟なポリマーを与えるモノマーをグラフトした場合防しわ度の向上が大きく、強度低下は比較的少ないことを認めた。この場合の弾性向上はフレキシブルなグラフト鎖のからみ合いによる一種のポリマー架橋による効果と考えられた。われわれは反応性基を持ったモノマーをグラフトして、これに更に化学的な架橋結合を与えて、その効果を検討しようとするものである。

2. アクリルアマイド

セルロース繊維に対するアクリルアマイド(以下AMと略す)のグラフトについては従来1,2の研究が行なわれている。鴨川等¹⁰⁾¹¹⁾は綿布に Ce^{IV} 塩を触媒として AM をグラフトし、これをアルカリ条件下でメチロール化し、さらに酸性触媒存在下で熱処理、あるいはアジパミド、メラミン、グリセリンなどの多官能性化合物で架橋し、酸、アルカリに耐える防しわ効果を得、強度低下も比較的少ない結果を得た。しかし、湿防しわ性については検討されていない。また Kulkarni 等¹²⁾は過硫酸カリ-チオ硫酸ソーダ系レドックス触媒法により綿布にアクリロニトリルをグラフトし、次にこれをアルカリで鹼化してアクリルアマイドとし、さらにホルマリンでメチロール化した後塩化マグネシウムを触媒として 150°C でキュアリングを行なった。処理布は乾、湿防しわ性を顕著に向上するが、強度、引裂強度は大きく低下する。また以上の研究ではいずれもグラフト率は10%以下の所で性質の検討が行なわれている。われわれはグラフト率をさらに広い範囲に変化して、種々の方法により化学的架橋を行ない、処理布の乾、湿防しわ度および強度的性質について検討を行なった。試料としては東洋紡 40'S 精練漂白綿布を用いた。またグラフトはすべて Co⁶⁰γ線照射(線量率 3.4×10^4 r/hr) によった。グラフト後沸とう水中で 16hr ホモポリマーを抽出した。

2.1 編布に対するアクリルアマイドのグラフトの例

グラフトの方法として γ 線による空気中前照射法および同時照射法の両者を検討した。前者の例として 0.1% NaOH で 1hr ポイルし、水洗、乾燥した試料綿布を空気中で 1hr γ 線前照射し(総線量 3.4×10^4 r)，AM の 30% 水溶液を用い凍結、脱気して、種々の温度で重合を行ない、沸とう水でホモポリマーを抽出した場合のグラフト率を示すと第1表の如くである。

第1表 空気中前照射法によるアクリルアマイドのグラフト率(%)

重合温度(°C)		100	70
重合時間(hr)			
0.5		22.8	20.5
1		22.9	48.5
3		36.1	—
5		61.7	—

(総線量 3.54×10^4 r, AM30%水溶液中重合)

また AM10%水溶液 30cc に綿布 0.30~0.36g を浸漬して室温で同時照射を行なった場合のゲ

ラフト率を第2表に示す。いずれの方法においても $10^4 \sim 10^5 \text{r}$ の比較的低線量によって数10%にいたる種々のグラフト率を得ることが知られる。

第2表 同時照射法(室温)によるアクリルアマイドのグラフト

時 間 (hr)	照 射	グラフト率 (%)
	総 線 量 (r)	
1	3.54×10^4	2.9
2	7.08 "	14.1
3	10.62 "	23.4
4	14.16 "	30.8
5	21.24 "	*

(AM10%水溶液中同時照射; *は沸とう水に不溶のホモポリマー生成)

なお、布外部の系中でのホモポリマーの生成を避けるために、試料布をAMの30%水溶液中に1hr 浸漬後2倍重量に圧搾し、封管内で $5 \times 10^5 \sim 10^6 \text{r}$ の照射を行なったが、グラフト率は0.2~3.1%に過ぎなかった。

2.2 アクリルアマイドグラフト綿布の架橋

次にこのようにして得られたAMグラフト綿布の架橋を行ない、架橋布の性質を検討した。グラフト法は主として空気中前照射法によった。先ず、約20%のグラフト率の布をホルムアルデヒド水溶液中で、いわゆる膨潤架橋を行なった結果を第3表に示した。

第3表 アクリルアマイドグラフト綿布のホルマリン膨潤架橋

HCHO 反応条件	HCHO% ^{a)}	℃	hr	グラフト率 (%) ^{b)}	防しづわ度(経) (%) ^{c)}		経糸強力 (g)	
					乾	湿	普通	結節
—	—	—	—	0 ^{d)}	40.2	46.6	319	341
—	—	—	—	22.8	33.6	55.8	318	267
7.5 ^{b)}	30	48	—	0	34.7	69.7	—	—
"	"	"	—	22.9	46.7	70.8	44	53
36	100	0.5	—	0	44.7	70.3	—	—
"	"	"	—	29.0	45.0	94.5	135	119
36	80	0.5	—	17.6	27.8	76.1	241	—
36	60	0.5	—	17.6	36.1	50.6	241	—

a) 触媒 H_2SO_4 0.04N, ただし b)のみは HCl 17.2%

c) 荷重 500g, 除重 5分後の防しづわ度

d) 0.1% NaOH 1hr boil

AMのグラフトだけでは布の経糸の強力低下は少ないが、防しづわ度は湿が若干増大する程度である。36%ホルマリンで100°Cで処理した場合、グラフト布の湿防しづわ度は95%（実際上ほとんど全くしづわがつかない）の高値に達するが糸の強力低下はかなり大きい。反応温度を80°Cにすると、湿防しづわ度も充分に高く、強力低下も比較的小ない結果が得られる。このように水の多い系では乾防しづわ度の向上は得られないことは通常の木綿の場合¹³⁾と変りはなかった。そこで次に Reeves¹⁴⁾の方法にならって浴中に氷酢酸を加えることによって浴中の水の組成を変化して行なった結果が第4表である。

通常の木綿の場合と同様に水/酢酸が20/80において防しづわ度は乾、湿とも高い結果が得られるが、グラフト布においては特に著しい。しかしながら、強力低下も大きい結果となった。

第4表 アクリルアマイドグラフト綿布の水-酢酸系中のホルムアルデヒド処理
(HCHO 7.4% ; H₂SO₄ 0.04N ; 70°C, 1hr 反応)

水 / 酢 酸	グラフト率 (%)	防しわ度(経) (%)		経 系	
		乾	湿	強 力(g)	伸 度(%)
70 30	20.9	31.7	67.2	—	—
50 50	0	40.0	48.3	—	—
" "	27.5	31.7	69.5	—	—
20 80	0	65.6	61.1	163	9.2
" "	27.5	82.8	97.2	96	15.0

次に乾熱キュアリング法によるホルムアルデヒド処理について検討を行なった。ホルマリン-触媒系浴に試料布を室温で30分浸漬後、1.5倍重量に圧搾し、室温で2hr予備乾燥あるいはこれを省いて所定温度でキュアリングを行なった。種々の触媒を用いて得られた結果を第5表に示すが、いずれの場合にもグラフトの効果は認められなかった。

第5表 アクリルアマイドグラフト綿布のキュアリング法によるホルムアルデヒド処理

(a) 触媒 薄酸 0.1 N

HCHO (%)	キュアリング	グラフト率 (%)	防しわ度(経) (%)		経 系	
			乾	湿	強 力(g)	伸 度(%)
37	200°C 20分	0 25.8	72.8 90.6	85.6 70.6	56 ~0	8.8 —
20	" "	25.8	84.5* 85.6	60.0* 69.5	~0 39	— 11.0
10	" "	25.8	60.0	65.6	48	11.9
37	150°C 30分	0 27.5	78.3 76.1	91.7 90.0	— —	— —
37	120°C 30分	0 27.5	82.2 75.6	90.6 86.7	101 78	8.2 11.2

* 予備乾燥有り

(b) 触媒 磷酸ジアンモニウム, ジメチルアニリン塩酸塩, ホルマリン12%

触 媒	キュアリング	グラフト率 (%)	防しわ度(経) (%)		経 系	
			乾	湿	強 力(g)	伸 度(%)
磷酸 ジアンモニウム 1.5%	115°C 15分	0 19.8	50.0 49.4	45.6 67.2	301 236	8.4 18.5
ジメチルアニリン 塩酸塩 0.25%	120°C 15分	0 19.8	82.2 48.9	85.0 61.1	99 236	5.9 14.7

さて以上はAMグラフト綿布にそのままホルムアルデヒドを加えて反応させたのであって、この場合ホルムアルデヒドは酸アマイド基のみならず、セルロース分子のOH基間に反応して短かい架橋結合を形成し、グラフトの効果を発現しない事態が考えられるので、次には先ずホルムアルデヒドでアマイド基をメチロール化してからキュアリングを行なった。この場合にも遊離するホルムアルデヒドにより短かい架橋が形成される可能性は皆無とはいえないが、その影響はメチロール化を行なわない場合よりも少ないものと考えられる。N-メチロール化はNaOHでpHを約11とした10%ホルマリン中に試料布を室温で1hr浸漬することにより行ない、酢酸で中和、水

洗、乾燥した。次にこれを 0.1% NH₄Cl に浸漬、2 倍に圧搾、80°Cで10分乾燥後、130°Cで10分キュアリングを行なった。その結果は第6表に示す如く、メチロール化だけでは防しわ度の改善は認められないが、キュアリングによりグラフト率 5.6% の試料は防しわ度を乾、湿共に約70%に向上し、この程度の乾防しわ度の場合としては糸の強力低下は比較的少ない。

第6表 N-メチロール化グラフト綿布のキュアリング

処理	グラフト率 (%)	防しわ度(経) (%)		経糸	
		乾	湿	強力(g)	伸度(%)
メチロール化	0	52.8	56.7	312	9.4
	5.0	44.5	61.1	312	8.7
	15.1	38.3	54.5	268	8.4
	20.9	42.8	66.7	266	9.7
	36.1	25.0	56.1	208	13.1
メチロール化 キュアリング	0	58.3	65.6	155	6.6
	5.6	69.5	72.2	178	7.8
	15.7	38.3	65.6	235	9.8
	20.9	40.6	59.5	218	11.7
	32.6	38.9	83.9	222	11.8

また、メチロール化を行なったものおよび行なわないものを 5% ホルマリンと 0.1% NH₄Cl から成る浴に浸漬してから上と同様条件で予備乾燥、キュアリングを行なった結果は第7表の如くであり、防しわ度の向上は著しいが、強力低下が大きい。

第7表 N-メチロール化グラフト綿布のホルマリンキュアリング

処理	グラフト率 (%)	防しわ度(経) (%)		経糸	
		乾	湿	強力(g)	伸度(%)
メチロール化 ホルムアルデヒド キュア	0	92.2	86.1	84	5.3
	5.0	100.0	92.2	70	6.2
	15.1	76.7	76.7	136	9.7
	20.9	90.0	89.5	27	10.0
	36.1	95.6	91.7	27	25.8
ホルムアルデヒド キュア	0	84.5	84.5	71	5.5
	5.0	76.1	77.2	95	6.3
	15.1	40.0	75.6	151	13.6

以上はホルムアルデヒドによる架橋であるが、次に 1, 2 の他の架橋剤による処理を行なった。第8表はエチレンジアミン水溶液に浸漬し、2倍に搾って、120°Cで30分キュアリングした結果であるが、防しわ度には顕著な効果は見られない。

第8表 アクリルアマイドグラフト綿布のエチレンジアミン処理

グラフト率 (%)	エチレンジアミン濃度 (%)	防しわ度 (%)			
		乾燥		潤	
		除重直後	5 分後	除重直後	5 分後
21.30	5.0	36.7	55.6	28.9	50.6
"	10.0	38.9	56.1	30.0	55.6
"	30.0	36.1	48.3	36.1	46.1

また第9表は、1,3-ジクロロプロパノール-2に室温で3hr 浸漬し2倍に圧搾後、15% NaOHに15hr 浸漬、水洗した場合の結果である。湿防しわ度の向上は著しいが、乾防しわ度は上昇しない。

第9表 アクリルアマイドグラフト綿布の1,3-ジクロロプロパノール処理

グラフト率 (%)	防しわ度(経) (%)		経 糸	
	乾	湿	強 力(g)	伸 度(%)
0*	40.0	47.2	284	8.9
15.5*	44.5	66.7	270	8.1
0	34.5	76.7	254	12.4
5.7	23.9	76.1	236	13.9
15.6	23.9	86.1	201	13.6
23.4	22.8	97.2	190	19.9

* ジクロロプロパノール浸漬のみ

2.3 アクリルアマイド-アクリル酸エステル2成分系グラフト共重合

以上はアクリルアマイド(AM)単独のグラフトであるが、次にAMと種々のアクリル酸エステルの2成分系モノマーをグラフトした場合について実験を行なった。その目的はアクリル酸エステルのコグラフトによるグラフト鎖中の反応基の希釈効果および特にアクリル酸ブチルのような軟質ポリマーを与えるモノマーによる影響を検討することにある。

2種のモノマーを重量比50/50に混合したジオキサン溶液中に100%含水試料綿布を浸漬し、真空中γ線同時照射によりグラフトを行なった。ホモポリマーの抽出は熱水で24hr、アセトンで10hr 行なった。またグラフト布の窒素分析の結果からグラフトポリマー中のAMの重量%を算出した。

コモノマーとしてアクリル酸メチル(MA)およびアクリル酸ブチル(BA)を用いた場合のグラフトの結果を第10表に示す。MAはAMに比し共重合速度が遅く、AMの含量の多いグラフト鎖を与えるが、BAの場合にはAMが約60%共重合したグラフト鎖が得られる。

第10表 アクリルアマイド-アクリル酸エステルの2成分系グラフト共重合の例
(モノマー重量比 50/50)

コモノマー	モノマー濃度(%)	照射線量(10^5 r)	グラフト率(%)	グラフトポリマー中のAM wt. %
MA	20	6.02	11.6	103.0
	30	"	15.8	93.7
	40	1.77 6.02	20.1 37.1	59.9
	50	" 8.50	52.1 36.0	77.0 86.5
BA	20	1.77 6.02	18.3 28.0	83.6 58.3
	30	"	28.4	—
	40	1.77 6.02	50.5 54.5	64.6

次にこのような2成分系グラフト綿布の性質を第11表に示す。同表中にはコモノマーとしてアクリル酸エチル(EA)を用いた場合およびBAだけをグラフトした場合をも記した。

第11表 アクリルアマイド-アクリル酸エステルコグラフト綿布の性質

コモノマー	グラフト率 (%)	グラフトポリマー 中のAM wt. %	防しわ度(経) (%)		経糸	
			乾	湿	強力(g)	伸度(%)
MA	11.5	103.0	62.2	48.9	235	9.9
	23.1	—	61.1	54.5		
	36.0	86.5	50.0	61.1		
	52.0	77.0	49.5	62.8		
EA	11.4 21.5	—	52.2 66.7	58.3 55.6	251	9.9
BA	12.2	—	64.5	48.9	271 299 264 268	9.4
	18.3	83.6	44.5	44.5		9.5
	28.0	58.8	67.2	51.1		7.8
	50.5	64.6	51.7	52.8		12.3
BA 単独	4.9 7.3 12.7	0 0 0	37.2 46.1 47.2	51.1 52.2 51.1		

第11表の結果を見ると、これらのグラフトによる乾、湿防しわ度の向上は余り顕著ではないので、次にこれらのグラフト綿布を前にAM単独のグラフトの場合に記したと同一条件でN-メチロール化し、酸性キュアリングを行なった。得られた綿布の性質は第12表の如くである。AM単独でグラフトし、メチロール化、酸性キュアリングを行なった場合(第6表)に比べて、一般に湿防しわ度は高く、BAの場合は乾防しわ度も相当大きく向上する。その場合の強力低下は比較的少ないが、未だ満足ではないので、さらにモノマー混合比を変えて目下実験中である。

第12表 アクリルアマイドコグラフト綿布のN-メチロール化酸性キュアリング

コモノマー	グラフト率 (%)	グラフトポリマー 中のAM wt. %	防しわ度(経) (%)		経糸	
			乾	湿	強力(g)	伸度(%)
MA	0	—	45.6	47.8	252	13.9
	11.5	103.0	45.0	69.5		
	23.1	—	38.3	80.6		
	36.0	86.5	27.2	88.9		
EA	52.0	77.0	20.6	75.6		
	11.4 21.5	—	48.3 47.2	58.9 90.0	269 237	9.8 10.5
BA	12.2	—	55.6	68.3	192 168	8.3 16.2
	18.3	83.6	58.3	73.9		
	28.0	58.8	73.9	92.2		
	50.5	64.6	44.5	83.3		
BA 単独	4.9 7.3 12.7	0 0 0	57.3 60.6 85.0	46.7 53.4 85.6	265 243 209	11.1 10.9 12.5

3. グリシジルメタクリレート

グリシジルメタクリレート(GMA)も反応性モノマーとして興味あるものの一つである。岩倉等¹⁵⁾はセリウム塩触媒法によりGMAをレーヨンにグラフトして、その染色性を検討し、また、中原¹⁶⁾はセリウム塩または鉄塩法によりグラフトしたベンベルグの染色性について研究を行なった。

われわれは γ 線照射によるGMAの木綿に対するグラフトを試み、たとえば100%含水綿布を

GMA の 20% ジオキサン溶液に浸漬し (GMA は木綿に対し 500% 使用), 空気中同時照射 (室温)によりグラフトを行ない第13表の結果を得た。ホモポリマーの抽出にはジオキサンを用いた。

第13表 織布に対するグリシジルメタクリレートのγ線同時照射法によるグラフトの例

照射時間 (hrs.)	照射総線量 (r)	グラフト率 (%)	
		I	II
1.0	3.54×10^4	4.89	10.21
2.0	7.08×10^4	17.02	25.93
2 ½	8.85×10^4	25.06	
3.0	1.06×10^5		60.12
4.0	1.42×10^5	45.95	
5 ¼	1.83×10^5	60.96	
6.0	2.12×10^5		架橋ゲル化

10^5 r 程度の総線量で数10%までの種々のグラフト率が得られる。実験ⅠおよびⅡの両系列において同一条件により得られるグラフト率を異にしているのは、実験時（冬季と秋季）の室温が異なったためかと考えられる。

これらのGMAグラフト物を塩酸-ジメチルホルムアミド系で調べた結果、グラフト鎖のエポキシ環は開環していないことが知られたので、次に種々な方法でエポキシ環による架橋反応の形成を試みた。詳細は近く別報で報告するが、1例として硼化亜鉛を触媒として種々のグラフト率を試みた。Zn(BF₄)₂水溶液に浸漬、2倍重量に圧搾後、125°Cで5分キュアリングを行なった試料布について乾、湿防しわ度、経糸強伸度を測定した。なおGMAをグラフトした布の経糸強力および乾、湿防しわ度は未グラフト布と余り変わらない(ただしグラフト率が35~45%になるとグラフト布の湿防しわ度は未グラフト布の値40%から約57%にまで向上した)。

第14表 硼沸化亜鉛触媒によりキュアリングしたグリシジルメタクリレートグラフト綿布の性質

グラフト率 (%)	防しづれ度 (%)		経糸強伸度	
	乾	湿	強力(g)	伸度(%)
0	47.2	50.0	99.7	7.4
4.94	69.5	60.0	207.0	8.6
9.78	60.6	48.3	267.5	11.2
16.49	63.9	46.7	267.9	9.0
22.68	76.7	62.8	148.8	7.8
43.00	72.8	60.0	201.3	9.8
60.96	76.1	61.7	208.5	10.8
80.10	60.0	48.9	229.4	9.5

この処理により布の乾防しわ度は顕著に向上し、グラフト率の相違により余り大きい変化はない。湿防しわ度も60%以上に達する場合が多い。経糸強力はこの処理により未グラフト物の場合大きく低下するが、グラフト物の場合低下がかなり少ないと興味深い。なおGMAとスチレンその他のモノマーとの2成分系グラフトについてさらに研究を行なっている。

總括

1. 反応性基を持つモノマーを木綿にグラフト共重合し、さらにグラフト鎖中の反応性基を利用

用して長鎖の架橋結合を形成して、強力を大きく低下することなく綿布の防しわ度を向上することを試みた。

2. 反応性モノマーとしてアクリルアマイドおよびグリシジルメタクリレートを用いた。グラフトは $\text{Co}^{60}\gamma$ 線によった。

3. アクリルアマイドをグラフトした綿布を水の存在下にホルムアルデヒドを作用させた場合(ホルマリン膨潤架橋)，グラフト布の方が未グラフト布よりも一般に大きい防しわ度が得られる。この場合とくに湿潤防しわ度の向上が大きく、95%以上に達する場合もある。

4. アクリルアマイドグラフト綿布をホルムアルデヒドで乾熱キュアリングを行なった場合は乾、湿防しわ度を大きく向上する場合が多いが、未グラフト布を用いた結果との差違が見られない。とともに架橋による強力の低下が大きい。

5. アクリルアマイドグラフト綿布をまずホルマリンで N-メチロール化し、これを酸性下でキュアリングを行なった場合、防しわ度は乾、湿ともに約70%に達する場合もあり、強力低下も比較的少ない。

6. アクリルアマイド-アクリル酸エステルの2成分系(モノマー混合比50/50)グラフトを行ない、さらにこれをホルマリンで N-メチロール化し、酸性キュアリングを行なった。アクリルアマイド単独でグラフトし、メチロール化、酸性キュアリングを行なった場合に比し、一般に湿防しわ度は高く、コモノマーがアクリル酸ブチルの場合は乾防しわ度もかなり大きく向上し、強力低下も比較的少ない。

7. グリシジルメタクリレートを綿布にグラフトし、硼沸化亜鉛触媒によりキュアリングを行なった。乾、湿防しわ度の向上はかなり大きく強力低下は比較的少ない。

本研究は桜田一郎教授を責任者とする日本綿業技術研究所の委託研究の一部として行なったものである。同教授ならびに本研究に従事された馬谷美貴子、門野順子、古林和子氏に感謝の意を表する。

なお、本研究の一部は昭和39年5月28日繊維学会春期大会において発表した。

文 献

- 1) 辻 和一郎、北丸竜三、今井政三、本誌、**16**, 121 (1959); 繊学誌、**16**, 1020, 1026 (1960); **17**, 235, 779, 910 (1961); *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **42**, 167 (1964); *ibid.*, **43**, No. 2, 投稿中
- 2) W. Tsuji, M. Imai and Y. Kadono, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **42**, 68 (1964)
- 3) W. Tsuji, M. Imai Y. Kadono and K. Ichikawa, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **43**, 94 (1965)
- 4) 桜田一郎、森 昇、北丸竜三、本誌、**15**, 17 (1958); 辻 和一郎、第2回ポリビニルアルコール討論会講演 (1958)
- 5) 辻 和一郎、染色研究、**9**, 56 (Feb. 1965)
- 6) E. I. Valko, B. Bitter and R. S. Perry, *Text. Res.J.*, **34**, 849 (1964)
- 7) K. Matschat, *Textil-Rundschau*, **16**, 580 (1961)
- 8) J. B. McKelvey, R. J. Berni and R. R. Benerito, *Text. Res. J.*, **34**, 1102 (1964); **35**, 365 (1965)
- 9) 根岸道治、樹脂加工、**12**, 305 (1963); *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 2229 (1965)
- 10) 村瀬良一、鴨川博美、特公昭38-11894
- 11) H. Kamogawa and T. Sekiya, *Tex. Res. J.*, **31**, 585 (1961)
- 12) A. Y. Kulkarni, A. G. Chitale, B. K. Vaidya and P. C. Mehta, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 1581 (1963)

- 13) 辻 和一郎, 織学誌, **17**, 719 (1961)
- 14) W. A. Reeves, R. M. Perkins and L. H. Chance, *Text. Res. J.*, **30**, 179 (1961)
- 15) Y. Iwakura, T. Kurosaki and N. Nakabayashi, *J. Polymer Sci.*, Part C, No. 4, 673 (1963)
- 16) 中原安治, 織学誌, **20**, 319 (1964)

非定常高重合反応の速度論

鍵 谷 勤*, 福 井 謙 一*

緒 論

高重合反応の機構は、構成する素過程の種類やその内容を定量的に解明することによって明らかにされ、これらの結果に対応する定量的関係もまた、モノマー消費速度およびポリマー生成速度を正確に表現するものであることが必要である。

しかるに、重合における従来の速度論的研究方法は、実際に起こっている素反応の種類を明らかにする研究を十分に行なわず、ラジカル反応の近似解法である定常状態の解法をそのまま現象に適用して考察している場合が多い。

筆者らは、各種高重合反応の定量的研究を行なっているが、開始と停止反応の速度が等しいと仮定する定常状態法が適用できない場合が多くある事実に注目してこれを一般的に考察した^{1,2)}。このような非定常重合には、開始反応が成長反応よりおそい場合と速い場合があることがわかり、前者を緩慢開始型、後者を迅速開始型非定常重合系と名付けた。このように分類すると、重合反応の定量的研究方法は2つに大別され、それぞれの場合に対応して定量的なデータの解析法も異なるのである。

本報においては、非定常高重合反応の速度論的研究方法として、速度定数および反応体の活量が重合の進行に無関係に一定で、失活反応を無視し得る場合の一般的解法とその実験結果への適用例についてのべる。

1. 緩慢開始型非定常高重合反応における重合速度および生成ポリマーの平均重合度について

1.1 緒 言

従来、一般に高重合反応においては、開始反応は成長反応に較べておそく、開始反応速度は停止反応速度に等しいと仮定して解釈し得ると考えられてきた。しかるに、著者らの研究によれば、生成ポリマーの平均重合度が重合時間とともに増大する重合系が、ラジカル開始剤重合、放射線重合ならびに触媒重合においても多くあることがわかった。このような重合系においては、成長反応は観測しうる程度におそく、したがって停止反応は実質的に無視し得る程度におそいことになる。このような重合系は非定常重合系であり、とくに開始反応が成長反応よりおそい場合（緩慢開始型非定常重合反応）について、ポリマー収量やその平均重合度が重合時間とともにいかに変化するかを定量的に表現する解法を提出し、2,3の実験結果への適用についてのべる。

1.2 理 論

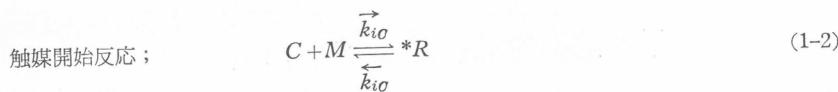
1.2.1 重合反応を構成する素過程群

開始剤、触媒あるいは放射線によって開始される重合反応は、一般に次に示す素過程から成立しているものと考えることにする。

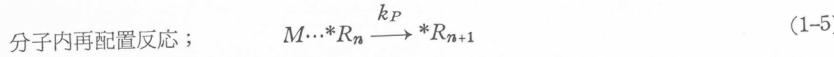
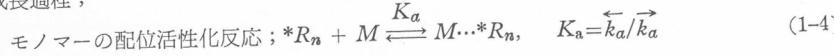
開始過程：



* 燃料化学教室



成長過程 ;



移動過程 ;



停止過程 ;



停止過程 ;



ここに, I は開始剤, C は触媒原料, M はモノマー, Y は移動剤, Z は停止剤, $*$ がついているものは活性点, $M...*R_n$ は活性点にモノマーが配位して活性化された状態をそれぞれ表わす。また, k_{iI} , \vec{k}_{iO} , \vec{k}_{iC} , k_{iR} , \vec{k}_a , \vec{k}_a , k_P , k_{tr} , k_{tZ} , k_t はそれぞれの反応の速度定数をそれぞれ表わす。一般には、上記素反応の外に活性点自身の失活反応、溶媒や触媒成分の関与する反応、放射線による副反応、生成物との反応、重合鎖の切断反応なども場合によっては導入せねばならない。しかしながら、それらを導入する必要があるか否かは実験結果によるものであるから、ここでは簡単のために代表的な素反応のみを考慮した。本報における特徴は、触媒によって開始される反応およびモノマーの配位活性化反応を可逆反応とし、他を不可逆反応とした点にある。これは、実験結果を解析すると、活性点数がモノマー濃度に依存する場合や無関係な場合があることおよび成長反応の速度がモノマー濃度とともに増大し、ある一定値に収れんする場合がある事實を考慮したものである。

1.2.2 素過程の速度式

前述の素過程を仮定すると、各素過程の速度は次のように表わされる。

開始過程 ;

$$\text{開始剤開始反応} ; R_{iI} = k_{iI}(1-x) [I]_0 \quad (1-9)$$

触媒開始反応 ;

$$\text{均一反応律速} ; R_{iO} = \vec{k}_{iO}(1-x) [C]_0 [M] - \vec{k}_{iO}[C]_0 x \quad (1-10-a)$$

$$\text{生成物中拡散律速} ; R_{iO} = \vec{k}_{iO}(1-x) x \quad (1-10-b)$$

$$\text{生成物中拡散とハク離の繰返し} ; R_{iO} = \vec{k}_{iO}[C]_0 (1-x) (1 + \vec{k}_{iO} t) \quad (1-10-c)$$

$$\text{表面過程律速(初期)} ; R_{iO} = \vec{k}_{iO}[C]_0 xt^{l-1} \quad (1-10-d)$$

$$\text{(後期)} ; R_{iO} = \vec{k}_{iO}[C]_0 [1-x]^{2/3} \quad (1-10-e)$$

$$\text{生成物が触媒的に作用する} ; R_{iO} = \vec{k}_{iO}[C]_0 [1-x] [a+x] \quad (1-10-f)$$

$$\text{放射線開始反応} ; R_{iR} = k_{iR}[M] I \quad (1-11)$$

成長過程 ;

$$\text{モノマーの配位活性化反応} ; R_a = \vec{k}_a[*R][M] - \vec{k}_a[M...*R] \quad (1-12)$$

$$\text{分子内再配置反応} ; R_P = k_P[M...*R] \quad (1-13)$$

移動過程 ;

$$R_{tr} = k_{tr}[*R][Y] \quad (1-14)$$

停止過程 ;

$$\text{活性点以外の物質による失活} R_{tZ} = k_{tZ}[*R][Z] \quad (1-15-a)$$

$$\text{活性点同志の反応による失活} R_t = k_t[*R]^2 \quad (1-15-b)$$

上式において、 x は触媒 1 モル当り重合開始した活性点の数、 $[C]_0$ 、 $[I]_0$ は用いた触媒および開始剤の初濃度、 I は放射線の線量率、 t は重合時間、 l は正の数である。

本報における特徴は触媒を用いた場合の開始反応速度式にある。本来触媒開始反応の速度式は、この反応が均一反応であれば 2 次反応速度式(10-a)で表わされるのであるが、触媒原料に対するモノマーの配位が強固である場合には実質的に $[M]$ の 0 次に比例して、開始剤開始の場合と同じになる。また、固体触媒によって開始される場合にはその内容によって表に示したような式で表わされる。すなわち、固体と液相内成分との反応のように、生成物中の拡散が律速の場合には(1-10-b) 式に、生成物中拡散と被膜ハク離の繰返しが行なわれる場合には(1-10-c) 式に、固体上の反応が独立的に起こる反応初期には(1-10-d) 式に、表面積に比例する場合には(1-10-e) 式に、さらに生成物がこの反応の触媒的に作用する場合には(1-10-f) 式にしたがって活性点が生成するものと考えられる。

1.2.3 素反応の起こった回数の評価

非定常高重合反応における従来の解法³⁾は、素反応を仮定して全反応速度式を誘導し、これを解いて一挙に諸定数を決めている。しかしながら、得られる反応速度式は一般に複雑であるからその解もまた定数を多く含む。したがってこの方法によって実測値を取扱う場合には誤まって解釈する危険性がある。そこで著者らは、ある重合時間(t)までに起こった素反応の回数を t あるいは生成ポリマー量の関数として表わすという解析的解法を採用した。(1-9)～(1-15) の素過程の速度式から、重合が進んだある時期までに起こった素反応の回数を求めて次に示す。

$$\text{活性点の生成数} ; \quad \phi[t] \text{ or } \phi'([M_P]) = \int R_i dt \quad (1-16)$$

$$\text{開始剤開始} ; \quad \int R_{iI} dt = x = (1 - e^{-k_{iI} t}) \quad (1-17)$$

$$\text{触媒開始} ; \quad x = \frac{1}{\vec{k}_{iO} + \vec{k}_{iO}} (\vec{k}_{iO} - e^{-(\vec{k}_{iO} + \vec{k}_{iO})t}) \quad (1-18-a)$$

$$-\ln(1-x) - x = \vec{k}_{iO} t \quad (1-18-b)$$

$$x = 1 - (1 + k_{iO} t)^{-\vec{k}_{iO}/\vec{k}_{iO}} \quad (1-18-c)$$

$$x = 1 - \exp[-(\vec{k}_{iO}/l)t^l] \quad (1-18-d)$$

$$= 1 - (1 - \alpha)^{1/l} = (\vec{k}_{iO}/3)t \quad (1-18-e)$$

$$x = \frac{bae^{\vec{k}_{iO}(1-\alpha)t} - a}{d e^{\vec{k}_{iO}(1+\alpha)t} - a} \quad (1-18-f)$$

$$\text{放射線開始} ; \quad \int R_{iR} dt = k_{iR}[M]It \quad (1-19)$$

$$\text{活性化状態のモノマー濃度} ; [M \cdots *R] = K_a[*R][M] \quad (1-20)$$

$$\text{移動反応} ; \quad \int R_{tr} dt = k_{tr}[Y] \int [*R] dt \quad (1-21)$$

$$= \frac{k_{tr}[Y]}{k_P K_a[M]} \int R_P dt \quad (1-22)$$

$$= \frac{k_{tr}[Y]}{k_P K_a[M]} [M_P] \quad (1-23)$$

$$\text{停止反応} ; \quad \int R_{tz} dt = \frac{k_{tz}[Z]}{k_P K_a[M]} [M_P] \quad (1-24-a)$$

$$\int R_t dt = k_t \left\{ \frac{1}{k_P K_a[M]} \right\}^2 \int R^2 dt \quad (1-24-b)$$

$$g([M_P]) \equiv \int R_{tz} dt + \int R_t dt \quad (1-25)$$

触媒開始の場合には、考えられる機構に対して(1-18-a)～(1-18-f) のような式が導入される。

この方法は従来の方法と異なり、重合時間 t までに起こった移動および停止反応の回数をポリマー収量の関数として表わす。移動剤や失活剤量の時間的変化は、その内容を解明するまでは判らないので、それらの濃度はそれぞれの反応が起こる回数にいちじるしく影響を与えるほどは変化しないと仮定して解くことにした。さらに、停止反応は活性点濃度の 1 次に比例するものと 2 次に比例するもののみを考慮した。

1.2.4 全重合反應速度式

前述した素反応にしたがって、全重合反応速度式は一般に次のとく表わされる。

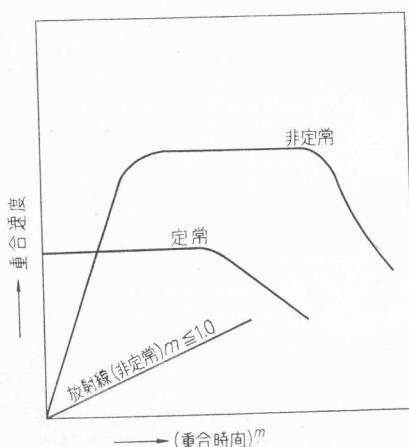
$$R_P = \frac{d[M_P]}{dt} = \frac{k_p K_a [M]}{1 + K_a [M]} \left\{ \phi(t) - g([M_P]) \right\} \quad (1-26)$$

(1-26) 式における $[M_P]$ は重合によるモノマーの濃度変化を表わし、生成ポリマー収量に相当する $g([M_P])$ の内容を考えると、2次反応的に起こる停止反応が無視し得る場合の(1-26)式は線型1次の微分方程式となり数学的に解ける。重合時間 t においては $\phi(t)$ と $g([M_P])$ の大小関係によって、速度は増大する場合、一定な場合ならびに減少する場合がある。 $\phi(t)/g([M_P]) \gg 1$ の場合には実質的に停止反応を無視することができ、全重合速度およびポリマー生成量は開始反応の種類によって異なる表式で表わされる。

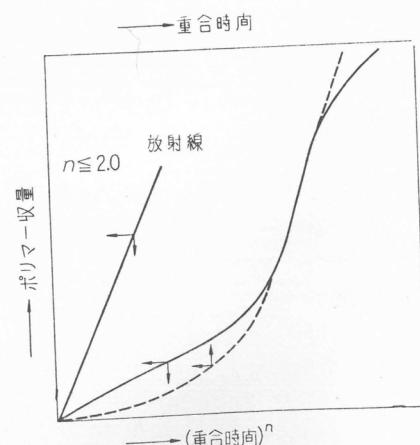
モノマー濃度の変化が無視し得、かつ $1 \gg K_a[M]$ が成立する場合のポリマー収量の経時変化は、反応速度式の積分式の第1近似としてつぎのごとく与えられる。

上式から明らかなように、 $\phi(t)/g([M_P]) \gg 1$ なる場合には、速度は時間とともに変化し、したがって、ポリマー収量は時間の n 次に比例して増大する。また、活性点が全部生成した後では重合速度は一定となり、系の状態変化に伴なって停止反応が起ころてくる場合には、速度は漸減することになる。放射線重合において停止反応が無視し得る場合には、ポリマー収量は線量率の 1 次に、重合時間の 2 次に比例して増大する。活性点間の 2 次失活反応あるいは副反応生成物の関与する失活反応が開始反応より小さい速度で起こる場合には、重合速度に及ぼす開始剤の量や線量率の依存次数は 1 より小さくなり、等しいときに 0.5 次になる。後者の場合には重合の加速現象は観察されず、したがって定常状態法の適用が可能となる。

以上の結果に基づいて、緩慢開始型非定常重合系の重合速度の経時変化を模式的に第1図に示す。



第1図 重合速度の経時変化の模式図



第2図 ポリマー収量の経時化変の模式図

この図からわかるように、全重合速度すなわちモノマー消費速度は、初期においては、重合時間のm次($m \leq 0$)に比例し、後期においては一定となる。また停止反応が起こつたり系の状態変化によって成長鎖の活量が変化する重合後期においては、速度は次第に減少する。ポリマー収量についての関係を模式的に第2図に示す。

このように、ポリマー収量を時間に対して点綴すると一般にS字型曲線の上にのることになり、初期には t^n ($n \geq 1$)に比例するが、 n の値は反応の進行に伴なつて次第に減少する。活性点が全部生成して速度減少が起らぬ場合の n は1となり、系の状態変化とともに速度減少が起こる場合には減少することが期待される。放射線の場合には、前述の理由によつて $n=2.0$ であり、その後、場合によつては次第に減少すると考えられる。

1.2.5 生成ポリマーの平均重合度式

従来、重合反応における生成ポリマーの平均重合度は成長速度と移動速度の比で表現されている。著者らは、重合反応における生成ポリマーの平均重合度(以下重合度と略称する)は重合時間 t までに消費したモノマーの全数をその時刻までに生成した連鎖の全数で除して表わすべきことを述べた¹⁾。実際に各種の触媒重合反応の研究結果を解析すると、移動反応が実質的に起こっていない場合および重合初期には起こらないが後期では起こる場合も見い出され、これらの解析法の一部はすでに報告した^{1,2)}。すなわち、重合度は生成活性点数、移動反応数、活性点間の反応による失活反応の起こつた回数等を用いて表わされる。従来、ラジカル開始剤を用いた重合における失活反応が重合系の粘度によって変わることが知られ、このような系に対してラジカルの拡散が律速的となるという考え方に基づく研究が数多く行なわれている⁴⁾。しかしながら、低温におけるY線あるいはラジカル開始剤によるエチレン気相重合反応に関する著者らの研究によると、ラジカル重合反応においても失活反応の速度が成長鎖ラジカル濃度に関する1次反応速度式で表わされることが確められた⁵⁾。この事実は、非定常重合系においてはラジカル開始剤を用いた場合でも、成長鎖ラジカル間の二次失活反応が実質的に無視し得る場合があることを意味し、活性点の失活は成長鎖ラジカルと平均重合度に実質的に寄与しない低分子量ラジカルの反応によって起こっているものと考えられる。そこで、高分子量の成長鎖ラジカル間反応による失活が無視できる場合の重合度式を求めるとき、触媒、開始剤、放射線重合についてそれぞれ次のとく得られる。

$$\overline{P} = \frac{\int R_P dt}{\int R_i dt + \int R_{tr} dt - \int R_t dt} = \frac{[M_P]}{\phi(t) + \int R_{tr} dt - \int R_t dt} \quad (1-29)$$

高分子量成長鎖ラジカル間の失活反応が起こらない場合

$$\overline{P} = \frac{[M_P]}{\phi(t) + \frac{k_{tr}[Y]}{k_P K_a[M]} [M_P]} \quad (1-30)$$

i) 放射線開始

$$\begin{aligned} \frac{1}{\overline{P}} &= \frac{2(1+K_a[M])}{k_P K_a[M]t} \frac{1}{t} + \frac{k_{tr}[Y]}{k_P K_a[M]} \\ \text{or,} \quad &= k_{tr} I_0 \frac{t}{[M_P]} + \frac{k_{tr}[Y]}{k_P K_a[M]} \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad (1-31)$$

ii) 開始剤開始(初期)

$$\frac{1}{\overline{P}} = \frac{2(1+K_a[M])}{k_P K_a[M]t} + \frac{k_{tr}[Y]}{k_P K_a[M]} \quad (1-32)$$

$$\text{or,} \quad = \alpha k_{tr} I_0 \frac{t}{[M_P]} + \frac{k_{tr}[Y]}{k_P K_a[M]} \quad (1-32')$$

すなわち放射線開始および開始剤開始の場合とともに、重合度は $[I]_0$ や I_0 に無関係で t のみの関数である。

iii) 触媒開始

$$\text{初期: } \frac{1}{P} = \frac{k'_2}{t^{m-n}} + \frac{k_{tr}[Y]}{k_P K_a [M]} \quad (1-33)$$

$$\text{後期: } \frac{1}{P} = \frac{\alpha k_2}{[M_P]} + \frac{k_{tr}[Y]}{k_P K_a [M]} \quad (1-34)$$

触媒開始の場合には、反応の初期から移動反応が起こる場合と後期において起こる場合によって重合度式は異なる。以上の結果を模式的に第3図に示す。

すなわち、一般に重合度は重合時間の関数となり、移動反応の寄与の大きさによって両者の関係は異なる。第3図における縦軸の切片は移動と成長の速度比を表わす。したがつて、切片の内容をしらべれば何が関与する移動反応が起こるかを知ることができる。また、第3図の直線の勾配から触媒有効係数 (α) が求められ、その内容を定量的に吟味することができる。さらに、移動反応の少ない反応初期では、生成ポリマーの重合度は開始剤量や線量率に無関係で重合時間のみの関数となる。

以上の結果から明らかなように、緩慢開始の場合でも、 $R_i \gg R_t$ が成立すれば生成ポリマーの重合度は重合時間とともに増し、ある場合には一定値に収めんする。本解析法によって実験結果を解析すれば、開始や移動反応の内容がより明確にされる。また、これらの知見は重合反応機構を解明する重要な足掛りとなるものと考えられる。

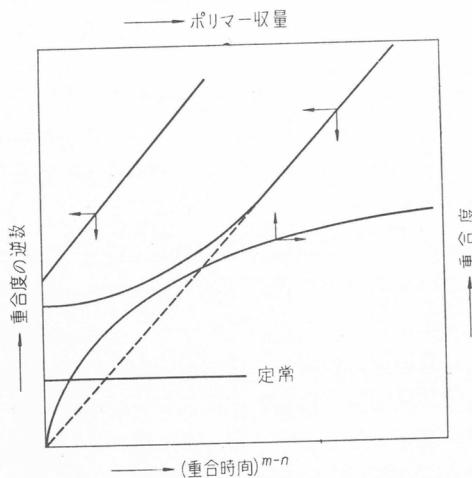
1.3 実験結果の考察

以上の考察に基づき、ラジカル開始、放射線開始ならびに触媒開始の場合の緩慢開始型非定常重合反応における全重合速度および生成ポリマーの重合度の経時変化について、経験事実を整理した結果について述べる。

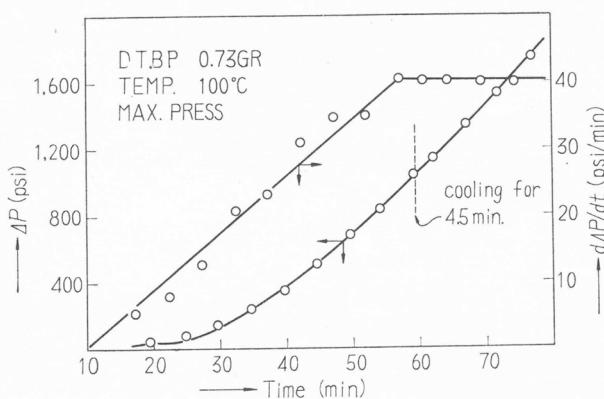
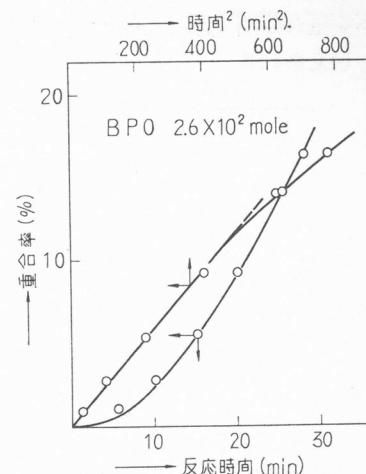
1.3.1 ラジカル開始剤によるビニルモノマーの重合反応

1.3.1.1 ジ-第3級-過酸化ブチル (DTBP) を開始剤としたエチレンの重合反応

Buchdahl ら⁶⁾ は DTBP によるエチレンの高圧重合の研究を行ない、重合速度が時間とともに増大すること、反応の途中で温度を低下せしめて反応を45分間中断し、再び昇温すると重合がさらに継続することを観測し、本重合系においてはラジカルの寿命がかなり長いのであろうと推論している。本重合系は緩慢開始型非定常重合系に属するものと考えられる。そこで実測結果から接線法によって重合速度を求め、重合時間に対して点綴ると第4図のように、両者の間には直線関係が成立している。さらに、反応中断以後の速度は一定となっている。これらの事実は前項において述べた理論式とよく合致するものであり、本重合系においては、ラジカルの数は初期には増加し後期では一定となる。また、解析結果は、ラジカルは非常に安定であつて停止反応は実質的に無視し得る重合系であることを示しており、本重合系が停止反応が実質的に起こっていない緩慢開始型非定常重合系であるという推論とよく一致する。



第3図 生成ポリマーの重合度の経時変化の模式図

第4図 D T B Pによるエチレンの重合結果⁶⁾の解析第5図 B P Oによるアクリロニトリルの重合結果⁷⁾の解析

1.3.1.2 過酸化ベンゾイル (BPO) を開始剤とするアクリロニトリルの重合反応

第5図には、Bamford ら⁷⁾によって行なわれたアクリロニトリルの開始剤重合の結果を示す。この図から明らかなように、初期においては重合反応の加速現象が観測される。この結果を前項でのべた理論式(1-28)によって考察する。もし、この重合系が停止反応を無視し得る緩慢開始型非定常重合系であるとすると、重合率は反応時間の2次に比例することが期待される。得られた結果は第5図のごとく、初期においてこの関係が確められ、前述の仮定がほぼ満足される重合系であることがわかる。

以上のように、ラジカル開始剤を用いた重合系においても停止反応が実質的に無視し得る緩慢開始型非定常重合系がある。このような系に対し、従来は、定性的に活性点の寿命が長いという説明が与えられているのみである。本報の解法はその定量的解析法を提出したことになる。

1.3.2 放射線によるビニル化合物の重合反応

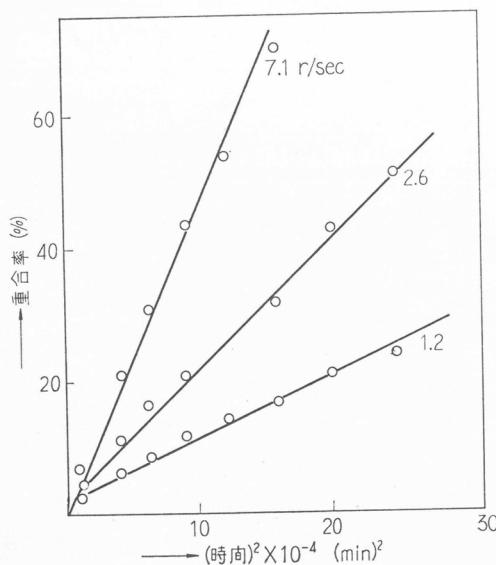
つぎに放射線重合反応における緩慢開始型非定常重合系の例について考察を行なう。

1.3.2.1 塩化ビニルの放射線重合反応

Chapiro ら⁸⁾は常温における塩化ビニルの液相における γ 線重合反応を研究し、著しい加速現象があることを見出し、行なった条件下では成長速度は線量率の0.6乗に比例すると報告している。一方、祖父江ら⁹⁾も、この重合反応を、-78°Cから110°Cの広い温度範囲にわたって研究している。すなわち、反応は初期に誘導期間があり、その長さは低温ほど大となり、重合反応の加速現象を観察している。さらに、-78°Cにおける重合速度が線量率の一次に比例している事実に注目し、低温においては系の粘度上昇によってポリマーラジカル間の二分子停止反応が起りにくくなつたと解釈している。また、見掛けの活性化エネルギーは室温以上では負値であるが、-40~0°Cの間では約4.6kcal/molと増し、温度の低下とともに減少し、-90°C付近では相当小さくなるとのべている。両研究ともに反応の加速現象を観測しているので、著者らの理論式(1-28)に基づいて考察する。Chapiro の実測値を用いてポリマー収量を重合時間の2乗に対して点綴し、これを第6図に示した。

第6図の結果から明らかなごとく、両者の間にはよい直線関係が成立する。この直線の勾配の対数および生成ポリマーの分子量の対数を線量率の対数に対して点綴して第7図に示した。重合速度はほぼ線量率に比例し、(1-28)式をよく満足している。また、生成ポリマーの分子量は線量率にはほとんど無関係である。この結果も(1-31)式を満足している。Chapiro らの解析は、重合

率を重合時間で除して平均速度とし、その線量率依存性を調べたので次数が低く評価されたものと考えられる。



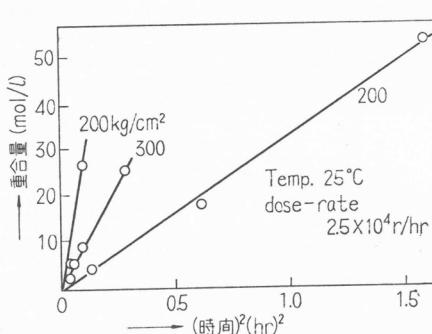
第6図 塩化ビニルの γ 線重合結果⁸⁾の解析

この結果から明らかなように、この重合系は、行なった条件下では実質的に停止や移動反応が無視し得る緩慢開始型非定常重合系である。

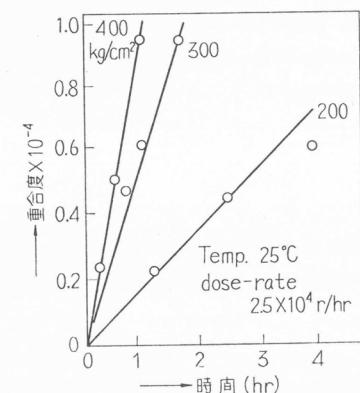
1.3.2.2 エチレンの放射線重合反応

著者らの行なったエチレンの γ 線重合における、ポリマー収量と反応時間の関係を調べると、反応の進行とともに速度が増加していることが観測された¹⁰⁾。そこで理論式(1-28)にしたがつてポリマー収量を重合時間の2乗に対して点綴すると第8図のごとく、いずれの圧力の場合も直線関係が成立することがわかる。

一方、生成ポリマーの重合度は第9図に示すように、重合時間に比例して増大しており、成長鎖の寿命が長いことがわかる。また、この直線の勾配は成長鎖の分子量増加速度すなわち絶対成長速度である。



第8図 エチレンの γ 線重合における生成ポリマーの重合度の時間的変化¹⁰⁾



第9図 エチレンの γ 線重合結果¹⁰⁾の解析

第8図および第9図の結果は理論式(1-28)および(1-31)とよく一致するものであり、本重

合系が実質的に失活反応および移動反応を無視し得る緩慢開始型非定常重合反応であることがわかる。

さらに、著者らの理論式(1-31)および(1-19)によれば、生成ポリマーの重合度は線量率には無関係であり、重合速度は線量率に比例することになる。このことを調べたのが第10図である。

第10図の結果から、重合速度は線量率にはほぼ比例し、同一重合時間における生成ポリマーの重合度は線量率に無関係に一定であることが明らかとなり、これらの結果は理論式とよく一致する。本重合系を著者らの提出した理論式によって解析することによって、開始および成長反応の内容が具体的に明らかにされた¹¹⁾。

1.3.3 複合系触媒によるオレフィンの重合反応

1.3.3.1 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_3$ 系触媒によるプロピレンの重合反応

G. Nattaらは恒圧系におけるプロピレン重合を $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_3$ 系触媒を用いて研究し、初期に誘導期間が存在することを認めた¹²⁾。そして単位触媒量当りの速度が定常速度の $3/4$ になるに要する期間は触媒量や AlEt_3 の濃度には無関係で、反応圧力の大きい程、反応温度が高い程短いこと、微粉碎 TiCl_3 を使用した場合および反応を途中で中止して漸時の後に再び重合を行なわしめた場合には、この期間が消失するとのべている。これらの結果から、成長鎖が結晶面の割目に入りこんで結晶粒子を破碎する過程が律速的である期間であると説明した。

この重合系における誘導期の内容を吟味するために、誘導期間における重合速度の経時変化を調べると第11図のようになる。

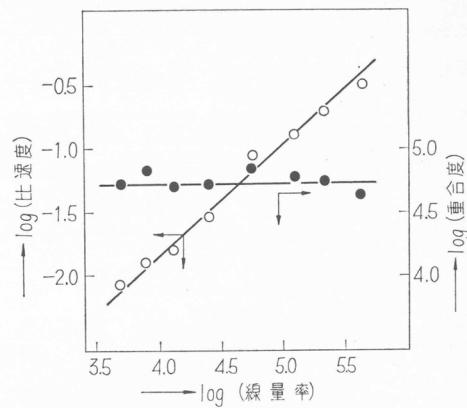
第11図の結果から明らかなように、重合速度は一般に重合時間の関数として次式で表わしえる、 m の値は反応温度その他の条件によって変化することになる。

$$R = kt^m \quad (1-35)$$

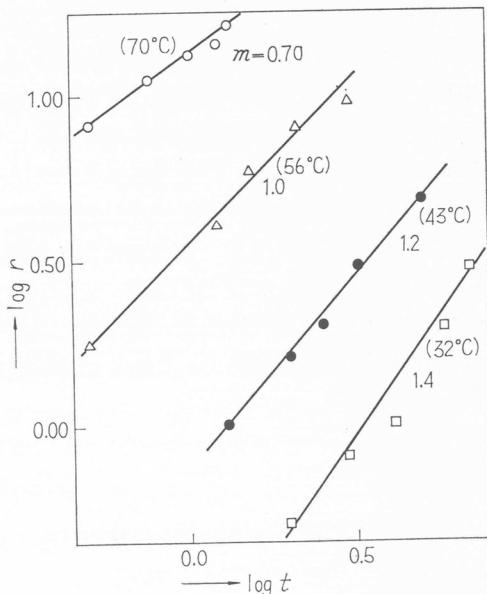
上記の結果から、本重合系は緩慢開始型非定常重合系であることがわかり、この期間の内容を吟味することによって活性点生成反応の内容を研究し得るものと考えられる。

1.3.3.2 Al-TiCl_4 系触媒によるエチレンの重合反応

著者らはすでに、金属アルミニウムと四塩化チタンを組合せるとエチレンの高重合触媒となることを発見し、その内容を詳細に研究している¹³⁾。この重合系においても初期に加速現象が観測された。すなわち、生成ポリマー量および生成ポリマーの分子量は重合時間とともに増大する。



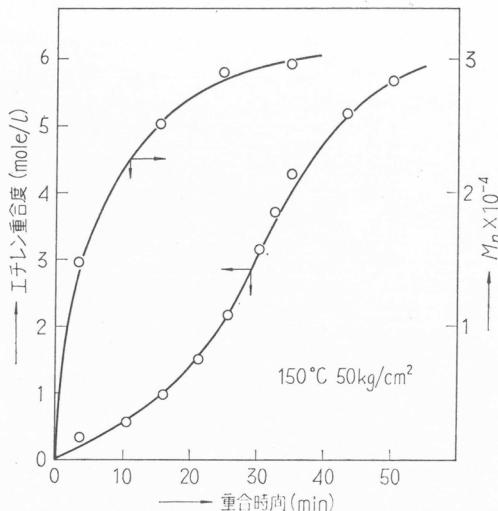
第10図 エチレンの γ 線重合における重合速度および生成ポリマーの重合度におよぼす線量率の影響¹⁰⁾



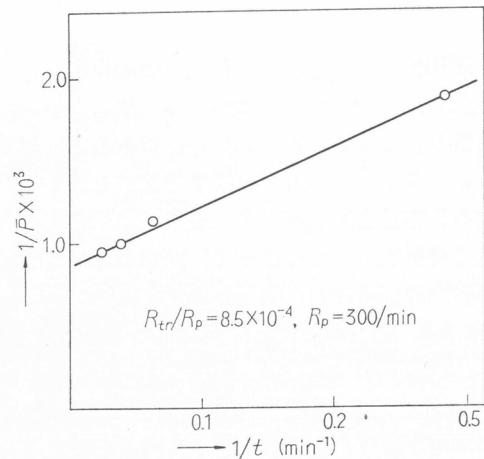
第11図 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_3$ 系触媒によるプロピレン重合反応¹²⁾の解析

この結果の一例を第12図に示す。

この結果に対して理論式を適用し、ポリマー収量を重合時間の2乗に対して点綴すると、初期においてはよい直線関係が得られる。また、この場合に生成したポリマーの重合度を(1-33)式にしたがって整理すると、第13図のようによい直線関係が得られる。



第12図 Al(網状)-TiCl₄ 系触媒によるエチレン重合結果¹³⁾



第13図 Al(網状)-TiCl₄ 系触媒によるエチレン重合における¹³⁾ $1/P$ と $1/t$ の関係

第13図の直線の勾配および切片から触媒有効係数および移動反応定数と成長速度定数の比がわかり、素反応の内容を吟味しうる。

1.4 結論

以上、緩慢開始型非定常重合反応の速度論的考察を行ない、とくに成長速度定数および反応体の活量が重合時間によらず、実質的に失活反応が無視し得る場合の重合速度および生成ポリマーの重合度の時間的变化に注目して解析法を提出した。ラジカル、放射線あるいは触媒によって開始される重合系において、一般に反応の加速現象および生成ポリマーの重合度が時間とともに増す現象が観測される場合には、これらの測定値は本報で提出した理論式を用いて整理および解釈することができる。

ラジカル、放射線ならびに触媒によって開始される緩慢開始型非定常重合系として、代表的な数種の実験結果を示し、本報で提出した理論式によって整理し、その妥当性を考察した。

2. 迅速開始型非定常高重合反応における重合速度および生成ポリマーの平均重合度について

2.1 緒言

従来、触媒重合反応の定量的研究は、ラジカル開始剤を用いたいわゆるラジカル重合反応の速度論をそのまま適用させて行なっている。この理論は、ラジカルの寿命が極端に短くその反応性がいちじるしく大きいという性質が活かされて組立てられている。

一方、触媒重合の場合には、活性点の反応性および寿命は、本質的にラジカル重合におけるものと異なる。したがって、反応の速度論も異なる可能性が大きい。著者らの研究によれば、活性点生成反応が成長反応より十分速く、成長反応は失活反応より十分速い場合すなわち迅速開始型非定常重合系が非常に多いことが明らかとなった。そこで本項では、とくに触媒重合反応におい

て特徴的な迅速開始型非定常高重合反応に注目し、ポリマー収量やその平均重合度の定量的解析法とその実験結果への適用について述べる。

2.2 理論

一般に、触媒高重合反応を構成する素反応は(2-1)活性点生成反応、(2-2)中間錯合体生成反応、(2-3)中間錯合体の分子内再配置反応、(2-4)連鎖移動反応、(2-5)失活反応であると考える。これらの素反応群を第1表に示した。

第1表 触媒高重合反応を構成する素反応

活性点生成反応 $AD + M \xrightleftharpoons{K_o} *CM$ (2-1)

中間錯合体生成反応 $*CM_n + M \xrightleftharpoons{K_a} M *CM_1$ (2-2)

(配位成長)

分子内再配置反応 $M *CM_n \xrightarrow{k_p} *CM_{n+1}$ (2-3)

" $M *CM_n + A^\oplus(D \text{ or } *CM_i) \xrightarrow{k_p'} *CM_{n+1} + A^\oplus(D \text{ or } *CM_i)$ (2-3')

連鎖移動反応 $*CM_{n+1} + Y \xrightarrow{k_{tr}} *CM + YM_n$ (2-4)

失活反応 $*CM_n + Z \xrightarrow{k_t} ZCM_n$ (2-5)

第1表において、 AD は触媒として用いた化合物 (A は電子受容性、 D は電子供与性成分)、 M はモノマー、*印は活性点、 M^*CM は活性点とモノマーの中間錯合体、 A^\oplus 、 D^\ominus は触媒の共役成分のカチオンおよびアニオン、 Y は移動剤、 Z は失活剤、 K_o 、 K_a 、 k_P 、 $k_{P'}$ 、 k_{tr} 、 k_t は反応 (2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-3')、(2-4)、(2-5) の平衡ならびに速度定数をそれぞれ表わす。反応 (2-1)、(2-2) を平衡反応とし、不可逆ならば K_o が十分大きいとすればよいとした。またその他の反応は不可逆反応とした。成長速度が触媒濃度によらない場合を配位成長反応、依存する場合を会合成長反応として区別した。

素反応をこのように設定すると、総括的重合反応速度および生成ポリマーの数平均重合度は第1表の素反応群の平衡および速度定数と構成化学種の濃度を用いて算出することができる。これらの内容を第2表に示した。

第2章 総括的重合反応速度式および生成ポリマーの数平均重合度式

綴托的重合反應速度式：

$$[*CM] = K_a[M][AD], [M^*CM_n] = K_a[M][^*CM_n] \quad (2-6)$$

$$[AD] = [AD]_0 - [ZM_n C] - [*CM_n] - [M^* CM_n] \quad (2-7)$$

$$[AD] \equiv [AD]_0 - [ZMnO] - [CMnO] \quad (2-8)$$

$$[ZMnC] = \frac{k_t[Z]}{k_{\text{off}} K [Mn]} R_P dt \quad (2-9)$$

$$[M^*CM_n] = \frac{K_1 K_0 [M]^2}{1 - K_1^2 [M]^2 (1 + K_1 [M])} \times \left\{ [AD]_0 - \frac{k_t [Z]}{k_p K_0 [M]} [M_P] \right\} \quad (2-10)$$

$$= \frac{1}{1 + \Delta_0[M]} (1 + \Gamma_{\alpha}[M]) \quad (2-11)$$

$$R_P = k_P[M^*CM_n] \quad (2-12)$$

二、數平均重合度：

$$\bar{P} = \frac{[M_P]}{\alpha [AD]_0 + \frac{k_{tr}[Y]}{\frac{1}{k} \frac{V}{M}} [M_P]} \quad (2-13)$$

第2表において $[]$ は濃度, \bar{P} は数平均重合度, $[AD]_0$ は触媒の仕込み濃度, $[M_P]$ はポリマー濃度(重合したモノマーのモル数で表わす), α は触媒有効係数, m は成長反応次数をそれぞれ表わす。著者らの解法の特徴は、活性点の失活反応や連鎖移動反応の起った回数を生成ポリマー量の関数として表わした点および成長反応次数 m が $[AD]_0$, \bar{P} ならびに $[M_P]$ の関数とした点にある。失活反応がモノマーとの作用によらない場合あるいは重合に伴なう変化に無関係な場合もあるが、ポリマー収量と関係がある場合が多いので $[M_P]$ の関数とした。また、 m を考慮したのは、成長速度が触媒あるいはポリマー濃度によって増大あるいは減少する場合、あるいは成長速度が成長鎖の長さによって変わる場合があることなどを考慮したものである。(2-10), (2-11), ならびに(2-12)式は R_P の触媒あるいはモノマー濃度依存次数がかなり高い場合があることを表わしている。

(2-13)式は、生成ポリマーの重合度が収量とともに増大して一定になるという傾向があることを表わしている。また、分母第1項に比べて第2項が十分小さい場合には重合度はポリマー収量とともに増大(逐次重合型、非定常)し、十分大きい場合にはポリマー収量によらない(連鎖重合型、定常)。 α は触媒1モル当たり生成した活性点のモル数である。すなわち、一般に生成ポリマー量とその平均重合度の関係は、(2-13)式を変形した(2-14)式で表わされる。

$$\frac{1}{\bar{P}} = \alpha \frac{[AD]_0}{[M_P]} + \frac{k_{tr} [Y]}{k_P K_a [M]} \quad (2-14)$$

(2-14)式からわかるように、 $\frac{1}{\bar{P}}$ と $\frac{[AD]_0}{[M_P]}$ との間には直線関係が成立することが期待される。すなわち、右辺第2項が第1項に比べて十分小さい場合には比例関係が成り立ち、これはリビングポリマーといわれているものに属することになる。また、第1項が第2項に較べて無視小である場合には $\frac{1}{\bar{P}}$ は $\frac{[AD]_0}{[M_P]}$ に無関係に一定となる。これらの関係を模式的に第14図および第15図に示した。

また、触媒有効係数(α)は第14図における直線の勾配あるいは第15図における縦軸の切片から求められる。

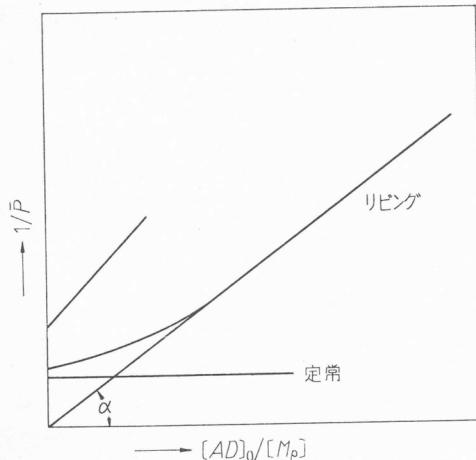
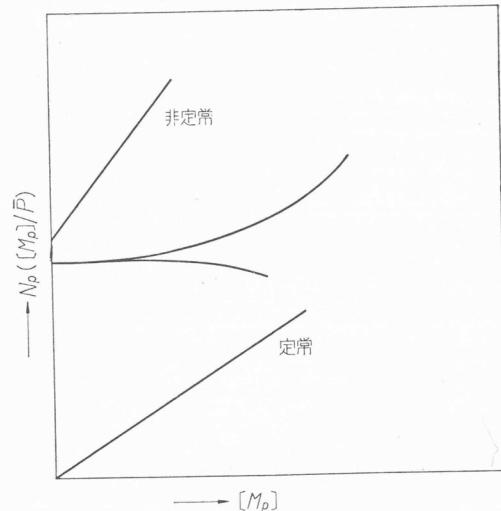


表14図 迅速開始型非定常高重合反応におけるポリマー濃度($[M_P]$)と重合度(\bar{P})の関係



第15図 迅速開始型非定常高重合反応におけるポリマー濃度($[M_P]$)とポリマー鎖数(N_P)の関係

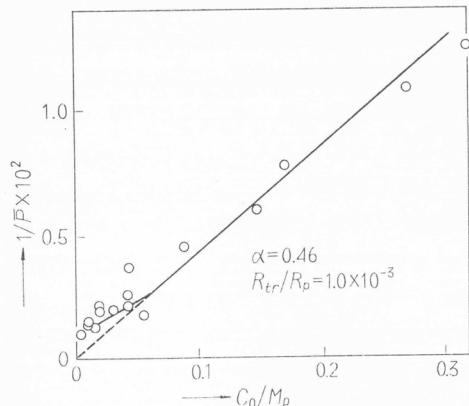
第14図あるいは第15図に示した方法で実験データを整理すると、 α , k_P , k_{tr} 等に関する重要な知見が得られる。

2.3 実験結果の考察

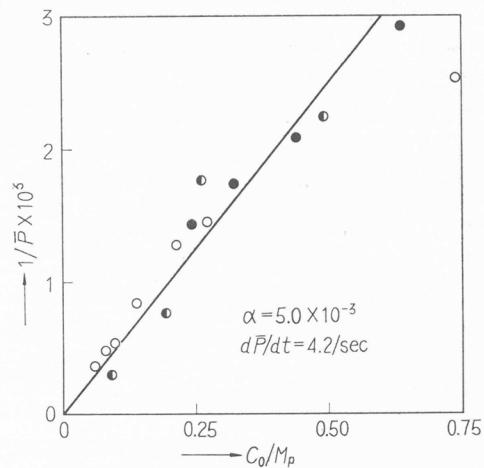
以下各種アニオン型およびカチオン型重合において得られている経験事実を前述の理論式(2-13)あるいは(2-14)式で整理した結果の例を示す。まず有機アルカリおよびアルカリ土類金属化合物による重合結果を整理した結果について述べる。典型的なアニオン型重合であるリチウム触媒によるメタクリロニトリルの重合の結果¹⁴⁾を整理したもの第16図に示した。以下、 C_0 は触媒の仕込みモル数を表わす。

第16図は、触媒とモノマー濃度の異なる実験結果がすべて一本の曲線で表わされることおよび実験結果が著者らの提出した(2-14)式でほぼ満足に表現できることを示している。また、この図の切片から、(2-14)式右辺第2項の $\frac{R_{tr}}{R_p} = 1 \times 10^{-3}$ を、直線部分の勾配から $\alpha = 0.46$ を求めることができる。 $\alpha = 0.46$ であるということは添加したリチウム金属固体が溶媒であるアンモニアと反応し、活性点がほぼ定量的に生成したことを意味しているものと解釈される。このことは、各種金属あるいは各種金属アミド類を用いて重合反応の研究を行なうことによって、活性点の内容に関する重要な知見が得られることを示唆しているものと思われる。

一方、Nishiokaらはグリニヤー試薬を用いてメタクリル酸メチルの重合を研究している¹⁵⁾。この結果を(2-14)式を用いて整理したのが第17図である。



第16図 金属リチウム触媒によるメタクリルニトリルの重合¹⁴⁾における $1/\bar{P}$ と C_0/M_p の関係



第17図 グリニヤー試薬によるメタクリル酸メチルの重合結果¹⁵⁾の解析

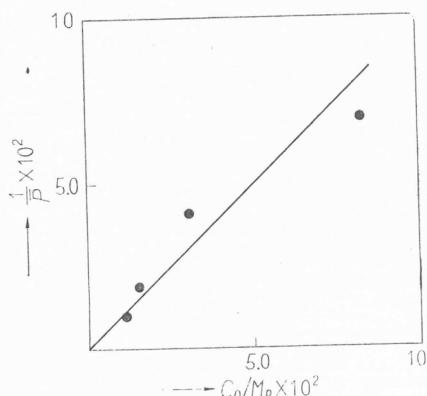
第17図において、○は同一重合条件下で重合時間を、●は触媒濃度を、●はモノマー濃度を変えた場合のデータである。いずれの場合も、 C_0/M_p と $1/\bar{P}$ の間には比例関係があることがわかる。また、この直線はほぼ原点を通るから R_{tr}/R_p は実質的に 0 である。すなわちこの系は完全リビング系であることがわかる。また、この直線の勾配から $\alpha = 5 \times 10^{-3}$ と求められた。この小さな α は $RMgX$ とモノマーが反応して生成する活性点の生成率が非常に小さいことを意味している。この現象は、後述する $MgEt_2$ 触媒によるエチレンオキシド重合の場合と似ており、この種触媒とモノマーとの作用の複雑性を表わしているものと推察される。なお、実測値から重合度の増加速度すなわち成長速度を算出すると、モノマー濃度の 1 次に、触媒濃度の 2 次に比例していることがわかった。この事実は触媒成分が成長にも関与していることを示している。これと関連して、Szwarc らはリビングスチレンに対するモノマー付加の反応速度が成長鎖濃度の $1/2$ 乗に逆比例すると報告している¹⁶⁾。これらの事実は、成長反応が必ずしも成長鎖濃度に関する 1 次反応式で表わせないことを示している。

第18図には、ジエチルマグネシウム触媒によるエチレンオキサイドの重合反応を研究した著者らの結果¹⁷⁾を示した。

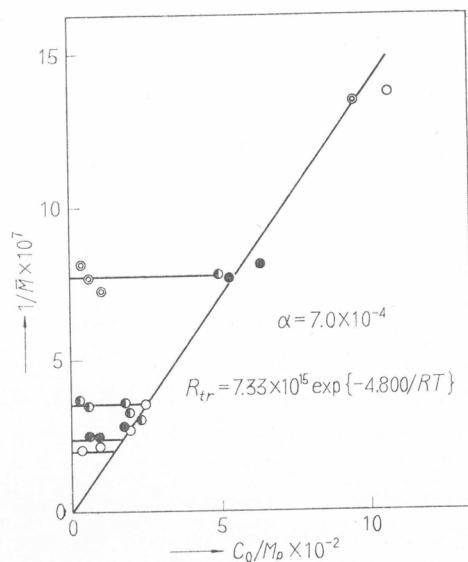
第18図において、○は40°C、●は55°C、◎は70°C、◎は100°Cの実験において重合時間を変えた場合の結果である。この結果も、著者らの方法でよく整理される。第18図から、 α が 7×10^{-4} と非常に小さく、反応温度によらないことがわかる。また温度が高いと重合後期に連鎖移動が起こり、その速度が定量的に表現されることが明らかとなった。これらの内容を詳細に研究することによって、活性点生成、成長ならびに移動反応の内容に関する定量的な知見が得られるものと期待される。

つぎに、有機含窒素化合物を触媒としたアニオン型重合の解析結果について述べる。第19図には、ピリジン触媒による β -プロピオラクトンの重合に関する著者らの結果¹⁸⁾を示した。

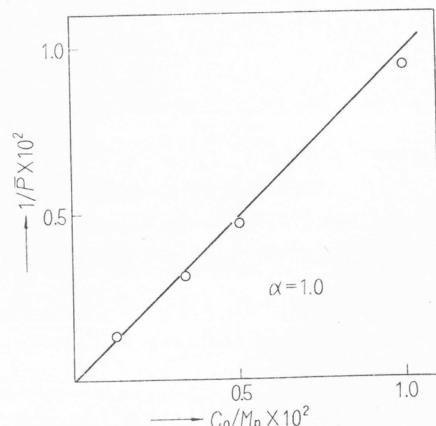
この実験は、触媒にある一定量のモノマーを添加して重合させ、ほぼ重合が完了した後で再びモノマーを添加して一定時間重合させた後にポリマーの重合度と収量を調べるという“モノマーの遂次補給型重合”の結果を示したものである。第19図から、 $1/\bar{P}$ と C_0/M_P が比例することすなわち(2-13)式の分母第2項が無視小であることを示している。また、この直線の勾配はほぼ1.0であり、ピリジンはほぼ定量的に活性点となっていることを示している。



第19図 ピリジン触媒による β -プロピオラクトンの重合反応におけるモノマーの遂次補給型重合結果¹⁸⁾



第18図 ジエチルマグネシウム触媒によるエチレンオキサイドの重合における $1/\bar{M}$ と C_0/M_P の関係¹⁷⁾



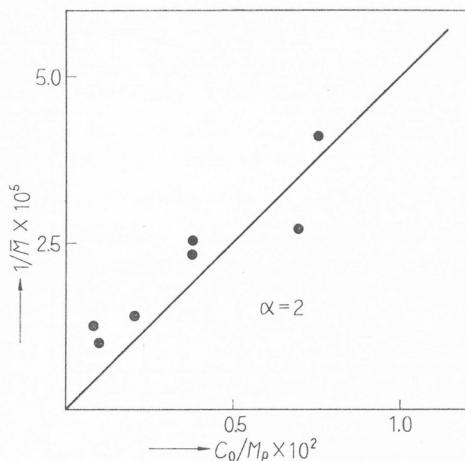
第20図 3-エチル-4-メチルピリジン触媒によるニトロエチレンの重合結果¹⁹⁾の解析

第20図には3-メチル-4-エチルピリジン触媒によるニトロエチレンの重合に関するGrodzinskyらの結果¹⁹⁾を示した。

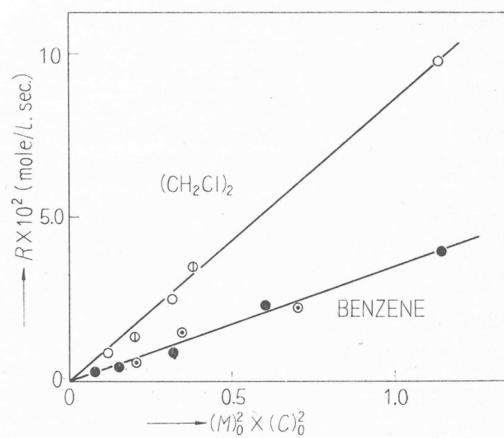
第20図の結果は、前例と同様な関係式で表現できることを示している。また、この場合も $\alpha=1.0$ であり、触媒は定量的に活性点となっていることがわかる。

次にカチオン型重合反応の解析結果を示す。第21図には四塩化スズ触媒によるスチレンの重合

結果²⁰⁾を解析して示した。この重合反応は極めて速く、触媒を添加すると同時に重合が定量的に起こるという。すなわち、成長反応も観測し得ないほど速いのである。それにもかかわらず実験結果が著者らの解析法で整理できる。第21図の直線の勾配から $\alpha=2$ と求められた。



第21図 四塩化スズ触媒による液体亜硫酸中に
おけるスチレンの重合結果²⁰⁾の解析



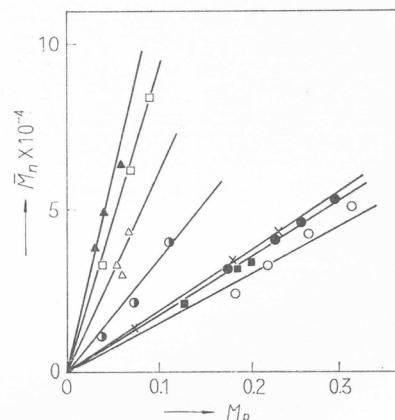
第22図 SnCl_4 触媒による 1,3-ジオキソラン
重合反応の成長速度²¹⁾

また、著者らによって行なわれた、四塩化スズ触媒による 1,3-ジオキソラン重合反応の研究結果も同様に整理され、モノマー濃度、触媒濃度ならびに溶媒の種類に無関係に α は約 2.0 であることがわかった²¹⁾。しかもこの場合、成長速度は触媒濃度の 2 次に比例し、溶媒の種類によって異なる速度定数が得られた。第22図における成長速度の触媒濃度依存性はグリニヤー試薬によるアクリル酸メチルの重合結果と類似している。

J. Worsford らは、四塩化スズ触媒によるエチレンオオキシドの重合を研究している²²⁾。この結果も (2-13) 式で整理することができ、 $\alpha=2$ と求められた。

以上の結果は、四塩化スズ触媒は一般に重合活性点を 2 つ生成し得ることを意味し、このことは、この化合物が求核性溶媒と作用して、組成 1:2 なる固体化合物を生成する事実とよく対応している。つぎに、複合触媒による重合の実験結果を整理したものと示す。前述のように、著者らは $\text{Al}-\text{TiCl}_4$ 系触媒によるエチレン重合反応を研究している²³⁾。この結果も著者らの解析法でよく整理できることを第23図に示す。

第23図は ●, n-ヘプタン; ○, イソオクタン; ■, シクロヘキサン; ×, デカリル; ▽, テトラリン; ▲, ベンゼン; □, トルエン; △, μ -キシリレンをそれぞれ溶媒とした場合の結果である。この図から明らかのように、 \bar{M} は M_p に比例している。ゆえに、(2-13) 式における分母第 2 項が無視小である場合に相当する。この解析法によって $\alpha=0.5 \sim 0.2$ と求められ、この値は溶媒の種類によって異なり、溶媒の最弱結合の結合エネルギーが小さいものほど大きい値を示すことが明らかとなった。また、初期重合物の分析結果は、ポリマー鎖と溶媒が結合していることおよび成長速度も溶媒の種類によって異なることな



第23図 $\text{Al}-\text{TiCl}_4$ 系触媒によるエチレンの重合結果²³⁾の解析

ど、反応の内容に関して詳細な知見が得られている。

つぎと、 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ 系触媒によるエチレンおよびプロピレン重合反応に関する著者らの研究結果²⁴⁾を解析したものを第24図に示した。

第24図の結果から明らかなように、本重合系は何れの場合にも(2-14)式ではば満足に整理される。この直線の勾配と切片から、行なった条件における α の値が求められ、活性点の内容に関する吟味の資料とし得ることがわかる。

2.4 結 言

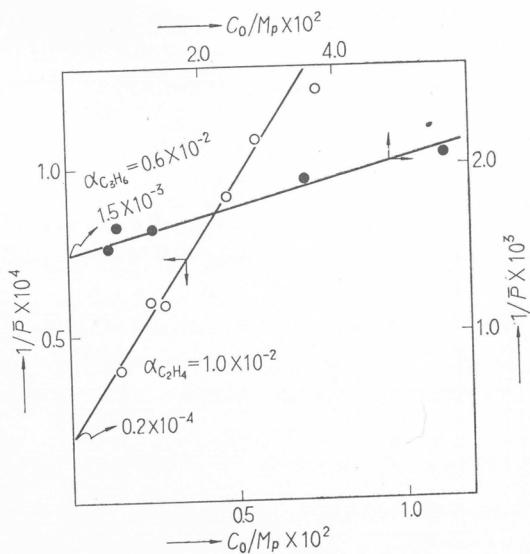
以上、迅速開始型非定常高重合反応における定量的データすなわち、反応条件による生成ポリマー量および平均重合度の変化を解析する方法を示し、この方法が実験結果を合理的に整理し得ることおよびこの方法によって反応の内容に関する多くの知見が得られることが明らかにした。この解析法によって重合反応を研究すると、触媒の活性点や成長、移動さらには失活反応の内容がわかり、触媒の作用機構や触媒の改良法等に関する重要な知見が得られると期待される。

結 論

以上、開始法の異なる各種高重合反応の速度論について研究を行なった。すなわち、生成ポリマーの平均重合度が重合時間とともに変化する系を非定常重合系と名付け、緩慢開始型と迅速開始型に分けて、それぞれの場合に対応したデータの解析法を提出した。その結論に基づいて代表的な実験結果を整理し、本解析法を用いることによって、重合反応に関する詳細な知見が得られることがわかった。本論文の解析法における仮定の吟味および本研究の発展として素反応の内容を吟味する新しい研究方法については、目下研究を行なっているので、機会を改めて報告する。

文 献

- 1) 鍵谷、八田、福井、高分子化学、**20**, 730 (1963)
- 2) 鍵谷、八田、福井、高分子化学、**20**, 737 (1963)
- 3) 例えは、G. M. Burnett, G. M. Dancan, *Makromol. Chem.*, **51**, 154 (1962)
- 4) 例えは、大津；拡散律速停止について、最新の化学とその応用、化学同人、昭和38年
- 5) 町、酒井、後藤田、鍵谷、日化第18年会講演要旨集、**51** (1965). *J. Polymer Sci.*, 投稿中
- 6) R. Buchdahl *Dis. Faraday Soc.*, **22**, 138 (1956)
- 7) C. H. Bamford et al., *Proc. Roy. Soc.*, **216A** (1963)
- 8) A. Chapiro et al., *J. Chim. Phys.*, **53**, 512 (1956)
- 9) 祖父江、田畠、新しい化学、第6巻 高分子の合成、P. 83 (1963) 共立
- 10) S. Machi et al., *J. Polymr Sci.*, Part **B2**, 765 (1964)
- 11) S. Machi et al., *J. Polymr Sci.*, Part A in press
- 12) G. Natta et al., *Advances in Catalysis*, **11**, 1



第24図 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ 系触媒によるエチレンおよびプロピレン重合結果²⁴⁾

- 13) 鍋谷, 清水, 福井, 例えば, 触媒, **5**, 305 (1963)
- 14) C. G. Overberger et al., *J. Polymer Sci.*, **34**, 109 (1959)
- 15) A. Nishioka et al., *J. Polymer Sci.*, **48**, 241 (1960)
- 16) M. Szwarc et al., *Polymer*, **5**, 55 (1964)
- 17) 鍋谷, 鳥羽, 福井, 未発表
- 18) 鍋谷, 左納, 福井, 工化誌, 8月号 (1965)
- 19) J. Grodzinsky et al., *Makromol. Chem.*, **44~46**, 591 (1961)
- 20) R. Asami et al., *J. Polymer Sci.*, **42**, 545 (1960)
- 21) 鍋谷, 湯川, 福井, 高分子年次大会 (1963)
- 22) D. J. Worsfold et al., *J. Am. chem. Soc.*, **79**, 897 (1957)
- 23) 鍋谷, 清水, 福井, 触媒, **5**, 305 (1963)
- 24) 鍋谷, 伊津, 町, 福井, 未発表

合成高分子スルホン酸触媒による エステルのケン化反応

坂口康義*, 小野友義*, 大村恭弘*

1. 緒 言

天然の高分子触媒である酵素は、通常の低分子触媒に比べて、触媒効果ならびに基質に対する選択性が大きいことが著しい特徴であり、これは酵素分子中の異なる構造単位の協同効果に基づくものと考えられている。このような協同効果は、酵素タンパク質よりも構造がずっと簡単な合成高分子触媒においても、ある程度は現われることが期待され、合成高分子のエステル、ペプチドの加水分解などの反応に対する触媒作用について、近年かなりの研究が行なわれている。

すなわち、イオン交換樹脂の触媒作用については多数の報告があるが、この場合には反応は不均一系であり、かつ構造の明確な樹脂を用いて触媒効果を塩酸などと定量的に比較している研究は少ない¹⁾。他方、合成高分子の均一系加水分解反応における触媒作用に関する定量的な研究は少なく、ポリビニルスルホン酸²⁾、ポリビニルピリジン³⁾、イミダゾール環を含むポリマー⁴⁾などに関する若干の報告がある程度である。

従来の研究結果を眺めると、触媒高分子および反応物質（基質）の分子構造が比較的簡単な場合においても、触媒基と反応基以外の分子部分の相互作用が触媒効果に寄与していることがうかがえる。それゆえ、このような協同効果について、簡単な構造の高分子触媒から出発して、系統的に研究を進めていくことは、酵素の作用機構についての知見を得るためだけではなく、新しい有用な触媒を見出すという観点からも、興味深い問題であると考えられる。

著者らは以上の考えに基づき、合成高分子触媒として高分子スルホン酸を選び、低分子および高分子エステルの均一系加水分解などの反応について一連の研究を行なっている。高分子スルホン酸およびエステルは、構造の異なる多くの試料を比較的容易に得ることができ、かつこの反応は動力学的に簡明であって、触媒およびエステルの分子構造と反応速度との関係を容易に明らかにできるため、まずこの反応系を選んだ。研究は続行中であるが、今までに得られた結果の概要について報告する。

2. 非電解質低分子エステルの均一系ケン化反応

2.1 実験

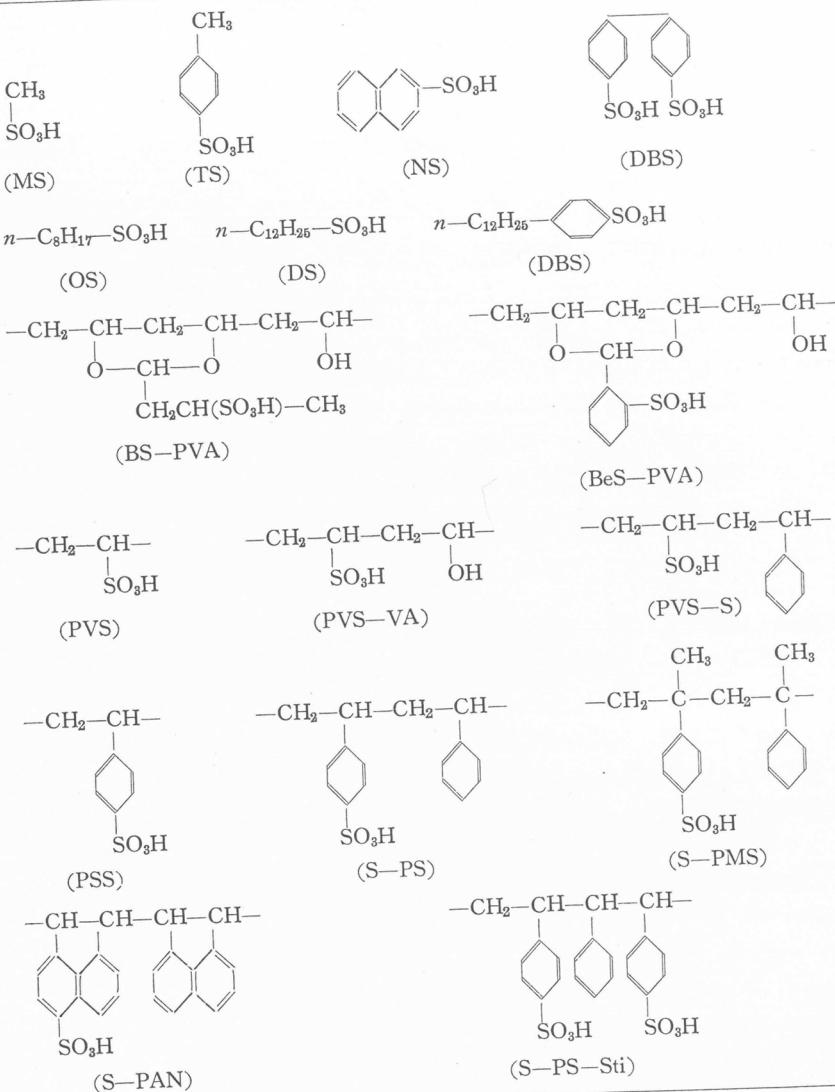
まず、各種の高分子および低分子スルホン酸の、各種の非電解質低分子エステルの均一系ケン化反応に対する触媒作用を、塩酸のそれと比較検討した。

実験に供したスルホン酸は第1表に示すとおりである。これらの触媒の製造方法などの詳報は略す。

第1表の BS-PVA および BeS-PVA は、それぞれ普通のポルビニルアルコールをブチルアルデヒドスルホン酸およびベンズアルデヒドスルホン酸により部分アセタール化したものである。PVS-VA および PVS-S は、それぞれビニルスルホン酸とビニルアルコールおよびスチレンとの共重合物である。PSSは相当モノマー（アルカリ塩）の重合物である。S-PS, S-PMS, S-PAN, S-PS-Sti は、それぞれポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、ポリアセナフチレ

* 高分子化学教室

第1表 触媒として用いたスルホン酸



、スチレン-スチルベン共重合物を部分スルホン化したものである。スルホン化度は、スルホン酸基を含む基本分子のモル%で表わしたが、S-PAN および S-PS-Sti については、各基本分子は 2 個以上のスルホン酸基を含まないと仮定して算出した。この値は触媒の略号の次にカッコ内に示した。エステルその他の試薬は、市販品をそのまま、あるいは常法により精製したものを利用した。

ケン化反応は常法にしたがって行ない、ケン化により生じたカルボン酸を主として指示薬滴定法により定量し、擬 1 分子反応式(1)式から、見かけの速度定数 k を求めた。(1)式の a はエステル基初濃度、 b は触媒スルホン酸濃度(N)、 x は時間 t 後に生じたカルボン酸の濃度である。

$$k = \frac{2.303}{bt} \log \frac{a}{a-x} \quad (1)$$

同一反応条件において、スルホン酸および塩酸を触媒に用いてケン化を行ない、両触媒の場合の速度定数の比 $r = k_s/k_{\text{HCl}}$ を算出して、触媒効果を比較検討した。

2.2 スルホン化ポリスチレンによる直鎖状脂肪族1価エステルのケン化

まず、数種の直鎖状脂肪族1価エステルを、水溶液中でPSSおよびスルホン化度の異なるS-PSを触媒に用いてケン化した。この結果は一括して第1図に示した。これらの系においては、かなり広い反応率にわたり、ほぼ一定のk値が得られた。

第1図から明らかなように、いずれのエステルも、PSSまたはS-PSによって塩酸よりも速やかにケン化され、かつS-PSの触媒効果はスルホン化度の低いほど大きい。第1図に示したエステルの水に対する溶解度(g/dl H₂O)は、A:33(20°C), B:7.9(18°C), C:1.6(20°C), D:0.6(30°C), E:0.7(20°C), F:0.7(20°C)であり、溶解度の小さいエステルほどr値の大きい傾向が認められる。反応液の溶媒として水の代りに水-アセトン混合液を用いると、r値は一般に明らかに低下する。たとえば、酢酸-n-ブチルのS-PS(40)による40°Cにおけるケン化反応に対するrは、溶媒が純水のときは6.31であるが、溶媒を水:アセトン=7:3(容積比)の混合液に変えると1.55に低下する。同一規定度の溶液について、普通のpHメータを用いて求めたH⁺濃度は、一般にS-PSのほうが塩酸よりもやや低い。これらの結果から、エステルはS-PSのベンゼン環との疎水性相互作用によって触媒分子の近傍に吸着され、この部分にエステルとスルホン酸の両者が濃縮化されるために、塩酸触媒に比べて加水分解が速やかに進んだものと解釈することができる。

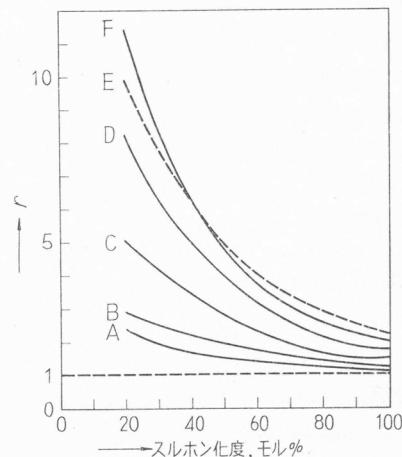
他の条件を一定に保ってエステル濃度を高めると、r値がやや低下するが、これは高分子触媒に吸着されるエステル分子の割合が低下することによって理解できる。また、反応温度を高めるとr値が明らかに低下するが、これは触媒高分子とエステルとの疎水性相互作用の減少により理解できる。酢酸-n-ブチルのケン化反応において、いずれの触媒の場合にもkと反応温度との間にはArrhenius式がほぼ成立し、この関係から見かけの反応の活性化エネルギーを求めるとき、塩酸、S-PS(65), S-PS(33)の場合にそれぞれ15.7, 14.5, 13.8, kcal/molの値が得られ、活性化エネルギーは触媒作用の大きい触媒系ほど低い。

2.3 触媒高分子の近傍におけるエステルの濃縮化

2.2において、触媒高分子の近傍におけるエステルの濃縮化を考えたが、この考えについて数式的に検討する。

塩酸触媒の場合は、塩酸およびエステルの両者が反応液全体にわたり均一に分布していると考え、他方高分子触媒の場合には、スルホン酸基は高分子に結合されているので、希薄溶液においては高分子近傍のある有効体積内に濃縮化されており、この有効体積内のエステル濃度も反応液の平均濃度と異なると考える。また、ケン化の真の速度定数は両触媒の場合で同じであると仮定すると、計算経過は略ですが、rについて(2)式が導かれる。したがって、エステル分子が高分子スルホン酸に引き付けられる場合には、r>1となる。

$$r = \frac{\text{有効体積中のエステルの濃度}}{\text{全反応液のエステルの平均濃度}} \quad (2)$$



触媒: 5.0×10^{-3} N, エステル: $1.4 \sim 3.9 \times 10^{-2}$ M
溶媒: 水, 温度: 40~50°C

A: $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, B: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$,
C: $n-\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_3$, D: $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}-n-\text{C}_3\text{H}_7$,
E: $n-\text{C}_4\text{H}_9\text{COOCH}_3$, F: $\text{CH}_3\text{COO}-n-\text{C}_4\text{H}_9$

第1図 スルホン化ポリスチレンおよびポリスチレンスルホン酸による直鎖状脂肪族1価エステルのケン化

また既述のように、S-PS の触媒作用がスルホン化度の低いものほど大きい事実は、エステルとの疎水性相互作用に対して、触媒高分子中のスルホン化基本分子(S)よりも非スルホン化基本分子(U)のほうが有効であることを示している。したがって、厳密には触媒高分子の部分(場所)によって、その近傍のエステル濃度が異なると考えるべきである。

S-PS 分子中の(S)の近傍のエステル濃度は、これに直接隣接する基本分子の影響だけを受けると仮定し、配列-S-(S)-S-, -S-(S)-U- および-U-(S)-S-, -U-(S)-U- に属する(S)の近傍のエステル濃度と、全反応液の平均エステル濃度との比をそれぞれ α , β , γ とする。また、Sは高エステル濃度と、全反応液の平均エステル濃度との比をそれぞれ α , β , γ とする。また、Sは高分子鎖に沿って統計的に無秩序に分布していると仮定し、 x をスルホン化度(モル分率), $y=1-x$ とすると、計算の詳細は略すが、 r と x との間に(3)式または(3')式が導かれる。

$$r = \alpha x^2 + 2\beta xy + \gamma y^2 \quad (3)$$

$$\frac{r - \alpha x^2}{xy} = 2\beta + \gamma \frac{y}{x} \quad (3')$$

(3')式の α は $x=1$ のS-PS すなわちPSS の r であるから、実験的に求めることができる。したがって(3')式によると、実験的に求めうる $(r - \alpha x^2)/xy$ と y/x との間に直線関係が成立し、この関係から β および γ の値を求めうことになる。

計算結果の詳細は略すが、第1図に示したいづれのエステルについても(3')式がほぼ成立する。この関係から β および γ を求め、 α とともに第2表に示した。一般に β は α にほぼ等しく、 γ はこれらの値よりも明らかに大きい。すなわち、Sの触媒作用は両隣接基本分子がUである場合にとくに大きい。また、大きい r 値を示すエステルほど、一般に α , γ , γ/α の値がともに大きい。ただし、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COOCH}_3$ は $\text{CH}_3\text{COO}-n\text{-C}_4\text{H}_9$ に比べて、 α はやや大きいが、 γ は逆にやや小さい。

第2表 (3')式から求めた α , β および γ の値

エステル	温度 °C	α	β	γ	$\frac{\gamma}{\alpha}$
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	40	1.03	1.2	3.0	2.9
$n\text{-C}_8\text{H}_7\text{COOCH}_3$	50	1.40	1.4	7.1	6.1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}-n\text{-C}_8\text{H}_7$	50	1.65	1.5	11.5	7.0
$\text{CH}_3\text{COO}-n\text{-C}_4\text{H}_9$	40	1.92	2.0	15.3	8.0
"	80	1.70	1.7	11.0	6.5
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COOCH}_3$	50	2.25	2.2	14.0	6.2

2.4 スルホン化ポリスチレンによる分枝脂肪族1価エステルおよび脂肪族多価エステルのケン化

次に、酢酸ブチルのアルコール成分の枝分れ、および吉草酸メチルの酸成分の枝分れが r 値に及ぼす影響を検討した。この結果は第2図に示すとおりである。

第2図から明らかなように、アルコールおよび酸成分の枝分れはともに r 値を低下させていく。とくに、酢酸-*t*-ブチルの r は酢酸-*n*-ブチルのそれよりもずっと小さく、酢酸メチルと同程度である。酢酸-*t*-ブチルの水溶解度は酢酸-*n*-ブチルよりやや大きいが、酢酸メチルよりもずっと小さい。したがって、このエステルの r 値が著しく小さい主原因として、触媒高分子との疎水性相互作用が著しく小さいことは考えにくい。4において述べる橋かけスルホン化ポリスチレン樹脂を用いる実験において、樹脂に吸収された溶液のエステル濃度は、酢酸-*t*-ブチルのほうが樹脂に吸収された溶液のエステル濃度は、酢酸-*t*-ブチルよりもやや低い程度であることが認められた。これらの事実から、エステルに分枝が存在すると、それが触媒高分子に吸着されても、ケン化反応の遷移状態の形成における立体

障害が大きいために、直鎖状エステルほどには大きい r 値を示さないものと考えられる。

次に、多価アルコールの酢酸エステルである酢酸エチレン、トリアセチン、ジアセチン、モノアセチンの水溶液中におけるケン化速度を測定した。結果の詳細は略すが、触媒のスルホン化度が低く、エステルの水溶解度の低いほど大きい r 値が得られ、直鎖状1価エステルに比べて著しい特徴は認められなかった。しかし詳細に眺めると、トリアセチンの r は、似た水溶解度を持つ酢酸エチルよりもやや大きく、また(3')の α は n -酪酸メチルよりもやや大きいが、 γ 値は逆にやや小さかった。

さらに、二塩基酸ジエステルとして、立体異性体であるフマル酸ジメチルおよびマレイン酸ジメチルの水溶液中におけるケン化反応を検討した。塩酸触媒($5.0 \times 10^{-3} N$)のときは、両エステルの場合とも、反応率約35%以下では k は反応率にはほぼ無関係に一定であるが、S-PS触媒のときには k は反応の進行に伴って、フマル酸ジメチルの場合にはやや低下し、マレイン酸ジメチルの場合には逆にやや増大した。これらのジエステルの2個のエステル基の中の1個がケン化されてモノエステルに変わると、(a)水溶解度が増加して触媒高分子との疎水性相互作用が減少すること、および(b)触媒高分子との反応の遷移状態形成に対する立体障害が減少することが考えられる。フマル酸ジメチルの場合には(a)の効果がより強く働き、マレイン酸ジメチルの場合には(b)の効果がより強く働くために、前述の結果をきたしたと、一応解釈することができる。なお、反応初期における α 値はフマル酸ジメチルのはうがやや大きかった。

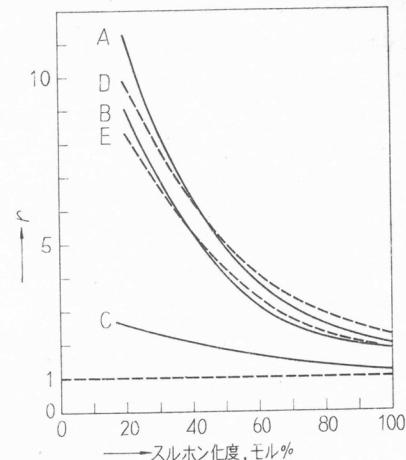
2.5 スルホン化ポリスチレンによる芳香族エステルのケン化

脂肪族エステルに引き続いて、芳香族エステルのケン化反応に対するS-PSの触媒作用を検討した。これらのエステルの水溶解度は一般にきわめて小さいので、実験の多くは水-アセトン混合液中で行なわざるをえなかつた。

安息香酸メチルに関する結果は第3表に示すとおりである。純水中における反応の結果は、 r 値は一般に1よりも明らかに大きく、S-PSのスルホン化度の低下に伴って増大することを示している。この結果に対しても(3')式がほぼ適合し、この関係から α 、 β 、 γ を求めるときそれぞれ2.85、2.7、21となつた。これらの値は既述したいずれの脂肪族エステルに対する相当値よりも

第3表 スルホン化ポリスチレンによる安息香酸メチルのケン化
触媒: $\approx 6 \times 10^{-2} N$, 溶媒: 水-アセトン

アセトン Vol.%	温 度 °C	エ 斯 テ ル M	r			
			S-PS(22)	S-PS(52)	S-PS(70)	PSS
0	80	0.007	14.3	6.52	4.60	2.85
25	60	0.16	—	—	—	1.37
25	80	0.16	1.63	1.22	1.38	1.19
25	100	0.16	—	—	—	0.90
50	80	0.16	1.13	0.91	0.86	0.89



触媒: $5.0 \times 10^{-3} N$, エステル: $2.9 \times 10^{-2} M$,
溶媒: 水, 温度: $40 \sim 50^\circ C$
A: $\text{CH}_3\text{COO}-n-\text{C}_4\text{H}_9$, B: $\text{CH}_3\text{COO}-iso-\text{C}_4\text{H}_9$
C: $\text{CH}_3\text{COO}-t-\text{C}_4\text{H}_9$, D: $n-\text{C}_4\text{H}_9\text{COOCH}_3$
E: $iso-\text{C}_4\text{H}_9\text{COOCH}_3$

第2図 スルホン化ポリスチレンによる酢酸ブチルおよび吉草酸メチル異性体のケン化

これらのジエステルの2個のエステル基の中の1個がケン化されてモノエステルに変わると、(a)水溶解度が増加して触媒高分子との疎水性相互作用が減少すること、および(b)触媒高分子との反応の遷移状態形成に対する立体障害が減少することが考えられる。フマル酸ジメチルの場合には(a)の効果がより強く働き、マレイン酸ジメチルの場合には(b)の効果がより強く働くために、前述の結果をきたしたと、一応解釈することができる。

大きい。 r の値は反応液へのアセトンの添加によって著しく低下し、反応温度の上昇に伴ってかなり低下している。これらの傾向は脂肪族エステルの場合と同様である。

次に、 p -および o -オキシ安息香酸メチルのケン化反応について検討した。この結果は第4表のとおりであり、純水中の反応では r は 1 よりも明らかに大きく、かつ触媒のスルホン化度の低い下に伴って上昇している。 r は一般に o -エステルのはうが p -エステルよりも大きく、(3')式から α , β および γ を求めると、 o -エステルに対してそれぞれ 2.50, 2.5, 14, p -エステルに対してそれぞれ 2.23, 2.3, 4.3 の値が得られた。 o -エステルは p -エステルに比べて、水溶解度がやや低く、 α はわずかに大きい程度であるが、 γ が著しく大きい。これらの事実から、両エステルの挙動の差異の原因として、触媒高分子の近傍に濃縮化された状態において、両エステルのスルホン酸の触媒作用の受けやすさが、空間的な理由に基づいて異なることも考えられる。なお、反応液にアセトンを添加すると、既述のエステルの場合と同様に、 r 値は明らかに低下した。

第4表 スルホン化ポリスチレンによるオキシ安息香酸メチルの水-アセトン中におけるケン化(80°C)

エステル	アセトン Vol.%	r			
		S-PS(23)	S-PS(52)	S-PS(77)	PSS
パラ	0	3.55	2.74	2.41	2.23
オルト	0	8.97	—	3.32	2.50
パラ	25	—	1.22	—	1.05
オルト	25	—	—	1.50	1.20

さらに、 p -ニトロおよび p -クロロ安息香酸メチルを水：アセトン=1:1(容積比)混合液中でケン化したが、いずれの触媒-エステル系においても、 r は 1 よりやや低い程度であった。

次に、安息香酸メチル誘導体以外の環構造を持つエステルとして、酢酸シクロヘキシリ、酢酸テトラヒドロフルフリルおよび酢酸フェニルを水溶液中でケン化した。実験結果の詳細は略すが、 r はいずれのエステルの場合にも 1 より明らかに大きく、水溶解度の低いエステルほど大きい傾向が認められた。たとえば、酢酸シクロヘキシリを S-PS(22) を触媒に用いて 40°C でケン化したときの r は 16.0 である。

以上のように、安息香酸メチル、その誘導体、およびその他の環構造を含むエステルの、S-PS 触媒によるケン化反応の挙動は、環構造を含まぬ脂肪族エステルの場合に比べて、とくに著しい特徴は認められない。

2.6 種々の高分子および低分子スルホン酸によるケン化

2.2~2.5においては、PSS または S-PS による各種エステルのケン化反応について述べた。次には種々の高分子および低分子スルホン酸を触媒に用いて水溶液中でケン化実験を行ない、触媒作用に及ぼす触媒分子の構造の影響を検討した。エステルとしては、S-PS 触媒の場合にかなり大きい r 値が得られた酢酸ブチルを主として用いた。

結果の詳細は略すが、BS-PVA(14~53), BeS-PVA(20), PVS-VA(38), および MS, TS, DBS の触媒作用はいずれも塩酸とほぼ同じであった。この結果から、触媒スルホン酸とエステルとが明らかな相互作用を示すためには、ある程度以上の数の疎水性のかなり大きい構造単位が、触媒分子中に互いに近接して存在することが必要であると考えられる。

次に、数種の芳香族高分子の部分スルホン化物の触媒効果を検討し、S-PS のそれと比較して第3図に示した。

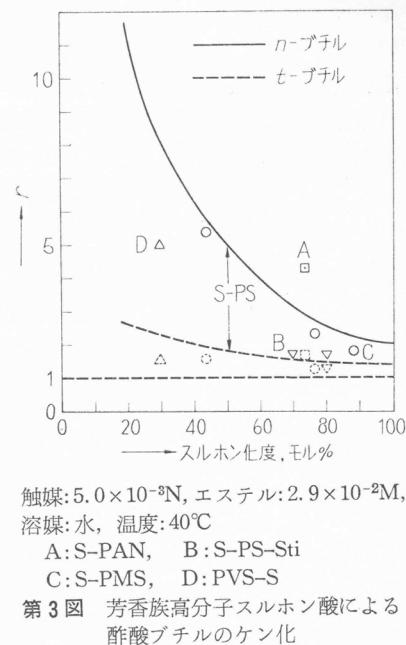
これらの高分子スルホン酸は S-PS と同様に、いずれも塩酸より有効な触媒であり、酢酸-*n*-ブ

チルに対する r は酢酸-*t*-ブチルに対するそれよりも大きい。しかし詳細に眺めると、同じスルホン化度のものでも触媒作用がかなり異なる。すなわち触媒作用を S-PS と比較すると、S-PAN は明らかに大きく、S-PMS はやや小さく、S-PS-Sti はかなり小さい。S-PAN は S-PS よりも芳香環の密度が高く、エステルとの疎水性相互作用が大きいために、より大きい触媒作用を示したと、一応解釈することができる。しかし、S-PMS や S-PS-Sti は S-PS に比べて、疎水性構造に富むにもかかわらず触媒作用はかえって小さい。この理由としては、これらのポリマーの側鎖ベンゼン環の空間配置が S-PS と異なり、そのためスルホン酸の触媒作用に対する近接ベンゼン環の協同効果が現われにくいことが考えられる。この点については、さらに後に触れる。なお、第3図に示すように、PVS-S の触媒作用は塩酸よりは大きいが S-PS よりは明らかに小さく、この事実は PVS-S のベンゼン環の含量が S-PS のそれよりも低いことにより、一応理解することができる。

次に、製造方法の異なる S-PS や PSS の触媒効果を比較した。結果の詳細は略すが、アタクチックポリスチレンのスルホン化物の触媒作用は、重合度をかなり広範囲に変更してもほぼ不变であった。この事実は、触媒高分子の近傍のエステル濃度が重合度に依存しないことを意味している。また、同一スルホン化度で比べると、アタクチックポリスチレンとアイソタクチックポリスチレンのスルホン化物の触媒作用はほぼ同じであった。さらに、スチレンスルホン酸ソーダを 10% 水溶液中でラジカル重合して製造して PSS (既述した PSS) の触媒作用は、アタクチックポリスチレンのスルホン化物の触媒作用をスルホン化度 100% に外挿した値とほぼ一致した。しかし、スチレンスルホン酸カリウムの 0.1% 水溶液重合により得られた PSS(-B) の触媒作用は前述の PSS よりは明らかに低い。この PSS(-B) の触媒作用が小さいことは、3において述べるアミノ安息香酸エチルのケン化反応においても認められ、この事実は PSS(-B) の重合度が低いことの直接的な影響によっては理解しにくい。

PSS(-B) は電離性モノマーの希薄水溶液重合により製造された高分子である。著者らはアクリル酸ソーダをこの条件で重合して得られたポリアクリル酸の性質が、一般的ラジカル重合ポリアクリル酸と著しく異なることを認め、前者は側鎖電離基間の静電反発作用の強い条件で重合されたので、立体構造が後者と異なると推定している⁵⁾。PSS(-B) も他の PSS あるいは S-PS 試料と立体構造が異なるために、エステルとの相互作用が異なり、より小さい触媒効果しか示さなかったものと思われる。

次に、高分子触媒の構造に関連して、S-PS や PSS のスルホン酸の一部を数種の第4級アンモニウムハイドロオキサイドで中和し、未中和のスルホン酸基を触媒として、酢酸-*n*-ブチルのケン化を行なった。部分中和により、触媒高分子鎖に疎水性のかさ高い対イオンが導入されると、これが(a)エステルとの疎水性相互作用を強めて、触媒効果を高める可能性と、(b)逆にエステルの吸着あるいは反応の遷移状態の形成を空間的に妨げて、触媒効果を低下させる可能性とが考えられる。純水中におけるケン化実験の結果は第5表に示すとおりであり、 r は部分中和により



第3図 芳香族高分子スルホン酸による
酢酸ブチルのケン化

一般に低下しており、低下の程度に対イオンがかかるほど大きい。これは前述の(b)の効果が大きいことを示している。安息香酸メチルのケン化に対して、同様な傾向が認められた。反応液の溶媒が水-アセトン混合の液の場合には、 r は一般に1に近いが、エステルと第4級アンモニウムイオンの適当な組合せの場合には、部分中和により r が少し増大した。この場合には、前述の(a)の効果がより強く現われたものと思われる。

第5表 部分中和スルホン化ポリスチレンおよびポリスチレン
スルホン酸による酢酸-*n*-ブチルのケン化
エステル: 2.9×10^{-2} M, 触媒: $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ N,
溶媒: 水, 温度: 40°C

第4級アンモニウムイオン	中和度%	r	
		S-PS(40)	PSS
未中和	0	6.34	2.36
テトラメチル	40	5.96	2.31
"	70	5.80	2.03
テトラ- <i>n</i> -ブチル	40	4.01	2.09
"	70	3.32	1.82
ベンジルトリメチル	40	3.46	2.29
"	70	2.51	1.59

前述の諸結果から、大きい疎水性部分を持つ低分子スルホン酸も、水溶液中におけるエステルのケン化反応に対して、塩酸よりも大きい触媒効果を示すことが期待される。それゆえ、数種の長鎖アルキル基を含む低分子スルホン酸の触媒作用について検討し、結果を第6表に示した。

第6表 長鎖アルキル基を含む低分子スルホン酸による純水中におけるエステルのケン化(エステル: $2 \sim 4 \times 10^{-2}$ M)

エステル	触媒	触媒濃度 10^{-3} N	温度 °C	r
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	DBS	2.0	40	1.00
	"	4.0	"	1.18
	"	8.0	"	1.48
$\text{CH}_3\text{COO}-n\text{-C}_4\text{H}_9$	OS	5.0	40	1.05
	"	20.0	"	1.09
	DS	2.0	50	0.94
	"	20.5	"	4.27
	DBS	2.0	40	1.39
	"	4.0	"	3.59
	"	8.0	"	5.32
	"	2.5	80	1.07
$\text{CH}_3\text{COO}-t\text{-C}_4\text{H}_9$	DBS	8.0	40	1.69

第6表からわかるように、 r 値は一般に1より大きく、酢酸-*n*-ブチル>酢酸-*t*-ブチル>酢酸メチルの順序であり、触媒の炭化水素鎖の長いほど大きく、温度の上昇に伴って低下し、表には略したがアセトンの添加により低下する。このような傾向は、既述の高分子スルホン酸の場合と同様である。室温付近におけるミセル臨界濃度はOS, DS, DBSに対してそれぞれ約0.15, 0.01, 0.001Mである。第6表の結果は、触媒濃度がミセル臨界濃度以上になると、触媒作用が

急激に増大することを示しており、触媒のミセルが形成される条件において、触媒とエステルとの疎水性相互作用が顕著になるものと考えられる。

3. アミノ安息香酸エチルの均一系ケン化反応

2においては、高分子スルホン酸の各種の非電離性低分子エステルのケン化反応に対する触媒効果を検討した。アミノ安息香酸エチル(EAB)は水溶液中では弱塩基であるので、高分子スルホン酸によるケン化の際には、前述のエステルとは異なり、触媒分子とエステル分子間に静電作用が働くことが期待される。このような考え方の下に、*o*-および*p*-EABのケン化に対する高分子スルホン酸の触媒作用を、塩酸のそれと比較検討した。実験方法は2と同様であり、ケン化により生じたカルボン酸は電圧滴定法によって定量した。

3.1 種々のスルホン酸によるケン化

まず、各種の高分子および低分子スルホン酸の触媒作用を比較した。この結果第7, 8表に一括して示した。これらの反応においては、(1)式から算出した k は反応の進行に伴って一般に低下するのが認められたが、同一条件における一定時間反応後のデータから(1)式を用いて算出した k の値は、各触媒の触媒効果の相対的尺度としては十分に用いることができると考えられる。

第7表 種々のスルホン酸による *p*-アミノ安息香酸エチルのケン化
触媒: $5.0 \times 10^{-2} \text{N}$, 溶媒: 水-アセトン, 温度: 80°C , 時間: 24hr.

アセトン量, Vol. %		50	50	25
エステル, M		0.08	0.18	0.09
$k_{\text{HCl}} \times 10^3$, $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$		0.97	0.40	0.24
<i>r</i>	PVS	4.1(1.2*)	2.9	3.9
	PSS	3.8(1.1*)	3.0	4.3
	BS-PVA(53)	0.92	—	0.90
	MS	1.1	0.78	0.95
	NS	0.83	0.85	—
	DBS	0.78	0.72	—

* 0.2M-NaCl を添加

第8表 種々のスルホン酸による *o*-アミノ安息香酸エチルのケン化
触媒: $5.0 \times 10^{-2} \text{N}$, 溶媒: 水-アセトン, 温度: 80°C , 時間: 48hr.

アセトン量, Vol. %		50	50	25	25
エステル, M		0.068	0.135	0.068	0.135
$k_{\text{HCl}} \times 10^4$, $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$		1.9	1.3	2.6	1.7
<i>r</i>	PVS	5.1	2.6	—	—
	PSS	2.7	2.0	2.2	1.9
	BS-PVA(53)	—	—	6.7	5.8(5.8*)
	MS	0.88	0.91	1.0	—
	NS	1.1	1.1	—	—
	DBS	—	1.1	—	—

* 0.2M-NaCl 添加

これらの表からわかるように、いずれの触媒を用いた場合も、エステル濃度の上昇に伴って k は明らかに低下している。低分子スルホン酸に対する r はいずれも 1 に近いが、PVS および PSS

に対する r は 1 よりも明らかに大きく、かつエステル濃度の低いほうが高い。また、 r は食塩の添加によって 1 に近い値にまで低下し、反応液のアセトン含量により大差がない。このような傾向は、既述の非電離性エステルの場合と明らかに異なり、PVS および PSS の EAB のケン化反応における大きい触媒作用に対して、触媒高分子のスルホン酸基とエステル分子のアミノ基との静電的引き付け作用が、重要な役割りを演じていることが推論される。

結果の詳細は略すが、PSS または塩酸の溶液に EAB を添加すると、 H^+ 濃度が明らかに低下する。これは触媒酸とエステルとの間に造塩結合が形成されることを示しており、エステル濃度の上昇に伴って k が低下する事実は、 H^+ 濃度がより大きく低下することによって理解できる。 H^+ 濃度の低下は PSS のほうが塩酸よりも大きく、PSS 分子中のスルホン酸基とエステルとの相互作用が塩酸とエステルとのそれよりも大きいことを示している。EAB の溶液の紫外吸収スペクトルの触媒酸の添加に伴う変化も、PSS のほうが塩酸よりも明らかに大きい。これらの結果から、PSS の場合には高分子鎖に沿って多数のスルホン酸基が近接して存在するために、その近傍における負の電位が塩酸よりも高くなり、この領域に EAB 分子が静電的に引き付けられ、遊離のまま残っているスルホン酸の作用を受けやすくなるために、塩酸触媒に比べて H^+ の平均濃度が低いにもかかわらず、大きいケン化速度が得られたものと考えられる。同じ pH 値に換算すると、PSS の r 値は表に示した値のさらに数倍に達する。

PVS と PSS の触媒作用を比べると、*p*-エステルに対してはほぼ同じであるが、*o*-エステルに対しては PVS のほうが明らかに大きい。見かたを変えると、*p*-および *o*-エステルに対する r 値は、PVS 触媒のときはほぼ同じであるが、PSS 触媒のときは前者のほうが明らかに大きい。詳細は略すが、PSS-EAB 系において、*p*-エステルのほうが *o*-エステルよりも H^+ 濃度の低下および紫外吸収スペクトルの変化が大きいことが認められ、これは *p*-エステルのほうが PSS との相互作用が大きいことを示している。*o*-エステルの場合はアミノ基とエステル基とが近接して存在するために、かさ高い側鎖を持つ PSS 分子のスルホン酸との静電相互作用が、空間的な理由によってある程度妨げられるのではないかと思われる。

BS-PVA の触媒作用は、*p*-エステルに対しては塩酸とほぼ同じであるが、*o*-エステルに対しては PVS、PSS よりもさらに大きく、かつ食塩を添加しても低下しない。このように *o*-EAB・BS-PVA 系の挙動は特異的であるが、この系の触媒機構については 3.3において述べる。

3.2 スルホン化ポリスチレンおよびポリスチレンスルホン酸の構造の影響

次に、S-PS のスルホン化度および S-PS と PSS の重合条件が、EAB のケン化反応に対する触媒作用に及ぼす影響について検討した。

3.1 において述べたように、(1)式から求めた k は反応の進行に伴って低下するので、 k と反応時間との関係曲線を時間 0 に外挿して初速度定数 k_0 を求め、これから $r_0 = k_{0S}/k_{0HCl}$ の値を算出して、定量的な検討を行なった。

なお詳細は略すが、 k の反応の進行に伴う低下は、EAB のケン化により生じたアミノ安息香酸が脱炭酸してアニリンに変わることを考慮に入れると、ほぼ定量的に理解することができた。また、この脱炭酸反応に対する触媒作用に PSS のほうが塩酸よりもむしろ低く、PSS とアミノ安息香酸との相互作用はほとんどないものと考えられる。

アタクチック S-PS のスルホン化度が *o*-および *p*-エステルのケン化に対する触媒効果に及ぼす影響は第 4 図に示すとおりである。 r はスルホン化度の上昇に伴って S 字型をえがいて増大しており、これは 2 で述べた非電解質エステルの場合と逆の傾向にある。この事実は、スルホン化度の上昇に伴って S-PS 近傍の負の静電ポテンシャルが増大すると考えることにより、容易に理解できる。

S-PS の出発ポリスチレンの製造条件を少し変更しても、また、S-PS の 1N-カセイソーダ水溶液の $[\eta]$ を 0.035~0.12 の範囲に変更しても、触媒効果はほぼ同じであった。さらにアイソタクチック S-PS(86)の触媒作用は、同一スルホン化度のアタクチック S-PS のそれとほぼ同じであった。

次に、重合条件の異なる PSS の触媒作用を比較した。重合条件および生成ポリマーの $[\eta]$ を第9表に、ケン化実験の結果を第10表に示した。

第10表からわかるように、PSS の触媒作用を S-PS(100)と比べると、試料 A, B および C はやや低い程度であるが、D はかなり低く、E はさらに低い。このように、低モノマー濃度の水溶液重合により得られた PSS の触媒作用が小さいことは、既述の酢酸ブチルのケン化の際にも認められたところであり、この主原因としては重合度が低いことの直接的な影響は考えにくく、立体構造の差異が考えられる。

第9表 スチレンスルホン酸カリウムの水溶液重合により製造した
ポリスチレンスルホン酸試料(重合温度: 60°C)

試 料 番 号	重 合 条 件				$[\eta] 1N\text{-NaOH}$ dl/g
	モノマー g/dl	$K_2S_2O_8$ g/dl	$NaHSO_3$ g/dl	時 間 hr.	
A	10	0.10	0.050	24	0.23
B	5	0.05	0.025	96	0.078
C*	5	0.05	0.025	42	0.20
D	1	0.05	0.025	96	0.089
E	0.1	0.005	0.005	576	0.029

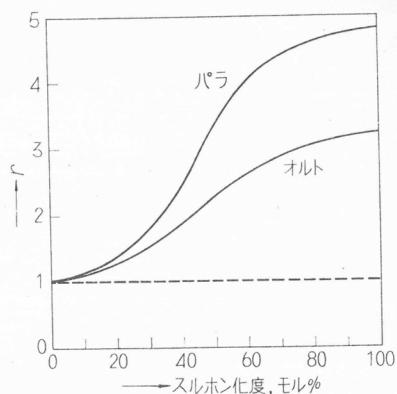
* 2N-NaOH 中で重合

第10表 ポリスチレンスルホン酸によるアミノ安息香酸エチルのケン化
触媒: $5.0 \times 10^{-2} N$, 温度: 80°C, 溶媒: 水 1-アセトン 1

PSS	r_0			
	$p\text{-アミノ}$		$o\text{-アミノ}$	
	0.18M	0.10M	0.14M	0.07M
A	2.9	3.6	2.1	2.6
B	2.9	3.6	2.1	2.6
C	—	3.9	2.3	3.2
D	—	2.9	—	—
E	—	1.9	1.2	—
S-PS*	3.2	4.3	2.4	3.3

* スルホン化度100%への外挿値

次に同程度のスルホン化度を持つ数種の芳香族高分子スルホン酸の触媒作用を比較した。この結果は第11表に示すとおりである。 r はいずれの高分子触媒の場合も 1 よりは明らかに大きく、S-PS の場合にもっとも大きい。S-PAN と S-PMS の r と大小は、 o -エステルと p -エステルと



第4図 スルホン化ポリスチレンによる
アミノ安息香酸エチルのケン化

で異なる。*p*-エステルに対する r は *o*-エステルに対するそれよりも一般に大きく、 $r(p\text{-エステル})/r(o\text{-エステル})$ の比は S-PAN, S-PS, S-PMS に対してそれぞれ 0.59, 0.72, 0.86 (PVS では約 1.0) である。この比の触媒による差異の少なくとも一部は、触媒とエステルとの静電相互作用に対する立体障害の程度の相違によると考えられる。

第11表 芳香族高分子スルホン酸によるアミノ安息香酸エチルのケン化
触媒: 5.0×10^{-2} N, 温度: 80°C, 溶媒: 水 1-アセトン 1

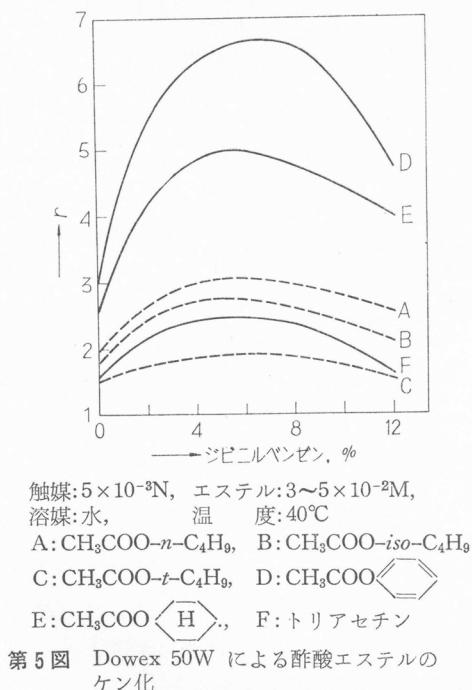
触 媒		S-PAN(74)	S-PMS(76)	S-PS(77)
r	<i>p</i> -エステル, 0.170M	3.03	2.58	3.21
	<i>o</i> -エステル, 0.135M	1.78	2.21	2.30

4. スルホン化ポリスチレン樹脂による低分子エステルのケン化反応

2および3においては、均一系高分子スルホン酸を触媒に用いて低分子エステルのケン化を行なった。次にはスルホン化ポリスチレン樹脂を用いて、不均一系でエステルのケン化を行なった。樹脂触媒の場合には、そのエステル溶液中における膨潤度が小さいので、エステル分子の引き付け、あるいはケン化反応の遷移状態形成に対して、近接して存在する2個以上のS-PS鎖部分が協同的に関与する可能性が考えられる。

4.1 ケン化反応

まず、スルホン化度がほぼ同一で ($\approx 3.3\text{meq}/1\text{g}$ 風乾樹脂), ジビニルベンゼン含量したがつて橋かけ密度の異なる市販の Dowex 50W の触媒作用を検討した。これらの樹脂の粒度は100~200メッシュであり、20°Cにおける飽和吸水量は 1.0~2.2g/g である。反応は三角フラスコ中で行ない、フラスコを1分間に64往復水平に振動させて、反応液のかくはんを行なった。これに関する実験結果の一部を第5図に示した。



第5図のジビニルベンゼン含量 0 のデータは、既述の直鎖状 S-PS (100) に対する結果である。いずれのエステルの場合も、 r はある中間の橋かけ密度において最大値を示し、エステルの種類による r の大小は、橋かけ密度にはほぼ無関係である。4.2 に示すように、樹脂内のエステル濃度は、橋かけ密度の増加に伴って順次上昇している。したがって、この点からは r も橋かけ密度の増加とともに増大すべきであるが、他方橋かけ密度が高くなると反応の遷移状態形成に対する立体障害も大きくなるために、中間の橋かけ密度において最大の r 値が得られたものと思われる。結果の詳細は略すが、エステル溶液の溶媒として水 3-アセトン 7 混合液を用いると、橋かけ密度とともに $r (< 1)$ は順次低下した。この場合にはエステルの吸着は起こらず、前述の立体障害だけが大きく寄与しているものと思われる。

次に、樹脂のスルホン酸の1/2をテトラメチル-, テトラ-*n*-ブチル-あるいはベンジルトリメチル-アンモニウムハイドロオキサイドで部分中和したもの

を触媒に用いて、酢酸-*n*-ブチルおよび酢酸フェニル水溶液のケン化を行なった。結果の詳細は略すが、大部分の系では部分中和によって r 値が低下した。しかし、樹脂の橋かけ密度が中程度で、エステルが酢酸-*n*-ブチルの場合、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムハイドロオキサイドで部分中和すると、 r はかえってやや増加した。この場合には、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムイオンとエステルとの疎水性相互作用がエステルの吸着を強めていると考えられる。

さらに、樹脂の橋かけ密度(ジビニルベンゼン含量:4%)を一定に保ち、スルホン化度の触媒作用に及ぼす影響を検討した。結果の詳細は略すが、いずれのエステルの場合にも、水溶性S-PS触媒のときと同様に、スルホン化度の低下に伴って r は著しく増大した。たとえば、スルホン化度が12モル%，エステルが安息香酸メチルの場合、40°Cにおいて40以上の r 値が得られた。

4.2 樹脂によるエステルの吸着

既述のように、高分子スルホン酸の触媒作用が低分子酸のそれより大きい主原因は、その近傍におけるエステルの濃縮化であると考えると、触媒高分子の近傍のエステル濃度を実際に測定して、この値と触媒効果を比較することは興味がある。それゆえ、樹脂触媒をエステル水溶液に長時間浸せきし、樹脂内に吸収された溶液のエステル濃度を測定した。実験中のエステルのケン化を防ぐ目的で、樹脂としてはナトリウム塩型のものを用い、樹脂量と溶液量の比はケン化実験の場合と同じにした。これに関する実験結果は第12表に一括して示した。

第12表 スルホン化ポリスチレン樹脂への酢酸エステルの吸着
樹脂:Dowex 50W, 溶媒:水, 温度:40°C

樹脂中のジビニルベンゼン, %	エス テ ル		$-n\text{-C}_4\text{H}_9$	$-t\text{-C}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_6\text{H}_5$
	エステルの平均濃度, M		0.0305	0.0295	0.0157
2	A^* r		2.83 2.70	2.57 1.74	—
4	A r		3.13 2.90	2.73 1.84	5.02 6.30
8	A r		4.03 2.90	3.83 1.86	—
12	A r		4.89 2.60	4.11 1.62	9.23 4.95
4**	A r		16.3 11.6	14.4 3.1	19.7 17.6

* (樹脂内部の溶液のエステル濃度)/(全溶液の平均エステル濃度)

** スルホン化度 28モル%

第12表からわかるように、樹脂の橋かけ密度の低いときは、酢酸-*t*-ブチルを除いて、 r と A はほぼ一致し、2.2の(2)式の関係を満足させている。しかし、樹脂の橋かけ密度の高いとき、あるいは橋かけ密度が低くても酢酸-*t*-ブチルの場合は、 r は A よりも明らかに小さい。これは既述のように、反応の遷移状態形成に対する立体障害により、反応の真の速度定数が均一系塩酸触媒の場合よりも小さくなつたことに基づくものと思われる。

5. 高分子スルホン酸による部分アセチル化ポリビニルアルコールのケン化

2および4において、各種の高分子スルホン酸の種々の非電離性低分子エステルのケン化反応に対する触媒効果を、塩酸のそれと比較検討した。その結果、触媒分子とエステル分子の両者が疎水性構造に富む場合には、両者の疎水性引き付け作用に基づいて、触媒高分子の近傍のある有

効体積内にスルホン酸基とエステル基の両者が濃縮化されるために、水溶液中のケン化反応において、塩酸触媒の場合よりもずっと大きい触媒効果が得られることを認めた。

この結果に基づくと、疎水性構造に富む高分子スルホン酸は適当な高分子エステルの水溶液中におけるケン化反応に対しても、塩酸よりもずっと大きい触媒作用を示すことが期待される。高分子触媒と高分子エステル間の相互作用は、本質的には高分子触媒と低分子エステル間のそれと同じであろうが、基質分子中の近接基の協同効果が、高分子エステルのほうがより大きく現われる可能性が期待される。このような考え方の下に、部分アセチル化ポリビニルアルコール(Ac-PVA)のケン化反応に対する、各種の高分子スルホン酸の触媒作用について検討した。Ac-PVAは構造の異なる各種の試料が比較的得られやすいので、高分子エステルとしてまずこれを選んだ。

5.1 実験

Ac-PVA の基本構造は次のとおりである。



これは PVA を水-酢酸中で可逆平衡に達するまで長時間部分アセチル化、あるいはポリ酢酸ビニル(PVAc)を10%の水を含むメタノール中で部分的にアルカリケン化して製造した。前者の場合には水と酢酸の混合比を変えることにより、後者の場合にはアルカリ使用量を変更することによって、生成 Ac-PVA のアセチル化度を調節した。初めの方法で得られた Ac-PVA においては、アセチル基は高分子鎖に沿って統計的にほぼ無秩序に分布しており、後の方法で得られた Ac-PVA においては、アセチル基は比較的集団的に分布していると考えられる⁶⁾。

Ac-PVA の出発 PVA としては、ラジカル重合により得られた重合度の異なる PVAc から誘導したもの(atac)；ラジカル重合ポリトリフルオロ酢酸ビニルから誘導した、シンジオタクチシティが高いと一般に考えられているもの(synd)；アイソタクチシティの高いポリビニルエーテルを加水分解して得られたもの(isot)；ラジカル重合ポリ-1,3-ジビニル-n-ブチラール(PDBV)を加水分解して得られた、シンジオタクチシティが高いと推定されるもの⁷⁾を用いた。これらのPVA試料の製造方法の詳細は略す。触媒スルホン酸としては第1表に示したもの用いた。

ケン化実験の方法、反応の見かけの速度定数 k の求め方などは 2.1 と同様である。このケン化反応においては、(1)式から求めた k の値は一般に反応の進行に伴ってやや変化するので、反応率 15~20%におけるデータから k を求めて比較した。

5.2 スルホン化ポリスチレンおよびポリスチレンスルホン酸によるケン化

まず、低分子エステルのケン化反応に対して大きい触媒効果を示した S-PS および PSS を触媒に用いてケン化を行ない、主として、基質の構造による触媒作用の差異を検討した。

基質高分子のアセチル化度およびアセチル基の配列状態の影響を検討した結果は第13表に示すとおりである。この表から明らかのように、いずれの基質-触媒系においても r は 1 よりも明らかに大きい。基質のアセチル化度の高いほど、また同一アセチル化度ではアセチル基が集団的に配列しているほうが、大きい r 値が得られる。

第13表 スルホン化ポリスチレンによるアセチル化度の異なる
Ac-PVA のケン化
触媒: $5 \times 10^{-3} \text{N}$, 基質: 3g/l, 溶媒: 水, 温度: 50°C

基質のアセチル化度, mol%	9.2	9.8*	15.4	21.5	27.0	28.2*	33.6	
r	PSS	3.8	10.8	8.8	13.0	16.7	20.2	19.5
	S-PS(31)	18.5	36.1	22.2	29.9	34.2	36.7	38.3

* アセチル基が集団的に配列している基質

計算の経過は略すが、2.3と同様な考えに基づくと、 $r = k_s/k_{HCl}$ に対して既述の(2)式が導かれる。あるいは別の見かたをして、今の場合にはエステル基も高分子に結合しているので、エステル基が基質高分子の近傍のある有効体積内に濃縮化されており、この有効体積内のスルホン酸濃度も反応液全体の平均濃度と異なると考えると、 $r = (\text{有効体積中のスルホン酸の濃度}) / (\text{全反応液のスルホン酸の平均濃度})$ なる関係が導かれる。いずれの見かたにせよ、 r が 1 より大きいということは、高分子近傍のある有効体積内に、アセチル基とスルホン酸基の両者が濃縮化されていることを意味している。

第13表の結果は、基質高分子と触媒高分子との引き付け作用に対して、ビニルアルコール基本分子よりも酢酸ビニル基本分子のほうが有効であり、かつ酢酸ビニル基本分子は互いに近接して存在するほうがより有効であることを示している。詳細は略すが、基質高分子と触媒高分子の両者を含む水溶液の η_{SP}/c は、それぞれの高分子の単独溶液の η_{SP}/c の加成値よりやや高い程度であり、両高分子の結合が起こっても、非常に大きい見かけの分子量を持つポリマー粒子は形成されていないと考えられる。

触媒およびエステル濃度ならびに温度が第13表とほぼ同じ条件で得られた、低分子多価アルコールの酢酸エステルに対する r 値は、S-PS(33) 触媒の場合に酢酸エチレン、トリアセチン、ジアセチン、モノアセチンに対してそれぞれ 2.20, 3.57, 1.87, 1.54 であり、Ac-PVA に対する r のほうがずっと大きい。この結果に関連して、著者らは多価アルコールの酢酸エステルの含水アセトン中におけるケン化反応において次のことを認めている。この反応において、ケン化により生じたビニルアルコール基本分子が、双極子-イオン相互作用によって触媒イオンを引き付けるために、これに隣接して存在する未反応アセチル基のケン化が加速されるが、この加速効果は PVAc のほうが類似構造を持つ低分子多価アセテートよりも明らかに大きい⁸⁾。このように、高分子エステルが類似構造を持つ低分子エステルに比べて、触媒に対してより大きい引き付け作用を及ぼす理由としては、より多数の側鎖基が近接して存在すること、隣接側鎖基間の空間的配置が異なることなどが考えられる。

結果の詳細は略すが、 r 値は反応液へのアセトンなどの添加によって著しく低下し、また反応温度の上昇に伴ってやや低下した。これらの傾向、およびスルホン化度の低い触媒のほうが触媒作用が大きいことは、低分子エステルの場合と同様であり、基質高分子と触媒高分子間の引き付け作用の主原因が疎水性相互作用であることを示している。

次に Ac-PVA の重合度の影響を検討した。この結果は第14表のとおりであり、実験の範囲内では基質の重合度は反応速度にほとんど影響を及ぼしていないと見なすことができる。前述した PVAc のケン化反応においても、PVAc の重合度の影響はほとんど認められていない⁹⁾。

第14表 スルホン化ポリスチレンによる重合度の異なる
Ac-PVA のケン化
基質のアセチル化度：約24.5mol%，
その他の条件：第13表に同じ

基質の重合度		120	1300	5000
r	PSS	14.9	13.1	14.6
	S-PS(43)	25.7	28.9	30.4

次に、Ac-PVA の濃度の影響を調べた。この結果は第15表に示すとおりであり、基質高分子の濃度上昇に伴って、 r 値は急速に低下して 1 に近づいている。このような傾向は低分子エステルの場合にも認められたが、今の場合のほうが顕著である。

第15表 スルホン化ポリスチレンによるAc-PVAのケン化

の際の基質濃度の影響

基質のアセチル化度: 21.5mol%, 触媒: 5×10^{-3} N,

溶媒: 水, 温度: 50°C

基質濃度, g/dl	0.3	0.6	1.0	2.0	3.5	8.0
r	PSS	12.9	7.2	5.0	2.6	1.2
	S-PS(36)	29.9	16.0	11.6	4.8	3.1
						1.2

基質濃度が高くなると、触媒高分子に吸着されるエステル基の量はこれに比例するほどには増大しないので、触媒高分子のスルホン酸基の近傍のエステル濃度とエステルが反応全体に均一に分布していると仮定したときの平均濃度との比は小さくなり、したがって r 値は低下すると考えられる。Ac-PVA は低分子エステルよりも触媒高分子との引き付け作用が大きいので、エステルの吸着量はより低い基質濃度において飽和値に近づき、このために r の基質濃度依存性がより大きくなつたものと考えられる。

次に、製造条件が異なり、立体構造が異なると考えられている PVA から誘導した Ac-PVA のケン化に対する、PSS の触媒作用を比較した。この結果は第16表に示すとおりである。

第16表 製造条件の異なるポリビニルアルコールから誘導した
Ac-PVA のポリスチレンスルホン酸によるケン化
条件: 第13表に同じ

出発 PVA	isot	atac				synd	PDVBから誘導	
基質のアセチル化度, mol%	23.2 27.2	21.1 21.5 25.3 27.0				24.0 27.2	21.0	26.8
基質の重合度	1000 "	57 1300 80 1300				1000 "	55	"
r	13.0 16.4	11.7 13.0 15.8 18.3				15.1 19.5	19.1	22.2

第16表から次の傾向が認められる。同一アセチル化度で比較すると、atac-ポリマーとsynd-ポリマーの r 値はほぼ同じであり、isot-ポリマーの r はこれらのポリマーよりやや低く、PDVB から誘導したポリマーの r 値はかなり高い。著者らはここに用いた出発 PVA のアセタール化度、およびこれらから誘導した PVAc のケン化速度について比較を行ない、atac 試料に比べて、synd 試料はほぼ同じであり、isot 試料はかなり異なり、PDBV から誘導した試料は isot 試料と反対の方向に著しく異なることを認めている⁸⁾¹⁰⁾。このような試料間の反応性の差異の傾向は、第16表の結果と同じである。第16表の結果も基質高分子の重合度の差異によっては理解しにくく、基質高分子の立体構造の相違に起因する PSS 分子との相互作用の差異に基づくものと思われる。

基質構造の影響に関しては、分枝および少量のアリルアルコールあるいはイソプロペニルアルコール単位の導入が、Ac-PVA の高分子スルホン酸触媒によるケン化挙動に及ぼす影響についても検討を行ないつつある。

5.3 種々のスルホン酸によるケン化

5.2においては、PSS および S-PS を触媒に用いた。この際、触媒高分子のスルホン化度の低いほうが触媒作用の大きいことが認められたが、さらに各種の高分子および低分子スルホン酸を触媒に用いて Ac-PVA のケン化を行ない、触媒効果に及ぼす触媒分子の構造の影響を検討した。

結果の詳細は略すが、BS-PVA(8~45), BeS-PVA(42), PVS, TS, DBS の触媒作用は、い

ずれも塩酸のそれとほぼ同じであった。この傾向は低分子エステルの場合と同じである。

次に、二塩化エチレン中でスルホン化したアタクチック S-PS のスルホン化度の影響を調べた。この結果は第17表のとおりであり、いずれの基質の場合にも、スルホン化度の低下に伴って r は明らかに増大している。この傾向は低分子エステルの場合と同様であり、基質高分子との相互作用に対して、S-PS 分子中の非スルホン化基本分子のほうがスルホン化基本分子よりも有効であることを示している。なお、中程度のスルホン化度の S-PS について、スルホン化度が同じでもスルホン化の条件によって触媒作用がやや異なることが認められたが、この理由については現在検討を行なっている。

第17表 スルホン化度の異なるスルホン化ポリスチレン

による Ac-PVA のケン化

ケン化条件：第13表と同じ

触媒のスルホン化度, mol%		21	41	60	81	96
r	9.2*	25	23	20	14	5
	23.3	36	34	32	24	13
	33.6	45	41	38	30	20

* 基質のアセチル化度 (mol%)

次に、アタクチック S-PS の重合度が触媒効果に及ぼす影響を検討した。この結果は第18表に示すとおりであり、実験の範囲では触媒効果は S-PS の重合度にはほぼ無関係であると見なすことができる。この傾向は低分子エステルの場合と同様である。

第18表 重合度の異なるスルホン化ポリスチレンによる

Ac-PVA のケン化

ケン化条件：第13表と同じ

触媒の $[\eta]^*$ dl/g	触媒のスルホン化度, mol%	r		
		9.2**	23.3	33.6
0.79	96	4.5	14.3	18.3
0.20	90	5.6	14.3	18.5
0.04	92	4.7	12.2	20.7

* 2N-NaOH 水溶液, 30°C

** 基質のアセチル化度 (mol%)

次に、スチレンスルホン酸ナトリウムを異なるモノマー濃度の水溶液中でラジカル重合して製造した PSS の触媒作用を比較した。重合条件、生成 S-PS の $[\eta]$ ならびに触媒作用は、一括して第19表に示した。

第19表からわかるように、PSS の触媒作用を100%スルホン化度に外挿して求めた S-PS(100) のそれと比べると、高モノマー濃度重合物は低重合物がやや低い程度で明らかな差異を示さないが、低モノマー濃度重合物は明らかに低い。第18表の結果も考慮すると、このような触媒作用の差異を重合度の相違に帰することはできない。低モノマー濃度水溶液重合により製造した PSS の触媒作用が、他の PSS あるいは S-PS(100) よりも小さいことは、既述の低分子エステルのケン化の場合にも認められたところであり、この理由としては立体構造の差異が考えられる。なお、アイソタクチックポリスチレンのスルホン化物の触媒作用は、低分子エステルの場合と同様に、アタクチックポリスチレンのスルホン化物とほぼ同じであった。

第19表 スチレンスルホン酸ナトリウムの水溶液重合により製造したポリスチレンスルホン酸による Ac-PVA のケン化
ケン化条件: 第13表に同じ

重合条件		$[\eta]$ dl/g	r		
モノマー g/dl	温度 °C		9.2	23.3	33.6
27	50	1.2	4.3	12.9	19.5
"*	"	0.2	3.8	11.2	16.8
"*	"	0.06	3.4	9.7	16.0
1.0	80	0.14	3.5	8.2	11.8
0.5	80	0.03	2.9	6.4	9.4
S-PS(100)		0.2	4.5	12	18

* 連鎖移動剤を添加

次に、S-PS 以外の若干の芳香族高分子スルホン酸の触媒作用を検討した。この結果は第20表に示すところである。いずれの触媒も塩酸より有力な触媒であるが、ほぼ同一のスルホン化度における触媒効果を S-PS と比較すると、S-PAN は明らかに大きく、S-PMS はかなり小さく、高分子 S-PS-Sti はさらにかなり小さい。このような傾向は低分子エスチルの場合と同様であり、高分子スルホン酸の Ac-PVA のケン化に対する触媒効果が、単に触媒高分子の疎水性の大小だけによっては理解できないことを示している。なお、PVS-S の触媒作用は S-PS よりかなり低いが、この事実は前者のほうがベンゼン環は含量が少ないとことにより一応理解することができる。

第20表 種々の芳香族高分子スルホン酸による Ac-PVA のケン化
ケン化条件: 第13表に同じ

触媒	触媒の $[\eta]$ dl/g	r		
		10.6	24.6	33.6
S-PAN(74)	0.4	20.8	30.8	44.5
S-PMS(76)	0.2	8.3	17.2	27.7
S-PS-Sti(69)	0.2	3.5	9.1	—
PVS-S(29)	—	4.1	20.7	34.1
S-PS(80)	0.2	16	25	30
" (70)	0.2	18	29	34
" (30)	—	24	35	43

さらに高分子触媒の構造の影響に関連して、カセイソーダ、トリメチルアンモニウムハイドロオキサイド、あるいはトリメチルベンジルアンモニウムハイドロオキサイドにより部分中和した S-PS を触媒に用いて実験を行ない、未中和スルホン酸の触媒作用に及ぼす部分中和の影響を検討した。結果の詳細は略すが、r は部分中和によって一般に低下し、低下率は中和度が高く、塩基のカチオンがかさ高く、Ac-PVA のアセチル化度の高いほうが大きかった。部分中和による r の低下は低分子エスチルの場合にも認められたが、r の低下率は今のほうが大きい。たとえば、S-PS(77.4)・Ac-PVA(33.6)系において、スルホン酸の $\frac{1}{3}$ をトリメチルベンジルアンモニウムハイドロオキサイドにより中和すると、r 値は未中和の場合の 10% 程度にまで低下した。この事実は、部分中和により触媒高分子鎖に導入されたかさ高い対イオンの、エスチルの吸着あるいは反応の遷移状態形式に対する立体障害が、エスチルが高分子である場合のほうが低分子である場合よりも大きいことを示していると解釈される。

既述の低分子エステルのケン化反応において、長鎖アルキル基を含む低分子スルホン酸も、塩酸より明らかに大きい触媒作用を示すことを認めた。このような低分子スルホン酸は、Ac-PVA のケン化に対しても大きい触媒作用を示すことが期待されるので、これに関して実験を行なった。この結果は第21表のとおりである。

第21表 長鎖アルキル基を含む低分子スルホン酸による
Ac-PVA のケン化 (基質: 3g/l)

触媒	触媒濃度 $10^{-3}N$	温 度 °C	r			
			9.2	9.8*	23.3	33.6
OS	10	40	1.1	—	1.1	1.3
	50	40	—	—	1.7	—
DS	5	50	10.4	—	9.3	10.8
	10	40	12.5	13.1	13.5	12.4
	20	40	—	—	19.1	—
	10	80	—	—	3.6	—
DBS	5	50	15.8	—	16.7	17.0
	10	40	20.7	18.9	21.6	20.7
	20	40	—	—	22.4	—
	10	80	14.4	—	12.4	—

* アセチル基が集団的に配列している基質

第21表からわかるように、 r は一般に1より大きくなり、DBS>DS>OSの順序であり、触媒濃度の上昇に伴ってS字型をえがいて上昇し、温度の上昇に伴って低下している。また詳細は略すが、反応液にアセトンなどを添加すると r は著しく低下する。このような傾向は既述の低分子エステルの場合と同様であるが、 r の値は低分子エステルの場合よりもかなり大きい。

r に及ぼす温度およびアセトンの影響、詳細は略すが、 r はAc-PVAの重合度にはほぼ無関係であることなどは、S-PS触媒の場合と同じ傾向にある。しかし、今の場合には r 値が基質のアセチル化度および高分子鎖に沿ったアセチル基の配列状態にはほぼ無関係に一定であり、この点はS-PS触媒の場合と明らかに異なる。第21表の結果は、長鎖アルキル基を含む低分子スルホン酸とAc-PVAとの相互作用に対して、ビニルアルコール基本分子と酢酸ビニル基本分子の両者がほぼ同等に寄与していることを示しているものと、一応解釈することができる。基質高分子の水溶液にDBSなどを添加すると、両者の結合によって粘度は明らかに増大し、高分子電解質のような溶液挙動が認められた。この際の粘度上昇の様子が基質高分子のアセチル化度にはほぼ無関係であることも、前述の考えを支持している。Ac-PVAとDBSなどの結合の本性は、さらに検討すべき興味ある問題である。

6. 結 言

本報告においては、主として高分子スルホン酸の非電離性低分子エステル、電離性のアミノ安息香酸エステルおよび部分アセチル化ポリビニルアルコールのケン化反応に対する触媒作用を検討し、さらに、これらのケン化反応に対する長鎖アルキル基を含む低分子スルホン酸、スルホン化ポリスチレン樹脂の触媒作用についても検討した。これらの研究結果を通じて、触媒および基質分子の構造が比較的簡単な場合においても、触媒分子中の触媒反応に直接関与する基以外の構造部分、および基質分子中のエステル基以外の構造部分の協同効果が、触媒反応に大きい役割りを演じており、またかなりの基質選択性が現われることが認められた。

触媒基とエステル基以外の構造部分の協同効果としては、本報告では触媒分子と基質分子間の引き付け作用、反応の遷移状態形式に対する立体効果が認められたが、これ以外に、触媒基の電子状態の変化、触媒基の近傍における溶媒の変化などが考えられる。溶媒の変化としては水の構造の変化、混合溶媒を用いたときの1成分の選択吸着が考えられる。触媒分子と基質分子間の引き付け作用の機構としては、本報告では主として疎水性および静電的相互作用が認められた。しかし、これら以外に水溶液中における反応においても、水素結合および双極子の関与する相互作用が現われることが期待される。このような相互作用に対しては、触媒および基質の化学構造以外に立体構造も重要であり、さらに酵素反応において認められているように、高次構造が重要な場合も予想される。

また、触媒分子と基質分子以外に第3物質を添加すると、これらの3者の相互作用によって大きい触媒効果が得られる可能性も考えられる。この点に関して、スルホン酸によるエステルのケン化反応において、第3物質として若干の低分子非イオン活性剤あるいは中性高分子を添加したが、実験の範囲内では、第3物質の添加はケン化速度をむしろ低下させた。

酵素キモトリプシンによるエステルの加水分解において考えられているように、触媒反応の中間段階において触媒分子と基質分子との間に共有化合物が形成される場合には、この触媒反応は形式的には高分子側鎖の反応と同様に考えることができる。高分子側鎖の反応は低分子のそれと異なる種々の特徴を示すが、これに関しては著者らも総説を発表している¹¹⁾。

現在、部分アセチル化でんぶんのケン化反応、ポリビニルアルコールのアセタール化反応などについても検討を行なっているが、これらの反応に対して、適当な高分子スルホン酸は塩酸よりも明らかに大きい触媒作用を示すことが認められている。高分子触媒についてさらに系統的に検討を進めることは、学術的にも実際的にも興味深い問題であると考えられる。

付記：本研究は終始桜田教授の御指導の下に行なったものであり、桜田教授に深く感謝する。また、実験に熱心に協力された上田敏夫、桑原宣彰、西野潤の諸君に感謝する。

文 献

- 1) G. G. Thomas et al., *Nature*, **159**, 732 (1947), *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1607; L. P. Hammett et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1284 (1949), **75**, 1798, 5834 (1953), **76**, 991 (1954), **80**, 1329 (1958); H. Deuel et al., *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1849 (1951); M. J. Astle et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3643 (1955); W. H. Wadman, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3051; R. F. Collins et al., *Chem. Ind.*, **1957**, 736; *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 159 (1958); P. D. Bolton et al., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1226; L. Lawrence et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3973 (1951); J. R. Whitaker et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3360, 5298 (1955); J. C. Paulson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2039 (1953), **76**, 6198 (1954); *J. Biol. Chem.*, **205**, 909 (1953), *Arch. Biochim. Biophys.*, **56**, 363 (1955)
- 2) W. Kern et al., *Makromol. Chem.*, **17**, 231 (1956), **28**, 209 (1958); N. Hartler et al., *J. Polymer Sci.*, **55**, 779 (1961)
- 3) R. L. Letsinger et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 114 (1962)
- 4) R. B. Merrifield, *Federation Proc.*, **17**, 275 (1958); G. G. Overberger et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3513 (1963); 野口順三, 他, 繊維科学年報, **13**, 142 (1960), **14**, 139 (1961), **15**, 156 (1962); R. L. Letsinger et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3384 (1964)
- 5) 桜田一郎, 坂口康義, 大隅行彦, 西野潤, 高化, **19**, 620 (1962)
- 6) 桜田一郎, 坂口康義, 岩城正守, 高化, **13**, 403 (1956); 桜田一郎, 坂口康義, 高化, **13**, 441 (1956); その他
- 7) 桜田一郎, 坂口康義, 西野潤, 藤田幸三, 井上紘一, 工化, **68**, 847 (1965)
- 8) 桜田一郎, 大橋完三, 工化, **45**, 1287 (1942); 桜田一郎, 野間央之, 加藤晃, 高化, **15**, 797 (1958); その他
- 9) 桜田一郎, 坂口康義, 加賀宇廸夫, 高化, **17**, 87 (1960)
- 10) 桜田一郎, 坂口康義, 植木善弥, 西野潤, 高化, **21**, 241, 289 (1964); 桜田一郎, 坂口康義, 大村恭弘, 高化, **21**, 564 (1964)
- 11) 坂口康義, 化学, **13**, 920 (1958), **14**, 114 (1959), 高分子, **12**, 108 (1963)

段階重合に関する二、三の実験

野間 央之*, 大藤 吉雄*

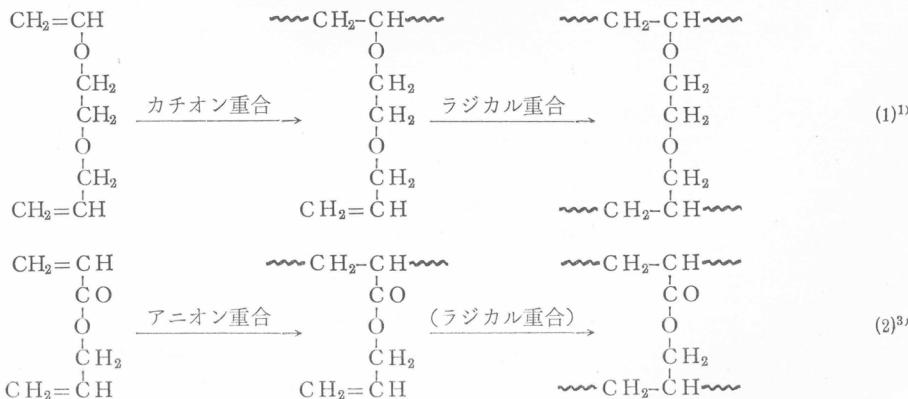
1. 緒 言

段階重合は two-stage polymerization¹⁾ あるいは Zweistufenpolymerisation²⁾ の訳語である。G. B. Butlerら¹⁾ は第1段の重合により可溶性で熱可塑性のプレポリマーを作り、このプレポリマーを第2段の重合により不溶性で非熱可塑性の網状ポリマー（硬化ポリマー）に変えることの出来るような場合を段階重合と称し、工業的にすでに実用されている重要な例として、石炭酸樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂などの熱硬化性樹脂を挙げている。類似の例として、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化アクリル樹脂なども挙げることが出来よう。

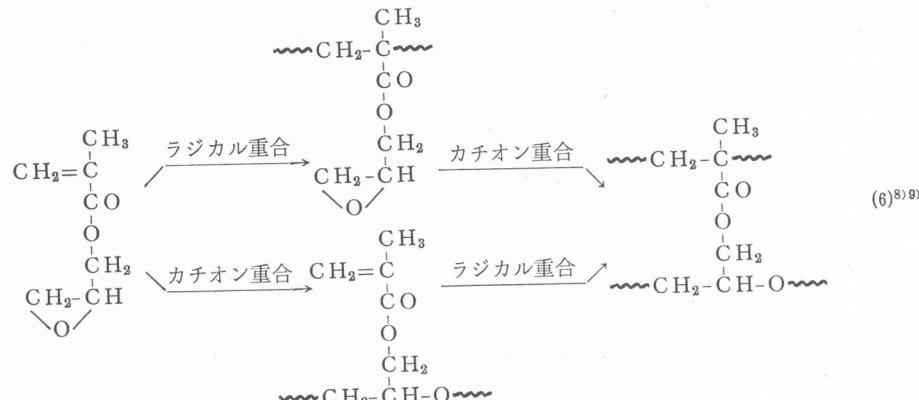
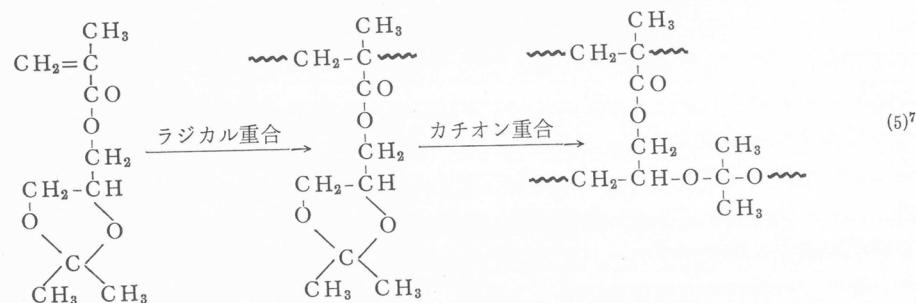
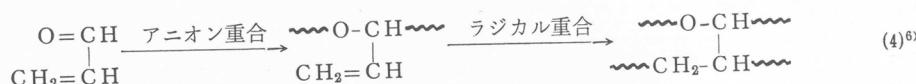
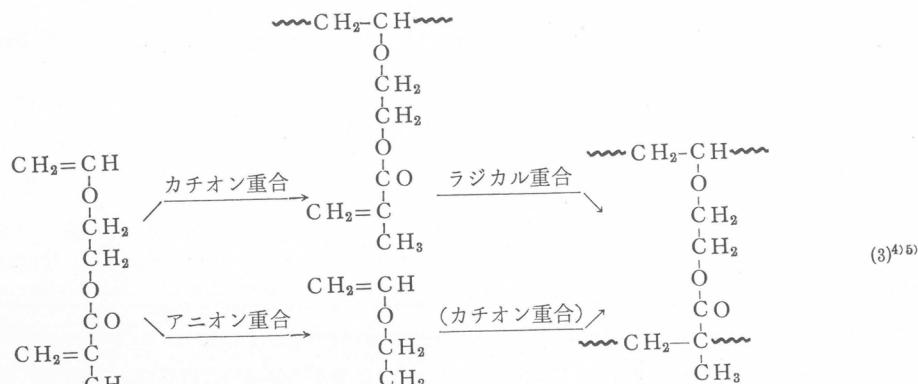
これらの諸例に見られるごとく、段階重合には従来主として逐次重合 (Stepwise polymerization) が利用せられ、第1段の重合にも第2段の重合にも連鎖重合 (chain polymerization) を利用する段階重合はあまり研究されていない。

連鎖重合はビニル重合と開環重合とに大別できる。ビニル重合はビニル化合物の重合を典型とする不飽和化合物の重合であり、ラジカル重合、アニオン重合およびカチオン重合に大別できる。これらの中のいずれが生じるかは使用する触媒の種類によって決定されるが、いずれが容易であるかはモノマーの構造によって支配される。重合性の異なる2個のビニル基を持つモノマーが、第1段の重合で一方のビニル基のみを重合することが出来れば、他方のビニル基を残存する可溶性で熱可塑性のプレポリマーを生成し、このプレポリマーは残存ビニル基の重合によって不溶性で非熱可塑性の網状ポリマー（硬化ポリマー）に変えることが出来るから、このようなジビニル化合物は段階重合の可能なモノマーである。このようなジビニル化合物の実験はある程度は行なわれており、たとえば下記の(1)～(4)のようである。

開環重合の可能な環状エーテル、ラクトンあるいはラクタムとビニル重合の可能な基とを併有する化合物も、ジビニル化合物と同様に段階重合が可能である。たとえば下記の(5),(6)のごとくである。



* 高分子化学教室



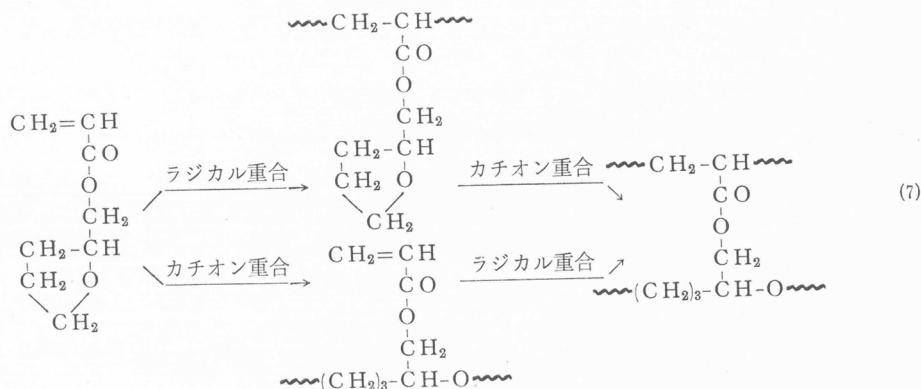
このような段階重合は学術的にも工業的にも興味があるから、下記のようなモノマーにつき段階重合の実験を試みているので、その実験結果を簡単に報告する。

アクリル酸テトラヒドロフルフリル (TA) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2$, メタク
リル酸テトラヒドロフルフリル (TMA) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2$, 3-クロ

ルメチル-3-アリルオキシメチル-オキセタン(CAlO) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2>\text{C}(\text{Cl}-\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

2 アクリル酸テトラヒドロフルフリル (TA)

TA につき(7)式の反応を検討した^{10) 11)}。



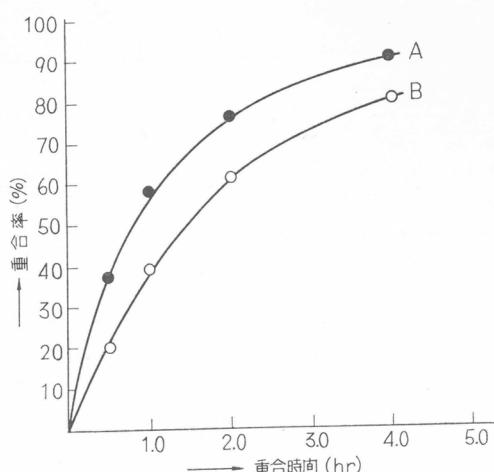
2.1 TA のラジカル重合

過酸化ベンゾイル (BPO) またはアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を触媒とするベンゼン溶液重合 (モノマー濃度 3.20mol/l, 40°C) の重合経過を第1図に示す。TA に対し 1wt. % 程度の触媒を使用すると、40°C でも数時間ではほぼ完全に重合する。ポリマーの極限粘度数 $[\eta]$ (ベンゼン溶液, 30°C) を求め、ポリアクリル酸メチルの粘度分子量式を借用して粘度平均重合度 \bar{P}_n を推定した。 \bar{P}_n は重合率とともに次第に増大する(第2図参照)。

初期重合速度 (mol/l/sec.) R_p と触媒濃度およびモノマー濃度との関係を第3図および第4図に示す。この結果から R_p は(8)式および(9)式で示されることが判る。

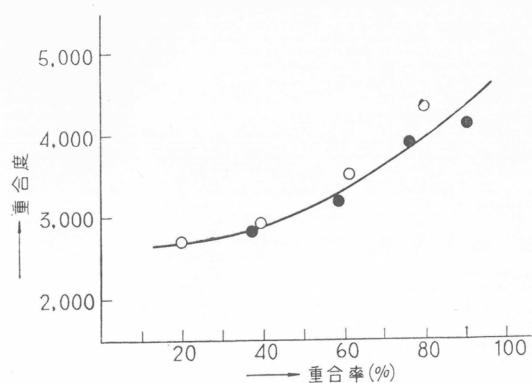
$$R_c = 4.47 \times 10^{-4} \times (\text{BPO})^{0.5} \times (\text{TA})^{1.5} \quad (8)$$

$$R_{\cdot} = 6.47 \times 10^{-4} \times (\text{AIBN})^{0.6} \times (\text{TA})^{1.5} \quad (9)$$



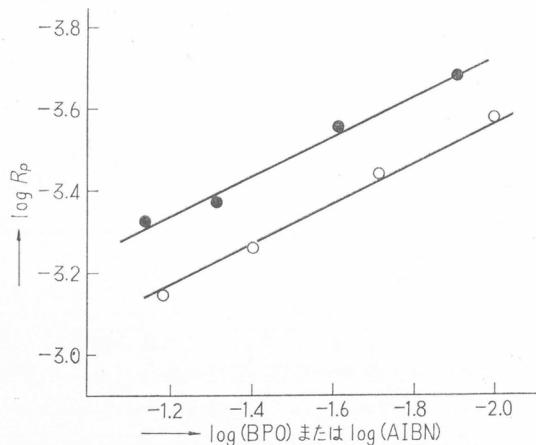
第1図 重合時間と重合率 (TA, 40°C)

● AIBN=30.4mmol/l
○ BPO=19.4mmol/l

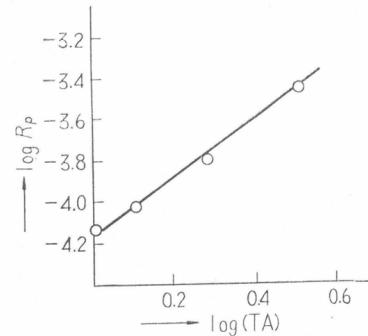


第2図 重合率と重合度 (TA, 40°C)

● AIBN=30.4mmol/l
○ BPO=19.4mmol/l



第3図 重合速度(R_p)とAIBN(●)またはBPO(○)濃度(TA, 40°C)



第4図 重合速度(R_p)とTA濃度
(40°C, BPO=19.4mmol/l)

メタクリル酸メチル(MMA)の R_p に関する50°C¹²⁾, 60°C¹³⁾および70°C¹²⁾の実験結果から40°Cの R_p を外挿すると(10式)が得られる。

$$R_p = 5.00 \times 10^{-5} \times (AIBN)^{0.5} \times (MMA) \quad (10)$$

モノマー濃度およびAIBN濃度が同一のとき, TAの R_p とMMAの R_p との比は(11式)で与えられるから, モノマー濃度が3.20mol/lのときのTAの R_p はMMAの R_p の23倍も大であり, TAは非常に容易にラジカル重合することが判る。

$$R_p(TA)/R_p(MMA) = 12.94 \times (TA)^{0.5} \quad (11)$$

初期重合物の \bar{P}_v とモノマー濃度および触媒濃度との関係を第1表に示す。モノマー濃度および触媒濃度に無関係に \bar{P}_v はほぼ一定である。

第1表 TA濃度およびBPO濃度と初期重合物の \bar{P}_v (ベンゼン溶液, 40°C)

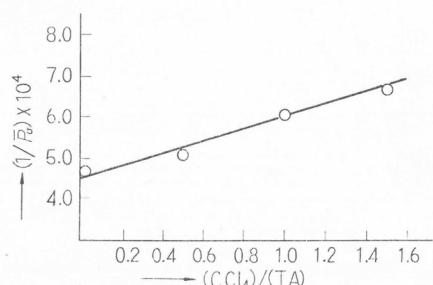
TA濃度=3.20mol/l	BPO濃度(mmol/l)	9.7	19.4	38.8	58.2
	$\bar{P}_v \times 10^{-3}$	2.5	2.5	2.5	2.4
BPO濃度=19.4mmol/l	TA濃度(mol/l)	1.92	2.56	3.84	
	$\bar{P}_v \times 10^{-3}$	2.5	2.4	2.4	

ビニル重合理論によれば \bar{P}_v は(12式)で与えられる。

$$\frac{1}{\bar{P}_v} = \epsilon \cdot A \cdot \frac{(I)^{0.5}}{(M)} + \frac{\epsilon \cdot k_{fm}}{k_p} + \frac{\epsilon \cdot k_{fs}}{(M)} + \frac{\epsilon \cdot k_{fi}}{k_p} \frac{(I)}{(M)} \quad (12)$$

ただし(M)はモノマー濃度, (I)は触媒濃度, (S)は溶剤濃度, $\epsilon = \bar{P}_n/\bar{P}_v$, $A = x \cdot \delta \cdot (f \cdot k_a)^{0.5}$, $\delta = k_e^{0.5}/k_p$, $x = (1+\sigma)/2$, σk_t は不均化停止反応速度定数, $(1-\sigma)k_t$ は再結合停止反応速度定数, k_p は成長反応速度定数, k_{fm} はモノマー連鎖移動速度定数, k_{fs} は溶剤連鎖移動速度定数, k_{fi} は触媒連鎖移動速度定数である。 \bar{P}_v がモノマー濃度や触媒濃度に無関係にはほぼ一定であることは, (12式)の右辺第2項に比し, その他の項の和が無視できるほどに小であることを意味し, $1/\bar{P}_v \approx \epsilon \cdot k_{fm}/k_p$ である。したがって $\epsilon \cdot k_{fm}/k_p \approx 4 \times 10^{-4}$ である。

四塩化炭素の連鎖移動定数を求める目的で, 四塩



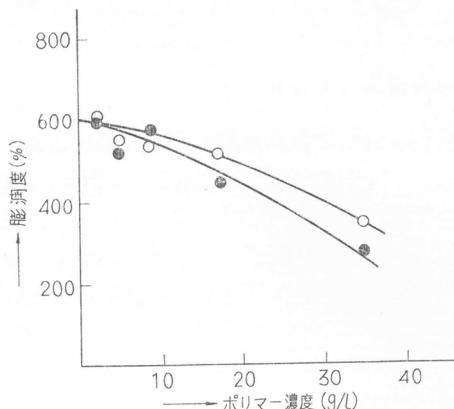
第5図 重合度と四塩化炭素濃度
(TA, 40°C, AIBN=24.4mmol/l)

化炭素濃度を変えてベンゼン溶液重合を40°Cで行ない、初期重合物の \bar{P}_n を求めた結果を第5図に示す。 $1/\bar{P}_n$ と $(\text{CCl}_4)/(\text{TA})$ の間に直線関係があり、縦軸の切片は 4.3×10^{-4} であって、先に求めた $\epsilon \cdot k_{fm}/k_p$ の値によく一致し、直線の傾斜は 1.5×10^{-4} であって、これは四塩化炭素の $\epsilon \cdot k_{fs}/k_p$ に相当するから、溶剤との連鎖移動で低重合物を得るのは比較的に困難であることを示す。

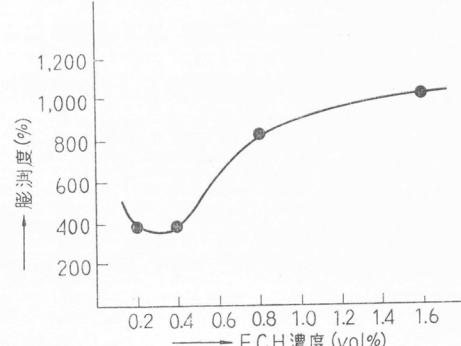
2.2 ラジカル重合物の開環重合

TA のラジカル重合物は無色透明で粘着性の軟かいポリマーであり、アセトン、ベンゼン、ジオキサンなどの多くの有機溶剤に可溶である。このポリマーのベンゼン溶液に室温で $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.8vol.%) およびエピクロルヒドリン(ECH) (0.4vol.%) を加えると、ポリマーは膨潤体となって沈殿する。この処理ポリマーはアセトン、ベンゼン、ジオキサン、フェノール、ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤に膨潤するのみで溶解しない。原ポリマーおよび TA の IR スペクトルには $1080(s), 1020(m), 920(m), 870(m)$ および $810(w)\text{cm}^{-1}$ の吸収が認められるが、処理ポリマーの IR スペクトルにはこれらの吸収は消失して、 1110cm^{-1} に頂点のある巾広い強い吸収が出現する。テトラヒドロフラン環が開環重合した結果と考えられる。

処理ポリマーの溶剤による膨潤度（膨潤ポリマー重量の乾燥ポリマー重量に対する%）は反応時のポリマー濃度によって変化する。 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 濃度 (0.8vol.%) および ECH 濃度 (0.4vol.%) を一定にして室温で 24hr. 処理したときの結果を第6図に示した。ポリマー濃度の低いほど処理ポリマーの膨潤度は増大するが、可溶性の処理ポリマーは得られなかつた（ポリマー濃度が十分に低ければ開環重合が分子内でのみ生じる可能性が考えられる）。



第6図 ポリマー濃度と膨潤度
(○DMF, ●ベンゼン)



第7図 ECH 濃度と膨潤度

ポリマー濃度 (17.6g/l) および $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 濃度 (0.8vol.%) を一定とし ECH 濃度を変えて反応したときの処理ポリマーの膨潤度と ECH 濃度の関係を第7図に示す。ECH 濃度の高くなるほど膨潤度が大である。

2.3 TA と ECH の開環共重合

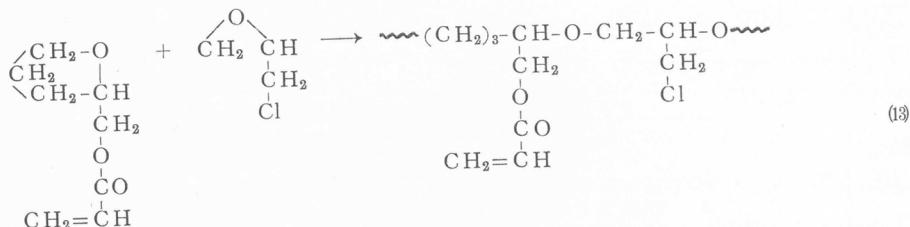
TA と ECH の混合物にラジカル重合抑制剤として小量のニトロベンゼンを加え、ドライアイス・メタノールで深冷して $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (99mmol/l) を加え、徐々に昇温して 0°C とし、暗黒中で重合し、所定時間後に水を加えて重合を停止し、アセトン・水で再沈殿をくり返し、室温で減圧乾燥した。

カリウス法による塩素分析でポリマー組成を求めた。共重合が(13式のように進行したと仮定すれば、ポリマー組成から二重結合量(mmol/g)が計算できる。この値を $D(\text{calc.})$ で示す。またモ

ルホリン法などでポリマーの二重結合量 (mmol/g.) を実測した。この値を $D(\text{obs})$ で示す。 $D(\text{obs})$ は $D(\text{calc.})$ の 16~34% にすぎない(第2表参照)。

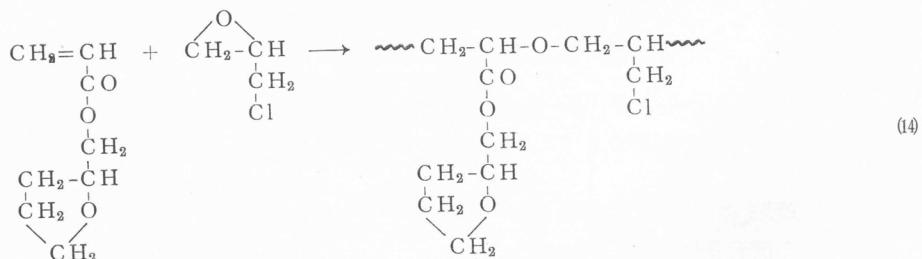
第2表 TA と ECH の 0°C での開環共重合 ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} = 99 \text{ mmol/l}$)

モノマー 中のTA (mol %)	重合時間 (hr.)	重合率 (wt.%)	コポリマー 中のTA (mol %)	重合率 (wt.%)		二重結合量 (mmol/g.)	
				TA	ECH	$D(\text{obs})$	$D(\text{obs})/D(\text{calc.})$
34.7	3	9.6	52.6	13.3	6.3	1.4	0.34
"	6	17.2	52.3	23.6	11.4	0.97	0.23
"	11	22.2	51.6	30.1	15.1	0.84	0.20
"	20	32.2	50.4	43.0	22.5	0.97	0.24
"	30	39.2	47.4	52.0	27.8	0.96	0.25
0.0	9	69.6	0.0	—	69.6	0.07	—
15.0	"	27.9	36.2	59.2	18.6	0.66	0.21
34.7	"	20.0	51.9	27.5	13.6	1.13	0.27
44.3	"	18.3	54.1	21.3	14.3	0.74	0.17
61.5	"	12.3	57.4	11.7	13.2	0.70	0.16

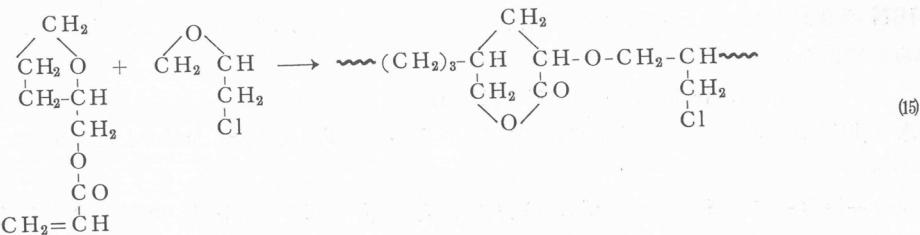


このように多量の二重結合が不足する原因として、(13)式のコポリマーが生成するのではあるが側鎖の二重結合が二次的に重合することが考えられる。しかしこポリマーのほとんどすべてが可溶性であるから、多量の二重結合の不足する主原因とは考え難い。

二重結合の不足する原因として、(14)式の共重合も生じることが考えられる。しかしこポリマーの IR スペクトルにはテトラヒドロフラン環の吸収 (1080cm⁻¹など) はほとんど認められないから、テトラヒドロフラン環はほとんどすべて開環しているはずであり、コポリマーは不溶性であることが期待されるから、多量の二重結合の不足する主原因とは考え難い。



テトラヒドロフラン環のほとんどすべてが開環し、二重結合の多くが消失していながら、可溶性コポリマーの得られる事実を説明するには、アクリル酸グリシルあるいはメタクリル酸グリシルの $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ による重合におけると同様に⁹⁾、(15)式のような環化構造の生成を考えるのが妥当のようである。



2.4 TA・ECH コポリマーの熱硬化

TA・ECH コポリマーは粘液状で多くの有機溶剤に可溶である。二重結合量は理論量より可成りに小であるが、ある程度は残存しているから、ラジカル重合触媒を加えて加熱すると、ゴム様の不溶性コポリマーに変化する。

TA・ECH コポリマーに MMA および少量の AIBN を加え、窒素気中で 80°C に 10hr. 加熱してから、80°C でベンゼン抽出し、可溶物と不溶物とに分別した結果を第3表に示す。80~90%が不溶分である。

第3表 TA・ECH コポリマーと MMA の共重合

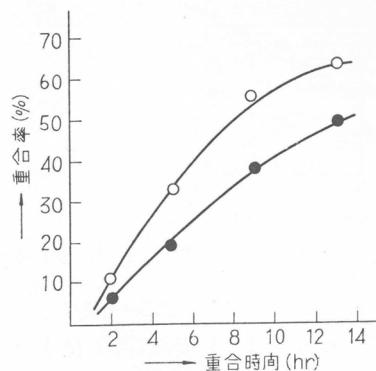
MMA / コポリマー		重合率 (wt. %)	ベンゼン不溶物 (wt. %)
重量比	二重結合量比		
0.138	0.72	80.9	80.3
0.361	1.88	84.2	88.0
0.677	3.52	81.5	89.1

3. メタクリル酸テトラヒドロフルフリル (TMA)

TA と同様の実験を TMA についても行なった¹⁴⁾¹¹⁾。

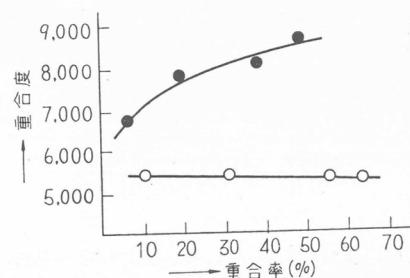
3.1 TMA のラジカル重合

BPO または AIBN を触媒とする 40°C でのベンゼン溶液重合 (モノマー濃度 2.94mol/l) の重合経過を第8図に示す。TAの重合より可成りに緩徐である。ポリマーの $[\eta]$ (ベンゼン溶液, 30 °C) よりポリメタクリル酸メチルの粘度分子量式を借用して \bar{P}_n を推定した。重合率と \bar{P}_n の関係を第9図に示す。BPO触媒のときは \bar{P}_n が重合率とともに増大するが、AIBN触媒のときは \bar{P}_n の変化は顕著でない。



第8図 重合時間と重合率(TMA, 40°C)

○AIBN=20.9mmol/l
●BPO=20.5mmol/l



第9図 重合率と重合度(TMA, 40°C)

○AIBN=20.9mmol/l
●BPO=20.5mmol/l

AIBN 濃度およびモノマー濃度と初期重合速度 R_p との関係を第10図および第11図に示した。これらの結果から R_p は(10)式で示されることが判る。

$$R_p = 1.45 \times 10^{-4} \times (AIBN)^{0.5} \times (TMA) \quad (10)$$

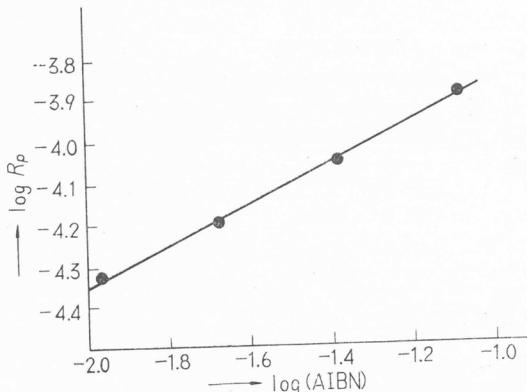
MMA の 40°Cでの重合の R_p には(10)式が推定されるから、TMA の R_p は MMA の R_p の 3.4 倍大である。

モノマー濃度一定で重合して初期重合物を得、その \bar{P}_v を推定し、 $1/\bar{P}_v$ 対 $(AIBN)^{0.5}/(TMA)$ のグラフをえがくと直線関係がある(第12図参照)。この直線の傾斜から $\epsilon \cdot A$ (12式参照)が求めうる。AIBN 濃度一定で重合して初期重合物を得、その \bar{P}_v を推定し、 $(1/\bar{P}_v) - [\epsilon \cdot A \cdot (AIBN)^{0.5}/(TMA)]$ 対 $(Benzene)/(TMA)$ のグラフをえがくと直線関係がある(第13図参照)。この直線の傾斜および縦軸の切片から $\epsilon \cdot k_{fs}/k_p$ や $\epsilon \cdot k_{fm}/k_p$ が得られる。

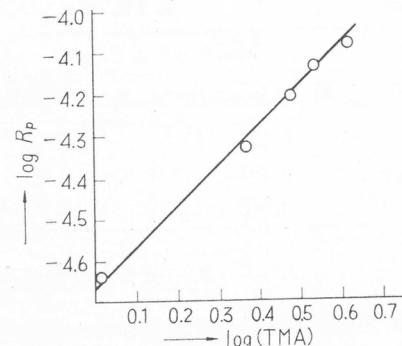
$$\epsilon \cdot x \cdot \delta \cdot (f \cdot k_d)^{0.5} = 2.80 \times 10^{-3} \quad (17)$$

$$\epsilon \cdot k_{fs}/k_p = 1.0 \times 10^{-5} \quad (18)$$

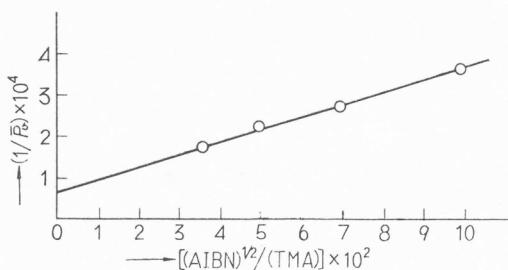
$$\epsilon \cdot k_{fm}/k_p = 5.6 \times 10^{-5} \quad (19)$$



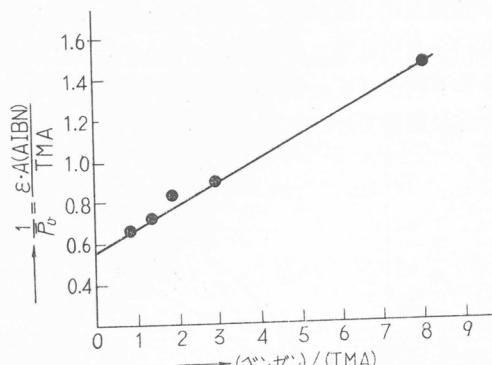
第10図 重合速度(R_p)とAIBN濃度
(TMA, 40°C)



第11図 重合速度(R_p)とTMA濃度
(AIBN)=20.8mmol/l



第12図 AIBN濃度と重合度
(TMA)=2.94mol/l



第13図 $\left[\frac{1}{P_v} - \frac{\epsilon \cdot A \cdot (AIBN)}{(TMA)} \right]$ と $\frac{(Benzene)}{(TMA)}$
(AIBN)=20.8mmol/l

(10)式から $(f \cdot k_d)^{0.5}/\delta = 1.45 \times 10^{-4}$ であるから、(17)式とより $\epsilon \cdot x \cdot \delta^2 = 19.3$ である。 ϵ は 1/2 に近い値であり、 x は 1 に近い値であろうから、 δ は 6 前後の値となり、これは MMA の δ^{15} の値にはほぼ等しい。TMA の $(f \cdot k_d)^{0.5}/\delta$ は MMA の $(f \cdot k_d)^{0.5}/\delta$ の 3.4 倍大であるから、TMA の $f \cdot k_d$ は MMA の $f \cdot k_d$ の 11倍大である。AIBN の k_d はモノマーの種類によって大差ないと考え

られるから、TMA の重合の f は MMA の重合の f の11倍大であることになる。MMAの重合において $f=0.43\sim0.63$ であるから¹⁶⁾、TMA の重合における $f=4\sim7$ ということになり、AIBN によらない開始反応の生じている可能性を示唆する。

3.2 ラジカル重合物の開環重合

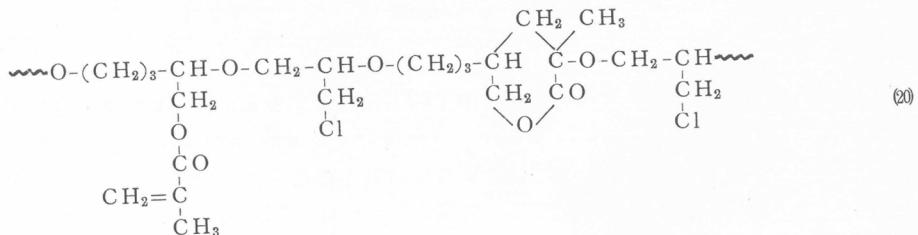
TMA のラジカル重合物は無色透明の硬くて強靭なポリマーであり、アセトン、ベンゼン、クロロホルムなどの多くの有機溶剤に可溶である。このポリマーのベンゼン溶液に-10°Cで少量の ECH と $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を加えると、ポリマーは沈殿し、この処理ポリマーはほとんどの有機溶剤に膨潤するのみで溶解しない。処理前後の IR スペクトルを比較すると、テトラヒドロフラン環の吸収 (1080cm^{-1} など) は消失して鎖状エーテルの吸収 (1110cm^{-1}) が顕著になる。したがってテトラヒドロフラン環が開環重合し、分子間結合が生じて不溶性に変ったものと考えられる。

3.3 TMA と ECH の開環共重合

TA と ECH のときと同様にして、TMA と ECH の開環共重合を行なった結果を第4表に示す。この場合も $D(\text{obs})/D(\text{calc.})$ は 0.45~0.60 であるから、TA・ECH コポリマーと同様に環化が伴なわれて(20)式の構造のコポリマーが生じたものと推定せられる。

第4表 TMA と ECH の 0°C での開環共重合 ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} = 99 \text{ mmol/l}$)

モノマー 中のTMA (mol %)	重合時間 (hr.)	重合率 (wt.%)	コポリマー 中のTMA (mol %)	重合率(wt.%)		二重結合量(mmol/g)	
				T A	E C H	D(obs)	D(obs)/ D(calc)
20.6	5	3.4	40.1	5.6	2.3	—	—
"	11	7.3	40.8	12.6	4.8	1.96	0.60
"	24	13.3	42.9	24.0	8.2	2.03	0.60
"	48	17.8	42.6	31.9	11.1	1.95	0.58
"	96	20.8	40.5	36.0	13.6	1.90	0.58
2.4	48	61.1	7.5	100.0	55.6	0.34	0.45
7.8	"	26.8	22.6	69.4	20.2	1.09	0.53
13.8	"	20.0	35.3	44.0	12.9	1.58	0.54
32.5	"	16.5	51.4	23.3	10.5	2.34	0.60
59.1	"	15.8	58.7	15.7	16.0	2.22	0.52



3.4 TMA・ECH コポリマーの熱硬化

TMA・ECH コポリマーは粘液状で多くの有機溶剤に可溶であるが、ラジカル重合触媒を加えて加熱するとゴム様の不溶性ポリマーに変化する。

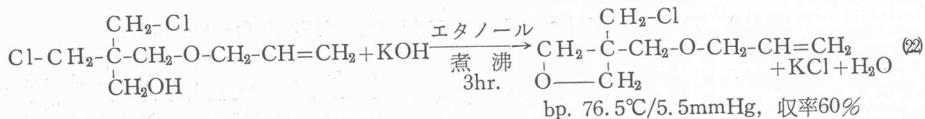
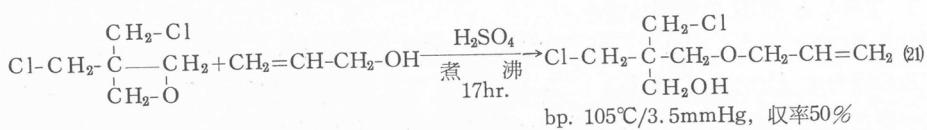
このコポリマーに MMA および小量の AIBN を加え、窒素気中で 80°C に 10hr. 加熱してから、80°C でベンゼン抽出し、可溶分と不溶分に分別した結果は第 5 表のようであり、90% 以上が不溶分である。

第5表 TMA・ECH コポリマーと MMA の共重合

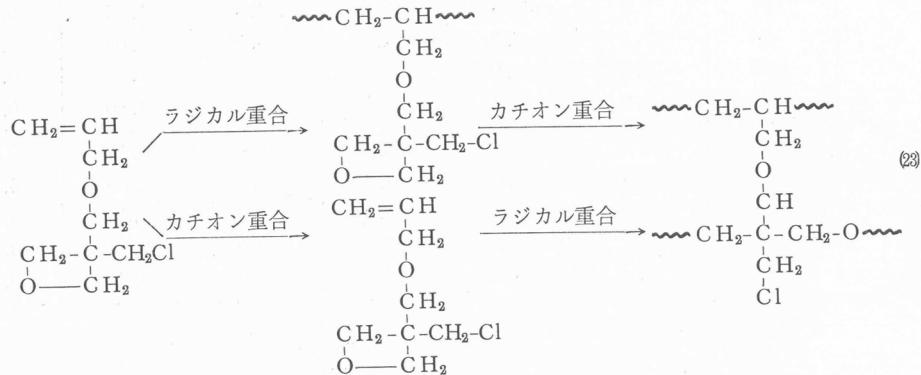
MMA / コポリマー	重合率 (wt. %)	ベンゼン不溶物 (wt. %)
重量比	二重結合量比	
0.241	1.00	95.6
0.451	1.85	95.8
0.758	3.10	92.3

4. 3-クロルメチル-3-アリルオキシメチル-オキセタン(CAlO)

CAlO はビスクロルメチル-オキセタンから次式の反応で合成した。



CAlOにつき(23)式の反応を試みた。



CAlO に BPO(34.0mmol/l) を加え、封管中で80°Cで重合すると、約 10hr. で重合は實際上停止し、そのときの重合率は約 15wt. % で、ポリマーの分子量は約 850である。多くのアリル化合物の重合におけると同様に退化的連鎖移動が顕著であると考えられる。ポリマーのベンゼン溶液に $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ を 1 滴加えると直ちに沈殿し、処理ポリマーは溶剤に膨潤するのみで溶解しない。処理前後の IR スペクトルを比較すると、オキセタン環に由来する 980cm^{-1} の吸収が消失して鎖状エーテルに由来する 1110cm^{-1} の吸収が顕著になるから、オキセタン環が開環重合したものと考えられる。

CAlO 3cc に塩化メチレン 3cc および $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ 0.05cc を加え、0 °Cで 5hr. 重合すると、粘液状のポリマーが90%の収率で得られる。このポリマーの二重結合量および塩素量は理論値にはほぼ一致し、アセトン、石油ベンジンなどの多くの有機溶剤に可溶である。このポリマーに微量の BPO を加えて加熱すると、有機溶剤に不溶のゴム様のポリマーに容易に変化する。

CAlO に関する詳細な実験は続行中である。

5. 結 論

アクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリルおよび3-クロルメチル-3-アリルオキシメチル-オキセタンはラジカル重合とカチオン重合およびカチオン重合とラジカル重合の組み合せによる段階重合の可能なモノマーである。

本実験を指導せられた桜田教授に深謝する。

文 献

- 1) G. B. Butler, F. L. Ingle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1512 (1951)
- 2) Houben-Weyl, *Methoden der org. Chemie*, Band 14, Teil 1, p. 1078, Georg Thieme Verlag., Stuttgart (1961)
- 3) M. Donati, M. Farina, *Makromol. Chem.*, **60**, 233 (1963)
- 4) H. C. Haas, M. S. Simon, *J. Polymer Sci.*, **17**, 421 (1955)
- 5) J. Lal, E. F. Devlin, G. S. Trick, *J. Polymer Sci.*, **44**, 523 (1960)
- 6) R. C. Schulz, W. Possmann, *Makromol. Chem.*, **72**, 198 (1964)
- 7) V. W. Fegley, S. P. Rowland, U. S. P. 2,680,735 (1953), *Chem. Abst.*, **49**, 1367h (1955)
- 8) 大津隆行, 後藤国夫, 井本 稔, 高化, **21**, 702 (1964)
- 9) I. A. Arbuzova, V. N. Efremova, *Vysokomol. Soed.*, **2**, 1586 (1960)
- 10) 桜田一郎, 野間夾之, 大藤吉雄, 高化, **20**, 481 (1963)
- 11) 野間夾之, 大藤吉雄, 桜田一郎, 高化, **22**, 69 (1965)
- 12) L. M. Arnett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2027 (1952)
- 13) B. Baysal, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, **8**, 529 (1952)
- 14) 桜田一郎, 野間夾之, 大藤吉雄, 高化, **21**, 295 (1964)
- 15) メタクリル酸メチルの 60°C での重合の δ は 6 である。R. M. Joshi, *Makromol. Chem.*, **53**, 33 (1962) 参照
- 16) G. Ayrey, *Chem. Rev.*, **63**, 653 (1963) 参照

放射線低温溶液重合

岡村誠三*, 林晃一郎*, 山岡仁史*, 上野捷二*

1. はじめに

放射線がモノマー分子に作用するとまずイオン化が起こり電子 (e^-) がはじき出され正イオン (M^+) が生成する。しかしこれらのイオンの寿命は短かく ($10^{-12} \sim 10^{14}$ sec.) たちに中和して励起分子 (M^\ddagger) またはその分解によるラジカル ($R\cdot$) に変る。したがって通常の条件ではより寿命の長いラジカルによる重合が起こるとされていた¹⁾。

その後、重合条件によっては放射線照射によってイオン重合が可能であることが認められた²⁾。その条件とは a) 気相 b) 低温 c) 添加物 d) 固相 である。気相では上記の高い運動のエネルギーを有する電子が周囲の分子と衝突する回数が少なく十分なエネルギーを持ったまま親イオンから遠くはなれてしまい、中和せず、寿命が長くなる。低温においては周囲の分子との衝突で失するエネルギーが少なく同様に長寿命となる。親電子性の添加物、固相構造はともに電子を安定に捕獲してイオンの寿命を長くする。そしていずれも重合を開始するのに十分となる。イオン重合と考えられる根拠は、a) イオン重合しかしないモノマーが重合すること、b) ポリマーの構造が触媒イオン重合の場合と一致する、c) 共重合における生成コポリマーの組成がイオン機構によるものと一致する、d) 重合の動力学的挙動がイオン重合機構と一致する、ことである。最初のイオン重合の可能性は、ソ連の Sheinker³⁾ とわれわれの研究室⁴⁾とではほぼ同時に、ハロゲン化炭化水素溶媒中におけるスチレンの重合および共重合に関する研究で見出された。その後の研究、とくに液相における放射線イオン重合の研究について述べる。なお固相重合に関しては昭和36年の講演会において報告した。

2. カチオン重合

われわれは放射線照射により、低温においてスチレンが塩化メチレン中で比較的容易に重合することを認めた⁴⁾。第1図に示すようにこの重合速度は線量率の1次に比例し、重合度は線量率には無関係である。ラジカル重合では重合速度、重合度はそれぞれ線量率の1/2次、-1/2次に比例することが知られている。実際に室温における放射線重合の多くはこの法則に従う。第1図の結果は触媒イオン重合における動力学的

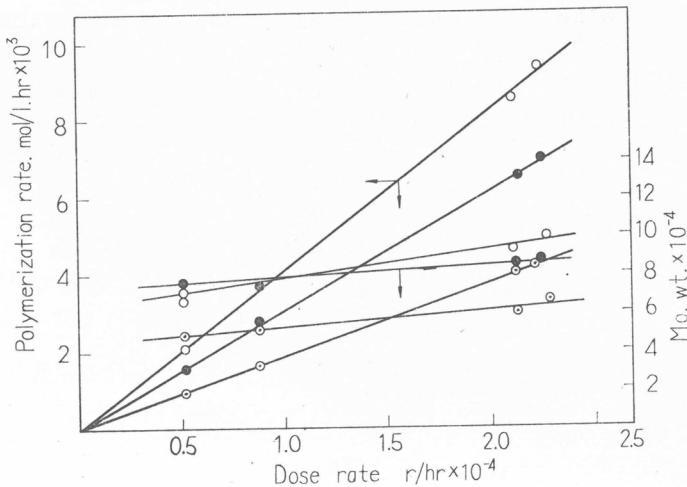


Fig. 1 Plots of the polymerization rates and the molecular weights against the dose rates.
(solvent, methylene dichloride).
○ St : $\text{MeCl}_2 = 1 : 3$ (volume ratio) ● St : $\text{MeCl}_2 = 1 : 5$
◎ St : $\text{MeCl}_2 = 1 : 9$

* 高分子化学教室

挙動と一致し、ハロゲン化炭化水素存在下で低温において放射線重合を行なうとイオン重合が可能であると考えられる。

放射線低温重合の場合、溶媒は単に成長反応を助長するのみならず、溶媒から生成するイオンが開始イオン、あるいは対イオンとなる可能性がある。まず開始イオン種と考えられるのは、塩化メチレンの放射線分解によって生ずる酸が重合を開始するのではないかということである⁵⁾。

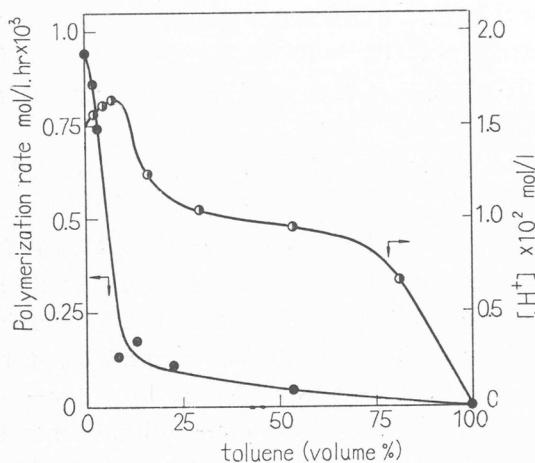


Fig. 2 Effect of the addition of toluene on the polymerization rates and HCl formation, $[H^+]$. (Methylene Chloride + Toluene) 13ml., Styrene (or Ethyl benzene) 2ml. ($=0.87\text{mol/l.}$) Does rate $2.2 \times 10^4\text{hr}^{-1}$.

第2図は塩化メチレンをトルエンでおきかえた場合のスチレンの重合速度とスチレンの代りに同量のエチル・ベンゼンを加えた系での生成する酸（おそらく塩酸）の測定結果を対比したものである。重合速度はトルエンを少量添加することにより急激に減少するのに対し、生成する酸は少量のトルエンの添加において極大値を示し、両者の間には対応関係は認められない。また重合と同一線量の γ 線照射を行なった塩化メチレンにスチレンを加えてもポリマーは殆ど得られない。第1表は γ 線による α -メチルスチレンの重合を示す。塩酸による重合では従来触媒イオン重合で知られているように α -メチルスチレンの方がスチレンよりも重合し易いが γ 線ではむしろ α -メチルスチレンの方が重合し難い。

Table 1 Polymerization of α -methyl styrene induced by γ -rays at -78°C

α MeST (c.c.)	Solvent (c.c.)	Monomer conc.(mol.)	Doserate (r/hr.)	Total dose (r)	Polymer yield(%)	Mo. wt.
5	MeCl ₂ 10	2.6	1.3×10^4	5.15×10^6	0.71	—
3	" 12	1.6	"	"	0.49	—
4	" 11	2.1	"	2.96×10^6	0.49	—
"	" "	"	"	"	1.83	25,000
"	" "	"	"	"	0.88	—
3	" 12	1.6	"	"	0.78	—
2	Toluene 6	2.2	2.2×10^4	3.04×10^6	0	—
"	" "	"	"	"	0	—

これらの結果から溶媒の放射線分解で生成する酸が放射線重合の主なる開始種ではないことが分る。放射線重合の開始機構をよりくわしく検討するために、塩化メチレン以外の溶媒についての重合を研究した。第3図と第4図は臭化エチルおよび三塩化フローマン中のスチレンの低温重合速度が線量率の1次に比例することを示す。さらに第2表は種々の溶媒を用いたスチレンの-78°Cでの重合の結果である。これらの溶剤のうち、分子中に水素を有しない、CCl₄, CS₂中でもカチオン機構で重合することはAbkin⁶⁾らが提案する溶媒から生成するプロトンによって重合が開始されるという考え方を否定する。 $G_i \propto R_p/D_p$ より重合中に連鎖移動がないとすると、開始のG値が求まる。この時モノマーのみに吸収されたエネルギーが重合開始に有効であるとすると G_i 値はモノマー濃度に逆比例し、モノマー濃度が低いほど見掛けの G_i 値が大となる。こ

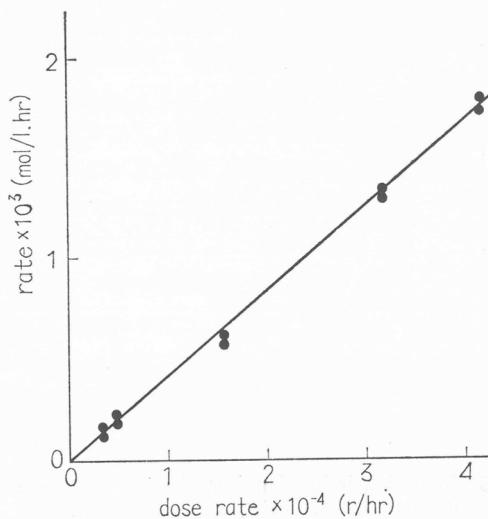


Fig. 3 (a) Dependence of rate of polymerization of styrene on dose rate in C_2H_5Br .
Monomer conc. 2.48 mol./l.
Total dose ca. 5Mr.

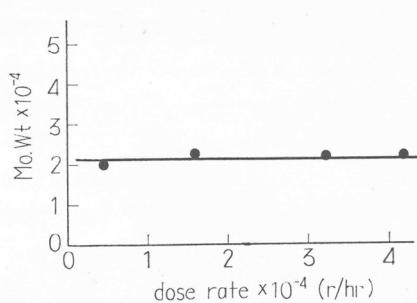


Fig 3 (b) Dependence of molecular weight in polymerization of styrene on dose rate in C_2H_5Br .

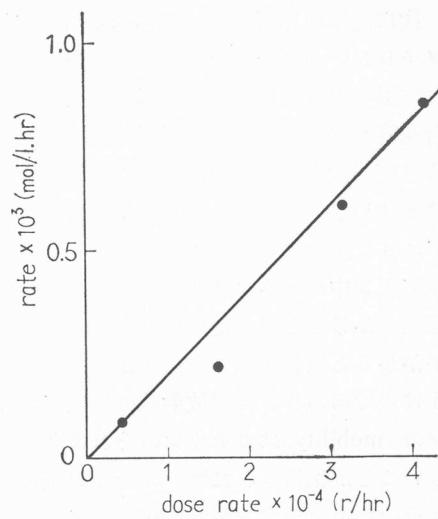


Fig. 4 (a) Dependence of rate of polymerization of styrene on dose rate in CCl_3F .
Monomer conc. 1.24 mol./l.
Total dose ca. 3 Mr.

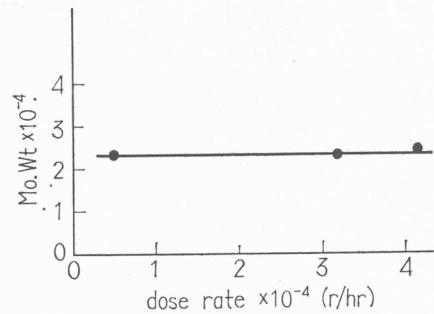


Fig. 4 (b) Dependence of molecular weight in polymerization of styrene on dose rate in CCl_3F .

のことは溶媒に吸収されたエネルギーもまた重合開始に有効であることを示す。全吸収エネルギーに対して求められた G_i 値はモノマー濃度に無関係である。このことは重合速度がモノマー濃度の 1 次に比例することをよく説明する。この値は電気伝導度から求められたフリーアイオンの G 値 (0.1~0.2) とよく一致し

Table 2 The rates (R_p) and the molecular weights (DP) of styrene polymerization in various solvents.
 monomer concentration, 2.2mol/l. (only in CCl_3F . 1.2mol/l).
 dose rate, 4.2×10^4 r/hr.

Solvent	Dielectric const.(-78°C.)	R_p (mol./l. hr.)	DP	G_i
CCl ₃ F	2.3	0.90×10^{-3}	220	0.09
CS ₂	2.6	0.35×10^{-3}	60	0.11
C ₂ H ₅ I	11.6	0.07×10^{-3}	10	0.22
CH ₂ Cl ₂	14.9	5.70×10^{-3}	800	0.15
C ₂ H ₅ Br	15.1	1.75×10^{-3}	210	0.16
CH ₃ Cl	17.7	3.30×10^{-3}	560	0.16

ている¹³⁾。また動力学的に求められたシクロペンタジエンの G_i 値ともよく一致している¹⁴⁾。低温においてはこれらの溶媒中で連鎖移動は比較的少ないのであろう¹⁵⁾。

次に電場の影響について述べる⁷⁾。塩化メチレン中のスチレンの重合に電場をかけた結果を第5図に示す。電場を加えると重合速度が増加する。また電圧が増すほど重合速度が大となる(第6図)。この時重合度は変化しない。これに対して後ほど述べるアニオン重合機構と考えられるイソプロピルアミン中のメタクリル酸メチルの重合は電場をかけると重合速度は低下する。電場がかかると質量の小さい電子がまず影響をうけるであろう。実際放射線の生成アニオンの mobility はカチオンのそれよりも大きいことが報告された¹⁶⁾。カチオン重合ではそのためカチオンが安定化し、アニオン重合ではアニオン濃度が低下するからであ

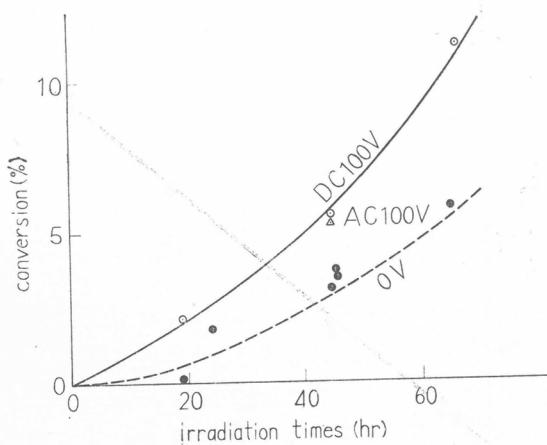


Fig. 5 Radiation induced polymerization of styrene in methylene chloride in electric field.
St in CH_2Cl_2 (1 : 3), in vac., at -78°C ,
 $I : 5 \times 10^8 \text{ r/hr}^{-1}$.

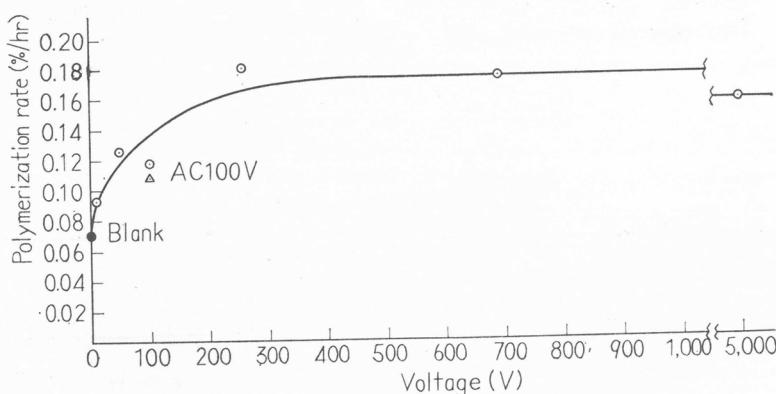


Fig. 6 Effect of voltage on the radiation induced polymerization of styrene in methylene chloride in electric field.
St in CH_2Cl_2 (1 : 3), in vac., at -78°C , $I : 5 \times 10^8 \text{ r hr}^{-1}$.

ると推論される。

イソブチルもまた CS_2 および塩化メチレン中で放射線低温重合し、その重合速度は線量率の1次に比例する(第7図)。カチオン重合と考えられる。

次に重合機構がカチオンによるものであることを共重合から確かめてみよう。第3表と第4表は塩化メチレン中のスチレンとメタクリル酸メチル、スチレンと p -メトキシメチレンの共重合を示す。いずれも室温ではラジカル触媒による共重合組成と一致し、

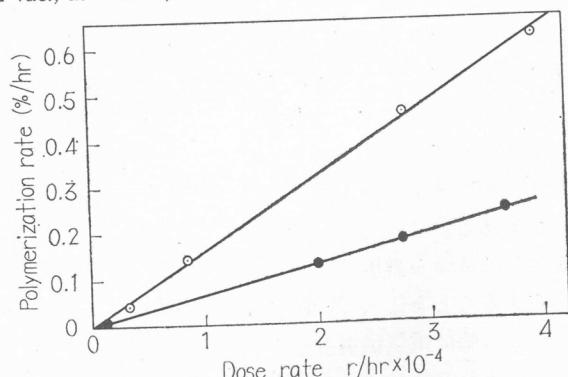


Fig. 7 Plots of polymerization rates against the dose rates.
(○) CS_2 solvent, (●) CH_2Cl_2 solvent.
monomer concentration 3.28 mole/l.

-78°Cではカチオン触媒による組成と一致する。またイソブチレン-スチレンの低温共重合における溶媒の効果を検討した結果第8図に示すように、塩化メチレン中と二硫化炭素中ではモノマーの反応性比の大きさの順序が逆になる結果が得られた。このような溶媒効果は $TiCl_4$ を用いた触媒共重合の場合にも見出されており、 r_1, r_2 の値もそれぞれ触媒共重合の場合とよく一致する。

これらの結果から、ラジカル重合が観測される常温付近と、-78°Cの中間の温度領域においては、ラジカルとイオンが同時に存在し得ると予想されるので、スチレンとパラクロルスチレンを用いた共重合においてこの問題を検討した⁸⁾。塩化メチレンを溶媒として用いた-78°Cでの共重合物組成は重合がカチオン機構によって進行していることを排察させて、カチオン開始種の禁止剤としてはジエチルアミン(DEA)を、ラジカル開始種のそれとしてはDPPHを用いた。得られた結果を第9図に示す。曲線A、BはそれぞれDEA、DPPHを禁止剤として用いた場合のコポリマーの組成を示すが、曲線Aは9°Cにおける結果と一致し、曲線Bは-78°Cのコポリマー組成と一致する。ところが添加物の存在しない場合は曲線Cのようになり、モノマー反応性比は $r_1(p-ClSt)=0.94\pm 0.30$, $r_2(St)=0.88\pm 0.40$ であった。図から明らかなように曲線CはA、Bのほぼ中間に存在し、この結果か

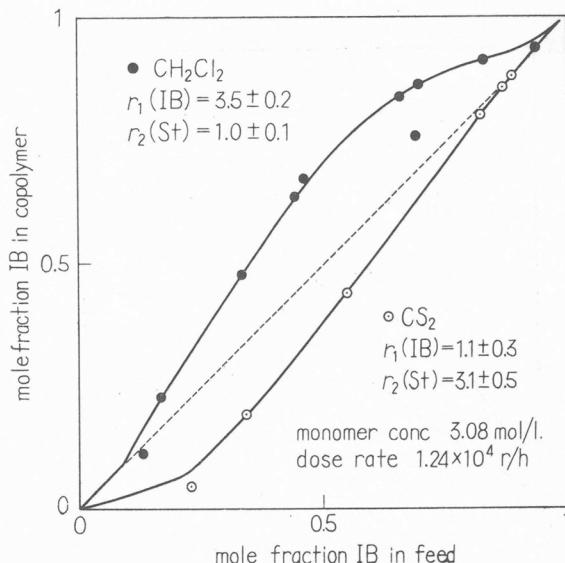


Fig. 8 Radiation induced copolymerization of isobutene and styrene at -78°C.

Table 3 The copolymerization composition of the initial copolymer (styrene-methyl methacrylate) obtained by γ -rays at -78°C. and at room temperature.

No. of experiment Conditions and results	I	II	III
Polym. temperature	ca. 15°C.	-78°C.	-78°C.
Atmosphere	Vacuum	Vacuum	Vacuum
Monomer : $MeCl_2$	1 : 3	1 : 3	1 : 3
St : MMA	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Carbon (%)	75.59	89.67 : 89.20	89.24 : 89.46
Hydrogen (%)	1.923	7.714 : 7.742	7.755 : 7.685
Chlorine (%)	1.20	3.30	3.35
Styrene mole % in copolymer	50	>99	>99

Table 4 The copolymerization composition of the initial copolymer (styrene-*p*-methoxystyrene) obtained by γ -rays at -78°C. and at room temperature.

No. of experiment Conditions and results	IV	V
Polym. temperature	ca. 15°C.	-78°C.
Atmosphere	Vacuum	Vacuum
Monomer : $MeCl_2$	1 : 3	1 : 3
St : MeOSt	3 : 1	3 : 1
Carbon (%)	86.86 : 87.15	78.80 : 78.62
Hydrogen (%)	7.785 : 7.845	7.675 : 7.591
Chlorine (%)	1.85	2.30
Styrene mole % in copolymer	75	<1

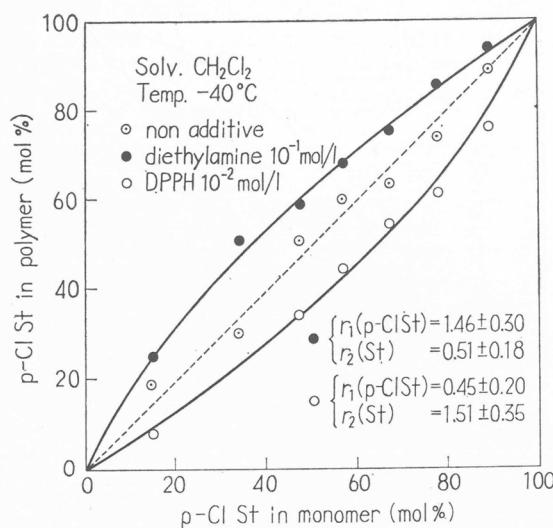


Fig. 9 Copolymerization of p-Cl styrene with styrene at -40°C .

第5表はイソプロピルアミン溶媒中でメタクリル酸メチルの放射線重合を示す⁹⁾。イソプロピルアミン溶媒中で重合速度が非常に加速される。このような挙動はラジカル機構では考え難く、アニオン機構が推論される。

Table 5 Radiation induced copolymerization of MMA

MMA (c.c.)	Solvent	Solvent (c.c.)	I ($10^4\text{r}/\text{hr.}$)	D (10^6r)	Polmer (g.)	Yield (%)
2	None	0	1.7	74.6	0.026	1.4
2	None	0	1.7	15.6	0.050	2.7
1	CH_2Cl_2	3	0.4	16.5	0.037	2.0
2	IPA	6	0.4	17.7	0.445	22.7
2	IPA	6	0.4	36.9	0.883	45.1

IPA : Isopropylamine (-78°C . in vacuum)

この推論を確かめるために、アニオン重合し易く、ラジカル重合およびカチオン重合し難いニトロエチレンの低温放射線重合をテトラハイドロフラン(THF)中で行なった¹⁰⁾。第10図に示すようにニトロエチレンは低温でも比較的容易に重合し、重合収率は照射時間と共に直線的に増大する。重合速度は第11、12図に示す様に線量率とモノマー濃度の1次に比例する。このことからステレンの低温重合の場合と同様にイオン機構が推論される。一方生成ポリマーの重合度はモノマー濃度とはほぼ1次の関係にある。したがって、連鎖移動がなく、重合体に吸収されたエネルギーが重合に用いられるとして重合速度と重合度の比から求めた開始反応のG値(G_i)は第13図に示すようにモノマー濃度に無関係である。この重合に対する添加物の影響を第6表に示す。ラジカル禁止剤であるDPPHによる重合収率の低下はあまり顕著でないが、HClによっては重合は完全に禁止される。

ら -40°C においては、ラジカル重合とイオン重合が同時に進行していると推察される。

以上の結果から低温で適当な溶媒を用いると放射線によりカチオン重合が可能であり、また放射線低温溶液重合においては、開始種の生成する段階が問題になる点であって、生長反応は本質的に触媒イオン重合の場合と同様であることが推察される。

3. アニオン重合

放射線によるアニオン重合の可能性を検討した。触媒アニオン重合において適当な溶媒と考えられているアミン、アミド化合物を溶媒とし、アニオン重合性の大きいモノマーを低温で照射した。

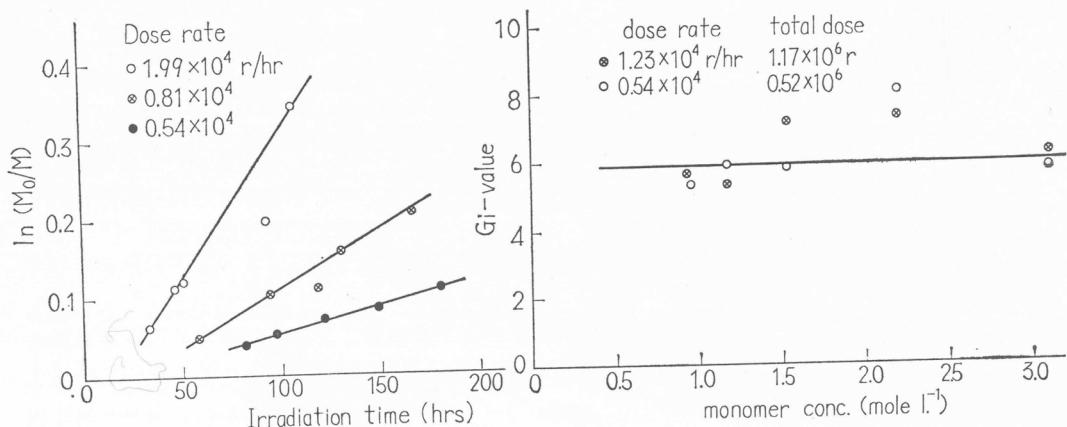
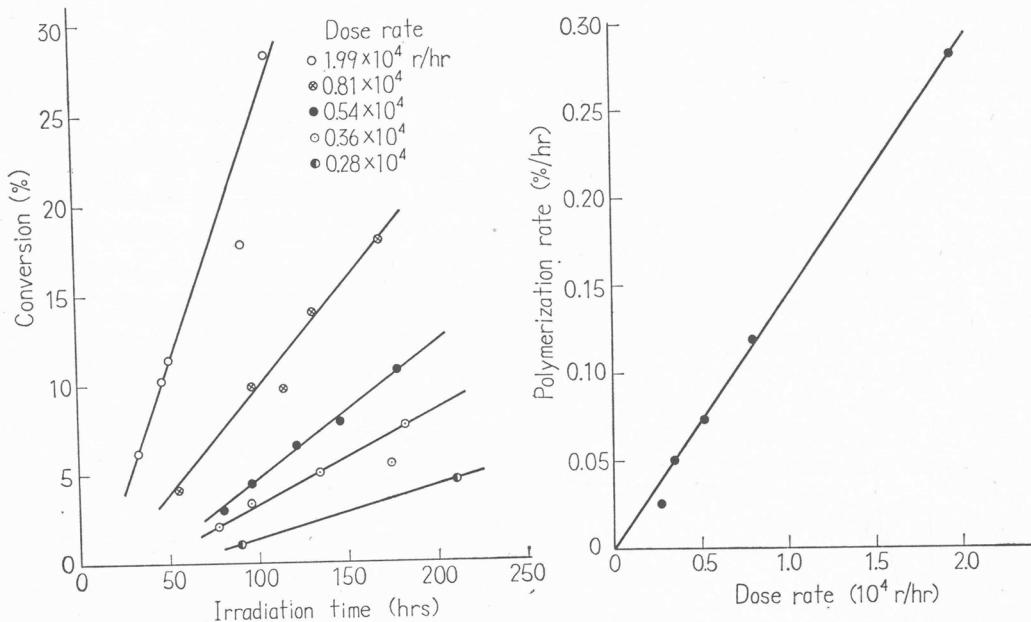


Table 6 Effect of additives.
(monomer conc. in T. H. F.: 2.21 mol/l., Polymn. temp.: -78°C.).

additive	additive conc. mole/l.	total dose <i>r</i>	Conversion %
DPPH	8.87×10^{-3}	1.8×10^6	7.1
	4.44×10^{-3}	1.8×10^6	10.1
	8.87×10^{-4}	1.8×10^6	11.7
	4.44×10^{-4}	1.8×10^6	13.6
	8.87×10^{-5}	1.8×10^6	15.1
	none	1.8×10^6	17.8
HCl	1.10×10^{-2}	1.2×10^6	0
	5.49×10^{-3}	1.2×10^6	0
	1.10×10^{-3}	1.2×10^6	0
	none	1.2×10^6	15.0

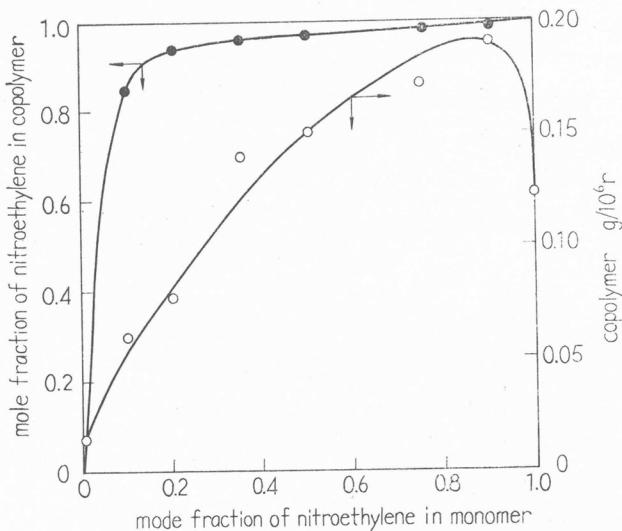


Fig. 14 Copolymerization of nitroethylene with acrylonitrile
(monomer conc. in T.H.F.: 14.3 vol.%, copolymn. temp.: -78°C.).

ミナの表面の親電子性または表面での吸着効果によるものであろうと考える。

以上の結果から放射線の低温照射によりカチオンおよびアニオン重合が可能であることが明らかとなった。

いずれも重合速度は線量率とモノマー濃度の1次に比例し、重合度は線量率に無関係、モノマー濃度の2次に比例している。

$$R_p \propto I^{1.0} (M)^{1.0}, \quad \bar{D}_p \propto I^0 (M)^{1.0}$$

上述のごとく低温カチオン重合では連鎖移動は割合少なく、またアニオン重合ではほとんど連鎖移動は起こらない。したがって重合体において生成する開始種により開始されるが、吸収エネルギーの移動を考えればこの結果を十分説明することができる。いずれにせよモノマーと溶媒分子の間に、はげしいエネルギー移動、または電荷移動が起こっているものと推論される。

いま一つの問題は活性点がフリーイオンか、イオン対かということである。線量率依存性が一次であることはイオン機構を考えさせられるが、水等の少量で有効な停止剤との反応による停止

のことよりイオン重合が、そしてより可能なのはアニオン機構によって重合が進行すると考えられる。第14図はニトロエチレンとアクリロニトリルとのTHF溶液中における低温共重合の結果で、 r_1 (ニトロエチレン)= 63 ± 15 , r_2 (アクリロニトリル)= 0.01 ± 0.01 であった。このことはニトロエチレンがアクリロニトリルよりもさらにアニオン重合しやすいモノマーであることを示す。特殊な場合として、 γ -アルミナ存在下におけるアニオン重合について述べよう¹¹⁾。トルエンを溶媒とするステレンとメタクリル酸メチルの低温共重合反応は γ -アルミナの添加により速度が増加する。収率は γ -アルミナ添加量に比例し(第15図)、その組成は-78°Cではメタクリル酸メチル99%でアニオン機構に一致するが0°C, 30°Cでは50%でラジカル機構になる(第16図)。 γ -アルミナを700°C以上に焼成し α アルミナに変えても(第16図)、またNiO, ZnOを用いても効果がないところから単に無機酸化物を添加した効果ではなく、 γ アル

を考えればフリー・イオンでも1次になるとともに考えられる。今後の問題は素反応速度を検討することである。

4. 無水系におけるスチレンの放射線重合¹²⁾

さきにスチレンを室温で照射するとラジカル機構で重合すると述べたが、最近の Metz¹⁷⁾ らの実験によればシリカを用いて極度に脱水すると重合速度が非常に大きくなると述べている。われわれは Na-K 合金による脱水方法でスチレンの放射線重合を行ない、従来の Ballantine¹⁹⁾, Chapiro¹⁸⁾ らのようなラジカル機構では説明し得ない結果を得た。第17図はスチレンの脱水装置である。すなわち常法によりスチレンを洗净後 CaH_2 で1週間以上乾燥したものを60cmの蒸留塔で蒸留、これをAにすばやく投入する。脱気した後Cを冷却しながらBのNa-Kの液体中を通過させる。C中でさらに脱気してDのブレイカブルジョイントを割り重合管中に蒸留して入れ封管した。この時ガラス管を前もって300°Cで焼成し、真空計で到達真空度が 10^{-5}mmHg になることを確認した。第7表はわれわれの結果において重合速度が Ballantine らの数10倍、Metz らの数倍であることを示す。開始反応のG値 (G_i) が大きいのは連鎖移動がさかんに起こっているからである。第8表は重合温度の影響を示す。重合速度は0°Cで最大値を示す。生成ポリマーの重合度は重合温度により変らない。ラジカル機構による重合では温度とともに上昇する。また Chen²⁰⁾ の結果ではスチレンの融点(-30°C)付近に重合速度の極大値がある。十分に脱水した系では極大値ではなく、固相では水の影響は少ないと思われる。第18図は重合速度の線量率依存性が1次であることを示す。従来の

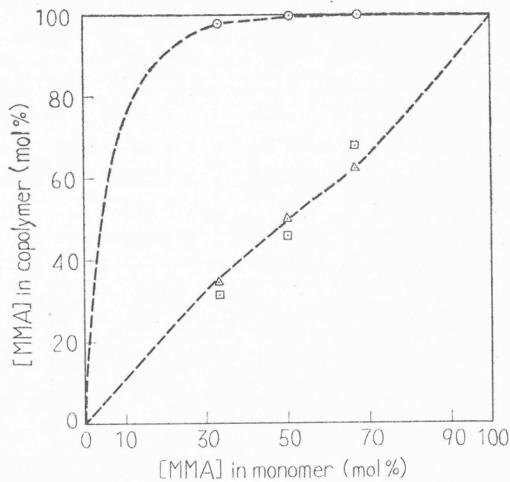


Fig. 15 The effect of monomer ratio on copolymer composition.

○ : -78°C. △ : 0°C. □ : 30°C.

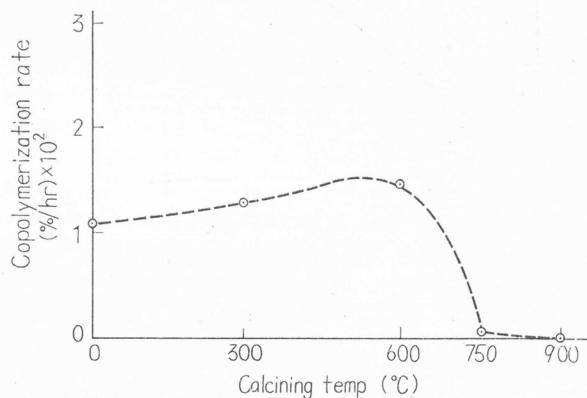


Fig. 16 The effect of calcining temperature on copolymerization rate.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{4g.}$, Toluene 12c.c., MMC 4c.c., St 2c.c., I $5.3 \times 10^8\text{r/hr.}$, D $1.6 \times 10^6\text{r}$, -78°C.

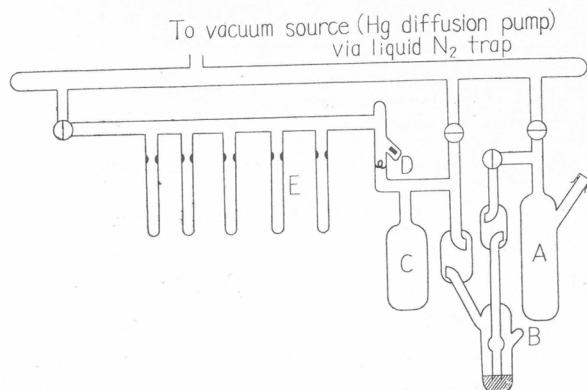


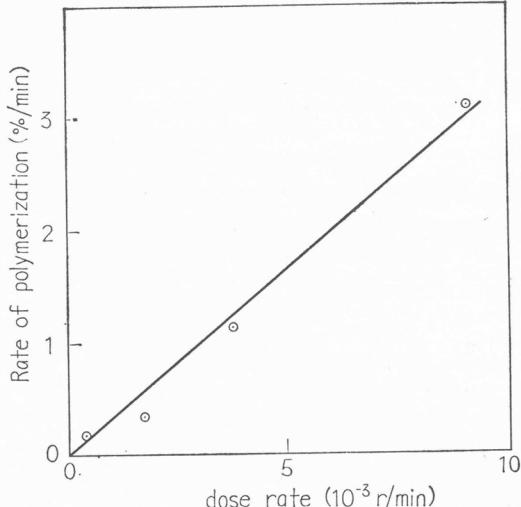
Fig. 17 Apparatus for preparation of samples.

Table 7 Radiation induced polymerization of pure styrene

Sample	temp. (°C.)	dose rate rads/hr.	% Conversion per 0.5 Mrads	Mv	G-(m)	G_i
Ballantine (1954)	~22	1.90×10^6	1.2	42,000	240	1.10
Chapiro (1954)	~20	—	1.3	—	260	—
Chen (1962)	0	1.17×10^6	0.6	Ca 70,000	120	0.33
Metz* (1963)	0	2.24×10^6	28.0	78,900	5,600	13.7
Okamura** (1964)	0	2.28×10^6	73.0	45,000	15,000	65.0

* SiO_2 dried

** Na-K dried

**Fig. 18** Dependence of rate of polymerization of styrene on dose rate.Temp. 17°C. Total dose 0.10Mr
Na-K dried.**Table 8** Radiation induced polymerization at different temperatures.
dose rate 3800r/min. Na-K dried.

Code	Temp °C	Physical state	Yield % per 0.2Mr	Mv
26*	-78	Crystalline	0.10	—
28*	-30.6	Solid-Liquid	1.46	—
37**	-21.0	Liquid	5.96	50,800
45***	-11.0	"	15.6	52,600
36**	0.0	"	28.4	44,600
42***	0.0	"	29.0	44,200
35**	10.0	"	23.6	43,800
40***	11.0	"	18.8	45,400
44***	33.0	"	20.1	42,200
41***	37.0	"	18.4	37,000

* *** *** The experiment having the same sign was made in the same run.

Table 9 Effect of scavengers on radiation induced polymerization of styrene
temp. 10°C. dose rate 3800 r/min. Na-K dried.

Code	Scavengers	Concentration	Yield % per 0.2Mr	Mv	G(-m)	G_i
54	Baked glass ampoule under vacuum	$\text{H}_2\text{O} < \sim 10^{-6} \text{ mol/l.}$ (estimated)	27.2	50,400	13,600	52.2
49	dried glass ampoule under vacuum, but unbaked	$\text{H}_2\text{O} < \sim 10^{-6} \text{ mol/l.}$ (estimated)	1.1	49,000	550	2.2
50	NH_3 dried by Na	$\text{NH}_3 3 \times 10^{-3} \text{ mol/l.}$	0.13	—	65	—
52	D.P.P.H. at 100°C. under vacuum	$\text{D.P.P.H } 7 \times 10^{-3} \text{ mol/l.}$	0.00	—	0	—

wet system では $1/2$ 次である。この重合に対する添加剤の効果を第9表に示す。微量の水分で重合速度が激減することは反応がイオン的であることを示し、微量のアンモニアで激減することは反応がカチオン的であることが推定され DPPH で完全に禁止されることは、カチオンラジカル機構を推論させる。一方金属酸化物を添加すると重合速度が加速される。金属酸化物は電子捕獲による開始効率の増加、および脱水剤としての作用も兼ねていると思われる(第10表)。

以上の結果は脱水前での重合がカチオン機構によるものであることを示すが、共重合反応によってこの結論をたしかめた。

スチレンと α -メチルスチレンの組合せでは第18図に示すように、通常の脱水ではラジカル組成、Na-K脱水ではカチオン組成となる。比較のために触媒

重合の共重合比を示すと、

Na-THF(アニオン)では $r_1(\text{St})=10.5\pm 0.5$ $r_2(\alpha\text{-MeSt})=0.08\pm 0.02$ 、また TiCl_4 (カチオン)では $r_1(\text{St})=0.54\pm 0.04$ 、 $r_2(\alpha\text{-MeSt})=3.6\pm 0.1$ である。

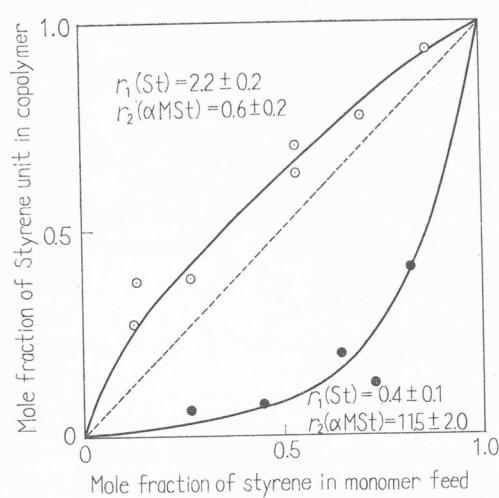


Fig. 19 Copolymerization of styrene and α -methyl styrene.

Temp. 0°C. dose rate 3800r/min.

○ CaH₂ dried H₂O conc. $\sim 10^{-3}$ mole/l.

● Na-K dried H₂O conc. $\sim 10^{-6}$ mole/l.

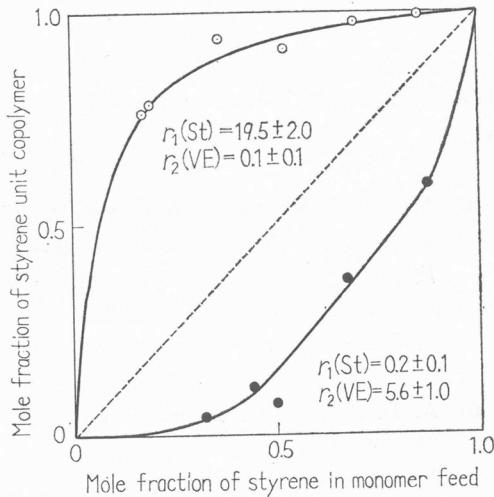


Fig. 20 Copolymerization of styrene and isobutyl vinyl ether.

Temp. 30°C. dose rate 3800r/min

○ KOH dried H₂O conc. : $\sim 10^{-3}$ mole/l.

● Na-K dried H₂O conc. : $\sim 10^{-6}$ mole/l.

スチレンとイソブチルビニル-エーテルの共重合の結果を第20図に示す。カチオン機構ではビニル-エーテルの方がスチレンより反応しやすいのであるから、この結果はカチオン機構を支持する。

以上の結果、スチレンを極度に脱水すると室温付近ででも放射線によりカチオン重合が起こることが分った。

放射線によって生成した M^\oplus と e^\ominus は熱平衡エネルギー kT に等しい。分子相互間のクーロンエネルギーを与える距離 r_c 以内で接近するときはただちに再結合してもとの分子にもどる。

$$r_c = e^2 / \epsilon kT$$

スチレンについては室温300°Kで $\epsilon=2.53$ であるから $r_c=240\text{\AA}$ となりこれより短い距離では中和が起こり、重合反応を起すのに十分な寿命をもつとは考えられない。イオン対の寿命が10⁻⁷sec以下²¹⁾、フリー・イオンの寿命が^{18b)} 10⁻²sec以上であることはフリーイオンの開始による重合が主であることを推論させる。

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M^*][M]$$

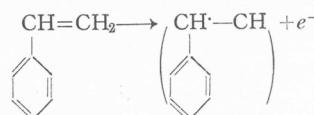
$[M^*]$ は生長イオン種

電気伝導法によるフリーイオン濃度は $[M^*]$ の最大値に当る

電気伝導法により求めた値 10^{-10} mol/l を基にして^{13b)} $k_p = 10^6 \text{ mol/l/sec}$ (k_p の最小値を示す)を得る。 k_p がこのように大きいのは重合反応がフリーイオンによるためであろう。

Szwarc らによるとスチレンのアニオン重合においてフリーイオンによる生長反応の k_p はイオン対による k_p の500倍以上大である。水等の極性の不純物により重合速度が極端に低下するのは活性種がフリー・イオンであって対イオンによる保護がないからであろう。

O_2 や DPPH のようなラジカル捕捉剤によっても重合速度が著しく減少するのは開始イオンの生成が次のようなイオン・ラジカル過程をへるからであろう。



このように、放射線重合の活性種は非常に不安定で、かつ多様であり、重合条件の変化により従来の考えに合わない新しい結果が得られる可能性を含んでいることを強調したい。

文 献

- 1) M. Magat, *Makromol. Chem.*, **35**, 159 (1960)
- 2) 林晃一郎, 同位体と放射線, **3**, 109 (1960)
放射線高分子化学, P. 12 (1963) 日刊工業新聞社
- 3) A. P. Sheinker et al., *Doklady*, **124**, 632 (1959)
- 4) S. Okamura et al., *Intern. J. Appl. Rad. Isotopes*, **8**, 46 (1960)
- 5) 上野, 山岡, 林, 岡村, 高分子討論会 (1963) 名古屋
- 6) A. D. Abkin et al., *Intern. Symp. Macromol. Chem.*, (1960) *Moscow Visocomol. Soed.*, **3**, 99 (1961)
- 7) 坂本, 林, 岡村, 第17回日化年会 (1964) 東京
- 8) 山岡, 西山, 林, 第14回高分子年次大会 (1965) 東京
- 9) S. Okamura et al., *Isotopes and Radiation*, **3**, 344 (1960)
- 10) 山岡, 内田, 林, 岡村, 高分子討論会 (1964) 東京
- 11) 山極, 林, 岡村, 高分子化学, **21**, 421 (1964)
- 12) K. Ueno, et al., *J. Polymer Sci.*, **B3**, 363 (1965)
- 13a) G. R. Freeman, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1022 (1963)
- 13b) A. O. Allen and A. Hummel, *Dis. Faraday Soc.*, **36**, 95 (1963)
- 14) M. A. Bonin et al., *J. A. C. S.*, **87**, 199 (1965)
- 15) R. H. Bidduph et al., *Sym. in Mak. Chem.*, Wiesbaden (1959) III A10
- 16) 林, 高垣, 林, 岡村, 日化年会 (1965) 4月, 大阪
- 17) D. J. Metz et al., *A. C. S. meeting Polymer Reprints*, **4**, 440 (1963)
- 18) A. Chapiro et al., *Compt. Rend.*, **238**, 1803 (1954)
- 19) D. S. Ballantine, *Cheming Prog.*, **50**, 267 (1954)
- 20) C. S. H. Chen, *J. Polymer Sci.*, **58**, 389 (1962)
- 21) F. Williams, *J. A. C. S.*, **86**, 3954 (1964)
- 22) M. Szwarc et al., *Polymer*, **5**, 54 (1964)

不斉重合と立体規則性重合

古川淳二*

まえがき

立体規則性重合はユニットの主鎖の不斉(D, L)の規則性の問題であるが、この不斉が光学的な不斉であり、かつ、この不斉中心のバランスが D または L に片寄っているとポリマーは光学活性になる。このとき、モノマーに不斉炭素がないときは不斉誘導(または不斉合成)重合、モノマーに不斉炭素があり、その選択が D または L につきバランスしていないときは不斉選択(または光学分割)重合といえよう。不斉重合は立体特異的であり、立体規則性重合とその機構で共通の部分がかなりあるので、後者の機構を知る上で役に立つことがある。本稿では主としてプロピレンオキシドの不斉選択重合について述べるが、その前に不斉重合と立体規則性重合の一般的関係について述べておく。なお、本稿は39年10月の講演をもととして、その後の発表を加えたものである。

1. 不斉重合の統計論

不斉重合は D および L ユニットのポリマーへの導入であるが、不斉選択では D と L モノマーの共重合と考えられる、共重合理論ではその消費割合は

$$\frac{d[D]}{d[L]} = \frac{[D]}{[L]} \frac{r_1[D] + [L]}{[D] + r_2[L]} \quad (1)$$

ここで $r_1 = k_{DD}/k_{DL}$, $r_2 = k_{LL}/k_{LD}$ である。不斉誘導重合ではモノマーに D, L の区別はないから $d[D]/d[L]$ をポリマー中のユニット比の増大と考えると

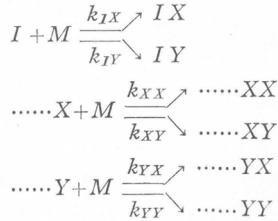
$$\frac{d[D]}{d[L]} = \frac{r_1 + 1}{r_2 + 1} \quad (2)$$

しかし、(1), (2)式は結合するユニットの構造がポリマー末端の影響をうけて定まるとして導かれたもので、事実は前末端効果(Penultimate effect)や触媒不斉の問題があり、さらに複雑である。ここではつぎの2つの場合を考える。すなわち、不斉開始といわれるものであって、開始反応は不斉であるが、それにつづく生長反応は対称であるときでポリマー末端による規制の場合である。第2は不斉生長といわれるものであって、生長反応自身が不斉であって、これは触媒の不斉から来ている。あるいは前者では $k_{DD} = k_{LL}$ で symmetric Markov chain といわれ、Frisch, Schuerch, Szwarc¹⁾ によりとりあつかわれている。後者の場合は $k_{DD} \neq k_{LL}$ で、asymmetric Markov chain に当り、筆者らにより研究された²⁾。このとき $k_{DD} = k_{LD}$ すなわちポリマー末端が全然影響のないときは Bernoulli trial の場合すでにとりあつかわれている。つぎの方法は symmetric Markov および Bernoulli trial を特別の場合としてふくむ一般的な場合の解である。initiator I とモノマー M とから X ユニットおよび Y ユニットを生ずる確率をそれぞれ x および y とする。また、 X 末端から persistence で X ユニットが生ずる確率を p_X , alternation で Y ユニットを生ずる確率を q_X とし、 Y 末端についても同様に p_Y, q_Y を考えると

$$\left. \begin{aligned} x &= k_{IX}/(k_{IX} + k_{IY}), & y &= k_{IY}/(k_{IX} + k_{IY}) \\ p_X &= k_{XX}/(k_{XX} + k_{XY}), & q_X &= k_{XY}/(k_{XX} + k_{XY}) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ただし、 k_{IX}, k_{IY} および $k_{XX}, k_{XY} \dots$ 等はつぎの過程の速度定数,

* 合成化学教室



これらの式には

$$\left. \begin{array}{l} x+y=1 \\ px+qx=1 \\ py+qy=1 \end{array} \right\} \quad (4)$$

の関係がある。つぎにポリマー中の任意のユニットが X である確率を求めるのであるが、これは任意の末端が X である確率に等しい。マルコフ鎖では重合度 n の関係でこれを $\phi_x^{(n)}$ とすると X からの persistence と Y からの alternation の和に等しく

$$\phi_x^{(n)} = px\phi_x^{(n-1)} + qy\phi_y^{(n-1)} \quad (5)$$

となる。同様に Y についても

$$\phi_y^{(n-1)} = py\phi_y^{(n-1)} + qx\phi_x^{(n-1)} \quad (5')$$

ここで

$$\left. \begin{array}{l} \phi_x^{(1)} = x \\ \phi_y^{(1)} = y \end{array} \right\} \quad (6)$$

である。 $(5), (5)'$ の連立方程式より qx, qy を消去すると

$$\phi_x^{(n)} - (px + py - 1)\phi_x^{(n-1)} - (1 - py) = 0 \quad (7)$$

となり、 (7) を解くとつぎの解が得られる。

$$\phi_x^{(n)} = \left(x - \frac{1 - py}{2 - px - py} \right) (px + py - 1)^{n-1} + \frac{1 - py}{2 - px - py} \quad (8)$$

(ただし $px + py \neq 2$ の場合)

$$\phi_x^{(n)} = x \quad (\text{ただし } px + py = 2 \text{ の場合}) \quad (9)$$

(8) 式で、第1項は重合度 n とともに急速に減少してゆき、これは不齊開始の記憶（開始の選択性 x と生長の不齊 $(1 - py)/(2 - px - py)$ の差）の変化を示す。変化率はベルヌーイ試行（このときは $px + py = 1$ ）よりのずれに関係する。重合度の大きいときは第2項のみとなるが、これは生長の不齊であって、生長の選択確率 px, py のみの関数である。この式は共重合の式 (2) と同じであることが証明できる。不齊重合における不齊度は重合度が N の場合、ポリマー中の1番目から N 番目までの全ユニットの X, Y の総合割合 $F_x^{(N)}, F_y^{(N)}$ の差として表わされる。すなわち、

$$\left. \begin{array}{l} F_x^{(N)} = (1/N) \sum_{n=1}^N \phi_x^{(n)} \\ F_y^{(N)} = (1/N) \sum_{n=1}^N \phi_y^{(n)} \\ \omega_x^{(N)} = F_x^{(N)} - F_y^{(N)} = (2/N) \sum_{n=1}^N \phi_x^{(n)} - 1 = -\omega_y^{(N)} \end{array} \right\} \quad (10)$$

$\omega_x^{(N)}, \omega_y^{(N)}$ は X や Y についての不齊度である。これは $(8), (9)$ の場合に相応して、それぞれ (11) および (12) になる。

$$\omega_x^{(N)} = 2 \left(x - \frac{1 - py}{2 - px - py} \right) \left[\frac{1 - (px + py - 1)^N}{2 - px - py} \right] + \frac{px - py}{2 - px - py} \quad (11)$$

$$\omega_x^{(N)} = 2x - 1 \quad (12)$$

また (11) の特別の場合として symmetric Markov chain ($px = py \neq 1$) では (13) に、Bernoulli trial ($px + py = 1$ または $px = 1 - py = qy$) では (14) になる。

$$\omega_x^{(N)} = \{2x-1\}/(2-2p_x) \cdot \{1-(2p_x-1)^N\}/N \quad (13)$$

$$\omega_x^{(N)} = [2(x-p_x)/N] + (2p_x-1) \quad (14)$$

2. 立体規則性重合の統計論³⁾

立体規則性イソタクト I , シンジオタクト S , ヘテロタクト H も生長反応の選択確率で表わすことができる。 I は DDD または LLL とつづく確率, S は DLD または LDL , H は DLL , LDD , LLD , または DDL とつづく確率の和としてつぎの如くになる。

$$\left. \begin{aligned} I &= F_D p_{DD}^2 + F_L p_{LL}^2 \\ S &= F_D p_{DL} p_{LD} + F_L p_{LD} p_{DL} \\ H &= F_D p_{DL} p_{LL} + F_L p_{LD} p_{DD} + F_L p_{LL} p_{LD} + F_D p_{DD} p_{DL} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

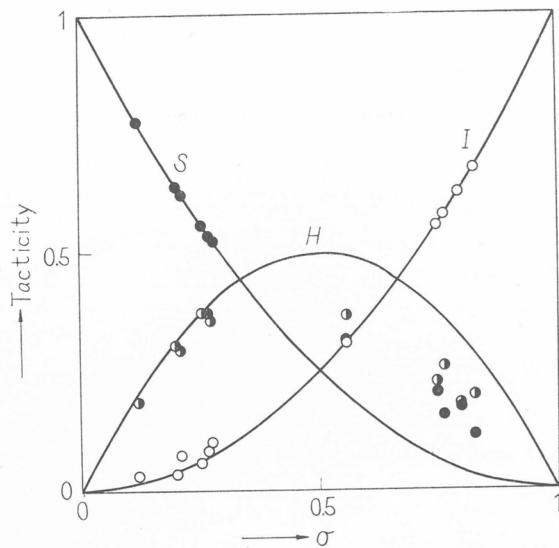
ここで F_D, F_L は任意の連続した 3 ユニットの第 1 ユニットがそれぞれ D または L である確率でバランスした重合ではそれぞれ $\frac{1}{2}$, $p_{DD}, p_{DL} \dots$ は $DD, DL \dots$ とつづく確率である。ここで対称性より $p_{DD}=p_{LL}$, $p_{DL}=p_{LD}$ となるが, persistence の確率 p_{DD} を σ とおくと

$$\left. \begin{aligned} I &= \sigma^2 \\ S &= (1-\sigma)^2 \\ H &= 2\sigma(1-\sigma) \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

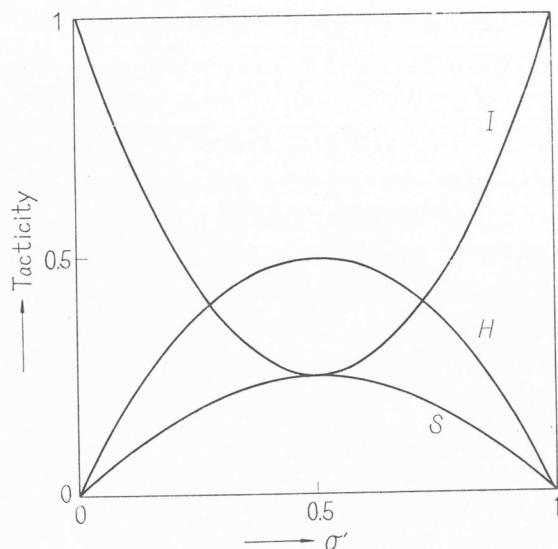
これは Bovey-Tiers の統計⁴⁾ といわれるものである。これに対して触媒不斉による場合を考えられる。もっとも一般の規則性重合では重合全体としては不斉ではないはずであるから触媒に不斉中心があつてもそれが互いに対称な 2 群となり, これを対掌体触媒 Enantiomeric catalyst と名づける。全体としてはバランスしているわけである。互いに対称な 2 群の触媒種群を(1), (2) ((2) ではプライムの符号をつける) とすると, (1)と(2)とは互いに対称であるが, (1)では $p_{DD} \neq p_{LL}$, $p_{DL} \neq p_{LD}$, (2)では $p_{DD'} \neq p_{LL'}$, $p_{DL'} \neq p_{LD'}$ である。これを(15)式に入れれば, それぞれの触媒種群からのタクチシティができる。(1)の触媒種群を I, S, H , (2)では I', S', H' とする。ところで両触媒種群が互いに対称であるから, $p_{DD}=p_{LL'}$, $p_{LL}=p_{DD'}$, $p_{DL}=p_{LD'}$, $p_{LD}=p_{DL'}$ となり, (16)では p_{DD} と p_{LL} , p_{DL} と p_{LD} が対の形で式に関与しているから $I=I'$, $S=S'$, $H=H'$ であることが判る。ゆえに触媒不斉の場合は全体としての I, S, H は(16)式と同じになる。ただ $p_{DD} \neq p_{LL}$, $p_{DL} \neq p_{LD}$ であるから(16)式のように表わすことができない。これを表わすには 2 つのパラメーターが必要となるが, 末端ユニットの影響のないベルヌーイ 試行の場合には(16)式と同様, one parameter で表わすことができる。すなわち, $p_{DD}=p_{LD}=p_D$, $p_{LL}=p_{DL}=p_L$ として p_D を σ' , $p_L=1-\sigma'$ とすると(16)式ではつぎの如くになる。

$$\left. \begin{aligned} I &= 1 - 3\sigma'(1-\sigma') \\ S &= \sigma'(1-\sigma') \\ H &= 2\sigma'(1-\sigma') \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

そこで Bovey-Tiers の場合(16)と Enantiomeric Catalyst でベルヌーイ 試行の場合(17)とはいすれも one parameter による表現であるが, これを図示するとそれぞれ第 1 図および第 2 図の如くになり, 多少関係が異なる。とくに S は後者では $S=H/2$ となり, 前者より大きくなることが判る。さて実際にはアクリレート, ビニルエーテルについての文献のデータがあるので, これより σ や σ' を求め (たとえば, I より求める), これより S, H を計算して比較すればよい。その結果ラジカル重合の如く, S の大きい場合 (第 1 図の左半分) は Bovey-Tiers の場合によくあてはまるが, I の大きい場合 (第 1 図の右半分) はかなりずれ, むしろ Enantiomeric Catalyst の場合に適合していることが判った。しかし, この決定は困難である。なぜなら, one parameter 法はあまりに簡単すぎて実際のモデルとして適合しないからである。Enantiomeric Catalyst でも末端の影響を補助的に考える必要があるし, また, 末端支配の場合も前末端効果やスパイラ



第1図 Bovey モデルによる立体規則度



第2図 掌触媒モデルによる立体規則度

ル構造の影響を考えねばならない。前者では2つのパラメーター ($p_{DD}=\sigma_1'$, $p_{DL}=1-\sigma_1'$, $p_{LL}=\sigma_2'$, $p_{LD}=1-\sigma_2'$) を用い、これを I , H , S の値より求めることができるが、この値より、対掌体モデルが適合するか否かは、さらに σ_1' , σ_2' の変化と他の条件（たとえば温度変化、溶剤による変化）をしらべる必要がある。 σ_1' , σ_2' は

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1' &= p_{DD} = k_{DD}/(k_{DD} + k_{DL}) \\ \sigma_2' &= p_{LL} = k_{LL}/(k_{LL} + k_{LD}) \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

であるから

$$\left. \begin{aligned} 1 - 1/\sigma' &= k_{DL}/k_{DD} \\ 1 - 1/\sigma_2' &= k_{LD}/k_{LL} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

となり、(19)式でアルレニウスプロットの直線性が成立するか否かを確かめればよい。

$$\left. \begin{aligned} \log(1-1/\sigma_1') &= \frac{\Delta S_{DL} - \Delta S_{DD}}{R} - \frac{E_{DL} - E_{DD}}{RT} \\ \log(1-1/\sigma_2') &= \frac{\Delta S_{LD} - \Delta S_{LL}}{R} - \frac{E_{LD} - E_{LL}}{RT} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

また、前末端効果を考えた末端支配の場合では iso-iso, iso-synd, synd-synd, synd-iso とつづく確率をそれぞれ $p_{ii}, p_{is}, p_{ss}, p_{si}$ として表現すると Braun ら⁵⁾の式となるが、ここで p_{is}/p_{ii} が一連の実験で一定であるようなときは検討が可能である。溶剤を変えた一連の実験の場合 p_{is}/p_{ii} が一定となると岡村氏らはのべている⁶⁾。また、中条氏⁷⁾は $p_{is}=p_{si}$ としてアルレニウスプロットのできる工夫をしているが、いずれもこのような特別な仮定の成立するときに限られているのが現状である。

3. 不齊重合におけるポリマーの規則度

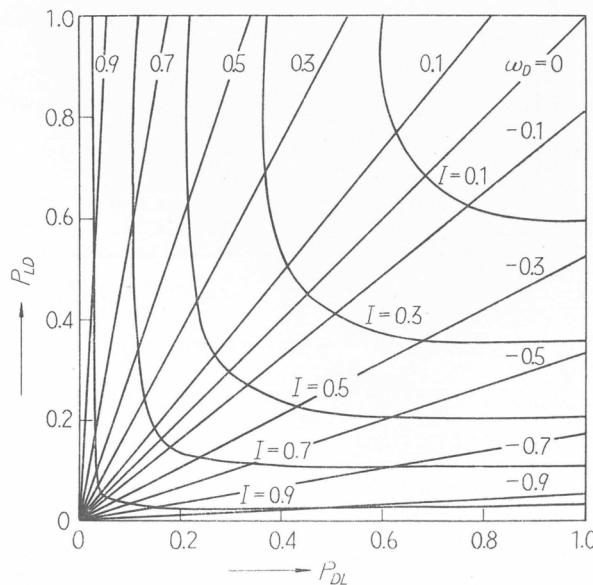
不齊重合も立体規則性重合も選択確率 p_{DL}, p_{LD} の関数であるときは両者の関係を知ることができる。両者にある程度共通点があるが、その関係は完全に一義的というわけではない。高重合における不齊度 ω_D は(11)より

$$\omega_D = \frac{p_D - p_Y}{2 - p_D - p_Y} \quad (21)$$

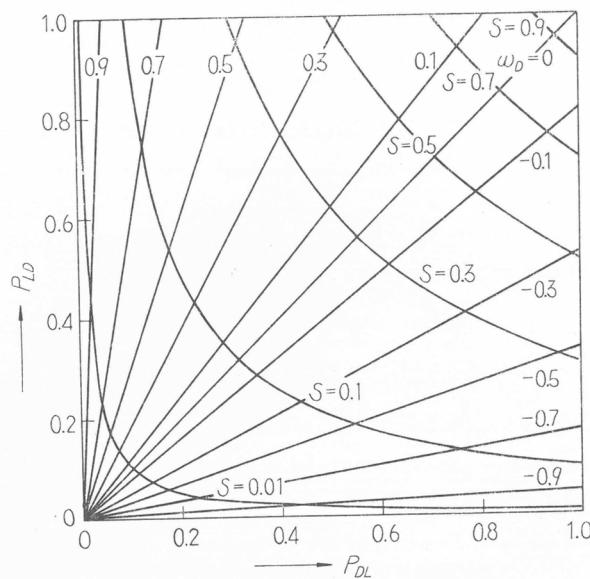
であるから、これとタクティシティ、たとえば(15)と組合わせると両者の関係が得られる。たとえば、 I, S, H は第3, 4, 5図の如くなる。図において(21)は(22)に変形すると

$$\begin{aligned} \omega_D &= \frac{p_{LD} - p_{DL}}{p_{LD} + p_{DL}} \\ \text{または } p_{LD} &= \frac{1 + \omega_D}{1 - \omega_D} p_{DL} \end{aligned} \quad (22)$$

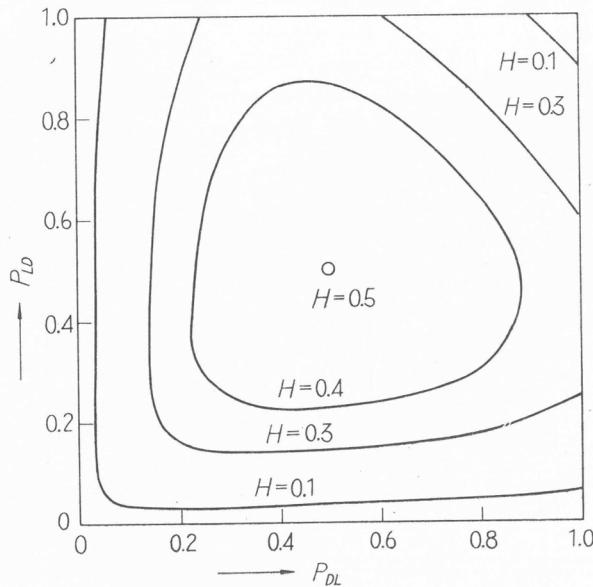
p_{LD} と p_{DL} との間の直線として表わされ、 I, S, H は p_{DL}, p_{LD} に対する等高線図となる。両者の関係は一義的ではないが、つぎの事はいえる。 p_{DL}, p_{LD} の小さいとき、すなち alternation が小さく、persistence の大きいときに I は大きくなり、 S は小さくなる。これに対し ω_D は p_{DL} と p_{LD} のアンバランスの大きいときは大となるのであって p_{DL}, p_{LD} が大きくても小さくとも



第3図 イソタクティシティ(I)および立体不齊度(ω_D)の等高線図 I ; 直線, ω_D



第4図 シンジオタクティシティ(S)および立体不齊度(ω_D)の等高線図
曲線, S ; 直線, ω_D



第5図 ヘテロタクティシティ(H)の等高線図

よい。また ω_D が大きいときは I が大きく、 S が小さくなるが、この逆は必ずしも成立しない。極端なときは I が大きくても ω_D がゼロの場合がある。これが一般のバランス重合における立体規則性重合である。しかし不齊度の極限は I によって支配され、大きい不齊度を得るためにには I の大きい場合でなければならないことが判る(つまり、立体規則性が高くなればポリマーの高い光学活性は期待できない)。この関係はつぎの不等式の範囲を見れば判る。

$$2\omega_D^2/(1+|\omega_D|) \leq I \leq 1$$

$$\text{または } 0 \leq \omega_D \leq (I + \sqrt{I^2 + 8I})/4$$

(23)

H は p_{DL} , p_{LD} が $1/2$ のところで最高の値 $H=0.5$ に達し, $p_{DL}=p_{LD}=1/2$ より遠ざかるほど小さくなる。なおつぎの関係式も有用である。

$$\left. \begin{aligned} I &= I_0^2 + p_{LD}p_{DL}\omega_0^2 \\ S &= S_0^2 + p_{LD}p_{DL}\omega_D^2 \\ H &= 2I_0S_0 - 2p_{LD}p_{DL}\omega_D^2 \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

ここで I_0, S_0 は Natta のタクティシティで I_0 は DD , LL , S_0 は DL , LD の場合を示す。

以上は末端支配の場合であるが、触媒支配の場合の ω_D はつぎの如くになる。

$$\omega_D = \frac{r_D - r_L}{2 + r_D + r_L} \quad (25)$$

ここで $\gamma_D = k_{DD}/k_{DL}$, $\gamma_L = k_{LL}/k_{LD}$ である。

4. 対掌体触媒による不齊重合

対掌体触媒では 2 群の触媒種から成り、各の群では $p_{DD} \neq p_{LL}$, $p_{DD'} \neq p_{LL'}$ であるが、2つの群は互いに對称であるので $p_{DD} = p_{LL'}$, $p_{LL} = p_{DD'}$ の関係があり、全体としては不齊とはならぬ。しかしこの場合でも、モノマーの D, L の割合を変えたり、触媒の 2 つの群の割合を変えると不齊重合となる。つまり触媒やモノマーの性質を変えずにその割合を変えると $k_{DD} = k_{LL'}, k_{LL} = k_{DD'}$ の対掌体の性質を変えず、なおかつ $p_{DD} \neq p_{LL'}$, $p_{LL} \neq p_{DD'}$ とすることができる。これを unbalanced enantiomeric polymerization と呼ぶことにする。

4.1 モノマーの D, L の割合を変えたとき

不齊選択重合ではモノマーの D と L の割合を変えると当然ポリマーは不齊となる。 $D/L=m$ とするとポリマーの不齊度 ω_D は(25)の代りに⁸⁾

$$\omega_D = \frac{mr_D - r_L/m}{2 + mr_D + r_L/m} \quad (26)$$

となるが、対掌体触媒ではさらに他の触媒群があつて性質は対掌的で $k_{DD'} = k_{LL}$, $k_{LL'} = k_{DD}$ の関係はあるが、モノマーについては量的に非対称であるので、その不齊度 $\omega_{D'}$ は ω_D とは異なり

$$\omega_{D'} = \frac{mr_L - r_D/m}{2 + mr_L + r_D/m} \quad (27)$$

となる。この 2 つのポリマーはそれらの規則度も異なる。それゆえ、規則度の差を利用して（たとえば分別溶解を利用して）2 群のポリマーに分けられ、これらは旋光度が互いに異なっているはずである。この関係を調べるためにとくに簡単なベルヌーイ試行について考えてみよう。このときは 2 つのポリマーの規則度はつぎの如く

$$\left. \begin{aligned} I &= 1 - 3\sigma_1(1 - \sigma_1) \\ S &= \sigma_1(1 - \sigma_1) \\ H &= 2\sigma_1(1 - \sigma_1) \\ I' &= 1 - 3\sigma_2(1 - \sigma_2) \\ S' &= \sigma_2(1 - \sigma_2) \\ H' &= 2\sigma_2(1 - \sigma_2) \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

$$\left. \begin{aligned} I &= 1 - 3\sigma_1(1 - \sigma_1) \\ S &= \sigma_1(1 - \sigma_1) \\ H &= 2\sigma_1(1 - \sigma_1) \\ I' &= 1 - 3\sigma_2(1 - \sigma_2) \\ S' &= \sigma_2(1 - \sigma_2) \\ H' &= 2\sigma_2(1 - \sigma_2) \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

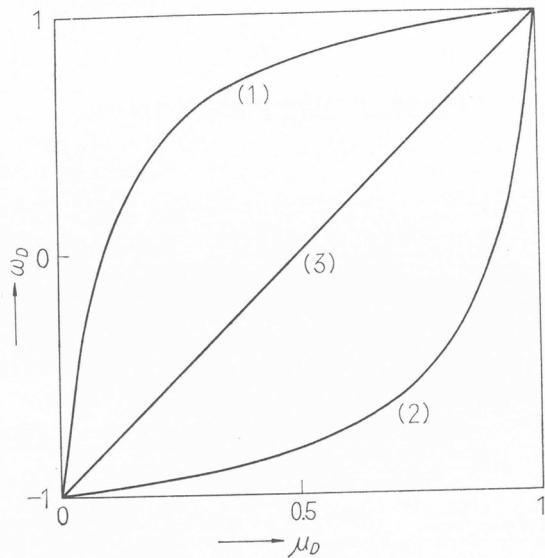
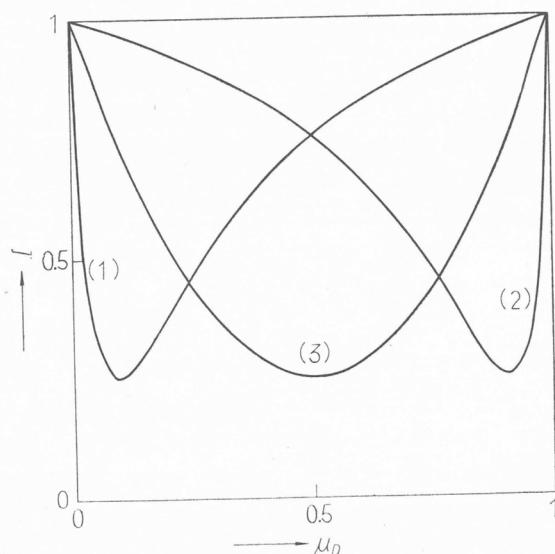
となる。なおこのベルヌーイ試行では(26), (27)の ω_D , $\omega_{D'}$ は

$$\left. \begin{aligned} \omega_D &= 2\sigma_1 - 1 \\ \omega_{D'} &= 2\sigma_2 - 1 \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

となる。ここで

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= p_{DD} = \frac{mr_D}{1 + mr_D} \\ \sigma_2 &= p_{LL'} = \frac{r_D}{m + r_D} \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

である。第6図、第7図はモノマ組成率 $\mu_D = m/(1+m)$ を変えたときの不斉度 ω_D や規則度 I をそれぞれ示したものである。これより両ポリマーの性質をしらべると、たとえば $\mu_D > 0.5$ ではポリマーは規則度の高いポリマーと低いポリマーとなり、前者では不斎度は平均値より高く、後者では低くなることが判る。これは、鶴田、井上⁹⁾らにより行なわれた種々の D, L 組成のプロピレンオキシドの共重合の場合に当る。このとき触媒は普通の触媒を用いているが結晶部と非晶部の2種のポリマーが得られ、前者は平均値より高い旋光度を、後者は低い旋光度を示す。これより、普通の触媒でも2種の触媒種が存在することが推定された。つまり D に有利な触媒である。

第6図 不斎度 ω_D の μ_D による変化(1) $r_{D'}=1/r_{L'}=10$ (2) $r_{L'}=1/r_{D'}=10$ (3) $r_{D'}=r_{L'}=1, r_{L'}=r_{D'}=1$ 第7図 立体規則度 I の μ_D による変化

(1), (2), (3) は図6と同じ

媒種と L に有利な触媒種とがあり、これがバランスしているが、モノマーの D, L を組成を変えて、たとえば $D > L$ とすると ($m > 1$)、前者の触媒種からできるポリマーは D がさらに多くなって規則度が上がるが、後者の触媒種からできるポリマーにも L の他にかなり、 D がまざり逆に結晶性を下げるわけである。その定量的な関係を第 6, 7 図が示しているわけである。この実験は対掌体触媒の実在を証明する一つの方法となる。 $m=1$ すなわち、ラセミ体モノマーでも $\omega_D = \omega_D'$ (ただし $\omega_D = \omega_L'$) となり、2 つのポリマーは旋光度は異なるが、規則度が等しいので分けられない。しかし、ポリマーはラセミ体であるので、光学分割を行なえば分けられるはずである。事実、 d, l -プロピレンオキシドの FeCl_3 -プロピレンオキシド-水系触媒による重合¹⁰⁾ およびジエチル亜鉛-メタノール系触媒による重合¹¹⁾、得られたポリマーがそれぞれ D -体ポリマー および L -体ポリマーに光学分割された。

4.2 不均等対掌体触媒 (unbalanced enantiomeric catalyst)

触媒に不斉配位子を導入すると触媒が不斉になるが、この触媒はもはや対掌体ではなくなってしまう。しかし D, L 2 つの不斉配位子の割合だけを変えて、その総量を一定にしたときは 2 種の触媒群の性質は対称で、その割合だけが異なったものが得られる。これが不均等対掌体触媒 (unbalanced enantiomeric catalyst) である。このとき、触媒種の割合が異なるだけで性質は互いに全く対称であるからラセミ体モノマーから得られるポリマーの規則度は等しくなり光学分割以外の方法では分けられない。2 種のポリマーは不斉度も互いに対称であるが、そのポリマーの割合が異なるので全体としては不斉となる。全体の不斉度の測定から不斉配位子や不斉助触媒の不斉に対する寄与の状態を知り、触媒の不斉発生の機構を知ることができる。すなわち助触媒の $D : L$ の割合を $S : (1-S)$ とすると、もし対掌体触媒のできる割合がこれに比例するときはポリマー全体の不斉度 ω はベルヌーイ試行では

$$\omega = \frac{d\text{-ユニット} - l\text{-ユニット}}{d\text{-ユニット} + l\text{-ユニット}} = \frac{\{Sk_D + (1-S)k_D'\} - \{Sk_L + (1-S)k_L'\}}{\{Sk_D + (1-S)k_D'\} + \{Sk_L + (1-S)k_L'\}} \quad (32)$$

ここに k_D, k_L は第一種の触媒種について、 k_D', k_L' は第二種の触媒種についての値である。第一種と第二種の割合は $S : (1-S)$ であるが、性質は互いに対称で $k_D' = k_L, k_L' = k_D$ であるので(32)は

$$\omega = \left(\frac{k_D - k_L}{k_D + k_L} \right) (2S - 1) = \omega_D (2S - 1) \quad (33)$$

となる。ここで ω_D は第一種の触媒種のみから成る触媒系を用いたときの不斉度である。ともかく任意の D, L の割合の助触媒を用いたときの不斉度は助触媒 D と L の割合と平行している。(33) は $S=1$ で $\omega = \omega_D$, $S=0$ では $\omega = -\omega_D$ となり、 $S=\frac{1}{2}$ で $\omega = 0$ となり、不斉度はなくなりラセミ体触媒をつくる。ところが助触媒が 2 分子的に働く場合は(33)は成立しない。たとえば助触媒 D および L より成る触媒種の他に助触媒 D と L の両方をふくむ触媒種、すなわちメゾ体触媒ができる。このときできる触媒の中、 DD と LL とは対掌体であるが、 DL および LD は DD, LL とジアステレオイソマーとなり、これらの触媒種から得られるポリマーの規則度は異なる。このときポリマーの平均の規則度は助触媒 D と L の割合によって変ってくる。実験的には前者の例としてジエチル亜鉛-グルタメートによる d, l -プロピレンオキシドの選択重合がある¹²⁾。このとき d, l モノマーの選択率は助触媒グルタメートの D, L の不斉度と比例していることが判った。また、最近の筆者らの研究室で行なったメタクリレートの重合で¹³⁾、触媒系に $\text{CaZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ とメチルベンジルアミン混合物を用いるとき得られるポリマーの規則度が助触媒のメチルベンジルアミンの D と L の割合で変化することが判った。このことはこの系での重合が対掌体触媒系であることを示唆するが、もしそうだとした場合触媒系が高次（たとえば 2 配位以上）に働いているようと思われる。このように触媒系の D, L の影響があるときは触媒規制の証拠にもなるし、影響の次数から触媒の立体規制力を生ずる機構に対する知見を求める手がかりがつかめる可能性がある。

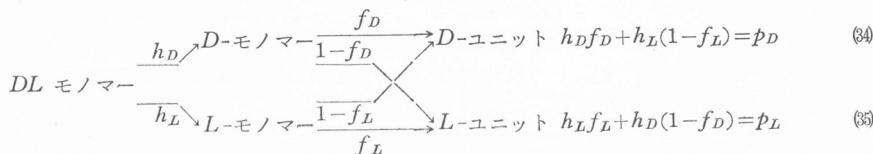
5. 不齊重合の素過程

不齊選択重合ではモノマーに D と L とがあり、この選択が問題になる。つぎに他の不齊の原因として不齊炭素の保持または反転における不齊がある。不齊重合ではこの両過程のどちらか一方に不齊があり、他の過程に規則性がなければならない。他の過程に規則性がないと別の過程に不齊があつてもそれがくずれてしまう。両方に不齊があるときは両不齊が助長されるときもあり、互いに打消しあうこともあり複雑であろう。しかし、これを知るには消費モノマーの不齊と生成ポリマーの不齊を別々に測定できるので両過程の不齊度を別々に計算できる。典型的な場合としてつぎの場合が考えられる。

	モノマーの選択率	モノマー	保 持 率	ポリマー
(1)	$h_D \neq h_L$	光学活性	$f_D = f_L \neq \frac{1}{2}$	活性
(2)	$h_D = h_L = \frac{1}{2}$	不活性	$f_D \neq f_L$	活性
(3)	$h_D \neq h_L$	光学活性	$f_D \neq f_L$	不定

すなわち、モノマーの選択が D または L 一方的であるか、その選択率が異なるときで、このとき重合における不齊炭素がラセミ化せず保持または反転率が高くなればならぬ。これらの場合は消費モノマー（したがって残存モノマー）もポリマーも光学活性となる。また、モノマーの選択は D, L 同じの場合そのモノマーの重合時の不齊炭素の保持率が D モノマーと L モノマーとで異なる場合で、このときは残存モノマーは光学活性は出ないが、ポリマーに光学活性が出てくる。実際はモノマーの選択率が中間の場合があり、モノマーの選択率 h が D モノマーと L モノマーで異なり $h_D \neq h_L$ であるか、モノマーの不齊炭素保持率 f が両モノマーで異なり $f_D \neq f_L$ であればよい。ただし、前者の場合両モノマーとも保持率が $f_D = f_L = \frac{1}{2}$ であるとラセミ化がおこるので選択率の不齊は消えてしまう。選択率も保持率も両方に不齊があるときは効果が助長されたり、減少したりする。つぎにポリマーの規則度の問題であるが、このときは選択率または保持率の不齊の問題でなく、各々の選択率が $\frac{1}{2}$ よりどのくらいずれているかにかかっている。保持率についていえば $f_D \neq f_L$ でなくて f_D, f_L の各々が $\frac{1}{2}$ よりどれくらいずれているかが問題である。とくに $f_D = 0$ (反転) または 1 (保持) のときがよい。選択率は $p_{DL} \neq p_{LD} = \frac{1}{2}$ でなければならないが、対掌体触媒では全体の選択率が $\frac{1}{2}$ であっても、これが対称な 2 群の触媒種に分れていて、各触媒種では $p_{DL} \neq p_{LD} = \frac{1}{2}$, $p_{D'L'} \neq p_{L'D'} = \frac{1}{2}$ の関係が成立していることが必要である。規則性のあるポリマーは $h_D \neq \frac{1}{2}$, $h_L \neq \frac{1}{2}$, $f_D \neq \frac{1}{2}$, $f_L \neq \frac{1}{2}$ が条件となる。つまり h_D と h_L の大小関係, f_D と f_L の大小関係が問題ではなく、各値が $\frac{1}{2}$ よりどれだけ外れているかが大事である。もっとも不齊と規則性で共通な関係が多いことは事実である。このことは第 1 章で論じたことと照合すればよい。

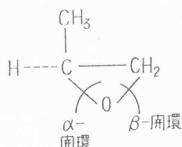
規則度および不齊度は(1), (2)で示されるように p_{DL} と p_{LD} の関係で定まり、規則度はその大きさ、不齊度はその不等関係で定まっている。これを定めるプロセスが不齊選択重合では選択率 h と保持率 f とで表わされる。ベルヌーイ試行では p_{DL} , p_{LD} の代りに $p_{DL} = p_{LL} = p_L$, $p_{LD} = p_{DD} = p_D$ とすると



となる。ここで $p_D \neq p_L$ なら不齊重合となる。規則度の方では p_D または p_L が大きく 1 に近いほど規則度が高くなる。対掌体触媒では両触媒を考え、 $p_D = p_{L'}$ の両方が 1 に近い場合によいこと

が判る。不斉度および規則度がモノマー選択と不斉炭素の保持のどちらに依存しているかは不斉重合ではモノマーの旋光度とポリマーの旋光度を同時測定して両効率を評価できる。

さて、この2つのプロセスがどのような化学機構によるかが問題になる。配位イオン重合ではモノマーが触媒に配位しており、これがまずモノマーのD,Lを選択する原因になり得る。FeCl₃-プロピレンオキシド-水系の触媒にd-ボルニルエーテルを加えたものはd,lプロピレンオキシドを重合するが、このときポリマーには光学活性がないが、未反応モノマーには活性がでてくる。故にモノマーの不斉選択が起こるが、つぎの開環でラセミ化を引き起こしている。別にこの触媒で重合不可能な低温でモノマーを吸着させるとやはり不斉吸着が起こることが判った¹⁴⁾。ところがその不斉度を調べると重合の不斉と吸着の不斉が完全に一致している。このことは重合における不斉選択がモノマーの不斉吸着によることを示している。ポリマーの不斉を起こすには開環における保持率が問題になるが、このときは光学活性が消え $f_D = f_L = \frac{1}{2}$ でラセミ化している。他の触媒とくに亜鉛系触媒については鶴田氏らの多くの研究があり、ポリマーが消費モノマーと同方向の旋光度を示しているので保持開環ということになるが、実はこのときβ-開環が起こっているので不斉炭素の保持-反転の問題は生じないわけで、開環素反応の立体化学は判らない。

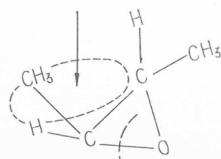


α -開環が起こると α -開環の割合と α -開環における不斉炭素の保持率の問題が起こってくる。ジエチル亜鉛-LまたはD-グルタメート系触媒で奇妙な現象が見られた¹⁵⁾。つまり消費モノマーと生成ポリマーの旋光度が逆になっているのであるが、これは開環でかなり α -開裂が起り、そのとき一部反転が起こるとき、その保持率かまたは α -開裂の割合またはその両方に不斉があるとすると説明できる。^{14), 15)}と同様の手続きで $f_D \neq f_L$ のとき、モノマーの不斉度とポリマーの不斉度との間につぎの関係が導かれる。

$$\left(\frac{\alpha_M}{\alpha_{M_0}} \right) \left(\frac{M}{P} \right) = \left(\frac{\alpha_P}{\alpha_{P_0}} \right) / (f_D + f_L - 1) + (f_D - f_L) / (f_D + f_L - 1) \quad (36)$$

ここで M, P は未反応モノマーと生成ポリマー量でその旋光度が α_M, α_P である。 $\alpha_{M_0}, \alpha_{P_0}$ は純粋のDモノマーおよびD-ポリマーの旋光度である。 $\alpha_M (M/P)$ と α_P との間に直線関係が得られるが $(\alpha_M/\alpha_{M_0}) (M/P)$ が $(f_D - f_L) / (f_D + f_L - 1)$ より小さい範囲では反応モノマーの旋光度と生成ポリマーの旋光度が逆方向になることを示している。一方純粋のD-モノマーおよびL-モノマーを不斉合成し各々の重合を行なうと保持率がそれぞれ $f_D = 0.782, f_L = 0.740$ でかなりラセミ化しており (0.5で完全ラセミ化となり) その値が僅かながら異なっている。この値を用いて(36)の直線を引くと実測と大体合っている。このことは α -開裂を伴う場合があること、それにラセミ化を伴うこと、保持率または β -開裂を通じて不斉があり得ることを明らかにできた。

プロピレンオキシドの他の重合では β -開裂が大部分であることが多いので開環の立体化学は判らないが、これはVandenberg¹⁷⁾によって行なわれた2-ブテンオキシドの開環重合で明らかになった。このとき切断する結合では反転が起こっていて、トランス開環である。つまり切れる結合の反対方向に結合していることになる（正確には切れる結合についていた炭素を頂点とする円錐）



頂角内の方より攻撃が起こっている)。

以上は不斉選択の場合であるが、不斉誘導重合のときはモノマーにDとLの区別はない。しかし、このときモノマーの表と裏の配置があり得る。Nattaは2置換のオレフィンや不飽和エーテルからできるスレオおよびエリスロポリマーの構造がモノマーの表裏配置の規則性と二重結合の開鎖の規則性(シス開鎖とトランス開鎖)の2つのプロセスで定まるこことを明らかにした。不斉選択重合のD,Lモノマーの選択配置と開環のシス、トランスの問題にそれぞれ対応する。

6. 不斉触媒

規則性重合の立体化学は大きく分けて末端支配と触媒支配に分れるが、不斉重合ではとくに後者の方が効果的である。末端支配のときは不斉開始とそれにつづく生長の保持 Persistence が非常によいときに限られる。触媒不斉が何かということは次の重要な課題である。不斉触媒は不斉配位子、不斉配位剤を加えてつくられるが、一般的の規則性重合ではとくに不斉配位子を含まないことが多い。ゆえに一般的には触媒種の重合点における分子不斉である可能性が多い。不斉重合でも不斉配位子が直接重合を不斉にすると考えるより、不斉配位子により触媒生成時に重合点に不斉を誘導して、それにより不斉重合を引き起こしている場合も考えねばならない。FeCl₃-H₂O-プロピレンオキシド-d-ボルニルエーテル系の不斉度はd-ボルニルエーテルを触媒をつくってから加えても不斉効果は得られない。最近ジエチル亜鉛-l-グルタメート系触媒を分割して重合の不斉度が逆の2つの触媒種に分けることに成功したが¹⁸⁾、このことはグルタメートの不斉以外に触媒にd,lの不斉を生じており、重合の不斉にも関係していることを示している。つまり、この触媒不斉 d,l-グルタメートとから d-l_(グルタメート), l-l_(グルタメート) の1組の触媒のシアステレオイソマーができる、これが分割されたわけである。この分割したものは触媒自身の旋光度が異なり、さらにその旋光分散曲線でZn-Nの紫外吸収と思われる400m μ 付近に新しいコトン効果を示している。

文 献

- 1) H. L. Frisch, C. Schuerch, M. Szwarc, *J. Polymer Sci.*, **11**, 559 (1953)
- 2) 笛野, 古川, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 3681 (1964)
- 3) 笛野, R. A. Shelden, 古川, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 1279 (1965)
- 4) F. A. Bovoy, G. V. Tiers, *J. Polymer Sci.*, **44**, 173 (1960)
- 5) Braun, *Makromol. Chem.*, **51**, 15 (1962)
- 6) 岡村, 東村, ポバール会, 1964, 11月
- 7) 中条, ポバール会, 1965, 6月
- 8) 笛野, 古川, 小夫家, ポバール会, 1964年11月
- 9) 井上, 吉田, 横田, 鶴田, 工化, **68**, 220 (1965)
- 10) 古川, 安久津, 三枝, 工化, **68**, 909
- 11) 鶴田, 井上, 津熊, *Makromol. Chem.*, **84**, 298 (1965)
- 12) 安久津, 三枝, 古川, *Makromol. Chem.* 投稿中
- 13) 小夫家, 笛野, 古川, 未発表
- 14) 古川, 三枝, 安久津, *Makromol. Chem.*, **81**, 100 (1965)
- 15) 鶴田, 工化, **68**, 781 (1965)
- 16) 安久津, 古川, 三枝, 安井, 高分子討論会(1964年11月), *Makromol. Chem.* 投稿中
- 17) E. J. Vandenberg, *Polymer Letters*, **2**, 1085 (1964)
- 18) 安井, 古川, 三枝, 高分子年次大会(1965年6月)

財団法人 日本化学繊維研究所寄付行為

昭和11年8月13日認可
昭和14年8月22日改正
昭和15年8月2日改正
昭和19年3月20日改正
昭和28年9月4日改正

第1章 総 則

第1条 この法人は、財団法人日本化学繊維研究所と称する。

第2条 この法人は、事務所を京都市左京区吉田町京都大学内に置く。

第2章 目的及び事業

第3条 この法人は、化学繊維工業に関し、学界と業界との関係を密にし、学術の進歩と産業の発展を図ることを目的とする。

第4条 この法人は、前条の目的を達成するために次の事業を行う。

1. 化学繊維に関する研究者及び団体に対する研究資金の交付
2. 化学繊維に関する研究及び調査
3. 研究結果の発表会の開催及び研究成果の刊行
4. 化学繊維に有効な発明をした者に対する発明奨励金の交付
5. その他前条の目的を達成するために必要な事業

第3章 資産及び会計

第5条 この法人の資産は、次の通りである。

1. この法人設立当初伊藤万助の寄付にかかる金20万円
2. 資産から生ずる果実
3. 事業に伴う収入
4. 寄付金品及補助金
5. その他の収入

第6条 この法人の資産を分けて基本財産及び運用財産の2種類とする。

基本財産は、別紙財産目録のうち基本財産の部に記載する資産及び将来基本財産に編入された資産で構成する。

運用財産は、基本財産以外の財産とする。但し、寄付金品であって、寄付者の指定あるものは、その指定に従う。

第7条 この法人の基本財産のうち現金は、理事会の議決によって確実な有価証券を購入するか、又は確実な信託銀行に信託するか、あるいは定期預金として理事長が保管する。

第8条 基本財産は、消費し、又は担保に供してはならない。但し、この法人の事業遂行上やむをえない事由があるときは、理事会の議決を経、且つ、文部大臣の承認を受けて、その一部に限り、処分することができる。

第9条 この法人の事業遂行に要する費用は、資産から生ずる果実、及び事業に伴う収入等その他運用財産をもって支弁する。

第10条 この法人の事業計画及びこれに伴う収支予算は、毎会計年度開始前理事長が編成し、理事会の議決を経て文部大臣に報告しなければならない。

収支予算を変更した場合も同じである。

第11条 この法人の決算は、会計年度終了後2ヵ月以内に理事長が作成し、財産目録及び事業報告書並びに財産増減事由書とともに監事の意見をつけて、理事会の承認を受け文部大臣に報告しなければならない。

この法人の決算に剩余金があるときは、理事会の議決を経て、その1部若しくは全部を基本財産に編入し、又は翌年度に繰越すものとする。

第12条 収支予算で定めるものを除く外、新たに義務の負担をし、又は権利の放棄をしようとするときは理事会の議決を経、且つ、文部大臣の承認を受けなければならない。

予算内の支出をするため、その会計年度内の収入をもって償還する一時借入金以外の借入金についても同じである。

第13条 この法人の会計年度は、毎年4月1日
に始まり翌年3月31日に終る。

第4章 役員及び職員

第14条 この法人には次の役員を置く。

理事 11名以上17名以内 (内理事長1名 常務理事3名)

監事 3名以上5名以内

第15条 理事及び監事は、評議員会においてあらかじめ推薦した者のうちから理事長がこれを任命する。

第16条 理事のうちに理事長1名、常務理事3名を置く。

理事長には、京都大学学長の職にある者を充てる。

常務理事は、理事の互選で定める。

理事長は、この法人の事務を総理し、この法人を代表する。

理事長に事故ある場合は、理事長があらかじめ指名した常務理事がその職務を代行する。

常務理事は、理事長を補佐し、理事会の決議に基き日常の事務に従事し、及び評議員会の決議した事項を処理する。

第17条 理事は、理事会を組織し、この法人の業務を議決し執行する。

第18条 監事は、民法第59条の職務を行う。

第19条 この法人の役員の任期は、3年とする
但し、再任を妨げない。

補欠による役員の任期は、前任期者の残任期間とする。

役員は、その任期満了後でも後任者が、就任するまでは、なお、その職務を行う。

第20条 役員は、有給とすることができます。

第21条 この法人の事務を処理するため、書記
その他の職員を置く。

職員は理事長が任免する。

職員は有給とする。

第22条 この法人には、評議員若干名を置く。

評議員は、維持会員の推薦する個人並びに名誉会員のうちから理事長が委嘱する。

評議員には、第19条の規定を準用する。この場合には同条中「役員」とあるは、「評議員」

と読み替えるものとする。

第23条 評議員は、評議員会を組織し、この寄付行為に定める事項を審議する。

第5章 会議

第24条 理事会は、毎年2回理事長が招集する。

但し、理事長が必要と認めた場合、又は理事現在数の3分の1以上から会議の目的事項を示して請求のあったときは、臨時理事会を招集しなければならない。

会議の議長は、理事長とする。

第25条 理事会は、理事現在数の3分の2以上出席しなければ開くことができない。但し、書面をもって他の出席者に委任したものは、あらかじめ通知のあった事項については、これを出席者とみなす。

会議の議事は、出席者の過半数をもって決する。可否が同数であるときは議長の決するところに従う。

第26条 評議員会は、この寄付行為に定めてあるものの外、次の事項を審議する。

1. 予算及び決算についての事項
2. 不動産の買入れ又は基本財産の処分についての事項
3. その他この法人の業務に関し理事長において必要と認めた事項

評議員会には、第24条及び前条を準用する。この場合において第24条及び前条中「理事会」及び「理事」とあるは「評議員会」及び「評議員」と読み替えるものとする。但し、会議の議長は、そのつど出席評議員の互選により定めるものとする。

第27条 すべて会議には、議事録を作成し、議長及び出席者代表2名が署名なつ印の上、これを保存する。

第6章 贊助会員

第28条 この法人の目的事業を賛助する者は、理事会の議決を経て賛助会員とする。

賛助会員を分けて次の2種とする。

1. 名誉会員 この法人の事業を賛助し、特

に功労のあった者で理事会の議決を経て推薦されたる者

2. 維持会員 この法人の目的事業を賛助する者で理事会の議決を経て推薦されたる者
維持会員は、毎年度維持会費を納めるものとする。

第7章 寄付行為の変更並びに解散

第29条 この寄付行為は、理事現在数及び評議員現在数の、おのおの3分の2以上の同意を経、且つ、文部大臣の認可を受けなければ変更することができない。

第30条 この法人の解散は、理事現在数及び評議員現在数の、おのおの4分の3以上の同意を経、且つ、文部大臣の許可を受けなければならない。

第31条 この法人の解散に伴う残余財産は、理事現在数の4分の3以上の同意を経、且つ、文部大臣の許可を受けて、この法人の目的を達成するために京都大学に指定寄付するものとする。

第8章 補 則

第32条 この寄付行為施行についての細則は、理事会の議決を経て別に定める。

付 則

この法人設立当時における役員は、設立者が選任する。
前項の役員が就任するまでは、設立者がその職務を行う。

財団法人日本化学繊維研究所役員名簿

理事長	奥田 東	京都大学総長
常務理事	桜田 一郎	京都大学教授
常務理事	堀尾 正雄	京都大学教授
常務理事	森 滋	ニチボ一株式会社取締役副社長
理事	横田 実	京都大学事務局長
理事	永田 俊一	三菱レイヨン株式会社取締役
理事	品川 曜一	興国人絹パルプ株式会社専務取締役
理事	高木 竹男	東邦レーヨン株式会社取締役
理事	米勢 雅雄	鐘淵紡績株式会社取締役
理事	小林 治男	東洋レーヨン株式会社研究部長
理事	藪田 為三	東洋紡績株式会社監査役
理事	米田 豊	帝人株式会社専務取締役
理事	大杉 鉄郎	倉敷レイヨン株式会社研究部長
監事	西間木久郎	京都大学事務局經理部長
監事	中沢 五郎	旭化成工業株式会社常務取締役
監事	伊藤 寛	伊藤万株式会社取締役社長

日本化学繊維研究所 講演集 第22集

昭和40年9月25日 印刷

昭和40年9月30日 発行

財団法人日本化学繊維研究所

編集兼発行者 奥 田 東

発行所 財団法人 日本化学繊維研究所
京都市左京区吉田 京都大学内

印刷所 西村印刷株式会社

京都市上京区上長者町通黒門東

製本 洛陽製本

